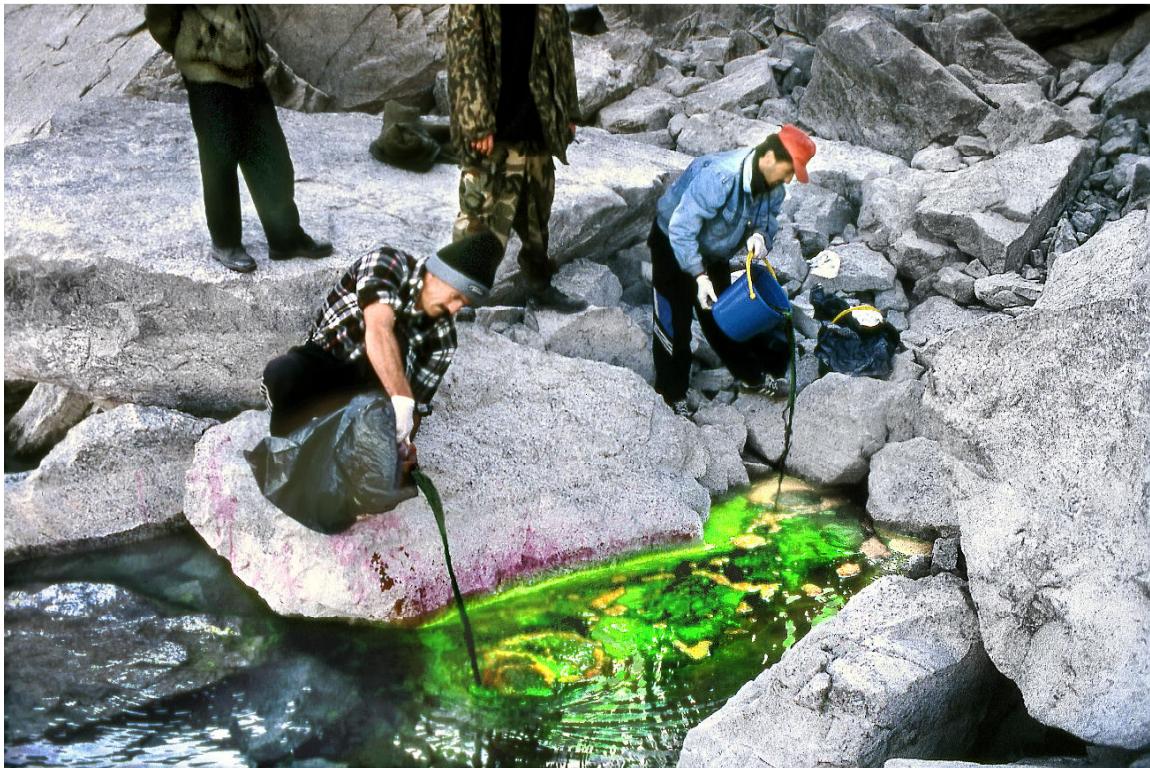


Hans Rudolf Wernli

Einführung in die Tracerhydrologie

Hydrologisches Praktikum



Ausgabe 2011

Hans Rudolf Wernli

**Skript zum
Hydrologisches Praktikum**

Einführung in die Tracerhydrologie

Ausgabe 2011

Titelbild

Tracerversuch Lake Sarez im Juni 2002: Eingabe von 5.8 kg Natrium-Fluorescein in das in den Naturdamm einströmende Seewasser.

Der Lake Sarez liegt im Pamirgebirge im östlichen Tadschikistan in 3300 m Höhe. Der See entstand im Anschluss an ein Erdbeben im Jahr 1911. Dieses Beben führte zu einem Bergsturz, der quer zum Murgab River einen grossen Naturdamm aufschüttete. Heute ist der vom Damm gestaute See 60 km lang und 500 m tief, das Wasservolumen beträgt rund 17 km^3 . Man befürchtet, dass bei einem erneuten Bergsturz, diesmal in den See, eine Flutwelle mit Druckschlag den Damm erodieren könnte. Das schnelle Auslaufen des Sees, vielleicht durch einen Dammbruch beschleunigt, hätte katastrophale Auswirkungen auf fünf Millionen Menschen. Unterhalb des Damms befinden sich mehrere Quellen mit einem Abfluss von $30 \text{ m}^3/\text{s}$. Dies liess direkte und erosionsgefährdete, offene Fliesswege im Damm vermuten. Der Tracerversuch zeigte aber, dass entgegen den Erwartungen das an der Seeoberfläche in den Damm einströmende Wasser (Titelbild) nicht auf direktem Weg und nur zum kleinen Teil zu den Quellen gelangt. Und chemische Beprobungen ergaben eine unterschiedliche Lösefracht von See- und Quellwasser, das Quellwasser stammt also nicht direkt von der Seeoberfläche. Trotz diesem beruhigenden Ergebnis darf man die Risiken nicht verharmlosen, aber es drängen sich keine Sofortmassnahmen auf. Hingegen wird ein Frühwarnsystem installiert, damit sich im Fall eines Erdbebens und Bergsturzes die Bevölkerung rechtzeitig in Sicherheit bringen könnte.

Vorwort

Die Tracerhydrologie hat am Geographischen Institut der Universität Bern eine über dreissigjährige Tradition. Lagen die Schwerpunkte zu Beginn eher auf der praktischen Seite, so wurden um die Mitte der achtziger Jahre Auswerteverfahren auf Basis von Stofftransportmodellen zunehmend operationell anwendbar. Unter dem damaligen Leiter der Gruppe Hydrologie, Prof. Christian Leibundgut, beteiligte sich das Institut an fast allen Grossversuchen der International Association of Tracer Hydrology. Diese intensive Zusammenarbeit über die Landesgrenzen hinaus befruchtete auch die Lehre. Am Geographischen Institut wurden erstmalig in der Geschichte der Tracerhydrologie über dieses Fachgebiet auch Kurse für die Privatwirtschaft durchgeführt. Heute wird die Tracerhydrologie von Dr. Hans Rudolf Wernli weitergeführt, eingebettet in die Forschungsgruppe Hydrologie von Prof. Rolf Weingartner. Dabei hat die Anwendung von Tracern in Fließgewässern derzeit ein grösseres Gewicht als die Anwendung im Grundwasser. Grund dafür sind aktuelle Fragestellungen, etwa im Rahmen der Wildbachforschung oder bei den Zentralsasien-Projekten der Schweizerischen Landeshydrologie und des Geographischen Institutes.

Aussenstehende fragen gelegentlich, was denn ein Spezialgebiet wie die Tracerhydrologie mit Geographie zu tun habe. Geographie befasst sich bekanntlich mit der Landschaft. Und bei uns ist das Wasser ein prägendes Element der Landschaft. Zugegeben, Grundwasser als isoliertes Thema wird primär von der Hydrogeologie bearbeitet. Die Tracerhydrologie reicht aber über das Grundwasser hinaus, sie umfasst auch die Oberflächenwässer inklusive Prozesse der Abflussbildung sowie die Wechselwirkungen zwischen Oberflächenwässern und Grundwasser. In der Geographie interessieren natürlich speziell Zusammenhänge, etwa Niederschlag - Oberflächenabfluss - Versickerung - Grundwasser - Vorfluter. Beispiele für den weiten Anwendungsbereich der Tracermethodik sind die Untersuchungen von Seeströmungen oder der Schmelzwasserabflüsse von Gletschern oder Laufzeitmessungen von Hochwasserwellen in Wildbächen. Seit kurzem ist dank eigenen Entwicklungen die Tracerverdünnungsmethodik so weit ausgereift, dass Abflüsse auch unter schwierigen Bedingungen irgendwo auf der Welt gemessen werden können - im Hinblick auf die künftige Wasserverknappung in warmen Ländern ein „heisses“ Thema!

Das vorliegende Skript ist die Grundlage für das Praktikum in Tracerhydrologie. Dieses Praktikum ist eine Einführungsveranstaltung, der theoretische wie der praktische Teil sind deshalb vom Umfang her stark begrenzt. So kann zum Beispiel in der kurzen Zeit beim Stofftransport nur das einfache Dispersionsmodell behandelt werden, dieses bildet aber immerhin die Basis für das Verständnis komplexerer Stofftransportmodelle. Die meisten Kapitel sind von eigenen praktischen Erfahrungen geprägt, damit ist das Skript auch zum späteren Nachschlagen gedacht. Trotz der knappen Zeit ist diese Lehrveranstaltung bewusst als Praktikum mit Feldarbeit gestaltet worden, um die Studierenden für einen Augenblick vom Bildschirm wegzulocken und zu zeigen, dass zu verarbeitende Daten zuerst fachgerecht erhoben werden müssen. Damit sei wieder einmal daran erinnert, dass die Geographie nicht nur mit der Landschaft, sondern auch *in* der Landschaft arbeitet.

Hans Rudolf Wernli

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Literatur	1.1- 1.2
Die Entwicklung der Tracerhydrologie	2.1- 2.3
Einsatzmöglichkeiten der Tracermethodik: Beispiele aus dem Geographischen Institut der Universität Bern	2.2
Masseinheiten	3
Eigenschaften von künstlichen Tracern	4.1- 4.12
Übersicht über die künstlichen Tracer	4.1 - 4.6
Nicht fluoreszierende Tracer	4.2 - 4.3
Fluoreszenztracer	4.4 - 4.6
Nicht mehr als Tracer verwendete Stoffe	4.6
Empfehlungen	4.6
Eigenschaften der Fluoreszenztracer	4.7 - 4.12
Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften	4.7
Struktuformeln und spektrale Eigenschaften	4.8
Die Lichtempfindlichkeit der Fluoreszenztracer	4.9
Zum Sorptionsverhalten von Tracern	4.10
Die chemische Stabilität von Fluoreszenztracern	4.11
Die Abhängigkeit der Fluoreszenz vom pH-Wert	4.11
Die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Temperatur	4.12
Zur Toxizität von Fluoreszenztracern	4.13
Analyse von künstlichen Tracern	5.1- 5.6
Methodenübersicht	5.1 - 5.2
Allgemeines zur Analysentechnik	5.3 - 5.7
Analyse von Fluoreszenztracern	6.1 - 6.15
Das Prinzip der Fluoreszenzanalyse	6.1 - 6.3
Scanning und Doppelscanning	6.4 - 6.5
Praktische Durchführung von Fluoreszenzanalysen	6.6 - 6.15
Auswerten von Spektralkurven	6.6 - 6.8
Der Messuntergrund	6.9 - 6.10
Identifizierung von Tracerspuren im Bereich der Nachweigrenze	6.11
Genaue Messungen kleinster Konzentrationen	6.11
Schwierige Befunde	6.11
Probenaufbereitung	6.12
Entfärbungen durch Fällen von Huminstoffen	6.12
Arbeitsvorschrift für die Desorption von sorbiertem Tracer	6.13
Verdünnungsrechnungen	6.13
Trennen von Uranin und Eosin	6.14
Übungen zur Analyse von Fluoreszenztracern	6.15
Beispiel zu den Aufgaben: Uranin Standardlösungen in Leitungswasser	6.16

	Seite
Aktivkohlesonden als Hilfsmittel zum Beproben von Fluoreszenztracern	7.1 - 7.2
Analyse von Aktivkohlesonden	7.2
Das Fliessverhalten von Tracern - Stofftransport	8.1- 8.18
Literatur zum Thema Stofftransport und Auswertung von Tracerversuchen	8.1 - 8.2
Das Fliessverhalten von Tracern	8.3
Prozesse, welche zur Ausbreitung von Stoffen führen	8.4 - 8.5
Übersicht zu den Transportmodellen	8.6 - 8.7
Die Ausbreitung eines Tracers infolge Dispersion - das Dispersionsmodell	8.7 - 8.16
Die räumliche Verteilung eines idealen Tracers zu einem gegebenen Zeitpunkt	8.7 - 8.8
Herleitung der Dispersionsleichung auf Basis einer statistischen Verteilung	8.9 - 8.11
Von der räumlichen zur zeitlichen Verteilung: Die zeitliche Verteilung eines Tracerdurchgangs an einem gegebenen Ort	8.12 - 8.16
Reale Tracerdurchgänge	8.17
Zusammenstellung der wichtigsten Gleichungen für den Dispersionstransport	8.18
Vorbereitung und Durchführung eines Markierversuches	9.1- 9.8
Organisation	9.1 - 9.2
Die Bestimmung der Eingabemasse	9.3 - 9.6
Eingabe in die ungesättigte Zone	9.6 - 9.7
Praktische Hinweise	9.8
Auswertung von Tracerversuchen	10.1. - 10.10
Qualitative Auswertung	10.1
Quantitative Auswertung	10.2 - 10.10
Fliesszeiten und Fliessgeschwindigkeiten	10.2
Die Dispersivität D/v	10.4
Die Ausbringrate	10.7
Berechnung von t_{peak} und C_{peak} mit bekanntem D/(vx)	10.8
Die mittlere Konzentration	10.9
Technik der Auswertung von Tracerdurchgangskurven	11.1 - 11.11
Auswerteschritte	11.1
Auswertung mit der Best-Fit-Methode	11.1 - 11.7
PC-Programme für das Best-Fit-Methode	11.2 - 11.3
Kurvenanpassung mit dem Programm „Diagramm Plus“ mit 3 Variablen	11.4
Kurvenanpassung mit Peakfit	11.5 - 11.6
Kurvenanpassung mit Visafit	11.7
Näherungsmethoden	11.8 - 11.12
Dreipunktsverfahren: Die Peak - Methode	11.8 - 11.11
Die Medianzeit als Näherung für t_0	11.12
Die Schwerpunktszeit als Näherung für t_0 (Momentenmethode)	11.12

	Seite
Anwendungsbeispiele	12.1 - 12.6
Markierversuche für die Dimensionierung von Grundwasserschutzzonen	12.1 - 12.2
Infiltration von Flusswasser zu einer Quelle	12.2 - 12.4
Berechnung von Aquifervolumen	12.4 - 12.5
Vergleich Tracerversuche - Pumpversuche zur Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit	12.6
Ein Langzeitversuch im Kluftgrundwasser der Molasse	12.6 - 12.7
Porengrundwasser: Beispiel für eine schwierige Auswertung	12.8
See: Markierversuch im Lake Sarez im Pamirgebirge von Tadschikistan	12.8
Abflussmessung mit Tracerverdünnungsmethoden	13.1 - 13.19
Zur Entwicklung der Tracerverdünnungsmethode	13.1
Messprinzip	13.1 - 13.3
Varianten der Abflussmessung mit der Tracerverdünnungsmethode	13.2 - 13.3
Konstanteingabe eines Fluoreszenztracers mit der MARIOTT'schen Flasche	13.4 - 13.5
Integrationsverfahren mit Momentaneingabe	13.5 - 13.18
Messprinzip	13.5
Salzverdünnungsmethoden	13.6 - 13.10
Pumpmethode mit einem Fluoreszenzfarbstoff: Integration durch Pumpen des Flusswassers in einen Sammeleimer	13.11 - 13.16
Oft gestellte Fragen zur Tracerverdünnungsmethode	13.16 - 13.18
Zusammenfassende Empfehlungen	13.19
Abflussbestimmung mit natürlichen Tracern	13.19 - 13.20
Übung Glasbrunnenbach	14.1 - 14.8
Vorbereitung	14.1 - 14.5
Beispiel: Messung vom 2. Juni 1995	14.6 - 14.8
Ausblick	15.1 - 15.2
Zum Schluss noch zwei schulmeisterliche Merksätze	15.2
Index (Stichwortverzeichnis)	16.1 - 16.5

ANHANG 1

Meldeformular für Markierversuche

ANHANG 2 (aus Copyright-Gründen nicht im Internet)

Wernli, H.R.: Markierversuche in der Molasse. - In: Gas, Wasser, Abwasser (gwa) 1/1994 (S. 15 - 22)

ANHANG 3 (aus Copyright-Gründen nicht im Internet)

Wernli, H.R.: Abflussmessung mittels Tracerverdünnung - Pumpmethode mit Pocketfluorimeter. - In: Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, 51. Jahrgang, Heft 1, Februar 2007 (Seite 2 - 8)

Literatur

Lehrbücher und Publikationen mit breitem Themenbereich

Arbeitsgruppe Tracer der Schweizerischen Gesellschaft für Hydrogeologie SGH: Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie, Praxishilfe. Berichte des BWG (Bundesamt für Wasser und Geologie), Nr. 3 - Bern 2002.

Bezug: Artikel 804.603d, Bundesamt für Bauten und Logistik BBL, Vertrieb Publikationen, 3003 Bern.
http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/00439/index.html?lang=de&show_kat=/publikationen/00026

Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie Nr. 28: Tracermethoden in der Hydrologie (2 Bände). Bern 1982 (Kümmerly & Frey).

Hötzl, H.; Werner, A. (Editors): Tracer Hydrology. Proceedings of the 6th International Symposium on Water Tracing, Karlsruhe 1992. Rotterdam 1992 (Balkema).

Wernli, H.R.: Markierversuche in der Molasse. - In: Gas, Wasser, Abwasser (gwa) 1/1994, S. 15 - 22.

Die nachstehenden beiden Lehrbücher und die Website geben eine Übersicht über fast alle Bereiche der Tracerhydrologie und sind auch als Nachschlagewerke geeignet:

Käss, W.: Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9, Geohydrologische Markierungstechnik. Berlin 1992, 2004 (Bornträger).

Leibundgut, Ch.,; Maloszewski, P.; Külls, Ch.: Tracers in Hydrology. (Verlag Wiley-Blackwell, 2009)

Website: www.geography.unibe.ch > Labor > Tracerlabor (Autor; Wernli, H.R.)

Einzelne Themen

Behrens, H.: Water tracer chemistry - A factor determining performance and analytics of tracers. - Proceedings of the 5th International Symposium on Underground Water Tracing, S. 121 - 133. Athens 1986 (Institute of Geology and Mining Exploration).

Bertsch, W.: Die Koeffizienten der longitudinalen und transversalen hydrodynamischen Dispersion - ein Literaturüberblick. - In: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen DGM Heft 2, April 1978, Seite 37 - 46.

Bowman, R.S.; Gibbens, J.F.: Difluorobenzoates as Nonreactive Tracers in Soil and Ground Water. -In: Ground Water, Volume 30, No. 1, January-February 1992, Seite 8 - 14.

Brauns, J.; Hötzl, H. (1982): Kombinierte Pump- und Markierversuche zur Dimensionierung von Schutzzonen. -In: Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie Nr. 28/II, Tracermethoden in der Hydrologie, S. 309 - 320. Bern (Kümmerly & Frey).

Charrière, R.: Perfectionnements à la mesure de traceurs fluorescents, applications à l'hydrogéologie. Thèse présentée à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1974.

Flühler, H.; Schulin, R.; Buchter, B.; Roth, K.: Methoden und Konzepte der Bodenphysik. Weiterbildungsseminar der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft in Kandersteg 1989. Teil B: Modellierung des Stofftransportes im Boden. Zürich 1990 (ETH).

Geographisches Institut der Universität Bern: Unterlagen zu den Tracerkursen 1980, 1983 und 1985.

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Hydrologie, D - Neuherberg: Jahresberichte des Institutes für Hydrologie.

Käss, W.: Fluoreszierende Sporen als Markierungsmittel. - Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie, Bd. 28/I, S. 131-134. Bern 1982 (Kümmerly & Frey).

Käss, W.: Markierung von Porengrundwasser. - Proceedings of the 5th International Symposium on Underground Water Tracing, S. 191 - 201. Athens 1986 (Institute of Geology and Mining Exploration).

Klotz, D.: Verhalten hydrologischer Tracer in ausgewählten fluvioglazialen Kiesen, Hangschutt-Kiesen und teritären Kies-Sanden aus Bayern. - Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie, Bd. 28/II, S. 131-134. Bern 1982 (Kümmerly & Frey).

Leibundgut, Ch.; Wernli, H.R.: Naphthionate - another fluorescent dye. - Proceedings of the 5th International Symposium on Underground Water Tracing, S. 167-177. Athens 1986 (Institute of Geology and Mining Exploration).

Leibundgut, Ch.; De Carvalho Dill, A.; Maloszewski, P.; Müller, I.; Schneider, J.: Investigation of Solute Transport in the Porous Aquifer of the Test Site Wilerwald. - In: Steyrische Beiträge zur Hydrogeologie, Jahrgang 1992. Seite 229 - 250. Graz 1992 (Joanneum Research, Elisabethenstrasse 16 - 18, Graz).

Lenda, A.; Zuber, A.: Tracer dispersion in groundwater experiments. In: Isotope Hydrology 1970, IAEA, Vienna, Seite 619 - 641.

Mägdefessel, J.: Zum Fliessverhalten von Tracern und Schadstoffen im Porengrundwasser. Diplomarbeit am Institut für physische Geographie, Albert-Ludwigs-Universität D-Freiburg, 1990 (unveröffentlicht).

Lege; Kolditz; Zielke: Strömungs- und Transportmodellierung. Berlin 1996 (Springer).

Smart, P.L.: A review of the toxicity of twelve fluorescent dyes for water tracing. - NSS Bulletin, 46 (1984), S. 21-33.

The Society of Dyers and Colourists: Colour Index International, Vol. 5 & 8 (1987). Bezug: SODAC, P.O. Box 244, 82 Grattan Road, Bradford, West Yorkshire, England.

Schudel, B.: Einsatz tracerhydrologischer Methoden im Abwasser. - In: Gas-Wasser-Abwasser GWA Nr. 7, 1991, S. 441 - 448.

Wernli, H.R.: Naphthionate - Ein neuer Fluoreszenztracer zur Wassermarkierung. - In: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen (DGM) 30. 1986.

Wernli, H.R.: Zur Anwendung von Tracermethoden in einem quartärbedeckten Molassegebiet. Bern 1988 (Geographica Bernensia).

Wernli, H.R.: Gutachten zu den Nachweisgrenzen von Fluoreszein und Naphthionate im Auftrag von Naturaqua Hydrotrace, Bern 1999 (unveröffentlichtes Gutachten. Bezug beim Autor).

Wernli, H.R.: Report on Tracer Experiments at Lake Sarez 2002. - By Order of Stucky Consulting Engineers Ltd, Lausanne 2002 (unveröffentlichtes Gutachten). - www.geography.unibe.ch > Labor > Tracerlabor.

Wernli, H.R.: Abflussmessung mittels Tracerverdünnung - Pumpmethode mit Pocketfluorimeter. - In: Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, 51. Jahrgang, Heft 1, Februar 2007 (Seite 2 - 8)

Wernli, H.R.: Ein 25jähriger Tracerversuch. - www.geography.unibe.ch > Labor > Tracerlabor

Schweizerische Gesellschaft für Hydrogeologie SGH (Herausgeber): Leitfaden für den Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie. - Sekretariat SGH, c/o Amt für Umwelt, Bahnhofstrasse 55, 8510 Frauenfeld 2002.

Zahnder, M.: Fluorimetrie. - Berlin 1981 (Springer).

Ergänzende Literaturangaben bei den einzelnen Kapiteln

Die Entwicklung der Tracerhydrologie



Regelmässig werden in Zentralasien Kurse in Tracerhydrologie durchgeführt, wie hier in Bishkek in Kirgisien im Jahr 2000. An den Kursen nehmen Angehörige staatlicher hydrologischer Institutionen teil. Durchgeführt werden die Kurse von der Landeshydrologie in Zusammenarbeit mit dem Geographischen Institut der Universität Bern. Im Mittelpunkt stehen Abflussmessungen im Einzugsgebiet des Aralsees mit Hilfe der Tracerverdünnungsmethode mit Fluoreszenztracer. Auf dem Bild wird eine Probe filtriert und in das Fluorimeter eingespritzt. Im Jahr 2007 fand zum ersten Mal ein Tracerkurs in Bhutan statt. Ziel ist die Grundlagenbeschaffung für Wasserkraftwerke im wasserreichen Königreich am Himalaya. Mit dem Verkauf von Strom nach Indien könnte das arme Bhutan seine Staatskasse etwas aufbessern.

Die Entwicklung der Tracerhydrologie

Unter „Tracer“ (engl.) versteht man Markierungsmittel, hydrologische Tracer sind somit Markierungsmittel für das Wasser. *Die Tracermethodik ist die Markierung des Wassers mit beigefügten Stoffen, welche das Fliessverhalten des Wassers repräsentieren sollen.* Sie hat ihren Ursprung in der Karsthydrologie. Der erste quantitative Markierungsversuch wurde 1877 bei der „Versinkung“ (Versickerung) der oberen Donau bei Immendingen (Süddeutschland) durchgeführt: Um den unterirdischen Weg des Donauwassers zu verfolgen, gab Alfred Knop 10 t Kochsalz, 10 kg Natriumfluoreszein (Uranin) sowie 600 kg Schieferöl in das Wasser bei der Donauversickerung. Nach zweieinhalb Tagen war bei der 12 km entfernten Aachquelle das Wasser grünlich leuchtend, schmeckte salzig und nach Kreosot. Damit war der unterirdische Wasserlauf der Donau endlich bewiesen.

Seither hat die Tracermethodik eine stetige Weiterentwicklung erfahren, einerseits bezüglich der Anwendungsbereiche, andererseits bei der Analytik. In den letzten Jahren wurde auch die verbliebene Schwachstelle der klassischen "Färbversuche", die quantitative Versuchsauswertung, erheblich verbessert. Dies dank mathematischen Modellen, welche den Transport von Stoffen mit dem Transportmedium Wasser zu beschreiben vermögen. Die Tracerhydrologie hat sich somit zu einem Teilbereich des Themenkreises Stofftransport entwickelt.

Trotz der Erfolge bei der quantitativen Beschreibung von Stofftransporten wird aber die klassische Fragestellung der Traceranwendung nicht verdrängt, nämlich die einfache, qualitative Frage nach den hydrologischen Verbindungen. Die quantitative Auswertung zur Charakterisierung hydrologischer Fliesswege und des Fliessverhaltens des Wassers wird zwar vorrangig angestrebt, ist in der Praxis aber nicht immer zuverlässig realisierbar. Einschränkungen ergeben sich durch die von den Transportmodellen verlangten Rahmenbedingungen, welche im Feldversuch in der Regel nur angenähert oder teilweise gar nicht eingehalten werden können. Umso wichtiger ist eine durchdachte Versuchsdurchführung, damit nicht zusätzlich wegen vermeidbaren Mängeln Einschränkungen bei der Versuchsauswertung entstehen.

Zu einer sorgfältigen Versuchsdurchführung gehören:

1. Grundlagenbeschaffung zur Entwicklung begründeter Vorstellungen über die hydrogeologischen Verhältnisse
2. Wahl geeigneter Tracer
3. Korrekte Eingabe mit gründlicher Nachspülung
4. Genügende Anzahl von Proben und saubere Probenahme
5. Zuverlässige Analytik

Diese Anforderungen erscheinen auf den ersten Blick als selbstverständlich. Die Erfahrung zeigt aber oft das Gegenteil: So wird zum Beispiel immer noch der ungeeignete Fluoreszenztracer Rhodamin B in schlecht durchlässige Aquifere eingegeben. Oder bei der Eingabe in die ungesättigte Zone wird auf eine genügende Nachspülung verzichtet. Oder die Probenahme erfolgt mit einem kontaminierten Schöpfer aus einem schlecht durchströmten Piezometerrohr.

Es gilt der Grundsatz, dass ein negatives Versuchsergebnis kein Ergebnis ist, es sei denn, es gibt eine mit anderen Ergebnissen begründbare Erklärung dafür. Trotzdem werden Versuche oft vorzeitig abgebrochen. Bei einem vorerst negativen Versuchsergebnis muss aber damit gerechnet werden, dass der Tracer doch noch irgendwann erscheint, etwa in Form unregelmässig auftretender Spuren während Jahren nach der Eingabe. Spätere Versuche werden damit im gleichen Gebiet erschwert oder verunmöglich. Auch aus diesem Grund ist eine überlegte Vorbereitung eines Versuches besonders wichtig. Zur Vorbereitung gehört auch der Einbezug von chemischen und physikalischen Parametern des Wassers. Diese „natürlichen Tracer“ geben Hinweise auf die Herkunft des Wassers und auf Speichercharakteristiken. Tracerversuche bringen nicht immer das erwartete Ergebnis. Dies hängt damit zusammen, dass die Methode heute zunehmend für schwierige Fälle eingesetzt wird, bei denen andere Methoden versagen. In solchen Fällen sind auch Modellierungen nur noch eingeschränkt oder gar nicht möglich.

Bei Abflussmessungen in Oberflächenwässern nimmt die Bedeutung der Tracerverdünnungsmethode laufend zu. Vor allem turbulente Gebirgsflüsse lassen sich auf andere Weise nicht genau genug messen. Oft verwendet man Kochsalz als Tracer, da sich die Salzkonzentration auf Basis der elektrischen Leitfähigkeit sehr einfach messen lässt. Die Salzverdünnungsmethode wurde bereits 1883 von SCHLÖSING empfohlen. Bei grösseren Abflüssen werden Fluoreszenztracer nötig. Dabei ermöglichen neue Feldfluorimeter die direkte Messung der Tracerkonzentrationen vor Ort.

Tracermethodik: Beispiele aus dem Geographischen Institut der Universität Bern

Grundwasser

- Oberaargau: Markierversuche im Zusammenhang mit der Grundwasseranreicherung mittels Wiesenbewässerung.
- Oberkirch: Markierung einer Grundwasseranreicherung. Mit dem Wasser sollten die zu hohen Nitratkonzentration im Grundwasser verdünnt werden.
- Breitenbach, Luterbach, Wolfisberg, Obersteckholz, Burgdorf und weitere: Untersuchungen für die Ausscheidung von Grundwasser-Schutzzonen.
- Markierversuche im Tracertestgebiet Wilerwald bei Utzensdorf: Methodische und theoretische Ziele - Tracerversuche der International Association of Tracer Hydrology (ATH, heute: International Commission on Tracers, ICT) in Langenthal, unter Einbezug von selten verwendeten Tracern wie Borax und Indium. Bohrlochversuche mit dem radioaktiven, aber kurzlebigen ^{82}Br durch die GSF München.
- Kluftgrundwasser Oberharz (D), Tessin, Puschlav, Schwarzsee, Alpstein.

Fliessgewässer

- Abflussmessungen mit Kochsalz und Fluoreszenztracern. Simulierung der Ausbreitung von Schadstoffen im Rhein.
- Weiterentwicklung der Abflussmessung nach dem Tracerverdünnungsverfahren.
- Markierversuch bei einem Naturdamm im Pamirgebirge Tadschikistans (Auftragsarbeit).

See, Meer (mit Unterwasserspektrometer)

- Strömungen im Murtensee.
- Ausbreitungsverhalten von Zuflüssen (auch Abwasser) im Schiffenensee, Lago d'Orbello, Bledsee.
- Untersuchung der Sauerstoffverteilung durch die künstlichen Belüftung des Sempachersees.
- Nachweis von auf dem Festland eingegebenen Tracern im Meerwasser (Karst Peleponnes).

Gletscher

- Ausbruch des Cornersees mit Abfluss in einen Kraftwerkstollen.
- Findelengletscher und Grönlandeis: Verfolgen der Schmelzwasserabflüsse und der Speicherprozesse.

Ungesättigte Bodenzone

- Madiswil: Verfolgen der Versickerung von Bewässerungswasser ins Grundwasser.
- Obersteckholz: Simulation einer Jaucheversickerung.
- Makroporenabflüsse in Bodensäulen mit fluoreszierenden Kunststoffkügelchen und Bromid (durchgeführt von der Abteilung Bodenkunde). Versuche mit Bromid in Lysimetern im Testgebiet Riedholzbach.
- Versuch Saurenhorn (Frienisberg nördlich Bern): Künstliche Beregnung eines Bodenkörpers, mit Brillantblau, fluoreszierenden Mikropartikeln und Salzen als beigegebene Tracer.

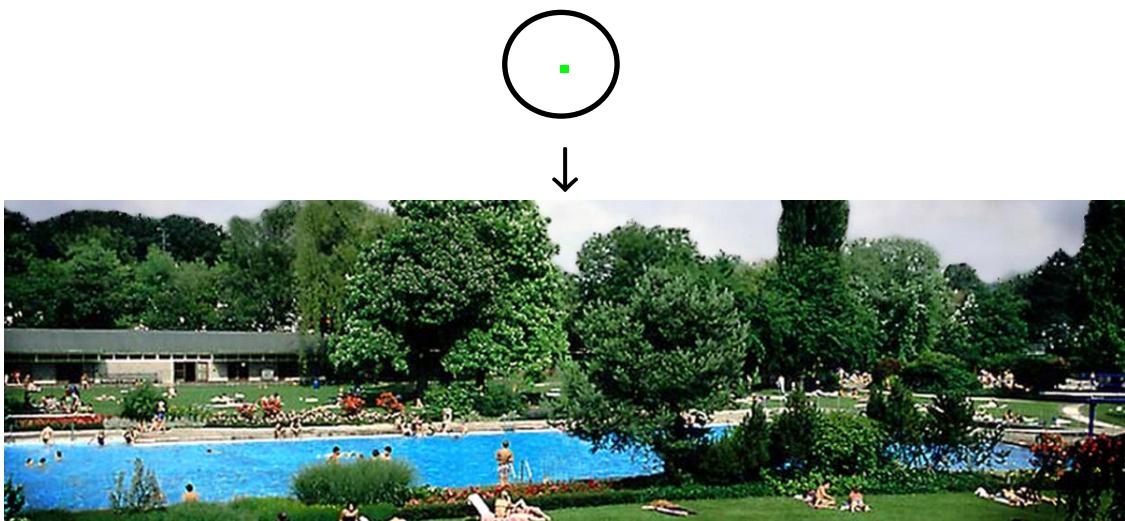
Aktuell

- Langzeitversuch Luterbach bei Burgdorf: Ein derzeit (2011) bereits 27 Jahre (!) dauernder Tracerversuch in der klüftigen Molasse des Emmentals. Ende unabsehbar.
- Einrichtung von Tracerlabors und Kurse für Abflussmessungen mit der Tracerverdünnungsmethode für die hydrologischen Dienste der Ländern Zentralasiens und weiteren Ländern, zusammen mit der Landeshydrologie. Beispiel Laboreinrichtung und Tracerkurs in Bhutan (2007).
- Traceranalysen und Beratungen für Ingenieurbüros und Behörden.
- Operationeller Einsatz der Abflussmessung mit Tracern mit der Pumpmethode.

Geplant

- Herbst 2011: Versuch mit drei Tracern im Glacier de la Plaine Morte (Karst, kontinentale Wasserscheide).

Masseinheiten



Ein Körnchen Natrium-Fluoreszein von der abgebildeten Grösse wiegt etwa 1.2 mg (Milligramm). In einem Schwimmbecken von $50 \text{ m} \times 15 \text{ m} \times 2 \text{ m} = 1500 \text{ m}^3$ ergibt sich damit eine Konzentration von 0.0008 mg/m^3 , $= 0.0008 \text{ ng/l}$, vereinfacht 0.8 ppt. In optisch reinem Wasser lässt sich diese Spur noch nachweisen. Im Schwimmbad würden verschiedene Verunreinigungen die Nachweisgrenze verschlechtern. Um sich nicht zu verrechnen, muss man die Ergebnisse mit ihren aus dem Alltag nicht gewohnten Masseinheiten der Spurenanalytik besonders sorgfältig nachprüfen.

Masseinheiten

In der Chemie wird eine Konzentrationen in natürlichen Wässern meistens als sogenannte Massenkonzentration angegeben, zum Beispiel Milligramm oder Mikrogramm *pro Liter Lösung*, mg/l, µg/l (= mg/m³).

Verbreitet ist auch die Angabe des *Massengehaltes* anstelle der *Massenkonzentration*, also Milligramm oder Mikrogramm *pro Kilogramm Lösung*, mit den Einheiten ppm, ppb oder ppt.

Die Angabe des *Massengehaltes* verlangt damit nicht nur für den gelösten Stoff, sondern auch für das Lösemittel Masseneinheiten und nicht Volumeneinheiten.

Bei sehr kleinen gelösten Massen im Milligramm- oder Mikrogramm-Bereich ist der Unterschied zwischen Massenkonzentration und Gehalt äusserst gering. Deshalb wird zum Beispiel in der Praxis oft 1mg/l = 1 ppm gleichgesetzt, oder 1 µg/l = 1 ppb, oder 1 µg/m³ = 1 ppt.

In der Tracerhydrologie gebräuchliche Einheiten

1 mg/l = 1000 mg/m³ = 1000 µg/l, = (ca.) 1 ppm; 1 ppm entspricht einer 10⁻⁶fachen Verdünnung des gelösten Stoffes im Vergleich zur Masse der gesamten Lösung.

1 µg/l = 0.001 mg/l = 1000 ng/l = 1 mg/m³, = (ca.) 1 ppb; 1 ppb entspricht einer 10⁻⁹fachen Verdünnung des gelösten Stoffes im Vergleich zur Masse der gesamten Lösung. Die Nachweisgrenze für Uranin (Na-Fluoreszein) liegt in optisch reinem Wasser bei 0.0006 - 0.0008 mg/m³ (0.6 - 0.8 ppt). Das entspricht einer Verdünnung von etwas mehr als 10⁻¹².

Am verbreitetsten sind µg/l, = mg/m³ oder ppb. In diesem Skript wird vorwiegend **mg/m³** verwendet, da bei Berechnungen für natürliche Wässer die Einheit Kubikmeter zweckmässiger und korrekter ist als Liter. Niemand würde ein Aquifervolumen in Litern angeben.

Fluoreszenztracer werden durch Licht einer bestimmten Wellenlänge, der *Excitationswellenlänge* (= Anregungswellenlänge), zum Emittieren von Fluoreszenzlicht bei höherer Wellenlänge angeregt (= Emissionswellenlänge, Fluoreszenzwellenlänge). Diese Wellenlängen werden in Nanometern (nm) angegeben. Der sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums reicht von 400 bis knapp 700 nm, = 0.4 bis knapp 0.7 µm. In der Klimatologie ist die Angabe in Mikrometern (µm) gebräuchlicher.

Eigenschaften von künstlichen Tracern



In der Hydrologie sind Fluoreszenztracer mit hoher Fluoreszenzintensität besonders geeignet. Im Bild Uranin (Natrium-Fluoreszein) mit starker grüner Fluoreszenz. Die Probe wurde mit einer LED-Taschenlampe beleuchtet. Unterhalb des hell leuchtenden Fluoreszenzlichtes erkennt man die gelblich-grüne Eigenfarbe von Uranin, wobei der Farbton von der Konzentration abhängt.

Eigenschaften von künstlichen Tracern

Übersicht über die künstlichen Tracer

Künstliche Tracer sind Stoffe, welche dem Wasser zwecks Untersuchung seines Fließverhaltens beigegeben werden.

Unter dem Fließverhalten versteht man Fließrichtung, Fließgeschwindigkeit sowie die hydrodynamische Dispersion (= hydromechanische Dispersion und Diffusion) des Wassers. Der ideale hydrologische Tracer repräsentiert somit die Wasserbewegung, das heißt, er zeigt das gleiche Fließverhalten wie das Transportmedium Wasser. Gefordert sind deshalb folgende Eigenschaften:

- keine Sorptionsneigung
- chemisch stabil: Keine chemischen Wechselwirkungen mit den anderen Inhaltsstoffen des Wassers oder der durchflossenen Matrix
- gute Wasserlöslichkeit

Zusätzlich sind einige praktische Anforderungen zu erfüllen: Geringe Kosten, geringe Toxizität, einfache Analyse und tiefe Nachweisgrenzen. Der Stoff sollte nicht bereits im Wasser vorhanden sein, der Stoff soll also keinen analytischen Messuntergrund verursachen.

Es ist naheliegend, dass ein solcher Anforderungskatalog das Angebot geeigneter Stoffe stark einschränkt. Tritium (${}^3\text{H}$) zum Beispiel würde mit Ausnahme der „einfachen Analyse“ obige Kriterien zwar erfüllen. Tritium ist aber ein Radionuklid und darf in der Schweiz nicht im Felde eingesetzt werden. Außerdem dient Tritium als natürlicher Tracer für die Altersbestimmung des Wassers, Markierungen mit Tritium würden diese Anwendung verunmöglichen. Ebenfalls im Felde kaum eingesetzt wurde bisher das stabile Deuterium ${}^2\text{H}$ in Form von „Schwerem Wasser“ ${}^2\text{H}_2\text{O}$ (D₂O, Deuteriumoxid). Ein Gemisch von normalem und schwerem Wasser unterliegt bei der Verdunstung und beim Abregnen einer Fraktionierung. Diese Fraktionierung führt im Niederschlag und somit auch im Grundwasser zu unterschiedlichen ${}^2\text{H}$ -Konzentrationen. ${}^2\text{H}$ dient deshalb als natürlicher Tracer und lässt sich z.B. bei der Höhengliederung von Einzugsgebieten anwenden. Ähnliches gilt auch für ${}^{18}\text{O}$. Um diese Anwendungsmöglichkeiten als natürliche Tracer nicht zu stören, dürfen die genannten Isotopen nicht als künstliche Tracer im Feld verwendet werden.

T R A C E R

UMWELTTRACER			KÜNSTLICHE TRACER		
ISOTOPEN	CHEMISCHE VERBINDUNGEN	ZIVILISATORISCHE STOFFE	PARTIKEL-TRACER	CHEMISCHE TRACER	RADIOAKTIVE TRACER
stabil radioaktiv	ionisch nichtionisch	chemische Stoffe radioaktive Stoffe	Sporen Bakterien Phagen Fluoreszierende Mikropartikel	Salze (Anionen und Kationen) Fluoreszenz-tracer Lebensmittel-farbstoffe	Anionen Kationen

Nicht fluoreszierende Tracer

Salze

Chlorid Cl⁻ (in Form von Kochsalz, NaCl) wurde wegen den chemisch konservativen Eigenschaften des Chlorides früher oft als Tracer verwendet. Die hohe Nachweisgrenze und der natürliche Messuntergrund zwingen aber zu 10'000mal höheren Eingabemassen im Vergleich zu Fluoreszenztracern. Salzmassen von mehreren Tonnen verändern aber die Fliesseigenschaften des Wassers und in der Regel ist bei Poren-aquiferen eine Momentaneingabe solcher Massen nicht möglich. Kochsalz wird nur noch bei sehr gut durchlässigen Aquiferen ($k_f > 10^{-2}$ m/s) und gleichzeitig kurzen Versuchsdistanzen < 200 m verwendet. Grundsätzlich erscheinen die offenen Fliesswege des Karstes geeignet für den Salzeinsatz. Einschränkend sind hier die oft weitverzweigten und langen Fliesswege mit hohen Wassermassen, welche das Salz stark verdünnen und deshalb sehr hohe Eingabemassen nötig machen. Geeignet ist das Kochsalz für Abflussmessungen nach dem Tracerverdünnungsverfahren in kleinen Flüssen bis zu etwa 3 m³/s.

Bromid Br⁻ (in Form von Kaliumbromid, KBr) hat gute Sorptionseigenschaften und wird vor allem für Forschungszwecke auf kurze Distanzen eingesetzt (z.B. ungesättigte Bodenzone, Lysimeter, Kläranlagen). Das Kaliumion (K⁺) hingegen wird teilweise sorbiert. Die mittlere Fliessgeschwindigkeit von Bromid kann höher sein als jene von Tritium, da sich der Bromidabfluss auf die gröberen Poren konzentriert. ³H₂O hingegen verhält sich wie das übrige Wasser und diffundiert auch in schlecht durchströmte Feinstporen hinein. Bromid wird meistens mittels Ionenchromatographie (IC) nachgewiesen. Mit einer Bromidelektorde lassen sich Bromiddurchgänge registrieren, wobei die Nachweisgrenze schlechter ist als bei der IC. Aus Kostengründen wird Bromid nicht auf grössere Distanzen eingesetzt (Eingabemassen ca. 3000 bis 5000 mal höher als bei Fluoreszenztracern). Wenig bekannt ist, dass Bromid von Aktivkohle teilweise adsorbiert wird. Aktivkohle wird oft bei Proben, z.B. Bodenextrakten, zum Entfernen von störenden Färbungen und Huminstoffen verwendet. Filtrieren von Trübungen mit Membranfiltern bereitet hingegen keine Probleme.

Difluorobenzoate (Perfluorchemikalien, "Teflontracer") zeigen gute Sorptionseigenschaften und werden wie das Bromid für Säulenversuche verwendet. m-Trifluormethylbenzoësäure, m-TFMB: Nachweisgrenze in sauberem Wasser bis 0.1 µg/l (= 0.1 mg/m³). Analyse mit HPLC.

Lithium Li⁺ (in Form von Lithiumchlorid, LiCl) ist kationisch und zeigt deshalb bei kleinen Konzentrationen im Porengrundwasser ungünstige Sorptionseigenschaften (Nachweis des Li⁺ mit AAS oder Flammenphotometer).

Nitrat NO₃⁻ verhalten sich ausserhalb der Biosphäre konservativ, aus Umweltschutzgründen scheiden sie aber aus als künstliche Tracer für Feldversuche.

Borax Na₂B₄O₇·10 H₂O: Die wenigen Erfahrungen zeigten für kurze Distanzen eine gute Eignung. Relativ aufwändige Analyse. In zivilisatorisch belasteten Wässern kann ein Messuntergrund an Borax vorhanden sein.

Indium In³⁺ (als Ethylendiaminteraessigsäure-Komplex, In-EDTE): An sich geeignet, da der Komplex des kationischen Indiums anionisch ist. Teure Neutronenaktivierungsanalyse.

Iodid: Chemisch instabil und wird heute praktisch nicht mehr verwendet.

Radioaktive Tracer (z.B. ⁵¹Cr, ⁸²Br) werden für Bohrlochmessungen gebraucht. Wegen der kurzen Halbwertszeit unbedenklich, aber wegen der aufwändigen Bewilligungsprozedur nur für Spezialisten. Allgemein ist für den Umgang mit radioaktiven Stoffen eine Ausbildung vorgeschrieben.

Partikeltracer, Driftkörper, Driftstoffe¹⁾ (Sporen, Bakterien, Bakteriophagen): Als nicht gelöste Partikel nur in offenen Wegen des Karstes problemlos geeignet. Die in der Tracerhydrologie verwendeten Bärappsporen (Lycopodium Clavatum) haben einen Durchmesser um 30 µm, Bakterien um 1 µm oder weniger und Bakteriophagen << 1 µm. Nur halbquantitative Auswertung möglich. Driftkörperversuche sind wegen des hohen Aufwandes speziellen Fragestellungen vorbehalten (z. B. Untersuchung der Ausbreitung von Krankheitserregern). Vorteil der Driftkörper: Schon z.B. eine einzige Spore weist den Fliessweg qualitativ nach, Probleme mit Nachweisgrenzen wie bei gelösten Tracern entfallen. Besonders leicht nachweisbar sind eingefärbte Sporen. In Flüssen können z.B. Korkzapfen zum Schätzen der Fliessgeschwindigkeit und damit zur groben Schätzung des Abflusses verwendet werden.

¹⁾ Auch Triftstoffe genannt

Neuerdings werden Phagen auch für Porenaquifere vorgeschlagen. Phagen werden in feinporenigen Bereichen zurückgehalten, weniger aber in schnellleitenden Wasserbahnen. Phagen sind somit ein Indikator für diese offenen Fließwege. Ein Markierversuch zusammen mit Fluoreszenztracern gibt deshalb gute Hinweise auf die Heterogenität eines Aquifers. Ein Aquifer mit schnellleitenden Wasserbahnen ist bezüglich Verschmutzungen besonders gefährdet. Phagen eignen sich aber nicht für die schnelle Routineanalyse.

Fluoreszierende Partikel: siehe Fluoreszenzfarbstoffe

Nicht fluoreszierende Farbstoffe

Es gibt beinahe unzählige Farbstoffe, die meisten sind aber ungeeignet für hydrologische Zwecke. Problematisch sind die hohen Nachweisgrenzen und die in der Regel schlechten Sorptionseigenschaften der organischen Farbstoffe. Nachstehend eine Auswahl jener wasserlöslichen Farbstoffe, welche bei Bedarf am ehesten auf eine Eignung zu prüfen sind. Blaue, grüne und gelbe Farbstoffe sind im Wasser weniger gut sichtbar als rote, eine Ausnahme bildet das Malachitgrün.

(CI = Color Index)

Säurefuchsin, CI 42685, = Fuchsin = Rubin S, hat gemäß TRILLAT (1890, zit. in KÄSS 1992) gute Sorptionseigenschaften.

Basisches Fuchsin, CI 22520, = Magenta = Rosanilin.

Malachitgrün, CI 42000 (bläulich-grün, je nach Konzentration): Sichtbarkeitsgrenze 0.05 mg/l.

Erythrosin, CI 45430 (Erdbeerrot): schwach fluoreszierend. Sichtbarkeitsgrenze 0.1 mg/l.
Wasserlöslichkeit 100 g/l.

Amaranth, CI 16185 (Erdbeerrot, E 123): Lebensmittelfarbstoff. Wasserlöslichkeit 50 g/l. Sichtbarkeitsgrenze 0.1 mg/l, ist tiefer als bei Ponceau 4R. Amaranth ist teurer als Ponceau 4R.

Carmoisin, CI 14720 (bräunlich-rot): Lebensmittelfarbstoff. Sichtbarkeitsgrenze 0.1 mg/l.

Ponceau 4R (Cochenillerot, E 124, dunklerter Lebensmittel- und Kosmetikfarbstoff, Handelsname Basovit Rot 400 E, BASF Schweiz, Wädenswil. Wasserlöslichkeit bis 350 g/l. Sollte anstelle von Uranin für die Überprüfung von Kanalisationsverbindungen erwogen werden. Alternativ: *Amaranth*.

Methylenblau: Vielseitig verwendeter Farbstoff, speziell in der Mikroskopie. Löslichkeit 30 - 40 g/l Wasser. Für die Wassermarkierung ungünstige Sorptionseigenschaften. Diese Eigenschaften können andererseits dazu genutzt werden, um etwa Risse oder Makroporen in Bodenprofilen anzufärben und damit sichtbar zu machen. Voraussetzung ist aber, dass der Farbstoff überhaupt eindringen kann und nicht schon an der Oberfläche vollständig absorbiert wird, wie dies bei Tonen geschieht.

Erdbeerrot ist eine Mischung zweier roter Farbstoffe und wird auch als Bestandteil von Theaterblut verwendet. Auch *Himbeerrrot* ist eine Mischung.

Kaliumpermanganat: Anorganisches violettes Salz, hauptsächlich als Oxidationsmittel verwendet. Ist auch zum Anfärbeln von Bodenprofilen geeignet. Wegen der Oxidationswirkung nicht mit anderen Tracern kombinieren.

Brillantblau FCF: Lebensmittel- und Kosmetikfarbstoff (E 133). Dient unter anderem auch zum Anfärbeln von Bodenprofilen.

Bezug Lebensmittelfarbstoffe, z.B. Brillantblau: *Firma Werner Schweizer AG, CH 8832 Wollerau*. Man orientiere sich am Colorindex (CI) und/oder an den E-Nummern. Die Handelsnamen sind verwirrend. Wegen den stetigen Umstrukturierungen in der chemischen Industrie verschwinden laufend bekannte Bezeichnungen und neue Fantasienamen werden erfunden.

Gase wie etwa Schwefelhexafluorid SF₆ spielten in der Tracerhydrologie bisher keine Rolle.

Fluoreszierende Tracer (Fluoreszenztracer)

Fluoreszenztracer sind organische Farbstoffe, welche nach Anregung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge ein Fluoreszenzlicht höherer Wellenlänge ausstrahlen. Da es sich bei Fluoreszenzfarbstoffen um organische Farbstoffe handelt, ist die überwiegende Zahl schlecht wasserlöslich, zeigt hydrophobes Verhalten und ist ungeeignet für einen wassergleichen Transport. Einige der gut löslichen Stoffe gehören andererseits zu den heute am meisten verwendeten Tracer. Der Grund liegt in den sehr tiefen Nachweissgrenzen (bis zu Verdünnungen von 10^{-12}) bei gleichzeitig einfacher Analyse. Wegen den tiefen Nachweissgrenzen braucht man sehr viel weniger Tracer als bei Salzen. Das senkt die Kosten und die angestrebten Konzentrationen von maximal 10 bis 20 mg/m³ (bzw. µg/l oder ppb) sind toxisch unbedenklich. Der Spektralbereich der fluoreszierenden organischen Stoffe reicht von etwa 300 bis 650 nm. Bereits die derzeitigen Fluoreszenztracer decken das ganze Spektrum ab, neue Tracer sind deshalb nur noch sinnvoll, wenn sie wegen besseren Eigenschaften bisherige Stoffe ersetzen könnten. Einige der in der Literatur noch erwähnten Fluoreszenztracer sind nicht mehr auf dem Markt (z.B. Lissamin FF: zu toxisch) oder sind durch bessere ersetzt worden (z.B. Tinopal, wurde vom Naphthionat abgelöst).

Uranin (Natrium-Fluoreszein) ist wegen seiner geringen Sorptionsneigung und seiner tiefen Nachweissgrenze erste Wahl unter den Tracern. In optisch reinen Molassequellwässern werden Nachweissgrenzen von 0.0005 ppb (0.5 ng/l !) erreicht. Dies entspricht etwa 1 mg Uranin in einem Schwimmbecken von 50 · 15 · 2 m³. Uranin ist lichtempfindlich und ist deshalb für Abflussmessungen in Fließgewässern nur bei kurzer Exposition (unter einer halben Stunde) und nicht bei sommerlicher Sonneneinstrahlung geeignet. Die Fluoreszenzintensität von Uranin hängt vom pH-Wert ab, wobei der pH-Effekt reversibel ist. Unterhalb pH 8 nimmt die Fluoreszenz ab. In Reinwasser angesetzte Uraninlösungen müssen deshalb alkaliisiert werden. Dasselbe gilt allgemein für Uranin in gering mineralisierten Wässern (Kristallin). Unterhalb pH 5.5 bildet sich aus dem Anion ein neutrales Molekül und schliesslich ein Kation. Wegen der Sorption von Kationen an tonigem Material besteht für Uranin in sauren Wässern das Risiko von Sorption. Uranin wird von Oxidationsmitteln irreversibel oxidiert. Falls also das Trinkwasser eines Reservoirs Chlor oder Ozon aufbereitet wird, so muss vor dieser Behandlungsstufe beprobt werden.

Fluorescein ist ein vielseitig verwendeter Farbstoff. Neben der Anwendung in der Wasserfärbung (Natrium Salz) dient es

- als Indikator und zum Nachweis von Bromiden
- zum Färben von Seifen, Badezusätzen und Reinigungsmitteln (und gelangt damit leider oft auch ins Grundwasser!)
- in der Seenotrettung (500 g Fluorescein färben Meeresfläche von 4000 m², Radius = 36 m)
- in der Medizin zur Diagnose von Hornhautschäden, Gefäßdefekten und peripheren Durchblutungsstörungen, bei Darm- und Gallenblasenoperationen sowie zur Tumormarkierung (Fluorescein und Derivate wie etwa Aminofluorescein und Fluoresceinisothiocyanat u.a.)

Eosin zeigt etwas schlechtere Sorptionseigenschaften als Uranin, ist aber in den meisten Fällen noch geeignet als Tracer. Bei Markierversuchen in der Molasse wurde eine Fluoreszenzverschiebung gegen tiefere Wellenlängen zu beobachtet (neues Fluoreszenzmaximum lag bei 530 - 533 statt bei 537 nm). Eosin ist sehr lichtempfindlich und für den Einsatz in Oberflächengewässern nicht geeignet.

Wegen der Lichtempfindlichkeit von Uranin und Eosin sind die Proben stets vor Licht geschützt aufzubewahren. Grundsätzlich sollen alle Tracerproben im Dunkeln und im Kühlschrank gelagert werden. Dadurch werden im Probewasser störende biologische Aktivitäten vermindert.

Bei gleichzeitigem Auftreten von Uranin und Eosin in der gleichen Wasserprobe sind wegen Überlappung der fluoreszenzanalytischen Spektralkurven rechnerische oder analytische Trennverfahren nötig. Dieser Mehraufwand lässt sich vermeiden, wenn man durch eine geschickte Versuchsplanung dem gleichzeitigen Auftreten der beiden Tracer an der gleichen Probestelle vorbeugt.

Naphthionat (Naphthionsäure Natriumsalz, 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure Na-Salz) ist 1986 neu als hydrologischer Tracer eingeführt worden und hat seitdem in der hydrogeologischen Praxis eine rasche Verbreitung gefunden (WERNLI 1986). Leider werden die teilweise ungünstigen Eigenschaften des Naphthionates oft zu wenig beachtet, was dann zu unsicheren Ergebnissen führt. Naphthionat fluoresziert im Blaubereich, hier tritt je nach optischer Reinheit des Wassers ein mehr oder weniger hoher, störender analytischer Messuntergrund auf. Aus diesem Grunde besitzt Naphthionat eine schlechte Nachweissgrenze von 0.2 bis 1 mg/m³ und es müssen im Vergleich zu Uranin etwa 10 - 20 mal höhere Massen eingegeben werden. Damit sind nur noch Tracerversuche auf kurze Distanzen sinnvoll.

Für eine Distanz von 300 m wären bereits etwa 25 kg Naphthionat nötig. Ein solcher Versuch wird wegen dem in den letzten Jahren stetig gestiegenen Preis teuer. Nur bei sehr gut durchlässigen Aquiferen mit Durchlässigkeiten von mindestens 10^{-2} m/s eignet sich das Naphthionat auch für grössere Distanzen. Für Eingaben in die ungesättigte Zone über schlecht durchlässigen Aquiferen wird von Naphthionat abgeraten.

Die bisherigen Erfahrungen haben gezeigt, dass Naphthionat im Feldeinsatz möglicherweise einem chemischen Abbau unterliegt. Dies verfälscht eine normierte Tracerdurchgangskurve zwar nicht, vermindert aber die Tracerrückgewinnung. Batchversuche mit mergeligem Molassesand zeigten für Naphthionat eine fast so gute Sorptionsresistenz wie für Uranin.

Mit **Pyranin** liegen bisher wenig Felderfahrungen vor. Schüttelversuche mit Molassesand ergaben grundsätzlich gute Sorptionseigenschaften. Hingegen ist der Nachweis kleiner Pyraninkonzentrationen in Gegenwart von Uranin aufwändig. In optisch nicht reinen Wässern verschlechtert der Messuntergrund die Nachweissgrenze, was durch höhere Eingabemassen des ohnehin teuren Pyranins kompensiert werden müsste. Aus diesen Gründen hat das Pyranin in der Tracerhydrologie bisher keine grosse Bedeutung erlangt. Die maximale Fluoreszenzintensität von Pyranin wird erst bei über pH 9 erreicht. Besonders in den schwach gepufferten natürlichen Wässern schwankt die Fluoreszenzintensität stark, z.B. auch in Berner Leitungswasser (pH 7.3 bis 7.6). Für *in situ* Messungen mit einem Lichtleiterfluorimeter ist das Pyranin ungeeignet. TONI DERVEY von der Firma Naturaqua Hydrotrace setzte Pyranin und Uranin vergleichend in Deponiesickerwässern ein, wobei im Ausfluss nur Uranin auftrat.

Stoffe aus der Gruppe der **Rhodamine** werden gelegentlich immer noch für Markierungsversuche im Grundwasser verwendet. Besonders das Rhodamin B (Tetraethylrhodamin) ist jedoch wegen seinen schlechten Sorptionseigenschaften für diesen Zweck völlig ungeeignet. Eine Ausnahme bilden die offenen Wasserwege des Karstes. Beim Amidorhodamin G¹⁾ dürfen einzelne positive Anwendungsbeispiele nicht darüber hinwegtäuschen, dass auch dieser Tracer wegen seiner Sorptionsneigung nur bei gut durchlässigen Porenaquiferen für quantitative Versuche in Frage kommt. Ähnliches gilt auch für das Sulphorhodamin B (Duasynsäure Rhodamin B 01), obwohl dieser Stoff auch schon im Porengrundwasser erfolgreich eingesetzt worden ist. Im Testgebiet Wilerwald des Geographischen Institutes stellte MÄGDEFESSEL in seiner Diplomarbeit einen Retardationsfaktor von 2 gegenüber Uranin fest. Im Testgebiet Merdingen in Deutschland erhielt KÄSS (1992) einen Retardationsfaktor von 1.4. Sulphorhodamin B kann in schwebstoffarmen Gewässern für die Abflussmessung nach der Tracerverdünnungsmethode verwendet werden, falls Uranin wegen zu starker und zu langer Lichteinwirkung ungeeignet ist.

In den USA wurde speziell für die Wassermarkierung das Rhodamin WT entwickelt. Aber auch dieses Rhodamin besitzt nur mässige Sorptionseigenschaften und muss zudem als 20%ige Lösung direkt aus den USA importiert werden. Beschaffungsprobleme gibt es auch beim neuen Rhodamin WTS, das ähnliche Sorptionseigenschaften wie das Sulphorhodamin G aufweist. Für Abflussmessungen nach dem Tracerverdünnungsverfahren scheint Rhodamin WTS nach bisherigen Erkenntnissen geeignet. Grundsätzlich sollten Rhodamine nur in offenen Gerinnen (Karst, Oberflächenwässer) eingesetzt werden. Von einer Eingabe in die ungesättigte Zone wird abgeraten.

Optische Aufheller werden zur Aufhellung von Textilien und Papier verwendet, auch Waschmittel enthalten solche Aufheller. Sie werden mit UV-Licht angeregt, fluoreszieren im Blaubereich und hellen auf diese Weise andere Farben auf, zum Beispiel bei Textilien (weiss leuchtende Stoffe im UV-Licht einer Disco). Ein bekannter Vertreter dieser Stoffe ist das Tinopal, welches früher oft zur Wassermarkierung verwendet wurde. Optische Aufheller sind so beschaffen, dass sie haften. Entsprechend schlecht ist das Sorptionsverhalten. Heute setzt man in der Hydrologie an Stelle von optischen Aufhellern Naphthionat ein.

Lissamin FF, Säuregelb 7, CI 56205 (weitere Synonyme siehe KÄSS 1992, S. 42): Die Namensgebung für Lissamine und Lissamin-ähnliche Stoffe ist chaotisch. Es erstaunt deshalb nicht, dass auch heute noch gelegentlich "Lissamin" eingesetzt wird, obwohl das Produkt seit Jahren nicht mehr hergestellt wird. Aus der Literatur sind nur wenige positive Erfahrungen mit dem echten Lissamin FF bekannt, und zwar von Einsätzen im Karst und unter ähnlichen unproblematischen Bedingungen. Dieselben Vorbehalte gelten auch für *Amidoflavin* sowie *Diphenyl Brilliant Flavin 7 GFF* (Direktgelb 96). Die Fluoreszenzintensität der genannten Stoffe liegt unter 5% jener des Uranins, auch dies ist in der Praxis nachteilig. Ein weiteres Flavin ist das „Dorasin Flavin C7G“, welches bei 470 nm Extinktion und 497 nm Emission eine Fluoreszenzintensität von nur 0.7% des Uranins erreicht. Eine weitere Prüfung lohnt sich somit nicht.

¹⁾ Anderer Name: Sulphorhodamin G oder Sulforhodamin G.

Duasyn-Fluoreszenzgelb T, Acid Yellow 245: Gelber Fluoreszenzfarbstoff für Tinten, Markierstifte etc.. Ein Test mit Molassesand ergab im Vergleich zu Uranin wesentlich schlechtere Sorptionseigenschaften. Andererseits liegt die Fluoreszenzwellenlänge (473 nm) in einem Bereich, welcher noch nicht durch andere Tracer abgedeckt wird. Bei Karstversuchen wird dieser Tracer gelegentlich erfolgreich eingesetzt.

Fluoreszierende Mikro- und Nanopartikel (Mikrokügelchen, Partikeltracer)

Es handelt sich um gefärbte Driftkörper aus Polystyrol mit Durchmessern von 0.05 bis 90 µm (Firma Poly-sciences Inc. Europe, Handelsstrasse 3, D-69208 Eppelheim; oder Firma Postnova, Gewerbering 15, D - 86922 Eresing bei München). Empfohlen wird in KÄSS (1992) eine Grösse von 1 µm. Damit ist eine Filtration mit gewöhnlichen Membranfiltern möglich. Die Analyse von Proben aus einem Feldversuch erfolgt mit einem Fluoreszenzmikroskop. Das Identifizieren und Auszählen wird als ermüdend und zeitraubend beschrieben. Mit den Kügelchen kann die Ausbreitung von Bakterien simuliert werden. Am Geographischen Institut wurden fluoreszierende Kügelchen für die Untersuchung von Makroporenabflüssen in Laborsäulen und in kleinen Bodenkörpern im Feld eingesetzt. Wegen den hohen Konzentrationen liessen sich die Proben mit einem Spektralfluorimeter direkt analysieren, also ohne umständliche Mikroskopie.

Nicht mehr als Tracer verwendete Stoffe

Kaliumdichromat (nicht fluoreszierendes, giftiges Chromsalz): Visuelle Nachweisgrenze in 500 ml Messzylinder 0.5 mg/l (gelblich). Etwas besser sichtbar (bläulich), wenn sauer und mit Perhydrol versetzt.

Die visuelle Nachweisgrenze ist schlechter als jene von Lebensmittelfarbstoffen. Chromat wurde früher aber wegen des tiefen Preises trotzdem häufig verwendet. So soll früher einmal im Murgab River unterhalb des Lake Sarez in Tadschikistan (vgl. Beschreibung Titelbild) die Fließzeit gemessen worden sein, Eingabe vermutlich 100 kg (!) Kaliumdichromat. Dabei habe es ein Fischsterben gegeben. Auch in der Schweiz wurden früher Abflussmessungen mit der Tracerverdünnungsmethode mit Dichromat durchgeführt. Seit vielen Jahren dürfen aber die giftigen Chromsalze nicht mehr für Feldversuche verwendet werden.

Geruchsstoffe: Heute eher als Kuriosum betrachtet, da nur halbquantitative und trotzdem aufwändige Analyse. Beispiele: Dipenten, Geruchsschwelle ca. 100 mg/m³ (Verdünnung 1 : 10 Millionen). Isoamylacetat, Geruchsschwelle ca. 10 mg/m³ (Verdünnung 1 : 100 Millionen). Ein Geruchsstoff mit extrem tiefer Geruchsschwelle ist der Grapefruit-Aromastoff 1-p-Menthens-8-thiol: Je nach Form bis zu ca. 10⁻⁴ mg/m³, somit vergleichbar mit der Nachweisgrenze von Uranin, aber sehr viel teurer.

Neue Fluoreszenztracer

Es gab ein paar erfolgreiche Versuche zur Herstellung neuer Tracer, auch am Geographischen Institut. Aber die meisten „Neuen“ fluoreszieren in einem Spektralbereich, welcher bereits von etablierten Tracern besetzt ist. Zudem müssen heute Chemikalien nach der EU-Verordnung REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) geprüft werden. Das wäre für ein billiges Produkt, welches nur für einen Nischenmarkt geplant ist, unbezahlbar.

Empfehlungen

Karst: Uranin, Eosin, Rhodamine, Duasyn Fluoreszenzgelb T. Naphthionat und evtl. Pyranin nur für kurze Distanzen.

Porengrundwasser: Uranin, Eosin. Auf kurze Distanzen (max. 200 -300 m) Naphthionat. Für halbquantitative Versuche für kurze Distanzen in gut durchlässigen Porenaquiferen Amidorhodamin als Ergänzung.

Säulenversuche, laborähnliche Kleinstaquifere: Uranin, Eosin, Naphthionat, Kochsalz, Bromid, teilweise Nitrat und Sulfat, fluoreszierende Mikrokügelchen und Brillantblau.

Abflussmessungen in Fliessgewässern: Kochsalz, Uranin (wenn Licht nicht stört), Sulphorhodamin B (in schwefelstoffarmen Gewässern).

Für grössere Versuchsdistanzen in Porenaquiferen gibt es also nach wie vor zu wenig geeignete Tracer. Es gibt zwar noch einige weitere Stoffe, welche für hydrologische Zwecke geeignet wären, aber diese sind viel zu teuer, sind nicht für die einfache Routineanalyse geeignet oder nicht auf Toxizität geprüft.

Eigenschaften der Fluoreszenztracer

Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften

In nachstehender Tabelle sind die Eigenschaften der in der Hydrologie verwendeten Fluoreszenztracer zusammengestellt. Für den Einsatz in porösen Aquiferen ist das Sorptionsverhalten ein entscheidendes Kriterium. So wird etwa das Duasyn-Fluoreszenzgelb T wegen den schlechten Sorptionseigenschaften und wegen der schlechten Nachweisgrenze nur selten verwendet. Zur Kompensation müsste man grosse Tracermassen einsetzen, mit entsprechenden Kosten.

Name		Summenformel	Color-Index	Spektrum EX/EM ¹⁾	Fluoreszenz-intensität [%] ²⁾	Nachweis-grenze ³⁾ [ppb]	Wasser-löslichkeit ca. [g/l]	Sorptions-verhalten	Lieferant, Richtpreis ⁴⁾ (pro kg)
Na-Fluorescein, Uranin, Uranin AP (AP = Firma Applichem)	UR	C ₂₀ H ₁₀ O ₅ Na ₂	45350	490/515	100	0.0006	300	gut	Axon Lab AG, Baden-Dättwil: 1 kg 250 Fr ;
Eosin, Eosin gelblich, Basazid-Rot R 316	EO	C ₂₀ H ₆ Br ₄ O ₅ Na ₂	45380	512/537	11	0.005	300	gut	Chroma D-Münster: 1 kg 147 Euro
Sulphorhodamin B, Duasyn - Säurerhodamin B 01, Acid Red 52 Xylenolrot B, Lissamin Rhodamin B	SRB	C ₂₇ H ₃₀ O ₇ N ₂ S ₂ Na	45100	561/586	7.7	0.01	10	schlecht	Chroma D-Münster: 1 kg 240 Euro
Rhodamin B, Basazol-Rot 71 P , Brillantrosa B	RB	C ₂₈ H ₃₁ O ₃ N ₂ Cl	45170	551/576	9.6	0.005	34	sehr schlecht	Chroma D-Münster: 1 kg 140 Euro
Sulforhodamin G (extra), Amidorhodamin G, Acid red 50	SRG	C ₂₅ H ₃₀ O ₇ N ₂ S ₂ Na	45220	530/555	32	0.003	≤ 3	mässig	ORCO Organic Dyestuffs Corporation
Rhodamin WT Acid red 388	RWT	C ₂₉ H ₂₉ N ₂ O ₅ Cl Na ₂	--	558/583	10 ⁵⁾	0.005	--	mässig	www.artecolor.fr
Pyranin, 8-Hydroxy-1,3,6-pyrenetrisulfonic acid trisodium salt	PYR	C ₁₆ H ₇ O ₁₀ S ₃ Na ₃	59040	460/512	18	0.02	178	gut	BAYER Leverkusen Fr. 110.- (alter Preis)
Na-Naphthionat, Naphthionsäure Na-Salz, 1-Naphthylamin-4-sulfonsäure Na-Salz "	NA	C ₁₀ H ₈ O ₃ N S Na	--	323/418	18	0.2	240 (rein: 190)	gut	FLUKA , Buchs SG 1 kg ca. 160 Fr.
Duasyn-Fluoreszenzgelb T, Acid Yellow 245		Monoazofarbstoff (keine genaueren Angaben)	--	433/473	10	0.02	640 ⁶⁾	sehr schlecht	www.artecolor.fr
Rhodamin WTS		keine Herstellerangaben	--	555/580	7.9 ⁷⁾	0.01	> 10% keine genaueren Angaben	mässig	ursprünglich Abbey Group Philadelphia , ca. 200 Fr. pro kg Lösung, Konz. unbekannt

1) Ex = Extinktion bzw. Anregungswellenlänge, EM = Emission bzw. Fluoreszenzwellenlänge. Für die Xanthenfarbstoffe Uranin, Eosin, Rhodamine: Angabe unter Berücksichtigung des bei der Analyse üblichen Wellenlängenabstandes von 25 nm (Doppelscanningverfahren).

2) Richtwerte relativ zum Uranin, bei optimalen pH-Bedingungen. Die Werte hängen vom Fabrikat und der Analytik ab.

3) Angabe für optisch reines Quellwasser.

4) Generell sind die Preise in den letzten Jahren stark gestiegen, vergleiche Seite 4.8.

5) Vermutlich auf das (nicht also solches erhältliche) Pulver bezogen

6) Im Handel nur 64prozentige Lösung erhältlich. Fluoreszenzintensität auf diese bezogen.

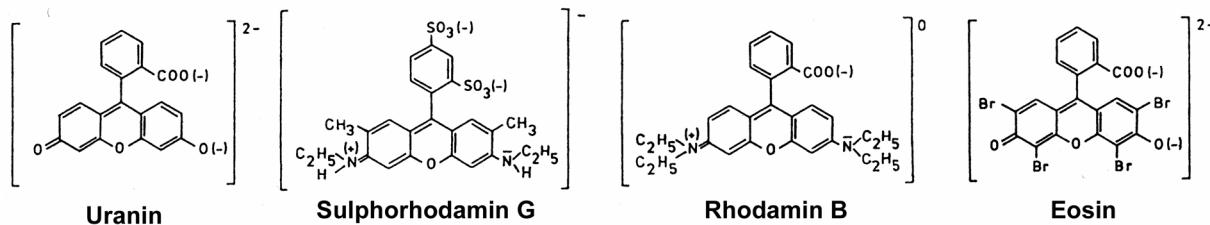
7) Gemessen mit einer Lösung von 50 ppb, hergestellt aus dem Abdampfrückstand der Originallösung. Da noch Beimengungen (Stellmittel) enthalten sind, dürfte die Fluoreszenzintensität des reinen Rhodamin WTS etwas höher liegen.

Sulphorhodamin G ist zeitweise weltweit nirgendwo erhältlich. Falls es wieder im Handel ist, sollte man deshalb rechtzeitig einen Vorrat anschaffen.

Die Preise sind sehr unterschiedlich. So kostete im Jahr 2007 1 kg Uranin AP bei AxonLab 240 Fr. inkl. Mehrwertsteuer. Eine Firma in Deutschland verlangte 267 Fr., deren Vertretung in der Schweiz 428 Fr.! Eine andere Firma erklärte, dass bei steigender Nachfrage die Preise erhöht werden und umgekehrt.

Strukturformeln und spektrale Eigenschaften

Xanthenfarbstoffe



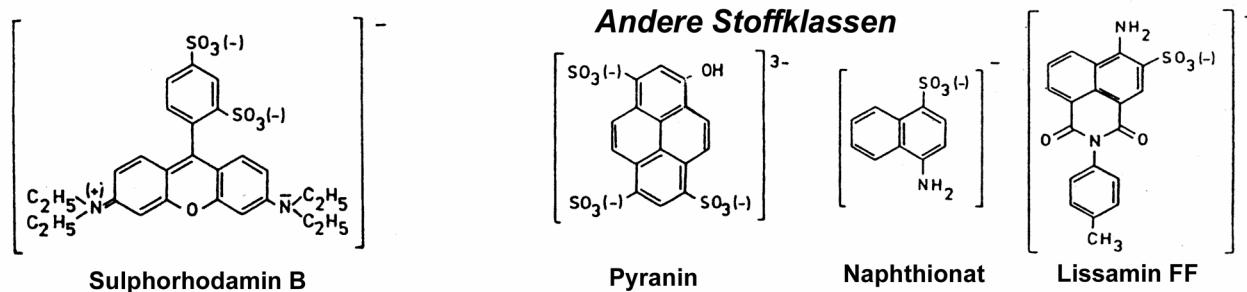
Uranin

Sulphorhodamin G

Rhodamin B

Eosin

Andere Stoffklassen



Sulphorhodamin B

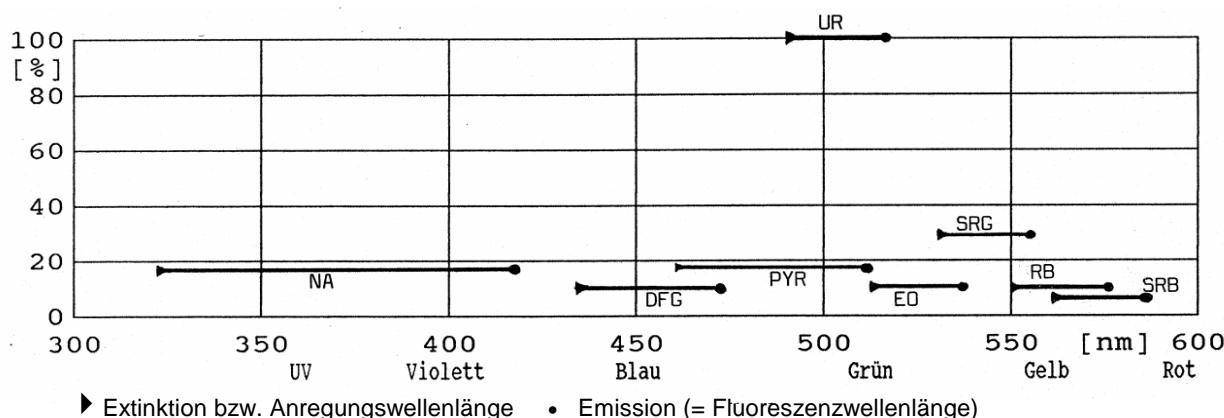
Pyranin

Naphthionat

Lissamin FF

Strukturformeln einiger Fluoreszenzfarbstoffe (aus: BEHRENS 1986, leicht geändert). Uranin bis Sulphorhodamin sind Xanthenfarbstoffe. Pyranin und Naphtionat sind andere chemische Stoffklassen.

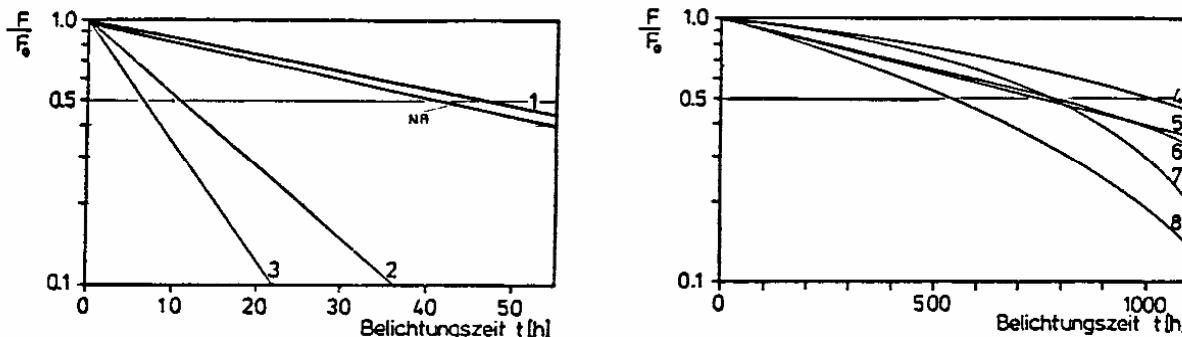
Beachte: Wenn in einem Molekül wie etwa Rhodamin B positive Ladungen vorkommen, dann kann sich das Molekül mit dieser Stelle an den negativen Oberflächen von Tonmineralien und Huminstoffen anlagern. Rhodamin B hat deshalb eine starke Sorptionsneigung. Dasselbe gilt ja auch für anorganische Kationen wie Na^+ , K^+ , Li^+ , Ba^{2+} usw.. Das in basischem Milieu anionische Uranin hingegen ist sorptionsresistent. In saurem Milieu hingegen, z.B. in Mohrwässern, liegt auch das Uranin in der kationischen Form vor und verliert damit seine guten Sorptionseigenschaften.



► Extinktion bzw. Anregungswellenlänge • Emission (= Fluoreszenzwellenlänge)

Spektralbereiche und relative Fluoreszenzintensitäten einiger Fluoreszenztracer. UR = Uranin, SRG = Sulphorhodamin G extra, RB = Rhodamin B, SRB = Sulphorhodamin B, EO = EOSIN, PYR = Pyranin, NA = Naphthionat, DFG = Duasyn Fluoreszenzgelb T (aus: WERNLI 1986)

Die Lichtempfindlichkeit der Fluoreszenztracer



Darstellung der Abnahme der Fluoreszenzintensität von Fluoreszenzfarbstofflösungen in Abhängigkeit von der Belichtungszeit. Die Startkonzentrationen betrugen 10^{-7} bis 10^{-9} g/ml (100 - 1 mg/m 3).

1 Pyranin, 2 Uranin, 3 Eosin, 4 Rhodamin WT, 5 Rhodamin FB, 6 Sulphorhodamin B, 7 Brillantsulphoflavin FF, 8 Amidorhodamin G extra (gsf-Jahresbericht 1978). NR = Naphthionat (Messung WERNLI)

Fluoreszenzfarbstoff	$\frac{T_{1/2} \text{ Farbstoff}}{T_{1/2} \text{ Uranin}}$
Eosin	0.6
Uranin	1.0
Pyranin	4.3
Amidorhodamin G extra	50
Rhodamin FB	69
Sulphorhodamin B extra	71
Brillantsulphoflavin FF	73
Rhodamin WT	93
Rhodamin WTS	186
Naphthionat	3.7

Relative Halbwertszeiten der Fluoreszenzintensität von Fluoreszenzfarbstofflösungen bei Belichtung, bezogen auf Uranin (gsf-Jahresbericht 1978, erschienen 1979). Naphthionat: Wernli 1986. Rhodamin WTS: Wernli 1994)

Die Belichtungsversuche des Forschungszentrums für Umwelt und Gesundheit, D-8042 Neuherberg (gsf) erfolgten mit einer Xenon-Hochdrucklampe. Diese Lampe besitzt im sichtbaren Bereich ein dem Tageslicht ähnliches Spektrum. Der hohe UV-Anteil des Xenonlichtes wurde gefiltert. Die Versuche von WERNLI mit Naphthionat wurden mit Tageslicht durchgeführt, Vergleichslösung war Uranin. Rhodamin WTS wurde mit 1000 Watt Fotolampen belichtet, Vergleichslösung war wiederum Uranin. Sommerliches Tageslicht hat gegenüber den Fotolampen eine höhere Intensität, auch im UV-Bereich. Die Ergebnisse sind somit relativ, im Freien ist mit kürzeren Halbwertszeiten zu rechnen. Beispiel: 10 mg/m 3 , Uranin, 27. Juni 1994, ab 13.30 Uhr, helle Sonne, zeitweise leichte Bewölkung, Globalstrahlung im Mittel 650 W/m 2 . Bereits nach 16 Minuten war die Hälfte des Uranins zerstört. Beim Einsatz in Oberflächenwässern spielt die Lichtempfindlichkeit somit eine erhebliche Rolle. Die Probleme sind aber kleiner als erwartet, da das Wasser einen Teil des Lichtes absorbiert. Die Fluoreszenzlösung durch Licht ist *nicht reversibel*. Beim Rhodamin stört das Licht nicht. Zur Lagerung von Tracerlösungen siehe Seite 5.4.

Zum Sorptionsverhalten von Tracern

Zur Grobprüfung des Sorptionsverhaltens von Tracern werden 250 ml der Tracerlösung in 100 g Substrat während 24 Stunden geschüttelt. Dadurch findet ein intensiver Kontakt zwischen Tracer und Substrat statt. Nachteilig bei dieser Standardmethode ist, dass beim Schütteln Material zerrieben werden kann und sich dadurch die Oberfläche des Substrates vergrössert. Dies kann zu höherer Sorption führen. Man darf deshalb nicht zu stark schütteln. Als Mass für die Sorption dient der Verteilungskoeffizient K_d , berechnet aus den Konzentrationen der Anfangslösung sowie der Gleichgewichtslösung, siehe unten.

Schüttelversuche mit 250 ml Tracerlösung in Molassesand (Wernli 1986)

Tracer	Anfangs-konz. [µg/l]	Restkonz. der Gleichgewichts- lösung [%]	Verteilungs- koeffizient [cm³/g]
Naphthionat	2.5	100	0
	5	96.1	0.10
	10	100	0
	50	97.7	0.06
	100	100	0
Uranin	2.5	100	0
	10	100	0
	100	100	0
Eosin	10	100	0
	100	99	0.03
Pyranin	10	99.5	0.03
	100	91.3	0.24
Sulpho- rhodamin G	1	55.9	1.97
	10	67.0	1.23
	100	73.1	0.92
Rhodamin	1	22.5	8.61
B extra	10	31	5.56
	100	34.5	4.75

Schüttelversuche mit 250 ml Tracerlösung, Substrat:
79.6% Sand, 18.1% Silt, 2.3% Ton (Mägdefessel 1990: 55)

Tracer	Anfangs-konz. [µg/l]	Restkonz. der Gleichgewichts- lösung [%]	Verteilungs- koeffizient [cm³/g]
Naphthionat	10	86.8	0.38
	100	89.6	0.28
Uranin	1	84	0.48
	10	86.3	0.40
	100	89.8	0.28
Eosin	1	28	6.4
	10	31.2	5.51
	100	36.4	4.37
Sulpho- rhodamin B	1	6	42
	10	6.4	36.6
	100	7.8	29.4
Li ⁺ (LiCl)	45	50.7	2.45
	353	74.5	0.85

$$\text{Verteilungskoeffizient } K_d = V/m \cdot (C_0 - C_1) / C_1 \text{ [cm}^3/\text{g]}$$

Je grösser K_d , desto grösser ist die Adsorption

V Lösemittelvolumen [cm³]

m Trockengewicht des Substrates

C_0 Konzentration der Anfangslösung

C_1 Restkonzentration der Gleichgewichtslösung

Die absoluten Ergebnisse von Schüttelversuchen hängen vom Substrat ab. Da Kationen speziell an den negativ geladenen Oberflächen von Tonen sorbiert werden, spielt der Tonanteil eine wichtige Rolle. Aber auch in Zweiglimmersand zeigt sich bei vielen Tracern eine deutliche Sorption. Die relative Einstufung der Sorption bleibt stets ähnlich, d.h. Rhodamin B wird in allen Substraten mehr sorbiert als Uranin. Man beachte, dass auch Flaschenwände Tracer adsorbieren können. Allgemein ist die Sorption das grösste Problem der Tracerhydrologie. *Irreversible* Sorption führt häufig zu negativen Markierversuchen und somit zu falschen Interpretationen. *Reversible* Sorption verfälscht das Versuchsergebnis und „verseucht“ das Versuchsgebiet für viele Jahre (Kapitel 8).

Säulenversuche sollten ein genaueres Abbild der Realität geben als Schüttelversuche, haben allerdings auch Nachteile:

- Bei kleinen Säulen (Länge << 1m) verfälschen kleine Inhomogenitäten in der Füllung das Ergebnis.
- Bohrkerne können selten ungestört in eine Säule transferiert werden. Oft wird in der Säule die Lagerungsdichte sogar absichtlich erhöht, um Hohlräume mit Bypassfunktion zu vermeiden. Die Säule muss dann wegen schlechterer Durchlässigkeit unter hohem Druck betrieben werden und man entfernt sich weit von den natürlichen Verhältnissen.
- In der Natur strömt das Wasser näherungsweise horizontal durch einen mehr oder weniger deutlich geschichteten Aquifer. Sogar wenn in einer Säule diese Schichtung durch sorgfältiges Einbringen des Bohrkernes erhalten werden könnte, so würde die Säule vom Probewasser dennoch senkrecht zur Schichtung durchströmt.
- Man müsste somit grosse horizontale, ungestörte Bohrkerne gewinnen, → in Lockergesteinsaquifera kaum realisierbar.

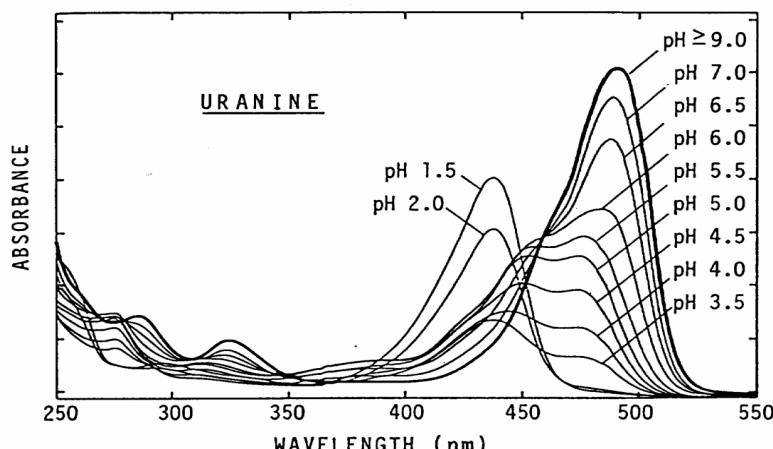
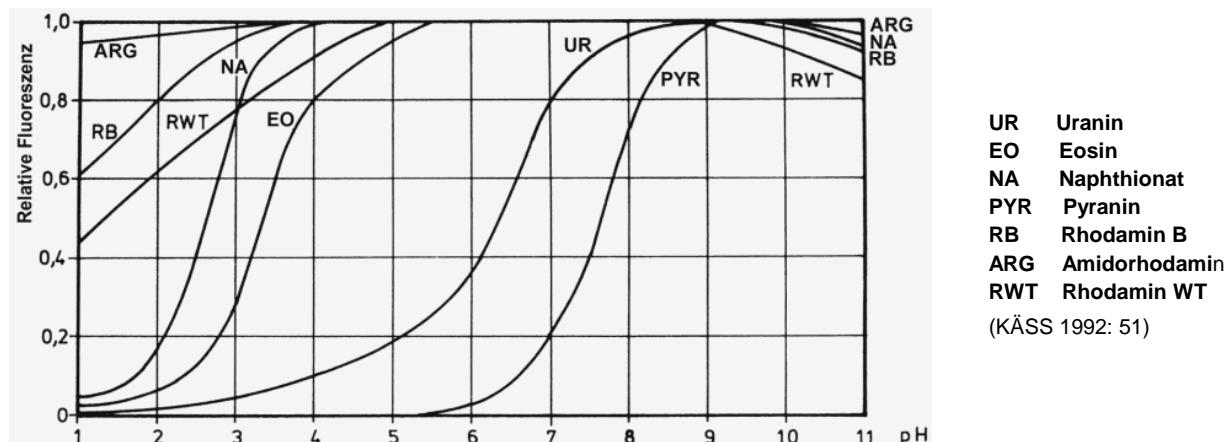
Orientierender Schnelltest: Farbstofflösung in einen Plastikbecher aus Polyethylen mit matter Oberfläche geben und ausleeren. Dann ohne Druck nachspülen. Stoffe mit schlechtem Sorptionsverhalten bleiben auf dem Plastik haften und es bleibt eine leichte Färbung zurück.

Die chemische Stabilität von Fluoreszenztracern

Fluoreszenztracer werden von Oxidationsmitteln zerstört. Man muss deshalb in einer Wasserfassung vor der Desinfektion beproben. Bei Naphthionat besteht der Verdacht eines Abbaus im Grundwasser. Naphthionat ist ein Ausgangsprodukt der Farbstoffchemie und ist relativ reaktionsfreudig. Zum Beispiel kann Naphthionat zusammen mit Sulfanilsäure für die Analyse von Nitrit verwendet werden, es entsteht ein roter Azofarbstoff. Gelegentlich wird bei Grundwasserversuchen ein Abbau von Sulphorhodamin B beobachtet. Dieser Tracer sollte bei 587 nm fluoreszieren, es tritt dann anstelle dessen eine Fluoreszenz bei 540 nm auf, dabei wird eine Dealkylierung vermutet. Methylamin baut Sulphorhodamin B innerhalb von wenigen Stunden ab, die neue Fluoreszenz tritt wiederum bei 540 nm auf. Der entstandene Farbstoff ist jetzt lichtempfindlich. Der Abbau geht weiter zu einer Fluoreszenz bei 520 nm, später verschwindet auch diese Fluoreszenz. Andererseits gibt es einen noch laufenden Tracerversuch mit einem Tracernachweis nach 25 Jahren nach der Eingabe, Eosin hat also diese lange Zeit im Untergrund überlebt (Seite 2.2 und Anhang 2).

Die Abhängigkeit der Fluoreszenz vom pH-Wert

Die Fluoreszenzintensität einiger Tracer ist vom pH-Wert abhängig. Ausgeprägt ist dies bei Uranin und Pyranin. Fluoreszenzfarbstoffe eignen sich teilweise auch als pH-Indikatoren, wie einige nicht fluoreszierende Farbstoffe auch. Der pH-Effekt ist reversibel. Lösungen von pH-empfindlichen Tracern müssen zur genauen Fluoreszenzmessung gepuffert werden. Bei Uranin in Leitungswasser mit einem stabilen pH-Wert ab 7.5 wird in der Routineanalyse oft auf die Pufferung verzichtet, sofern die Standardlösung in ähnlichem Wasser angesetzt wird. Wird mit Ammoniak auf pH 10 alkalisiert, so muss durch Zugabe von Titriplex III (andere Bezeichnung: Komplexon III) eine Ausfällung von Kalk verhindert werden, andernfalls wird die Probe trübe und die Analyse gestört. Anionische Fluoreszenztracer gehen bei tiefen pH-Werten in eine kationische Form über, dies gilt speziell für Uranin. Damit verschlechtert sich das Sorptionsverhalten, was sich bei einem Feldversuch in sauren Wässern als Minderbefund äußert. Auch das nachträgliche Alkalisieren bei der Analyse ändert daran nichts mehr. Uranin fluoresziert übrigens auch bei tiefen pH-Werten, allerdings bei tieferen Wellenlängen und viel schwächer als im alkalischen Bereich.



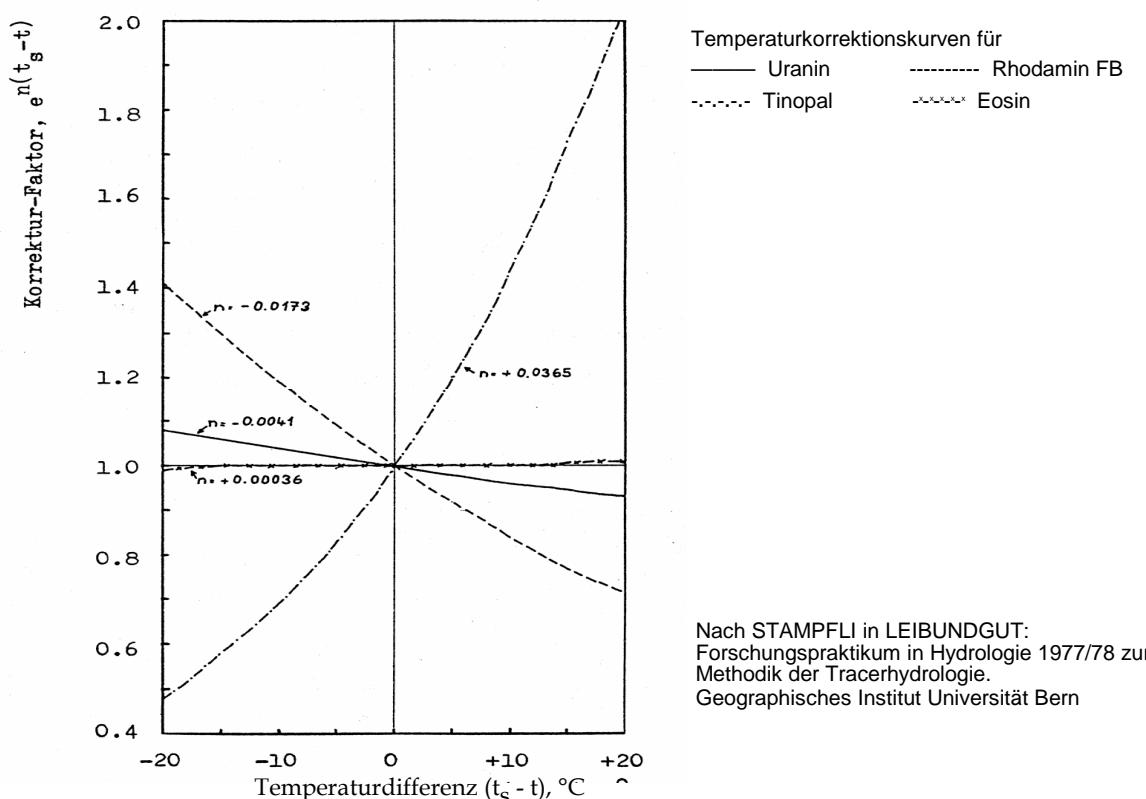
Dargestellt sind die Anregungswellenlängen und die Intensität der Lichtabsorption, also nicht die Fluoreszenz. Hohe Licht-Absorption bedeutet aber auch eine hohe Fluoreszenzintensität. Z.B. wird bei pH = 9 die maximale Absorption bei 490 - 491 nm erreicht, verbunden mit der maximalen Fluoreszenz bei 513 - 515 nm

(BEHRENS 1986: 127)

Die Abhängigkeit der Fluoreszenz von der Temperatur

Die Fluoreszenzintensität von Tracern ist von der Temperatur abhängig. Dies hat auf den Tracertransport im Wasser keine Auswirkung, bei der Analyse müssen jedoch Standardlösungen und Proben die gleiche Temperatur aufweisen, z.B. Zimmertemperatur. Bei der automatischen Direktmessung mit einem Durchflussfluorimeter im Felde muss verhindert werden, dass die Messgenauigkeit wegen zu stark schwankenden Temperaturen leidet. Man beachte etwa die ausgeprägten Temperaturunterschiede zwischen Tag und Nacht an schönen Herbsttagen. Bei der Messung von Grundwasser mit einem Lichtleiterfluorimeter ist dieses Problem kleiner, da die Sonde in das Grundwasser eingetaucht ist. Bei den meisten Grundwässern verlaufen die täglichen Temperaturschwankungen stark gedämpft. Bei Langzeitmessungen muss natürlich auch hier für genügend Kontrollen und Kalibriermessungen gesorgt werden.

Ein spezielles Problem sind Winterversuche: Gefriert das Wasser im Ansaugschlauch eines automatischen Probenehmers, so kristallisiert der Tracer aus. Der Tracer bleibt aber nicht homogen im Eis verteilt. Dies führt beim späteren Auftauen und Abfüllen zu zufälligen Konzentrationsunterschieden in den Proben. Zudem bleibt unbekannt, von welcher Zeit das Probewasser stammt. Geräte für den Winterbetrieb müssen somit isoliert werden, z.B. durch Eingraben. Die Zuleitungen müssen unterirdisch und isoliert verlegt werden. Dabei ist zu sorgen, dass im Frühjahr nach der Schneeschmelze die Probenahmegeräte nicht unter Wasser geraten. Nebenbei: Eingegrabene Probenehmer müssen gegen Mäuse geschützt werden.



$$F_S = F \cdot e^{n(t_s - t)} \quad (F_S = \text{Fluoreszenz bei Standardtemperatur } t_s, F = \text{Fluoreszenz bei Probentemperatur } t)$$

Nicht dargestellt: Sulphorhodamin G extra, n = 0.0041, d.h. sehr geringe Temperaturabhängigkeit

Zur Toxizität von Fluoreszenztracern

Bei den Fluoreszenztracern handelt es sich um organische Farbstoffe. Naphthionat ist ein Basisprodukt auch ein in der Farbchemie. Eine einfache Beurteilung der Toxizität ist nicht möglich, da innerhalb einer gleichen Stoffklasse grosse Unterschiede bestehen können. So ist etwa bei den Xanthenfarbstoffen das Uranin als unbedenklich angesehen Hingegen ist Rhodamin B gemäss Sicherheitsdatenblatt „schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Auswirkungen haben“ (EG Sicherheitsdatenblatt, 7.10.04). Gemäss Sicherheitsdatenblatt der Firma kann Rhodamin bei Ratten und Mäusen bei langfristiger Verfütterung zu Tumoren führen. Grundsätzlich ist beim Lösen von Pulvern Vorsicht nötig, vor allem muss das Einatmen des feinen Staubes (Uranin) vermieden werden. Beim körnigen, leicht feuchten Naphthionat besteht hingegen kein Risiko des Einatmens.

Für Beurteilungen für den Feldeinsatz sind die Risiken der wässerigen Lösungen massgebend. Hier sind folgende Punkte entscheidend:

1. Akute Gefährdungen: Wegen den bei fachgerechten Versuchen auftretenden tiefen Konzentrationen im Trinkwasser (bis einige Mikrogramm pro Liter, bzw. Milligramm pro Kubikmeter) bestehen keine akuten Gefährdungen.
2. Chronische Gefährdungen: Wegen den nur kurz dauernden Tracerdurchgängen entstehen keine chronischen Gefährdungen.

Treten ausnahmsweise höhere Konzentrationen im sichtbaren Bereich auf (ab ca. 20 µg/L), so muss ohnehin Ersatzwasser beschafft werden (verfärbte Wäsche beim Waschen etc.). Zudem treten hohe Konzentrationen nur während kurzer Zeit auf, etwa wenn unbekannte schnellleitende Wasserbahnen vorhanden sind. Oft ist in solchen Fällen der Tracerdurchgang schnell beendet und chronische Auswirkungen sind kein Thema.

Eine ausführliche Beurteilung nach verschiedenen Kriterien hat BRÜSCHWEILER zusammengestellt, siehe nachstehende Literatur.

Literatur

MÄGDEFESSEL, J.: Zum Fließverhalten von Tracern und Schadstoffen im Porengrundwasser
Diplomarbeit Uni Freiburg i.Br., 1990. Unveröffentlicht

WERNLI, H.R.: Naphthionat - ein neuer Fluoreszenztracer zur Wassermarkierung.
- In: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen (DGM), 1/1986, S. 16. - 19

Jahresbericht 1978 des Institutes für Hydrologie des Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit gsf, D-8042 Neuherberg (erschienen 1979)

BRÜSCHWEILER, B.: Markierstoffe im Bereich von Trinkwasserfassungen - Abklärungen zur Humantoxizität der Fluoreszenztracern. - In: Gas, Wasser, Abwasser, gwa 5/2007 (Seite 355 - 359).

Analyse von künstlichen Tracern



Für die Analyse von Fluoreszenztracern sind eine Vielzahl von sogenannten „Fluorimetern“ erhältlich. Das mit Abstand am besten geeignete Gerät ist das Fluoreszenzspektrophotometer, das Bild zeigt ein Beispiel. Für den Feldeinsatz eignet sich das Pocketfluorimeter rechts auf dem Fluoreszenzspektrophotometer. Allerdings sind die Nachweisgrenzen 20mal schlechter als beim grossen Laborgerät. Der direkte Nachweis von Salztracern im Feld erfolgt mittels Messung der elektrischen Leitfähigkeit. Dazu dient das Leitfähigkeitsmessgerät links auf dem Fluoreszenzspektrophotometer. Es ist für die Messung hoher Konzentrationen gedacht. Der Grund liegt darin, dass die Leitfähigkeit ein Summenparameter ist, welche die natürlich gelösten Salze ebenfalls einschliesst. Man benötigt deshalb hohe Salzkonzentrationen, welche sich deutlich vom natürlichen Messuntergrund abheben.

Analyse von künstlichen Tracern

Normalerweise können Tracerhydrologen in der beruflichen Praxis nicht selber analysieren. Für eine kritische Beurteilung von Analysenergebnissen ist aber die Kenntnis speziell der analytischen Tücken und Grenzen von grossem Vorteil. Falls z.B. bei einer Probenserie eine Nachweisgrenze von $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Uranin ($0.0001 \text{ mg}/\text{m}^3$) genannt wird, dann ist das Unfug - speziell wenn mit solchen Spuren noch ein schöner Tracerdurchgang gezeichnet wird.

Methodenübersicht

Tracer	Analysenmethode	
Fluoreszenzfarbstoffe		
Natrium-Fluoreszein (Uranin), Rhodamine, Eosin, Naphthionat , Pyranin, Duasyn Fluoreszenzgelb T	Labor: Fluoreszenzspektrophotometer. Feld: Filterfluorimeter, (z.B. Pocketfluorimeter), Lichtleiter-Fluorimeter	
Salze und gemessenes Ion		
Natriumchlorid: NaCl Na^+ Cl^-	Feld: Elektrische Leitfähigkeit IC, ICP, AAS mit Flamme, Flammenphotometer, ionensensitive Elektrode IC, Titration, ionensensitive Elektrode	
Kaliumbromid Br^-	IC, ionensensitive Elektrode	
Lithiumchlorid Li^+	IC, ICP, AAS, Flammenphotometer	
Borax	Photometrie	
Indium-EDTA-Komplex	Aktivierungsanalyse	
Organische Stoffe		
Difluorobenzoate	HPLC	
Nichtfluoreszierende Farbstoffe	Photometrie (halbquantitativ: visuelle Colorimetrie)	
Triftstoffe (Partikel)		
Gefärbte Lycopodiumsporen	Sammeln mit Planktonnetz, dann Zählen mit Mikroskop	
Fluoreszierende Lycopodiumsporen	Sammeln mit Planktonnetz, dann Zählen mit Fluoreszenzmikroskop	
Phagen	Vermehren auf Nährböden und Zählen der Kolonien (Flecken)	
Fluoreszierende Mikropartikel	Zählen mit Fluoreszenzmikroskop. Bei hohen Konzentrationen direkte Messung mit Fluoreszenzspektrophotometer	
IC Ionenchromatographie DC Dünnschichtchromatographie	HPLC High Performance Liquid Chromatographie AAS Atomabsorptionsspektrometrie	ICP induktiv gekoppeltes Plasmaspektrometer mit optischer Atomemission

Für fluoreszierende Farbstoffe ist die Fluoreszenzmessung (Fluorimetrie) mit Abstand die beste Methode: Tiefe Nachweisgrenzen, schnelle und reproduzierbare Analyse. Die Methode ist somit auch für grosse Probenserien geeignet. Im Labor verwendet man Fluoreszenzspektrometer. Mit Einschränkungen bei den Nachweisgrenzen sind Analysen aber auch im Feld möglich, etwa mit einfachen Filterfluorimetern (Seite 6.2). Seit 1992 sind Lichtleiter-Fluorimeter erhältlich: Die Fluoreszenzmessung erfolgt am Kopf eines Glasfiberkabels, dieses Kabel kann z.B. auch in Klüfte eingeführt werden.

DC (Dünnschichtchromatographie), HPLC (High Performance Liquid Chromatographie): DC wurde früher zur Trennung verschiedener Tracer eingesetzt, wenn sich bei der einfachen Fluoreszenzmessung die Spektren so überlagerten, dass eine optische Trennung nicht mehr möglich war. Heute wird zur Trennung von Tracern mit ähnlichen spektralen Eigenschaften (z.B. Trennung von Rhodamin B und Sulphorhodamin B) die HPLC bevorzugt. Allerdings dauert die Analyse länger als bei der direkten Fluorimetrie und die Nachweisgrenzen sind mindestens um das Zehnfache schlechter. Die Chromatographie ist nur ein Trennverfahren, nachgeschaltet ist wieder eine Fluoreszenzmessung. Da die HPLC die Analysenkosten um ein Mehrfaches erhöht, wird sie heute nur noch selten eingesetzt.

Atomabsorptionsspektrometer (AAS): Für den *Kationennachweis* von Salztracern. Bei NaCl steht allerdings das einfach zu bestimmende Anion Cl⁻ im Vordergrund, da dieses als chemisch konservatives Ion bessere Tracereigenschaften aufweist als das Kation Na⁺. Für die Spurenanalyse von Li⁺ ist die AAS unentbehrlich (die früher für Alkalimetalle verwendete Flammenphotonometrie ist in der Regel zu wenig empfindlich). Anstelle der AAS wird heute oft die ICP-Methode eingesetzt (Inductively Coupled Plasma), eine Variante der Emissionsspektroskopie. ICP-Geräte ermöglichen eine Multielementanalyse mit sehr tiefen Nachweisgrenzen, in Kombination mit einem Massenspektrometer (ICP-MS) ab einem Mikrogramm pro Kubikmeter, je nach Element. Es können aber nur kationische Elemente bestimmt werden und auch keine Verbindungen.

Die Ionenchromatographie (IC) ist für *Anionen und Kationen* geeignet, und zwar auch für Verbindungen. Am Geographischen Institut werden Anionen wie Kationen mit dem Ionenchromatographen DIONEX DX120 mit der Stufengradientenmethode bestimmt. Allgemein sind bei der Ionenchromatographie die Nachweisgrenzen von der Gesamtmineralisierung abhängig. In Wasser mit 100 bis 500 µS lassen sich Nachweisgrenzen von etwa 20 µg/l erreichen. Bei sehr schwach mineralisierten Wässern hingegen liegen die Nachweisgrenzen erheblich tiefer. Insgesamt aber ist die Ionenchromatographie nicht so empfindlich wie die ICP. Für Natrium, Kalium und Lithium reichen die Nachweisgrenzen aber aus. Der Nachweis von tiefen Cl⁻ und NO₃⁻-Konzentrationen ist nur mit der Ionenchromatographie oder elektrochemisch möglich.

Die Analyse mit ionensensitiven Elektroden (vgl. Seite 5.1) hat sich wegen schlechten Nachweisgrenzen nicht durchgesetzt (ab ca. 0.1 mg/l, je nach Ion). Eine Ausnahme bilden Laborversuche, weil hier die schlechten Nachweisgrenzen mit höheren Tracermassen kompensiert werden können. Damit kann zum Beispiel das Sickern von Bromid durch eine Bodensäule mit Bromidelektroden kontinuierlich registriert werden, ohne dass der geringe Wasserfluss durch Probenahmen gestört wird.

Übersicht Nachweisgrenzen

Salze: ab 20 mg/m³, = 0.02 mg/l (Kationen mit ICP oder AAS erheblich tiefer)

Nicht fluoreszierende Farbstoffe: ab 50 mg/m³, = 0.05 mg/l (vereinzelt ab 0.01 mg/l)

Fluoreszenzfarbstoffe: ab 0.0005 mg/m³ (Uranin in optisch reinem Wasser. Analyse mit Fluoreszenzspektrometer)

Die Nachweisgrenze für Uranin ist aussergewöhnlich tief. In den meisten praktischen Fällen (Grundwasserprobe) liegt die Nachweisgrenze bei etwa 0.001 mg/m³, das sind 1 µg/m³ oder 1 ng/L.. In einer Messkuvette von 1 ml Inhalt befindet sich in diesem Fall 1 Picogramm Uranin. Eine Messung dauert nur rund eine Minute !

Allgemeines zur Analysentechnik

Handhabung von Labormaterial

Dosieren

Grundsatz: Nicht mit dem Mund pipettieren, sondern Saughilfe verwenden: Kolbenpipetten, Peleusball (Gummi-Saugball), elektrisches Pipettiergerät.

Vollpipetten der Klasse A oder B sind Präzisionspipetten mit einer einzigen Volumenmarke. Man füllt die Pipette bis etwas über die Marke und lässt auslaufen, bis die Meniskusunterseite der Flüssigkeit genau *auf der Marke* steht. Dann lässt man die Pipette auslaufen und streift nach 15 Sekunden den Spitzenrest am Glasgefäß ab. Der noch verbleibende Rest ist im Volumen einkalibriert und soll nicht ausgeblasen werden. Bei sofortigem Ausblasen wird tendentiell etwas zu wenig dosiert. Der Fehler bleibt aber gering. Beim Nachlaufen lassen und späterem Ausblasen wird hingegen zuviel dosiert. Beim Pipettieren kleiner Volumina viskoser Flüssigkeiten (z.B. Laugen, konzentrierte Tracerlösungen) sind Fehler häufig. Man muss mehrmals abstreifen, bis nichts mehr nachläuft.

Graduierte 1 und 2 ml Pipetten der Klasse AS sind fast so genau wie Vollpipetten. Bei grösseren Volumina sind die graduierten Pipetten etwas weniger genau. Graduierte Pipetten sind praktisch für das variable Dosieren von Reagentien, z.B. Pufferlösungen oder Indikatoren. Allerdings darf man nicht mit einer graduierten 2 ml Pipette ein Volumen von z.B. nur 0.2 ml abmessen, das wäre zu wenig genau.

Beim Pipettieren von Wasserproben ist für jede neue Probe eine neue Pipette zu empfehlen. Für die Bestimmung von Spurenstoffen und organischem Material *muss* für jede Probe eine neue Pipette verwendet werden. Keinesfalls dürfen Trübungen zur nächsten Probe verschleppt werden.

Für den Feldgebrauch gibt es Plastikpipetten. In der Regel sind aber Glaspipetten besser, die Bruchgefahr ist bei den kleinen, kurzen Pipetten gering. Zum Dosieren von Proben von 50 und 100 ml für die nachfolgende Analyse im Feld genügen Plastikmesszyliner, wegen der hier nur sehr geringen Wölbung der Flüssigkeitsoberfläche (fast kein Meniskus) sind sie sehr gut ablesbar. Das Volumen soll allerdings vor dem ersten Gebrauch mit Hilfe einer Vollpipette aus Glas oder einer Waage kontrolliert werden.

Kolbenpipetten (z.B. der Firma Socorex) sind mit weniger als 1% Abweichung vom Sollwert erstaunlich genau. Voraussetzung ist, dass die Flüssigkeit Zimmertemperatur aufweist und langsam und gleichmässig angesaugt wird. Das Ansaugen von flüchtigen Stoffen oder in Wasser gelösten Gasen (Ammoniak) mit einer Kolbenpipette ist schwierig: Beim Saugen füllt sich wegen dem Unterdruck der Leerraum in der Pipettenspitze mit dem Gas und das benötigte Vakuum im Kolben baut sich ab. Folge: Es wird zu wenig angesaugt, und die Flüssigkeit tropft aus. Kolbenpipetten müssen vor Gebrauch unbedingt mit Hilfe einer Waage *kontrolliert* werden, was mit elektronischen Waagen schnell und einfach geht. Wichtig: Die Lösungen sollen *Zimmertemperatur* aufweisen, wenn die Pipette bei dieser Temperatur kalibriert worden ist. Der Kolben muss leicht und ruckfrei laufen und die Spitze muss festsitzen, sonst riskiert man eine Minderdosierung. Bei Problemen zuerst Spitze wechseln. Für das Ansetzen von Tracerlösungen sind Kolbenpipetten sehr praktisch. Allerdings muss das Kontaminationsrisiko beachtet werden: Bereits ein Nanogramm aus irgendeinem versteckten Rückstand an der Pipette führt in einer 100 ml Lösung zu einem deutlichen Fluoreszenzsignal! Solche Rückstände gibt es, wenn die Pipette nach Gebrauch abgelegt statt aufgehängt wird. Das gilt auch für Gummi-Saugbälle als Pipettierhilfen.

Messkolben: Tracerlösungen grundsätzlich in Messkolben ansetzen und nicht in Messzylinern.

Wägen: Tracerlösungen werden in der Regel durch Verdünnen einer Stammlösung (z.B. 500 mg/l) hergestellt. Beim direkten Einwägen kleiner Massen (< 200 mg) wird die Ungenauigkeit zu gross. Die Genauigkeit einer digitalen Milligramm-Waage beträgt ± 1 Digit oder etwas schlechter. Für einen Fehler unter 1% müssen also mindestens 200 mg eingewogen werden. In der Praxis setzt man 1000 mg Tracer in einem 2-Liter Kolben an, die Konzentration beträgt dann 500 mg/L.

Laborwasser

Teilentsalztes Wasser aus einer Wasseraufbereitungsanlage (am Geographischen Institut Osmostillwasser aus der Laborwasserleitung mit 8 bis 12 µS/cm) eignet sich zum Waschen und Spülen, aber normalerweise nicht zum Ansetzen von Lösungen. Für Lösungen von Fluoreszenztracern ist dieses Wasser wegen seiner optischen Reinheit mit tiefem analytischem Messuntergrund aber sehr geeignet.

Reinwasser bzw. Ionentauschwasser mit < 1.5 µS/cm ist ebenfalls geeignet, es muss aber, wie jedes Wasser, vor seiner Verwendung für Tracerlösungen auf Fluoreszenzfreiheit kontrolliert werden. Im Handel gibt es für Bügeleisen und Bleiakkus ein "destillatgleiches" Ionentauschwasser, welches dem Reinwasser entspricht.

In älteren Analysenvorschriften wird oft doppelt destilliertes Wasser („Bidest-Wasser“) verlangt. Reinstwasser oder Wasser pro analysi (MERCK) ist aber gleichwertig. Der Unterschied zwischen den beiden Wässern besteht in der Spezifikation: Beim Wasser pro analysi besteht bezüglich vieler Substanzen eine Reinheitsgarantie, beim doppelt destillierten Wasser ist nur das Herstellungsverfahren gegeben.

Reinstwasser (ultrareines Wasser, 0.054 µS) erhält man z.B. mit Anlagen der Firma Millipore („Milli-Q Wasser“). Dieses Wasser ist das reinste mögliche Wasser. Am Geographischen Institut wird es für die Ionenchromatographie benötigt. Für das Ansetzen von Fluoreszenztracerlösungen ist es entbehrlich, da es gegenüber dem billigeren teilentsalzten Wasser keinen tieferen Messuntergrund bringt.

Alle entsalzten Wässer sind ungepuffert und haben einen nicht stabilen pH-Wert < 7. Für die Fluoreszenzanalyse müssen die Lösungen deshalb *alkalisiert* werden (Seite 5.6). Auch bei weniger pH-empfindlichen Tracern empfiehlt sich ein stabiler pH-Wert.

Leitungswasser (>> 100 µS) ist für das Ansetzen von Kalibrierlösungen nicht geeignet, da mit der Zeit Kalk ausscheidet und die Lösung trübe wird.

Reinigung von Glaswaren

Glaswaren für die Traceranalytik müssen absolut sauber sein. Die Glaswaren werden vorerst normal gereinigt und aufbewahrt, unmittelbar vor Gebrauch müssen sie aber nochmals gespült werden. Geeignet ist eine Lösung aus Kali- oder Natronlauge (1 bis 5%) mit etwa gleichviel Ethanol oder Brennsprit. Man gibt etwas von dieser Lösung in das zu reinigende Glas, schwenkt und spült mit entsalztem Wasser. Dann wird mit Leitungswasser gespült und wieder mit entsalztem Wasser nachgespült. Eine maschinelle Reinigung ist ebenfalls geeignet, sofern bei der Laborabwaschmaschine ein Programm mit Nachspülung gewählt wird.

Bei Flaschen müssen Flaschenhälse, Stopfen und Verschlüsse besonders sorgfältig gereinigt werden, hier lauern Kontaminationen.

Lagerung von Tracerlösungen und Reagentien

Laborlösungen von Fluoreszenztracern in Braunglasflaschen aufbewahren, auch Lösungen mit nicht lichtempfindlichen Tracern. Längere Lichteinwirkung und Wärme begünstigt die Verkeimung und diese mindert die optische Reinheit und erhöht damit den analytischen Messuntergrund.

Wenig bekannt ist, dass auch solide Braunglasflaschen keinen jahrelangen Schutz von lichtempfindlichen Tracerlösungen gewährleisten. Deshalb sollten die Lösungen grundsätzlich in einem Schrank gelagert werden, am besten im Kühlschrank.

Für die Probenahme und anschliessenden Lagerung der Proben verwende man braune PET-Kunststoffflaschen (z.B. Verpackungsflaschen Artikel Nr. 4280 der Firma Semadeni in Ostermundigen, oder vergleichbares Produkt der Firma Anwander in Oberwil). In den glasklaren Flaschen erkennt man Trübungen oder Sedimente am besten. Für die quantitative Spurenanalytik weniger geeignet sind matte Flaschen, denn je nach Oberflächenbeschaffenheit muss man mit Sorptionen rechnen.

Wegen Kontaminationsrisiko Tracerpulver keinesfalls im gleichen Raum mit Reagentien und Proben lagern!

Kontaminationen

sind im Labor ein Dauerthema. In der Spurenanalytik sind Kontaminationen besonders problematisch, weil Konzentrationen von Spurenstoffen ohnehin oft sehr unterschiedlich sind und Plausibilitätskontrollen schwieriger sind als bei den gewohnten im Wasser gelösten chemischen Stoffen. Wenn zum Beispiel ein Leitungswasser anstelle einer elektrolytischen Leitfähigkeit um $400 \mu\text{S}$ plötzlich einmal $500 \mu\text{S}$ aufweist, so wird man misstrauisch und kann die Messung wiederholen. Wenn jedoch ein Wasser statt 0.02 mg/m^3 Uranin einen Wert von 0.04 mg/m^3 zeigt, dann fehlt eine Beurteilungsmöglichkeit. Es kommt sogar gelegentlich vor, dass die Nullprobe (vor dem Versuch) positiv ist, alle späteren Proben aber negativ. In einem solchen Fall erkennt man wenigstens die Kontamination. Kontaminationen während eines Versuches können hingegen nur selten als solche erkannt werden. Ein falsches Versuchsergebnis, etwa bei der Errichtung von Grundwasserschutzonen, hat für die Landeigentümer in der Schutzzone nachhaltig gravierende Folgen. Zudem liegen dann die Schutzonen am falschen Ort und das Wasser bleibt effektiv ungeschützt. Ein verstärktes Kontaminationsrisiko besteht bei *kleinen Probenvolumen*.

Kontaminationsrisiken und -quellen

Unsaubere Glas- und Plastikwaren	Staub, Salzkrusten (z.B. von Abwaschmitteln). Heikle Stellen sind Flaschenhälse und Ausgüsse sowie Deckel und Stopfen.
Kleine Probenvolumina	Bei der Chromatographie, AAS, ICP und weiteren modernen Analysengeräten werden nur noch Probenvolumina von weniger als 1 ml benötigt. Entsprechend klein sind Vials und Küvetten. Etwas Staub oder ein Fingerabdruck haben deshalb gravierendere Auswirkungen als bei 100 ml Proben für Titrationen.
Ablageflächen, Labortische, Pipettenschalen	Auch wenn Ablageflächen sauber gehalten werden, so bleibt dennoch ein Restrisiko bezüglich Kontaminationen. Probleme gibt es im Feld beim Fehlen geeigneter Ablagen.
Wasserhahnen, auch von Wasseraufbereitungsanlagen	Beim Spülen mit Leitungswasser, speziell mit Warmwasser, können feste und gelöste Teilchen ins Labormaterial gelangen und dort haften bleiben. Der Wasserhahn selber bildet eine stetige Verschmutzungsgefahr, zumindest in der Spurenanalytik.
Kolbenpietten und Pipettierhilfen	Hat jemand aus Versehen eine Lösung in die Kolbenpipette oder den Peleusball (Gummiball als Pipettierhilfe) hinein gesaugt, so können beim nächsten Gebrauch Spuren austreten.
Ansaugschläuche von Durchflussküvetten. Einspritzöffnungen	Nach dem Eintrocknen von Wassertropfen können Schläuche und Öffnungen harträckige Störquellen bilden.
Lagerräume	Räume, in denen pulverförmige Fluoreszenzstoffe gelagert wird oder wurde, sind völlig ungeeignet für das Lagern von Proben mit Fluoreszenztracern.

Massnahmen gegen Kontaminationen

- Hände waschen und gründlich trocknen.
- Nach dem Einwägen von Tracerpulver muss man sich gründlich dekontaminieren, bevor man wieder analytisch arbeitet.
- Flaschenhälse und Stopfen besonders gut spülen.
- Labormaterial in sauberen Schränken aufbewahren. Messkolben mit aufgesetztem Stopfen lagern und bei hohen Reinheitsanforderungen mit Plastikfolie abdecken.
- Reinstwasser und Reagentienlösungen auf Fluoreszenzfreiheit kontrollieren.
- Probeflaschen vor dem endgültigen Abfüllen mit dem Probewasser mehrmals spülen.
- Reagentien für Fluorimetrie in geschlossenen Schränken aufbewahren. Tracerpulver in einem separaten Raum lagern.

Filtrieren

Trübe Proben über Nacht stehen lassen, damit sich der Schweb absetzt. Ist der Messuntergrund immer noch zu hoch, so muss filtriert werden. Bewährt haben sich Einmal-Filter (Spritzenfilter), da damit das Verschleppen von Tracer verhindert wird. Probe mit einer 20 ml Plastikspritze aufziehen, mit möglichst wenig Schweb. Filter aufstecken und in ein Becherchen filtrieren. Nicht sterile Filter genügen und sind billiger als Sterilfilter. Man verwendet oft ein 1 µm-Glasfaserfilter (Spritzenvorrfilter, Firma SEMADENI Ostermundigen, Art. 4087). Für feinere Filtrationen ist das 0.45 µm Spritzenfilter aus Nylon geeignet (SEMA-DENI, Art. 3599). Die Nylonmembrane ist gegen verdünnte alkoholische Laugen beständig. Filter mit Porenweiten < 0.45 µm können Tracer sorbieren, nur bei alkalisierten Lösungen mit Uranin, Eosin und Naphthionat besteht dieses Risiko nicht. Bei visuell klaren Proben, welche wegen Kolloiden dennoch einen hohen Messuntergrund haben, ist filtrieren wirkungslos. Auch bei hohem Messuntergrund wegen gelösten organischen Stoffen nützt filtrieren nichts.

Alkalisieren

Uranin und Pyranin erreichen ihre maximale Fluoreszenz ab pH 9, oft wird deshalb alkaliert (Seite 4.11). Uranin- und Pyraninstandardlösungen mit entsalztem Wasser müssen zwingend alkaliert werden.

Mit Ammoniak und Titriplex

Ca. 50 g Titriplex III in eine 250 ml SCHOTT-Laborglasflasche wägen und mit etwas Reinstwasser aufschlämmen. Ca. 100 ml Ammoniaklösung zugeben. Nach dem Lösen (dauert etwas) in 100 ml Polyethylenfläschchen umfüllen. Etwas von dieser Lösung in ein 30 ml Tropffläschchen umfüllen. Pro 100 ml Tracerlösung genügen normalerweise 6 Tropfen dieser Lösung (= 0.2 ml). Damit wird das Ausfällen der Härtebildner (Calcium und Magnesium) bis zu einer Härte von rechnerisch 2.7 mmol/l (kurzzeitig bis etwa 3 mmol/l, = 30 französische Härtegrade) verhindert. Die Verdünnung der Probe durch die Tropfenzugabe ist vernachlässigbar. Man kann auch nur mit Ammoniak alkaliert, muss dann aber sofort messen. Vom Alkalisieren mit Natronlauge (NaOH) wird abgeraten. Der pH-Wert kann zu hoch werden, zudem besteht das Risiko einer beschleunigten Kalkfällung und damit Eintrübung der Probe.

Ansäuern von Proben

Liegen in der gleichen Probe Uranin und Eosin vor, so kann ein grosser Uraninpeak einen kleinen Eosinpeak völlig überdecken. Durch Ansäuern wird die Fluoreszenz des Uranins unterdrückt, so dass das Eosin nachweisbar wird.

Ansäuern mit Essigsäure zur weitgehenden Unterdrückung des Uranins

0.5 ml konzentrierte Essigsäure in 100 ml Berner Leitungswasser ergibt einen pH-Wert von ca. 3.4, je nach Wasserhärte. Die Restfluoreszenz von Uranin beträgt noch ca. 8% (Seite 4.11). Allerdings ist bei diesem pH-Wert auch das Eosinsignal etwas vermindert (Seite 4.11). Man muss also abhängig von der Probe einen Kompromiss suchen und eventuell etwas weniger Säure zugeben.

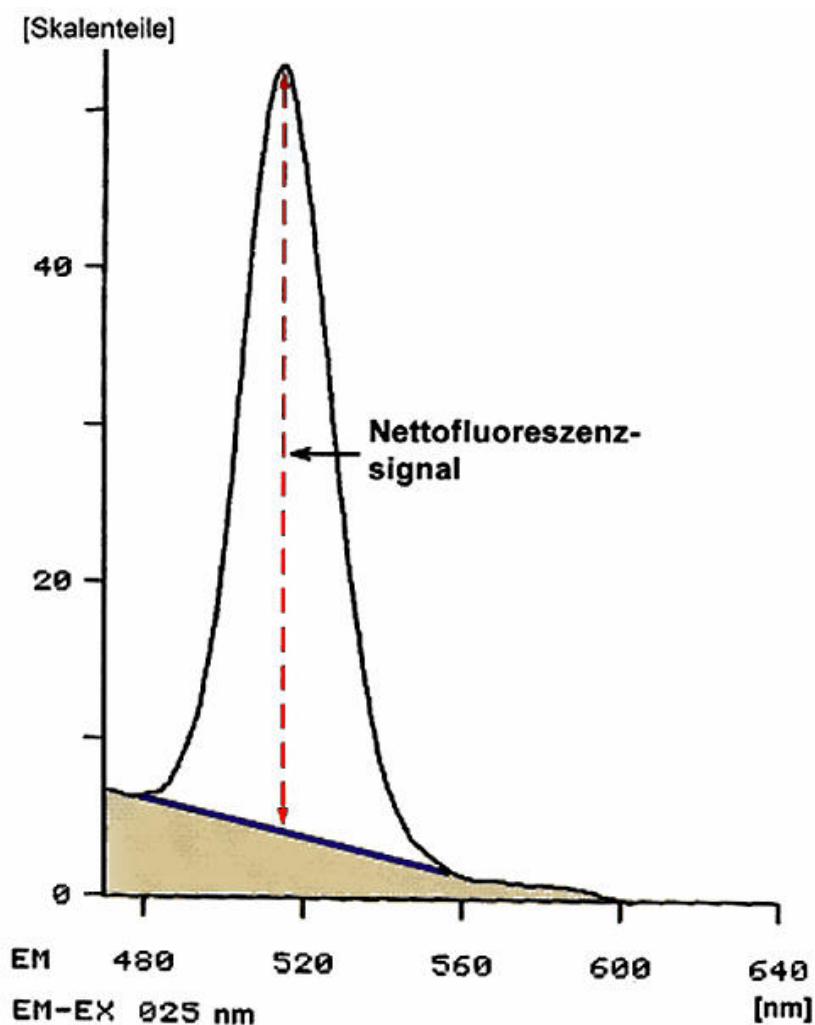
Für eine stärkere Unterdrückung des Uranin-Signals nimmt man mehr Essigsäure, damit wird aber auch die Eosin-Fluoreszenz weiter vermindert. Bei 1 ml Essigsäure pro 100 ml Probe sinkt das Eosinsignal auf 68% (pH = 2.8) und bei 2 ml Zugabe beträgt das Signal noch 60% (pH = 2.5) des ursprünglichen Signales in Leitungswasser.

Misst man Proben mit mehr als 1 Volumenprozent Reagentienzugabe, so muss die Verdünnung beim Messergebnis berücksichtigt werden. Beispiel: Bei einer Zugabe von 1 ml zu 10 ml Probe muss das Messergebnis mit $(10 + 1)/10 = 1.1$ multipliziert werden.

Kaliumhydrogenphtalat - NaOH-Puffer für pH 5 (konzentrierter Puffer = pH 4.7)

25 g Kaliumhydrogenphtalat in 400 ml Reinstwasser, + 2.8 bis 3 ml NaOH_{32%} (gegen Schluss unter pH-Kontrolle tropfenweise zugeben), bis pH = 4.7 erreicht. Auf 500 ml auffüllen. 1 ml Puffer zu 10 ml Probe ergibt in Berner Leitungswasser pH 5. Falls der Uranin-Peak immer noch hoch ist, aber der Eosin-Peak deutlich sichtbar ist, kann rechnerisch getrennt werden (Seite 6.14). Falls das nicht möglich ist, muss das Uranin mit Essigsäure wie beschrieben stärker unterdrückt werden.

Analyse von Fluoreszenztracern

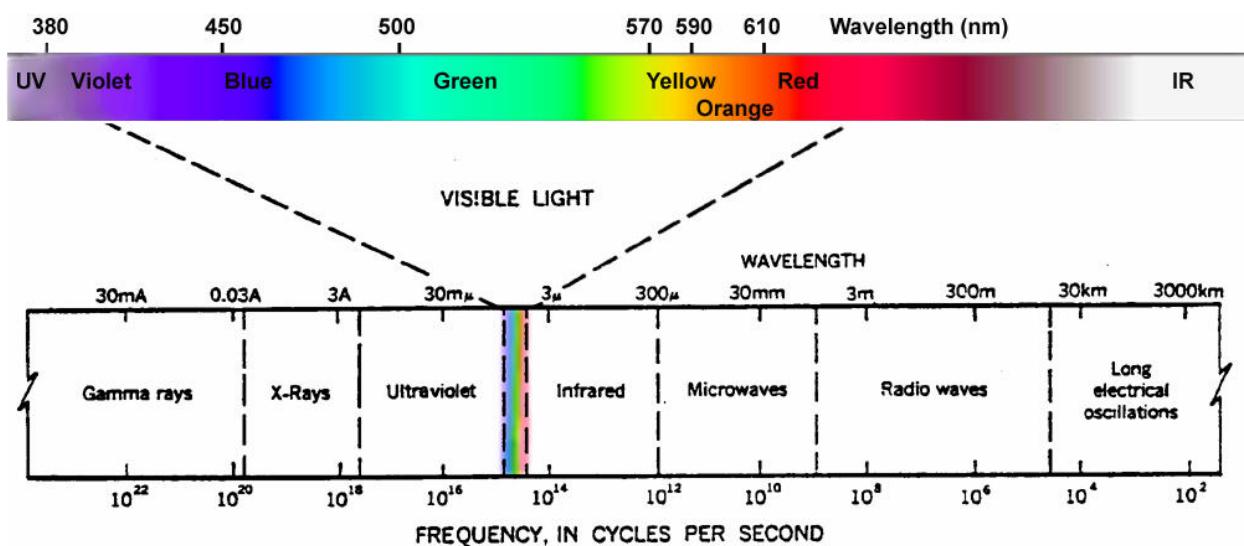


Für die Analyse von Fluoreszenztracern kommen bei kleinen Konzentrationen nur Scanning-Verfahren in Frage. Diese ermöglichen die Interpolation des Messuntergrundes. Das Bild zeigt einen Fluoreszenz-Scan (Emission, EM) von 0.05 mg/m³ Natriumfluoreszein (Uranin), aufgenommen mit der Doppel-scanningmethode. Dabei werden sowohl die Emissionswellenlänge wie auch die Anregungswellenlänge kontinuierlich verschoben. Für Natriumfluoreszein, Eosin und die Rhodamine beträgt der optimale Wellenlängenabstand zwischen Emission und Anregung (EM - EX) 25 nm.

Analyse von Fluoreszenztracern

Fluoreszenztracer werden mittels Fluoreszenzmessung bestimmt. Es handelt sich eine optische Analyse, welche den Bereich des sichtbaren und des nahen Ultravioletts (UV) umfasst. Dies ist nur ein winziger Ausschnitt aus dem gesamten Spektrum der elektromagnetischen Wellen. Zwar gibt es viele organische Stoffe, welche im UV- oder im Infrarot-Bereich fluoreszieren. Der UV-Bereich ist aber analytisch ungünstig wegen dem hohen Messuntergrund, und bei Infrarot-Fluoreszenten handelt es sich um biochemische Stoffe, welche für die Wasserfärbung nicht geeignet sind und welche nicht mit einem Fluoreszenzspektrometer gemessen werden können.

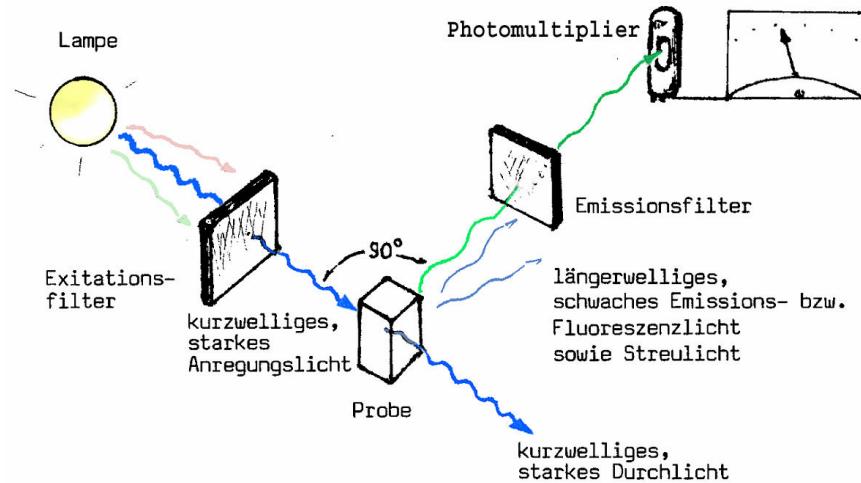
Das Spektrum der elektromagnetischen Wellen



Das Prinzip der Fluoreszenzanalyse

Werden zur Fluoreszenz fähige Stoffe mit Licht einer bestimmten Wellenlänge angeregt, so wird in der Regel die aufgenommene Energie in Form einer höheren Wellenlänge wieder abgestrahlt (STOKES-Shift). Das Fluoreszenzlicht ist somit etwas energieärmer als das Anregungslicht. Zum Beispiel kann ein bestimmter Stoff mit Blaulicht angestrahlt werden und fluoresziert dann blaugrün. Dies geschieht innerhalb von Nanosekunden nach der Anregung. Dies im Gegensatz zur Phosphoreszenz, welche ein länger anhaltendes Nachleuchten ist. Bei den im UV- oder im sichtbaren Bereich stattfindenden Leuchterscheinungen spricht man von optischer Lumineszenz, im Gegensatz etwa zur Röntgenfluoreszenz. Während Farbstoffe von Auge oder mit einem Photometer nur bis zu Konzentrationen von 5 bis 10 mg/m³ detektiert werden können, lassen sich mit der Fluoreszenzmessung bis zu weniger als 1 ng/l erreichen. Grund: Bei der *photometrischen* Messung handelt es sich um eine Absorptionsmessung. Zum Beispiel adsorbiert eine gelbe Lösung am stärksten die Komplementärfarbe Blau: Die Messung der Adsorption mit blauem Durchlicht ist somit für eine gelbe Probe am empfindlichsten. Ist hingegen die Konzentration so tief, dass die Lösung farblos erscheint, lässt sich keine Absorption mehr messen. Bei der *Fluoreszenzmessung* von fluoreszierenden Stoffen hingegen wird nicht eine Adsorption von Durchlicht, sondern *emittiertes Licht* gemessen. Bei sehr kleinen Konzentrationen ist dieses emittierte Licht von Auge nicht mehr sichtbar, kann aber mit empfindlichen Geräten noch gemessen werden (bis zum ca. 10'000fachen unter der Sichtbarkeitsgrenze). Die Nachweisgrenze wird von der Fluoreszenzintensität eines Stoffes und der analytischen Instrumentierung bestimmt, hängt aber in der Praxis auch vom störenden Streulicht des Messuntergrundes ab.

Beispiel eines einfachen Fluoreszenzmessgerätes: Das Filterfluorimeter



In der Durchlichtachse (Anregungslicht) ist das schwache Fluoreszenzlicht wegen der Stärke des Durchlichtes nicht messbar, obwohl das Fluoreszenzlicht eine höhere und somit andere Wellenlänge hat als das Durchlicht. Das Fluoreszenzlicht wird deshalb *im rechten Winkel* zur Durchlichtachse gemessen. Fluoreszenzspektrometer sind deshalb anders und aufwändiger gebaut als Photometer.

Die Messung im rechten Winkel genügt aber noch nicht für eine Trennung des starken (kurzweligen) Anregungslichtes vom schwachen (längerwelligen) Fluoreszenzlicht. Zusätzlich müssen die Wellenlängen durch Filter oder Gitter möglichst schmalbandig gehalten werden, damit zur Seite gestreutes Anregungslicht nicht stört. Beim Filterfluorimeter wird die Anregungswellenlänge mit einem Farbfilter aus dem Lampenspektrum herausgefiltert. Auf der Emissionsseite wird zwecks Erhöhung der Selektivität ebenfalls ein Filter eingesetzt. Beispiel für Uranin: Auf der Anregungsseite ein Filter mit maximalem Durchlass bei 490 nm und auf der Emissionsseite ein Filter mit maximalem Durchlass bei 515 nm (Halbwertsbreiten < 10 nm). Sehr schmalbandige Filter mit Halbwertsbreiten < 5 nm bringen keine Vorteile. Die Selektivität wird zwar erhöht, aber gleichzeitig nehmen die Lichtintensitäten ab.

Filterfluorimeter zeigen immer nur ein *Bruttosignal* als Summe von Messuntergrund und aufgesetztem Fluoreszenzsignal. Eine direkte Trennung der Signalanteile ist nicht möglich. Deshalb sind für die Tracerhydrologie Filtergeräte nur für den Feldeinsatz sinnvoll. Man kann sie mit einer Durchflusskuvette versehen und mit einem Schreiber einen Tracerversuch kontinuierlich überwachen. Neuerdings gibt es Filterfluorimeter, bei denen die Tracer mit Hilfe einer Lichtleitersonde direkt im Wasser gemessen werden können.



Das Lichtleiterfluorimeter der Schweizerischen Landeshydrologie im Einsatz in Taschkent (Usbekistan) im Sommer 2001. Damit wurden Abflussmessungen nach der Tracerverdünnungsmethode durchgeführt (Kapitel 13). Das Gerät ermöglicht die kontinuierliche Registrierung der Konzentrationen von Fluoreszenztracer. Allerdings ist die Ausrüstung ziemlich schwer, unter anderem wegen dem Bleiakkumulator (rechts im Bild). Heute gibt es auch kleinere Geräte. Die Auswahl auf dem Markt ist aber sehr klein.

Ein solches Gerät wird von der Landeshydrologie für Abflussmessungen nach dem Tracerverdünnungsverfahren eingesetzt. Die NAGRA (Nationale Gesellschaft zur Entsorgung radioaktiver Abfälle) verwendete ein Lichtleiterfluorimeter zum direkten Messen von Tracern in kleinsten Klüften. Lichtleiterfluorimeter werden gelegentlich auch für die Registrierung von schnellen Tracerdurchgängen wie etwa bei Versuchen im Karst eingesetzt.

Eine weitere Variante, welche am Geographischen Institut für Abflussmessungen nach dem Tracerverdünnungsverfahren mit Auswertung im Feld verwendet wird, ist das Aquafluor Handheldfluorimeter (Pocketfluorimeter) der Firma Turner Design (Kapitel 13). Es ist nur 19 cm lang und wird mit Batterien betrieben. Angeregt wird mit Leuchtdioden. Die Nachweisgrenzen sind an sich schlecht, aber für die bei Abflussmessungen oft hohen Konzentrationen genügt das Gerät (vgl. Seite 13.14).

Das Fluoreszenzspektrometer (Spektralfluorimeter, Lumineszenzspektrophotometer)

Selektiver und empfindlicher als Filtergeräte sind *Fluoreszenzspektrometer*. Sie besitzen anstelle von Einschubfiltern drehbare Gittermonochromatoren (Seite 6.5). Mit diesen Monochromatoren lassen sich die Wellenlängen mit einem Motor kontinuierlich verstetzen, was ein *Scanning* ermöglicht. Durch das Scannen über einen grösseren Spektralbereich erkennt man vor und nach dem Bereich der Fluoreszenzwellenlänge auch den Verlauf des Messuntergrundes.

Dies ermöglicht die Abtrennung des Messuntergrundes vom Bruttomessignal mittels Interpolation des Messuntergrundes (Seite 6.6). Besonders selektiv ist das *Doppelscanning-Verfahren*. Bei diesem werden sowohl die anregungs- wie auch die emissionsseitige Wellenlängen gleichzeitig kontinuierlich verstetzt.

Beispiel Uranin: Start des Scannings bei einer Extinktion (Anregung) EX = 435 nm und Emission (Fluoreszenzlicht) EM = 460 nm, Wellenlängenabstand somit $\Delta\lambda = 25$ nm. Das Scanning läuft unter Beibehalten dieses Abstandes bis 545 / 570 nm. Das maximale Fluoreszenzsignal tritt bei 491/516 nm auf. Der optimale Wellenlängen-abstand zwischen Extinktion und Emission (Fluoreszenz) ist stoffspezifisch. Sofern eine Probe mehrere Tracer enthält, welche für ein Scanning mit gleichem Wellenlängenabstand geeignet sind, lassen sie sich im gleichen Arbeitsgang scannen. Neben Uranin eignen sich weitere Xanthenfarbstoffe wie etwa Eosin und die Rhodamine für den Wellenlängenabstand von $\Delta\lambda = 25$ nm. Da die beiden letztgenannten Stoffe bei höheren Wellenlängen fluoreszieren als Uranin (Seite 4.7), muss für das Scanning eine höhere End-Wellenlänge eingestellt werden.

Visueller Nachweis und Sichtbarkeitsgrenzen

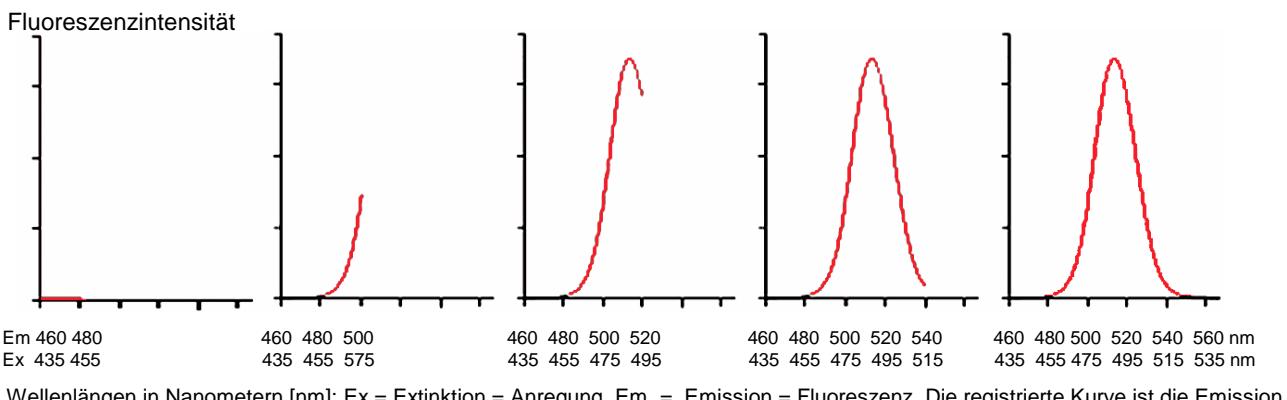
Fluoreszenzlicht kann man auch von Auge erkennen. Beispiel: In einem 500 ml Messzylinder mit 30 cm Wassersäule sieht man bei einer Uraninkonzentration von 3 mg/m^3 (3 ppb) gegen einen dunklen Hintergrund im Idealfall gerade noch einen schwachen, grünlichen Fluoreszenzschimmer. Diese visuelle Nachweisgrenze ist an sich sehr tief und ist mit Nachweisgrenzen von photometrischen Analysen vergleichbar. In der Praxis allerdings ist der visuelle Nachweis oft unsicher und die praktischen visuellen Nachweisgrenzen liegen deshalb über 10 mg/m^3 . Angesichts der Möglichkeiten heutiger Fluoreszenzanalytik ist ein rein visueller Nachweis ungenügend. Für Uranin ist die apparative Nachweisgrenze von 0.001 mg/m^3 ($= 1 \text{ ppt}$) 10'000mal tiefer als die Sichtbarkeitsgrenze und ermöglicht deshalb im Feldversuch den Einsatz geringer Tracermassen. Beim Eosin erschwert die rote Eigenfarbe das visuelle Erkennen der im Vergleich zu Uranin etwa 10mal schwächeren Fluoreszenz, die Sichtbarkeitsgrenze liegt bei etwa 50 mg/m^3 . In grossen Wasserbecken wie etwa einem weiss gekacheltes Reservoir sind bei günstigen Beleuchtungsverhältnissen tiefere Sichtbarkeitsgrenzen möglich. Dies muss bei Markierversuchen im Bereich von Wasserfassungen berücksichtigt werden.

Scanning und Doppelscanning

Gute Fluoreszenzspektrometer haben zwei Gitter-Monochromatoren, welche je das Anregungslicht und das Fluoreszenzlicht (Emissionslicht) schmalbandig aus dem gesamten Lichtspektrum selektieren (Seite 6.5). Ein Stoff fluoresziert aber nicht nur genau bei einer bestimmten Wellenlänge, sondern auch noch etwas vorher und nachher. Mittels Scannen wird nun das gesamte Spektrum abgetastet. Man kann z.B. die Fluoreszenzwellenlänge fest auf die Wellenlänge für die maximale Fluoreszenz einstellen, für Uranin sind dies 515 nm. Der Anregungsmonochromator dreht sich mittels eines Motors und schickt Licht mit steigender Wellenlänge durch die Probe. Etwa ab 30 nm vor der maximalen Anregung, für Uranin ab etwa 460 nm, steigt das Fluoreszenzsignal an. Bei 490 nm wird die Fluoreszenz maximal, gegen höhere Wellenlängen zu nimmt die Fluoreszenz wieder ab.

Man könnte nun auch die Anregungswellenlänge fest auf 490 nm einstellen und mit dem Emissionsmonochromator scannen. Am schmalbandigsten wird das Fluoreszenzsignal aber, wenn man mit beiden Monochromatoren gleichzeitig scant, diese Methode heisst *Doppelscanning*. Der einzustellende Wellenlängenabstand zwischen Emissions- und Anregungsmonochromator entspricht dabei der Differenz zwischen Fluoreszenz- und Anregungswellenlänge des zu analysierenden Stoffes. Für Uranin beträgt dieser Abstand $491 - 516 = 25$ nm. Gestartet wird das Scanning bei genügend tiefen Wellenlängen, so dass zu Beginn noch etwas Messuntergrund erfasst wird. Für Uranin stellt man zum Starten des Scannings den Emissionsmonochromator zweckmässigerweise auf 460 nm und den Anregungsmonochromator 25 nm tiefer, also auf 435 nm. Mit Druck auf die Starttaste des Fluoreszenzspektrometers beginnt das Scanning zu laufen, beim Passieren von 491 nm (Anregung) bzw. 516 nm (Emission) wird das Signal maximal, bei 545 bzw. 570 nm ist wieder der Messuntergrund erreicht und das Scanning kann gestoppt werden.

Die nachstehende Abbildung zeigt für Uranin, wie sich die Spektralkurve beim Doppelscanning entwickelt (die Höhe des Fluoreszenzsignals hängt von der Konzentration und von der einstellbaren Signalverstärkung ab). Diese Entwicklung wird auf einem Schreiber oder einem Bildschirm kontinuierlich ausgegeben.



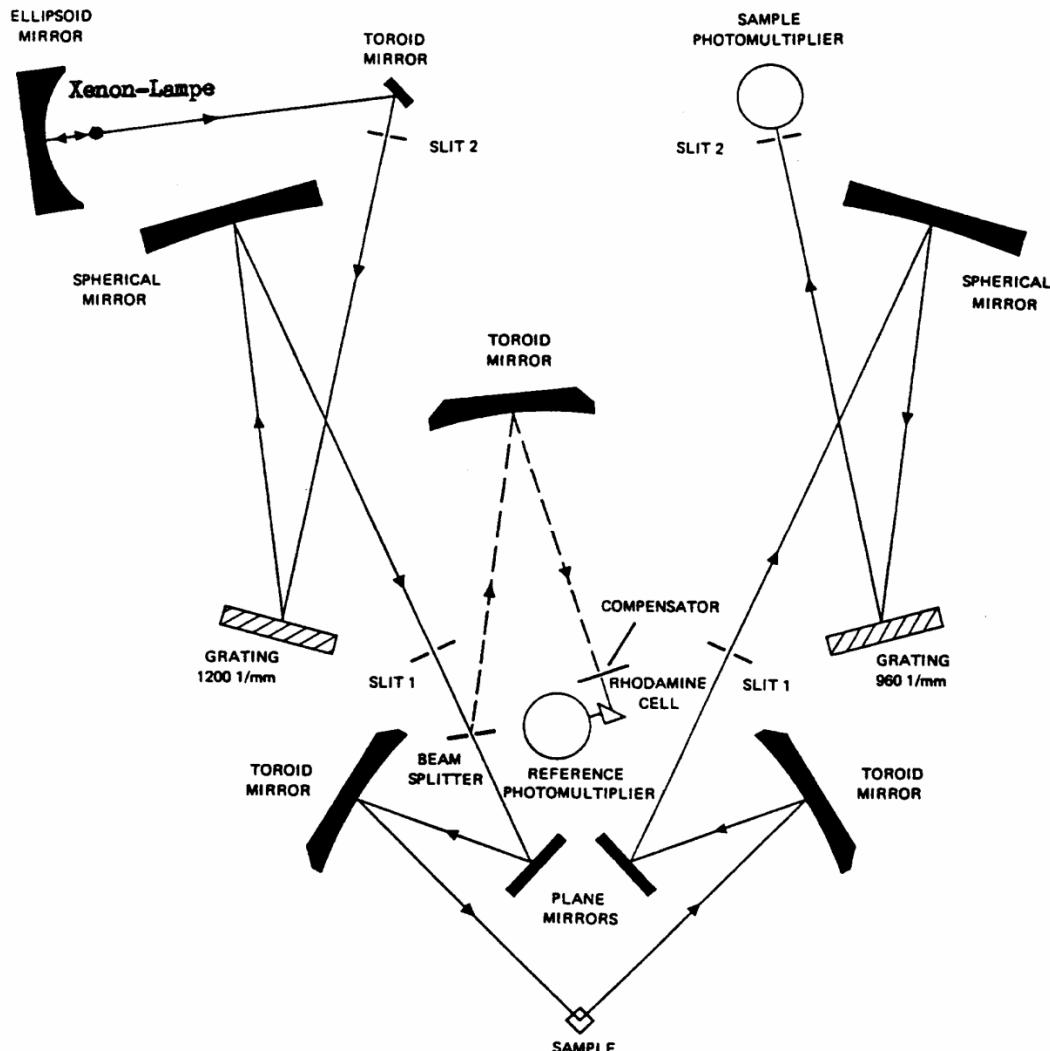
Wellenlängen in Nanometern [nm]: Ex = Extinktion = Anregung, Em = Emission = Fluoreszenz. Die registrierte Kurve ist die Emission

Auch bei Eosin und den Rhodaminen beträgt der Wellenlängenabstand zwischen Anregung und Fluoreszenz $\Delta\lambda = 25$ nm. Deshalb können mit einem *einzigem Scanningdurchgang* alle diese Stoffe bestimmt werden. Naphthionat hingegen wird bei 323 nm angeregt und fluoresziert bei 418 nm (Seite 4.7). Der optimale Wellenlängenabstand beträgt also 95 nm. Um eine vollständige Spektralkurve zu erhalten, müssen die Startwellenlängen zum Scannen tief genug sein. Für Naphthionat startet man das Doppel-scanning mit EX = 260 nm und EM = 355 nm ($\Delta\lambda = 95$ nm).

MERKE

1. Fluoreszenzmessung bei *fest eingestellten* Anregungs- und Emissionswellenlängen ergibt Summensignal von Messuntergrund und Fluoreszenz, bei kleinen Konzentrationen sind deshalb die Messwerte unzuverlässig.
2. Scanning bringt bessere Selektivität und der Messuntergrund lässt sich näherungsweise bestimmen und subtrahieren. *Doppelscanning* bringt eine noch wesentlich bessere Selektivität und ist unverzichtbar bei der Analyse von Tracerspuren.

Optisches System des Lumineszenzspektrometers PERKIN ELMER LS 5B



(Bild: PERKIN ELMER)

Das Anregungslicht stammt von einer gepulsten 8.3 Watt Xenonlampe. Diese sendet Lichtblitze mit einer Peakleistung von 1.2 kW aus. Die Selektion der Wellenlängen geschieht mit Hilfe eines drehbaren Gittermonochromators (Grating mit 1200 Linien pro Millimeter). Auch auf der Emissionsseite arbeitet ein Gittermonochromator. Beide Gitter lassen sich mit einem Motor *synchron drehen* und ermöglichen auf diese Weise ein Doppelscanning (synchron verlaufendes Scanning auf der Anregungsseite und gleichzeitig der Emissionsseite, deshalb auch Synchro-scan genannt). Ein kleiner Teil des Anregungslichtes wird auf eine eingebaute Rhodaminzelle abgezweigt. Diese liefert ein Referenzsignal, mit dem allfällige Schwankungen der Intensität des Anregungslichtes kompensiert werden. Das Gerät heisst Lumineszenzspektrometer, weil nicht nur Fluoreszenzen, sondern auch Phosphoreszenzen gemessen werden können. Der Bereich des Anregungslichtes beträgt 230 bis 780 nm und es können Lichtemissionen von 250 bis 800 nm gemessen werden.

Praktische Durchführung von Fluoreszenzanalysen

Wenn immer möglich mit dem *Doppelscanningverfahren* arbeiten (Seiten 6.4 und 6.5).

Die beiden Monochromatoren des Spektralfluorimeters auf ihre Startpositionen fahren. Uranin, Eosin und die Rhodamine werden mit einem Wellenlängenabstand von 25 nm gemessen. Wird also die Extinktion bei einer Wellenlänge von EX = 435 nm gestartet, so beträgt die Startwellenlänge für die Emission EM = 460 nm. Soll nur Eosin gemessen werden, so kann man mit 475/500 nm beginnen.

Signalverstärkung („Gain“ oder „Fix Scale“) eingeben, und zwar so, dass ein möglichst hoher Peak resultiert. Andererseits ist aber ein Overflow zu vermeiden.

Standardeinstellung für die Signaldämpfung (beim LS 5B „Response“) = 2. Standardeinstellungen der Slits für die Halbwertbreite auf der Excitationsseite wie auch auf der Emissionsseite = 10 nm. Das bedeutet, dass in einem Abstand von 10 nm über und unter der momentanen Wellenlänge die Lichtintensität noch die Hälfte beträgt.

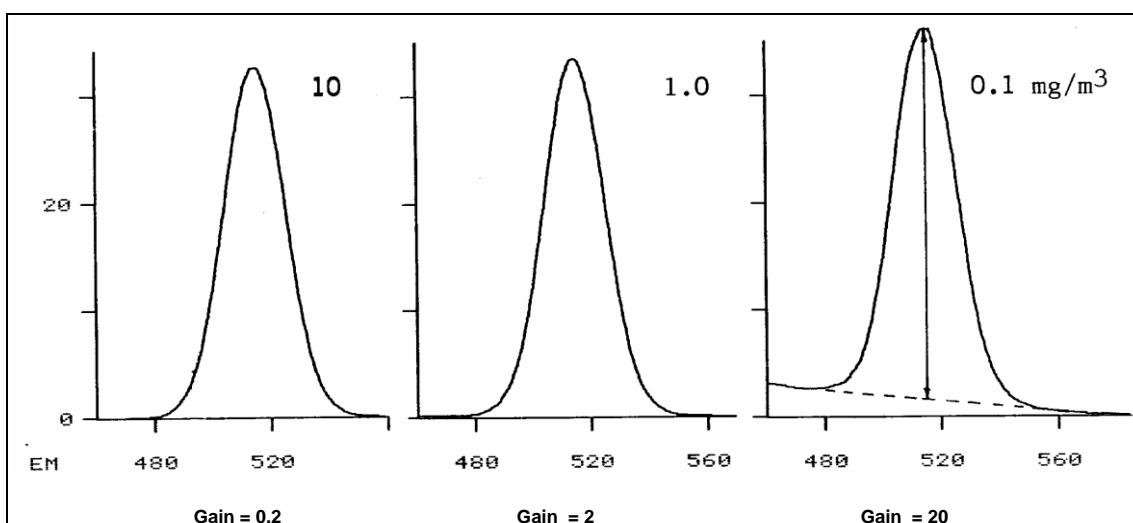
Plotter einschalten und Scanning starten. Nach Erreichen der gewünschten Endwellenlängen stoppen. Die Endwellenlängen können wie die Startwellenlängen vorprogrammiert werden.

Auswerten von Spektralkurven

1. Messuntergrund unter dem Fluoreszenzsignal *interpolieren*, in der Regel mit dem Lineal (bei hohem und unregelmässigem Messuntergrund oft nur "nach bestem Wissen und Gewissen" durchführbar).

Grössere Fehler bei dieser Interpolation entstehen nur bei sehr geringen Tracerkonzentrationen mit hohen Signalverstärkungen (Gain > 50). Falls bei einem Versuch nur kleinste Konzentrationen (Beispiel Uranin < 0.01 mg/m³) auftreten, so überwiegen jedoch die versuchsbedingten Unsicherheiten jene der Analyse ohnehin. Treten beim Versuch auch höhere Konzentrationen auf, so beeinflusst der Teil der Proben mit Konzentrationen im Bereich der Nachweisgrenze die quantitative Versuchsauswertung nicht mehr, im Bereich der Nachweisgrenze würde in Bezug auf den Gesamtversuch sogar ein Fehler von 100% nicht mehr besonders stören.

2. Von der interpolierten Linie des Messuntergrundes aus wird die Höhe des Fluoreszenzsignals gemessen, die Angabe erfolgt meistens in Zentimetern oder in relativen Skalenteilen.
3. Durch Vergleich mit einer Standardlösung die Probenkonzentration berechnen. Sofern Probe und Standardlösung nicht mit der gleichen Signalverstärkung gemessen worden sind, muss auf gleiche Signalverstärkung umgerechnet werden (Seite 6.7).



Spektralkurven von Uranin in Berner Leitungswasser (Doppelscanning mit Em - Ex = 25 nm, PERKIN ELMER LS 5B). Bei hohen Signalverstärkungen muss der Messuntergrund wie bei der rechten Spektralkurve interpoliert werden.

Heutige Fluoreszenzspektrometer werden von einem PC aus gesteuert. Vorteil: Die Spektralkurven werden gespeichert und man kann zum Vergleich verschiedene Kurven übereinander legen. Vorteil Plotter: Man kann auf dem Messstreifen viele Kurven direkt miteinander vergleichen und die Entwicklung eines Tracerdurchgangs besser verfolgen.

Beispiel für die Berechnung der Konzentrationen

Zuerst auf dem Plotterpapier Nettosignalhöhe (= Bruttosignal minus interpolierter Messuntergrund) in Zentimetern messen.

Gemessen: Standard Uranin 1 mg/m³, Gain = 5: 19.0 cm
 Probe 1, Gain = 1: 9.5 cm
 Probe 2, Gain = 20: 2.0 cm

Zweckmässigerweise wird in diesem Beispiel alles auf Gain = 20 umgerechnet. Bei Gain = 20 werden die Signale 4mal höher als bei Gain = 5 und 20mal höher als bei Gain = 1:

Standard Uranin, Gain = 5 → Gain = 20:	19.0 · 4	= 76.0 cm
Probe 1, Gain = 1 → Gain = 20:	9.5 · 20	= 190.5 cm
Probe 2, Gain = 20 → Gain = 20:	(unverändert)	= 2.0 cm

Die Konzentrationen der Proben erhält man mit einem Dreisatz:

$$\frac{\text{Konz. Standard}}{\text{Signal Standard}} \cdot \text{Signal Probe} \frac{[\text{mg}] [\text{cm}]}{[\text{m}^3] [\text{cm}]} = \text{Konz. Probe} \frac{[\text{mg}]}{[\text{m}^3]}$$

→ Probe 1: $1/76 \cdot 190 = \underline{\underline{2.5 \text{ mg/m}^3}}$
 → Probe 2: $1/76 \cdot 2.0 = \underline{\underline{0.026 \text{ mg/m}^3}}$

Genauigkeit

Grundsätzlich setzt sich die Genauigkeit einer Methode zusammen aus der Richtigkeit, der Präzision und der Robustheit. Wegen der einfachen und schnellen Messtechnik können bei der Fluoreszenzanalyse genügend viele Standardlösungen mitbestimmt werden, um die Proben unmittelbar mit den Standardlösungen vergleichen zu können. Die Richtigkeit ist somit kein Problem. Bei einer optimalen Proben vorbereitung sind es also nur die kurzzeitigen Schwankungen des Gerätes (Lampe), welche die Präzision (Wiederholpräzision, Reproduzierbarkeit) beeinflussen.

Die Reproduzierbarkeit bei einer stabilen, neu in die Kuvette eingefüllten Probe und einer intakten Anregungslampe liegt bei etwa $\pm 1\%$. Bei nicht entgasten Proben und bei nicht gepufferten pH-empfindlichen Tracern (Uranin in frischem Leitungswasser) können die Ergebnisse etwas mehr streuen. Bei lichtempfindlichen Tracern nimmt bei mehrfachem Scannen der gleichen Kuvettenfüllung die Fluoreszenz allmählich etwas ab.

Gegen das Ende der Lebensdauer der Anregungslampe nimmt die Stabilität des Spektrofluorimeters ab, insbesondere kann sich eine geringfügige Drift der Signalintensitäten einstellen, trotz interner Korrektur (Rhodamin-Referenz, Seite 6.5). Sofern man die Lampe noch nicht wechseln möchte, müssen die Kontrollen mit Hilfe von Standardlösungen intensiviert werden.

Literatur zum Thema Genauigkeit, Methodenvalidierung und Analysenfehler

GOTTWALD: Instrumentell-analytisches Praktikum. Reihe 'Die Praxis der Labor- und Produktionsberufe', Band 4b. VCH Verlag. Weinheim 1996.

GÜBITZ, HAUBOLD, STOLL: Analytisches Praktikum - Quantitative Analyse. Reihe „Die Praxis der Labor- und Produktionsberufe“. Band 2b. VCH Verlag. Weinheim 1993.

Eichkurven

Bei Fluoreszenzspektrometern mit digitaler Signalverstärkung ist die Signalhöhe proportional zur eingesetzten Verstärkung. Somit sind im Idealfall Eichkurven über mehrere Konzentrationsdekaden linear. Abweichungen ergeben sich bei:

- Sehr geringen Konzentrationen wegen nicht exakt interpolierbarem Messuntergrund
- Hohen Konzentrationen wegen Quenching-Effekten (siehe unten)
- Absorption des Fluoreszenzlichtes bei hohen Konzentrationen mit sichtbarer Färbung (Eigenabsorption, der farbige Tracer wirkt wie ein Filter)
- Trübungen

Ab Konzentrationen von etwa 20 mg/m^3 müssen die Proben verdünnt werden. Der Grund liegt im *Quenching-Effekt*. Dabei nehmen die Messsignale bei hohen Konzentrationen nur noch unterproportional zur Konzentration zu. Bei sehr hohen Konzentrationen kann das Signal sogar abnehmen, wobei hier die optische Filterwirkung der sichtbar gefärbten Probe mitwirkt. Bei Abflussmessungen nach der Tracerverdünnungsmethode muss wegen der geforderten hohen Genauigkeit bereits ab 10 mg/m^3 verdünnt werden. Beim Uranin ist die pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz zu beachten: Gestandenes Wasser hat einen höheren pH-Wert als frisches Leitungswasser. Die Stammlösungen für Uranin-Standards können in Reinwasser angesetzt werden, die zu messenden verdünnten Lösungen müssen dann aber unbedingt *alkalisiert* werden (pH 9 bis 10). Die Proben müssen auf den gleichen pH-Wert gebracht werden.

Herstellung einer Verdünnungsreihe für eine Eichkurve

Stammlösung: Mit einer Milligrammwaage 1.000 g Tracer einwägen und in 2000 ml Wasser lösen (Messkolben). Als Wasser für alle Lösungen dient Reinwasser oder Osmostilwasser (durch Umkehrosmose erzeugt, elektrolytische Leitfähigkeit $< 12 \mu\text{S}$). Wichtig ist, dass das Wasser kalkfrei ist, so dass beim Alkalisieren kein Kalk ausfallen kann, dies würde zu einer Trübung führen. Der pH-Wert dieses Wassers ist < 7 , deshalb wird mit 1 ml Ammoniak alkalisiert (pH kontrollieren, pH-Messstäbchen genügen).

Zwischenlösung: Stammlösung 1 : 1000 verdünnen (2 ml Stammlösung pro 2 Liter Wasser).

Zwischenlösung 1 : 100 verdünnen, ergibt eine Lösung von 5 mg/m^3 ($= 5 \mu\text{g/l} = 5 \text{ ppb}$). Aus dieser Lösung alle tieferen Konzentrationen ansetzen: 5, 1, 0.1, 0.02, 0.005 mg/m^3 . Für die tiefste Konzentration beträgt die Verdünnung somit 1 : 1000. Jede Lösung wird wie beschrieben alkalisiert.

Man beginne bei den Messungen stets mit der tiefsten Konzentration.

MERKE: Stets eine Liste über die Verdünnungsschritte erstellen!
Wasser und Hilfsreagentien stets auf Fluoreszenzfreiheit prüfen.

Kontaminationen bei Traceranalysen

Sorgfältiges Arbeiten mindert das Kontaminationsrisiko, verhindert es aber in der Routineanalyse nicht ganz. Es ist deshalb wichtig, dass die Ergebnisse immer mit vorherigen Ergebnissen verglichen werden. Dies gilt nicht nur für Standardlösungen, sondern auch für die Proben. Tritt zum Beispiel während eines Versuches nur eine einzige positive Probe auf, so ist das Ergebnis unsicher. Die meisten Kontaminationen ereignen sich im Felde bei der Probenahme oder im Labor beim Umgang mit Lösungen tiefster Konzentrationen. Beim Messen mit Hilfe einer Durchflüsskuvette können Kontaminationsrisiken weitgehend minimiert werden, sofern nicht Tracerreste von vorherigen Messungen im Ansaugsystem sorbiert bleiben. Nach dem Messen von sorbierenden Tracern (z.B. Rhodamine) Durchflusssystem deshalb mit alkalischer Brennspritlösung spülen! Eine heimtückische Kontaminationsquelle sind verunreinigte Kolbenpipetten, aus denen von Zeit zu Zeit aus dem Innern der Pipette fluoreszierende Stoffe in die Pipettenspitze hinunter gelangen (Seite 5.5). Beispiel: Am Institut wurde mit einer solchen Pipette fluoreszierendes Calcein für Calciumanalysen dosiert. Dies hat anschliessend bei Traceranalysen zu Kontaminationen geführt. Grundsätzlich gilt für jede Art von Messungen: Ergebnisse laufend auf Plausibilität kontrollieren.

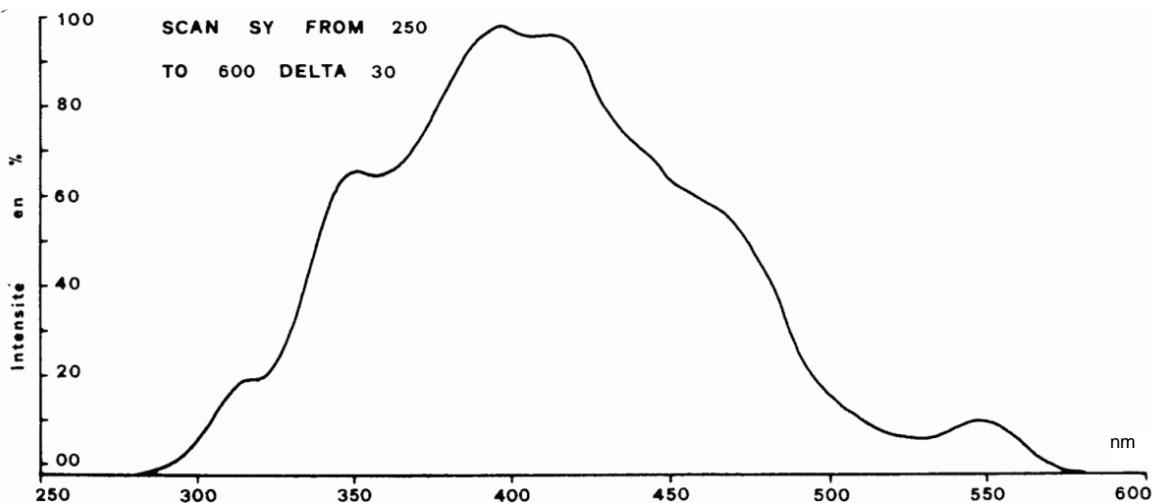
Der Messuntergrund

Licht wird im Wasser gestreut. Bei der Fluoreszenzanalyse wird Anregungslicht in die Messachse (quer zur Achse des Anregungslichtes) gestreut. Bei reinem Wasser ist der Streulichtanteil gering, bei trüben Proben aber sehr hoch. Bei hohen Messsignalverstärkungen, wie sie bei geringen Tracerkonzentrationen nötig werden, wird das Streulicht sogar bei reinem Wasser störend. Das Streulicht bewirkt also einen merkbaren Messuntergrund. Beim Perkin Elmer LS 5B tritt der Messuntergrund ab etwa einem Gain > 5 in Erscheinung. Auch Luftbläschen im Wasser erhöhen den Messuntergrund.

Gegen tiefere Wellenlängen, d.h. gegen den Blaubereich zu, wird Licht stärker gestreut. Besonders hoch ist die Streuung im UV-Bereich. Bei Tracern, welche im UV angeregt werden müssen, ist deshalb der Messuntergrund besonders hoch und die Nachweissgrenzen werden schlecht. Besonders viele natürliche Stoffe fluoreszieren im Blaubereich und erhöhen dort den Messuntergrund zusätzlich. Neben gelösten Verunreinigungen stören Kolloide wie etwa Huminstoffe besonders stark. Das Problem organischer Verunreinigungen beschränkt sich in der Regel auf Kluft- und Oberflächenwässer, speziell in Karstgebieten. Bei Grundwasser aus Porenquellen weist ein hoher Messuntergrund auf zivilisatorische Belastungen hin, dabei kann der bakteriologische Befund durchaus noch in der gesetzlichen Toleranz liegen.

Beim Naphthionat ($\text{Ex} = 323 \text{ nm}$, $\text{Em} = 418 \text{ nm}$) ist die Nachweissgrenze etwa 20mal höher als wenn die Wellenlängen über 500 nm liegen würden. Grundsätzlich sind Stoffe mit Fluoreszenzwellenlängen im Blaubereich *und* mit geringer Fluoreszenzintensität wegen zu schlechter Nachweissgrenzen nicht geeignet für hydrologische Zwecke. Nachstehender Vergleich von Naphthionat und Eosin zeigt, dass Naphthionat wegen seiner Fluoreszenz im Blaubereich trotz höherer Fluoreszenzintensität eine schlechtere Nachweissgrenze als Eosin aufweist:

	Fluoreszenzintensität [% von Uranin]	Nachweissgrenze [mg/m ³]
Eosin	11	0.005 - 0.01
Naphthionat	18	≥ 0.2

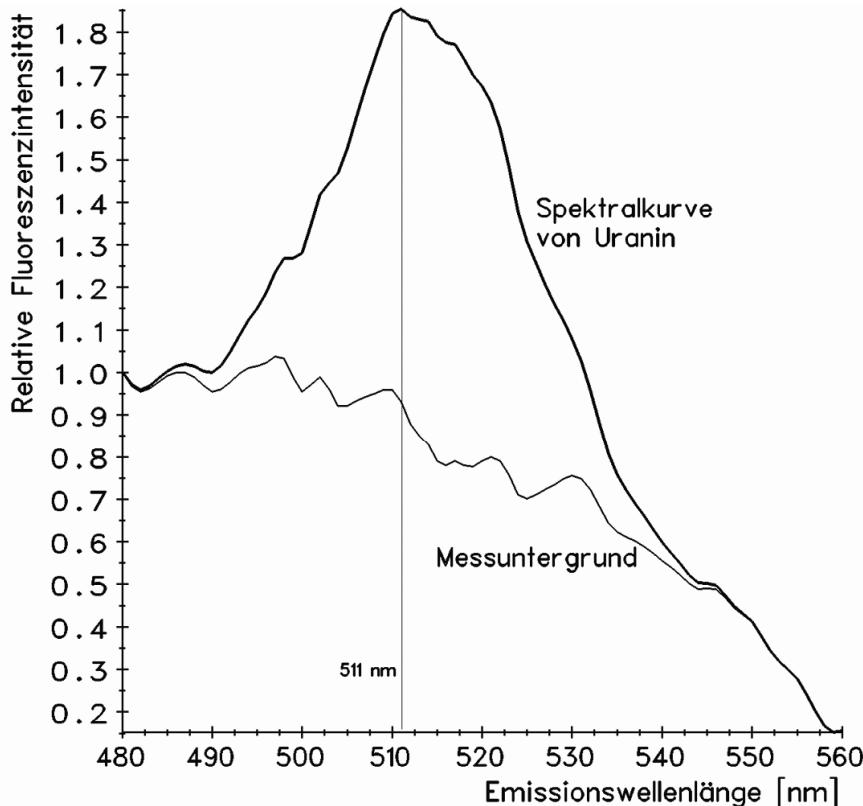


Messuntergrund infolge gelöster organischer Stoffe. Dieser Messuntergrund stört derart, dass im Blaubereich (unter 500 nm) fluoreszierende Tracer nicht mehr sicher identifiziert werden können. Bei Tracern mit hohen Fluoreszenzwellenlängen ist die Störung weniger gravierend (Messung: Mdaghri Alaloui Abdallah & Allemann Renate).

Die Fluoreszenzmessung ist ein physikalisch - optisches Verfahren, das für zuverlässige Ergebnisse eine optisch saubere Probe voraussetzt. Färbungen der Probe, auch bei zu hohen Tracerkonzentrationen im sichtbaren Bereich, wirken wie ein Filter und mindern das Fluoreszenzsignal.

Verzerrung von Spektralkurven durch den Messuntergrund

Ein hoher Messuntergrund und die Spektralkurve eines Tracers überlagern sich zu einer Summenkurve, welche die reine Kurve des Tracers verzerrt. Dabei kann das Fluoreszenzmaximum verschoben werden, was die Identifikation eines Tracers erschwert. Bei optisch nicht reinen Proben ist der Messuntergrund oft von Probe zu Probe verschieden. Ein besonders schwieriger Fall ist auf Seite 7.3 beschrieben.



Messung von Uranin in trübem Wasser (Spektralkurven mittels Doppelstrahlung aufgenommen): Das Fluoreszenzmaximum von Uranin beträgt 515 nm. Wegen dem hohen Messuntergrund bei 510 nm wird das Signalmaximum von 515 nm auf 511 nm vorverschoben. Die dem Messuntergrund aufgesetzte Spektralkurve des Uranins wird zudem asymmetrisch und unregelmäßig. Das verborgene wahre Fluoreszenzmaximum bleibt natürlich bei 515 nm.

Vermindern der Probleme durch den Messuntergrund

- Proben aufbereiten (Seite 6.11)
- Analyse mit dem Doppelstrahlungs-Verfahren (Seite 6.4)
- Streulichtfilter verwenden (nur bei Fluoreszenzwellenlängen ab etwa 450 nm sinnvoll)
- Vergleich mehrerer Messungen der gleichen Probe
- Vergleich einer Probenserie unter Einbezug der Nullproben
- Spiking (Aufstocken) der Probe mit dem vermuteten Tracer zum Feststellen, bei welcher Wellenlänge der Peak auftritt (aufwändig, aber löst das Problem). Beim Spiking wird eine Standardlösung quantitativ zur Probe gegeben.
- Spiking der Nullprobe

Identifizierung von Tracerspuren im Bereich der Nachweisgrenze

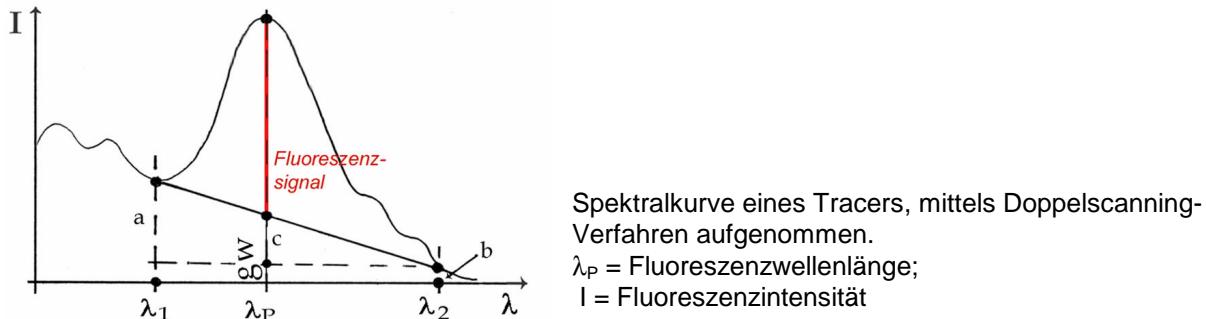
Der Messuntergrund verläuft stets mehr oder weniger unregelmässig. Zeigt eine Spektralkurve z.B. bei 515 bis 516 nm eine kleine Aufwölbung von einigen Millimetern, so bleibt vorerst unklar, ob es sich um Uranin oder um eine Schwankung des Messuntergrundes handelt. Vorgehen:

- Probe kurz schütteln und nochmals messen. Tracersignale müssen reproduzierbar sein. Handelt es sich beim Signal um eine Zufallsschwankung, so ist die Probe als „negativ“ zu beurteilen.
- Probe kurz schütteln und nochmals messen, diesmal mit grösserer Signaldämpfung. Damit kann in einzelnen Fällen der Messuntergrund geglättet werden, während das Tracersignal erhalten bleibt.
- Vergleich mit den anderen Proben eines Versuches, unter Einbezug der Nullproben. Sind die vermeintlichen Tracerpeaks statistisch auf die ganze Versuchsdauer verteilt, so handelt es sich kaum um Tracer.
- Genaue Wellenlänge des Peaks ermitteln. Messuntergrund einer Nullprobe subtrahieren. Falls der Peak jetzt an der erwarteten Stelle liegt, ist die Probe vermutlich positiv (sofern die vorherigen Tests keinen negativen Befund nahelegen).

Genaue Messungen kleinster Konzentrationen \$

Für Messungen im Bereich der Nachweisgrenze muss die Signalverstärkung am Gerät um das 100fache oder noch mehr erhöht werden. Damit verbunden sind einige Störungen wie etwa das elektronische Grundrauschen und feinste Luftbläschen. Entsprechend können Peaks von einzelnen Scans bis zu 10% differieren. Mit einer etwas aufwändigeren Analysentechnik erhält man aber dennoch gute Ergebnisse.

Man sucht das Wellenlängenpaar, an dem die Tangenten für die Grundwertinterpolation angelegt werden. Das sind die Wellenlängen, bei denen der Peak beginnt und wieder endet. Bei diesen Wellenlängen wird der Grundwert gemessen (ca. 20 Sekunden, am Fluorimeter Dämpfungsgrad RESP = 4 einstellen). Aus den Signalhöhen wird mittels einer einfachen geometrischen Beziehung die Grundwert-Signalhöhe unter dem Peak berechnet und vom Bruttosignal des Peaks abgezogen (Bild).



Gegeben: a, b, c an den Stellen λ_1 , λ_2 und λ_P (λ_{Peak}). Gesucht gw (Grundwert unter dem Fluoreszenzpeak)

$$\frac{a - b}{\lambda_2 - \lambda_1} = \frac{c}{\lambda_2 - \lambda_P} \quad \text{mit } gw = c + b: \quad gw = \frac{(a - b)(\lambda_2 - \lambda_P)}{\lambda_2 - \lambda_1} + b$$

und schliesslich: netto-Peakhöhe (Fluoreszenzsignal) = brutto-Peakhöhe - gw

Das so gemittelte Nettoresultat ist deutlich besser reproduzierbar als mit Mitteln einiger Scans. Die Erfahrung zeigt nämlich, dass manchmal drei Resultate gut übereinstimmen und bei weiteren Scans plötzlich grössere Abweichungen auftreten. Wichtig: Alle paar Proben eine Standardlösung messen. Aus unbekannten Gründen können Messgeräte eine zeitlang stabil bleiben und dann plötzlich driften.

Schwierige Befunde

Trotz guter Analysenpraxis kann es heikle Fälle geben. So zum Beispiel, falls bei einer Schutzzonenuntersuchung eine einzige Probe knapp positiv ist und alle anderen negativ. Dann wird man den Versuch als „negativ“ beurteilen müssen, denn bei der positiven Probe könnte es sich um eine Kontamination handeln.

Es fällt auf, dass unerfahrene Analytiker meistens zuviel positive Befunde produzieren. Zum Beispiel ist es schon vorgekommen, dass auf Grund der Tracerresultate das Wasser bergauf fliessen müsste.

Probenaufbereitung

Grund- und Quellwässer sind meistens klar und können ohne Vorbereitung direkt analysiert werden. Ausnahmen: Schöpferproben aus schlecht durchströmten Piezometerrohren sind oft trübe. Bei ungefassten Quellen ist durch eine provisorische Fassung dafür zu sorgen, dass klare Proben erhalten werden. Proben aus reduzierenden Grundwässern können z.B. Eisenverbindungen ausscheiden.

Karstwässer: Besonders nach Niederschlägen sind Trübungen häufig. In vielen Fällen können die Proben noch direkt analysiert werden, wobei aber mit einem erhöhten Messuntergrund zu rechnen ist.

Oberflächenwässer sind mehr oder weniger trübe. Bei sehr geringen Trübungen können die Proben noch direkt analysiert werden, bei sichtbaren Trübungen ist die Probe aufzubereiten.

Nicht filtrierbare, kolloidale und gelblich-braune Huminstoffe können nicht einwandfrei gereinigt werden. Die in der chemischen Analytik zur Entfärbung verwendete Aktivkohle würde nicht nur die störenden Huminstoffe adsorbieren, sondern auch die Tracer.

Vorgehen

Probe über Nacht stehen lassen, so dass sich die Sedimente setzen können.

Falls die Probe immer noch trübe ist: Lösung filtrieren (Seite 5.6). Filter, Geräte und Hilfsmaterial müssen absolut sauber sein. Bei Kolloiden nützt das Filtrieren nichts.

Zentrifugieren: Die Zentrifuge hat den Vorteil, dass mehrere Proben gleichzeitig behandelt werden können. Gelegentlich wird die Meinung geäussert, dass Zentrifugieren gegenüber dem Filtrieren einen Minderbefund bei der Tracerkonzentration zur Folge habe. Eigene Versuche haben diesen Vorbehalt bisher nicht bestätigt. Einer Sorption an Schwebeteilchen kann durch Alkalisieren der Probe mit Ammoniak + Titriplex vorgebeugt werden. Problematisch ist das Alkalisieren bei gröberen Huminstoffen, denn diese werden teilweise gelöst und die Probe wird gelblich bis braun.

Kolloide (z.B. Huminstoffe) fällen und die Probe anschliessend zentrifugieren. Beim *Fällen von Huminstoffen* aus stark belasteten Proben wird ein Teil des Tracers mitgefällt, so dass nur noch ein halbquantitativer Nachweis möglich ist. Die Aufbereitung von huminstoffhaltigen Proben ist schwierig und nicht immer möglich, manchmal bleibt nur noch Verdünnen als relativ beste Lösung. Dabei verschlechtert sich aber die Nachweissgrenze. Auch echte, das heisst nicht kolloidale Färbungen können oft nicht entfernt werden, ohne dass der Tracer ebenfalls angegriffen oder entfernt wird.

Die wirksamste Methode ist die chromatographische Auftrennung der Farbstoffe. Für grössere Probenserien ist diese Methode aber zu aufwändig und die Nachweis-grenze um etwa zehnfach schlechter, so dass meistens unter Inkaufnahme der gleichen Verschlechterung das zehnfache Verdünnen mit alkalisiertem Wasser effizienter ist.

Entfärbung durch Fällen von Huminstoffen

Sind in einer Probe Huminstoffe vorhanden, sichtbar an einem gelblich - bräunlichen Farbstich, so stören fluoreszenzhähnliche Peaks die Auswertung. Insbesondere wird die Nachweissgrenze verschlechtert. Im Extremfall muss die Probe entfärbt werden:

Fein pulverisiertes Soda Lime im Muffelofen auf ca. 370°C erhitzen. Nach dem Abkühlen 0.5 g zu 50 ml Tracerlösung geben und auf der Schüttelmaschine 30 Minuten schütteln. Anschliessend sofort während 20 Minuten zentrifugieren (ca. 4000 U/Minute). Auch bei visuell vollständig entfärbten Proben bleibt eine Restfluoreszenz durch nicht fällbare, niedermolekulare Huminstoffanteile. Das Fluoreszenzsignal entspricht einer Uranin-Konzentration von maximal 0.08 mg/m³. Das heisst, dieser Betrag muss von der erhaltenen Uranin-Konzentration subtrahiert werden. Damit wird die Nachweissgrenze erheblich verschlechtert. Der Aufwand der Entfärbung lohnt sich also nur bei Proben, bei denen wegen starker Färbung die Nachweissgrenze noch viel schlechter wäre.

Arbeitsvorschrift für die Desorption von sorbiertem Tracer

Diese Methode zur Probenaufbereitung eignet sich für stark schwebstoffbelastete und gefärbte Proben, bei denen der Tracer an tonigem oder siltigem Material sorbiert sein könnte. Enthält die Probe Huminstoffe, so werden durch die Desorptionsprozedur auch diese gelöst. Die Probe wird dadurch braun gefärbt und das Desorptionsverfahren allein genügt möglicherweise nicht, sondern es muss zusätzlich durch Fällen der Huminstoffe entfärbt werden (Seite 6.12). Dieser zusätzliche Aufwand lohnt sich aber nur, wenn ein Verdünnen der gefärbten Probe zu wenig nützt.

Reagentien

Ammoniaklösung mit Titriplex: In 100 ml PVC-Flasche ca. 15 g Titriplex III geben und mit etwas Reinwasser aufschäumen. Dann mit konzentrierter Ammoniaklösung (25%) auffüllen.

1. 50 ml Probe in einem Fläschchen mit 1 ml Ammoniaklösung alkalisieren (0.2 ml pro 10 ml Probe).
2. Mit einer Schüttelmaschine 3 Stunden schütteln. Dann 1 Tag sedimentieren lassen.
3. 10 ml der überstehenden Lösung in dickwandiges Reagensglas (Zentrifugenrörchen) pipettieren, möglichst ohne Schweb. 0.2 ml Ammoniaklösung zugeben und schwenken.
4. Falls Probe gefärbt: 1 ml 10-prozentige Aluminiumsulfatlösung zugeben, sofort mit Stopfen verschliessen und während etwa 2 Minuten mehrmals schütteln.
5. Proben 20 Minuten zentrifugieren, 5 ml des klaren Überstandes in anderes Reagensglas pipettieren, mit 5 ml Wasser (Iontenauschwasser oder Osmostilwasser) verdünnen und anschließend Fluoreszenz messen. Messergebnis wegen den vorangegangenen Verdünnungen mit 2.28 multiplizieren.

Ist die Probe wegen zu hohem Signal und dem damit verbundenen Quenching-Effekt (Seite 6.8) mit dem PERKIN ELMER LS 5B mit Gain 0.5 nicht mehr messbar, so muss die Probe weiter verdünnt werden.

Empfehlung: Zu Beginn der Arbeiten sollte mit der alkalisierten Probe eine Kontrollmessung durchgeführt werden. 10 ml Probe in ein Reagensglas pipettieren und mit 0.1 ml Ammoniaklösung alkalisieren, Schweb sedimentieren lassen. Ist die Probe stark gelb gefärbt, so muss die Probe vor der Analyse in der Regel mindestens 1:5 bis 1:10 verdünnt werden.

Einfachere Alternative zum Vorbeugen von Sorption in Proben mit etwas Schweb: Mit Kalilauge auf pH 10 alkalisieren. Damit kann bei Abflussmessungen mit der Tracerverdünnungsmethode auch der Sorption von Rhodaminen vorgebeugt werden.

Verdünnungsrechnungen

Sie gehören zu den Grundfertigkeiten in den Naturwissenschaften. Dennoch bereiten sie einigen Leuten Mühe. Nachstehend deshalb drei Beispiele aus der Praxis des Tracerlabors.

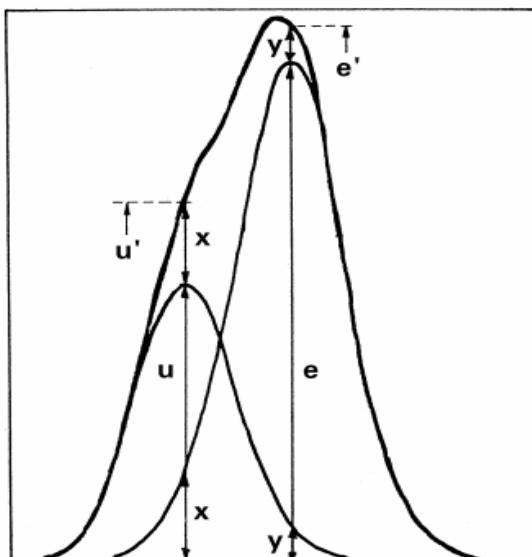
1. In einem 2.5 Liter Messkolben ist aus einer Stammlösung von 1000 mg/m^3 eine neue Lösung von 2 mg/m^3 zu verdünnen. Vorgehen: Der Verdünnungsfaktor beträgt 500. Somit muss man 5 ml in den Messkolben pipettieren und den Kolben zur Marke auffüllen.
2. Die neue Standardlösung von 2 mg/m^3 Uranin soll das gleiche Fluoreszenzsignal wie eine alte Lösung ergeben. Die Messung ergibt aber 20.2 cm statt 20 cm Signalhöhe. Man muss also etwas verdünnen. Der 2.5 L Kolben enthält aber wegen den Testmessungen keine 2.5 Liter mehr. Man füllt deshalb in einen 1 L Kolben um (bis zur Marke aufgefüllt). Wieviel Verdünnungswasser muss diesem einen Liter zudosiert werden? Die neue Lösung ist um 1% zu konzentriert, somit muss man 10 ml Wasser zugeben. In den meisten heutigen Kolben haben die 10 ml im Kolbenhals über der Marke noch Platz.
3. Es werden 1.000 g Tracer (= 1000 mg) in einem 1 Liter Kolben angesetzt. Zuerst wird auf 2 mg/L verdünnt, das sind 2 ml Stammlösung in einem neuen 1 Liter Kolben. 5 ml dieser Lösung werden in einem 2 Liter Kolben auf die Endkonzentration = 5 mg/m^3 herunter verdünnt, Verdünnung = 1 : 400.

Tipps:

- Stets Lösungsweg mit den einzelnen Verdünnungsschritten notieren!
- Man vermeide den Gebrauch von 1 ml Pipetten oder pipettiere unter Kontrolle einer Waage (Seite 5.3).

Trennen von Uranin und Eosin

1. Wenn an der *asymmetrischen Form* der Spektralkurve erkennbar ist, dass die Probe beide Tracer enthalten könnte: Rechnerische Trennung zum Beispiel mit dem PC-Programm UREO (exe).
Grundlage:



Mit Hilfe von Standardlösungen sind zu bestimmen: u , x und e , y

$$a = u/y; \quad b = e/x; \quad u' = u + x; \quad e' = e + y$$

u' und e' : Gemessene Summensignale bei den Wellenlängen von Uranin sowie Eosin einer beliebigen Probe

$$u' = u + e/b = u + (e'-y)/b; \text{ mit } u = a \cdot y: bu' = ayb + e'-y; \rightarrow y = (e'-bu')/(1-ab)$$

$$x = e/b = (e' - y)/b = e' - (e'-bu') \cdot (1-ab)/b; \rightarrow x = (e' - ae')/(1-ab)$$

a und b werden mit Hilfe der Messwerte von Standardlösungen bestimmt, u' und e' sind die bei den Proben gemessenen überhöhten Werte. Die korrigierten Fluoreszenzwerte betragen $u = u' - x$ und $e = e' - y$, oder:

$$u = \frac{ab \cdot u' - a \cdot e'}{ab - 1} \quad e = \frac{ab \cdot e' - b \cdot u'}{ab - 1}$$

2. Wenn nur Uranin erkennbar, aber *Verdacht auf zusätzliches Eosin*: Durch Ansäuern der Probe wird die Uranin-Fluoreszenz unterdrückt und das Eosin wird der Messung zugänglich. Bei $pH >> 5$ wird das Uranin vollständig unterdrückt. Allerdings wird dabei das Eosinsignal ebenfalls vermindert. Deshalb mit Kaliumhydrogenphtalat-NaOH-Puffer (1 ml pro 10 ml Probe) nur auf $pH 5 - 5.5$ puffern. (Seite 5.6) Dabei bleibt beim Uranin zwar eine Restfluoreszenz, die Eosinfluoreszenz bleibt aber noch unverändert. Wegen der Restfluoreszenz des Uranins wird anschliessend noch rechnerisch getrennt.

Eosin-Schnelltest: 100 ml Probe mit 0.5 ml Essigsäure_{50%} versetzen: Uranin wird weitgehend unterdrückt. Bei sehr hohen Uraninkonzentrationen weiter ansäuern (vgl. Seite 5.6).

3. Wenn nur Eosin erkennbar, aber *Verdacht auf zusätzliches Uranin*: Proben mit Kaliumhydrogenphtalat-Puffer (2 ml/20 ml Probe) auf $pH 4.3$ puffern, dann belichten. Eosinfluoreszenz wird irreversibel zerstört, Uranin bleibt weitgehend erhalten. Die verschlossenen Reagensgläser ein paar Stunden ans Sonnenlicht stellen. Zur Kontrolle einer allfälligen Verminderung der Uraninfluoreszenz in gleicher Weise vorbereitete Uranin-Standardlösung mitbelichten. Vor dem Messen mit 0.2 ml Ammoniak-Tritriplex-Lösung wieder alkalisieren. Uranin-Standardlösung ebenfalls alkalisieren.

Für eine Belichtung unter stets gleichen Bedingungen ist ein Belichtungsgerät dem Sonnenlicht vorzuziehen. Bewährt haben sich zwei 500 Watt Fotolampen. Die Reagensgläser mit den auf $pH 4.3$ gepufferten Probewässern drehen sich auf einem Drehsteller (mit Solarzelle betrieben) vor den Lampen. Die Proben werden mit zwei Ventillatoren gekühlt, um eine Erwärmung und Verdunstung zu vermeiden. Ergebnis: Nach 40 Minuten hat die Eosinfluoreszenz auf weniger als 2% abgenommen. Bei sehr hohen Eosinkonzentrationen mit starker Färbung des Wassers kann auch mit Tageslicht eine lange Belichtung nötig werden. Deshalb Gefäß mit möglichst kleiner Schichtdicke verwenden.

Das Belichten von Proben bedeutet bei grossen Probenserien einen erheblichen Mehraufwand. Wegen der höheren Fluoreszenzintensität des Uranins kommen Proben mit einer starken Dominanz des Eosinsignals aber selten vor. Meistens überwiegt das Uraninsignal, welches wie beschrieben durch einfaches Ansäuern unterdrückt wird, und die Belichtungsprozedur wird unnötig.

Übungen zur Analyse von Fluoreszenztracern

1. Beobachten des Scannings mit dem Fluoreszenzspektrometer:

Halten Sie ein weisses Blatt Papier in den Kuvettenschacht und beobachten Sie auf der Exitationsseite (= Anregungsseite) das einfallende Anregungslicht. Dann Exitationswellenlänge manuell langsam verschieben. Beobachten Sie das ganze Spektrum (ca. 300 bis 700 nm). Achtung: Mit optischen Aufhellern behandelte Papiere leuchten beim Bestrahlen mit UV-Licht. Man sieht somit nicht das UV-Licht (das ist nicht möglich), sondern die Fluoreszenz des Aufhellers.

2. Demonstration: Messen und Auswerten einer Probe.

3. Versuch zur tiefen Nachweisgrenze von Uranin und den Kontaminationsrisiken

Eine Flasche enthält 1 g/l Uranin, stellvertretend für irgendeine gelöste Substanz.

- Wie oft muss die Flasche gespült werden, bis sie sauber (fluoreszenzfrei) ist ?
Sauber bedeutet in diesem Fall „nicht nachweisbar“, also $<0.001 \text{ mg/m}^3$ ($0.001 \mu\text{g/l} = 10 \text{ ppt}$, Verdünnung = 10^{-12})
- Wie stark wird die Lösung bei jedem Spülen ungefähr verdünnt ?

Alltag: Der Versuch gibt einen Hinweis, wie oft eine Pfanne gespült werden müsste, bis sie frei von Spülmittelresten ist.

4. Herstellen von Uranin-Standardlösungen:

Verdünnen Sie aus einer Stammlösung mit $C = 1000 \text{ mg/m}^3$ zwei Standardlösungen zu je 100 ml: $C = 5 \text{ mg/m}^3$ sowie $C = 0.1 \text{ mg/m}^3$
(Material: Stammlösung, Pipetten (welche ?), 100 ml Messkolben mit Stopfen, entsalztes Wasser oder Reinwasser zum Verdünnen. Ist eine Pufferung nötig?

Bei Verdünnungsreihen stets Liste mit den einzelnen Verdünnungsschritten erstellen !

5. Messen der Standardlösungen von Aufgabe 4

- Doppelscanning von 435/460 nm bis 555/580 nm (Gelbfilter als UV-Sperre eingesetzt)
- Bestimmen des Netto-Fluoreszenzsignales durch Interpolation des Messuntergrundes

6. Bestimmen der Uranin-Konzentration einer Probe durch Vergleich mit einer Standardlösung mit 5 mg/m^3 Uranin

Vorgehen siehe Seite 6.7

7. Messen einer Standardlösung Naphthionat 1 mg/m^3 sowie von Leitungswasser:

- Doppelscanning von 267/360 nm bis 427/520 nm (Gelbfilter als UV-Sperre entfernt)
- Bestimmen des Netto-Fluoreszenzsignales durch Interpolation des Messuntergrundes
- Vergleichen Sie die Spektralkurve der Naphthionatlösung mit jener des Leitungswassers

8. Trennen eines Gemisches aus 0.5 mg/m^3 Uranin und 2.5 mg/m^3 Eosin (Seite 6.13)

- Durch Unterdrücken der Uranin-Fluoreszenz mittels saurem Puffer
- Rechnerisch durch Ausmessen der Spektralkurven

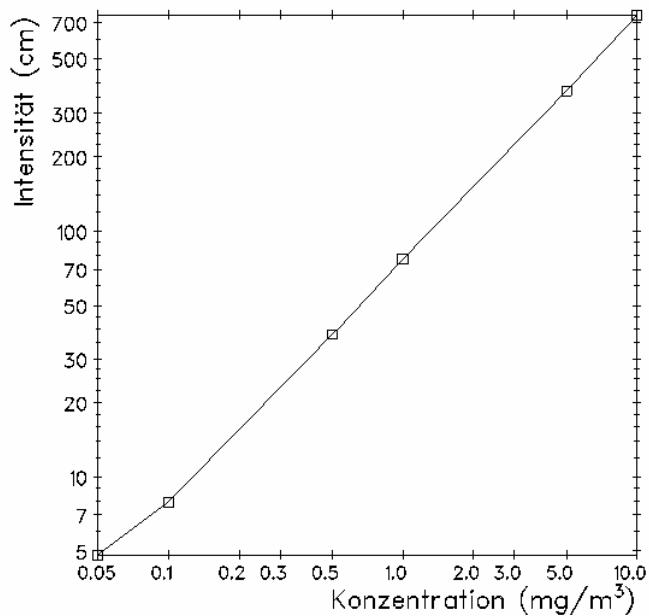
9. Arbeiten mit dem Pocketfluorimeter

- Kalibrieren Sie das Gerät mit einer Nulllösung sowie einer Standardlösung von 10 mg/m^3
- Messen Sie Standardlösungen von 0.5, 1, 2, 5 und 10 mg/m^3

Beispiel zu den Übungen: Uranin-Standardlösungen in Leitungswasser

Konzentrationen 0.05 bis 10 mg/m³, gemessen mit dem Perkin Elmer LS5B, 16.04.99

Konzentration (mg/m ³)	Signalverstärkung (Fix Scl, \equiv Gain)	Nettosignal (cm)	Nettosignal, umgerechnet auf Gain x 50 (cm)
0.05	x 50	4.8	4.8
0.10	x 50	7.9	7.9
0.50	x 10	7.6	38.0
1.00	x 10	15.2	76.0
5.00	x 1	7.4	370.0
10.00	x 1	15.0	750.0



(Skalierung doppelt logarithmisch)

Grundsätzlich ist bei logarithmischen Skalierungen zu beachten, dass kleine Abweichungen von der Idealkurve visuell nicht auffallen. Für die Kontrolle der Messgüte ist somit die Resultattabelle geeigneter als das Diagramm. Obige Tabelle zeigt, dass auch bei sorgfältigem Arbeiten die Konzentration der Kalibrierlösung nicht mehr als eine Zehnerpotenz von der Konzentration der Probe entfernt sein sollte.

Aktivkohlesonden als Hilfsmittel zum Beproben von Fluoreszenztracern



Aktivkohlesonden sorbieren Fluoreszenztracer über die Zeit des Einhängens im Wasser. Dadurch findet eine Aufkonzentrierung statt und es gelingt der Nachweis von Spuren, welche bei der direkten Analyse einer Wasserprobe nicht mehr bestimmbar sind. Auch an schwer zugänglichen Stellen, welche eine häufige Beprobung verunmöglichen, werden zum rein qualitativen Nachweis einer hydrologischen Verbindung Aktivkohlesonden eingesetzt. Nachteilig bei der Aktivkohle ist, dass neben den Tracern auch andere organische Stoffe aufkonzentriert werden. Dass erhöht den analytischen Messuntergrund und verschlechtert besonders bei optisch nicht reinen Wässern die Nachweisgrenze, z.B. bei Karstwässern. Aktivkohlesonden sollen nur als Ergänzung von direkten Probenahmen eingesetzt werden.

Aktivkohlesonden als Hilfsmittel zum Beproben von Fluoreszenztracern

Aktivkohle adsorbiert organische Stoffe, auch organische Tracer. In der Tracerhydrologie hängt man an der Beprobungsstelle Nylonbeutel mit einer Aktivkohlefüllung (Granulat) ins Wasser. Diese Aktivkohlesonden müssen flach sein, damit sie vom Wasser gut durchströmt werden. Die Sonden dienen dazu, um

- Tracer aufzukonzentrieren
- bei Auftreten des Tracers in kurzen Schüben den Tracerdurchgang nicht zu verpassen
- bei lang dauernden Markierversuchen mit schlecht zugänglichen Beprobungsstellen wenigstens ein qualitatives Ergebnis zu erhalten
- Befunde der Wasserproben abzusichern

Das Aufkonzentrieren von Tracer hat wegen den tiefen Nachweisgrenzen moderner Analytik gegenüber früher etwas an Bedeutung verloren. Hingegen empfiebt sich Aktivkohle bei randlichen Beprobungsstellen, wo man den Tracer nicht unbedingt erwartet. Der Beprobungsaufwand kann damit in Grenzen gehalten werden und ein überraschender Tracerdurchgang wird trotzdem nicht verpasst. Nach Abschluss der Hauptphase eines Versuches und den direkten Beprobungen kann mit Aktivkohlesonden kontrolliert werden, ob noch weitere Tracerschübe auftreten, zum Beispiel wegen Remobilisierung von Tracer aus der ungesättigten Zone nach Nassperioden. In Höhlen, in denen wegen schlechter Zugänglichkeit keine regelmässige Beprobung möglich ist und in die automatische Probennehmer nicht transportiert werden können, ist die Beprobung mittels Aktivkohlesonden unerlässlich. Allgemein geht aber der Einsatz von Aktivkohle heute zurück.

Die Aktivkohlemethode liefert bestenfalls halbquantitative Ergebnisse. Das heisst, aus der Konzentration im Aktivkohleextrakt lässt sich aus verschiedenen Gründen nicht auf die mittlere Konzentration im Wasser schliessen. Inbesondere spielen die Anströmgeschwindigkeit und die Expositionszeit eine Rolle. In der Regel verlaufen aber die Konzentrationen der Wasserproben und der Aktivkohleextrakte ungefähr gleichsinnig. Durch Kalibrierung mit Messungen von Wasserproben kann somit aus den Aktivkohleextrakten zumindest die Größenordnung der mittleren Tracerkonzentration im Wasser und somit der Verlauf des Tracerdurchganges geschätzt werden.

Die bisherigen Erfahrungen zeigen eine im Mittel etwa 500 bis 1000fache Aufkonzentrierung bei einer Expositionszeit von rund zwei Wochen. In Aktivkohleextrakten von sauberem Trinkwasser ohne organische Belastung liegt die Nachweisgrenze von Uranin um 0.05 mg/m^3 , bei 1000facher Aufkonzentrierung lässt sich somit eine mittlere Konzentration im Wasser von etwa $0.05/1000 = 0.00005 \text{ mg/m}^3 (= 50 \text{ pg/l!})$ noch nachweisen. Oft kann aber durch die Aufkonzentrierung die effektive Nachweisgrenze nicht wesentlich gesenkt werden, da der hohe Messuntergrund der Extrakte die Nachweisgrenze verschlechtert. Grundsätzlich wichtig sind Nullproben (Aktivkohlesonde vor Beginn des Tracerversuches exponiert).

Aktivkohlesonden können alle gebräuchlichen Fluoreszenztracer adsorbieren. Bei der Analytik ergeben sich aber mit Blau fluoreszierenden Tracern (Naphthionat und optische Aufheller) grosse Probleme wegen des Messuntergrundes. Besonders Huminstoffe führen zu einer Gelbfärbung des Extraktes, welche wie ein UV-Filter wirkt und die Anregung mit UV-Licht verunmöglicht. Dies ist neben dem früher Gesagten ein weiterer Grund dafür, Naphthionat nur auf kürzere Distanzen unter einfachen Versuchsbedingungen einzusetzen, das Risiko von kleinen, unsicheren Konzentrationen wird dann geringer. Mit Uranin, Eosin und Rhodaminen gibt es weniger Probleme, sofern die Proben nicht mit Huminstoffen verunreinigt sind.

Aktivkohlesonden müssen so in das Wasser gehängt werden, dass die Sonde möglichst gut vom Wasser durchströmt wird. Es dürfen keine farbigen Schnüre zum Befestigen verwendet werden. Geeignet sind weisse Kunststoffschnüre (Fischerschnur).

Im Labor werden die Sonden an einem staubfreien Ort an der Luft getrocknet und können anschliessend bis zu mehreren Jahren gelagert werden. Die Sonden dürfen sich gegenseitig nicht berühren. Für die Extraktion (Elution) der Tracer wird die Sonde aufgeschnitten, ein Teil davon in ein Zentrifugenrörchen gegeben und mit einer Extraktionslösung versetzt, siehe nachfolgende Anleitung.

Analyse von Aktivkohlesonden

Material

- Schottflasche zum Mischen der Extraktionslösung (pro Probe 11 ml) und Becherglas zum Umgießen
- Reagensglasgestell
- dickwandige Zentrifugenrörchen aus Glas, 10.5 cm lang, mit gerillten Stopfen
- lösungsmittelfester Faserschreiber oder Marker zum Beschriften (z.B. Edding deco marker 4040)
- verstellbare Kolbenpipette oder Glaskolbenpipette, 5 ml und 10 ml
- Kleinzentrifuge
- 25 ml-Messzylinder zum Verdünnen der extrahierten Probe
- Messzylinder und Becherglas vor Gebrauch mit einer Lösung aus irgendeiner verdünnten Lauge und Brennsprit reinigen (Mischungsverhältnis unwichtig)
- Fluoreszenzspektrometer PERKIN ELMER LS 5B

Extraktionslösung: Lösung von 6 Volumeneinheiten Ethanol + 4 Volumeneinheiten Ammoniak. Vorteil gegenüber der früher verwendeten Natronlauge-Ethanollösung: Lösung wird beim Stehenlassen nicht gelb. Man kann somit Trübungen über Nacht sedimentieren lassen. Enthält die Probe nur Uranin, so kann das stärker eluierende Methylamin 40% (MERCK 8.22081) verwendet werden.

Methylamin ist nicht für Rhodamin geeignet, weil dieses zu einem Farbstoff mit tieferer Fluoreszenzwellenlänge abgebaut wird! Reinwasser oder Osmostilwasser (auf Fluoreszenzfreiheit kontrolliert, bei der Kontrolle alkalisieren).

Ausführung

Zentrifugenrörchen anschreiben, 2 g Aktivkohle einwägen und 11 ml Extraktionslösung hinzugeben (in der Routineanalyse genügt das Füllen der Rörchen bis zu einer Marke, die etwa 2 g entspricht). Vorsichtig schwenken und etwas stoßen, damit Luftblasen entweichen können. Etwa eine halbe Stunde stehen lassen und nochmals Luftblasen entfernen. Rörchen mit Stopfen gut verschliessen, schütteln und wieder etwa 1 Stunde stehen lassen. Wieder schütteln, dann ca. jede halbe Stunde erneut schütteln. Nach insgesamt 2 Stunden nochmals schütteln. 10 Minuten lang mit mindestens 4000 Umdrehungen zentrifugieren, oder ein paar Stunden stehen lassen.

3 ml der zentrifugierten Lösung in ein zweites Rörchen pipettieren. Das Aufziehen muss sehr vorsichtig erfolgen, da nach dem Zentrifugieren der Kohlestaub nur lose an der Rörchenwand anliegt. Zudem kann der Extrakt aus der Pipette tropfen. 10 ml Reinwasser (oder teilentsalztes Osmostilwasser) zugeben und mischen. Probe mit dem Fluorimeter wie eine Wasserprobe messen. Wegen der 4.33fachen Verdünnung das Ergebnis mit 4.33 multiplizieren.

Uranin fluoresziert im unverdünnten Extrakt bei 526 nm, in der Verdünnung 1 : 4.33 bei 518 nm. Dieser Unterschied kann als Hilfe zur Identifizierung von Uranin dienen, wenn das Ergebnis wegen zu stark störendem Messuntergrund (Streulicht) unsicher ist.

Wichtig: Extraktionslösung auf Fluoreszenzfreiheit kontrollieren!

Bemerkung zur Analytik: In der Literatur werden verschiedene Extraktionslösungen empfohlen, z.B. Ethanol und Kalilauge, Dimethylformamid und Wasser (nachträglich alkalisiert), Pyridin, Ethanol und Ammoniak (Ammoniakanteil <<30%). Diese Extraktionsmittel haben besonders bei niedrigem Gehalt an Lauge und bei kalter Extraktion ein schlechteres Extraktionsvermögen als die oben Empfohlenen.

Störungen

Huminstoffe stören. Sie enthalten Fraktionen, welche in einem breiten Bereich um 500 nm fluoreszieren (Seite 6.10). Huminstoffe werden von Aktivkohle adsorbiert, so dass Aktivkohleextrakte eine starke Gelb- oder gar Braunfärbung aufweisen können, was den Messuntergrund drastisch erhöht. Besonders betroffen sind Aktivkohleproben aus optisch unreinen Karst- und Oberflächenwässern. Die direkte Analyse von Extrakten solcher Proben kann wegen der Färbung verunmöglich werden. Dies gilt speziell für die Analyse von Uranin mit seiner Fluoreszenz um 516 - 520 nm im Extrakt. Abhilfe:

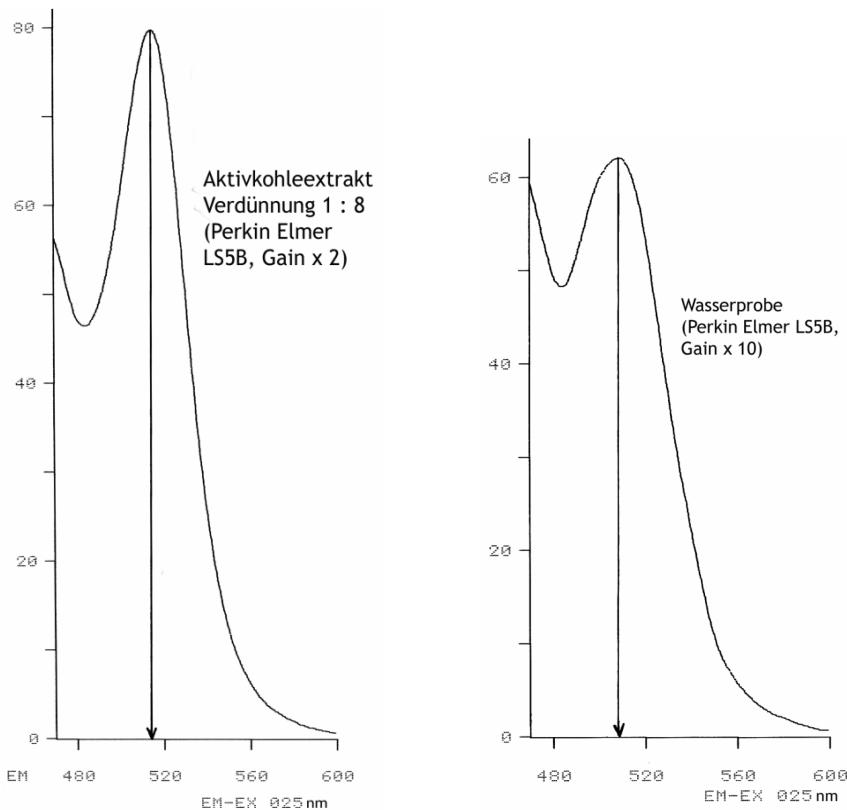
- Probe 1 : 4 verdünnen, bei Bedarf stärker verdünnen.
- Fällen von Huminstoffen durch Koagulation und Ausflockung (Seite 6.11). Lohnt sich nur bei sehr starker Verunreinigung.

Große Verschmutzungen: Die Aktivkohlesonde unter dem Wasserhahn waschen. Tracer wird dabei nicht herausgelöst. Falls der Schmutz auch ins Innere der Sonde eingedrungen ist: Kohle aus der Sonde nehmen und in einem feinen Sieb waschen. Alles Hilfsmaterial muss sauber sein, mit verdünnter Ethanol-Natronlauge-Lösung (oder Ethanol-Kalilauge) waschen!

Probe mit Uranin und Eosin, bei der das Eosin vom Uranin überlagert wird: Zuerst Uranin messen. Dann nochmals 3 ml Extrakt in ein Reagensglas geben und 10 ml verdünnte Essigsäure zugeben (Wasser + HAc 4 + 1), pH = 4 - 5, dann messen.

Beispiel einer schwierigen Auswertung

Der Aktivkohleextrakt (linkes Bild) zeigt auf den ersten Blick eindeutig einen Uranin-Peak. Auch wenn es sich um eine Nullprobe handelt, könnte das Signal von Spuren eines früheren Versuches oder von einer Kontamination stammen. Misstrauisch machte, dass solche Peaks in allen Nullproben von verschiedenen Beprobungsstellen auftraten. Erst ein Vergleich mit den Wasserproben, ein Beispiel davon im rechten Bild, brachte Klarheit: Alle Wasserproben zeigten einen Peak mit einem Maximum vor 515 - 516 nm. Beim Aktivkohleextrakt liegt somit eine kleine Peakverschiebung vor. Zum Glück kommen solche Fälle selten vor. Das Beispiel belegt einmal mehr, wie wichtig Nullproben sind.



Die kleine Peakverschiebung könnte zu einem falschen Befund mit grosser Auswirkung führen. Die meisten Tracerversuche werden nämlich für die Bemessung von Grundwasserschutzonen durchgeführt. Und ein falscher Befund bedeutet im Falle eines Bauernhofes ein massives Problem. Innerhalb der Schutzzone II darf nämlich kein Flüssigdünger (Gülle) ausgebracht werden. Mineraldünger ist jedoch erlaubt, sofern nicht gegen den Gewässerschutz verstossen wird. Ein Biobetrieb darf aber nur mit Hofdünger arbeiten, nicht mit Mineraldünger. Ein solcher Betrieb dürfte also in der Schutzzone II keine Art von Dünger mehr ausbringen. Falsch interpretierte Tracerversuche bewirken falsch gelegte Schutzonen. Diese führen nicht nur zu einem unnötigen „Bauernopfer“, sondern auch der Schutz des Wassers wird nicht erreicht.

Das Fliessverhalten von Tracern - Stofftransport



Gibt man einen Stoff in fliessendes Wasser, so werden nicht alle Teilchen mit der gleichen Geschwindigkeit mitgerissen. Der Flecken einer punktförmig eingegebenen Farbe dehnt sich deshalb zu einer „Farbwolke“ aus. Das gilt auch im Grundwasser. Die Ausdehnung ist abhängig von der Zeit und den Rahmenbedingungen und lässt sich berechnen. In der Praxis ist jedoch wegen unbekannten Einflüssen und heterogenen Gerinne- oder Aquiferstrukturen fast immer nur eine Näherung möglich.

Das Fliessverhalten von Tracern - Stofftransport

Literatur zum Thema Stofftransport und Auswertung von Tracerversuchen

Attinger, R. (1988): Tracerhydrologische Untersuchungen im Alpstein: Methodik des kombinierten Tracereinsatzes für die hydrologische Grundlagenerarbeitung in einem Karstgebiet. - Bern (Geographica Bernensia).

Bertsch, W. (1978): Die Koeffizienten der longitudinalen und transversalen hydrodynamischen Dispersion - ein Literaturüberblick. -In: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen (DGM) 22/1978.

Bögli, A.; Harum, T. (Schriftleitung): Hydrogeologische Untersuchungen im Karst des hinteren Muotatales (Schweiz). - In: Steirische Beiträge zur Hydrogeologie, Jahrgang 1981 (Springer).

Carvalho Dill, A.; Gerlinger, K.; Hahn, T.; Hötzl, H.; Käss, W.; Leibundgut, Ch.; Maloszewski, P.; Müller, I.; Oetzl, S.; Rank, D.; Teutsch, G.; Werner, A.: Porous Aquifer - Test Site Merdingen. In: Steirische Beiträge zur Hydrogeologie Jahrgang 1992 - Transport Phenomena in Different Aquifers (Joanneum Research Graz).

Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau (DVWK) (1989): Stofftransport im Grundwasser. - DVWK Schriften Nr. 83. Hamburg (Parey).

Flühler, H.; Schulin, R.; Buchter, B.; Roth, K. (1990): Modellierung des Stofftransports im Boden, - In Methoden und Konzepte der Bodenphysik, Teil B. Weiterbildungsseminar der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft in Kandersteg 1989. Zürich 1990.

Käss, W.: Lehrbuch der Hydrogeologie Band 9, Geohydrologische Markierungstechnik. Berlin 2004 (Bornträger).

Kinzelbach, W. (1983): Modellierung des Transportes von Schadstoffen im Grundwasser. - In: Wasser und Boden, H. 9, S. 410 - 415.

Kreft, A.; Zuber, A. (1978): On the physicval meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. - In: Chemical Engineering Science, 33, S. 1471 - 1480.

Leibundgut, Ch.; Harum, T. (Schriftleitung): Tracerhydrologische Untersuchungen im Langetental (Schweiz). - In: Steirische Beiträge zur Hydrogeologie, Jahrgang 1981 (Springer).

LENDA, A; Zuber, A. (1970): Tracer dispersion in groundwater experiments.- In: Isotope Hydrology 1970. Proceedings of a symposium, S. 619 - 641. International Atomic Energy Agency IAEA, Wien.

Maloszewski, P. (1985): Developement and application of mathematical flow models for interpreting tracer experiments in porous groundwater systems. - Beilagen zum Weiterbildungskurs in Tracerhydrologie 1985 am Geographischen Institut der Uni Bern.

Maloszewski, P. (1991): Modellhafte Beschreibung des Massentransportes in klüftigen Medien. -In Jahresbericht 1990 des Institutes für Hydrologie, gsf Forschungszentrum in D-8042 Neuherberg bei München (ab 2008: gsf Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit).

Maloszewski, P.; Zuber, A. (1985): On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix. -In: Journal of Hydrology, Vol. 79/1985, S. 333-358.

Sansoni, M; Schudel, B.; Wagner, T. (1987): Tracermethodischer Beitrag zum Schadstofftransport im Porengrundwasser. Geographisches Institut der Universität Bern, Publikation Gewässerkunde Nr. 94.

Sauty, J.P.(1980): An Analysis of Hydrodispersive Transfer in Aquifers. - In: Water Resources Research, 16(1), 1980, S. 145 - 158.

Schädel, K.; Stober, I.: Dispersion als Hinweis auf den Karsttypus. - In: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen DGM 32, 1988 Heft 4.

Scheidegger, A.E. (1961): General theory of dispersion in porous media. - In: Journal of Geophysical Research Vol. 66(10) 1961. Ab S. 3273.

Schmid, B.H.: Zur rechnerischen Ermittlung des Koeffizienten der longitudinalen Dispersion in natürlichen Gerinnen. - In: Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen DGM 36, 1992 Heft 5/6 (S 161 - 164).

Schörwiese, C.D. (1985): Praktische Statistik. - Stuttgart.

Wernli, H.R. (1988): Zur Anwendung von Tracermethoden in einem quartärbedeckten Molassegebiet. - Bern (Geographica Bernensia).

Wernli, H.R.: Markierversuche in der Molasse. - In: Gas, Wasser, Abwasser (gwa) 1/1994, S. 15 - 22.

Wernli, H.R.: Report on Tracer Experiments at Lake Sarez 2002. - By Order of Stucky Consulting Engineers Ltd, Lausanne 2002 (unveröffentlichtes Gutachten).

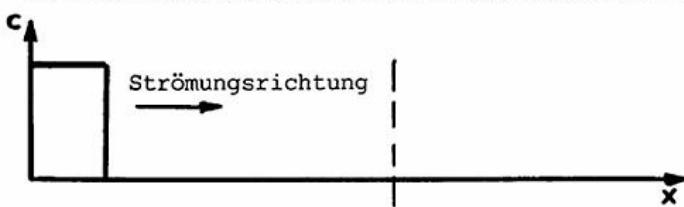
www.geography.unibe.ch > Labor > Tracerlabor > Lake Sarez Report

Zuber, A. (1983): Models for tracer flow - Tracer methods in isotope Hydrology. - In: International Atomic Energy Agency (IAEA) TECDOC-291, S. 67-112. Vienna 1983.

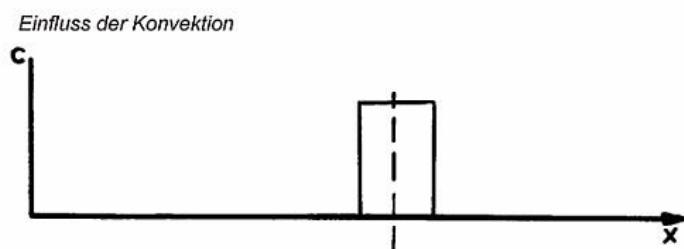
Das Fliessverhalten von Tracern

Im einfachsten und rein theoretischen Fall kann das Wasser einen Stoff als kompaktes Paket transportieren. Das eingegebene Tracerpaket behält dann seine ursprüngliche Verteilungsform. In der hydrologischen Realität kommt aber ein solcher reiner Konvektionstransport nicht vor, sondern ein Tracerpaket dehnt sich mit der Zeit zu einer „Tracerwolke“ aus. In porösen Grundwasserleitern liegt bei idealen Tracern (keine Sorption und kein Abbau) die Hauptursache dieser Ausdehnung in der Dispersion. Die einzelnen Wasserteilchen unterliegen ebenfalls einer dispersiven Verteilung. Im Falle eines idealen Tracers folgt die Ausbreitung des Tracers jener der einzelnen Wasserteilchen, der Tracer macht also diese Verteilung mit. Nachstehende Bildreihe zeigt *räumliche* Konzentrationsverteilungen. Das entspricht im Prinzip einer Momentaufnahme oder einem Foto von einem durchsichtigen Aquifer zu einem gegebenen Zeitpunkt:

ANFANGSVERTEILUNG DER STOFFKONZENTRATION ZUR ZEIT $t = 0$

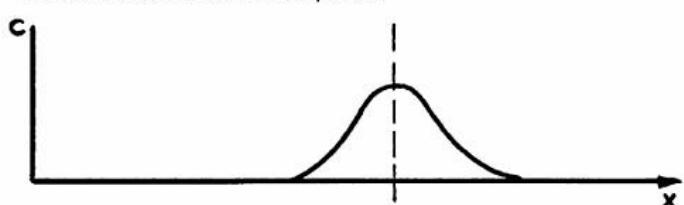


VERTEILUNG DER STOFFKONZENTRATION ZUR ZEIT $t > 0$



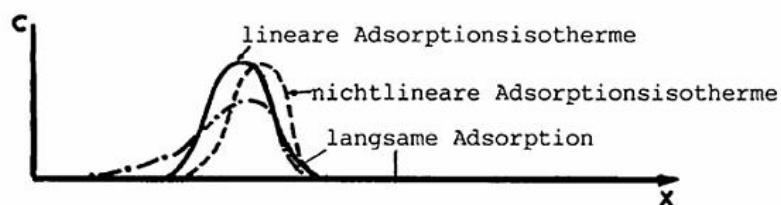
Rein konvektiver Transport mit $x = v \cdot t$.
Kommt so nicht vor in der Natur.

Einfluss von Konvektion und Dispersion



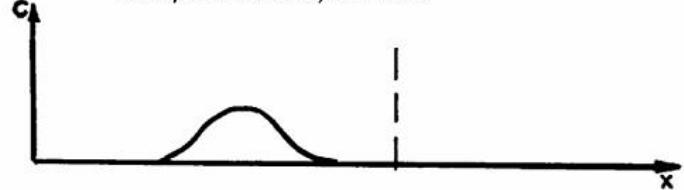
In der Natur beobachtbarer
einfachster Fall einer Stoffver-
teilung während des Fliessens.

Einfluss von Konvektion, Dispersion und Adsorption



Bei langsamer Adsorption ist für schnelle Tracerteilchen der Kontakt mit einem Matrixteilchen zu kurz für eine Adsorption. Es wird somit nur ein Teil des Tracers adsorbiert, nämlich der langsame Anteil.

Einfluss von Konvektion, Dispersion, Adsorption (mit linearer Adsorptionsisotherme) und Abbau



Die reversible Sorption entspricht dem „Chromatographieeffekt“ der chemischen Analytik. Sorption und die spätere Desorption bremsen den Tracertransport.

Wirkungsweise der an einem Stofftransport beteiligten Vorgänge: Räumliche Verteilungsmuster
(nach KINZELBACH 1983)

Prozesse, welche zur Ausbreitung von Stoffen führen

Diffusion

Mischung zweier Flüssigkeiten aufgrund der Brown'schen Molekularbewegung. Diffusionsvorgänge treten bei einem Konzentrationsgefälle zwischen zwei Medien auf und führen zum Konzentrationsausgleich. Auch zwei ruhende Flüssigkeiten vermischen sich mit der Zeit. Wirkung bei Flüssigkeiten mit gelösten Stoffen unterschiedlicher Konzentration oder Flüssigkeiten unterschiedlicher Temperatur: Konzentrations- oder Temperaturausgleich. Die Diffusion beeinflusst das Fliessverhalten von Tracern erst bei sehr kleinen Fliessgeschwindigkeiten merklich (unter etwa 0.4 m/d). Bei höheren Geschwindigkeiten führt die hydromechanische Dispersion in der gleichen Zeit zu einer viel grösseren Ausdehnung einer "Tracerwolke" als die Diffusion. Diffusionsprozesse können somit in vielen Fällen vernachlässigt werden.

Dispersion

Hydromechanische Dispersion: Ausbreitung einer Tracerwolke aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeiten und Umwege im porösen Aquifer. Auch in Klüften tritt Dispersion auf, unter anderem wegen kleineren Geschwindigkeiten an den Kluftwänden. Auch in breiten, von Wänden (theoretisch) ungestörten Flüssen tritt eine unterschiedliche Geschwindigkeitsverteilung der Wasserteilchen auf. Ursache ist die sogenannte "Scherströmdispersion". Dispersion kommt fast immer vor und bleibt deshalb ein *Basiselement* auch bei komplexeren Transportvorgängen mit punktförmigem Ausgangsort, also auch beim Fliessen unter Einfluss von Sorption. Die Dispersion tritt in einem Wasserkörper in drei Richtungen auf:

Longitudinale Dispersion D_L : Ausbreitung einer Stoffwolke in Fliessrichtung, d.h. in der x-Achse.

Transversale Dispersion D_T : Ausbreitung quer zur Fliessrichtung bzw. in die Breite.

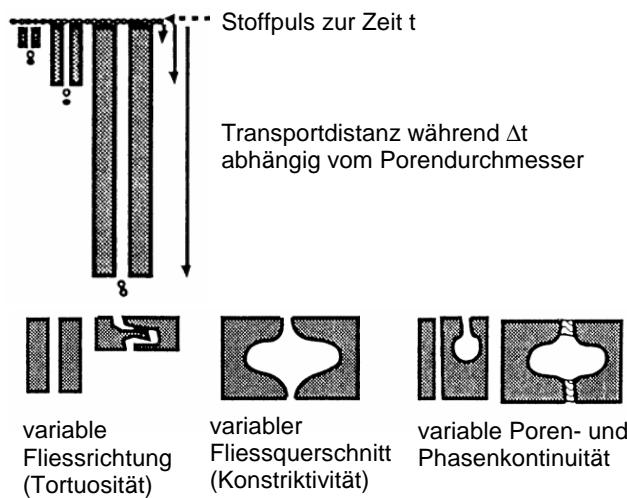
Vertikale Dispersion D_V : Ausbreitung in der Vertikalen, hat nur bei mächtigen Aquiferen und bei punktförmiger Eingabe (also nicht über die ganze Mächtigkeit) grösseren Einfluss auf die Tracerverteilung.

Hydromechanische Dispersion: Ursachen variabler (mikroskopischer) Porengeschwindigkeiten



Geschwindigkeitsverteilung innerhalb einer Pore (Taylor Dispersion)

Die mittlere Geschwindigkeit in einer Pore ist proportional zur vierten Potenz des Radius (Gesetz von Poiseuille)



Porengometrie und Porengeschwindigkeiten (aus FLÜHLER et al, 1990). Die verschiedenen Einzelgeschwindigkeiten führen in der Summe zum Dispersionseffekt.

Die Wirkung von Dead-End-Poren, unten rechts im Bild, gehört nicht mehr zur Dispersion.

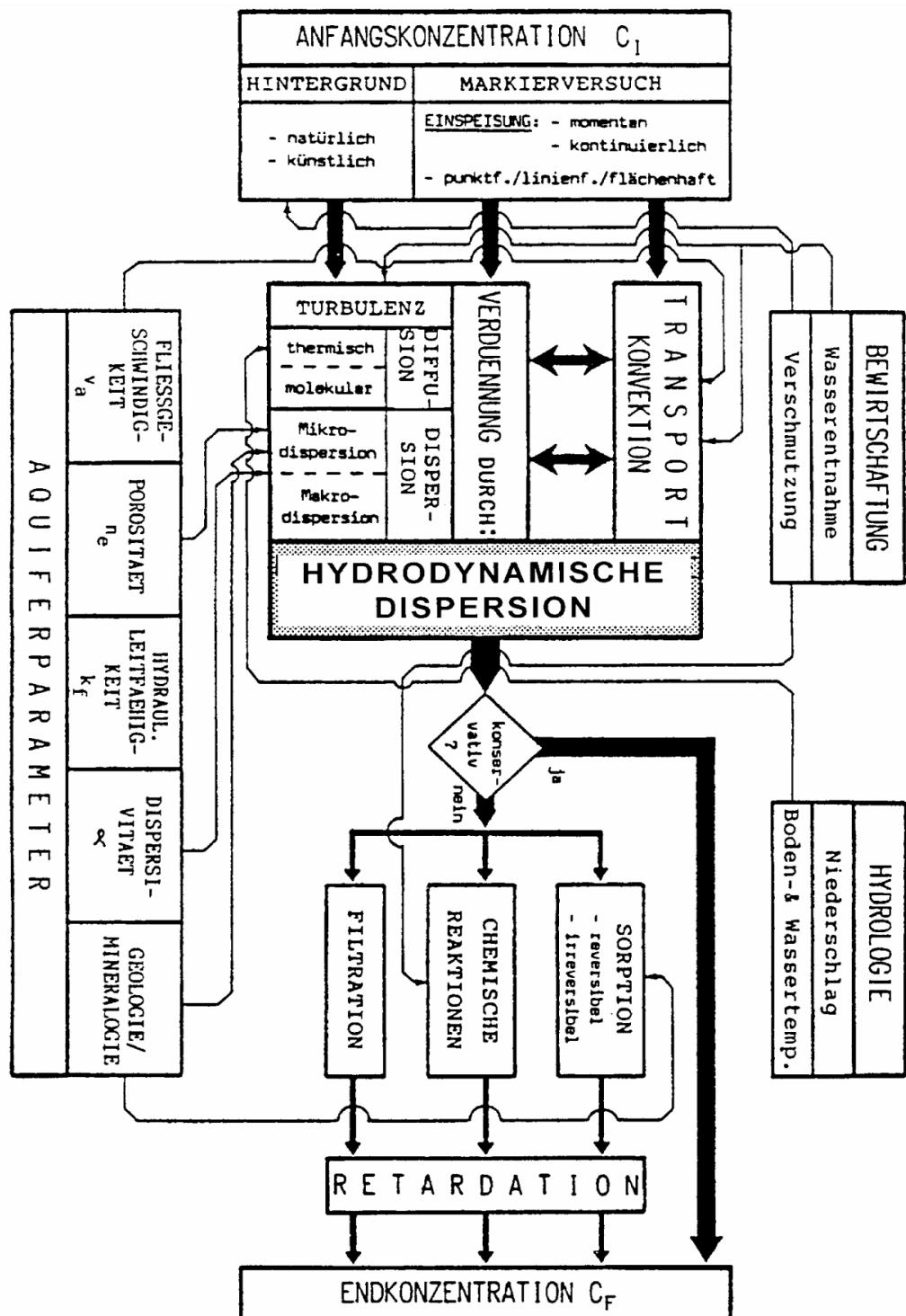
Beachte: Auch ohne Umwege um Körner herum entwickeln sich unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten (sogenannte TAYLOR Dispersion).

Hydrodynamische Dispersion

Hydromechanische Dispersion plus Diffusion. Oberbegriff für alle nicht chemischen Prozesse, welche zu einer unterschiedlichen Geschwindigkeitsverteilung führen.

Nachstehende Abbildung zeigt eine Zusammenstellung der Prozesse, welche den Tracertransport beeinflussen sowie die hydrologischen Ursachen.

Wirkungsgefüge zur Ausbreitung von fluoreszierenden Tracern in porösen Medien



Aus: SANSONI; SCHUDEL; WAGNER: Tracermethodischer Beitrag zum Stofftransport im Porengrundwasser. Diplomarbeit am Geographischen Institut der Universität Bern, 1987

Übersicht zu den Transportmodellen

Beim Transport eines idealen Tracers in einem porösen Medium kommt primär die *hydromechanische Dispersion* zur Wirkung: Aufgrund verschiedener Weglängen einzelner Teilchen ("Umwege") oder aus anderen Gründen statistisch verteilter Geschwindigkeiten dehnt sich ein ursprünglich kompaktes Tracerpaket allmählich zu einer Tracerwolke aus (Seite 8.4). Mit zunehmender *Fliesszeit* und somit Distanz nimmt diese räumliche Ausdehnung zu. Das *räumliche Verteilungsbild* entspricht im Idealfall eines homogenen Aquifers einer *Normalverteilung*, mit dem Maximum zur Zeit t und der Standardabweichung σ . Länge der Tracerwolke:

$$L = 2\sigma = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot D \cdot t} \quad D = \text{Dispersionskoeffizient } [L^2 \cdot T^{-1}], t = \text{Fliesszeit } [T]$$

$L = 2\sigma$ umfasst 67% Gesamtlänge der Tracerwolke (vgl. Bild auf Seite 8.7). Mit einer Länge von 4σ sind 87% der Gesamtlänge erfasst.

Zur Beschreibung der statistischen Verteilung von Tracern eignet sich das analytisch-statistische *Dispersionsmodell (DM)*. In der Praxis verwendet man eine Dispersionsgleichung mit zwei Variablen als Transportparameter: die mittlere Fliesszeit sowie eine Variable für die von Aquifermerkmalen abhängige Ausdehnung des Tracers. Damit wird die hydromechanische Dispersion beschrieben, welche praktisch bei jedem Stofftransport vorkommt. Das Dispersionsmodell ist somit grundlegend und auch komplexere Modelle enthalten einen Term für die Dispersion.

Das Dispersionsmodell lässt sich zum *Diffusionsmodell* erweitern. Dabei wird zusätzlich die Diffusion des Tracers berücksichtigt:

- Diffusion in schlecht durchströmte Hohlräume mit wenig mobilem (stagnierendem) Wasser, etwa in Dead-End-Poren.
- Diffusion in aquiferbegrenzende Flächen schlechter Durchlässigkeit, z.B. kluftbegrenzende Flächen in Kluftwasserleitern, z.B. Klüfte in porösem Sandstein, aber auch Silt- und Tonlinsen.

Diffusionsmodelle kommen besonders in Kluftwasserleitern zur Anwendung. Bei porösen Kluftwänden wie etwa im Sandstein diffundiert ein Teil des Tracers in die Wand. Wenn im Kluftwasser die Konzentrationen abgenommen haben, kehrt das Konzentrationsgefälle um und der Tracer diffundiert aus der feuchten Kluftwand in das Kluftwasser zurück.

Chemische Modelle beschreiben zusätzlich zur Dispersion die Sorption und anschliessende Desorption von Tracern an sorbierenden Teilchen. In Aquiferen sind dies meistens Tone. Ein Teil der Tracermasse unterliegt einer sofortigen Gleichgewichtseinstellung, der Rest folgt einer kinetischen Reaktion. In der Regel setzt man vereinfachend lineare Sorptionsisotherme voraus, das heisst die Sorption erfolgt pro-portional zur Konzentration.

Diffusion und Rückdiffusion ins strömende Wasser sowie Sorption und Desorption führen zu einer Verschleppung der Tracerdurchgangskurve. Die mittlere Fliesszeit des Tracers (t_0') wird dann höher als die mittlere Fliesszeit des Wassers (t_0). Mass für die Verzögerung ist der *Retardationsfaktor* $R_d = t_0'/t_0$, oder, mit den mittleren Abstandsgeschwindigkeiten, $R_d = v_a/v_a'$. Bei geringerem Einfluss dieser Prozesse entsteht ein gegenüber der reinen Dispersion verlängertes Kurvenende bei gleichzeitig geringfügiger Abflachung der Tracerdurchgangskurve („Tailing“ im Zeit - Konzentrationsdiagramm). Mit dem einfachen Dispersionsmodell erhält man dann oft trotzdem noch brauchbare Ergebnisse, wenn man nur den Hauptteil der Durchgangskurve auswertet und das Tailing ignoriert.

Bei starker Verzögerung und Abflachung der Durchgangskurve wird die Auswertung komplexer. Für die Anwendung erweiterter Dispersionsmodelle sind zusätzliche Parameter (Kluftdimensionen, Sorptionskonstanten) nötig, welche in der Regel nur mit hohem Aufwand oder gar nicht mehr zuverlässig bestimmbar sind. Ohne Kenntnis der zusätzlichen Eingangsgrössen hat man mehrere Varianten und die Modellierung führt zu mehreren Lösungen. Man muss dann versuchen, Varianten zu rechnen und die plausibelsten Ergebnisse zu finden.

Bei realen *inhomogenen* Aquiferen und Schichtungen weichen die Tracerverteilungen mehr oder weniger von der idealen statistischen Verteilung ab, man spricht von *Makrodispersion*. Im Falle von Makrodispersion nimmt die Dispersivität, welche eine Aquiferkenngröße ist, mit zunehmender Distanz zu (Seiten 8.16 und 10.4).

Variable-Flow Modelle: Steigt der Abfluss, z.B. einer Quelle, so nimmt die Fliessgeschwindigkeit des Wassers zu. Deshalb erscheinen die ersten Tracerkonzentrationen früher und der Anstieg der Tracerkurve wird steiler. Auch das Konzentrationsmaximum wird vorverschoben. Die Tracerwolke fliesst schneller an der Messstelle vorbei, somit wird wegen der kürzeren Fliesszeit der Tracerdurchgang kompakter. Die Maximalkonzentration bleibt aber gleich, da die Verdünnung (höherer Abfluss) durch den kompakteren Tracerdurchgang kompensiert wird. Die Ausbringrate bleibt ohnehin unverändert. Wechselnder Abfluss während eines Tracerversuches führt zu einer verzerrten Tracerdurchgangskurve, für deren Beschreibung Variable-Flow Modelle geeigneter sind als das einfache Dispersionsmodell.

In der Realität liegen oft komplexe Verhältnisse vor, welche die Kombination verschiedener Modelle erforderlich machen. Für solche kombinierten Modelle wird jedoch eine Vielzahl von Eingangsgrössen benötigt, welche in der Praxis oft nicht mit vertretbarem Aufwand erhoben werden können. Deshalb hat trotz aller Fortschritte im Modellieren die empirische Erfahrung bei der Auswertung von Markierversuchen immer noch eine grosse Bedeutung. Zur Beschreibung von Tracerverteilungen existieren neben dem Dispersionsmodell und seinen Derivaten noch weitere Ansätze, eine Übersicht gibt z.B. DVWK Schriften Nr. 83. (1989), Stofftransport im Grundwasser.

Merke: Transportprozesse im fliessenden Wasser sind gekennzeichnet durch Konvektion, Dispersion und Makrodispersion, Diffusion und Rückdiffusion, Adsorption und Desorption, chemische und biologische (Abbau)prozesse, sowie durch Variable-Flow.

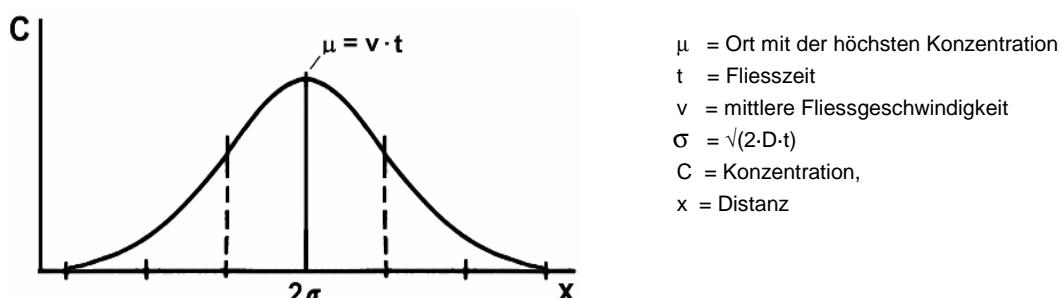
Die Ausbreitung eines Tracers infolge Dispersion - das Dispersionsmodell

Einheiten

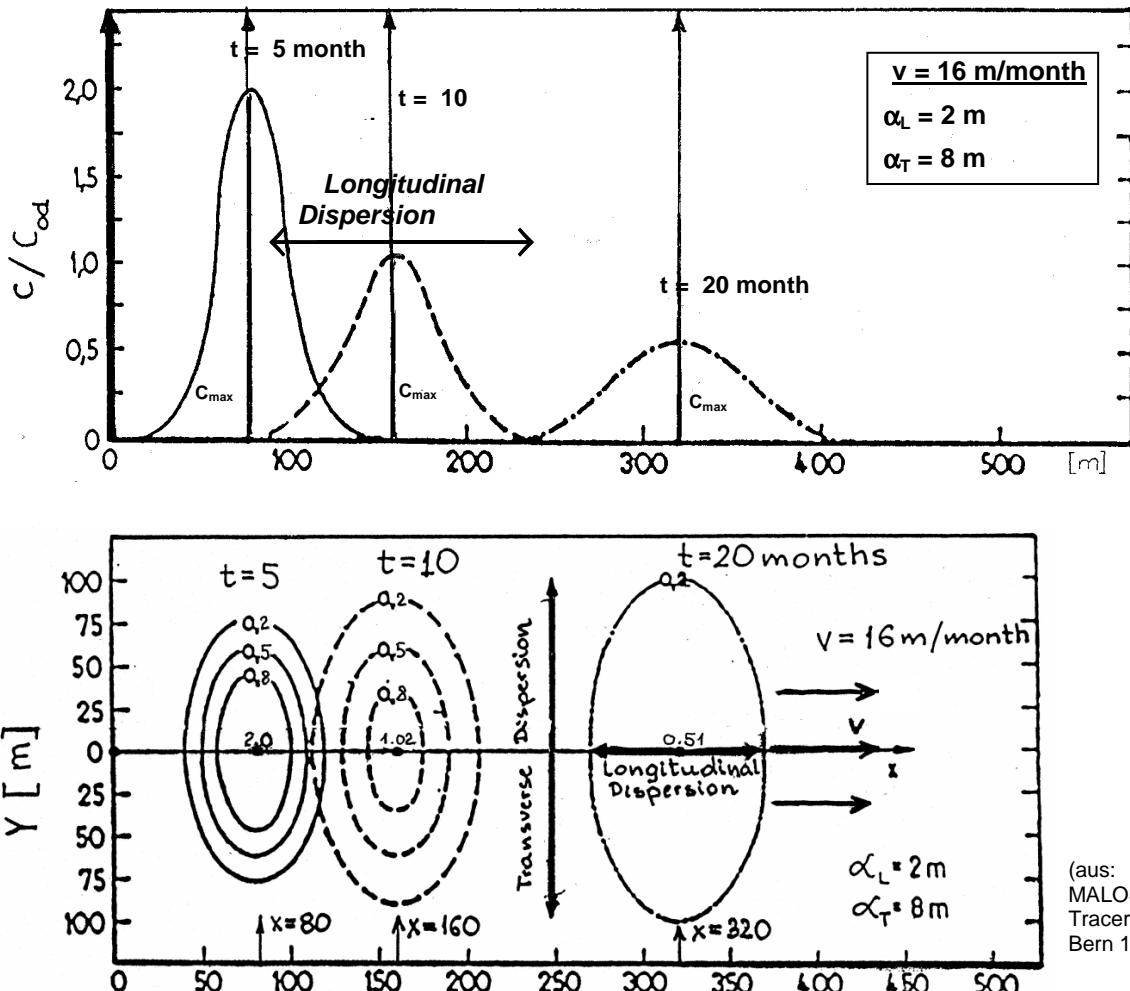
t [d]	Fliesszeit bei Betrachtung der räumlichen Verteilung
t_0 [d]	mittlere Fliesszeit bis zu einem gegebenem Ort x . t_0 ist nicht der Eingabezeitpunkt!
x [m]	Fliessdistanz, Abstand (Luftlinie, nicht wahre Distanz)
v [m/d]	mittlere Fliessgeschwindigkeit, $= x/t_0$
D_L, D_T [m^2/d]	longitudinaler und transversaler Dispersionskoeffizient. Mass für die Ausdehnung einer Tracerwolke
D/v [m]	Dispersivität. Theoretisch nur von Aquiferstruktur und v abhängig, $= \text{Aquiferkonstante}$
$D/(vx)$	[dimensionslos] Dispersionsparameter, $=$ Formparameter zur Charakterisierung der Kurvenform (Asymmetrie) und Variable in der praktisch anwendbaren Dispersionsgleichung
vx/D	[dimensionslos] sogenannte PECLET-Zahl, $=$ Kehrwert des Dispersionsparameters

Die räumliche Verteilung eines idealen Tracers zu einem gegebenen Zeitpunkt

Verteilung eines Tracers aus der Sicht eines Beobachters, welcher sich mit der Tracerwolke bewegt und die *räumliche* Verteilung in der Längsachse zu einem bestimmtem Zeitpunkt t betrachtet (wie wenn man an einem gegebenen Zeitpunkt ein Foto machen würde).



Beispiel für die longitudinale und transversale Ausbreitung zu verschiedenen Zeitpunkten. Diese räumlichen Verteilungen würde man sehen, wenn man zu verschiedenen Zeitpunkten Fotos eines transparenten Aquifers machen würde:



Räumliche Verteilungen eines mit dem Grundwasser fliessenden idealen Tracers

Je grösser im Verlauf des Fliessweges die *Fliesszeit* t wird, desto grösser wird σ , das heisst, desto mehr ist die räumliche Verteilung in die Länge gezogen. Hingegen spielt die Geschwindigkeit keine Rolle: D/v ist in einem *ideal homogenen* Aquifer eine Aquiferkonstante, bleibt also bei gegebenen Randbedingungen unverändert. Beispiel für eine gegebene Beobachtungstelle:

Wird v kleiner, so wird auch D kleiner; und t wird grösser. Die Verteilung $L = 2\sigma = 2\sqrt{2D \cdot t}$ bleibt somit gleich. Auch bei kleinerer Geschwindigkeit zeigt das Foto also an der gegebenen Stelle immer das gleiche Verteilungsbild, allerdings muss man länger warten.

Beachte: In der Gleichung $L = 2\sigma = 2\sqrt{2D \cdot t}$ ist t die Fliesszeit bis zur Aufnahme des Fotos, *nicht* die mittlere Fliesszeit t_0 . Die räumliche Betrachtung erfolgt zu einer bestimmten Zeit t und alle Teilchen waren zu diesem Zeitpunkt natürlich *gleich lange unterwegs*. Sie hatten aber verschiedene Geschwindigkeiten und haben *verschiedene Strecken* zurückgelegt. Ein mittlere Fliesszeit t_0 gibt es also nur bei einer zeitlichen Betrachtung, das heisst auf einer Zeitachse (Zeit - Konzentrationsdiagramm).

Herleitung der Dispersionsgleichung auf Basis einer statistischen Verteilung

Der Dispersionsvorgang kann auf zwei Arten behandelt werden:

- Herleitung mittels bekannter statistischer Grundlagen
- Lösung der die Dispersion beschreibenden Differentialgleichung (LEND & ZUBER 1970)

Bei den Dispersionsmodellen handelt es sich um statistische Näherungen, deren praktische Brauchbarkeit von den Randbedingungen und von deren Kenntnis abhängt. Insbesondere für Prognosen sind die Modelle nur für die Fälle von angenähert idealen Aquiferen brauchbar. Bei der Auswertung von Tracerversuchen ist dieses Problem kleiner. Hier wird ein inverses Problem gelöst, das heißt aus einem bekannten Versuchsergebnis werden nachträglich die Fliessparameter berechnet. Neben den analytischen Lösungen gibt es für komplexe Modellierungen auch numerische Methoden (Zellenmodelle). Im Folgenden wird das Dispersionsmodell mit Hilfe einer anschaulichen und einfachen statistischen Verteilung erklärt.

Der Tracer wird zur Zeit $t = 0$ an der Stelle $x = 0$ eingegeben; und zwar als Momentaninjektion, verteilt über den ganzen Aquiferquerschnitt. Der Aquifer ist röhrenförmig oder quaderförmig und es existiert nur eine Längsdispersion D_L . Der Aquifer ist porös, homogen und isotrop (Durchlässigkeit in jeder Richtung gleich), das heißt an jedem Punkt liegt die gleiche Korngrößenverteilung, Kornlagerung und -form vor. Die Fliessparameter bleiben konstant. In diesem Idealaquifer lässt sich nach einer gewissen Fliesszeit, das heißt in einem Abstand von der Eingabestelle, eine Normalverteilung des Tracers beobachten. Die Konzentrationen sind, räumlich gesehen, normalverteilt. Die Varianz ist bekannt (frühere Untersuchungen anhand von Diffusionsvorgängen): $\sigma^2 = 2 \cdot D \cdot t$.

Normalverteilung grundsätzlich (z.B. SCHÖNWEISE 1985, Praktische Statistik, Seite 60):

$$\text{I) } f(x) = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad \begin{aligned} \sigma &= \text{Standardabweichung} \\ \mu &= \text{Mittelwert} \\ \exp[\] &\equiv e^{[\]} \end{aligned}$$

$\sigma = \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$ einsetzen:

$$\text{Ia) } f(x) = \frac{1}{\sqrt{(2 \cdot D \cdot t)} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(x - \mu)^2}{2 \cdot D \cdot t} \right]$$

$\mu = v \cdot t$ Abstand des Zentrums der Tracerwolke vom Nullpunkt. v = Geschwindigkeit des Zentrums der Tracerwolke,
 = mittlere Geschwindigkeit der ganzen Wolke
 x Abstand eines beliebigen Punktes vom Nullpunkt (= Variable).
 $x - \mu$ Abstand eines beliebigen Punktes vom Zentrum
 $\exp[\] \equiv e^{[\]}$ Grund für diese Schreibweise: Einige EDV-Programme verlangen diese Art der Notierung

Zusätzlich ist zu berücksichtigen:

- Die Konzentrationen steigen proportional zur Eingabemasse EM
- Je grösser die Querschnittsfläche F eines Kanals, desto mehr Wasser fliesst durch, desto mehr wird die Tracermasse verdünnt und desto kleiner werden die Konzentrationen
- Porenaquifer: Je grösser die Porosität n_{eff} , desto mehr Wasser fliesst durch einen Querschnitt, desto mehr wird die Tracermasse verdünnt bzw. desto kleiner werden die Konzentrationen

Daraus folgt für die räumliche Verteilung:

$$\text{II) } C(x, t) = \frac{\text{EM}}{F \cdot n_{eff} \cdot \sqrt{(4\pi \cdot D \cdot t)}} \cdot \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] \quad \begin{aligned} v &= \text{mittlere Geschwindigkeit} \\ &\quad (\text{Geschwindigkeit} \\ &\quad \text{des Zentrums}) \\ n_{eff} &= \text{effektive Porosität} \end{aligned}$$

$C_{(x,t)}$: Konzentration zu einer gegebenen Zeit t . Bei gegebener Geschwindigkeit ist mit $\mu = v \cdot t$ auch die Lage des Zentrums festgelegt. Dann werden, immer für den Zeitpunkt t , die Konzentrationen für verschiedene Abstände von x berechnet und man erhält damit das räumliche Verteilungsbild.

Mit Gleichung II wird die Konzentration maximal, wenn der Exponentialterm = 1, also das Argument = 0.

Beispiel:

Die mittlere Fliessgeschwindigkeit sei $v = 10 \text{ m/d}$, die Fliesszeit $t = 10 \text{ d}$. Der Abstand des Zentrums der Tracerwolke beträgt somit $\mu = v \cdot t = 100 \text{ m}$. Im Zentrum liegt die Maximalkonzentration vor. Mit $EM = 1000 \text{ mg}$, $F \cdot n_{\text{eff}} = 1$ (Querschnitt = 1 m^2 und offener Kanal) und einem Dispersionskoeffizienten $D = 50 \text{ m}^2/\text{d}$ ergibt Gleichung II die Maximalkonzentration von $C_{\text{Peak}} = 12.616 \text{ mg/m}^3$.

Gesucht sei die Konzentration bei $x = 150 \text{ m}$ $\mu = v \cdot t = 100 \text{ m}$ (Zentrum mit C_{Peak}), $x - \mu = 150 - 100 = 50 \text{ m}$.

Mit Gleichung II: $C_{150 \text{ m}} = \underline{3.61 \text{ mg/m}^3}$, = 28.61 % von C_{Peak}

Die gleiche Konzentration finden wir natürlich auch 50 m vor dem Zentrum.

Zum Berechnen der Konzentrationen als Funktion des Abstandes vom Zentrum der Tracerwolke eignet sich die standardisierte Normalverteilung (SCHÖNWIESE 1985: S. 62):

$$f(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{z^2}{2} \right] \quad z = \text{Anzahl Standardabweichungen}$$

$\exp[\] \equiv e^{[\]}$

Für obiges Beispiel: Tabelle für Abstände vom Zentrum = $z \cdot \sigma$ [m].

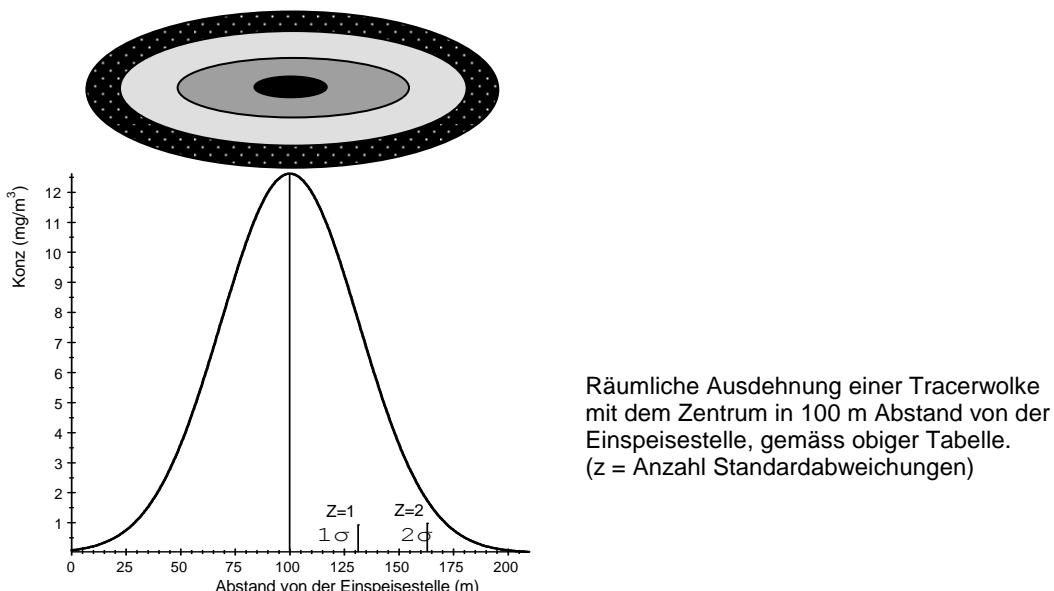
Beispiel für $z = 1$: $\sigma = \sqrt{2 \cdot D \cdot t} = \sqrt{2 \cdot 50 \cdot 10} = 31.623 \text{ m}$:

z	$f(z)$	Konz. (Prozent)	$\rightarrow C$ (Gleichung II) [mg/m ³]	Abstand vom Zentrum [m] ²⁾	Abstand von der Eingabestelle $100 \pm z \cdot \sigma$ [m]
0.000	0.39895	100.00 ¹⁾	12.616	0	100.00 (Zentrum der Tracerwolke)
1.000	0.24200	60.65	7.652	± 31.62	68.38, 131.62
1.665	0.09976	25.00	3.154	± 52.65	47.35, 152.65
2.000	0.05399	13.53	1.707	± 63.25	36.75, 163.25
2.146	0.03989	10.00	1.262	± 67.86	32.14, 167.86

¹⁾ Die Konzentration von 12.616 mg/m^3 im Zentrum wird als 100% gesetzt

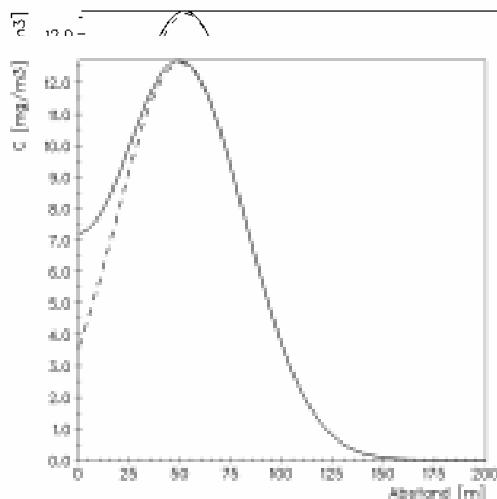
²⁾ Beispiel $z = 1.665$: Abstand vom Zentrum = $1.665 \cdot 31.623 = 52.65 \text{ m}$

- Die Länge einer Tracerwolke mit den Grenzen von 13.53% der Zentralkonzentration beträgt somit beidseitig je $z \cdot \sigma = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot D \cdot t}$, im obigen Beispiel sind dies $2 \cdot 63.25 = 126.5 \text{ m}$. Dieser Bereich erstreckt sich von 36.75 bis 163.25 m.
- In einem Abstand von 2.146 Standardabweichungen vom Zentrum ($\pm 67.86 \text{ m}$) beträgt die momentane Konzentration noch 10%.



Korrigierte räumliche Verteilung für den Nahbereich der Eingabestelle

Die einfache räumliche Normalverteilung weist noch einen Mangel auf: Nahe der Eingabestelle, also kurz nach der Eingabe kann gar keine Normalverteilung vorliegen, da die Verteilungskurve nicht hinter die Eingabestelle zurückreichen kann. Der in der Normalverteilungskurve rückwärts liegende Traceranteil muss somit nach vorne geklappt werden. Das bedeutet, dass während einer gewissen Zeit nach der Eingabe das Kurvenmaximum an der Eingabestelle verbleibt. Erst mit der Zeit löst sich das Zentrum der Tracerwolke ab und bewegt sich vorwärts. Die einfache symmetrische Normalverteilung ist dann erreicht, wenn die Konzentration an der Eingabestelle gegen Null gesunken ist. Mit einem Korrekturfaktor wird die Tracerverteilung auch nahe einer Eingabestelle korrekt berechnet. Damit wird auch erreicht, dass die Fläche unter der Verteilungskurve stets gleich bleibt, und das Integral entspricht jetzt der gesamten eingegebenen Masse, im nachstehenden Beispiel 1000 mg.



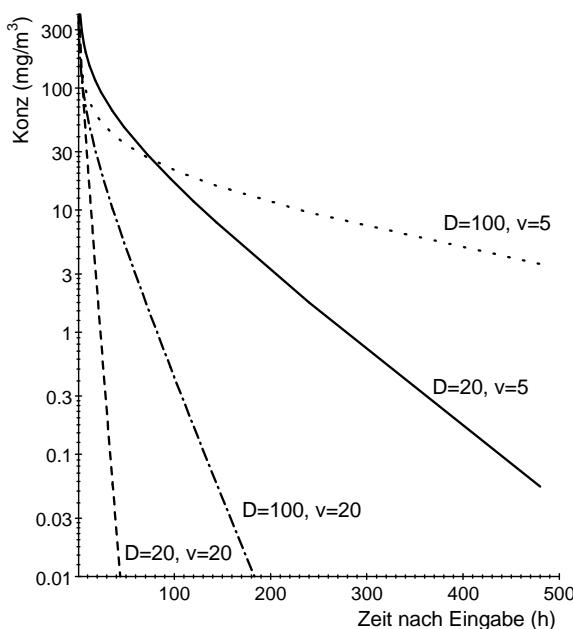
Ausgezogene Kurve: Korrigiert

Gestrichelte Kurve: Unkorrigiert (mit dieser Verteilung würde das Integral (Fläche unter Kurve) weniger als die Eingabemasse betragen).

Kurvendaten: $D = 50 \text{ m}^2/\text{d}$, $t = 10 \text{ d}$, $v = 5 \text{ m/d}$, $EM = 1000 \text{ mg}$

Korrigierte räumliche Verteilung (WERNLI)

$$C(x, t) = \frac{EM}{F \cdot n_{eff} \cdot \sqrt{4\pi \cdot D \cdot t}} \cdot \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{4 \cdot D \cdot t} \right] (1 + \exp(-vx/D))$$



Berechnete Konzentrationen *räumlicher* Verteilungen an der Stelle 0 m als Funktion der Zeit nach der Tracereingabe. Die Verteilungen in einem Abstand von 0.2 m sehen beinahe gleich aus.

(D in m^2/d , v in m/d . Konzentrationsskala logarithmisch).

(verteil2.gra)

Von der räumlichen zur zeitlichen Verteilung: Die zeitliche Verteilung eines Tracerdurchganges an einem gegebenen Ort

In der Realität kann, ausser in einem Oberflächengewässer, nicht die räumliche Verteilung des Tracers zu bestimmter Zeit, sondern nur die *zeitliche Verteilung* an einem bestimmten Beobachtungsort x betrachtet werden. Die Fliessdistanz x ist also gegeben (für jedes Teilchen gleich) und die einzelnen Tracerpartikelströmen wegen unterschiedlichen Geschwindigkeiten zu *unterschiedlichen Zeiten* an der Beobachtungsstelle vorbei. Das Frontpaket mit der höchsten Geschwindigkeit kommt zuerst und ergibt eine kompaktere *Tracerpartikelkurve* als die späteren, langsameren Teilpakete mit grösserer t: Wegen der grösseren Fliesszeit ($L = 2\sigma = 2\sqrt{2D \cdot t}$) wird der Tracerdurchgang des langsameren Teilpaketes *flacher* und langgezogener. Die Überlagerung aller gedachten Teilkurven an der Beobachtungsstelle führt deshalb nicht zu einer symmetrischen Normalverteilung, sondern zu einer schiefen Verteilung mit steilem Anstieg und langgezogenem Kurvenende. Alle Gleichungen setzen eine Momentaneingabe über die ganze Aquifermächtigkeit voraus.

Zusammengefasst: Bei der räumlichen Verteilung erfasst man die Tracerwolke zu einer *gegebenen Zeit* (Momentaufnahme). Der Tracerdurchgang an einem *gegebenen Ort* dauert aber eine gewisse Zeit. Während dieser Zeit dehnt sich die Tracerwolke stetig weiter aus und die Kurve wird mit der Zeit immer flacher.

Berechnung der zeitlichen Verteilung an einem gegebenen Ort x

Für eine zweidimensionale Strömung in Fliessrichtung des Wassers (x - Richtung) in einem isotropen, homogenen porösen Medium und bei konstantem Wasserfluss gilt (SCHEIDECKER 1961, LENDA & ZUBER 1970, KREFT & ZUBER 1978):

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_L \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - v \frac{\delta C}{\delta x} + D_T \frac{\delta C}{\delta y^2}$$

(C = Konzentration am Ort x zur Zeit t. D_L = longitudinaler, D_T = transversaler Dispersionskoeffizient)

Der Term $\delta C / \delta t$ ist die zeitliche Änderung der Tracerkonzentration, die durch den Zu- und Abstrom der Teilchen im jeweils betrachteten Volumenelement verursacht wird. Der erste Term auf der rechten Seite der Gleichung beschreibt die hydrodynamische Dispersion in x-Richtung, der zweite Term berücksichtigt den konvektiven Transport.

Der dritte Term beschreibt die Dispersion quer zur x-Richtung. Allerdings ist der transversale Dispersionskoeffizient D_T in der Regel etwa 6 bis 20 mal kleiner als D_L und wird daher oft vernachlässigt, zumindest in kleinen und schmalen Aquiferen mit im Idealfall kanalisiertem Fliessen.

Die für die meisten realen Versuchsabläufe mit Momentaneingabe in fliessendes Grundwasser (über die ganze Aquifermächtigkeit) und Beobachtung an einem fixen Beobachtungsort gültige Lösung obiger Transportgleichung lautet:

$$\text{III)} \quad C(x, t) = \frac{EM}{Q} \cdot \frac{x}{\sqrt{4\pi \cdot D_L \cdot t^3}} \cdot \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{4 \cdot D_L \cdot t} \right]$$

[mg/m³, = µg/l]

EM	Eingabemasse [mg], Q = Abfluss [m ³ /d]
v	mittlere Geschwindigkeit
x	Abstand Eingabestelle - Beprobungsstelle
t	Zeitpunkt, für den die Konzentration berechnet wird
D _L	Longitudinaler Dispersionkoeffizient

Dieselbe Gleichung erhält man, indem man Gleichung II mit x erweitert. Anschliessend wird das x im Nenner durch $v \cdot t$ ersetzt, und $v \cdot F \cdot n_{eff} = Q$. t wird unter die Wurzel genommen: $t \cdot \sqrt{4\pi \cdot D_L \cdot t} = \sqrt{4\pi \cdot D_L \cdot t^3}$.

Die Gleichung beschreibt die Ausbreitung der Tracerwolke nur in der Längsachse (eindimensionales Fliessen). Der Ausdruck $4\pi \cdot D_L \cdot t^3$ ist ein Mass für die Länge der Tracerkurve zur Zeit t. Für grosse Werte von D_L (longitudinaler Dispersionskoeffizient) und/oder grosse t werden die Tracerkurven flach und langgezogen. Beachte: Es wird laminares Fliessen ohne Einfluss von Diffusion oder Turbulenz vorausgesetzt, die Fliessgeschwindigkeit muss also zwischen etwa 4 und 86 m/d liegen. Dies ist bei der Mehrzahl der Porenaquifere gegeben.

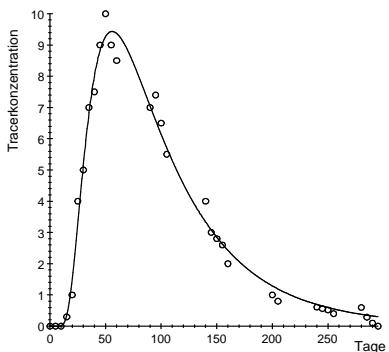
Tracerkurven werden mit zunehmendem t und somit zunehmender Strecke x gedehnter, obwohl D/v bei gleichbleibender Aquiferstruktur konstant bleibt. Zum Vergleich von Kurvenformen, genauer der Kurvensymmetrien, ist deshalb der *Dispersionsparameter* $D/(vx)$ zweckmässiger. Je grösser x (bei gegebenem D/v), desto kleiner wird D/vx und desto symmetrischer ist die Tracerdurchgangskurve. Das dimensionslose $D/(vx)$ ist übrigens der Kehrwert der Peclett-Zahl. Wird der Dispersionskoeffizient D_L durch den Dispersionsparameter $D/(vx)$ ersetzt und $v = x/t_0$ (t_0 = mittlere Fließzeit):

$$\text{IIIa)} \quad C(x, t) = \frac{EM}{Q \cdot t_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi \cdot D/(vx) \cdot (t/t_0)^3}} \cdot \exp \left[-\frac{(1 - t/t_0)^2}{4 \cdot D/(vx) \cdot t/t_0} \right]$$

Mit dieser Gleichung berechnet man die *Absolutkonzentrationen*, welche zwangsläufig von der Eingabemasse und der Verdünnung durch den Abfluss Q abhängen. Das heisst, EM und Q müssen bekannt sein. Im Grundwasser ist dies aber nur selten der Fall, hier arbeitet man deshalb mit Relativwerten, wie nachstehend begründet.

Fitting zum Auswerten von Tracerdurchgangskriven

Gemessene Tracerdurchgangskurven werden in der Regel mit der sogenannten *Best-Fit-Methode* (Fitting) ausgewertet. Dabei wird eine Vielzahl von Modellkurven mit verschiedenen Werten für die *mittlere Fließzeit* t_0 und dem *Dispersionsparameter* $D/(vx)$ als Mass für die Asymmetrie ("Formparameter") der Kurve berechnet. Dann wird jede dieser berechneten Kurven mit der gemessenen Kurve verglichen und die Summe der quadrierten Differenzen zwischen den berechneten und gemessenen Konzentrationen bestimmt. Die beste Anpassung einer der vielen Modellkurven an die gemessene Kurve ist dann erreicht, wenn die Summe der Quadrate am kleinsten ist. Heutige Personal Computer berechnen die optimale Anpassung in wenigen Sekunden.



Beispiel für eine Ausgleichskurve (Fittingkurve), optimal eingepasst in die Punkte der gemessenen Kurve. Mit zunehmender Unregelmässigkeit der gemessenen Kurve sinkt die Anpassgüte. Ist diese sehr schlecht, dann muss geprüft werden, ob ein evtl. ein anderes als das Dispersionsmodell eine bessere Anpassung bringt. Die nebenstehende Auswertung ist aber noch in Ordnung, einzelne Ausreisser könnten z.B. analytisch oder durch die Versuchsanlage verursacht sein.

Für die Best-Fit-Methode ist die Eingabemasse EM der Gleichung IIIa unzweckmässig, da diese Masse im Porengrundwasser selten der tatsächlich in der x-Achse transportierten Tracermasse entspricht. Praktischer ist die *normierte Form* der Gleichung IIIa: Zum Normieren wird die Gleichung durch eine Gleichung dividiert, welche eine frei gewählte Normierungszeit t_n und die zugehörige Normierungskonzentration C_n enthält. Nach Kürzen und Umformen erhält man die Arbeitsgleichung für das Fitting:

IV)

$$C_i = C_n \cdot \sqrt{\left(\frac{t_n}{t_i}\right)^3} \cdot \exp \left[\frac{1 - t_n/t_i}{4 \cdot D/(vx) \cdot t_n} \cdot \left(t_0 - \frac{t_n \cdot t_i}{t_0} \right) \right]$$

C_i Konzentration für einen Zeitpunkt t_i [ML^{-3}]

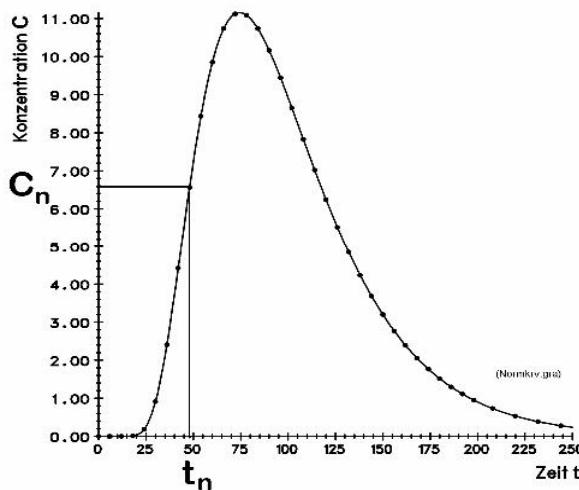
C_n gemessene Normierungskonzentration zum Normierungszeitpunkt t_n [ML^{-3}]

$D/(vx)$ Dispersionsparameter [$\text{L}^2 \text{T}^{-1} \text{L}^{-1} \text{T} \text{L}^{-1}$], mit $v = x/t_0$

t_0 mittlere Fließzeit [T]

$\exp[] \equiv e^{[]}$

Die gewählten Normierungswerte werden nun als Konstante in die Gleichung IV eingesetzt. Anschliessend können Tracerkurven berechnet und in der erwähnten Art mit der gemessenen Kurve verglichen werden.



Beispiel für die Wahl der Normierungswerte. Für diese soll ein zuverlässiger Messpunkt gewählt werden, soweit dies visuell überhaupt beurteilt werden kann. Das Problem kann vermieden werden, indem man nur die Normierungszeit t_m vorgibt und die zugehörige Konzentration C_m ebenfalls mittels Fitting optimieren lässt (dritter Fitting -Parameter neben $D/(vx)$ und t_0). Das Fitting dauert dann etwas länger, was aber heute kein Problem mehr ist.

In Gleichung IV) ist also t_i die Variable (x-Achse) für die Berechnung der Konzentrationen C_i (y-Achse). Nach der Berechnung einer Tracerkurve setzt das Fitting-Programm neue Werte für $D/(vx)$ und t_0 und berechnet neue Kurven.

Gleichung IV gilt für ein kanalisiertes Fliessystem (Pumping-Flow-Condition), bei dem der Wasserfluss gegen einen Punkt zu konvergiert, also die gesamte Tracermasse am Beobachtungspunkt vorbezieht. Wenn sich der Tracer seitlich ungehindert ausbreiten kann (Natural-Flow-Condition), gilt für einen Beobachtungspunkt auf der x-Achse:

$$\sqrt[4]{\left(\frac{t_n}{t_i}\right)^4}$$

Der Unterschied der Ergebnisse zwischen einem kanalisierten Fliessystem und einem natürlichem Fliessystem ist gering, so dass man in den meisten Fällen die Gleichung für kanalisiertes Fliessen verwendet.

Grosse $D/(vx)$ entstehen bei kurzen Fliesszeiten oder kleinem x , das heisst bei Tracerdurchgangskurven nahe der Eingabestelle. Solche Kurven zeigen eine starke Asymmetrie und haben einen langgezogenes Kurvenende (Tailing). Mit zunehmender Fliesszeit und somit zunehmendem Abstand werden die Kurven symmetrischer und $D/(vx)$ wird kleiner. Schliesslich strebt $D/(vx)$ gegen Null und die Kurve wird praktisch symmetrisch, wobei dann die mittlere Fliesszeit der Peakzeit entspricht.

Beachte: Bei $D/(vx) > 0.2$ oder einer Peclet-Zahl < 5 wird das Fitting-Ergebnis zunehmend unbestimmt: Kleine Änderungen in der Anpassungsgüte bewirken grosse Unterschiede im erhaltenen $D/(vx)$. Der häufigste Bereich der $D/(vx)$ -Werte liegt zwischen 0.01 und 0.2. Bei grösseren Werten sollte man vor dem das Tailing abschneiden und neu rechnen.

Beispiel zum Vergleich räumliche und zeitliche Verteilung

Gegeben ist $D = 120 \text{ m}^2/\text{d}$. Mit Gleichung II (Seite 8.9) wird die räumliche Verteilung für $t = 30$ Tage und $v = 9 \text{ m/d}$ berechnet. Der Kern der Tracerwolke ist somit 270 m von der Eingabestelle entfernt. Im Kern der räumlichen Verteilung ist $C_{\text{Peak}} = 4.70 \text{ mg/m}^3$.

Anschliessend wird mit derselben Gleichung die zeitliche Verteilung berechnet. Variable ist nun die Zeit t .

Nach 30 Tagen ist die Konzentration natürlich gleich wie bei der räumlichen Verteilung (4.70 mg/m^3). Die Maximalkonzentration der zeitlichen Verteilung an der Beprobungsstelle 270 m entspricht aber nicht etwa dem Maximum der räumlichen Verteilung bei ebenfalls 270 m! Vielmehr liegt das Maximum mit 4.76 mg/m^3 bei 28.6 Tagen.

Grund: Da sich die Tracerwolken mit zunehmendem t (und x) verflachen und deshalb die Konzentrationen stetig abnehmen, kann eine Randkonzentrationen der räumlichen Verteilung eines früheren Zeitpunktes höher sein als die Kernkonzentration eines späteren Zeitpunktes. Anders gesagt: Die Peakkonzentration der räumlichen Verteilung gilt für eine Verteilung nach 30 Tagen. Auf der Zeitachse beginnt jedoch der Tracerdurchgang viel früher. Bei einer Zeit unter 30 Tagen sind aber die Konzentrationen allgemein höher als in 30 Tagen.

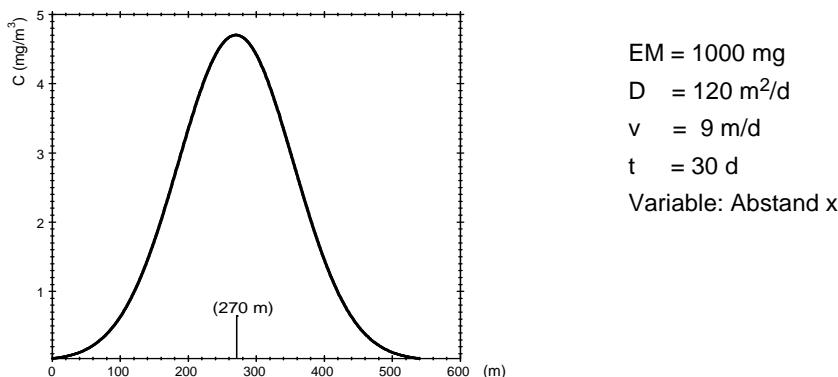
Rechnet man die räumliche Verteilung nach 28.6 Tagen ($\rightarrow C_{\text{Peak}}$ der zeitlichen Verteilung), so liegt der Kern bei 257.4 m, mit $C_{\text{Peak}} = 4.82 \text{ mg/m}^3$. Die Randkonzentration bei 270 m (nach 28.6 Tagen) beträgt 4.76 mg/m^3 (= C_{Peak} der zeitlichen Verteilung), also mehr als die Kernkonzentration nach 30 d bei 270 m (4.70 mg/m^3).

Berechnung der Kurven mit Gleichung II:

$$C(x, t) = \frac{EM}{F \cdot n_{\text{eff}} \cdot \sqrt{(4\pi \cdot D \cdot t)}} \cdot \exp \left[-\frac{(x - vt)^2}{4 \cdot D \cdot t} \right]$$

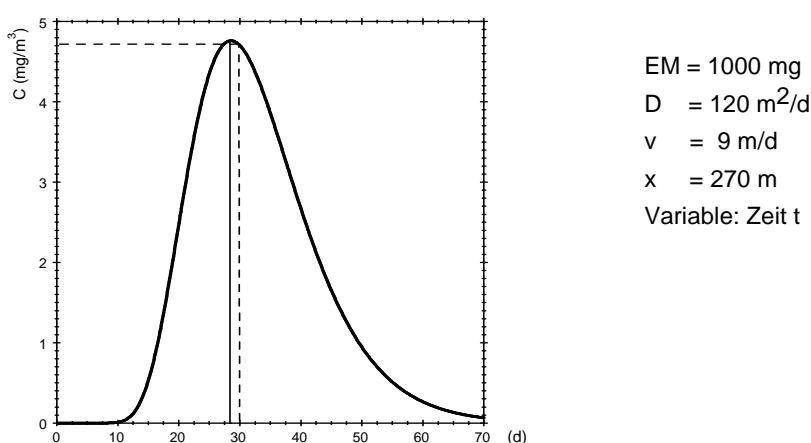
Um der Anschaulichkeit halber für die räumlichen Verteilung wie auch für die zeitliche Verteilung mit denselben Grundgleichung rechnen zu können, werden die Querschnittsfläche F und die Porosität $n_{\text{eff}} = 1$ gesetzt. Diese Parameter sind Teil des Abflusses Q . Die aus der räumlichen Verteilung umgeformte Gleichung III für die zeitliche Verteilung enthält den Abfluss Q . Mit $v = 9 \text{ m/d}$ im nachstehenden Beispiel wird $Q = 9 \text{ m}^3/\text{d}$. Für die Berechnung des Ausbringanteils müsste also bei der zeitlichen Verteilung das Ergebnis der Integration der Tracerdurchgangskurve mit neun multipliziert werden.

$D = 120; t = 30; v = 9$ (die Einheiten sind hier unwichtig). Variable ist die Distanz x
 $C = 1000 / \sqrt{(12.56 \cdot Dt)} \cdot \exp(-(x - vt)^2 / (4 \cdot Dt))$



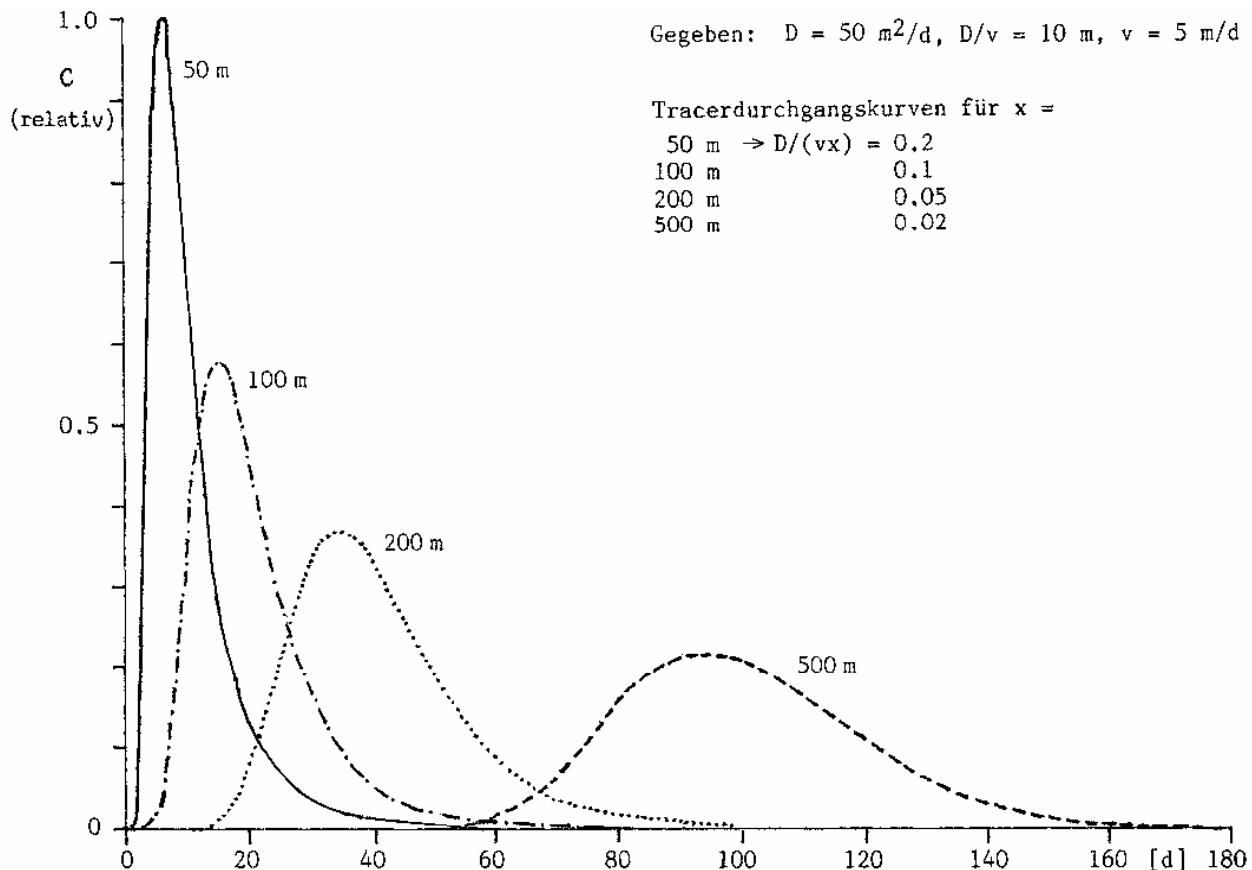
Räumliche Verteilung nach $t = 30$ Tagen. Das Zentrum liegt bei $v \cdot t = 270$ m

$D = 120; x = 270; v = 9$ (die Einheiten sind hier unwichtig). Variable ist die Zeit t
 $C = 1000 / \sqrt{(12.56 \cdot Dx)} \cdot \exp(-(x - vt)^2 / (4 \cdot Dt))$



Zeitliche Verteilung an der Stelle $v \cdot t_0 = 270$ m. Die Maximalkonzentration ist bereits nach 28.6 Tagen erreicht und ist deshalb etwahöher als jene der räumlichen Verteilung nach 30 Tagen.
Zum Vergleich: Maximalkonzentration der räumlichen Verteilung (gestrichelt).

Die Entwicklung einer Tracerkurve mit zunehmender Fliesszeit (und Fliessweg)



Tracerdurchgangskurven (zeitliche Verteilungen) in verschiedenen Abständen von der Eingabestelle, berechnet mit Gleichung I). Die Flächen unter den Kurven bleiben gleich. Mit zunehmender Distanz werden die Kurven flacher. Gleichzeitig wird mit $D/v = \text{konstant}$ der Dispersionsparameter $D/(vx)$ als Asymmetriecharakteristik kleiner, das heisst die Kurve wird symmetrischer.

Die **Dispersivität D/v** ist bei gegebener Struktur eines idealen Aquifers eine Aquiferkonstante: Der Dispersionskoeffizient D hängt deshalb nur von der Fliessgeschwindigkeit v ab, Beispiel: Verdoppelt sich zum Beispiel v , so wird auch D doppelt so gross, und t wird für eine gegebene Strecke halb so gross. Die **räumliche** Verteilung des Tracers, allerdings jetzt nach der halben Zeit, bleibt gleich ($L = 2\sigma = 2\sqrt{2\cdot D\cdot t}$). Die zeitliche Verteilung hingegen ändert, d.h. das räumliche „Verteilungsbild“ zieht doppelt so schnell an der Beobachtungsstelle vorbei. Die Kurvensymmetrie ($D/(vx)$) bleibt gleich (Seite 8.17 - Variable-Flow). Näheres zur Dispersivität siehe Seite 10.4 bis 10.6.

Mit den beiden Aquiferkonstanten "hydraulische Leitfähigkeit" und "Dispersivität" ist in einem Porenaquifer das Fliessverhalten charakterisiert. Trotz gleicher Dispersivität in einem bestimmten homogenen Aquifer sind, wie erläutert, die über verschiedene Distanzen gemessenen Tracerkurvenformen nicht etwa gleich. Vielmehr werden die Kurven mit zunehmender Distanz flacher, langgezogener und symmetrischer. Die Kurvenformen hängen also auch von der Fliessdistanz ab bzw. bei gegebener Geschwindigkeit von der mittleren Fliesszeit t_0 (siehe Gleichungen). Zum Vergleich von Kurvenformen, etwa beim Fitting, wird deshalb wie erwähnt der Dispersionsparameter $D/(vx)$ verwendet.

Die mit zunehmender Distanz zunehmende Symmetrie der Kurven bedeutet auch, dass sich t_{Peak} und t_0 annähern. Anders gesagt, das Verhältnis von t_0 zu t_{Peak} nimmt auf der Fliessstrecke dauernd ab und strebt gegen eins. Man kann somit ohne Kenntnis des Kurvenverlaufes nicht von t_{Peak} auf die mittlere Fliesszeit t_0 schliessen und man darf deshalb einen Tracerversuch nicht bereits bei Erreichen von t_{Peak} abbrechen, sonst wird die Versuchsauswertung falsch.

Reale Tracerdurchgänge

In einem homogenen Aquifer mit idealer Tracerausbreitung (nur Dispersion) erhält man, räumlich betrachtet, eine Normalverteilung des Tracers. In diesen Fällen genügt zur Beschreibung die einfache Dispersionsgleichung und die Best-Fit-Methode mit dieser Gleichung ergibt zuverlässige Ergebnisse. In der Realität sind die Tracerdurchgangskurven jedoch mehrheitlich ungleichmässig. Ursachen:

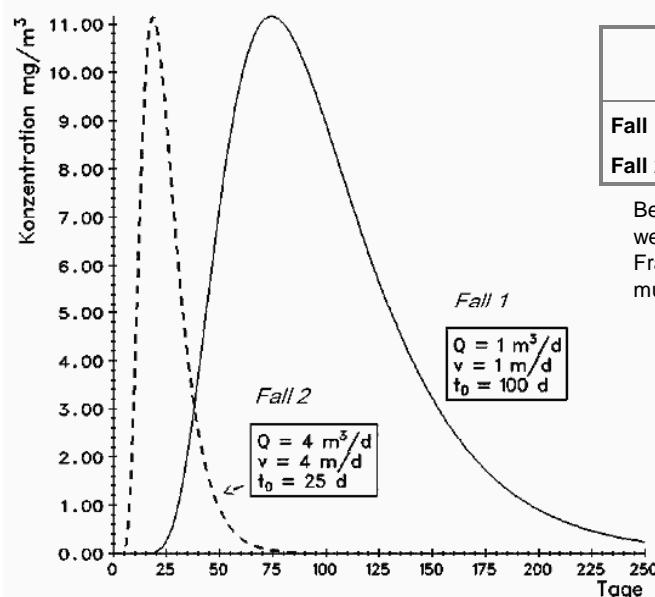
- mehrere Fliesswege
- Makrodispersion
- Diffusion, Adsorption, Zerstörung des Tracers (Selbstzerfall oder Veränderung des Moleküls, chemische Reaktionen)
- Zwischenspeicherung in ungesättigter Zone oder ungesättigten Randbereichen
- variabler Abfluss
- wechselnde Verdünnungen des Tracerstromes durch weitere Zuflüsse (bei Kluftaquiferen häufig)

Ein System mit mehreren Fliesswegen wirkt wie eine extreme Form der Makrodispersion. Durch Überlagerung mehrerer Tracerkurven mit unterschiedlichen Fliesszeiten entsteht eine abgeflachte oder gar mehrgipflige Tracerkurve. Einige Computerprogramme können die Best-Fit-Methode auch auf überlagerte Tracerkurven anwenden. Dabei wird geprüft, ob die Anpassgüte besser wird, wenn das Best Fit mit zwei überlagerten Modellkurven durchgeführt wird. Ob diese Art von Berechnung die Realität wirklich besser abbildet, muss unter Berücksichtigung der Hydrogeologie kritisch beurteilt werden.

Die Wirkungen von Diffusion und Adsorption und der Rückdiffusion und Desorption können vereinfacht ebenfalls als Überlagerung von Tracerkurven angesehen werden. Allerdings handelt es sich um kontinuierlich ablaufende Prozesse, deren Beschreibung zusätzliche Variablen erfordert.

Eine Eingabe in die ungesättigte Zone führt in der Regel zu mehrgipfligen Tracerkurven. Je nach Art der Nachspülungen treten an einer Beprobungsstelle zuerst kleinere Schübe auf, dann folgt die Hauptmasse des Tracers.

Variable Flow: Bei zunehmendem Abfluss nimmt die Fliessgeschwindigkeit in der Regel zu und die Fliesszeit von A nach B ab. Damit wird auch die mittlere Fliesszeit t_0 kleiner. Somit wird die disperse Wirkungszeit kürzer, was zu einem kompakteren Tracerdurchgang führt. Wegen der Verdünnung durch den höheren Abfluss nehmen die Konzentrationen aber nicht zu, sofern die Fliessgeschwindigkeit proportional zum Abfluss zunimmt (Modellfall). Auch die Tracerrückgewinnung bleibt unverändert. Da im idealen Aquifer $D/v = \text{konstant}$, bleibt auch der Dispersionsparameter $D/(vx)$ an einer gegebenen Stelle konstant und die Kurvensymmetrie t_0/t_{Peak} bleibt gleich. Ändert der Abfluss während eines Tracerdurchgangs, so wird die Durchgangskurve verzerrt und kann sogar Mehrfachspitzen und Einbrüche erhalten. Das kommt zum Beispiel vor, wenn bei einem Tracerversuch im Bereich eines Pumpwerkes die Pumpleistung schwankt.



	Q [m^3/d]	D [m^2/d]	v [m/d]	D/v [m]	x [m]	D/vx [dim.los]	t_0 [d]
Fall 1	1	10	1	10	100	0.1	100
Fall 2	4	40	4	10	100	0.1	25

Beispiel für Variable Flow. Beachte: Die Dispersivität D/v bleibt wegen unveränderter Aquiferstruktur in beiden Fällen gleich. Für die Fracht müssen die Flächen unter den Kurven mit dem Abfluss multipliziert werden, was für beide Fälle die gleichen Frachten ergibt.

Zusammenstellung der wichtigsten Gleichungen für den Dispersionstransport

(für Pumping-Flow-Condition, das heisst für kanalisiertes Fliessen)

Zeitliche Verteilung der Tracerkonzentrationen (Gleichung III a, Seite 8.13)	$c(x, t) = \frac{EM}{Q \cdot t_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi \cdot D/(vx) \cdot (t/t_0)^3}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-t/t_0)^2}{4 \cdot D/(vx) \cdot t/t_0}\right]$
wie oben, aber Konzentrationen normiert für Fitting (Gleichung IV, Seite 8.13)	$c_i = c_n \cdot \sqrt{\left(\frac{t_n}{t_i}\right)^3} \cdot \exp\left[\frac{1-t_n/t_i}{4 \cdot D/(vx) \cdot t_n} \cdot (t_0 - \frac{t_n \cdot t_i}{t_0})\right]$
Peakzeit: Zeitpunkt der Peakkonzentration (= maximale Konzentration)	$t_{\text{Peak}} = t_0 / [\sqrt{1 + (3d)^2} + 3d]$ oder: $t_{\text{Peak}} = t_0 \cdot [\sqrt{1 + (3d)^2} - 3d]$ $t_{\text{Peak}} = t_0 \cdot p$
Peakkonzentration (gleich: In obiger zeitlicher Verteilung $t = t_{\text{Peak}}$ setzen)	$c_{\text{Peak}} = \frac{EM}{Q \cdot t_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi \cdot d \cdot p^3}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-p)^2}{4 \cdot d \cdot p}\right]$
Dispersionsparameter $D/(vx)$ aus t_0 und t_{Peak}	$D/(vx) = \frac{t_0^2 - t_{\text{Peak}}^2}{6 \cdot t_0 \cdot t_{\text{Peak}}}$

C Konzentration [mg/m^3 , $= \mu\text{g}/\text{l}$]

d $\equiv D/(vx)$ Dispersionsparameter [dimensionslos], mit $v = x/t_0$

p $\equiv \sqrt{1 + (3d)^2} - 3d$

EM Eingabemasse [mg]

t_0 mittlere Fliesszeit [d]

Q Abfluss [m^3/d]

v mittlere Geschwindigkeit [m/d]

x Abstand Eingabestelle - Beprobungsssstelle

t Zeitpunkt ab Eingabe, für den die Konzentration berechnet wird

c_i Konzentration zum Zeitpunkt t_i [mg/m^3]

c_n gemessene Normierungskonzentration zum Normierungszeitpunkt t_n [mg/m^3]

$\exp^{[]} \equiv e^{[]}$

Vorbereitung und Durchführung eines Markierversuches



In klüftigen Aquiferen und beim Fehlen eines Piezometerrohres in Porenaquiferen muss der Tracer in die ungesättigte Zone eingegeben werden. Das ist nicht ideal. Umso wichtiger ist eine gute Vorbereitung. Auf dem Bild wurde über einem Kluftaquifer für die Eingabe eine tiefe Grube ausgehoben. Hätte man den Tracer in einen untiefen Graben oder Baggerschlitz eingegeben, dann wäre der Tracer durch das Nachspülen seitlich in die gut durchlässige Bodenzone hinaus gedrückt worden statt in die Tiefe. An schlecht zugänglichen Stellen kann das notwendige Vor- und Nachspülen mit mehreren Kubikmetern Wasser zu einer logistischen Herausforderung werden.

Vorbereitung und Durchführung eines Markierversuches

Organisation

Tracerversuche dauern manchmal mehrere Monate, zudem können auch später immer wieder Tracer-spuren auftreten, besonders wegen Ausschwemmungen in langen Nassperioden. Ein Versuch im gleichen Gebiet ist somit meistens nicht kurzfristig wiederholbar, besonders nicht bei grossflächigen Versuchen über grosse Distanzen und nicht genau bekannten Wegen des Tracers. Es muss deshalb alles unternommen werden, damit ein Versuch im ersten Anlauf gelingt.

1. Versuchsziel formulieren

Wird der Tracerversuch im Zusammenhang mit einer Grundwasserschutzzonen-Untersuchung durchgeführt, so ist das erste Versuchsziel die mittlere Fließgeschwindigkeit des Grundwassers *im Aquifer*. Es geht somit um die hydrogeologischen Kenngrößen der gesättigten Zone. Bei Tracereingabe in die ungesättigte Zone sickert der Tracer je nach Rahmenbedingungen mit mehr oder weniger zufälligen Geschwindigkeiten durch die Bodenzone. In solchen Fällen müssen Solche Wege verfälschen das Versuchsergebnis. Eine Bodenüberdeckung muss deshalb getrennt behandelt werden.

2. Hypothese über die hydrogeologischen Verhältnisse erarbeiten

Alle verfügbaren hydrologischen Daten aus dem Versuchsgebiet zusammenragen und auswerten. Diese Grundlagen helfen später auch bei der Versuchsauswertung und dienen der Absicherung, falls etwas schief läuft. Speziell werden benötigt:

- Geologische Karten und einzelne Untersuchungsberichte
- Bohrprofile, Pumpversuche
- hydraulische Leitfähigkeiten (Durchlässigkeitsbeiwerte), Fließgeschwindigkeiten, Aquifermächtigkeiten, Bodenbedeckung
- hydrologische Daten: Niederschlag, Abflüsse, Daten von Fassungsanlagen, Wassernutzung
- natürliche Tracer (Chemismus, Temperaturen, Isotopen)

Angaben über natürliche Tracer sind in der Regel nur spärlich vorhanden. Es empfiehlt sich, zwecks hydrologischer Grobgliederung selber einige Beprobungen vorzunehmen: Abfluss, Temperatur, pH-Wert, *elektrolytische Leitfähigkeit*, Calcium, Magnesium, Hydrogenkarbonat, Sulfat und Nitrat. Ammonium und Nitrit geben Hinweise auf direkte Oberflächeneinflüsse. Diese Untersuchungen sind auch mit einfachen Feldgeräten durchführbar. Regel: Kein Tracerversuch ohne Kenntnis der elektrolytischen Leitfähigkeiten.

Man versuche aus Abflüssen oder Pumpleistungen sowie klimatologischen Daten eine Mindestgröße für das Einzugsgebiet zu schätzen.

Isotopenbeprobungen (^{18}O zur Einzugsgebietsgliederung, insbesondere Höhengliederung der Einzugsgebiete, ^3H für das mittlere Alter des Wassers) scheitern im allgemeinen am Aufwand. Zumindest aber bei Grossprojekten sollten auch Isotopenbeprobungen eingeplant werden.

Sind im Gebiet Piezometerrohre vorhanden, sollte man **Kleinpumpversuche** durchführen. Sie ergeben einen Orientierungswert über die hydraulische Leitfähigkeit des Aquifers. Man kann im einfachsten Fall auch zuerst Salz eingeben und mit Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit feststellen, ob das Wasser überhaupt abfließt. Die Eingabe eines Tracers in eine lokal schlecht durchlässige Zone oder gar in ein Loch ohne Abfluss lässt sich so vermeiden. Grosspumpversuche wären noch besser, bedingen aber eine geeignete Versuchsanlage.

3. Kenntnis früherer Markierversuche im Gebiet

Auskunft über gemeldete Versuche gibt die Zentrale Koordinationsstelle für Markierversuche, 3003 Bern, (Adresse siehe Punkt 12). Man frage auch die Wasserversorgungen sowie Private im Versuchsgelände.

4. Entnahme von Nullproben

Zum Erkennen allfälliger Tracerreste früherer Versuche. Spuren können stossweise auftreten. Nullproben helfen auch der Auswahl der Tracer, zum Beispiel warnt ein allgemein hoher analytischer Messuntergrund vor Problemen mit Blau fluoreszierenden Tracern wie etwa Naphthionat.

5. Art der Eingabe

Es ist stets eine Eingabe in die gesättigte Zone anzustreben. Es wird mit Nachdruck darauf hingewiesen, dass bei kommerziellen Aufträgen im Falle fehlender Piezometerrohre zumindest ein Eingabepiezo zu budgetieren ist. Ausnahmen: Über Kluftgrundwasser und an Hängen mit Verdacht auf Fehlen einer gesättigten Zone muss man den Tracer wohl oder übel mittels Baggerschlitten in die ungesättigte Zone eingeben.

Die Baggerschlitte sollen möglichst tief sein, allerdings darf nicht in den trockenen Sandstein hineingegraben werden. Nach der Eingabe lässt man den Tracer zuerst versickern und spült dann kräftig nach. Beispiel: Vorspülung am Morgen, Eingabe nach Versickern des Vorspülwassers, erste Nachspülung am Nachmittag, zweite Nachspülung am anderen Morgen oder bereits am Abend. Ein Aufschwemmen des Tracers in die obere Bodenzone ist zu vermeiden. Die Spülungen müssen rechtzeitig organisiert werden.

6. Wahl der Tracer

Für quantitative Versuche im Porengrundwasser kommen nur Uranin und Eosin in Frage, auf kurze Distanz zusätzlich Naphthionat und ausnahmsweise Chlorid (Kochsalz) oder andere chemisch konservative Ionen (vgl. Kapitel 4).

7. Festlegen der Einagbemassen

8. Organisation der Analysen und Beprobungsplan

Der Versuchsablauf ist durch häufige Analysen zu kontrollieren. Dadurch können Fehler bei der Probenahme rechtzeitig erkannt und evtl. noch behoben werden. Der Beprobungsplan richtet sich nach der Versuchsanlage. In der Regel wird zu Beginn häufiger beprobt, dann kann man die Intervalle vergrössern, beim Auftreten von Tracer aber wieder verkleinern. In wissenschaftlichen Versuchen sollte möglichst lange eine hohe Beprobungsdichte aufrecht erhalten werden. Wichtig: Versuch nicht zu früh abbrechen, sonst verliert man wertvolle Informationen. Bei einem negativen Versuch bedeuten ein paar späte Kontrollproben (z.B. nach einigen Monaten) fast keinen Zusatzaufwand mehr, ausser vielleicht im Gebirge.

9. Personelle Organisation

Versuche werden oft im Frühjahr begonnen und können dann bis in die Ferienzeit dauern. Wenn zum Beispiel die Probenahme durch Hilfskräfte durchgeführt wird (Gemeindeangestellte, Private), so ist rechtzeitig eine durchgehende Beprobung zu organisieren. Im Herbst begonnene Markierversuche können bis in den Winter dauern. Neben der Zugänglichkeit der Beprobungsstellen muss auch die nicht immer angenehme Winterbeprobung sichergestellt werden. Das Personal ist zu instruieren, auch über einfache Dinge wie etwa die Beschriftung von Probeflaschen mit wasserfestem, schwarzem Filzstift! Für die Dauer des Versuches ist ein *Versuchsleiter* zu bestimmen, bei dem alle Informationen zusammenlaufen.

10. Information

Die örtlichen Behörden sind über den Versuch zu informieren und Betroffene bereits in der Planungsphase mit einzubeziehen oder regelmässig zu orientieren.

11. Schutzmassnahmen

Geräte (Probennehmer, Pumpen, Schläuche usw.) sind vor dem Zugriff Unbefugter zu sichern. Am Eingabetag: Vorsicht vor Verschleppung von Tracerspuren durch zuviele Anwesende. Für den Fall von unerwartet hohen Konzentrationen ist das Abkoppeln von Wasserfassungen vom Trinkwassernetz vorzubereiten.

12. Meldung des Versuches an das Bundesamt für Umwelt BAFU, Abteilung Hydrologie, Sektion Hydrogeologie

Zentrale Koordinationsstelle für Markierversuche, 3003 Bern, Fachkontakt: tracer@bafu.admin.ch: Formulare (Stand 2011): <http://www.bafu.admin.ch/grundwasser/07714/07757/index.html?lang=de>

Die Bestimmung der Eingabemasse

Bei einem Fluoreszenztracer soll die mittlere Konzentration an der Beprobungsstelle 1 bis 3 mg/m³ und die maximale Konzentration etwa 10 mg/m³ betragen. In einem weiss gekachelten Reservoir können 15 mg/m³ bei günstigem Lichteinfall bereits von Auge sichtbar sein. Für eine genaue Berechnung der für einen Versuch nötigen Eingabemasse müsste man auch jene Parameter zum voraus kennen, welche sich erst als Ergebnis des Markierversuches ergeben. Die Eingabemasse lässt sich deshalb nur schätzen. Zwei Möglichkeiten:

1. Nach Erfahrung

- Allgemeine Erfahrungswerte
- Durch Vergleich der Versuchssituation mit früheren, ähnlichen Versuchen (Analogieschlüsse)

Richtwerte für Porengrundwasser für Durchlässigkeitsbeiwerte von 10⁻³ bis 10⁻⁴ m/s und eine maximale Konzentration von C_{Peak} ≈ 10 mg/m³. Eingabe über die ganze Aquifermächtigkeit. Die Angaben gelten für 1 m Aquifermächtigkeit:

x [m]	Tracermasse [g]	x [m]	Tracermasse [g]
10	0.5	200	100
20	2	500	250
50	15	1000	500
100	50	2000	1000

(x = Versuchsdistanz)

Die Werte beruhen darauf, dass sich der Tracer nach der Eingabe mit einem Ausbreitungswinkel von 30° bis zu einer Distanz von 100 m ausbreitet, und nachher gerade weiterfließt. Auch eine geringe Sorption ist kompensiert.

Bei sehr gut durchlässigen Aquiferen ($k > 10^{-3}$ m/s) sind die Werte zu halbieren, bei schlecht durchlässigen Aquiferen ($k < 10^{-4}$ m/s) zu verdoppeln. Ein Ansatz mit ähnlichen Resultaten findet sich auch in der Praxishilfe „Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrologie“. Lässt sich die Aquifermächtigkeit nicht schätzen, so wird eine mittlere Mächtigkeit von 10 m eingesetzt. Für Naphthionat sollte C_{Peak} ≈ 100 mg/m³ gesetzt werden, und die tabellierten Eingabemassen sind deshalb mit dem Faktor = 10 zu multiplizieren.

Beispiele aus Markierversuchen im Porengrundwasser (Versuche Wilerwald - Zielebach, Uranin):

Ort	Datum	x [m]	ca. k-Wert [m/s]	ca. Aquifer- mächtigkeit [m]	Eingabe- masse effektiv [g]	C _{Peak} gemessen [mg/m ³]	Eingabemasse berechnet [g] ¹⁾	→ C _{Peak} berechnet [mg/m ³] ²⁾
Luterbach	11.01.90	205	10 ⁻⁴	15	2000	17	1500	11
Luterbach	6.03.90	125	10 ⁻⁴	20 - 25	1000	8	1250	10
Wilerwald Piezo D 5	24.09.86	100	5·10 ⁻³	10	1000	104	250	26
Wilerwald Piezo D 4	24.09.86	100	5·10 ⁻³	10	1000	65	250	16
Wilerwald Zielebach	24.09.86	625	5·10 ⁻³	10	1000	0.7	1565	1.1
Breitenbach	14.12.77	217	10 ⁻²	9 - 10	1000	11	500	5.5

¹⁾ Gemäß den tabellierten Richtwerten

²⁾ C_{Peak}, welches mit der berechneten Eingabemasse unter den gegebenen Versuchsbedingungen effektiv entstanden wäre

Kommentar zu obiger Tabelle: Aus den Richtwerten folgt für x = 625 m eine Eingabemasse von 313 g, mit 10 m Aquifermächtigkeit und gut durchlässigem Aquifer ergeben sich 10 · 313 / 2 = 1565 g. Diese Masse hätte aber zu einem C_{Peak} von nur 1.1 mg/m³ geführt, also fast zehnmal zu wenig. Grund: Der Zielebach ist ein natürlicher Grundwasseraufstoss, welcher nur den oberen Teil des Aquifers entwässert. Die schichtweise Probenahmen aus Piezos mit Packern zeigten aber, dass der Kern der Tracerwolke unterhalb der beprobten Schicht in der Tiefe abströmte.

Bei *Kluftgrundwasser* wird die Schätzung der Eingabemasse schwieriger, ausgenommen im Karst. Hier kann man mit dem Abfluss Q und einer angenommenen Tracerdurchgangszeit Δt (einige Tage bis höchstens einige Wochen) die richtige Größenordnung treffen, z.B. mit einer mittleren Konzentration von 5 mg/m³: $EM [mg] = 5 [mg/m^3] \cdot Q [m^3/s] \cdot \Delta t [s]$. Die Eingabemasse hängt aber auch davon ab, ob bei der meistens notwendigen Eingabe in die ungesättigte Zone eine wasserführende Kluft in der Nähe der Eingabestelle liegt. So oder so muss *kräftig nachgespült* werden. Trotzdem besteht das Risiko, dass der Tracer die Kluft nicht erreicht. Dies gilt noch in stärkerem Masse für Tracerversuche in der Molasse und im Kristallin. Hier wird deshalb zur Sicherheit oft wesentlich mehr Tracer eingegeben als man berechnet hat. Dabei entsteht aber das Risiko, dass bei einem unerwartet schnellen und somit kompakten Tracerdurchgang eine Trinkwasserquelle sichtbar gefärbt wird. Deshalb muss man vorher abklären, ob das Abkoppeln der Quelle von der Wasserversorgung möglich ist.

Ursache zu hoher Konzentrationen

- geschichteter Aquifer, Abströmen des Tracers in bevorzugter Schicht, Rinne oder Kluft
- sehr kleiner Ausbreitungswinkel << 30°
- schnellleitende Wasserbahnen und kompakter Tracerdurchgang

Ursache zu tiefer Konzentrationen

- Beprobungsstelle liegt nicht in der Hauptströmungsrichtung
- Reversible und irreversible Sorption und/oder chemische Wechselwirkungen (Abbau, Fällung), Diffusion
- Markiertes Wasservolumen grösser als erwartet
- Eingabe in die ungesättigte Zone, verbunden mit Sorption oder Eintrocknen der Lösung

2. Schätzung der Eingabemasse für Pumpversuche (Pumping-Flow-Condition) auf Basis des Dispersionsmodells

Annahmen:

1. Der Tracertransport wird nur durch die hydrodynamische Dispersion beeinflusst: Es gibt keine Diffusion, Sorptionseffekte und chemischen Reaktionen.
2. Die Beprobungsstelle liegt in der Hauptfliessrichtung

Punkt 1 ist in gut durchlässigen ($k = > 10^{-3} \text{ m/s}$), tonfreien Aquifern und bei stabilen Tracern mit geringer Sorptionsneigung in der Regel erfüllt (Hangschuttaquifere, Karst, Gletscher, Aquifere aus gut sortiertem kiesigem Material). In lehmigen Moränen ist hingegen Sorption häufig.

Punkt 2 lässt sich kaum je voraussagen. Die Erfassung der gesamten markierten Wassermasse setzt meistens ein ausgedehntes Beprobungsnetz voraus. In den breiten Porenaquiferen des Flachlandes kommt zur longitudinalen Dispersion noch die transversale Dispersion hinzu, das heisst, die Tracerwolke dehnt sich auch in die Breite aus. Dies führt bei Beprobungsstellen ausserhalb der Hauptfliessrichtung zu niedrigeren Konzentrationen als in einem kanalisierten Fliessystem. Am ehesten ist Punkt 2 bei kurzen Versuchsdistanzen und gleichzeitigem starkem Pumpen erfüllt.

Für einen gerichteten, kanalisierten Wasserstrom (die gesamte markierte Wassermasse wird an der Beprobungsstelle erfasst) gilt:

$$C_{\text{Peak}} = \frac{EM}{Q \cdot t_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi \cdot d \cdot p^3}} \cdot \exp \left[- \frac{(1-p)^2}{4 \cdot d \cdot p} \right]$$

[mg/m³, = µg/l]

$d \equiv D/(vx)$ Dispersionsparameter [dimensionslos]

$p = \sqrt{1 + (3d)^2} - 3d$

EM = Eingabemasse [mg]

t_0 = mittlere Verweilzeit [d]

Q = Abfluss [m³/d]

nach Umstellen:

$$v) \quad EM = C_{Peak} \cdot Q \cdot t_0 \cdot \frac{\sqrt{4\pi \cdot d \cdot p^3}}{\exp \left[-\frac{(1-p)^2}{4 \cdot d \cdot p} \right]}$$

Aus der Gleichung folgt eine mit Q und t_0 lineare Zunahme der Eingabemasse EM bei vorgewähltem C_{Peak} .

Allerdings muss man beachten, dass D/vx keine unabhängige Variable ist, sondern von der Fließzeit und diese wiederum von der Distanz x abhängt. Mit zunehmender Distanz werden D/vx und der rechte Term in obiger Gleichung kleiner. Andererseits wird mit zunehmender Distanz t_0 grösser und EM wird wie erwartet grösser, trotz dem kleiner werdenden rechten Term. Beispiel für ein bei $t_0 = 10$ d gegebenes $D/vx = 0.2$ (mit Gleichung 5):

- a) $t_0 = 10$ d, $D/vx = 0.2$ ($\equiv d$); mit $C_{Peak} = 10$ mg/m³: rechter Term = 1.02; $EM = 102.4$ mg
- b) $t_0 = 100$ d, $D/vx = 0.02$ ($\equiv d$); mit $C_{Peak} = 10$ mg/m³: rechter Term = 0.50; $EM = 502$ mg

Für die Wahl von D/vx (bei gegebenem t_0) müsste man die Dispersivität D/v kennen. Diese liegt in Porenaquiferen oft zwischen etwa 1 und 50 m, kann aber letztlich nicht geschätzt werden. Auch ist mit zunehmender Distanz mit zunehmender Makrodispersion zu rechnen, deren Auswirkung nicht geschätzt werden kann. D wird also grösser. Andererseits wird auch der Weg x grösser, so dass der in der Kurvenberechnung verwendete Dispersionsparameter $D/(vx)$ (Kapitel 8) sich in vielen Fällen in einem Bereich zwischen 0.01 und 0.2 bewegt. Der Wert ist unkritisch für die Berechnung der Eingabemassen, so dass man vereinfacht einen mittleren Wert von $D/(vx) = 0.1$ setzen kann.

Gleichung V) lässt sich vereinfachen zu

EM = $C_{Peak} \cdot Q \cdot t_0 \cdot \text{Faktor}$

EM	= Eingabemasse [mg]
C_{Peak}	= Gewünschte Maximalkonzentration [mg/m ³]
Q	= Abfluss [m ³ /d]
t_0	= Mittlere Verweilzeit [d]

Der „Faktor“ entspricht dem rechten Term in Gleichung V und beschreibt den Einfluss von D/vx bei gegebenem t_0 :

D/vx	Faktor	D/vx	Faktor
0.02	0.5	0.165	1.0
0.1	0.9	0.22	1.03

In den meisten Fällen kann man also mit guter Näherung den Faktor = 1 setzen. Bei grossen Distanzen wird D/vx zwar klein, dafür muss man hier wegen verschiedenen möglichen Tracerverlusten genug Tracer planen, so dass man den Faktor = 1 stehen lassen kann. Nur bei vermuteten schnellen, kompakten Durchgängen, etwa im Karst, könnte man den Faktor halbieren. Aber auch hier kann man den Faktor = 1 belassen, sofern nicht das Risiko von sichtbar gefärbtem Trinkwasser besteht.

Grössere Auswirkungen haben Fehlschätzungen von t_0 bzw. v ($t_0 = x/v$). Das angefärbte Wasservolumen ist proportional zu t_0 : Wasservolumen = $Q \cdot t_0$. Das Wasservolumen ergibt sich aus dem Aquifervolumen und der Nutzporosität. Das Aquifervolumen berechnet sich aus der Versuchsdistanz und der Aquiferhöhe, siehe Berechnungsbeispiel auf Seite 9.6.

Obige Gleichung ist für Markierungen während Pumpversuchen geeignet, hier kann das t_0 aus dem Wasservolumen und aus der Pumpleistung berechnet werden. Bei nicht messbarem Q ist die Gleichung nicht geeignet, da Q und in diesem Fall auch t_0 nicht aus anderen Parametern berechnet werden können. Ausnahme: Bei bekannten Darcy-Parametern kann Q berechnet oder geschätzt werden.

Nicht erlaubt: $Q = v_a \cdot n_{eff} \cdot F$ und $t_0 = x/v_a \rightarrow Q \cdot t_0 = x \cdot n_{eff}$ (F = Querschnittsfläche, n_{eff} = Nutzporosität, x = Abstand, v_a = mittlere Abstandsgeschwindigkeit, t_0 = mittlere Fließzeit, Q = Abfluss). Grund: v_a hängt ebenfalls von n_{eff} ab, mit zunehmendem n_{eff} erhöht sich v_a . Q (und auch der Durchlässigkeitsbeiwert) nehmen dann überproportional zu (in Kiesen ca. im Quadrat mit zunehmendem n_{eff}).

Beispiel

Aus einem Aquifer wird Wasser zylinderförmig um die Pumpe angesaugt.

$$Q = 1000 \text{ l/min} = 1 \text{ m}^3/\text{min}, \text{ Aquifermächtigkeit } h = 10 \text{ m}, \text{ Versuchsdistanz (Radius) } x = 20 \text{ m}, n_{\text{eff}} = 0.15.$$

Gewünschte $C_{\text{Peak}} = 10 \text{ mg/m}^3$. Annahme $D/v = 2$, daraus $D/vx = 0.1$.

$$\rightarrow \text{Zylindervolumen } ZV = 20^2 \cdot \pi \cdot 10 = 12566 \text{ m}^3$$

$$\text{Wasservolumen} = ZV \cdot 0.15 = 1885 \text{ m}^3 = Q \cdot t_0, \rightarrow t_0 = 1885 \text{ m}^3 / 1440 \text{ m}^3/\text{d} = 1.309 \text{ d}$$

$$\rightarrow \text{Eingabemasse} = 10 \text{ mg/m}^3 \cdot 1440 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 1.309 \text{ d} \cdot 0.9 = 16965 \text{ mg} = \underline{17 \text{ g.}}$$

$$\text{Dito, aber } x = 100 \text{ m: Wasservolumen} = 47123 \text{ m}^3, \text{ Eingabemasse} = \underline{423 \text{ g.}}$$

(5facher Radius → 25fache Eingabemasse)

Mit dem Pumpen wird ein künstlicher Wasserstrom erzeugt, welcher nicht mit dem natürlichen Fliessen vergleichbar ist. Falls kein kanalisiertes Fliessen vorliegt und sich der Tracer auch quer zur Fliessrichtung ausbreitet (zusätzlich zur longitudinalen Dispersion auch transversale Dispersion), so wird die maximale Konzentration in der x-Achse erheblich kleiner. In kleinen, heterogenen Grundwasserleitern lässt sich jedoch die transversale Dispersion kaum zum voraus schätzen, so dass eine Berechnung der Eingabemasse mit dem Dispersionsmodell zu unsicher wird. Man orientiere sich deshalb an den Richtwerten auf Seite 9.3.

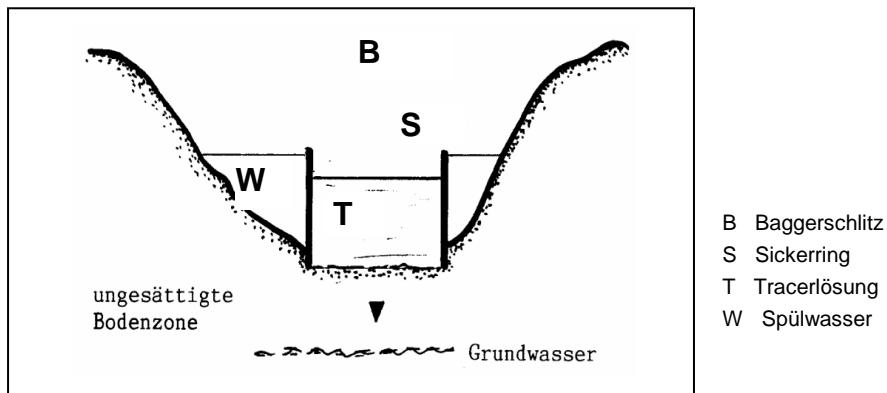
Zum Vergleich: natürliches (kanalisiertes) Fliessen, ohne Pumpen:

Gegeben Durchlässigkeitsbeiwert $k = 10^{-3} \text{ m/s}$, Gefälle $i = 1\% = 0.01$, Nutzporosität $n_{\text{eff}} = 10\% = 0.1$.

Mit dem Gesetz von Darcy: Abstandsgeschwindigkeit $v_a = 8.64 \text{ m/d}$, Filtergeschwindigkeit $v_F = v_a \cdot n_{\text{eff}} = 0.846 \text{ m/d}$. Der Durchfluss durch 1 m^2 Querschnitt beträgt somit $0.846 \text{ m}^3/\text{d}$. Mit einer Aquiferbreite von 53.6 m (welche den Angaben in der Richtwert-Tabelle zugrunde gelegt ist) und 1 m Mächtigkeit beträgt der Querschnittsdurchfluss $46.3 \text{ m}^3/\text{d}$. Für 100 m Distanz und einer Fliesszeit von $t_0 = 100 \text{ m} / (8.64 \text{ m/d}) = 11.6 \text{ d}$ und $C_{\text{Peak}} = 10 \text{ mg/m}^3$ wird die Eingabemasse $EM = 10 \cdot 46.3 \cdot 11.6 = 5.37 \text{ g}$, also fast 10mal weniger als in der Richtwert-Tabelle (50 g). Grund: In der Richtwert-Tabelle wird von einer Nutzporosität von bis zu 30% und von Tracer-Verlusten ausgegangen. Bei der Berechnung mit dem Dispersionsmodell hingegen ist das Q durch die Pumpleistung und nicht durch den natürlichen Abfluss gegeben. Zudem wird angenommen, dass die gesamte Tracermasse zur Probenahmestelle gelangt, was bei grösseren Versuchsdistanzen selten der Fall ist. Die auf Basis des Dispersionsmodells berechneten Eingabemassen sind also in der Praxis eher zu tief.

Eingabe in die ungesättigte Zone

Bei einer Eingabe in die ungesättigte Zone erreicht der Tracer den Aquifer erst mit zeitlicher Verzögerung. Der überwiegende Teil der Tracermasse bleibt für längere Zeit in der Bodenzone haften und wird, wenn überhaupt, erst nach Wochen oder gar Jahren allmählich wieder ausgeschwemmt. Bei genügender Wasserwegsamkeit der Bodenzone und genügender Nachspülung kann eine kleine „Vorhut“ ohne Unterbruch bis zum Aquifer durchsickern und dort für die bei der Versuchsauswertung vorausgesetzten „Momenteneingabe“ führen. Dies kann einen ersten Tracerdurchgang mit sehr geringen Konzentrationen auslösen. Bei zu geringer Eingabemasse fallen die Konzentrationen dieses Erstsches unter die Nachweisgrenze und für die Versuchsauswertung steht nur der spätere Hauptschub zur Verfügung. Dieser Hauptschub entsteht durch Remobilisierung von Tracer aus der ungesättigten Zone, zum Beispiel während Nassperioden. Dabei bleibt aber die wahre Eindringzeit in die gesättigte Zone unbekannt und die Versuchsergebnisse werden falsch. Eine starke Erhöhung der Eingabemasse würde dieses Problem mildern, allerdings mit dem Risiko einer jahrelangen „Verseuchung“ des Bodens mit Tracer.



Eingabe in die ungesättigte Zone mittels Baggerschlitz und Sickerring. Der Sickerring bewirkt, dass die Tracerlösung in die Tiefe sickert und sich nicht seitlich ausbreitet. Die "wahre Eingabe" findet erst bei Eintreffen des Tracers im Grundwasser statt

Empfehlungen

- Wenn möglich nicht in die ungesättigte Zone eingegeben, sondern direkt ins Grundwasser.
- Wenn unvermeidlich: Tiefe Baggerschlitz (aber nicht in den Fels hinein!), am Boden zusätzlich Mulde graben oder Sickerring verwenden, um ein seitliches Wegschwemmen des Tracers zu verhindern.
- 2 bis 3mal höhere Tracermassen als in der gesättigten Zone eingeben.
- Gut vorspülen. Anschliessend den Tracer eingegeben, vor dem Nachspülen aber zuerst versickern lassen.
- Mehrmals mit möglichst viel Wasser nachspülen, damit möglichst viel Tracer in die gesättigte Zone hinunter geschwemmt wird.

Ehemaliges Testgebiet Wilerwald bei Utzensdorf (zwischen Bern und Solothurn): Endlich ist der Tracer drin! In Piezometerrohren mit kleinem Durchmesser unter 5 cm muss mit dünnem Schlauch und Trichter eingegeben werden. Im dünnen, langen Schlauch kann die Luft nicht entweichen und die Eingabe wird mühsam. Dabei wird oft auch das Personal mit eingefärbt. Es ist einleuchtend, dass die an der Eingabe Beteiligten erst bei der Beprobung helfen dürfen, wenn sie mehrere Male gebadet und sich gründlich dekontaminiert haben. Schuhe und Stiefel müssen besonders gründlich gereinigt werden. Das Eingabematerial darf nur gut und sauber verpackt im Auto zurücktransportiert werden. Unsichtbare Tracerspuren im Auto des Geographischen Institutes waren einmal Ursache für Kontaminationen von Proben.



Praktische Hinweise

1. Lieferform von Tracern

Tracer wird normalerweise als Pulver gekauft. Das Pulver muss dann gelöst und evtl. portioniert werden. Teilweise sind auch vorgelöste Tracer erhältlich, zum Beispiel Uranin 10%, diese sind allerdings teurer. Für kommerzielle Zwecke werden dennoch die vorgelösten Tracer empfohlen, weil das mühsame Lösen mit dem damit verbundenen Kontaminationsrisiko entfällt. Lieferanten siehe Seite 4.7.

2. Lösen von Tracern

Uranin und Eosin werden in Wasser gelöst. Das schlechter wasserlösliche Sulphorhodamin B wird in Ethylenglykol angelöst, siehe unten. Tracerlösungen dürfen nicht in der Nähe des Analysenlabors ange-setzt werden.

Vorgehen

Material griffbereit halten: Möglichst grosser Wassereimer (1 - 2 kg Tracer pro 10 Liter Lösemittel), Transportkanister mit grösserem Volumen als der Eimer (Dichtigkeit des Verschlusses prüfen!), Wasser, langer Holzstock zum Rühren. Mehrere Paare Wegwerfhandschuhe, Wegwerfkleider (z.B. 110 Liter Plastiksäcke wie im Bild auf Seite 9.7), alte Schuhe. Kopfschutz und Mundschutz. Mehrere Tücher. 110 Liter Abfallsäcke für den Abfall, aufgespannt. Plastik zum Auslegen des Bodens.

Möglichkeit zum Hände waschen. Viel Spülwasser.

Erfolgt die Prozedur im Freien, so kann der Wind zum Problem werden: Mit Schnur Plastikzaun um den Eimer herum aufspannen.

Lösen

Man gibt etwas Wasser in den Eimer und gibt den Tracer portionenweise hinzu. Die Vorgabe von Wasser mindert die sehr lästige Staubentwicklung, kann aber andererseits zum Verklumpen des Pulvers führen. Deshalb nach jeder Zugabe lange Rühren. Dann mehr Wasser zugeben und Rühren, bis die bisherigen Portionen gelöst sind. Dann wieder Wasser zugeben und dann den Rest des Pulvers. Auf diese Weise können mit Uranin und Eosin problemlos 20%-Lösungen hergestellt werden, höhere Konzentrationen bis zur Löslichkeitsgrenze sind aber nur mit sehr langem Rühren möglich.

Lösen von 1kg Rhodamin: Das Pulver In einem 10 Liter Weithalskanister in 5 Liter Glykol lösen, anschliessend zum senken der Viskosität mit Wasser auf etwa 10 Liter auffüllen.

Vor dem Verschliessen des Kanisters Gewinde sauber spülen. Nach dem Verschliessen den Kanister nochmals gründlich abspülen und dann mit Klebeband den Verschluss zu kleben. Zum Transportieren wird der Kanister in einen schwarzen Abfallsack gepackt.

3. Flaschen für die Probenahme

Beprobungsflaschen werden in der Regel nur einmal verwendet, denn wenn das Probewasser Tracer enthielt, lohnt sich die aufwändige Reinigung nicht. Billige Flaschen genügen. Empfohlen werden braune, transparente Plastikflaschen, zum Beispiel 100 ml PET-Veral-Flasche, Artikel Nr. 911 - 100, mit Verschluss Artikel Nr. 17-82 (Firma ANWANDER, Basel). Bei glasklaren, farblosen Flaschen sieht man allfällige Sedimente etwas besser. Alternativ: Braune Verpackungsflaschen PET 250 ml, Art. 4280 der Firma Semadeni in Ostermundigen. Diese Flasche hat das grösste Volumen im Verhältnis zur Wandfläche, zumindest theoretisch ist also das Sorptionsrisiko kleiner als bei anderen Flaschenformen. Alle Flaschen, auch braune, sofort vor Licht schützen und dunkel lagern. Glasflaschen werden nur noch selten verwendet. Nicht ganz füllen, sonst können sie beim Transport und bei Erwärmung zerspringen. Besonders ärgerlich sind nicht mehr entzifferbare Beschriftungen: So beschriftet man korrekt:

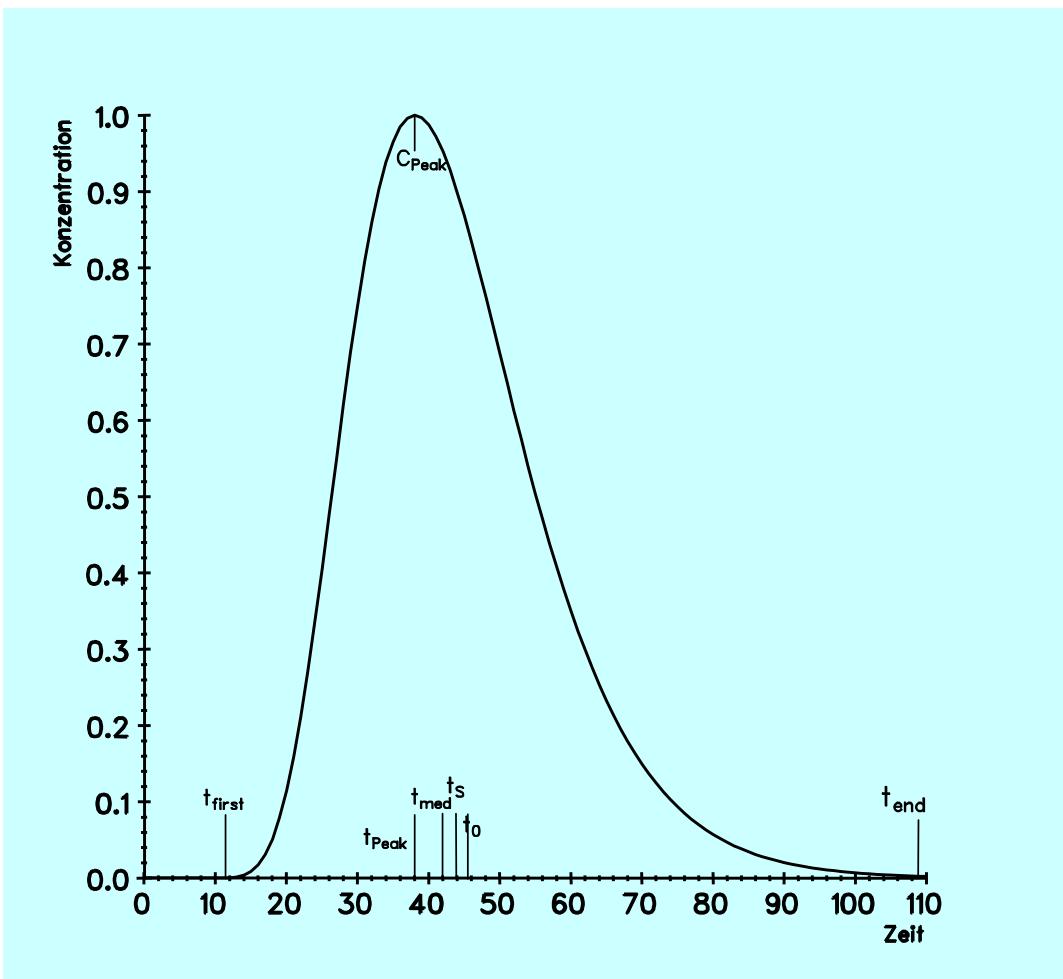
Probeflaschen mit einem Papierklebeband umwickeln und vor der Probenahme mit einem wasserfesten schwarzen Filzstift beschriften (Edding 3000). Auf keinen Fall rote Stifte verwenden, diese enthalten stark fluoreszierende Farben. Deutlich schreiben!

3. Eingabe ins Grundwasser mittels Piezometerrohr und Probenahme

Wer Tracer gelöst und eingegeben hat, darf in den ersten Tagen nach der Eingabe keine Proben nehmen. Die Eingabe in ein Piezometerrohr erfolgt in der Regel mit Schlauch und grossem Trichter. Der Schlauch soll nur so lange sein wie unbedingt nötig. Meistens wird eine Eingabe über die ganze Aquifermächtigkeit angestrebt, der Schlauch sollte dann bis zum Grund reichen und während der Eingabe hochgezogen werden. Ist der Grundwasserspiegel hoch, so wird wegen dem Wasserdruck das Entweichen der Luft im Schlauch erschwert und das Abfliessen der Tracerlösung behindert. Abhilfe: Schlauch in die Höhe halten, eine kleine Haushaltsleiter ist dabei zweckmässig.

Vor dem Abfüllen einer Flasche diese mit dem Probewasser gut spülen, speziell Flaschenhals und Deckel. Bei der Beprobung von Quellen stets von unten her an die Quelle herangehen.

Auswertung von Tracerversuchen



Bei einem Tracerversuch muss zuerst die Tracerdurchgangskurve einer Beprobungsstelle ausgewertet werden. Einige Ergebnisse lassen sich direkt aus der Kurve herauslesen, andere müssen aus Fittingergebnissen oder mit einer Näherungsmethode berechnet werden. Die mathematische Beschreibung des Tracerdurchgangs ist aber nur ein Zwischenschritt für die Berechnung von Aquifer- und Stofftransport-Parametern.

Auswertung von Tracerversuchen

Grundsätzlich bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Nur qualitativ
2. Quantitative Auswertung:
 - Fliesszeiten bzw. Geschwindigkeiten
 - Ausbreitungscharakteristiken, z.B. Dispersionsgrößen (speziell Dispersivität)
 - Ergänzende Berechnungen: Ausbringrate, mittlere Konzentration (z.B. für Abflussmessungen in Oberflächenwässern). Kombinierte Auswertungen mit anderen Methoden (z.B. Pumpversuchen)
 - Umsetzung der Ergebnisse, zum Beispiel Berechnung der hydraulischen Leitfähigkeit.

Anzustreben ist immer die quantitative Auswertung. Es gibt aber auch Fälle, wo dies wegen ungünstiger Rahmenbedingungen nicht oder nur eingeschränkt möglich ist.

Qualitative Auswertung

Die Frage nach einer *hydrologischen Verbindung* ist zwar von zentraler Bedeutung, genügt aber in der Regel nicht. Für Grundwasser-Schutzzonenbestimmungen müssen zumindest auch die mittlere Fliesszeit und daraus die mittlere Fliessgeschwindigkeit bestimmt werden können. Die Versuchsanlage ist deshalb stets auf einen quantitativen Versuch auszurichten.

Um eine hydrologische Verbindung folgern zu können, sollten mehrere Proben eindeutig positiv sein. Liegen nur unsichere Analysenergebnisse im Bereich der Nachweisgrenze vor, so muss der Vergleich mit Nullproben zeigen, ob die Proben überhaupt positiv sind. Nullproben können vorsorglich bereits anlässlich der ersten Feldbegehung erhoben werden, sie geben bereits in der Konzeptphase Auskunft über allfällige Kontaminationen durch frühere Versuche sowie über einen allfälligen problematisch hohen Messuntergrund. Wird dies vergessen, so kann in der Folge oft nicht einmal die Frage nach einer hydrologischen Verbindung sicher beantwortet werden.

Unregelmäßige Kurvenformen geben Hinweise auf eine *ungleichförmige Ausbreitung* des Tracers im Untergrund:

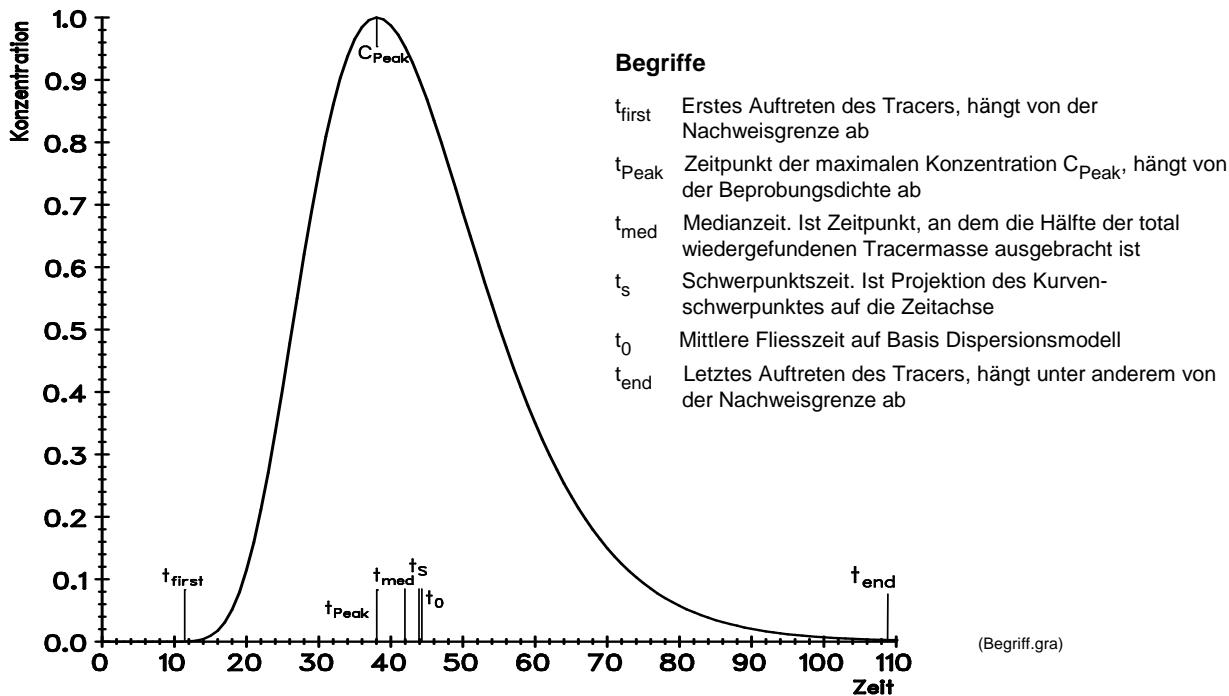
- Gut erkennbar sind lange Kurvenenden (Tailing), welche auf Diffusion und Sorption hinweisen. Bei einer Diffusion diffundiert Tracer von einem besser durchlässigen Fliessweg in schlechter durchlässige Bereiche. Dies sind z.B. Kluftwände im Sandstein oder Karst, aber auch siltig - tonige Zonen in einem Porenaquifer. Später diffundiert der Tracer zurück und führt zum Tailing in der Tracerdurchgangskurve. Bei der Sorption sind die Verhältnisse komplizierter: Ein Teil des Tracers kann sorbiert und später desorbiert werden, was sich wie bei der Diffusion in einem Tailing äussert. Bei einem stark sorptiven Tracer kann vorübergehend aller Tracer sorbiert und nachher nur ein Teil wieder desorbiert werden. Dann beginnt der Tracerdurchgang später, die Kurve wird flach und das Tailing ist ausgeprägt.
- Weist der Tracerdurchgang mehrere Maxima auf (wobei diese gut dokumentiert sein müssen), so besteht die Möglichkeit von mehreren benachbarten Fliesswegen. Diese müssen nicht voneinander isoliert verlaufen, sondern es kann sich auch um durchgehende Zonen unterschiedlicher Durchlässigkeit handeln. Auch ein schlechter durchlässiger Bereich über dem Stauer gehört dazu, oder schnell-leitende Wasserbahnen (Drains) unterirdischer Rinnen.
- Wechselnde Abflussverhältnisse während eines Versuches führen zu verzerrten Tracerdurchgangskurven. Da man grössere Tracerversuche bevorzugt im Frühjahr beginnt (Nassperioden mit Grundwasserneubildung und somit Spülleffekten), kommt dies in der Praxis häufig vor. Wurde der Tracer in die ungesättigte Zone eingegeben, so ist nach starken Regenfällen mit Remobilisierungsschüben zu rechnen, welche vom ersten Haupttracerdurchgang abgekoppelt werden müssen.

Aufgrund der qualitativen Beurteilung können die für die quantitative Auswertung geeigneten Modelle gezielter ausgesucht werden.

Quantitative Auswertung

Bevor man eine Tracerkurve mit einem Computer-Programm auswertet, ist die Kurve visuell zu beurteilen. Bei Verdacht auf mehrere Fliesswege kann die Auf trennung in Teilkurven auch visuell vorgenommen werden. Man versuche auch, lange Kurvenausläufe (Tailing) abzuschneiden und vergleiche das Ergebnis mit der Auswertung der vollständigen Kurve. Der Kurvenhauptteil bildet oft eher das reine Dispersionsfliessen ab. Lange Kurvenenden haben ihre Ursache in anderen als in Dispersionsprozessen. Auf jeden Fall ist die berechnete Modellkurve auch visuell mit der Gemessenen zu vergleichen und das Ergebnis allenfalls, mit Begründung, noch etwas zu korrigieren oder zumindest die Vorbehalte zu vermerken.

Fliesszeiten und Fliessgeschwindigkeiten



Mit den Fliesszeiten werden die *Fliessgeschwindigkeiten* berechnet: $v = x/t$

v_{max} : Aus der kürzesten Fliesszeit t_{first} berechnet. Ist die Zeit des ersten Auftretens des Tracers und hängt von der Nachweisgrenze und der Eingabemasse ab. Achtung: t_{Peak} gehört zu C_{Peak} , daraus wird v_{Peak} und nicht etwa v_{max} (wegen der Maximalkonzentration, früher als C_{max} bezeichnet) berechnet.

v_{Peak} mit dem Zeitpunkt t_{Peak} der maximalen Tracerkonzentration C_{Peak} (früher: v_{int} , t_{max} und C_{max}).

t_0 , t_{null} : Mittlere Fliesszeit (Aufenthaltszeit, Verweilzeit) des Tracers, ist das wichtigste Ergebnis eines Tracerversuches. t_0 markiert bei einem idealen Tracerdurchgang den Schwerpunkt der Tracerdurchgangskurve. Es ist jene Zeit, welche die Tracerteilchen benötigen würden, wenn sie sich mit der gleichen Geschwindigkeit fortbewegen würden. Wegen der Vielzahl von gekrümmten Fliesswegen sind die wahren Fliessgeschwindigkeiten nicht bestimmbar. Deshalb wurde der Begriff der *mittleren Fliessgeschwindigkeit* (mittlere Abstandsgeschwindigkeit) v_a definiert, $v_a = x/t_0$, mit x = Abstand zwischen der Eingabestelle und der Beprobungsstelle, sowie t_0 = mittlere Fliesszeit.

v_{min} wird mit dem Zeitpunkt t_{end} des letzten Auftretens des Tracers berechnet. Hängt von der Nachweisgrenze, der Eingabemasse, dem Sorptionsverhalten sowie von vielen Unbekannten ab. Als sehr unsichere Grösse hat v_{min} wenig Bedeutung.

Die mittlere Fliessgeschwindigkeit $v_a = x/t_0$ hängt hauptsächlich von der hydraulischen Leitfähigkeit k_f und dem hydraulischen Gradienten J ab (für senrektes Fliessen ist $J = 1$). Nach dem Gesetz von DARCY:

$$k_f = \frac{Q}{J \cdot F} \quad [\text{m/s}] \quad \text{mit } v_f = Q/F: \quad k_f = \frac{v_f}{J} \quad [\text{m/s}]$$

mit $v_f = v_a \cdot n_{\text{eff}}$: VI)

$$k_f = \frac{v_a \cdot n_{\text{eff}}}{J}$$

k_f [m/s]	Durchlässigkeitsbeiwert = Mass für die hydraulische Leitfähigkeit (DIN 4049, vgl. HÖLTING 1992)
v_a [m/s]	mittlere Fliessgeschwindigkeit
Q [m^3/s]	Durchfluss durch eine Querschnittsfläche
F [m^2]	durchflossene Querschnittsfläche
J [dimensionslos]	Hydraulischer Gradient ("Gefälle")
v_f [m/s]	Filtergeschwindigkeit
n_{eff} [dimensionslos]	durchflusswirksames Porenvolumen

Aus der mit dem Markierversuch erhaltenen Fliessgeschwindigkeit v_a lässt sich somit der mittlere Durchlässigkeitsbeiwert k_f als Mass für die hydraulische Leitfähigkeit entlang der Versuchsachse berechnen. Der hydraulische Gradient und die Porosität können allerdings meistens nur geschätzt werden. In Porenquaternen verwendet man oft anstelle des Gradienten näherungsweise das mittlere Gefälle der Erdoberfläche. Die durchflusswirksame Porosität liegt in der Regel zwischen 0.1 und 0.2. In kiesig - sandigen Aquiferen sind Werte um 0.15 häufig, in einem sandig - siltigen Aquifer mit tonigem Feinmaterial und Durchlässigkeitsbeiwerten unter etwa 10^{-4} m/s findet man Werte zwischen 0.1 und 0.15.

Die aus Markierversuchen erhaltenen Fliessgeschwindigkeiten liegen oft etwas tiefer als jene aus Pumpversuchen. Grund: Retardation des Tracers und stark ungradliniger Verlauf der Fliesswege. Bei Grundwasser-Schutzzonenbestimmungen sind deshalb die aus Markierversuchen erhaltenen Geschwindigkeiten als unterste Werte anzusehen und evtl. aufzurunden, jedenfalls aber nicht abzurunden.

Empfehlenswert sind kombinierte Versuche, d.h. Pumpversuche mit gleichzeitiger Markierung des brunnennahen Aquifers (BRAUNS & HÖTZL 1982).

Beispiele für mittlere Fliessgeschwindigkeiten:

Porenquaternen: Mit $k_f = 10^{-4}$ m/s, $J = 0.01$, $n_{\text{eff}} = 0.1$: $v_a = 0.86$ m/d. Bei gut durchlässigen Aquiferen und grösserem hydraulischen Gradienten bis einige zehn Meter pro Tag.

Karstaquaten: 100 bis 3000 m pro Tag. Beispiel von SCHÄDEL & STOBER (1988) für süddeutschen Malmkarst: Mittel 1000 m/d (= 1.15 cm/s).

Zum Vergleich mittlere Fliessgeschwindigkeit von Fliessgewässern: Einige cm/s bis etwa 1 m/s, bei grossem Gefälle bei Gebirgsbächen noch höher.

Die Dispersivität D/v

Sie wird mit dem aus dem Fitting erhaltenen D/vx bestimmt: $D/v = D/(vx) \cdot x$. Die Dispersivität ist neben der hydraulischen Leitfähigkeit (k_f -Wert, k -Wert) die zweite wichtige *Aquiferkonstante*. Mit der Dispersivität und der mittleren Fliesszeit t_0 ist das Fliessverhalten des Wassers in einem Aquifer charakterisiert. In einem porösen, homogenen und isotropen Aquifer ist $D/v = \text{konstant.}$, also von der Fliessgeschwindigkeit unabhängig.

Veranschaulichung: Wir betrachten einen Aquifer mit gegebener Struktur, welche nach einer Zeit t zu einer bestimmten Geschwindigkeitsverteilung führt, ausgedrückt durch $\sigma = \sqrt{(2 \cdot D \cdot t)}$. Die mittlere Geschwindigkeit der Tracerwolke betrage $v = 1 \text{ m/d}$. Erhöht man die Geschwindigkeit auf $v = 2 \text{ m/d}$, dann stellt sich die gleiche Verteilung s bereits nach der halben Zeit ein. Wenn t halb so gross ist, muss sich, bei gleicher Verteilung, D verdoppelt haben und D/v bleibt gleich. Das Zentrum der Wolke liegt an der gleichen Stelle wie vorher.

In der Natur kommt der erwähnte Idealaquifer nicht vor, so dass D/v infolge makroskopischer Inhomogenitäten mit zunehmender Fließstrecke meist zunimmt und andererseits der Dispersionsparameter $D/(v \cdot x)$ auch bei grossen Distanzen x nicht beliebig klein wird. In Laborsäulen erhält man wegen homogenen Säulenfüllungen nur sehr kleine Dispersivitäten mit um Zehnerpotenzen kleineren Werten als aus Feldversuchen. Eine Übertragung vom Labor auf das Feld ist deshalb nicht möglich.

In Fließgewässern beruht auf der Dispersionseffekt auf der Scherströmdispersion. Die Berechnung ist gleich wie beim Grundwasser. Auch in Fließgewässern kann sich die Dispersivität im Verlauf einer Strecke ändern. Bei einem Versuch im Luterbachtal (Gemeinde Oberburg) wurde mit zunehmender Fließstrecke sogar eine Abnahme von D/v festgestellt. Bei grossen, kanalähnlichen Flüssen mit wenig Turbulenzen und Inhomogenitäten ändert D/v wenig und $D/(v \cdot x)$ wird dann bei grossen Fließstrecken sehr klein, d.h. die Tracerverteilung wird fast symmetrisch und ist entsprechend einfach auswertbar ($t_0 \approx t_{\text{Peak}}$).

Bei einer Aquiferstruktur mit strukturbedingt kleiner Streuung der Porengeschwindigkeiten resultiert eine kleine Dispersivität. Beispiel: Mit gut sortiertem Material (z.B. Sand) verfüllte Klüfte. Umgekehrt sind etwa Karstaquifere wegen ihren verzweigten Kluftnetzen durch hohe Dispersivitäten charakterisiert. Bei sehr inhomogenen Porenaquiferen können ähnlich hohe Dispersivitäten wie im Karst auftreten.

Aquifer	Material	Ort	k_f -Wert [m/s]	D/v [m]	x [m]	D/vx	v [m/d]
Poren ¹⁾	Perlen, Kugeln, Sand, Kies	Laborsäule		0.04	1 (Mittel)	0.04	
Poren ²⁾	Kies-Sand	Wilerwald	8.9·10 ⁻³	7	50	0.14	17.5
			1.3·10 ⁻³	18	100	0.18	10.6
			8.8·10 ⁻⁴	51	200	0.26	17.8
				120	625	0.19	15.3
Poren	Sand-Kies	Luterbach (Rinne Talsohle)	10 ⁻⁴	2.4	125	0.019	1.8
Kluft	verfüllt mit Sand	Luterbach (Molassehang)	10 ⁻⁴	1.24	110	0.011	3.7
Malmkarst ³⁾		verschiedene		55	4000	0.014	1000

1) Mittelwerte aus BERTSCH 1978

2) Nach SANSONI, SCHUDEL & WAGNER 1987: $D/v = 0.165 \cdot x^{1.07}$ ($r = 0.90$)

3) Mittelwerte aus SCHÄDEL & STOBER 1988

Richtwerte für Dispersivitäten:

Sande: einige cm bis einige zehn cm

Kiese: 10 cm bis 1 m

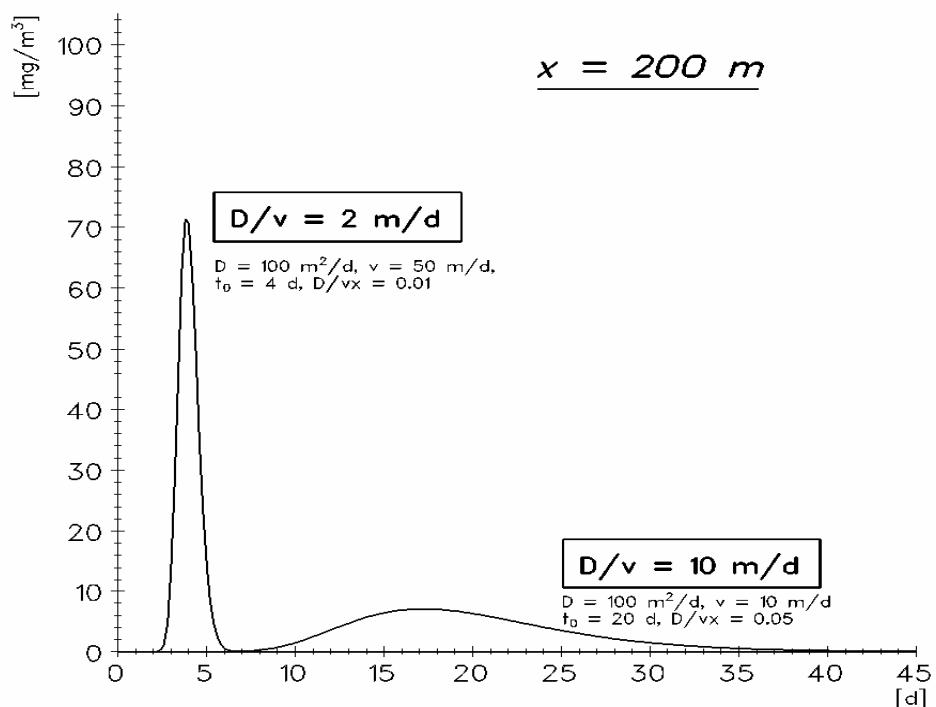
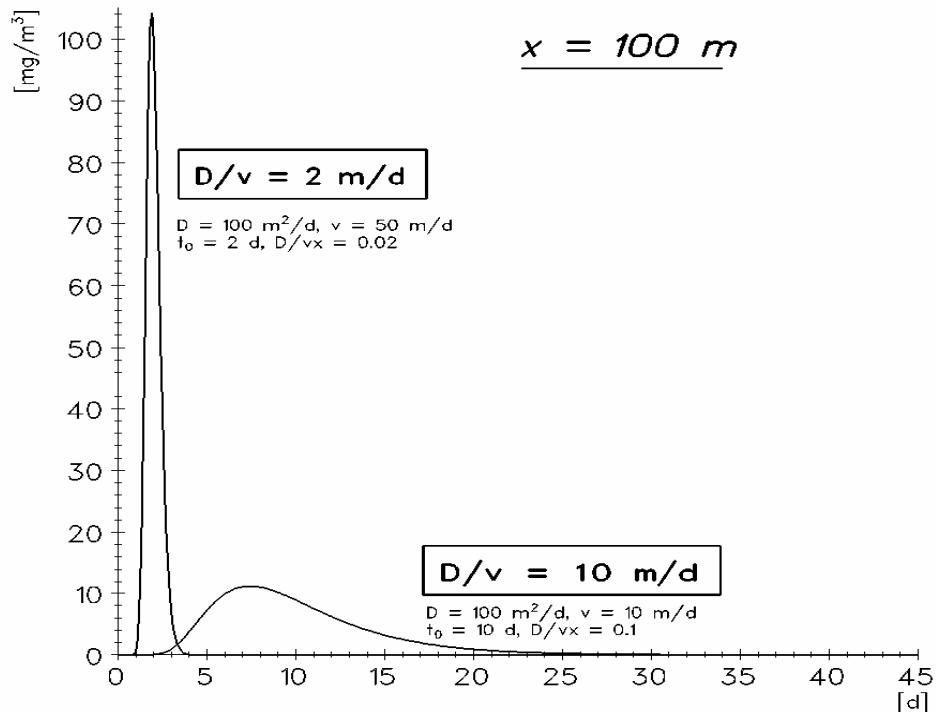
Grobkies: einige m

Klüftiges Gestein: 2 bis 100 m (LENDL & ZUBER 1970)

Malmkarstaquifer: 4 bis 1200 m, Mittel um 60 m (SCHÄDEL & STOBER 1988)

Auswirkungen unterschiedlicher Dispersivitäten auf die zeitliche Konzentrationsverteilung

Nachstehend Tracerdurchgangskurven für zwei verschiedene Aquifere mit Dispersivitäten $D/v = 2$ und 10 m/d . Als Aquiferkenngroßes ist die Dispersivität (im homogenen Idealaquifer) unabhängig von der Distanz. Hingegen wird der Asymmetrieparameter D/vx mit zunehmender Distanz kleiner, das heißt, die Kurven werden symmetrischer.



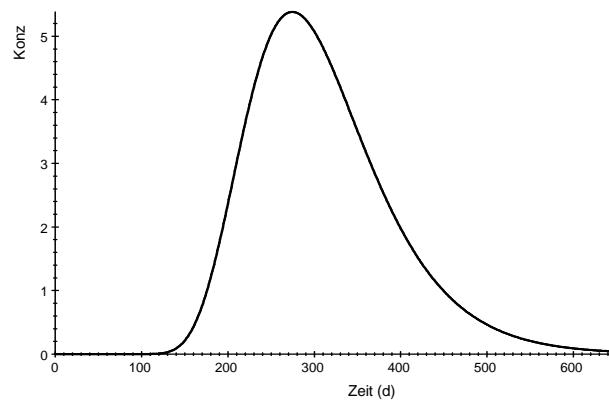
Verschiedene Dispersivitäten auf der gleichen Fliesstrecke

Bei einem Wechsel der Aquiferstruktur entlang einer Fließstrecke ändert die Dispersivität. Als Ergebnis am Ende der Strecke erhält man deshalb einen Mischwert:

$$D/v_{Gesamt} = \frac{D/v_1 \cdot t_{01} + D/v_2 \cdot t_{02}}{t_{01} + t_{02}} \quad [m]$$

Beispiel:

Stelle 2: Gesamtkurve beider Teilstrecken (300 m)
 $t_0 = 300 \text{ d}$, $D/v_{\text{Gesamt}} = 11.67 \text{ m}$, $D/vx = 0.0389$

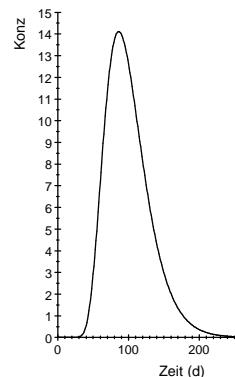


Zusammensetzung:

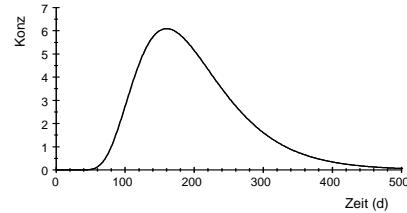


$$\begin{aligned} \text{Erste Teilstrecke } x_1 &= 100 \text{ m}, \\ t_{0_1} &= 100 \text{ d}, \\ \mathbf{D/v = 5 m, D/vx = 0.05} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Zweite Teilstrecke } x_2 &= 200 \text{ m}, \\ t_{0_2} &= 200 \text{ d}, \\ \mathbf{D/v = 15 \text{ m}}, \quad D/vx &= 0.075 \end{aligned}$$



Kurve nur für die zweite Teilstrecke allein,
falls Input an Stelle 1 erfolgt wäre



Die Ausbringrate (Rückgewinnung, Wiederfindung, Wiedererhalt, Ausbringanteil, recovery)

$$\text{VII) } A [\%] = \sum_{i=1}^k (C_i \cdot Q_i \cdot \Delta t_i) \cdot 100 / EM$$

A Ausbringrate
 C_i Konzentration zur Zeit t_i
 Q_i Abfluss zu Zeit t_i
 Δt_i Messintervall
 EM Einspeisemasse
 k Gesamtzahl Beprobungen

Die Ausbringrate zeigt, ob an der Beprobungsstelle alles markierte Wasser erfasst worden ist, ob also die markierte Wassermasse vollständig zur Beprobungsstelle geflossen ist. Beispiele:

Im Bereich von Grundwasserpumpwerken kann abgeklärt werden, ob z.B. das Wasser von einer Grundwasseranreicherungsstelle tatsächlich der Fassung zugute kommt. Liegt die Ausbringung deutlich unter 100 %, so bedeutet das, dass ein Teil des markierten Wassers am Absenkungstrichter vorbei fliesst. Die Ursache kann darin liegen, dass die Hauptströmungsrichtung am Pumpwerk vorbei zielt, oder dass bei zu geringer Pumpleistung nicht der ganze markierte Fächer erfasst wird.

Achtung: Die Ausbringung zeigt nur, wieviel des markierten Wassers zur Beprobungsstelle fliesst. Umgekehrt lässt sich aber nicht folgern, wieviel Wasser der Beprobungsstelle von der Eingabestelle her stammt (Abbildung). Das bedeutet, dass die Hauptfliessrichtung zu einer Wasserfassung nicht mit einem Markierversuch bestimmt werden kann (in der Praxis kann man zusammen mit anderen Untersuchungen oft dennoch plausible Schlüsse ziehen).



Dieser Umstand ist bei Schutzzonenbestimmungen von Bedeutung. Die Hauptzufuhrrichtungen zu einer Fassung lassen sich nicht ermitteln, sie hätten aber ohnehin keinen Einfluss auf die Lage der Schutzzonen: Von jedem Punkt aus, von dem Tracer zur Fassung gelangt, können auch Schadstoffe zur Fassung fliessen. Für die Auswirkungen ist nicht die Ausbringrate wichtig, sondern die Konzentrationen und die Schädlichkeit der Fremdstoffe.

In der Praxis macht man oft die unangenehme Erfahrung, dass auch bei vollständiger Beprobung aller Wasseraustritte die Ausbringrate sehr gering bleibt. In Molassegebieten und besonders bei Eingabe in die ungesättigte Zone ist dies sogar die Regel, hier ist die Sorption Hauptursache. Bei einer Eingabe in die gesättigte Zone eines Porenaquifers können Mulden im Stauer oder unbekannte Rinnen, welche an den Beprobungsstellen vorbeiführen, eine Erklärung sein. Oder es wird Tracerlösung in trockene Bereiche des Bodens geschwemmt und bleibt dort stecken. Ohne ergänzende Untersuchungen lässt sich der Verbleib des Tracers nicht immer beantworten.

Berechnung von t_{Peak} und C_{Peak} mit bekanntem $D/(vx)$

Das Fliessverhalten von Wasser und gelösten Stoffen wird durch die mittlere Fliessgeschwindigkeit t_0 und die Dispersionsgrößen charakterisiert. In der Praxis können aber zusätzlich die maximale Konzentration C_{Peak} nach gegebenen Fliessstrecken und der Zeitpunkt des Auftrittens von C_{Peak} von Bedeutung sein. Dies etwa im Zusammenhang mit Schadstoffunfällen, auch in Fliessgewässern. Vor einigen Jahren ist zum Beispiel bei einer Goldmine das Cyanid enthaltende Wasser des Staubeckens ausgelaufen. Solche Katastrophen werden mit grosser Wahrscheinlichkeit auch in Zukunft immer wieder vorkommen. Mit vorsorglichen Messungen der Fliessparameter könnte man wenigstens Prognosen ausarbeiten über die Auswirkungen. Fragen:

- Wann erreicht die Schadstofffront eine bestimmte Stelle
- Wann ist das Maximum erreicht und wie hoch ist die maximale Konzentration
- Wann ist das Ende des Schadstoffdurchgangs zu erwarten

Nachstehend sollen C_{Peak} und t_{Peak} berechnet werden. Angenommen wird ein dispersives Fliessen. Dispersion findet auch in Fliessgewässern statt, wobei die Prozesse, welche zur Dispersion führen, nicht die gleichen sind wie im Grundwasser. Hauptursache ist die sogenannte Scherströmdispersion. Die Berechnung erfolgt aber gleich wie im Grundwasser.

Vorgehen

Gegeben: Fliessparameter t_0 und $D/(vx)$ für gegebene Versuchsdistanz x_1 (bestimmt mit Fitting oder allenfalls Peak-Methode, Seite 11.8)

Gesucht : t_{Peak} und C_{Peak} für eine andere Distanz x_2 (meist interessiert ein grössere Distanz)

Annahmen: Aquiferstruktur (oder Gewässerstruktur) konstant, also $D/v = \text{konstant}$

1. Bestimmung von t_0 und D/vx für die neue Distanz x_2 :

$$\begin{aligned} &\rightarrow t_0 \text{ verläuft grundsätzlich proportional zur Distanz, Resultat } t_{02} \\ &\rightarrow D/vx_1 \cdot x_1 = D/v, D/v/x_2 = D/vx_2 \end{aligned}$$

2. Berechnung von t_{Peak} für die neue Distanz x_2

$$t_{\text{Peak}} = t_0 / [\sqrt{1 + (3 D/(vx_2))^2} + 3 D/(vx)] \quad \text{oder VIII): } t_{\text{Peak}} = t_0 \cdot [\sqrt{1 + (3 D/(vx_2))^2} - 3 D/(vx)]$$

3. Berechnung von C_{Peak}

Die Berechnung kann nicht mit der normierten Dispersions-Gleichung erfolgen, da für die neue Strecke x_2 keine Normierungszeit mit zugehöriger Konzentration bekannt sind. Es muss somit auf Gleichung IIIa zurück gegriffen werden. Bei einem Fluss ist dies kein Problem, sofern $Q = \text{konstant}$ und von der bekannten Eingabemasse EM nichts verloren geht.

Somit sind alle benötigten Eingaben bekannt: EM, Q, t_0 , $D/(vx)$ und $t = t_{\text{Peak}}$. Damit lässt sich C_{Peak} mit Gleichung IIIa direkt berechnen (vgl. Seite 8.13, 8.18). Mit t als Variable erhält man zudem die ganze Durchgangskurve.

$$C(x, t) = \frac{EM}{Q \cdot t_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{4\pi \cdot D/(vx) \cdot (t/t_0)^3}} \cdot \exp \left[-\frac{(1 - t/t_0)^2}{4 \cdot D/(vx) \cdot t/t_0} \right] \quad \text{IIIa}$$

Anders im Grundwasser, hier sind die effektiv an einer Beprobungsstelle (Piezometerrohr) durchfliessende Tracermasse und das Q in der Regel nicht oder zu wenig genau bekannt. Deshalb muss zuerst auf Basis der gemessenen Kurve das Verhältnis EM/Q bestimmt werden. Dies geschieht durch Umstellen der Gleichung IIIa. Berechnet wird mit irgendeiner Zeit t und der zugehörigen Konzentration. Direkt verfügbar sind natürlich die aus dem Fitting der gemessenen Kurve erhaltene Normierungskonzentration mit der zugehörigen (vorgewählten) Normierungszeit.

Abschliessend werden EM/Q sowie die für die neue Distanz bestimmten Parameter t_{02} , $D/(vx_2)$ und t_{Peak} ($= t$) in Gleichung IIIa eingesetzt und damit C_{Peak} direkt berechnet.

Berechnung von D/(vx) mit bekanntem t_{Peak} und t₀

Kann man t_{Peak} zuverlässig aus einer Tracerdurchgangskurve herauslesen und ist t₀ bekannt (aus einer für den konkreten Fall geeigneten (!) Näherungsmethode), dann kann man D/(vx) durch Umformen von Gleichung VIII (Seite 10.8) berechnen:

$$\text{IX)} \quad D/(vx) = \frac{t_0^2 - t_{\text{Peak}}^2}{6 \cdot t_0 \cdot t_{\text{Peak}}}$$

Die mittlere Konzentration

Die mittlere Konzentration kann für Kontrollzwecke nützlich sein, z.B. als Erfahrungswert im Zusammenhang mit der Berechnung der Eingabemasse. Bei der Abflussmessung nach der Tracerverdünnungsmethode in Fließgewässern wird die mittlere Konzentration für die Abflussberechnung benötigt (vgl. Kapitel 13):

X)	$Q = \frac{EM}{C_m \cdot \Delta t}$	Q [m ³ /s] Abfluss EM [mg] Einspeisemasse C _m [mg/m ³] mittlere Konzentration Δt [s] Zeit, für welche die mittlere Konz. berechnet wurde
----	-------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

C_m · Δt entspricht bei einer Tracerdurchgangskurve der Fläche unter der Kurve und ist mit einem Grafik- oder Tabellenkalkulationsprogramm einfach bestimmbar:

$$C_m \cdot \Delta t = \sum_{i=1}^n (C_i \cdot \Delta t_i)$$

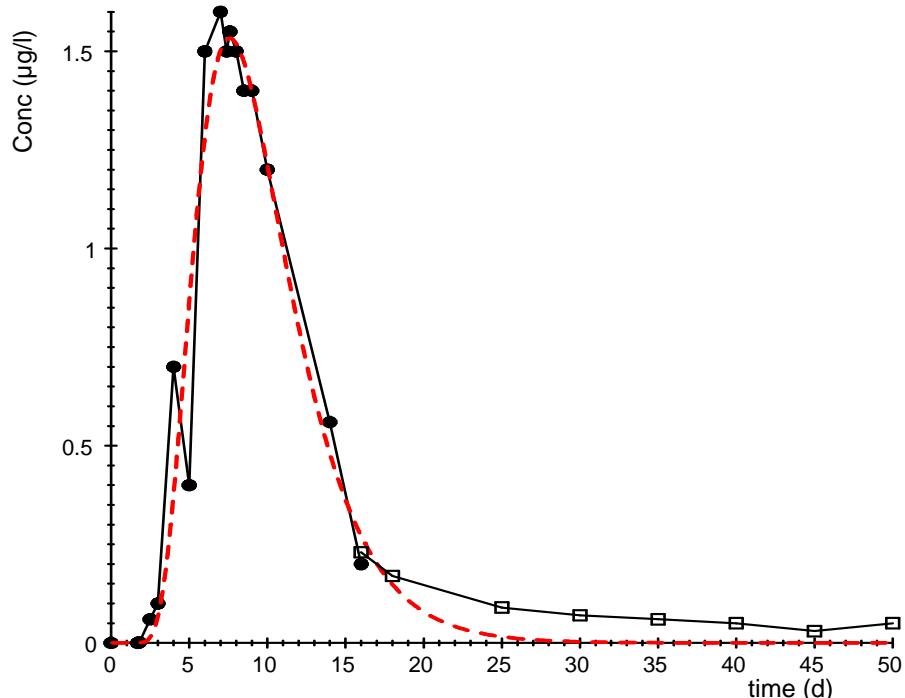
Beispiel: Abflussmessung Glasbrunnenbach, Bern, 14.05.93, Messstelle x = 32.2 m.

Eingabemasse EM = 50 mg Naphthionat. Mittlere Konzentration von 0 bis 500 s = 57.8 mg/m³.

$$Q = \frac{50}{57.8 \cdot 500} = 0.0173 \text{ m}^3/\text{s} = 1.7 \text{ l/s}$$

Beim Grundwasser ist die Situation anders: Bei Pumpwerken kann die Ergiebigkeit bzw. der Abfluss willkürlich gesteuert werden, bis zum möglichen, durch die hydrogeologischen Verhältnisse bedingten Maximum (oder der Konzessionsleistung). Eine Abflussmessung wird somit hinfällig. Sie würde ohnehin nur funktionieren, wenn die ganze eingegebene Tracermasse erfasst würde oder wenn der Tracer im Grundwasserstrom homogen verteilt wäre, so dass $\sum(C_i \cdot \Delta t_i)$ in jedem Stromfaden gleich ist (analog Abflussmessung in Fließgewässern, Kapitel 13). Letzteres ist nur bei kanalisiertem Fliessen der Fall und bei Wegfall von Sorption.

Technik der Auswertung von Tracerdurchgangskurven



In der Realität wird eine Tracerdurchgangskurve meistens von verschiedenen Einflüssen beeinflusst und entspricht somit nicht einer einfachen Modellkurve. Sehr oft beobachtet man ein Tailing. Dieses kann die Ursache in inhomogenen Strukturen des Aquifers haben, welche einen Teil des Tracers zu Umwegen zwingen. Man kann ein solches Tailing separat auswerten. Das macht aber nur Sinn, wenn man plausible Ursachen kennt. Andernfalls generiert man Zahlen, welche mit der Wirklichkeit nichts zu tun haben. Im Bild ist die rote Modellkurve das Fittingergebnis bis zum 16. Tag nach der Tracereingabe. Das Tailing könnte von einem zweiten, längeren Fließweg stammen. Aber das ist Spekulation. Wichtig für viele Fragestellungen ist der Hauptdurchgang, und dieser ist relativ gut auswertbar.

Technik der Auswertung von Tracerdurchgangskurven

Auswerteschritte

1. Proben analysieren und Konzentrationen berechnen.
2. Ergebnisse als ASCII-Datei speichern (unformatierte, reine Textdatei ohne Steuerzeichen !), Beispiel:

0.001	0	
10.000	0	(Erste Kolonne: Zeit.; zweite Kolonne: Konzentration)
10.500	0.007	
usw.		

Einige Programme verarbeiten keine Kalenderformate, Zeitangaben deshalb in Dezimalform notieren. Beispiel: 8 Tage, 7 Stunden und 15 Minuten = 8.302 Tage. Für eine möglichst vielseitige Verwendbarkeit der Datei Dezimalpunkte und nicht Kommas setzen sowie Exponentialformate vermeiden. Die letzte negative Probe vor dem ersten positiven Wert muss angegeben werden (Konzentration = 0). Die vorherigen negativen Werte können weggelassen werden, außer der Wert zum Zeitpunkt Null (= Eingabe). Bei einigen Programmen kann mit einem ersten Zeitpunkt = 0.000 keine Berechnung durchgeführt werden, es muss deshalb irgendein tiefer positiver Anfangszeitpunkt angegeben werden, also etwa 0.001 statt 0.000. Wird die Datei mit einem Textprogramm erstellt, so muss sie unformatiert, d.h. ohne Formatierungszeichen gespeichert werden.

3. Erste Grafik erstellen zur Kontrolle. Eindeutige Ausreisser korrigieren, aber neue Wertetabelle erstellen und nicht Originaldatei überschreiben!
4. Auswertung nach der Best-Fit-Methode oder einem Näherungsverfahren.
5. Umsetzen der Ergebnisse in weitergehenden Berechnungen (z.B. Dispersivität berechnen aus dem Fittingergebnis für den Dispersionparameter D/(vx) usw.).
6. Interpretation und Folgerungen.

Auswertung mit der Best-Fit-Methode

Bei der *Best-Fit-Methode* handelt es sich um die Anpassung von berechneten Modellkurven an die gemessene Kurve („Fitting“). Die Werte der *Fliesszeit* t_0 und des *Dispersionsparameters* $D/(vx)$ der am besten „passenden“ Modellkurve sind dann das bestmögliche Ergebnis (vgl. Seite 8.13).

Prinzip

1. Aus der gemessenen Kurve eine Normierungszeit t_n und die zugehörige Normierungskonzentration C_n wählen. Man vermeide dabei die Wahl von Ausreissern oder Werten im tiefen Konzentrationsbereich der Kurve. Die Werte werden in der Gleichung für die Modellkurven als Konstante eingesetzt (Gleichung IV auf Seite 8.13)

$$C_i = C_n \cdot \sqrt{\left(\frac{t_n}{t_i}\right)^3} \cdot \exp \left[\frac{1 - t_n/t_i}{4 \cdot D/(vx) \cdot t_n} \cdot \left(t_0 - \frac{t_n \cdot t_i}{t_0} \right) \right]$$

C_i Konzentration zum Zeitpunkt t_i [ML^{-3}]

C_n gemessene Normierungskonzentration zum Normierungszeitpunkt t_n [ML^{-3}]

$D/(vx)$ Dispersionsparameter [$\text{L}^2\text{T}^{-1}\text{L}^{-1}\text{TL}^{-1}$], mit $v = x/t_0$

t_0 mittlere Fliesszeit

$\exp \equiv e^{()}$

2. Man setzt einen Wert für die mittlere Fliesszeit t_0 und den Dispersionsparameter $D/(vx)$ ein und berechnet damit eine Modellkurve.
3. Dann wird die Summe der quadrierten Konzentrationsdifferenzen zwischen den Modellkurvenpunkten und den Messpunkten berechnet. Dies ist ein Mass für die Anpassgüte. Dieses Ergebnis wird gespeichert, zusammen mit dem t_0 und dem $D/(vx)$ der Modellkurve.
4. Weitere Modellkurven werden berechnet und die Anpassgüte, t_0 und $D/(vx)$ gespeichert.
5. Nach einer Vielzahl von Kurvenvergleichen wird geprüft, welche Modellkurve die beste Anpassgüte aufweist. Das t_0 und das $D/(vx)$ dieser Kurve sind die bestmöglichen Ergebnisse.

Das t_0 einer Kurve muss nach dem Peak liegen (bei einer symmetrischen Kurve auf dem Peak). Angenommen, t_0 liege zwischen 51 und 70 Tagen und soll auf 0.1 Tage genau bestimmt werden, dies entspricht 200 Zeitschritten. Weiter werde $D/(vx)$ von 0.01 bis 0.2 in Schritten von 0.01 geprüft. Damit ergeben sich $200 \cdot 20 = 4000$ zu berechnende Modellkurven.

Das geschilderte Vorgehen basiert auf den beiden Variablen t_0 und $D/(vx)$. Jede Modellkurve verläuft durch den vorgewählten Normierungspunkt. Ist dieser schlecht gewählt, so ist die „beste Anpassung“ nur relativ am besten. Es ist deshalb zweckmässiger, eine Normierungszeit vorzugeben (in der Gleichung als Konstante einsetzen) und die zugehörige Normierungskonzentration als dritte Variable zu definieren. Damit erhält man das wirklich bestmögliche Anpassungsergebnis. Es leuchtet ein, dass die Best-Fit-Methode einen modernen PC verlangt. Da bei mehreren Variablen mit dem oben beschriebenen Verfahren Millionen von Exponentialrechnungen durchgeführt werden müssten, wird bei den meisten PC-Programmen nach einem vereinfachenden Algorhythmus ausgewertet. Zum Beispiel können nichtlineare Funktionen zuerst linearisiert werden. Bei den meisten Programmen müssen für das Fitting Startwerte für die Variablen vorgegeben werden. Sind diese ungünstig gewählt, dann findet das Programm keine vernünftige Anpassung und gibt eine Fehlermeldung aus. Zudem gibt es den Effekt von sekundären Minima der Fehlerquadratsumme: Eine Anpassung kann im Verlauf des Variierens der Variablenwerte immer besser werden, dann wieder schlechter, im weiteren Verlauf aber noch besser. Es ist dann wichtig, dass das Programm nicht das erste, nur *relative* Best Fit als Endergebnis ausgibt.

Beträgt das Ergebnis für $D/(vx) >> 0.2$, dann ist es zu verwerfen. Man kontrolliere die gemessene Kurve auf Tailing und Ausreisser.

PC-Programme für die Best-Fit-Methode (Auswahl)

In den 80er Jahren mussten Best-Fit-Programme selber geschrieben werden. Heute ermöglichen viele handelsübliche Grafik- oder Mathematikprogramme ebenfalls Fitting mit benutzerdefinierten Gleichungen. Diese Programme haben den Vorteil einer direkten Erzeugung und Bearbeitungsmöglichkeit von Grafik und Tabellen. Weitergehende Berechnungen müssen allerdings nachträglich von Hand vorgenommen werden, da die Programme nicht speziell für Tracerversuche konzipiert sind. Nachfolgend Kurzbeschreibungen von drei Best-Fit-Programmen, mit denen am Geographischen Institut gearbeitet wird.

Grafikprogramm DIAGRAMM PLUS für Windows (MATTHIAS VOITA Softwareentwicklung, D - Dresden)

Grafikprogramm zur Erzeugung von Diagrammen mit Kurven aus Wertetabellen, aus benutzerdefinierten Gleichungen oder aus Bibliotheksfunktionen. Zusätzlich sind verschiedene Interpolationen und Regressions aus einer internen Bibliothek sowie Fitting mit benutzerdefinierten Gleichungen möglich. Für die Auswertung von Tracerkurven gibt der Benutzer z.B. eine Dispersionsgleichung mit 3 Variablen ein: t_0 , $D/(vx)$, und Normierungszeit. Zum Starten des Fittings müssen für die Variablen Startwerte vorgegeben werden. Sind die Startwerte ungünstig gewählt (z.B. $t_0 = 100$ Tage bei einem wahren t_0 von 50 Tagen), so kann ein vorzeitiger Abbruch des Fittings resultieren. Dateiformat: ASCII-Datei im Dezimalformat. Die Dateien können im DIAGRAMM PLUS editiert werden. Auch können die Kurven mit der Maus direkt bearbeitet werden, z.B. zwecks Bearbeitung von Ausreissern. Die Grafiken können in andere Programme exportiert oder direkt kopiert werden, z.B. ins WINWORD. Eine weitergehende Auswertung im Anschluss an das Fitting (Fläche unter der Tracerdurchgangskurve, Schwerpunkt, Ausbringrate, mittlere Konzentration) ist mittels Tabellenkalkulation im gleichen Programm möglich. Leider ist DIAGRAMM PLUS nicht mehr im Handel.

Programm PEAKFIT (SYSTAT SOFTWARE GMBH, D - Erkrath)

Allgemeines Programm für Fitting mit statistischen Verteilungsfunktionen aus einer internen Bibliothek oder benutzerdefinierten Funktionen. Die Auswertung von Tracerkurven erfolgt ähnlich wie bei DIAGRAMM PLUS. Vorteil: Fitting für mehrere überlagerte Kurven (mehrere Fließwege) möglich. Dateiformat: ASCII-Datei im Dezimalformat. Die Dateien können im PEAKFIT editiert werden. Für eine weitergehende Auswertung im Anschluss an das Fitting (Schwerpunkt, Ausbringrate, mittlere Konzentration) benötigt man ein anderes Programm. Nur für die Auswertung von Tracerkurven ist das heutige PEAKFIT möglicherweise zu umfangreich geworden. Alternative: Programm „TableCurve 2D“ der gleichen Firma. Dieses Programm eignet sich speziell für die Kurvendarstellung und Analyse, inklusive Fitting und umfangreichen Exportmöglichkeiten.

Programm VISAFIT (WERNLI, Geographisches Institut der Universität Bern)

Kurvenanpassung mit dem Dispersionsmodell (longitudinale Dispersion, 1 Fließweg), andere Funktionen sind nicht direkt möglich. Wahl von Kurvenabschnitten möglich. Die Grafik erlaubt eine direkte Korrektur von Ausreisern durch Umzeichnen. Im Anschluss an das automatische Fitting kann mit manuellem Fitting unter grafischer Kontrolle noch eingegriffen werden. Weitergehende Auswertung und tabellarische Speicherung der Ergebnisse als ASCII-Datei, welche direkt in eine Textdatei übernommen werden kann. Eingabeformate: Messtermine in Dezimalform oder als Kalenderformat (Jahr-Monat-Tag). Im Gegensatz zu anderen Programmen müssen keine Startwerte für die Variablen vorgegeben werden. Das Programm ist selbsterklärend. Nachteil: Veraltete Programmoberfläche (Betriebssystem DOS). Keine Mausbedienung möglich. Wegen der Einfachheit der Bedienung kein echter Nachteil, nur gewöhnungsbedürftig.

Das Programm dient heute nur noch als „robuste“ Referenz zur Kontrolle der Ergebnisse anderer Programme.

Grundlage normierte Dispersionsgleichung für kanalisiertes Fließen (Seiten 8.13, 8.18, 11.1):

$$c_i = c_n \cdot \sqrt[3]{\left(\frac{t_n}{t_i}\right)^3} \cdot \exp \left[\frac{1 - t_n/t_i}{4 \cdot D/(vx) \cdot t_n} \cdot (t_0 - \frac{t_n \cdot t_i}{t_0}) \right]$$

c_i Konzentration zum Zeitpunkt t_i [ML^{-3}]

c_n gemessene Normierungskonzentration zum Normierungszeitpunkt t_n [ML^{-3}]

$D/(vx)$ Dispersionsparameter [$\text{L}^2\text{T}^{-1}\text{L}^{-1}\text{TL}^{-1}$], mit $v = x/t_0$

t_0 mittlere Fließzeit

$\exp \equiv e^{(1)}$

Im Programm VISAFIT ist diese Grundgleichung vorgegeben. Bei PEAKFIT und DIAGRAMM PLUS kann das Fitting mit beliebigen Gleichungen durchgeführt werden. Man beachte aber: Je mehr Variablen eine Gleichung hat, desto mehr Lösungen sind möglich. Das Vermeiden von unrealistischen oder gar unmöglichen Ergebnissen verlangt plausible Fitting-Startwerte. Häufige Fehler beim Fitting:

- Division durch Null
- Fittingkurve konvergiert nicht
- Regression nicht ausführbar (im DIAGRAMM PLUS ist das Fitting ein Untermenü der nichlinearen Regression)

Durch Ändern der Startwerte können die Fehler meistens behoben werden.

Grundsätzliche Notierungsweise der Gleichung:

$$y = C_n * \text{SQRT}((t_n/x)^3) * \text{EXP}((1-t_n/x)/(4*dvx*t_n)*(t0-(t_n*x/t0)))$$

(Bei einigen Programmen muss für das Wurzelzeichen 'SQR' und nicht 'SQRT' verwendet werden)

Kurvenanpassung mit DIAGRAMM PLUS mit drei Variablen

Bei der Vorgabe einer fixen Normierungszeit t_n und der zugehörigen Normierungskonzentration C_n würde die Fittingkurve durch diesen Punkt gezwungen, was oft nicht das beste Fitting ergibt. Deshalb ist es besser, diesen Punkt ebenfalls dem Fitting zu überlassen. Dabei genügt es, wenn zu einer vorgewählten Normierungszeit t_n die Normierungskonzentration als Variable fungiert, es braucht also nicht beide Parameter als Variable. Somit gibt es drei Variablen: Die mittlere Fliesszeit t_0 , der Dispersionsparameter D/vx und die Normierungskonzentration C_n für eine vorgewählte Normierungszeit t_n .

Für das Fitting müssen folgende Dateien vorliegen:

1. Zeit - Konzentrationstabelle in Form einer ASCII-Datei, mit der Namenerweiterung *.Dat, Dateiname mit maximal 8 Zeichen. Die erste Zeitangabe muss *grösser als Null* sein, z.B. 0.001! Am besten ignoriert man die ersten Werte, auch jene mit der Konzentration = 0, mit der Option „Datenfilter“
2. Dispersionsgleichung, erstellt mit einem Texteditor (reines Textfile ohne Formatierungszeichen) oder direkt im Diagramm Plus, mit der Namenerweiterung *.frm. Schreibweise:

```

N:=3;                                {Anzahl Variablen}
tn:=4;                                {Vorgabe einer Normierungszeit, Beispiel}
f:=a3*SQRT((tn/x)^3)*exp((1-tn/x)/(4*a2*tn)*(a1-(tn*x/a1)))  | {Leerzeile}
|                                         {Beispiele für die Startwerte}
a1:=40; a2:=0.1; a3:=18;

```

Beachte: Variablen werden mit a bezeichnet, Zuordnung:

```

a1 bzw. #A1:   to      (tnull, mittlere Fliesszeit)
a2 bzw. #A2:   D/(vx) (Dispersionsparameter, = 1/pe, pe = Peckletzahl)
a3 bzw. #A3:   Cn    (variable Normierungskonzentration bei vorgewählter Normierungszeit tn)

```

Vorgehen

- Grafik - neu
- Kurven - 2D-Kurven erzeugen - Aus Datenpunkten
- Im jetzt geöffneten Kurvenbearbeitungsfenster Datenfile wählen, evtl. mit Hilfe des Schalters 'Directory' Das Datenfile sollte als ASCII-File vorliegen, mit der Erweiterung *.dat
- **Ok** → Kurve wird abgebildet
- Klick auf Grafik → Grafik erhält Rahmen. Rechtsklick in den Rahmen (auf die Grafik): Bearbeitungsfenster wird geöffnet → Kurve bearbeiten. Oder die Kurve (oder andere zu bearbeitende Elemente) direkt in der Komponententabelle wählen
- Kurvenbearbeitungsfenster wird geöffnet → Interpolation → 'nicht lineare Regression'
- Schalter 'Fit-Funktionen'
- Formel notieren oder laden
- Startwerte angeben. Wichtig sind realistische Werte. Die Normierungswerte (eine Konzentration und die zugehörige Zeit) müssen innerhalb der Kurve liegen. t_0 soll gleich oder höher sein als der Zeitpunkt der maximalen Konzentration
- . Man beginne mit $D/vx = 0.02$, wenn die Tracerkurve fast symmetrisch erscheint, dann kann man noch etwas tiefer beginnen. Nach jedem Wert muss ein Semikolon stehen.
- Starten des Fittings mit 'Ok'
- Schalter 'Statistik' zeigt die Ergebnisse. Man kann diese direkt als Textblock in die Grafik einfügen und in der Grafik noch besser plazieren. Man kann die Ergebnisse auch als neue Startwerte übernehmen und hat dann für das Fitting ähnlicher Kurven bessere Startvorgaben
- Grafik - Sichern (Speichern) und Grafik - Drucken

Bemerkungen: Neues Fitting, zum Beispiel nach Korrektur von Datenpunkten: Schalter 'neu rechnen'. Meistens wird aber die Grafik automatisch angepasst. Export: Am besten als Bitmap-Datei (Auflösung 3200 x 2400), ermöglicht anschliessende Gestaltung im Photoshop.

Nach dem Ändern der zur Grafik gehörenden Datentabelle: Anpassung der Kurve mit F2.

Achtung: Zwischenergebnisse sichern, das Programm bleibt oft hängen.

Diagramm Plus ist möglicherweise nicht mehr auf dem Markt.

Kurvenanpassung mit PEAKFIT

Nachfolgend eine Kurzanleitung für PEAKFIT, da dieses Programm weniger verbreitet ist¹⁾.

Schreibweise der Dispersionsgleichung:

```
Y=#A3*SQRT((#A4/X)^3)*EXP((1-#A4/X)/(4*#A2*#A4)*(#A1-(#A4*X/#A1)))
```

Benennung der Variablen:

```
a1 bzw. #A1: to oder tnull (mittlere Fliesszeit)
a2 bzw. #A2: D/(vx) (Dispersionsparameter, = 1/pe, pe = Peckletzahl)
a3 bzw. #A3: Cn (Normierungskonzentration, sh. Dispersionsgleichung!)
a4 bzw. #A4: tn (zugehörige Normierungszeit)
```

Die Normierungskonzentration und die zugehörige Zeit sind hier ebenfalls als Variable deklariert. Bei fixen, aus der gemessenen Kurve ausgewählten Werten würde jede Fittingkurve durch diesen Messpunkt laufen und bei unregelmässigen Kurven evtl. das absolut beste Fitting-Ergebnis verhindern.

Konzentrations - Zeit -Tabelle als ASCII-Datei, Dezimalstelle mit Dezimalpunkt, kein Exponentialformat, Kopfzeilen erlaubt.

Zuerst Datei laden: **FILE → READ DATA FILE → STANDARD** (= ASCII-Format). **ESC** für manuelle Eingabe, z.B. A:\TRACEDAT ENTER. Wenn > 2 Kolonnen, entsprechende Abfrage bestätigen. Dateien mit EDIT kontrollierbar.

Benutzerdefinierte Funktion laden (*.UDF, sh. unten):

PROCESS - USER FUNCTION - READ USER FUNCTION1 (z.B. **ESC** - a:\Tracer1.udf)

Allfällige Fehlermeldung 'Invalid Estimation' vorerst ignorieren.

Dann **USER FUNCTION - ENTER USER FUNCTION1** zum Anpassen der Startparameter. Angepasste *.UDF-Datei evtl. speichern (wobei PEAKFIT neuen Dateinamen vorschlägt).

Fitting:

PROCESS → CURVE-FIT: gemessene Tracerkurve wird abgebildet.

Für Fitting mit 1 Peak (1 Kurve) Ziffer 1 drücken oder mit Maus und Schalter (rechte Kolonne) wählen. Vor der Angabe der Anzahl Peaks kann keine Funktion aktiviert werden. Dann Schalter **FUNCTION** solange betätigen, bis eigene Funktion geladen ist, diese erscheint mit dem Namen *.PK1.

Dann Schalter **CURVE FIT**, → Fitting läuft. Zur Beschleunigung des Fittings die Visualisierung ausschalten: Schalter **TOGGLE FAST**.

Ramp-Fit: Schnelle Grobiteration, benötigt aber gute Startvorgaben.

Wenn Anpassung mit schlechtem Ergebnis zu früh endet: Nochmals starten, das neue Fit setzt das Vorherige fort: **HOME Add] Adjust** und nochmals CURVE FIT. HOME RESET löscht vorangehendes Ergebnis.

Wenn Verdacht auf mehrere Peaks: z.B. 2 Peaks wählen. PEAKFIT versucht nun die Anpassung mit 2 Kurven. Die hellblaue Kurve ist die Überlagerung der Einzelkurven.

Wenn Fitting i.O.: Schalter **FITTING ACCEPTED**. Mit **ESC** zurück ins Hauptmenü.

Löschen: Oben rechts **HOME**

¹⁾ Alte DOS-Version, sehr einfach zu handhaben. Neuere Versionen ab 2005 können viel mehr als nur mit einer vorgegebenen Gleichung fitten. Auch mit den Programmen „Table-Curve“ oder „Sigma Plot“ ist Fitting möglich. Vertrieb: SYSTAT, D - 40699 Erkrath

Ausgabe der Ergebnisse

1. Ergebnis wird über der Grafik angezeigt, Beispiel:

```
235.572, 0.0184, 244.717, 232,233
#A1      #A2      #A3      #A4
t0      D/(vx)
Cn      tn (Normierungswerte)
```

2. REVIEW, numerical.

Drucken

OUTPUT → CONFIGURE PRINTER

Drucker und Modus wählen, zum Beispiel Postscript
Schrift wählen, z.B. Times Roman, point size 12.

Dann: OUTPUT → PRINTED OUTPUT → PRINT GRAPH

Select graph output (nur graph oder graph mit Ergebnissen, 2 Größen möglich)

Start mit Schalter ENTER OUTPUT

Die Fitting-Gleichung und die Startvorgaben können als unformatierte ASCII-Datei gespeichert werden, z.B. als *.UDF (die zweite Kolonne enthält die Startwerte, die dritte Kolonne die oberen Begrenzungen):

NAME...

4

1

```
Y=#A3*SQRT((#A4/X)^3)*EXP((1-#A4/X)/(4*#A2*#A4)*(#A1-(#A4*X/#A1)))
0 10 10000000
0.01 0.0175 0.5
0 10 10000000
0 10 10000000
```

Kurvenanpassung mit VISAFIT (im DOS-Fenster von Windows-Betriebssystemen möglich)

Mit VISAFIT.exe kann man die Variablen $D/(vx)$ und t_0 im Anschluss an das automatische Fitting mit den Cursortasten ändern und die Auswirkung graphisch verfolgen, was für eine Projektion im Unterricht natürlich ideal ist. Dabei wird die Anpassgüte laufend angezeigt. Vorbereitend können grafisch Ausreisser entfernt, der Fittingbereich eingegrenzt und die Normierungswerte gewählt werden. Visafit hat heute nur noch den Charakter eines Labor- und Unterrichtsprogrammes.

Empfehlung:

- a) Datei im ASCII-Format erstellen und dann im VISAFIT öffnen:

<i>Kolonne 1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
<i>Beprobungstermine im Dezimalformat (Tage, Stunden, Minuten oder Sekunden)</i>	<i>Konzentration</i>	<i>optional Abfluss</i>

- b) Ergebnisse nicht von VISAFIT aus drucken, sondern speichern und Grafik mit einem Grafikprogramm drucken. Die Berechnungsergebnisse z.B. ins WINWORD übertragen, und zwar aus "DOS-Text" konvertieren.

Beispiel einer **VISAFIT Ergebnisdatei** (hier aus dem originalen "DOS-Text" ins WINWORD übertragen):
GLASUR32.TXT (Glasbrunnenbach, Uranin, Distanz = 32 m)

```

Eingabemenge = 30.000 g   Distanz = 32.0 m

Ganze Datei: Versuchsdauer = 480.000 sec
tPeak = 120.000 sec   CPeak = 5.541 mg/m3

FITTING: von 90.000 bis 390.000 sec
(Mittlere Abweichung Mess - Fitkurve: 17.2 % )
Fitkurve: tPeak = 120.366 sec   CPeak = 5.098 mg/m3



---


Mittlere Fliesszeit tnull          126.440 sec
Mittlere Fliessgeschwindigkeit    21866.430 m/d
Dispersionskoeffizient D          11488.632 m2
Dispersivität D/v                 0.525 m
Dispersionsparameter D/(vx)       0.016



---


Schwerpunkt ganze Kurve          132.522 sec
Schwerpunkt bis Fitting-Grenze   130.160 sec
Ausbringung ganze Kurve
Ausbringung bis Fitting-Grenze
Medianzeit (50%) ganze Kurve
Mittlere Konz 0 bis 480.000sec   0.743 mg/m3

```

Näherungsmethoden

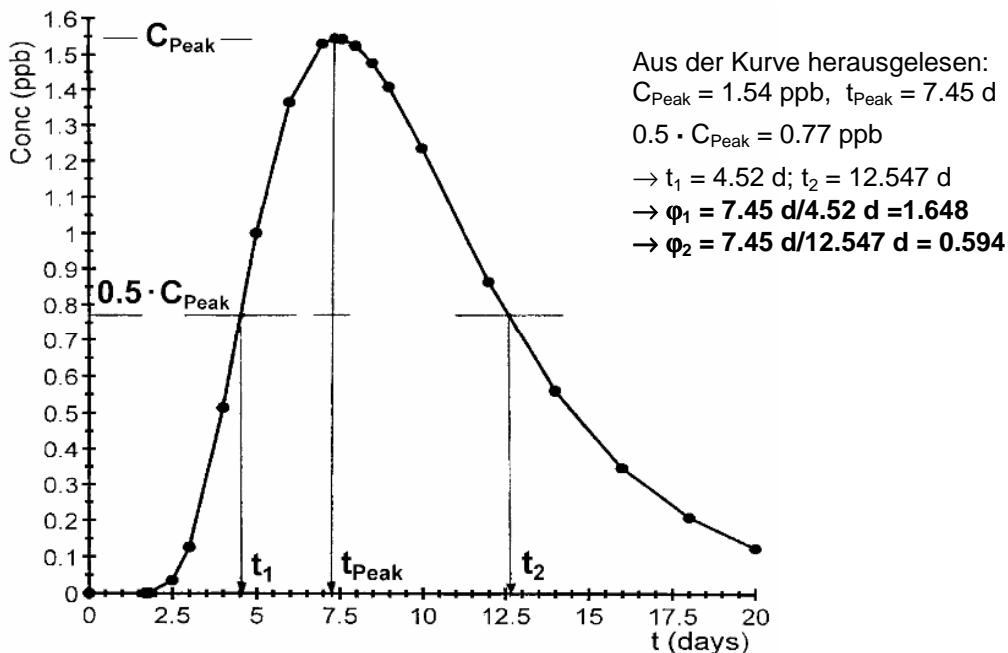
Mit zunehmender Leistungsfähigkeit der PCs haben Näherungsmethoden an Bedeutung verloren. Eine Ausnahme ist die $t_{\text{Peak}} - t_{0.5C_{\text{Peak}}}$ -Methode, vereinfacht „Peak-Methode“, welche trotz ihrer Einfachheit bei einigermassen regelmässigen Tracerkurven gute Ergebnisse bringt. Vorteil ist, dass man kein teures kommerzielles Fittingprogramm benötigt.

Dreipunktsverfahren: Die Peak-Methode (C_{Peak} - Methode, $t_{\text{Peak}} - t_{0.5C_{\text{Peak}}}$ - Methode)

Mit dieser Methode werden der Dispersionsparameter $D/(vx)$ und die mittlere Fließzeit t_0 berechnet. Basis ist die Peakkonzentration C_{Peak} zur Zeit t_{Peak} . Aus C_{Peak} bestimmt man die halbe Konzentration, $= 0.5 \cdot C_{\text{Peak}}$, und liest im ansteigenden und absteigenden Kurvenast die zugehörigen Zeiten t_1 und t_2 ab.

Anschliessend werden φ_1 und φ_2 berechnet: $\varphi_1 = t_{\text{Peak}}/t_1$ und $\varphi_2 = t_{\text{Peak}}/t_2$

Nachstehend ein Beispiel:



Mit φ_1 und φ_2 lassen sich nun $D/(vx)$ und daraus t_0 berechnen, und zwar getrennt für den ansteigenden und den absteigenden Kurvenast:

$$D/(vx) = \frac{(1 - \varphi)^2}{4 \cdot \sqrt{\varphi [\ln(2\varphi^{3/2}) + 1.5(1 - \varphi)] \cdot [\varphi \cdot \ln(2\varphi^{3/2}) + 1.5(1 - \varphi)]}}$$

$$t_0 = t_{\text{Peak}} \cdot [\sqrt{1 + (3 \cdot D/(vx))^2} + 3 \cdot D/(vx)]$$

Für obiges Beispiel einer idealen Tracerkurve:

$$D/(vx)_1 = 0.101; D/(vx)_2 = 0.100, \text{ Mittel} = 0.100 \text{ (dimensionslos)}$$

$$t_{01} = 10.031; t_{02} = 10.000; \text{ Mittel} = 10.016 \text{ (Tage)}$$

Mit der Versuchsdistanz, hier 100 m:

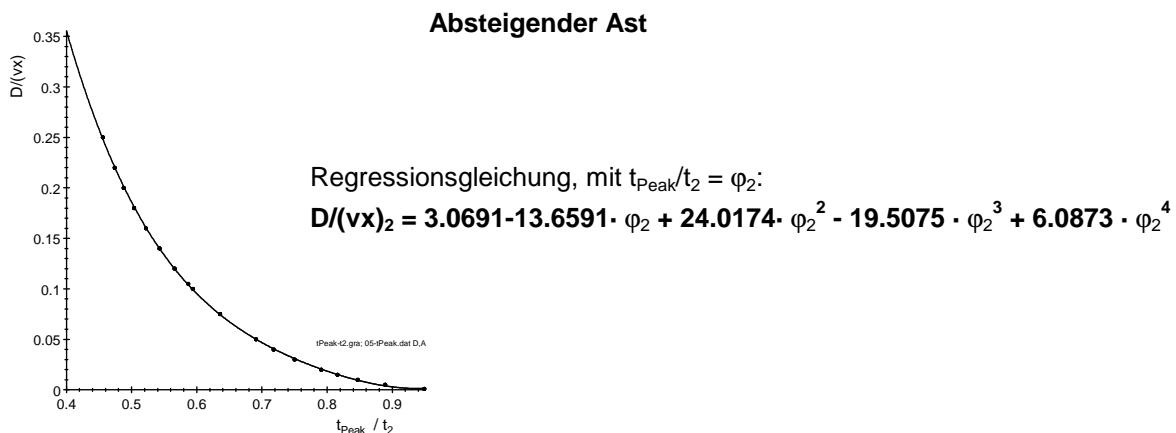
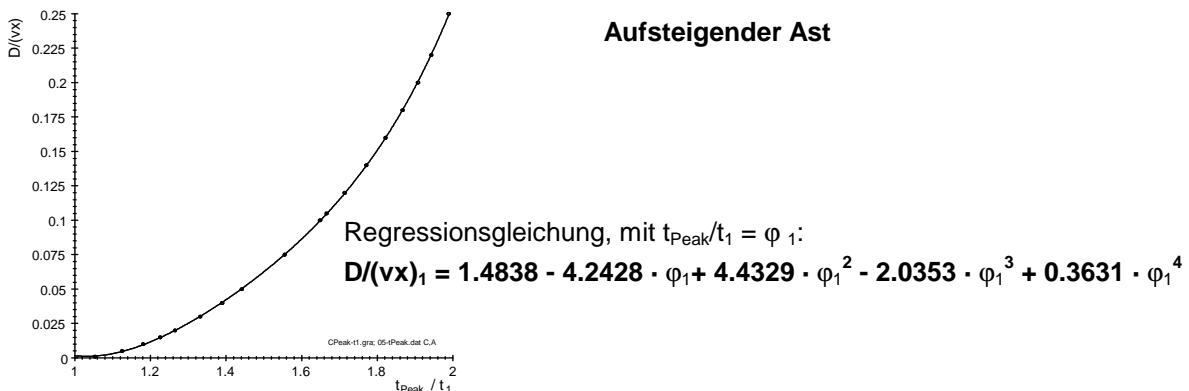
$$\text{Dispersivität } \alpha = D/v = D/(vx) \cdot x = 10.00 \text{ m}$$

$$\text{Mittlere Fließgeschwindigkeit } x/t_0 = 100/10.016 = 10 \text{ m/d}$$

Beachte: Bei grossen D/vx (um 0.2) reagiert das Ergebnis empfindlich auf kleine Änderungen von $0.5 \cdot C_{\text{Peak}}$.

Beachte

Ohne PC-Programm, zum Beispiel im Feld, ist die Berechnung von $D/(vx)$ mit obiger Gleichung mühsam. Eine einfachere Lösung basiert darauf, dass mit zunehmender Asymmetrie einer Kurve und somit grössem $D/(vx)$ das Verhältnis $\varphi_1 = t_{\text{Peak}}/t_1$ zunimmt. Trägt man $D/(vx)$ gegen φ_1 auf, so lässt sich eine Regression berechnen, mit der man die Tracerkurve sogar mit dem Taschenrechner auswerten kann. Man kann auch direkt aus den Diagrammen ablesen.



Die Ergebnisse des ansteigenden und des absteigenden Kurvenastes werden gemittelt. Anschliessend berechnet sich t_0 wieder am einfachsten mit:

$$t_0 = t_{\text{Peak}} \cdot [\sqrt{1 + (3 \cdot D/(vx))^2} + 3 \cdot D/(vx)]$$

Natürlich liesse sich mit einer entsprechenden Regressionsgleichung aus φ auch zuerst t_0/t_{Peak} berechnen und daraus $D/(vx)$. Der Rechnungsaufwand bleibt dabei gleich gering wie oben.

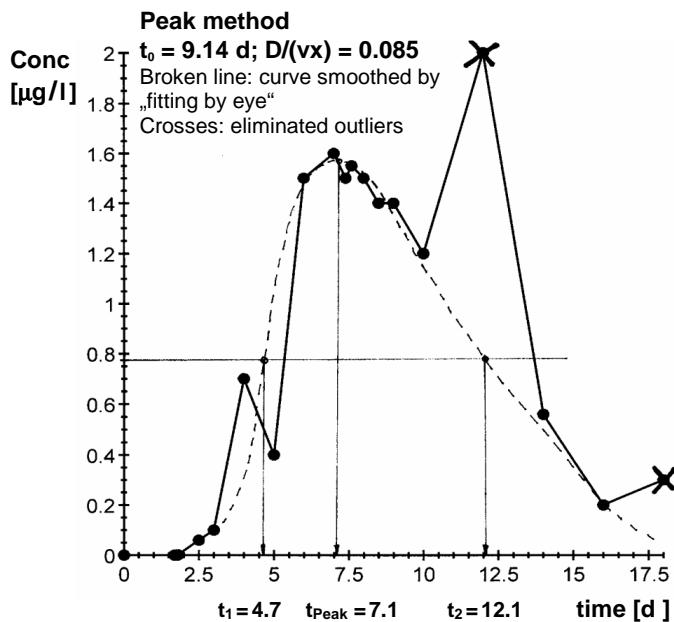
Die obigen Auswertungen beziehen sich auf „pumping flow condition“, das heisst, die gesamte markierte Wassermasse wird an der Beprobungsstelle erfasst. Für „natural flow“ ändern sich die Exponenten, wobei die Unterschiede zur „pumping flow condition“ gering bleiben:

$$D/(vx) = \frac{(1 - \varphi)^2}{4 \sqrt{\varphi [\ln(2\varphi^2) + 2(1 - \varphi)] \cdot [\varphi \cdot \ln(2\varphi^2) + 2(1 - \varphi)]}}$$

$$t_0 = t_{\text{Peak}} \cdot [\sqrt{1 + (4 D/(vx))^2} + 4 D/(vx)]$$

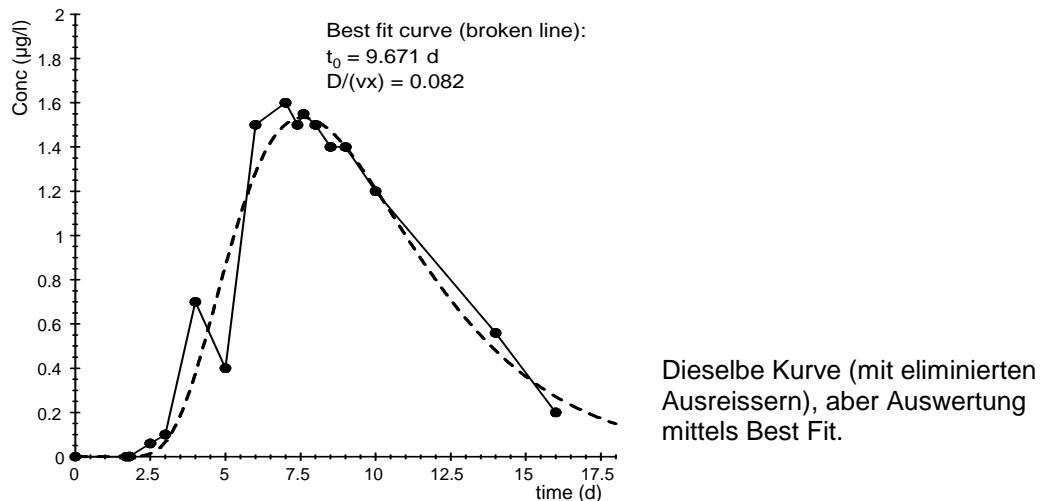
Praktische Anwendung der Peak-Methode für reale Tracerkurven mit „fitting by eye“

In vielen Feldversuchen sind ideale Tracerdurchgänge die Ausnahme. Oft muss deshalb eine Tracerkurve zuerst für die Auswertung vorbereitet werden, indem man **Ausreisser** eliminiert und die Kurve glättet. Die einfachste Art der Glättung ist „fitting by eye“. Man zieht mit einem Bleistift eine mittlere Kurve und liest anschliessend die für Peak-Methode benötigten Werte C_{Peak} , t_{Peak} , und $t_{0.5C_{\text{Peak}}} (= t_1 \text{ bzw. } t_2)$ heraus.



Gemessene Tracerkurve: Zuerst werden Ausreisser eliminiert (Kreuze), anschliessend Glätten mittels „fitting by eye“. Aus dieser bereinigten Kurve werden t_{Peak} , t_1 und t_2 herausgelesen. Die Ergebnisse sind das Mittel aus ansteigendem und absteigendem Kurventeil.
 (Realkrv.gra)

Eine Verbesserung der Peak-Methoden-Ergebnisse erreicht man, indem man den Wert für t_{Peak} solange ändert bis $D/(vx)_1 = D/(vx)_2$. Speziell t_0 gewinnt damit an Genauigkeit.



Der Vergleich der Best-Fit-Ergebnisse mit „fitting by eye“ zeigt kleine Unterschiede. Die Ursache liegt zur Hauptsache in der unregelmässigen Tracerkurve. Allerdings muss auch die Best-Fit-Kurve nicht unbedingt die Realität am besten abbilden, wenn die Ursache der unregelmässigen Tracerkurve unbekannt ist. In diesem Beispiel ist t_0 der Fitting-Kurve höher als mit der Peak-Methode, weil das Fitting auch das Kurvenende mit leichtem Tailing einschliesst. Das Tailing könnte man natürlich abschneiden. Wenn andere als Dispersionseffekte mitwirken, dann ist das Dispersionsmodell an sich schon nur eine Näherung. Zudem hängt der Verlauf der Best-Fit-Kurve auch von der Anzahl Messpunkte ab. Weist zum Beispiel das Kurvenende viele Messpunkte auf, so wird das Best-Fit-Ergebnis anders ausfallen als bei nur wenigen Punkten. Viele Punkte in einem Kurvenabschnitt bewirken eine stärkere Gewichtung dieses Abschnittes. Das wirkt sich natürlich besonders bei einem Tailing aus. Natürlich kann man den Fitting-Bereich auch eingrenzen, eine verfälschende Gewichtung ist damit aber noch nicht sicher verhindert.

Bei der beschriebenen Näherungsmethode findet keine verfälschende Gewichtung durch das Tailing statt, andererseits führen nicht zuverlässige Punkte wie etwa eine unsichere Peakzeit oder auch ein schlechtes „fitting by eye“ zu Fehlern.

Für die Auswertung mit einem Personal Computer wurde das einfache DOS-Programm **Peak-met.exe** geschrieben, welches bei grösseren Differenzen zwischen auf- und absteigendem Kurvenast die Peakzeit solange verschiebt, bis die Ergebnisse beider Kurventeile gleich sind.

```
(Exit the program with e. Repeat all inputs with r)

tPeak (time units) = 30
t1 = t(0.5*CPeak of the increasing part of your curve) = 20
t2 = t(0.5*CPeak of the decreasing part of your curve) = 50
Distance [m] = 100

D/(vx) increas. part = 0.063, decreas. = 0.095, => mean = 0.079
t0 increas. part = 36.168, decreas. = 39.790, => mean = 37.979
(pay attention to your time unit!)

D/v increas. part = 6.269 m, decreas. = 9.539 m, => mean = 7.904 m
v based on increas. part = 2.765 m/time, decreas. = 2.513 m/time
=> v mean = 2.639 m/time

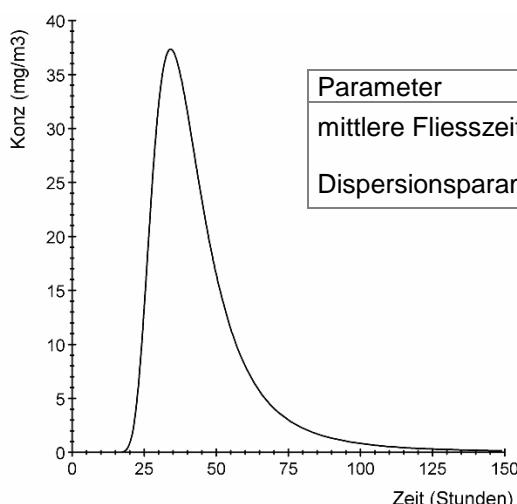
D/vx differ more than 30%. See fitting results, but check your inputs first!
(continue with enter)

Results of automatic fitting by changing tPeak:
Optimized tPeak = 31.350 (time units)
D/(vx) increas. part = 0.079, decreas. = 0.079, => mean = 0.079
t0 increas. part = 37.913, decreas. = 37.977, => mean = 37.945
(pay attention to your time unit!)

D/v increas. part = 7.875 m, decreas. = 7.932 m, => mean = 7.904 m
v based on increas. part = 2.638 m/time, decreas. = 2.633 m/time
=> v mean = 2.635 m/time
```

Beispiel für die Ausgabe mit Peak-met.exe. Wegen der grossen Differenz zwischen aufsteigendem und absteigendem Kurvenast wird die Peakzeit solange verschoben, bis beide Kurventeile praktisch dasselbe Ergebnis ergeben. Falls dabei eine zu grosse Peakverschiebung nötig würde, erfolgt eine Warnung.

Vergleich der Ergebnisse von drei Auswerteprogrammen:



Parameter	Peak-met	Diagramm Plus	Visafit
mittlere Fliesszeit t_0	37.61 h	38.95 h	38.44 h
Dispersionsparameter D/vx	0.034	0.033	0.032

Bemerkung: Die Kurve ist symmetrischer, als man wegen dem Tailing erwarten würde. Das belegt der tiefe Wert für den Dispersionsparameter, sowie das t_0 , welches nahe bei t_{Peak} liegt

Die Medianzeit als Näherung für t_0

Anstelle von t_0 wird in der älteren Literatur oft die *Medianzeit t_{med}* angegeben. t_{med} ist der Zeitpunkt, an dem 50% der Tracermasse (M_j) ausgebracht worden ist. Basis bzw. 100% ist die gesamte an einer Stelle wiedergefundene Tracermasse (M_{tot}), also nicht etwa die ursprünglich eingegebene Masse. Die Medianzeit ergibt sich auf einfache Weise durch Aufsummieren der ausgebrachten Tracer-Teilmassen:

$$\frac{M_j}{M_{tot}} = \frac{\sum_{i=1}^j (C_i \cdot Q_i \cdot \Delta t_i)}{\sum_{i=1}^k (C_i \cdot Q_i \cdot \Delta t_i)}$$

C_i Konzentration zur Zeit t_i
 Q_i Abfluss zu Zeit t_i
 Δt_i Messintervall
 j Anzahl Beprobungen bis $M_j/M_{tot} = 0.5$ (50% ausgebracht)
 k Gesamtzahl Beprobungen

Für Dispersionsberechnungen ist die Medianzeit nicht geeignet. Als Konventionsgrösse für eine reine Fließzeitangabe ist sie aber auch heute noch zweckmäßig, zumindest bei nicht mit einem Dispersionsmodell auswertbaren Tracerkurven. Man erhält damit zumindest einen Richtwert über die mittlere Fließzeit.

Die Schwerpunktszeit als Näherung für t_0 (Momentenmethode)

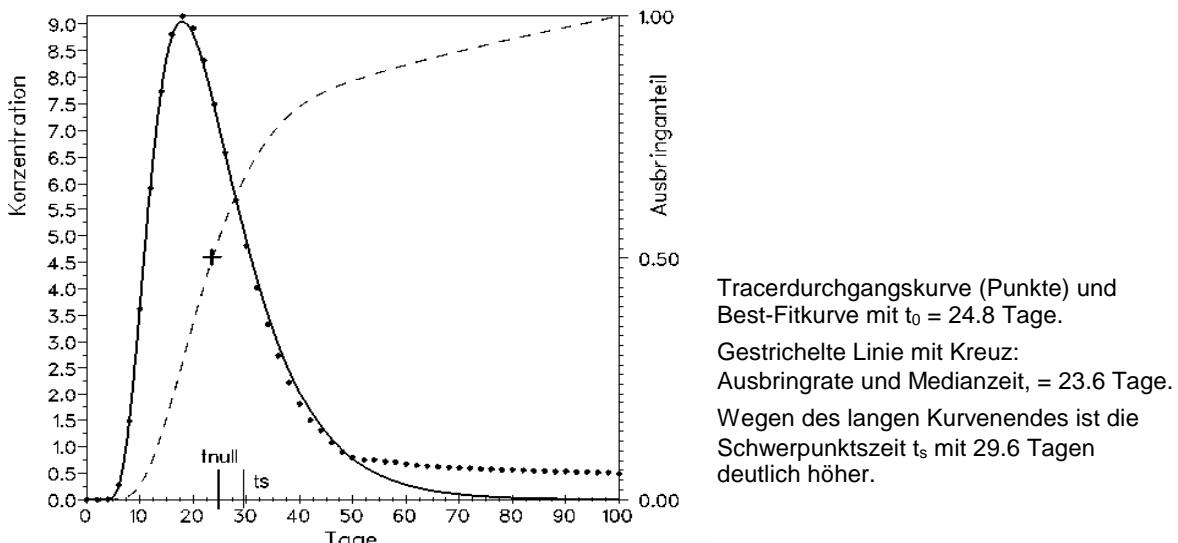
In Laborversuchen, z.B. Säulenversuchen, wird t_0 oft dem *Schwerpunkt* der Tracerdurchgangskurve gleichgesetzt. Dies setzt einen vollständigen Tracerdurchgang voraus, und zwar ohne Tailing, das heisst ohne "Tracernachzügler". Ein langes Kurvenende zieht den Schwerpunkt nach hinten, während das wahre t_0 von einem Tailing weniger beeinflusst wird. Für Feldversuche ist somit die Schwerpunktsmethode nur im Falle idealer Tracerdurchgänge geeignet, solche kommen jedoch selten vor.

Berechnung der *Schwerpunktszeit t_s* (Abfluss $Q = \text{konstant}$):

$$t_s = \frac{\sum_{i=1}^k (C_i \cdot \Delta t_i \cdot t_i)}{\sum_{i=1}^k (C_i \cdot \Delta t_i)}$$

Δt_i Zeitintervall mit der mittleren Konzentration C_i in diesem Intervall.
 t_i Zeit seit der Eingabe. Bei langen Kurvenenden (Tailing) erhöht dieser Faktor die Schwerpunktszeit und verfälscht das Ergebnis.
 k Gesamtzahl Beprobungen

Vergleich der wahren mittleren Fließzeit t_0 mit der Medianzeit und der Schwerpunktszeit an einem praktischen Beispiel:



Anwendungsbeispiele



Das Festlegen von Grundwasserschutzzonen kann man auf die billige Art machen, nämlich mit einem Filzstift und einer Karte. Wenn man aber etwas über die wahre Herkunft des Wassers erfahren will, braucht es Tracerversuche. Für diese braucht es einen Zugang zum Grundwasser. Das Bild zeigt eine Kernbohrung mit Setzen eines Piezometerrohres im Luterbachtal südlich von Burgdorf im Kanton Bern. Der Aufwand lohnte sich: Mit Tracerversuchen sowie seismischen und geoelektrischen Sondierungen konnten die komplexen und kleinräumigen Aquiferstrukturen aufgedeckt werden. Damit standen die Grundlagen für eine seriöse Schutz-zonenausscheidung bereit.

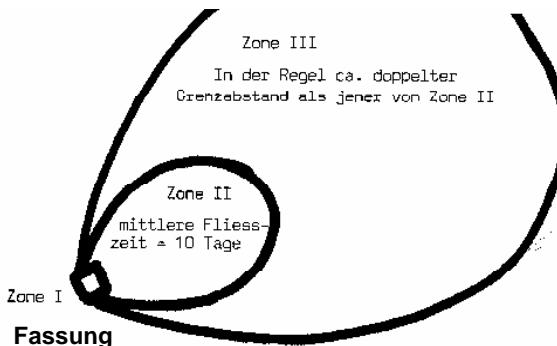
Markierversuche für die Dimensionierung von Grundwasserschutzzonen

Grundwasserschutzzonen sollen das Grundwasser von Trinkwasserfassungen vor Beeinträchtigungen schützen. Man unterscheidet drei Grundwasserschutzzonen:

Zone I (Fassungsbereich), Zone II (engere Schutzone) sowie Zone III (weitere Schutzone)

Die **Zone I** (Fassungsbereich) soll verhindern, dass Fremdstoffe die Fassungsanlagen beeinträchtigen. Zu schützen sind somit das fassungsnahe Grundwasser und die Fassung selbst.

Die **Zone II** soll gewährleisten, dass die *Hauptmenge an Keimen und Viren* nicht bis zur Fassung gelangt. Schwer abbaubare Fremdstoffe dürfen nicht bis zum Grundwasser sickern können. Die Zone II muss so gross sein, dass bei Unfällen (z.B. auslaufendes Öl ausserhalb dieser Zone) genügend Interventionszeit bleibt. In Zone II gilt das Gülleverbot, Mineraldünger ist hingegen erlaubt.



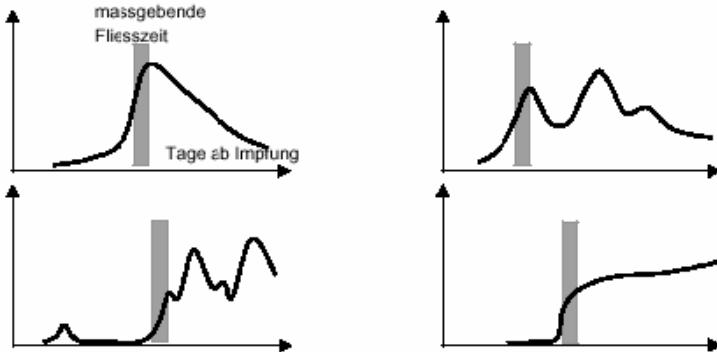
Schematische Zeichnung einer Grundwasserschutzone. In der Praxis werden die Zonengrenzen oft Parzellengrenzen oder markanten Geländemerkmalen angepasst (sofern die Zonen dadurch nicht zu stark verzerrt werden)

Die **Zone III** ist eine Pufferzone zwischen der Zone S II und dem an die Grundwasserschutzone anschliessenden Gewässerschutzbereich und wird in der Regel etwa doppelt so gross dimensioniert wie Zone II.

Hydrogeologische Untersuchungen sind vor allem für die *Dimensionierung der Zone II* nötig. In der Schweiz orientiert man sich an der sogenannten „10 Tage Grenze“. Die mittlere Fliesszeit vom Aussen-rand der Zone II zur Grenze der Zone I muss 10 Tage betragen, wobei aber die Ausdehnung mindestens 100 m betragen soll. Somit: Grenzabstand Zone II = $10 \cdot v_{\text{Wasser}}$

Existieren zuwenig Grundlagen, aus denen sich die Fliessgeschwindigkeit bestimmen liesse oder sind die Fliesswege unbekannt, wie dies bei Quellfassungen oft vorkommt, dann können Wege und Geschwindigkeit mit Hilfe von *Markierversuchen* bestimmt werden. Für die Bestimmung der mittleren Fliessgeschwindigkeit dient logischerweise die mittlere Fliesszeit (Seite 10.2). Die neue Wegleitung für die Bemessung von Grundwasserschutzzonen stützt sich nun allerdings nicht mehr auf die mittlere Fliesszeit, sondern auf die Peakzeit (siehe Bild nächste Seite).

Wissenschaftlich ist dieses Vorgehen nicht begründbar, soll aber praktikabler sein als die bisherige Bestimmung der mittleren Fliesszeit. Bei sehr unregelmässigen Tracerkurven wird nämlich die Bestimmung der mittleren Fliesszeit ungenau und lang dauernde Versuche sind teurer. Zudem werden mit der Neuerung wegen den kürzeren Fliesszeiten ($t_{\text{Peak}} < t_{\text{Mittel}}$) bei der geforderten Fliesszeit von 10 Tagen die Schutz-zonen etwas grösser, was an sich dem Schutzgedanken entgegen kommt.



Typen von Tracer-Durchbruchskurven mit schematischer Darstellung der für die Berechnung der 10-Tage Isohypse massgebenden Fliesszeit (graue Balken).
Aus: Grundwasserschutz - Bericht der nationalen Arbeitsgruppe „Wegleitung
Grundwasserschutz 2000“, Entwurf vom 20. Oktober 2000 (2003 unverändert);
http://www.buwal.ch/d/pdf/d_wegleitung_grundwasser.pdf

Für kommerzielle Versuche ergibt sich der Vorteil, dass nach Überschreiten von t_{Peak} der Versuch abgebrochen werden kann, was Kosten spart. Andererseits werden mit dem vorzeitigen Abbruch wichtige Informationen verschenkt, weil ohne die mittlere Fliessgeschwindigkeit die hydraulische Leitfähigkeit nicht berechnet werden kann und auch die kombinierte Auswertung mit Pumpversuchen nicht mehr möglich ist. Im weiteren zeigt die Praxis, dass kleine Vorpeaks oft zufällig sind, es könnte sich um Beispiel um Ausreisser handeln. Im dritten Bild der obigen Beispiele könnte man für das Schutzziel auch den kleinen ersten Tracerdurchgang als massgebend bezeichnen. Bei Interessenkollisionen sind mit unregelmässigen Tracerdurchgängen Konflikte vorprogrammiert. Dann ist für die Auswertung Erfahrung gefragt.

Ein Beispiel ist die geplante Renaturierung der Aare zwischen Bern und Thun. An mehreren Orten befinden sich nahe der Aare grosse Pumpwerke für die Trinkwasserversorgung der Stadt Bern. Die Dimensionierung der Grundwasserschutzzonen hängt von der Interpretation der Tracerversuche ab. Legt man frühe Peaks und somit höhere Fliessgeschwindigkeiten des Grundwassers zugrunde, so würde bei einer Ausweitung des Flussbettes Aarewasser innerhalb der Schutzzonen ins Grundwasser sickern. Falls also die Renaturierung vorrangig beurteilt wird, müssten die Pumpwerke verlegt werden - bei Grosspumpwerken eine teure Sache.

Grundsätzlich ist also bei einer Schutzzonendimensionierung mit Markierversuch eine quantitative Auswertung anzustreben. Voraussetzung ist eine Eingabe in die gesättigte Zone, damit nachher mit der Fliessgeschwindigkeit des Wassers (und nicht mit der Geschwindigkeit des Tracers in der ungesättigten Zone!) die hydraulische Leitfähigkeit berechnet werden kann. Die Versuchsauswertung erfolgt mit der Beziehung von Darcy (Gleichung VI) auf Seite 10.3).

Bemerkung zu unsicheren Ergebnissen von Markierversuchen

Manchmal sind Proben nicht eindeutig positiv, etwa wegen kleinen Peaks von Störfloreszenzen. In solchen Fällen ist es besser, den Befund als negativ zu bewerten. Zwar wären positive Befunde im Interesse einer sicheren Wasserversorgung, weil dann auf dem Papier eine durch Untersuchung abgestützte Schutzone errichtet werden könnte. Andererseits kommt aber mit unsicheren Resultaten die Schutzone am falschen Ort zu liegen. Das heisst, der wahre Wasserweg bleibt ungeschützt! Zudem kann eine falsch liegende Schutzone dem Landbesitzer oder -nutzer unnötige und ungerechtfertigte Opfer abverlangen.

Infiltration von Flusswasser zu einer Quelle

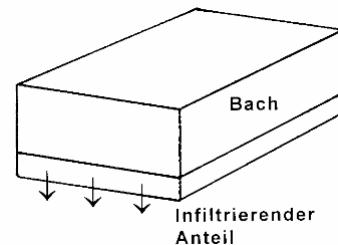
Speziell in klüftigen Gebieten kommt es vor, dass von einem Fluss auf ziemlich direktem Weg Wasser zu einer nahe gelegenen Quelle sickert. Diese Flusswasserinfiltration kann die Qualität des Quellwassers beeinträchtigen. Soll das Quellwasser als Trinkwasser genutzt werden, so muss abgeklärt werden, ob und wieviel Flusswasser zur Quelle sickert. Zu diesem Zweck wird das Flusswasser markiert.

Falls alles infiltrierende Flusswasser zur Quelle gelangt, so entspricht der relative Bachwasseranteil in der Quelle dem Verhältnis zwischen der in der Quelle ausgebrachten Tracermasse und der Eingabemasse im Fluss. Drei Schritte:

1. Anteil Tracerverlust durch den Bachwasserverlust (V)

$$V = \frac{C \cdot \Delta t \cdot Q_{\text{Quelle}}}{EM} \quad [\text{dimensionslos}]$$

$C \cdot \Delta t \cdot Q_{\text{Quelle}}$: Tracerausbringung in der Quelle [mg], mit C = mittlere Konzentration [mg/m^3] während der Zeit Δt [s], und Quellabfluss Q_{Quelle} [m^3/s]
 EM: Eingabemasse [mg]



2. Für die Bestimmung der absoluten Infiltration Q_{Verlust} wird dieser Anteil mit dem Abfluss des Flusses multipliziert:

$$Q_{\text{Verlust}} = V \cdot Q_{\text{Fluss}} \quad [\text{m}^3/\text{s}] \quad Q_{\text{Fluss}}: \text{Abfluss} [\text{m}^3/\text{s}]$$

3. Meistens stammt nur ein Teil des Quellwassers direkt aus dem Fluss, der Quellabfluss ist somit grösser als der Flusswasserbeitrag.

$$\text{Infiltrationsanteil (\%)} = \frac{Q_{\text{Verlust}}}{Q_{\text{Quelle}}} \cdot 100$$

Q_{Fluss} ist der Gesamtabfluss vor der Infiltrationsstrecke. Falls dessen Messung nicht möglich ist und auf der Infiltrationsstrecke nur der Restabfluss erfasst wird, so muss vom Restabfluss Q_{Rest} auf den Gesamtabfluss Q_{Fluss} umgerechnet werden:

$$Q_{\text{Fluss}} = \frac{Q_{\text{Rest}}}{1 - V}$$

Beachte: Bei einer Abflussmessung nach der Tracerverdünnungsmethode repräsentiert das Messergebnis den Abfluss an der Eingabestelle (seite 13.17).

Falls kein Tracer in der Quelle auftritt, ist die Infiltration Null, es gelangt also kein Flusswasser in die Quelle. Falls die gesamte Tracermasse in der Quelle wiedergefunden würde, wäre die Infiltration 100%, dann wäre das Bachbett unterhalb der Infiltrationsstrecke ausgetrocknet.

Bemerkung: Es spielt keine Rolle, wo im Flussbett das Wasser versickert, also am Rand oder in der Mitte. Stets nimmt das Infiltrationswasser einen proportionalen Anteil an Tracer mit. Entscheidend ist aber, dass vor der Versickerung der Tracer mit dem Flusswasser *homogen durchmischt* ist! Die gleiche Bedingung gilt übrigens auch bei den Abflussmessungen nach dem Tracerverdünnungsverfahren.

Frage: Wäre es nicht einfacher, vor und nach der vermuteten Infiltrationsstrecke im Fluss den Abfluss zu messen und eine allfällige Differenz als Infiltration anzunehmen?

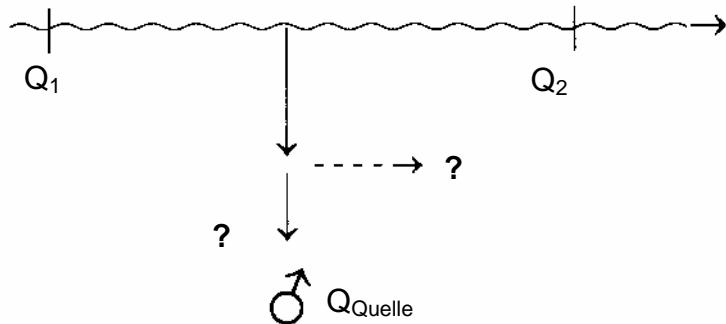
- Eine durch eine Abflussdifferenz nachgewiesene Infiltration heisst noch nicht, dass das Verlustwasser ganz oder teilweise zur Quelle fliesst.
- Bei Abflussmessungen, zum Beispiel mit der Salzverdünnungsmethode (Kapitel 13) beträgt die Genauigkeit 3 bis 5 %. Bei Mehrfachmessungen ist die Genauigkeit noch etwas besser. Aber dennoch muss für einen Beweis der Infiltrationsanteil ziemlich hoch sein. Abflussmessungen sind aber eine wertvolle Ergänzung zum Markiersversuch. Bei genügender Genauigkeit der Abflussmessungen lässt sich sogar der Wasseranteil bestimmen, welcher zur Quelle gelangt, sowie der Anteil, welcher im Untergrund auf anderen Wegen verloren geht.

Beispiel

- 1) Wieviel Flusswasser ist im Quellwasser, wie hoch ist der Anteil in Prozent ?
- 2) Wie hoch ist der Anteil an infiltrierendem Flusswasser, welcher zur Quelle gelangt ?

Gegeben:

Fluss mit $Q_1 = 0.020 \text{ m}^3/\text{s}$; $Q_2 = 0.018 \text{ m}^3/\text{s}$. Eingabemasse = 100 g.
 Quelle mit $Q_{\text{Quelle}} = 0.003 \text{ m}^3/\text{s}$; ausgebrachte Tracermasse = 5 g



1) Flusswasser im Quellwasser: $Q_{\text{Verlust}} = \frac{5}{100} \cdot 0.020 = 0.001 \text{ m}^3/\text{s}$

Anteil am Quellabfluss = $0.001 / 0.003 = 0.333 (= 33.3\%)$

2) Total infiltrierendes Flusswasser = $0.020 - 0.018 = 0.002 \text{ m}^3/\text{s}$. Anteil an infiltrierendem Flusswasser, welcher zur Quelle gelangt: Anteil = $0.001 / 0.002 = 0.50 (= 50\%)$
(und Anteil Infiltrationswasser, welcher auf unbekanntem Weg verloren geht, ebenfalls = 50%)

Berechnung von Aquifervolumen

Das durchflossene Volumen eines homogenen Aquifers entspricht dem in ihm enthaltenen Wasservolumen. Dabei gilt:

$$\begin{aligned} \text{Volumen } V &= t_0 \cdot Q & Q &= \text{Durchfluss} \\ t_0 &= \text{mittlere Fliesszeit} \end{aligned}$$

Bei einem Dispersionsfliessen wird die mittlere Fliesszeit aus der rechnerischen Nachbildung der gemessenen Tracerdurchgangskurve gewonnen.

Veranschaulichung: Wasser fliesse durch ein Rohr, dessen Volumen gesucht ist. Im Rohr sind nicht alle Wasserteilchen gleich schnell, die Teilchen am Rand sind langsamer. Entscheidend ist die *mittlere Fliessgeschwindigkeit* v_0 .

Durchfluss $Q = v_0 \cdot \text{Querschnittsfläche } F$

Mittlere Fliessgeschwindigkeit auf einer Länge L des Rohres: $v_0 = L / t_0$ (t_0 = mittlere Fliesszeit)

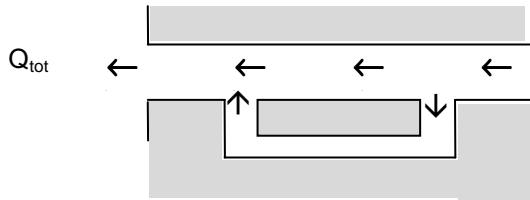
Somit: $Q = L / t_0 \cdot F$; $Q \cdot t_0 = L \cdot F$; $L \cdot F = \text{Volumen} \rightarrow \text{Volumen } V = Q \cdot t_0$

Gesucht wird die Berechnung, wenn der Fliessweg nicht gerade und gleichförmig ist, sondern unterteilt ist. In der Realität verteilt sich das Wasser oft auf mehrere Teilfliesswege, besonders in klüftigen Aquifern. Im nachstehenden Modellfall gehen wir von einem direkten Hauptfliessweg und einem Nebenfliessweg aus. Der Nebenfliessweg sei eine Abzweigung (Umweg), welche wieder in den Hauptfliessweg mündet.

Im ungünstigsten Fall dauert der Durchfluss durch den Nebenfliessweg nur wenig länger. Der Tracerdurchgang wird leicht gedehnt und die Auswertung wird unsicher. Ist der Nebenfliessweg erheblich länger, so wird der Tracerdurchgang auseinander gerissen. Man hat dann zwei getrennte Tracerkurven, welche leicht auszuwerten sind:



Im nachstehenden Modellfall wird von einer solchen Anlage ausgegangen.



Der gesamte Abfluss Q_{tot} beider Fliesswege ist am Ausgang des Systems messbar. Für die Berechnung des Gesamtvolumens als Summe der Teilvolumen müssen aber zuerst die unbekannten Teildurchflüsse Q_1 und Q_2 gefunden werden, weil: $V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 = Q_1 \cdot t_{01} + Q_2 \cdot t_{02}$

Die Lösung führt über die ausgebrachten Tracerteilmassen M_1 und M_2 :

$$M_1 = Q_{\text{tot}} \cdot C_1 \cdot \Delta t_1$$

$$M_2 = Q_{\text{tot}} \cdot C_2 \cdot \Delta t_2 \quad (C_1 \text{ bzw. } C_2: \text{mittlere Konzentrationen während der Tracerdurchgangszeit } \Delta t_1 \text{ bzw. } \Delta t_2)$$

Bemerkung: Könnte man anstelle von Q_{tot} mit den kleineren Teilabflüssen rechnen, so wären die Teilmassen gleich: In einem Teilabflüssen sind die Konzentrationen höher, weil die Verdünnung kleiner ist als am Ausgang des Systems.

Es gilt:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \text{und} \quad Q_{\text{tot}} = Q_1 + Q_2$$

$$Q_2 = \frac{Q_1 \cdot M_2}{M_1} = Q_{\text{tot}} - Q_1$$

$$Q_1 \cdot M_2 = M_1 \cdot Q_{\text{tot}} - M_1 \cdot Q_1$$

$$Q_1 = \frac{Q_{\text{tot}} \cdot M_1}{M_1 + M_2} \quad \text{und} \quad Q_2 = Q_{\text{tot}} - Q_1$$

Mit den Teilabflüssen lassen sich nun die gesuchten Teilvolumen berechnen:

$$V_1 = Q_1 \cdot t_{01} \quad \text{und} \quad V_2 = Q_2 \cdot t_{02}$$

Ergänzung:

Angabe einer mittleren Fliesszeit $t_{0\text{tot}}$ für beide Fliesswege: $t_{0\text{tot}} = V_{\text{tot}} / Q_{\text{tot}}$

$$t_{0\text{tot}} = \frac{Q_1 \cdot t_{01} + Q_2 \cdot t_{02}}{Q_{\text{tot}}} = \frac{t_{01} \cdot M_1 + t_{02} \cdot M_2}{M_1 + M_2}$$

Die mittleren Fliesszeiten der Einzelwege werden also mit den in diesen Wegen transportierten Teilmassen gewichtet.

Sofern die einzelnen unterirdischen Wege zu verschiedenen Wasseraustritten führen, deren Q einzeln gemessen werden kann, so erübrigts sich diese Berechnung.

Falls im Aquifer Sorptionsprozesse wirksam sind, so wird die Berechnung unsicher, da wegen der Retardation die mittlere Fliesszeit zu hoch wird und im Falle irreversibler Sorptionen die Teilmassen zu klein werden.

Vergleich Tracerversuche - Pumpversuche zur Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit

In der Hydrogeologie erfolgt die Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit mehrheitlich mit Pumpversuchen. Der Grosspumpversuch ergibt bei sorgfältiger Durchführung und bei Vorhandensein von Piezometerrohren um die Pumpstelle herum im Nahbereich der Pumpstelle gute Ergebnisse. Der wesentlich einfacheren Kleinpumpversuch liefert weniger genaue Ergebnisse, gibt aber noch gute Orientierungswerte (BLAU et al 1984). Hauptnachteil des Kleinpumpversuches ist der nur punktuell gültige Messwert. Demgegenüber liefert der Tracerversuch einen entlang der Versuchsstrecke gültigen Mittelwert. Die Zuverlässigkeit des Ergebnisses hängt allerdings entscheidend von der Schätzung der Porosität und des Gefälles ab (vgl. Seite 10.3). Bei Sorptionseffekten wird zudem die mittlere Fliessgeschwindigkeit und somit der Durchlässigkeitsbeiwert zu klein. Vergleichsmessungen im Testgebiet Luterbach bei Bern ergaben mit Tracerversuchen stets kleinere Durchlässigkeitsbeiwerte als mit Kleinpumpversuchen. Legte man für die Porosität einen obersten, noch plausiblen Wert von $n_{eff} = 0.15$ zugrunde, so lagen die Ergebnisse im Mittel noch rund 20% unter jenen der Pumpversuche. Der Grund liegt vermutlich in der Sorption: Auch in gut durchlässigen Aquiferen kommen oft Einschlüsse mit tonigem Material vor, welche Tracer zu sorbieren vermögen. Bei Desorption kommt dann der Tracer verzögert und die berechnete Fliessgeschwindigkeit wird zu klein.

Ist der Aquifer für einen Pumpversuch nicht zugänglich, so bleibt nur der Tracerversuch. Oft ist dann aber der Aquifer auch für die Tracereingabe nicht direkt zugänglich. Es muss dann in die ungesättigte Zone eingegeben werden, und man erhält nur einen groben Anhaltspunkt für den Durchlässigkeitsbeiwert. Voraussetzung ist, dass die Aufenthaltsdauer des Tracers in der ungesättigten Zone geschätzt werden kann und von der Gesamtfliesszeit subtrahiert wird. Damit erhält man die Nettofliesszeit und die Geschwindigkeit in der gesättigten Zone.

Literatur zu diesem Thema

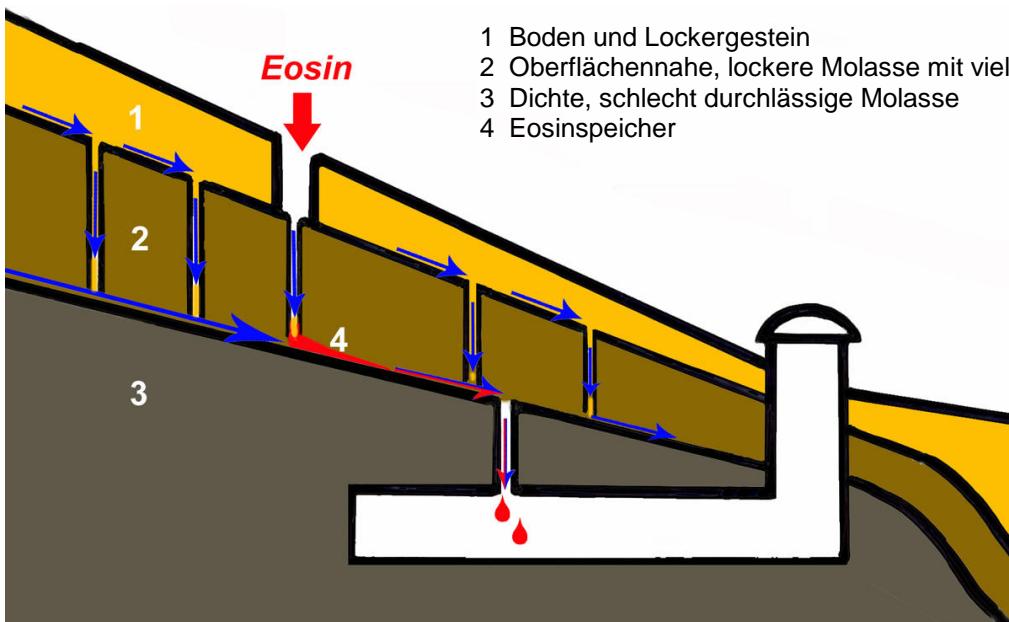
BLAU et al (1984) (BLAU, R.V.; MUCHENBERGER, F.; TRÜEB, E.; WERNER, A.; WÜRSTEN, M.): Quantitative Erkundung von Lockergesteins-Grundwasser am Beispiel Emmental - Handbuch. Sonderdruck Nr. 1056 aus Gas - Wasser - Abwasser (gwa) 1984/5

Langzeitversuch im Kluftgrundwasser der Molasse

Ein erster Bericht zum Thema „Markierversuche in der Molasse“ findet sich im Anhang.

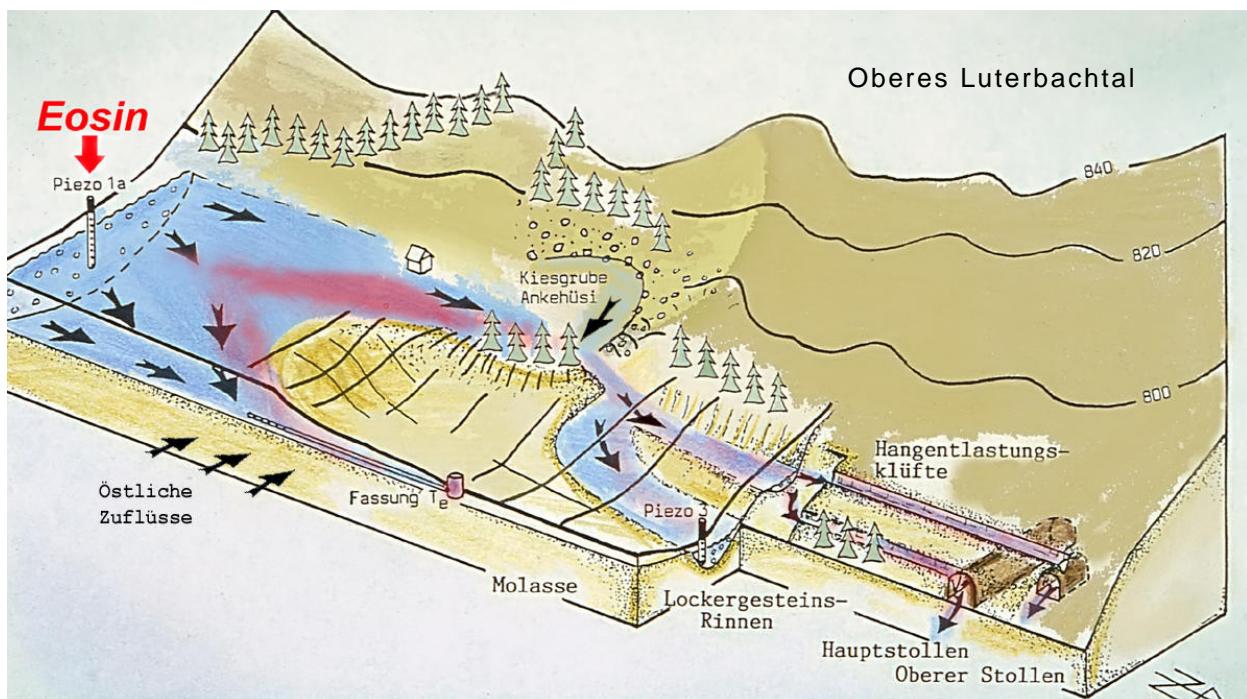
Es handelt sich um einen Versuch, welcher 1984 begonnen hat. Ziel war die Untersuchung eines komplexen Grundwassersystems, bestehend aus kleinen Porenquellen und Kluftwasserleitern. Interessant dabei ist, dass nach 27 Jahren immer noch Eosinkonzentrationen bis zu 0.3 mg/m^3 auftreten (Stand 2011). Weltweit sind keine anderen Versuche dieser Dauer bekannt. Derzeit wird versucht, anhand der Konzentrationsreaktionen auf Abflussänderungen mehr über die Mobilisierungsprozesse des Eosins zu erfahren.

Beprobt werden sieben Quellwasseraustritte Quellen in zwei Trinkwasserstollen in der Molasse des oberen Luterbachtals zwischen Utzigen und Oberburg. Zwei der Stollenquellen sind echte Molassequellen, das heißt, das Wasser ist im Molassesandstein gespeichert. Bei diesen Quellen nehmen die Konzentrationen mit dem Abfluss zu. Daraus folgt, dass das Niederschlagswasser in den engen Klüften durch quellnahe „Eosinnester“ hindurch sickert und so Eosin auswascht. Die Auswaschung dominiert eine vermutete Verdünnung.



Auswaschung von Eosin im stollennahen Molasseaquifer

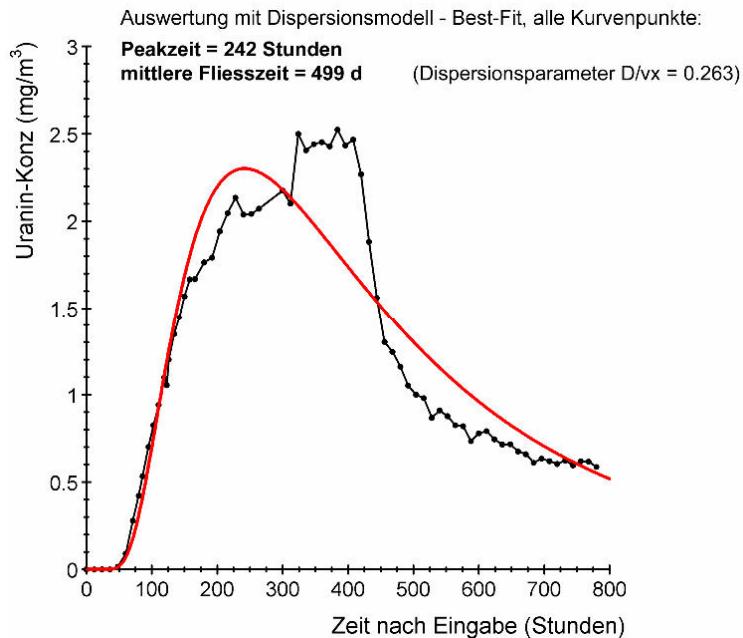
Bei den anderen fünf Quellaustreten der Stollen stammt das Wasser aus rinnenförmigen Porenaquifern. Diese werden kurz vor den Stollen durch Klüfte zu drainiert. Die Klüfte werden durch die Stollen ange schnitten. Obwohl also das Wasser in den Stollen aus Molasseklüften austritt, handelt es sich nicht um Molassewasser. Das Porenwasser wurde mit einer zweiten Eosin-Eingabe vom Mai 1986 markiert. Bei den Porenwasserquellen sinken die Eosinkonzentrationen bei hohem Abfluss nach Niederschlag oder Schneeschmelze. Trotz Auswaschungen dominiert somit die Verdünnung durch grössere seitliche Zuflüsse.



Zweite Eosin-Eingabe von 1986: Seitliche Zuflüsse, wie etwa aus der Rissmörane oberhalb der Kiesgrube Ankehüsi, verdünnen das ausgewaschene Eosin. Somit befindet sich das Eosin-Depot vor diesen Zuflüssen. Ein Teil des Wassers der Fassung Te stammt aus östlichen Hängen. Dadurch wird das Eosin stark verdünnt und die Konzentrationen liegen nur noch knapp über der Nachweisgrenze.

Porengrundwasser: Beispiel für eine schwierige Auswertung

Ein Trinkwasser-Pumpwerk liegt in der Nähe einer Auenlandschaft. Eine geplante Erweiterung dieser Landschaft in Richtung Pumpwerk könnte das Trinkwasser gefährden. Deshalb sollte mit einem Tracer-versuch bestimmt werden, wie lange das infiltrierende Wasser bis zum Pumpwerk brauchen würde. Es geht im Folgenden nicht um Einzelheiten der Versuchsanlage, sondern um die Tücken einer realen Auswertung.



Bei der Durchgangskurve fällt auf, dass ein gesicherter Peak fehlt. Offenbar kam es vor dem breiten Bereich des gemessenen Konzentrationsmaximums aus unbekannten Gründen zu einem Einbruch. Solche Einbrüche sind oft typisch für unregelmässige Pumpleistungen, was im vorliegenden Fall aber unwahrscheinlich ist. Ohne Peak ist eine Auswertung mit der Peak-Methode nicht sinnvoll. Deshalb wurde das Programm „Diagramm Plus“ eingesetzt. Eine erste „Fitting-Runde“ ergab aber eine schlechte Anpassung. Erst das stärkere Gewichten des aufsteigenden Kurvenastes führte zu einem seriösen Resultat. Dabei stellt sich immer die Frage, wie weit man ein Ergebnis durch Bereinigung eines Datensatzes beeinflussen darf. Das gilt zum Beispiel für die Eliminierung von Ausreissern, auch statistische Ausreissertests werden manchmal willkürlich zur Begründung für Manipulationen. Im vorliegenden Fall sind statistische Tests ohnehin nicht möglich.

Trotz allen kritischen Überlegungen, oder gerade weil das Problem von allen Seiten betrachtet wurde, kann man zur roten Modellkurve stehen. Denn sie bildet den wichtigen aufsteigenden Ast sehr gut ab und beantwortet die Frage, wann frühestens ein Peak zu erwarten ist. Ob dieser Peak in seiner Höhe korrekt ist, bleibt nebensächlich. Mit anderen Worten: Bei einer ins Grundwasser sickernden Verschmutzung ist nach kurzer Zeit mit einer starken Beeinträchtigung des Trinkwassers zu rechnen und das Pumpwerk müsste sofort abgeschaltet werden.

See: Markierversuch im Lake Sarez in Pamirgebirge von Tadschikistan

Über den Grossversuch am Lake Sarez wurde ein Bericht erstellt (Report on Tracer Experiments at Lake Sarez 2002), siehe Literaturverzeichnis, sowie

www.geography.unibe.ch > Labor > Tracerlabor > Lake Sarez Report

Eine Zusammenfassung findet sich auf der Rückseite des Titelblattes dieses Skriptes.

Abflussmessung mit Tracerverdünnungsmethoden



In einem turbulenten, schäumenden Gewässer ist eine Abflussmessung mit konventionellen Methoden wie etwa einem Messflügel oder elektronischen Verfahren (Current Profiler, ADCP) nicht möglich. Für diese schwierigen Verhältnisse haben sich Tracerverdünnungsmethoden etabliert. Im Bild die Momentaneingabe von Uranin unterhalb des Lake Sarez im Pamirgebirge von Tadschikistan. Flussabwärts wurde mit einer kleinen Pumpe in einen Eimer gepumpt. Die Sammelprobe im Eimer enthält die mittlere Konzentration während der Pumpzeit. Die Messung dieser Konzentration erfolgt vor Ort mit einem Pocketfluorimeter. Anschliessend wird der Abfluss sofort berechnet und die Messung kann bei Unstimmigkeiten wiederholt werden.

Abflussmessung mit Tracerverdünnungsmethoden

Zur Entwicklung der Tracerverdünnungsmethode

Bereits 1865 wurde von SCHLÖSING eine Verdünnungsmethode verwendet, eingesetzt wurde Ammoniumsulfat. Aber erst in den letzten 25 Jahren, im Zusammenhang mit dem Einbezug auch "schwieriger" Gewässer in Messnetze, hat die Methode ihren Aufschwung erlebt. Massgebend waren dabei neuere Entwicklungen:

- genaue Fluoreszenzmessgeräte für die Verwendung von Fluoreszenzfarbstoffen als Tracer.
- Weiterentwicklung der Konstanteingabe eines Fluoreszenztracers mit Hilfe einer Mariott'schen Flasche und Standardisierung der Methode (Schweizerische Landeshydrologie).
- einfachere und genauere Salzmessung auf Basis einer Registrierung der elektrolytischen Leitfähigkeit.
- Entwicklung eines 4-Sonden Leitfähigkeitsmessgerätes für Salztracer mit laufender Kontrolle der Messgüte im Feld (Geographisches Institut der Universität Bern).
- Pumpmethode mit Momentaneingabe eines Fluoreszenztracers mit Auswertung im Feld unter Verwendung eines Pocketfluorimeters (Geographisches Institut der Universität Bern).

Die traditionellen Abflussmessmethoden basieren auf der Geschwindigkeitsmessung von einzelnen Stromfäden mit Hilfe eines mechanischen Messflügels oder einem elektronischen Gerät. In turbulenten oder kleinen und untiefen Gewässern versagen jedoch diese Methoden. Geeignet für diese Verhältnisse sind hingegen Tracerverdünnungsmethoden. Heute ist die Tracermethode etabliert und wird unter der Leitung der Landeshydrologie, zusammen mit dem Geographischen Institut, auch den hydrologischen Diensten der Länder Zentralasiens und anderer Länder in Form von Kursen vermittelt.

Messprinzip

Ein gelöster Stoff (Kochsalz oder Fluoreszenzfarbstoff) wird in das Gewässer gegeben. Einige zehn bis einige hundert Meter stromabwärts wird die Konzentration im Gewässer gemessen, entweder mittels Direktmessung oder im Anschluss an Probenahmen. Je kleiner die Konzentrationen sind, desto grösser ist die Verdünnung und desto grösser somit der Abfluss.

Für das Tracerverdünnungsverfahren ist eine *vollständige Durchmischung* des Tracers in der Flussbreite Bedingung. In diesem Fall ist die in jedem Stromfaden transportierte Tracermasse *proportional zum Teilabfluss* dieses Stromfadens. Auf den ersten Blick sollten also die Konzentrationen überall gleich bleiben. Bei der üblichen *Momentaneingabe* ist dies aber nicht der Fall: Zum Beispiel ist bei dem geringeren Teilabfluss am Rand des Flussbettes die Fliessgeschwindigkeit kleiner und somit die Fliesszeit Δt höher, damit wird die Tracerkurve in die Länge gezogen und alle Konzentrationen werden im Endeffekt kleiner. Die mittlere Konzentration C_m wird kleiner, dafür dauert der Tracerdurchgang Δt länger: $C_m \cdot \Delta t = \text{konstant}$ (bei vollständiger Durchmischung).

Die Durchmischung ist vollständig, wenn $C_m \cdot \Delta t$ in jedem Stromfaden gleich ist
 $(\Delta t = \text{Gesamtzeit des Tracerdurchgangs}, C_m = \text{mittlere Konzentration während dieser Zeit})$

Somit müssen die Konzentrationen nicht in der ganzen Flussbreite gleich sein. Wenn $C_m \cdot \Delta t$ in jeder Strömungsbahn gleich ist, dann können die Teilabflüsse Q_{Teil} zum Gesamtabfluss Q_{Tot} aufsummiert werden. Die in jeder Strömungsbahn transportierte Tracermasse M_{Teil} beträgt:

$$M_{\text{Teil}} = Q_{\text{Teil}} \cdot \int_{t_1}^{t_2} C \cdot dt = Q_{\text{Teil}} \cdot C_m \cdot \Delta t$$

$$M_{\text{Tot}} = (Q_{\text{Teil-1}} + Q_{\text{Teil-2}} + \dots + Q_{\text{Teil-n}}) \cdot C_m \cdot \Delta t \quad (M_{\text{tot}}: \text{total an der Messstelle vorbeifließende Tracermasse})$$

$$M_{\text{Tot}} = Q_{\text{Tot}} \cdot C_m \cdot \Delta t$$

Unter der Annahme, dass keine Tracerverluste auftreten, entspricht M_{Tot} der Eingabemasse EM:

$$Q_{\text{Total}} = \frac{\text{EM}}{C_m \cdot \Delta t}$$

$C_m \cdot \Delta t$ können also in einem beliebigen Stromfaden gemessen werden. In der Praxis misst man natürlich nicht dort, wo das Wasser am langsamsten fliesst.

Da $C_m \cdot \Delta t = \text{konstant}$ erreicht sein muss, muss an jeder Messstelle die Durchmischung bzw. die Durchmischungsstrecke kritisch beurteilt werden. Probleme mit der Länge der Durchmischungsstrecke ergeben sich bei sehr breiten, geradlinigen Gewässern. Hier kann die benötigte Strecke über einen Kilometer lang werden, was die Messdauer verlängert.

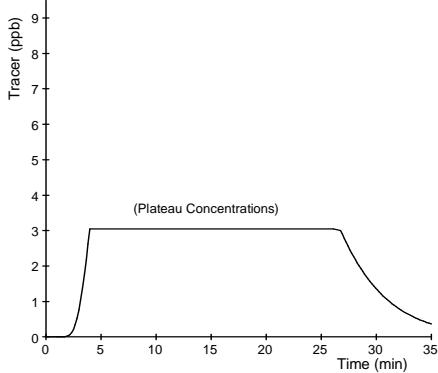
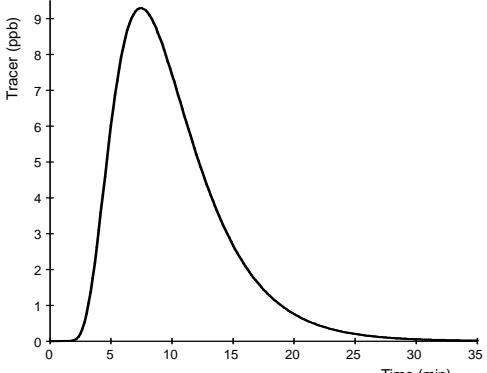
Bei den Tracerverdünnungsverfahren gibt es verschiedene Varianten, wobei der Hauptunterschied in der Art der Eingabe besteht. Man unterscheidet zwischen zwei Arten der Eingabe:

1. *Konstanteingabe* eines Fluoreszenztracers mit MARIOTT'scher Flasche (oder Pumpe):
Standardmethode der Schweizerischen Landeshydrologie

2. *Momentaneingabe für Integrationsmethoden*

- Integrationsverfahren mit Kochsalz: Handnotierung der Messwerte
- Integrationsverfahren mit Kochsalz: Registrierung der Tracerdurchgangskurve mit Notebook (oder notfalls manuell). Am besten: Viersonden-Verfahren des Geographischen Institutes
- Pumpmethode: Integrationsmethode mit einem Fluoreszenzfarbstoff: Integration durch Pumpen des Probewassers in einen Sammeleimer: Das heisst, im Eimer liegt nach Ende der Messung die mittlere Konzentration C_m während der Pumpdauer Δt vor. Verfahren des Geographischen Institutes

Varianten der Abflussmessung mit der Tracerverdünnungsmethode

Konstanteingabe (mit Mariott'scher Flasche)	Momentaneingabe
 <p>Messen der Plateaukonzentration</p> <p>Uranin (oder Sulphorhodamin B)</p> <p>Einzelproben:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Laborfluorimeter (Normalfall) - Feld- oder Taschenfluorimeter <p>Registrierung: Lichtleiterfluorimeter</p> $Q = q \cdot \frac{C_2}{C_1}$ <p>q = Ausfluss aus der Mariott'schen Flasche C_1 = Konz. im Flusswasser C_2 = Konz. der Eingabelösung</p>	 <p>Messen des gesamten Tracerdurchgangs</p> <p>Kochsalz</p> <p>Registrierung derelektrolytischen Leitfähigkeit (Normalfall)</p> <p>Ablesung der elektr. Leitfähigkeit und notieren (kurze Zeitintervalle)</p> $Q = \frac{EM}{C_m \cdot \Delta t}$ <p>EM = Eingabemasse C_m = Mittlere Konz. während der Pumpzeit Δt = Pumpzeit</p> <p>Uranin (oder Sulphorhodamin B)</p> <p>Registrierung: Lichtleiterfluorimeter</p> <p>Einzelproben (Ausnahme, da kurze Beprobungsintervalle nötig)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Laborfluorimeter (Normalfall) - Feldfluorimeter - Lichtleiterfluorimeter <p>Pumpmethode (Während mindestens des Tracerdurchgangs wird das Wasser in einen Eimer gepumpt. In diesem liegt die mittlere Konzentration über die Pumpzeit vor)</p> <ul style="list-style-type: none"> - Feld- oder Taschenfluorimeter - Laborfluorimeter

Anwendungsbereiche der Tracerverdünnungsmethoden

Methode	Eingabe-technik	Tracer	Für Abflüsse	Bemerkungen
Salzverdünnung	Momentan	Kochsalz NaCl	bis 3 m ³ /s	Etablierte, einfache Methode für kleine Abflüsse. Laufende Registrierung und Kontrolle durch Messung der elektr. Leitfähigkeit.
Salzverdünnung	Konstant	Kochsalz NaCl	bis 0.1 m ³ /s	Umständlich und nicht gebräuchlich. Braucht viel Salz.
Fluoreszenztracer	Momentan	Uranin, seltener Sulphorhodamin B oder Sulphorhodamin G	bis 100 m ³ /s	Sehr flexible Methode. Handliche Feldausrüstung. Fluoreszenzmessgerät nötig.
Fluoreszenztracer	Konstant	Uranin, seltener Sulphorhodamin B oder Sulphorhodamin G	bis 100 m ³ /s	Sehr flexible Methode. Umständliche Feldausrüstung. Fluoreszenzmessgerät nötig.
Fluoreszenztracer mit Lichtleiterfluorimeter	Momentan oder Konstant	Uranin, seltener Sulphorhodamin B oder Sulphorhodamin G	bis 100 m ³ /s	Sehr flexible Methode. Teure und anspruchsvolle Feldausrüstung. Laufende Registrierung und Kontrolle der Messwerte möglich.

Wie obige Tabelle zeigt, ist für kleinere Abflüsse die Salzverdünnung am einfachsten. Diese Methode lässt sich auch automatisieren, besonders wertvoll für Hochwassermessungen bei abgelegenen Stationen. Beispiel Testgebiet Leissigen des Geographischen Institutes: Über dem Spissibach (Station Bachli) ist ein Fass mit einer Salzlösung an einem Drahtseil über den Bach gehängt. Das Fass steht auf einer kleinen Platte und wird mit einer Halteklemme in dieser instabilen Lage festgehalten. Pegel und elektrolytische Leitfähigkeit werden bachabwärts mittels Datalogger laufend registriert. Bei Überschreiten eines vorgewählten Grenzpegels löst der Logger nach einer gewissen Verzögerungszeit das Salzfass aus. Dabei wird die Halteklemme gelöst, das Fass schwingt nach unten und die Salzlösung wird in den Bach geleert. Gleichzeitig wird bei der Station das Messintervall für die elektrolytische Leitfähigkeit erhöht, so dass der meist kurze Salzdurchgang mit genügender zeitlicher Auflösung registriert wird.

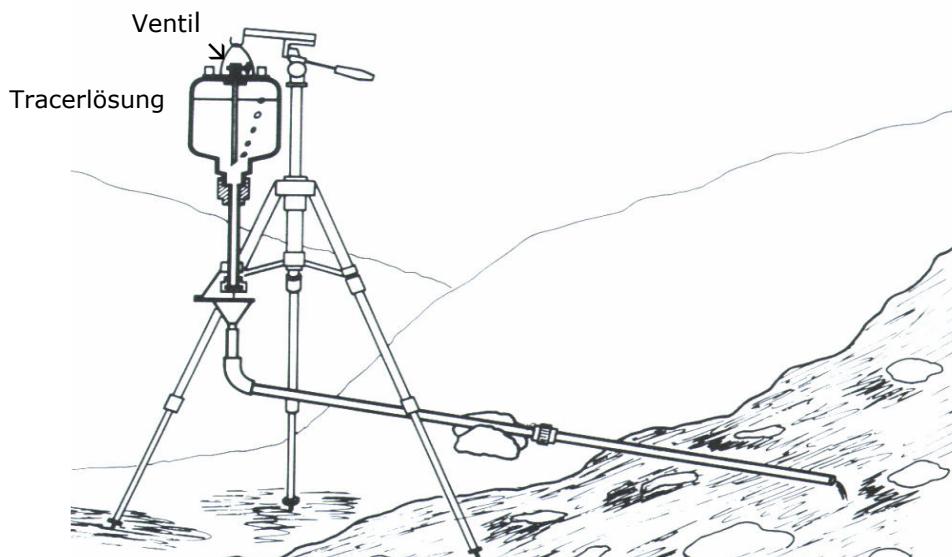
Bemerkung zu den Methoden mit Fluoreszentracern:

Theoretisch könnten auch über 100 m³/s Abfluss gemessen werden. So grosse Flüsse sind aber auch breit und die Durchmischung wird zum Problem. Bei einer Momentaneingabe könnte das Problem gemildert werden, indem mehrere Kilogramm Tracer, von Beginn an auf die Flussbreite verteilt eingegeben werden. So oder so wird aber der Fluss über viele Kilometer Länge intensiv gefärbt. Dies erfordert eine Bewilligung durch die Behörden. Sickt vom Fluss Wasser ins Grundwasser, so gelangt damit auch Tracer ins Grundwasser. Da grosse Flachlandflüsse in der Regel genügend viele Abschnitte ohne störende Turbulenz aufweisen, sollte man hier zum Beispiel mit einem Messflügel oder Current Profiler (ADCP) und nicht mit Tracern messen.

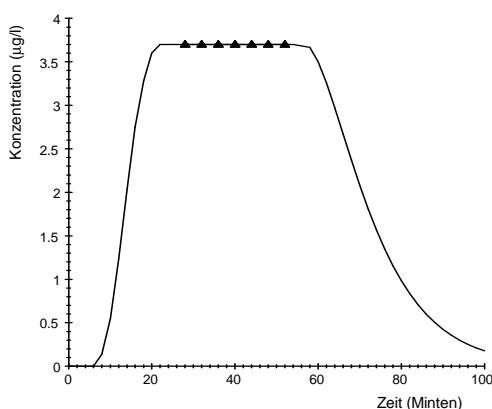
Vorangehend wurde Sulphorhodamin B oder Sulphorhodamin G genannt. Diese Stoffe sollten nur dann verwendet werden, wenn intensive Sonnenstrahlung das bevorzugte Uranin zerstören könnte (Mittagszeit im Sommer, heisse Länder). Rhodamine sind schlecht wasserlöslich. Sulphorhodamin B wird in trüben Wässern teilweise sorbiert, speziell an an tonigen Partikeln.

Konstanteingabe eines Fluoreszenztracers mit der MARIOTT'schen Flasche

Bei dieser Methode der Schweizerischen Landeshydrologie wird ein vorgelöster Fluoreszenzfarbstoff, meistens Uranin (Natrium-Fluorescein) über eine längere Zeit mit konstantem Zufluss in das Gewässer eingeleitet. Zu diesem Zweck dient eine MARIOTT'sche Flasche, welche für ein gleichmässiges Auslaufen des Tracers sorgt, unabhängig vom Flüssigkeitsspiegel in der Flasche. Nach einer gewissen Anlaufphase stellt sich im Gewässer eine konstante Tracerkonzentration ein. An einer Beprobungsstelle in einem Abstand von der Eingabestelle werden in regelmässigen Intervallen Proben entnommen und im Labor oder neuerdings direkt im Feld analysiert. Es sind nur diejenigen Proben für die Auswertung brauchbar, welche während der Zeit der konstanten Konzentration, der sogenannten Plateauphase, genommen worden sind (vgl. 12.2 sowie unten).



Konstanteingabe mit MARIOTT'scher Flasche: Öffnet man das Ventil auf der Oberseite der Flasche, so wird mit dem Auslaufen der Tracerlösung laufend Luft nachgezogen. Der Auslauf bleibt konstant, bis der Spiegel das untere Ende des Luftzufuhrrohres erreicht hat (nach FISCHER 1982).



Beispiel für einen Tracerdurchgang während einer Konstanteingabe. Dreiecke: Für eine Auswertung geeignete Probenahmen während der "Plateau-phase".

In der Regel entnimmt zur Kontrolle der Durchmischung auf beiden Flusseiten je 7 Proben. Differieren die Mittel der Konzentrationen der beiden Seiten weniger als 5%, so werden die beiden Seiten gemittelt, (linke + rechte Seite) /2, und mit diesem Wert der Abfluss berechnet:

$$\text{XI)} \quad Q = q \cdot \frac{C_{\text{Ein}}}{C_{\text{Fluss}} \cdot 1000}$$

Q: Abfluss (l/s)

q: Ausfluss aus MARIOTT'scher Flasche (ml/s)

C_{Ein} : Konzentration der Eingabelösung (mg/m^3)

C_{Fluss} : Konzentration im Flusswasser, = Plateaukonzentration (mg/m^3)

Vorteil der Methode:

Da mehrere Proben genommen werden, erhält man Informationen über die Qualität der Messung. Durch die Mittelung der einzelnen Probenwerte wird die Genauigkeit erhöht.

Nachteile der Methode: Eine Messung besteht aus viele kleinen, hier nicht erläuterten Arbeitsschritten und der Zeitbedarf ist insgesamt ziemlich hoch. Das neue Lichtleiter-Fluorimeter bringt eine gewisse Vereinfachung, speziell bei einer *in situ* Messung. Diese Geräte sind aber teuer und der Gesamtumfang der Ausrüstung verlangt mindestens zwei Personen für die Feldarbeit. Einzelheiten zur praktischen Durchführung siehe Literatur.

Literatur zur Konstanteingabe mit MARIOTT'scher Flasche

LANDESHYDROLOGIE : Handbuch für die Abflussmengenmessung. - Bern 1982

FISCHER, M.: Abflussmessungen mit Tracern nach dem Verdünnungsverfahren. - In: Beiträge zur Geologie der Schweiz - Hydrologie Nr. 28/II. S. 447 - 458. Bern 1982 (Kümmerly & Frey).

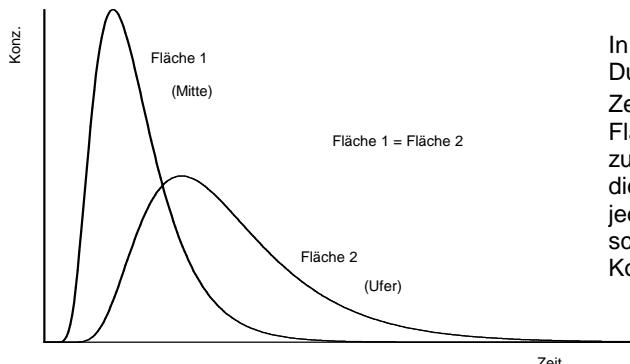
SPREAFICO, M; GEES, A.: Manual - Determination of discharge in open channels using the LHG dilution method (Schweizerische Landeshydrologie, Bern, 1997)

Integrationsverfahren mit Momentaneingabe

Messprinzip

Bei einer Momentaneingabe wird die gesamte Tracerlösung auf einmal in den Fluss geleert. An der Beprobungsstelle stellt sich deshalb keine Phase mit konstanter Konzentration ein, im Gegensatz zur Konstanteingabe über längere Zeit. Vielmehr erfolgt an der Beprobungsstelle ein Tracerdurchgang mit schnell ansteigenden Konzentrationen, einem Maximum und dann einem langsamen Abfallen der Konzentrationen. Es muss deshalb *der gesamte Tracerdurchgang* erfasst werden und das Ergebnis wird durch Aufintegrieren aller gemessenen Konzentrationen erhalten. Das ist allen Integrationsverfahren gemeinsam. Auch bei dieser Methode muss der Tracer vollständig im Flussquerschnitt durchmischt sein. Für Kochsalz als Tracer ist diese Methode speziell geeignet, da der Kochsalzdurchgang auf einfache Weise mit Hilfe der elektrolytischen Leitfähigkeit gemessen und registriert werden kann.

Der Konzentrationsverlauf ist wegen unterschiedlichen Fliessgeschwindigkeiten im Flussquerschnitt nicht in jedem Stromfaden gleich, bei homogener Durchmischung ist jedoch $C_m \cdot \Delta t$ überall gleich:



In der Flussmitte fliesst der Tracer schneller und die Durchgangszeit ist kürzer als am Ufer. Die über die Zeit aufintegrierten Konzentrationen $C_m \cdot \Delta t$ bzw. die Flächen unter der Kurve bleiben aber gleich. Mit zunehmendem Abstand von der Eingabestelle werden die Durchgangskurven flacher, das Ergebnis bleibt jedoch immer gleich (abgesehen von messtechnischen Problemen bei sehr flachen Kurven mit tiefen Konzentrationen)

Salzverdünnungsmethoden

Eingabemassen für Salzmessungen

Bei Eigenleitfähigkeiten eines Flusswassers bis etwa 500 μS : Ca. 4 - 5 kg Kochsalz (NaCl) pro 1 m^3 /s Abfluss. Das Salz muss in mindestens 4 Liter Wasser pro Kilo vorgelöst werden. Damit können Abflüsse bis ca. 3 - 4 m^3/s gemessen werden. Bei höheren Abflüssen muss so viel Kochsalzlösung eingegeben werden, dass die Handhabung schwierig wird.

Bei langen Durchmischungsstrecken, ab etwa 200 - 300 m, ist die Eingabemasse zu erhöhen, ebenso bei einer elektrolytischen Grundleitfähigkeit des Flusswassers von >> 500 μS . Grundsätzlich sollte die beim Salzdurchgang auftretende maximale Leitfähigkeit mindestens 100 μS über der Grundleitfähigkeit des Flusswassers liegen.

Der Fehler eines Leitfähigkeitsmessgerätes beträgt mindestens $\pm 1 \mu\text{S}$. Bei einer Spitzenleitfähigkeit von 50 μS wird der Abflussmessfehler somit mindestens $\pm 2\%$ betragen. Da ausserhalb der Leitfähigkeitsspitze die übrigen Werte noch tiefer sind, so wird der Abflussmessfehler noch grösser als $\pm 2\%$, sofern sich die Fehler der einzelnen Messwerte nicht zufällig kompensieren.

Nettoleitfähigkeit und Umrechnung elektrolytische Leitfähigkeit → Salzkonzentration

Bei allen Abflussmessungen mit Kochsalz wird der Salzdurchgang mittels der elektrolytischen Leitfähigkeit gemessen. Da man aber Konzentrationsangaben benötigt, müssen die Leitfähigkeiten in Konzentrationseinheiten umgerechnet werden. Zuerst müssen aber die *Nettoleitfähigkeiten* bestimmt werden, indem man von den Messwerten den Grundwert des Flusswassers subtrahiert. Dann werden diese Nettoleitfähigkeiten in *Salzkonzentrationen* umgerechnet:

$$\text{Leitfähigkeit } (\mu\text{S}/\text{cm} \text{ bei } 25^\circ\text{C}) \cdot \text{Faktor} = \text{Konzentration } (\text{mg/l})$$

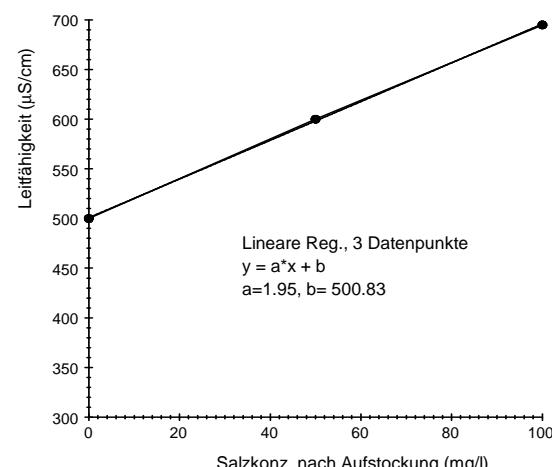
Meistens liegt der Umrechnungsfaktor im Bereich um 0.5. Für genaue Messungen muss der Faktor mit einer Lösung des aktuell verwendeten Salzes bestimmt werden, indem man ein Süßwasser (Hahnwasser, oder noch besser, das aktuelle Flusswasser) aufstockt:

Zu 500 ml Wasser 1 ml Salzlösung mit $C = 25 \text{ g/l}$ zugeben und die neue Leitfähigkeit ablesen, nochmals 1 ml zugeben und ablesen. Dann eine lineare Regression für diese Kalibrierkurve berechnen. Der Kehrwert der Geradensteigung ist der gesuchte Faktor. Bei nur total 2 ml Zugabe auf 500 ml Wasser kann die Verdünnung vernachlässigt werden.

Beispiel:

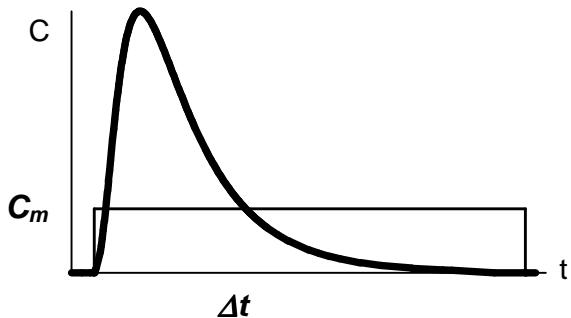
Zugabe Salzlösung (ml) zu 500 ml Wasser	Salz Konz (mg/l)	Elektr. Leitfähigkeit ($\mu\text{S}/\text{cm}$ bei 25°C)
0	0	500
1	50	600
2	100	695

Steigung der Regressionsgeraden = 1.95,
Faktor = $1/1.95 = 0.513$



Auswertung

In jedem einzelnen Stromfaden: Tracerteilmenge = $Q_{\text{Teil}} \cdot C_m \cdot \Delta t$



Q_{Teil} Abfluss im einzelnen Stromfaden [m^3/s]
 C_m mittlere Konzentration [mg/m^3]
 Δt Dauer des Tracerdurchganges [s]

Wird über das Ende des Tracerdurchganges hinaus gemessen, so wird Δt grösser, aber C_m kleiner und $C_m \cdot \Delta t$ bleibt gleich! Der Beginn des Durchganges darf aber nicht verpasst werden.

Bei vollständiger Durchmischung ist $C_m \cdot \Delta t$ im ganzen Flussquerschnitt gleich, somit wird die Tracerergesamtmasse bzw. Eingabemasse $EM = Q_{\text{Total}} \cdot C_m \cdot \Delta t$, somit:

$$Q_{\text{Total}} = \frac{EM}{C_m \cdot \Delta t} \quad \frac{\text{mg} \cdot \text{m}^3}{\text{mg} \cdot \text{s}}$$

EM Eingabemasse in [mg]

C_m Mittlere Konzentration eines beliebigen Stromfadens

Δt Zeit, für welche die mittlere Konzentration bestimmt worden ist

Beispiel

Beachte: Wird der Abfluss in m^3/s berechnet, so muss die Salzkonzentration in mg/m^3 angegeben werden. Die Werte in mg/l sind also mit 1000 zu multiplizieren!

Eingabemasse = 5 kg Kochsalz, = $5 \cdot 10^6 \text{ mg}$ (vorgelöst in 20 - 30 Liter Wasser)

Die über eine Zeit von 600 Sekunden gemittelte elektrolytische Leitfähigkeit beträgt netto (Grundwert subtrahiert) $20 \mu\text{S}$. Dies entspricht beim verwendeten Messgerät einer Konzentration von 10 mg/l , = 10000 mg/m^3 Kochsalz.

$$Q_{\text{Total}} = \frac{5 \cdot 10^6 \text{ mg}}{10000 \text{ mg/m}^3 \cdot 600 \text{ s}} = 0.833 \text{ m}^3/\text{s}$$

Tipp

Die mittlere Konzentration ist an sich unwichtig, es genügt, durch Integration direkt $C_m \cdot \Delta t$ zu bestimmen (vgl. Abschnitt 2.2):

$$C_m \cdot \Delta t = \sum_{i=1}^n (C_i \cdot \Delta t_i)$$

Salzverdünnungsmethode: manuelle Messung und Auswertung

Zur Erfassung eines Tracerdurchganges verwendet man zur laufenden Registrierung der elektrolytischen Leitfähigkeit oft einen Notebook oder Netbook. Falls keine Abfluss-Software verfügbar ist, kann man sich mit einer Handnotierung der Messwerte behelfen. Da eine Person nur jeweils ein Leitfähigkeitsmessgerät ablesen kann, braucht man für die Kontrolle der Durchmischung mit zwei Geräten zwei Personen.

Die am Leitfähigkeitsmessgerät abgelesenen Werte werden in einer vorbereiteten Tabelle notiert. Das kleinste in der Praxis noch beherrschbare Ableseintervall beträgt 5 Sekunden, bei längerer Messdauer ist aber höchste Konzentration gefordert. Bei genügendem Abstand von der Eingabestelle, wenn der Tracerdurchgang deutlich über 5 Minuten dauert, genügt ein Intervall von 10 Sekunden. Es wird empfohlen, über die ganze Messdauer das gleiche Intervall beizubehalten. Erfahrungsgemäss führen Wechsel der Intervalle bei Ungeübten zu Fehlern.

Der nachfolgende Modellfall illustriert eine Salzmessung mit Notierung von Hand mit Intervallen von 10 Sekunden. Eingabemasse = 10'000 mg NaCl

Netto-Messwerte (Grundleitfähigkeit bereits subtrahiert):

Zeit [s]	Konz [mg/l]	Integral									
30	0.0	0.0	130	70.0	4546.5	230	19.6	8843.0	340	2.9	9832.5
40	2.7	13.9	140	65.1	5222.5	240	16.7	9025.2	350	2.4	9859.8
50	11.0	83.0	150	59.4	5845.7	250	14.1	9179.9	360	2.0	9882.6
60	24.7	262.0	160	53.4	6410.2	260	11.9	9310.8	370	1.7	9901.7
70	40.6	589.1	170	47.3	6914.3	270	10.1	9421.4	380	1.4	9917.6
80	55.0	1067.4	180	41.6	7359.4	280	8.5	9514.7	390	1.2	9930.9
90	65.6	1671.0	190	36.2	7748.8	290	7.1	9593.2	400	1.0	9942.0
100	72.0	2359.6	200	31.3	8086.9	300	6.0	9659.2	410	0.8	9951.2
110	74.3	3091.3	210	26.9	8378.6	310	5.0	9714.6	420	0.7	9959.0
120	73.3	3829.6	220	23.0	8629.0	320	4.2	9761.0	430	0.5	9965.4
						330	3.5	9800.0	440	0.0	9968.4*)

*) Mit Werten der Originalmesswerte. Mit den obigen, gerundeten Werten: Integral = 9947

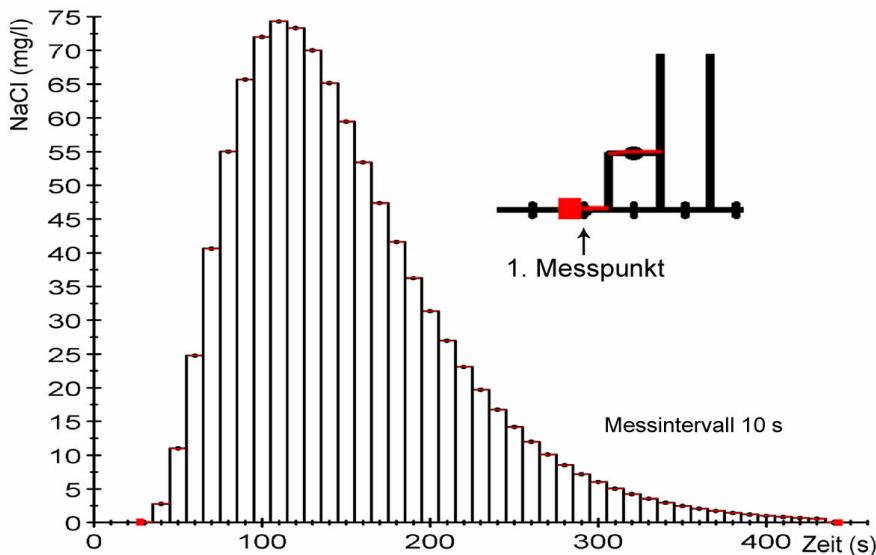
Daten: Abfluss2.dat

Zwei Varianten der manuellen Auswertung

- a) auf Basis der mittleren Konzentration
- b) auf Basis der Summe der Konzentrationen

a) Manuelle Auswertung auf Basis der mittleren Konzentration

Der mit obigen Werten (Punkte) gezeichnete Tracerdurchgang:



Konzentrationen > 0 mg/l: Von 40 bis 430 s, Summe = 994.7 mg/l, $\Delta t = 390$ s, 40 Werte. Eingabemasse = 10'000 mg. C_m von 40 - 430 s = 24.87 mg/l.

$$\text{Abfluss } Q = \frac{\text{EM}}{C_m \cdot (\Delta t + \Delta t_i)} = 1.005 \text{ l/s}$$

EM Eingabemasse [mg]

C_m Mittlere Konzentration eines beliebigen Stromfadens

Δt Zeit, für welche die mittlere Konzentration bestimmt worden ist

Δt_i Messintervall

Achtung: Für die Integration muss der Messzeit Δt am ersten und letzten Messpunktes je ein halbes Messintervall angehängt werden. (siehe Grafik)! Dies entspricht der sogenannten Trapezmethode bei Integrationen. In obiger Rechnung sind also $390 + 10 = 400$ Sekunden einzusetzen. Nimmt man eine längere Messdauer, so wird wegen der grösseren Anzahl Werte die mittlere Konzentration kleiner (mehr Nullwerte) und das Endresultat bleibt gleich.

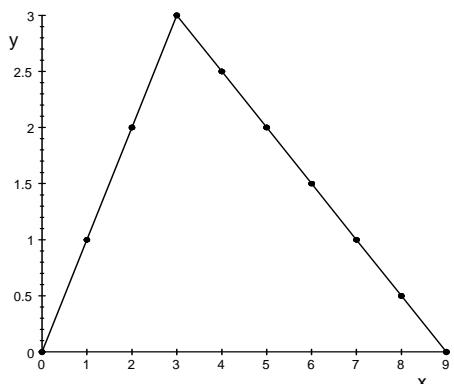
b) Manuelle Auswertung auf Basis der Summe der Konzentrationen

$C_m \cdot \Delta t$ entspricht der Fläche unter Kurve. Diese Fläche erhält man auch, indem man die Konzentrationen addiert und mit dem Ableseintervall Δt_i multipliziert:

$$\text{Abfluss } Q = \frac{\text{EM}}{\sum_{k=1}^n C_k \cdot \Delta t_i}$$

Voraussetzung sind gleichbleibende Messintervalle Δt_i . Werden die Intervalle während der Abflussmessung vergrössert, zum Beispiel gegen Ende der Messung zu, so müssen Zwischenwerte interpoliert werden.

Normalerweise ergibt das einfache Summieren der Messwerte Fehler gegenüber dem echten Integrieren. Hier aber, wenn die Kurve bei Null beginnt und wieder bei Null endet, ergibt sich kein Fehler, sogar bei der nachstehenden, sehr groben Kurve nicht (sofern der Peak nicht verpasst worden ist!):



Schematische Kurve: Fläche unter der Kurve = 13.5, Summe der y-Werte = 13.5. Würde man nur bis zum Maximum aufsummieren ($0 + 1 + 2 + 3 = 6$), so würde die Summe zu hoch gegenüber der Fläche (= 4.5), im abfallenden Kurventeil jedoch zu klein.

Berechnet man die Fläche auf Basis der mittleren Konzentrationen (Variante a), dann ist zu beachten, dass 10 Messwerte und nicht 9 vorliegen. Summe aller Konzentrationen = 13.5, Mittel $C_m = 13.5/10 = 1.35$. Und die Messzeit Δt wäre nicht 9 sondern 10 (weil man je ein halbes Intervall vor dem ersten und nach dem letzten Punkt dazu nehmen muss),

Einfluss der Grösse und Anzahl Messintervalle auf die Genauigkeit:

Bei manuellen Messungen ist ein Intervall von einer Sekunde wie bei einer automatischen Datenregistrierung nicht möglich. Der Fehler mit einem grösseren Intervall von 5 bis 10 Sekunden ist aber klein, wie das Beispiel auf Basis der Tabellenwerte von Seite 13.9 zeigt

Intervall (s)	Anzahl Werte	Integral (Computer)	Abfluss /l/s)
1	409	9971.5	1.003
10	42	9964.4	1.003
20	22	9967.7	1.003
40	12	9941.4	1.006

Merke

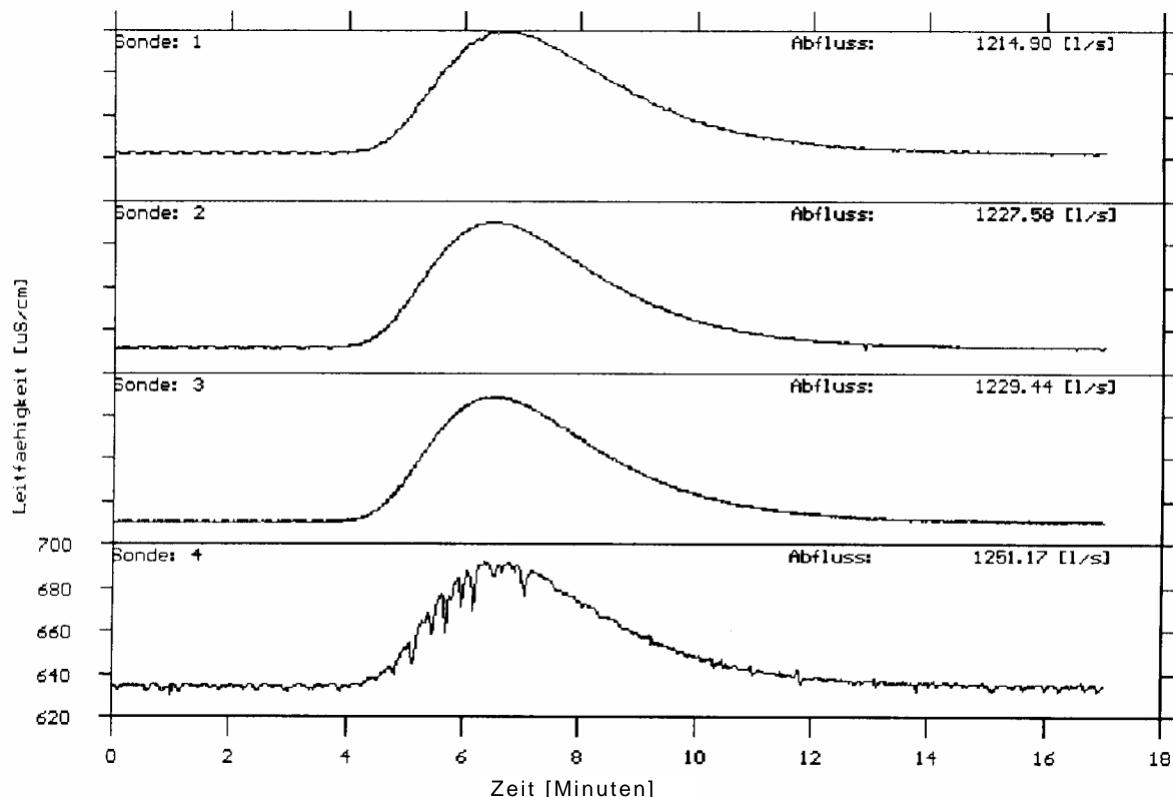
Für die einfachste Art der Abflussmessung benötigt man nur ein Leitfähigkeitsmessgerät:

- Ein Messintervall von 10 Sekunden genügt, wenn der Tracerdurchgang deutlich über 5 Minuten dauert.
- Pro Kubikmeter pro Sekunde Abfluss benötigt man etwa 4 - 5 kg Kochsalz, vorgelöst in mindestens 20 Liter Wasser.
- Wenn man sich bezüglich Durchmischung nicht sicher ist, so wähle man lieber eine zu lange Strecke und führe, sofern möglich, zwei Messungen durch.
- Die Leitfähigkeitssonde muss während der Messung immer an der gleichen Stelle liegen und darf nicht bewegt werden. Sie ist entsprechend zu befestigen.

Integrationsverfahren mit Kochsalz: Registrierung der Tracerdurchgangskurve mit Notebook

Nach der Eingabe des gelösten Salzes wird die elektrolytische Leitfähigkeit gemessen. Diese wird im Sekundentakt in einem Notebook registriert, welcher nach Ende des Salzdurchgangs sofort den Abfluss berechnet. Auch hier muss ein Umrechnungsfaktor Leitfähigkeit → Salzkonzentration bestimmt werden. Bewährt hat sich das Abflussmessgerät "AG 94" des Geographischen Institutes, entwickelt von A. GEES und J. SCHENK. Als Neuerung können gleichzeitig vier Leitfähigkeitssonden angeschlossen werden. Damit lässt sich die Leitfähigkeit im Flussquerschnitt an vier verschiedenen Stellen gleichzeitig erfassen und eine schlechte Durchmischung wird erkannt. Der Verlauf des Salzdurchgangs kann auf dem Bildschirm des Notebooks grafisch verfolgt werden. Störungen, wie z.B. schwankende Leitfähigkeiten wegen Turbulenzen, werden somit noch während der Messung sichtbar. Die Messung kann dann mit verbesserter Versuchsanlage sofort wiederholt werden.

Die Abflussmessung an der Worble illustriert den Vorteil des Einsatzes von vier Sonden. Sonde 4 war auf einem Betonabsatz an der Ufermauer plaziert und nur knapp mit Wasser bedeckt. Luftblasen führten zu einer unregelmässigen Salzdurchgangskurve (Bild). Die anderen drei Sonden ergaben sehr ähnliche Abflüsse mit einem Unterschied von nur 1.2% zwischen dem höchsten und tiefsten Wert. Die Abbildung zeigt eine direkte Kopie ab dem Bildschirm des HP-Notebooks. Dieses Bild sieht der Bearbeiter im Felde. Die Kurven können auch einzeln oder alle in der gleichen Grafik ausgegeben werden. Die Daten liegen als ASCII-Datei vor und können in anderen Programmen weiterverarbeitet werden. Von Interesse sind z.B. Fliessgeschwindigkeiten und die Dispersion. Aus der Abbildung geht hervor, dass bei der Worble die Unterschiede der Fliessgeschwindigkeiten im Flussquerschnitt (Kanal) gering sind.



Durchgangskurven einer Abflussmessung von der Worble Ittigen mit dem Gerät "AG94" mit 4 Sonden

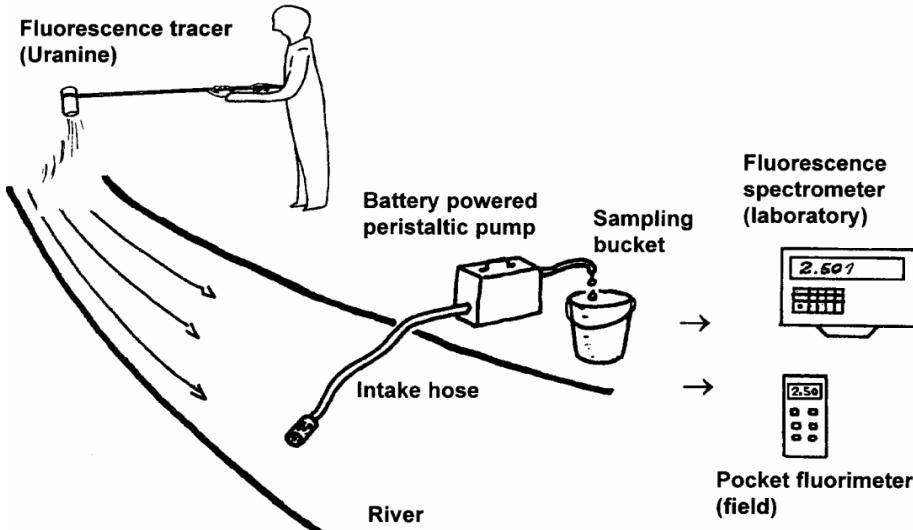
Das neue System des Institutes besteht aus Leitfähigkeitsmessgeräten mit USB-Ausgang in Kombination mit einem Netbook. Vorteil ist der Wegfall von Wandlern und die längere Betriebsdauer wegen geringem Stromverbrauch. Die Software wurde von der Firma Geotest in Davos entwickelt.

Pumpmethode mit einem Fluoreszenzfarbstoff: Integration durch Pumpen des Flusswassers in einen Sammeleimer

Bei dieser von WERNLI entwickelten Methode wird der Tracerdurchgang nicht laufend registriert, sondern durch *gleichmässiges* Pumpen in einen Eimer ergibt sich in diesem die *mittlere Konzentration* C_m über die gesamte Pumpdauer Δt . Man hat somit nur noch eine einzige Probe, nämlich die Sammelprobe aus dem Eimer. Bei Verwendung eines Fluoreszenztracers mit Momentaneingabe ist dies messtechnisch die einfachste Methode. Zwar erfüllt ein Lichtleiterfluorimeter den gleichen Zweck, aber diese Geräte sind um ein Vielfaches teurer als eine einfache Batteriepumpe mit einem Sammeleimer. Für Salzmessungen ist die Pumpmethode weniger geeignet und auch überflüssig, da man mit einem Leitfähigkeitsmessgerät den Salzdurchgang laufend registrieren kann. Die Pumpmethode hat ihren Vorteil bei der Verwendung eines Fluoreszenztracers, da damit auch grosse Abflüsse gemessen werden können. Die Fluoreszenzanalyse der Eimerprobe und die anschliessende Auswertung konnten bis jetzt erst nachträglich im Labor durchgeführt werden, was einen erheblichen Nachteil bedeutete. Neuerdings kann aber die Probe mit einem Pocketfluorimeter (Taschenfluorimeter) direkt im Feld ausgewertet werden. Mit dem Pocketfluorimeter kann jetzt auch mittels Kontrollproben das Ende des Tracerdurchgangs erfasst werden, so dass nicht mehr wie bisher zur Sicherheit sehr lange gepumpt werden muss. Langes Pumpen nach Ende des Tracerdurchgangs würde die Sammelprobe unnötig verdünnen.

Messanlage

Nach der *Momentaneingabe eines Fluoreszenzfarbstoffes* (z.B. Uranin) wird mit einer Schlauchquetschpumpe *konstanter Förderleistung* Flusswasser in einen Eimer gepumpt. Die gepumpte Wassermenge spielt keine Rolle. Vor Abschalten des Pumpe wird mit einer Kontrollprobe aus dem Fluss geprüft, ob der Tracerdurchgang beendet ist. Falls dies nicht im Feld kontrolliert werden kann, wird die Kontrollprobe ins Labor genommen. Liegt deren Konzentration unter etwa 2% jener des Eimerwassers, so ist der Fehler infolge nicht vollständigem Erfassen des Tracerdurchgangs vernachlässigbar. Zur Bestimmung des Abflusses wird aus dem Eimer eine Probe genommen und die Tracerkonzentration gemessen.



Prinzip der Pumpmethode: Nach Beendigung des Pumpens liegt im Sammeleimer die mittlere Tracerkonzentration über die Pumpzeit vor. Es ist wichtig, dass mindestens der ganze Tracerdurchgang erfasst wird. Längeres Pumpen hat keinen Einfluss auf das Abflussergebnis. Wird die Pumpzeit Δt höher, so nimmt die mittlere Konzentration ab, und $C_{mean} \cdot \Delta t$ bleiben gleich.

Die Förderleistung der Pumpe spielt keine Rolle, wichtig ist die Förderkonstanz. Wenn nicht mit einer Kontrollprobe im Feld geprüft werden kann, ob der Tracerdurchgang beendet ist, dann muss lange genug gepumpt werden, um den gesamten Tracerdurchgang sicher zu erfassen. Die Nachweisgrenze für Fluoreszenztracer in Oberflächengewässern liegt im Bereich von $0.01 \mu\text{g/l}$ (bei klarem Wasser tiefer). Ist die Tracerkonzentration im Sammelwasser hoch genug, das heisst etwa 2 bis 5 mg/m^3 , so führt die zunehmende Verdünnung bei zu langer Pumpzeit (über das Ende des Durchgangs hinaus) deshalb zu keinen analyti-

schen Problemen. Trotzdem ist es sicherer, wenn wie bereits beschrieben, mit einem Taschenfluorimeter vor Ort gemessen werden kann. Wichtig ist, dass mit einer Stoppuhr die *genaue Pumpzeit* gemessen wird. Bei Verwendung des lichtempfindlichen Uranins muss der Sammeleimer unbedingt vor Licht geschützt werden, auch bei schlechtem Wetter oder im Schatten.



Die Ausrüstung für die Pumpmethode ist sehr handlich. Im Deckel des Köfferchens sind Probefäschchen sowie eine Spritze mit Filter (Bild: Tracerkurs in Taschkent, Usbekistan).

Der Tracer muss als verdünnte Lösung eingegeben werden, zum Beispiel 5 g Uranin in 100 ml Wasser. Die Tracerlösung ist nach dem Ansetzen lichtgeschützt aufzubewahren. Es sollen Weithalsflaschen verwendet werden, damit die ganze Lösung auf einmal in den Fluss geleert werden kann. Nicht am Ufer eingeben, sondern möglichst gegen die Flussmitte zu. Dies geschieht mit Hilfe von zusammensteckbaren 2 bis 4 m langen Aluminiumstangen mit Flaschenhalter. Gleichzeitig wird die Tracerlösung während der Eingabe in der Breite verteilt. Ideal ist die Eingabe von einer Brücke hinunter.

Eingabemasse

Angestrebgt wird eine mittlere Tracerkonzentration von $2 - 5 \text{ mg/m}^3$. Die einzusetzende Tracermasse hängt vom Abfluss sowie von der Pumpzeit ab. Die Pumpzeit ihrerseits hängt von der Länge der Durchmischungsstrecke und der Fliessgeschwindigkeit des Wassers ab.

Richtwert für die Momentaneingabe (Pumpmethode): 5 g Uranin pro $1 \text{ m}^3/\text{s}$ Abfluss

Bei langen Durchmischungstrecken, z.B. über 1 km, sollten man die Eingabemasse mindestens verdoppeln. Ebenso bei trüben Gewässern, damit die mittlere Konzentration möglichst hoch über dem Messuntergrund liegt. Bei einem Hochwasser (meist trübe) mit $30 \text{ m}^3/\text{s}$ kann somit die empfohlene Eingabemasse gut 500 g erreichen.

Eingabetechnik

Im Fall der geforderten völligen Durchmischung sind die in den Stromfäden transportierten Teilmassen proportional zum Teilabfluss der Stromfäden. Der Hauptteil des Tracers wird somit im Stromstrich transportiert. Entsprechend ist die Hauptmasse des Tracers in den Stromstrich einzugeben, um möglichst bald die Durchmischung zu erreichen. Durch eine zusätzliche Verteilung eines kleineren Teils des Tracers beidseits des Stromstriches wird die Durchmischung weiter gefördert. Um vom Ufer aus den Tracer in der beschriebenen Weise eingeben zu können, wurden verschiedene Eingabetechniken geprüft.

Eingabematerial	Tracermasse / Lösung ¹⁾	maximale Reichweite	maximaler Abfluss ²⁾
Flasche an Gestänge	50 g /250 ml	6 m	10 m ³ /s
120 ml Spritze ohne / mit 4 m Gestänge	24 g /120 ml	10 / 14 m	5 m ³ /s
2 Stück 120 ml Spritzen	48 g/240 ml	10 m	10 m ³ /s
500 ml Spritze ³⁾ ohne/ mit 4 m Gestänge	100 g/500 ml	10 / 14 m	20 m ³ /s
3 L Wurfbeutel mit 1500 ml Füllung ⁴⁾	300 g/1500 ml	12 m	40 m ³ /s

¹⁾ 20prozentige Uraninlösung²⁾ gerundet, mit ca. 5 g Uranin pro 1m³/s Abfluss³⁾ Konstruktion der Zentralen Apparatewerkstatt der Universität Bern (Ulrich Kindler)⁴⁾ Für Hochwässer in Gerinnen bis ca. 20 m Breite, deshalb höhere Tracermasse. Für normalen, universellen Einsatz weniger geeignet.

Für die einfachste Art der Eingabe dient eine 120 ml Spritze (Wund- und Blasenspritze, Artikel 0859 der Firma Semadeni, Ostermundigen). Auch zwei Spritzen können problemlos gleichzeitig in wenigen Sekunden ausgestossen werden. Bei starkem Wind ist eine Plastikflasche an einem Gestänge besser. In Gebirgsbächen mit Felsbrocken kann mit der Gestängeeingabe der Tracer gezielt plaziert werden. Mit Spritzen besteht das Risiko, dass die Tracerlösung auch über den Felsbrocken versprayt wird. Bei Wurfbeuteln aus dünnem Plastik ist das Kontaminationsrisiko für den Bediener grösser als bei Spritzen. Die Beutel kommen dann zum Einsatz, wenn grosse Tracermassen benötigt werden, etwa bei Hochwässern mit trübem Wasser. Die angegebene Reichweite ist nur mit einem gerundeten Stein im Beutel möglich. Ohne Stein ist der Beutel zu wabbelig. Die Reichweite ist natürlich auch eine Konditionsfrage. Handschuhe obligatorisch !

Auswertung

Die Probe aus dem Eimer wird analysiert, der Analysenwert ist die mittlere Konzentration C_m für die Pumpzeit Δt . Mit diesem Konzentrationswert wird nun der Abfluss berechnet:

$Q = \frac{EM}{C_m \cdot \Delta t}$	Q Abfluss [m ³ /s] EM Eingabemasse [mg] C_m Mittlere Konzentration, = Konzentration im Sammeleimer [mg/ m ³] Δt Pumpdauer [s]
-------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Die Bestimmung der Durchmischungsstrecke

Konzentriert sich der Tracerabfluss auf eine Seite des Flusses oder auf die Flussmitte, so wird an dieser Stelle die mittlere Konzentration zu hoch und der berechnete Abfluss zu klein. An den anderen Stellen wird die Konzentration zu klein und der Abfluss zu hoch. Diese Fehlerquelle tritt bevorzugt bei grösseren Flussbreiten (ca. ab 5 Metern Breite) ohne Verengungen auf. Eine Eingabe am Ufer ist grundsätzlich zu vermeiden, die Durchmischungsstrecke ist genügend lang zu wählen. Richtwert:

$$\text{Minimale Durchmischungsstrecke} = 100 \cdot \text{schmalste Stelle}$$

Bei kleinen Bächen bis 2 m Breite kann die berechnete Strecke auf die Hälfte reduziert werden. Bei Flüssen mit schmalen Überfällen (Turbulenz) kann die Strecke ebenfalls reduziert werden.

Bei turbulenten Gebirgsflüssen muss die Durchmischungsstrecke verlängert werden: Bei hohen Fließgeschwindigkeiten ($> 1 \text{ m/s}$ im Stromstrich) wird wegen dem schäumenden und schiessenden Wasser die Querdurchmischung erfahrungsgemäss überschätzt. Probleme ergeben sich besonders dann, wenn man die Durchmischungsstrecke nicht wunschgemäß verlängern kann, weil es zu wenig zugängliche Eingabe- und Beprobungsstellen gibt. Je länger die Strecke, desto grösser ist die Wahrscheinlichkeit, dass unterwegs irgendwo seitliche Flüsse zufließen, was die Durchmischung stört. Sind innerhalb der Durchmischungsstrecke Schwellen vorhanden, so wird wegen Wasserwalzen der Tracerabfluss verzögert.

Bei sehr langsam fliessenden und breiten Flüssen kann die Durchmischungsstrecke sehr lange werden. Hier können durch eine geeignete Eingabetechnik (vgl. Eingabe) die Durchmischungsstrecke und damit auch die Pumpdauer reduziert werden. Bei geradlinig verlaufenden, kanalartigen und breiten Flüssen ohne Turbulenzen muss die Durchmischungsstrecke verlängert werden. Es wird empfohlen, zur Kontrolle an beiden Flussufern zu beproben!

Die Bestimmung der Pumpdauer

Sie hängt von der Fliessgeschwindigkeit des Wassers ab. Beachte: Tosbecken und Wirbel verlängern die Fliesszeit, ausserdem wird dadurch die Tracerwolke in die Länge gezogen. Es muss also allgemein genügend lange gepumpt werden, um auch das nicht mehr sichtbare Tailing der Tracerwolke und allfällige "Nachzügler" vollständig zu erfassen. Wird zu früh abgebrochen, so wird der berechnete Abfluss zu hoch. Wird nach dem Ende des Tracerdurchgangs weiter gepumpt, so hat dies keinen Einfluss auf das Ergebnis, weil $C_m \cdot \Delta t$ gleich bleibt (C_m wird kleiner wegen der Verdünnung, aber Δt wird grösser). Richtwert für die Pumpdauer:

$$t_{\text{Pump}} = \frac{\text{Durchmischungsstrecke} \cdot 3}{\text{mittlere Geschw.} \cdot 60} + 10 \text{ [Minuten]}$$

Durchmischungsstrecke in [m] und
mittlere Geschwindigkeit in [m/s]

Für die Schätzung der mittleren Geschwindigkeit wird zum Beispiel ein Schwimmkörper in den Stromstrich geworfen (ergibt etwas weniger als die maximale Geschwindigkeit), die Geschwindigkeit wird durch 1.5 dividiert. Da die Formel nur eine grobe Schätzung bietet, muss das Ende des Tracerdurchgangs unbedingt mit einer oder mehreren Kontrollproben überprüft werden.

Bei Flüssen ab ca. 10 m Breite und gleichzeitig niedrigen Fliessgeschwindigkeiten unter 1 m/s können Pumpdauer und Durchmischungsstrecke sehr lange werden. In solchen Fällen müssen die geeigneten Messbedingungen durch Versuche ermittelt werden. Wie bereits erwähnt, lässt sich das Ende des Tracerdurchgangs am besten mit einem *Pocketfluorimeter* feststellen.

Störungen, Fehler

- Pumpe zu spät gestartet und/oder zu früh ausgeschaltet.
- Zu kurze Durchmischungsstrecke. Besonders bei turbulenten, schnell fliessenden Gebirgsflüssen wird die Durchmischungsstrecke meistens unterschätzt (Seite 13.14) !
- Ansaugen von Grobschweb oder Blättern.
- Unregelmässige Pumpleistung (z.B. wegen zeitweiligem Ansaugen von Blättern oder Akku-Problem).
- Mit Uranin: Lange Durchmischungsstrecke → lange Fliessdauer → Uranin wird durch Licht zersetzt.
- Sorption des Tracers an Schweb (ist vor allem bei Sulphorhodamin ein Problem).
- Ansaugstutzen bewegt sich und saugt somit nicht immer aus dem gleichen Stromfaden an (ähnliches Problem bei unregelmässigen Querströmungen, z.B. bei starken Turbulenzen bei Hochwasser). Tipp: Ansaugschlauch an einem 6 bis 8 kg Vorschlaghammer (Stahl) befestigen und den Hammer ins Wasser hinaus werfen (Rückholseil nicht vergessen).

Die bisgerigen Erfahrungen mit der Pumpmethode zeigten, dass der Umgang mit dem Pocketfluorimeter etwas Übung braucht. Zu beachten sind:

- Beschlagen der Kuvette bei kalten Wasserproben.
- Kratzer und/oder Fingerabdrücke auf der Kunststoffkuvette, Luftblasen in der Probe.
- Stets gleiche Orientierung der Kuvette im Messschacht.
- Kontaminationen, z.B. von den Händen.
- Alkalisieren von Probe und Kalibrierlösungen.
- Kalibrierung kontrollieren.
- Trübungen der Proben und der Nullprobe: flitrieren mit 1 µm Glasfaserfilter.
- Vor jeder Messung Kuvette 3x mit der neuen Probe spülen und jeweils ganz ausleeren.
- Proben im Labor oder Büro spätestens am folgenden Tag nachmessen (tonige Sedimente und Kolloide können Tracer adsorbieren, begünstigt durch lange Lagerung).

Protokoll zur Abflussmessung mittels Pumpmethode

Station: **Fluss:** **Datum:** **Nr.:**

Messzeit von bis Uhr Tracer:

Koordinaten/Beschrieb Eingabestelle:

Koordinaten/Beschrieb Beprobungsstelle:

Pegel: Datum P/Q Beziehung: → Abfluss: m³/s

Oder geschätzter Abfluss:

Bemerkungen:

Eingabestelle rechtes Ufer linkes Ufer Flussbreite: Meter

Vermerken, ob Eingabe in Stromstrich oder langsam strömenden Bereich

↓

Abstand Eingabestelle - Beprobungsstelle: Meter **Tracermasse:** Gramm

Versuchsablauf

Zeit Tracereingabe:

Start der Pumpe:

Sichtbare Farbe an der Beprobungsstelle:

Ende der Sichtbarkeit:

Ende Pumpen:

Wassermenge im Eimer: ca. Liter

Kontrollproben (Zeit):

Genaue Pumpzeit (Stoppuhr 1): Minuten und Sekunden, = sec

Auswertung

Tracer-Konzentration im Eimer : mg/m³ (Letzte Kontrollprobe: mg/m³)

$$\text{Abfluss } Q \text{ [m}^3/\text{s}] = \frac{\text{EM}}{C_s \cdot \Delta t} =$$

EM: Eingegebene Tracermasse [mg]
 C: Mittlere Konzentration [mg/m³]
 Δt: Pumpzeit [sec]

$$Q = m^3/s$$

Bearbeitung:

Verantwortlich:

Vorteile der Integrationsmethode mit Fluoreszenztracer

- auch hohe Abflüsse $Q > 10 \text{ m}^3/\text{s}$ messbar
- nur kleine Eingabemassen nötig
- im Feld genügt eine einfache, wenig störungsanfällige Ausrüstung
- die Abflussmessung kann durch eine Person durchgeführt werden

Nachteile

- kurzzeitig sichtbare Färbung des Flusses
- keine Registrierung des Tracerdurchgangs

Beispiel

Schmalste Stelle = 2 m → Mischstrecke = 200 m

Maximale Fliessgeschwindigkeit, geschätzt im Stromstrich = 0.3 m/s, → mittlere Fliessgeschwindigkeit = ca. 0.2 m/s

$$\text{Pumpdauer } t_{\text{Pump}} = 200 \cdot 3 / (0.2 \cdot 60) + 10 = 60 \text{ Minuten} = 3600 \text{ s}$$

Eingabemasse mit Richtwert von 5 g Uranin pro m^3 Abfluss:

Schätzung des Abflusses: An einer zur Schätzung des Abflusses geeigneten Stelle sei der Fluss 2.5 m breit und die mittlere Querschnittstiefe betrage 0.2 m. → Querschnitt = 0.5 m^2 . Mit mittlerer Geschwindigkeit = 0.2 m/s → Abfluss = $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$. Pro m^3 ca. 5 g Uranin → Eingabemasse = 0.5 g Uranin.

Wegen der langen Durchmischungsstrecke und der damit verbundenen langen Pumpdauer muss mit einer flachen und langgezogenen Tracerdurchgangskurve gerechnet werden. Das heisst, mit dem groben Richtwert von 5 g Uranin pro m^3 Abfluss könnte die mittlere Konzentration im Sammeleimer zu tief werden, zumindest für die Messung mit einem wenig empfindlichen Taschenfluorimeter. Deshalb soll die Eingabemasse unter Berücksichtigung der Pumpdauer nachgerechnet werden. Die mittlere Konzentration im Sammeleimer soll 5 mg/m³ betragen:

$$Q = \frac{\text{Eingabemasse}}{C_m \cdot t_{\text{Pump}}} \rightarrow \text{Eingabemasse} = Q \cdot C_m \cdot t_{\text{Pump}} = 0.1 \cdot 5 \cdot 3600 = 1.8 \text{ g Uranin}$$

Mit der zuerst geschätzten Eingabemasse von 0.5 g Uranin ergäbe sich im Sammeleimer nur eine mittlere Konzentration von rund 1.4 mg/m³. Bei Labormessungen ist diese Konzentration kein Problem, bei einem Taschenfluorimeter hingegen gelangt man in einen Bereich mit eingeschränkter Genauigkeit.

Oft gestellte Fragen zur Tracerverdünnungsmethode

Stört das Auseinanderreissen der Tracerwolke?

Sollte die Tracerwolke wegen der Bachbettform auseinandergerissen werden, so führt dies zu keinem Fehler. Jedoch muss die Pumpzeit verlängert werden und die Eingabemasse sollte erhöht werden. Dasselbe gilt, wenn die Tracereingabe in Form von 2 Portionen nacheinander erfolgen würde. Es gilt dann die Gesamtmenge des eingegebenen Tracers, sofern mit genügend langer Pumpdauer der Tracerdurchgang beider Portionen erfasst worden ist.

Wie wirken sich Zuflüsse oder Wegflüsse (Verluste) innerhalb der Durchmischungsstrecke aus ?

Bei Zuflüssen repräsentiert das Messergebnis den Abfluss an der Probenahmestelle. also die Summe des Hauptflusses und aller Zuflüsse. Die Abflussmessung ist aber nur korrekt, wenn sich der Tracer auch mit den Zuflüssen homogen durchmischt hat. Oft sind solche Zuflüsse aber nicht gross im Vergleich zum Gesamtabfluss, ein allfälliger Messfehler wegen inhomogener Durchmischung bleibt dann klein oder kann durch Schätzung hinreichend korrigiert werden. *Vorsicht vor Zuflüssen nahe an der Messstelle!*

Fliest Wasser vom homogen mit Tracer durchmischten Fluss weg, so beeinflusst das das Messergebnis nicht. Man hat somit den Abfluss an der Eingabestelle als Ergebnis. Falsche Resultate ergeben sich jedoch, wenn zuerst Wasser versickert und der nun geringere Abfluss noch durch Zuflüsse verdünnt wird. Solche Fälle kommen in Karstgebieten vor. Hier ist darauf zu achten, dass innerhalb der Durchmischungsstrecke zumindest keine sichtbaren Zuflüsse vorhanden sind, oder diese sind separat zu bestimmen und zu subtrahieren. Dann repräsentiert das Messergebnis den Abfluss an der Eingabestelle.

Warum ist die Konstanteingabe mit der MARIOTT'schen Flasche für Kochsalz ungeeignet?

Mit der Konstanteingabe mittels MARIOTT'scher Flasche wird für eine gewisse Zeit, zum Beispiel während 15 bis 20 Minuten, eine gleichbleibende Konzentration im Flusswasser erreicht. Um über diese Zeit eine genügend hohe Konzentration aufrecht zu erhalten, muss wesentlich mehr Tracer eingesetzt werden als bei einer Momentaneingabe. Die ohnehin nötige hohe Salzmasse wird damit noch höher. Beispiel:

Mit einer MARIOTT'schen Flasche für Konstanteingabe werden 100 ml einer 10% Uraninlösung in 22 Liter Wasser angesetzt. In der Flasche sind somit 10 g Uranin, die Konzentration $C_1 = 454540 \text{ mg/m}^3$. Mit einem Auslauf von $q = 6.6 \text{ ml/s}$ (Blende = 2.1 mm) ergibt sich eine Konzentration im Flusswasser von 3.00 mg/m^3 während der Plateauphase. Der Abfluss beträgt $Q = 6.6 \cdot 454540/3 = 999'988 \text{ ml/s} = 1 \text{ m}^3/\text{s}$.

Mit Salz müsste man im Flusswasser eine Konzentration von $10 \text{ mg/l} (= 10'000 \text{ mg/m}^3)$ erreichen (ergibt etwa $20 \mu\text{S}$, wäre für eine Einzelmessung zu wenig, aber es wird mehrmals abgelesen und dann gemittelt), dies sind 3333mal mehr als beim Uranin. Man müsste somit statt 10 g Uranin 33.3 kg Salz verwenden, gelöst in über 100 Liter Wasser. Die MARIOTT'sche Flasche fasst 22 Liter.

Momentaneingabe von gelöstem Kochsalz: Beinflusst das zugegebene Wasser den Abfluss merklich?

Annahme: Das zugegebene Wasser fliesst ohne Turbulenzen oder als den Basisabfluss überholende Welle ab. Die Geschwindigkeit wird nicht erhöht. Also disperse Verteilung des zusätzlichen Wassers. Aus einer Messung im Glasbrunnenbach im Mai 1999:

Eingabe: 50 g Salz, $C_{\text{Peak}} = 98 \text{ mg/l}$, Abfluss 4.5 l/s, Distanz = 38 m

Wenn 10 kg eines Stoffes (hier 10 Liter Wasser) eingegeben: $C_{\text{Peak}} = 98 \cdot 200 = 19'600 \text{ mg/l} = 19.6 \text{ g/l} = 19.6 \text{ cm}^3/\text{l}$

Das zusätzlich mit dem Salz eingegebene Wasser würde somit eine maximale, kurzzeitige Erhöhung des Abflusses von $19.6 \text{ cm}^3/\text{s}$, rund 0.02 l/s bewirken, dies sind 0.4 Prozent. Um ein Prozent zu erreichen, und das auch nur als Maximalwert, müssten 25 Liter Wasser in den Bach geleert werden.

Für die Hauptdurchgangsphase von $\Delta t = 8$ Minuten betrug die mittlere Salzkonzentration 21.8 mg/l, Fracht = $21.8 \cdot 4.5 = 98.1 \text{ mg/s}$. Bei einem konstanten Abfluss von 4.5 l/s und einer tolerierten mittleren Erhöhung von 1% beträgt die Abflusszunahme $0.045 \text{ l/s} = 45 \text{ g/s} = 45'000 \text{ mg/s}$ Wasser. Dies sind 458.7 mal mehr als die mittlere Salzfracht, bewirkt mit 50 g Salz. Es könnten somit $50 \cdot 458.7 \text{ g Wasser} = 22.94 \text{ Liter}$ in den Bach geleert werden, ohne dass der Abfluss während des Salzdurchgangs messbar zunehmen würde. Für die Messung des Abflusses von 4.5 l/s wurden 50 g Salz verwendet, vorgelöst in 500 ml Wasser. Bei grösseren Abflüssen ist proportional mehr Salzlösung nötig. Die Verhältnisse zwischen Abfluss und Salzlösungsvolumen werden deshalb nie derart, dass durch die Salzzugabe der Abfluss merklich erhöht würde.

Was geschieht, wenn die Messung zu früh abgebrochen wird

Das Integral $C_m \cdot \Delta t$ im Nenner der Berechnungsgleichung wird kleiner und der berechnete Abfluss somit zu hoch. Dabei ist C_m im absteigenden Ast höher als das C_m über den ganzen Tracerdurchgang, aber die Zeit t wird überproportional kleiner.

Wird die Durchmischung besser, wenn man die Tracermasse gleichmässig über die Flussbreite verteilt eingibt?

Nein, denn die in jedem Stromfaden transportierte Tracermasse ist proportional zum Teilabfluss dieses Stromfadens. Wenn also in der Flussmitte das Wasser doppelt so schnell fliesst wie am Rand (einfaches 3-Stromfaden-Modell), dann müsste man in der Mitte die doppelte Masse eingeben. In der Praxis genügt

es, wenn man mit Hilfe einer langen Halterungsstange nach Augenmaß etwas Tracer gegen das andere Ufer eingibt, dann die Hauptmasse in den Stromstrich gibt und dann die Stange gegen das eigene Ufer schwenkt, siehe nachstehende Abbildung. Bei einer Konstanteingabe (Seite 13. 4) ist das nicht möglich.



Abflussmessung Alte Aare bei Lyss. Durch Schwenken des Gestänges während der Tracer-eingabe wird die Durchmischung gefördert. Am wichtigsten ist aber, dass der Hauptteil des Tracers in den Stromstrich eingegeben wird.

Mit Salzlösung ist diese Art der Eingabe nicht machbar, denn bereits zwei Liter Salzlösung am Ende einer langen Stange sind zu schwer.

Vermeiden muss man eine auf den Uferbereich beschränkte Eingabe. Denn dann kann die Durchmischungsstrecke lang werden, die Konzentrationen werden klein und der Tracerdurchgang dauert lange.

Darf man den Ansaugpunkt während der Messung verlegen?

Nein. Ein paar Zentimeter stören zwar nicht, aber eine Umplazierung verfälscht die Messung. Beispiel: Man misst zuerst ufernah und verlegt dann den Ansaugpunkt in den Stromstrich. Der Tracerdurchgang im Stromstrich könnte aber wegen der hohen Fließgeschwindigkeit bereits zu Ende sein.

Kann Tracer ins Grundwasser gelangen?

Das hängt stark von den hydrogeologischen Gegebenheiten ab. Kleine Bäche verlieren absolut gesehen nur wenig Wasser und werden zudem mit geringen Tracermassen gefärbt. Bei kleinen Abflüssen sollte man ohnehin mit Salz arbeiten und nicht mit Fluoreszenztracern. Sind Abflussmessungen mit Fluoreszenztracern in der Nähe von Grundwasser geplant, so sollte man bei den Behörden nachfragen, ob im selben Zeitraum ein Färbversuch im Grundwasser vorgesehen ist. Ein Verlust von Tracer ins Grundwasser könnte für begrenzte Zeit stören.

Ist der Einsatz eines handlichen Lichtleiterfluorimeters eine Alternative zur Pumpmethode?

So wie die Pumpmethode neben Vorteilen auch Nachteile hat, so hat auch die Methode mit dem Lichtleiterfluorimeter Nachteile: Der Lichtleiter misst direkt im Fluss und somit unfiltriert. Deshalb sollte vor Ort kalibriert werden. In sauren Gewässern sind die Messwerte bei der Direktmessung von Uranin instabil, eine hilft da nichts. Die ganze Vorbereitung am Messplatz benötigt deutlich mehr Zeit als bei der Pumpmethode. Derzeit brauchen Lichtleitergeräte noch einen Notebook für die Steuerung und Datenverarbeitung, in Gebieten ohne Lademöglichkeit für Akkus ist das problematisch. Lichtleiter sind sehr empfindliche Teile und somit weniger geeignet für die in einigen Ländern angetroffene "robuste" Arbeitsweise.

Müssen beim Einsatz von zwei Pumpen beide die gleiche Leistung aufweisen ?

Nein. Wichtig ist nur, dass die Leistungen nicht schwanken.

Zusammenfassende Empfehlungen

Abfluss	Tracer und Methode	Messtechnik	Merkmale
Bis 2 m ³ /s	Kochsalz mit Momentaneingabe	Registrierung der elektrolytischen Leitfähigkeit	Preiswert. Registrierung des Tracerdurchgangs. Eine Person genügt
Über 2 m ³ /s	Uranin mit Momentaneingabe	Pumpmethode mit Pocketfluorimeter	Preiswert, robust und expeditionstauglich. Eine Person genügt. Keine Registrierung des Tracerdurchgangs
Über 2 m ³ /s	Uranin mit Momentaneingabe	Registrierung mit Lichtleiterfluorimeter	Teuer. Registrierung des Tracerdurchgangs. Mit Uranin nicht für saure Wässer. Nicht expeditionstauglich
Über 2 m ³ /s	Uranin mit Konstanteingabe mit MARIOTT'scher Flasche	Probenahme und Auswertung vor Ort oder im Labor	Teuer und voluminös. Kontrolle der Messgüte anhand der Einzelproben. Begrenzt expeditionstauglich

Merksätze Abflussmessung

- Bei einer Konstanteingabe (Mariott'sche Flasche) ist die Durchmischung dann vollständig, wenn die Konzentrationen überall im Flussquerschnitt gleich sind.
- Bei einer Momentaneingabe (Salzverdünnungsmethode, Pumpmethode) ist die Durchmischung dann vollständig, wenn $C_m \cdot \Delta t$ überall im Flussquerschnitt gleich ist; wobei Δt die Zeit ist, für welche die mittlere Konzentration C_m bestimmt wird.

Häufigste Probleme und Störungen

- zu kurze Durchmischungsstrecke
- Kontrolle Durchmischungsstrecke nicht möglich, weil nicht beide Ufer zugänglich
- seitliche Zuflüsse kurz vor der Probenahmestelle (speziell auf der Beprobungsseite)
- Schweb, Huminstoffe
- Pumpenansaugschlauch (zeitweise) verstopft
- Während der Messung Pumpenschlauch verschoben
- zu kurze Pumpzeit
- Kontaminationen (beachte: Spurenanalysen im Feld)
- Kuvette nicht sauber (angelaufen bei nass-kaltem Wetter; Fingerabdrücke)
- Kuvette nicht immer gleich orientiert ins Feldfluorimeter eingesetzt
- Bei Uranin Alkalisieren der Proben und / oder Kalibrierlösungen vergessen

Literatur zum Thema Abflussmessung mit künstlichen Tracern

Gees, A., Gertsch, J., Schenk, J., Weingartner, R.: Abflussmessung nach dem Verdünnungsverfahren – Verbesserung der Messung. - In: Wasser–Energie–Luft 87. Jahrgang 1995, Heft 9: 203–206, Baden.

Landeshydrologie und -geologie, Mitteilungen Nr. 20 (Redaktion: SPREAFICO, M.; GEES, A.): Handbuch für die Abflussmengenmessung mittels Verdünnungsverfahren mit Fluoreszenztracern. - Bern 1994 (Bezug: Landeshydrologie und -geologie, Bundesamt für Wasser und Geologie, Papiermühlestr. 172, 3003 Bern. Neue Version in Vorbereitung)

Wernli, H.R.: Abflussmessung mittels Tracerverdünnung - Pumpmethode mit Pocketfluorimeter. - In: Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, 51. Jahrgang, Heft 1, Februar 2007 (Seite 2 - 8)

Wernli, H.R.: Report on Tracer Experiments at Lake Sarez 2002. - By Order of Stucky Consulting Engineers Ltd, Lausanne 2002 (www.unibe.ch/boden/sarez.pdf)

Abflussbestimmung mit natürlichen Tracern

Häufige Aufgabe in der Praxis: Zwei Gewässer fliessen zusammen und deren Abflüsse sind zu bestimmen. Statt dass man alle drei Flüsse einzeln misst, genügt eine einzige Messung, zum Beispiel nach dem Zusammenfluss. Die Zuflüsse werden dann mittels Mischungsrechnung berechnet. Die Aufgabe stellt sich folgendermassen:

Gegeben: Zwei Flüsse A1 und A2 fliessen zu A3 zusammen. Die elektrolytischen Leitfähigkeiten Lf 1, Lf2 und Lf3 sowie einer der Abflüsse (z.B. A3) können gemessen werden. Es ergeben sich zwei Gleichungen mit zwei Unbekannten:

$$\begin{aligned} A_1 \cdot Lf_1 + A_2 \cdot Lf_2 &= A_3 \cdot Lf_3 && (I) \\ A_1 + A_2 &= A_3 \rightarrow A_1 = A_3 - A_2 && (II) \end{aligned}$$

Gesucht: Abflüsse A1 und A2

$$A_3 \cdot Lf_1 - A_2 \cdot Lf_2 + A_2 \cdot Lf_2 = A_3 \cdot Lf_3$$

$$A_2 = \frac{A_3(Lf_3 - Lf_1)}{Lf_2 - Lf_1} \quad \text{und: } A_1 = A_3 - A_2$$

Beispiel:

Fluss 1, Leitfähigkeit Lf1 = 400 µS/cm

Fluss 2, Leitfähigkeit Lf2 = 300 µS/cm

Mischwasser nach dem Zusammenfluss A3: Leitfähigkeit Lf3 = 360 µS, gemessener Abfluss A3 = 100 l/s.

$$A_2 = \frac{100(360 - 400)}{300 - 400} = 40 \text{ l/s}, \quad A_1 = 100 - 40 = 60 \text{ l/s}$$

Anstelle mit der elektrolytischen Leitfähigkeit kann manchmal auch mit der Temperatur gerechnet werden, oder mit einem anderen genau bestimmbaren Parameter.

Für die beschriebene Methode müssen drei Bedingungen erfüllt sein:

- Einer der drei Abflüsse muss gemessen werden.
- Die zu messenden natürlichen Tracer der Mischrechnung (z.B. elektrolytische Leitfähigkeit) müssen sich deutlich unterscheiden. Je kleiner der Unterschied, desto höher muss die Messgenauigkeit sein.
- Generell sollten natürliche Tracer gewählt werden, die mit hoher Genauigkeit gemessen werden können, wie etwa die elektrolytische Leitfähigkeit. Photometrische Bestimmungen von Ionen mit Fehlern von einigen Prozenten werden also nur selten geeignet sein.

Beispiel: Ein Waldbach A1 mit 15 mg/l Nitrat und ein Freilandbach A2 mit 40 mg/l Nitrat fliessen zusammen. Der Zusammenfluss A3 enthält 30 mg/l Nitrat. Die Berechnung ergibt für den Freilandbach einen Abflussanteil von 40% und für den Waldbach somit 60%. Werden beim Zusammenfluss 5% zuwenig Nitrat gemessen (38 statt 40 mg/l Nitrat), dann ergibt sich für den Freilandbach A2 nur noch ein Anteil von 34.8%. Sind die anderen Nitratergebnisse ebenfalls fehlerhaft, dann werden die Abflussergebnisse A1 und A2 noch ungenauer.

Übung Glasbrunnenbach



Übung Glasbrunnenbach im Rahmen des Praktikums im Jahr 1997. Beprobung von Uranin zwecks Abflussmessung und Bestimmung der Stofftransportcharakteristik. Tracerversuche sind Teamarbeit. Funktionen (von links): Taktmeister („drei - zwei - eins - jetzt!“), Probennehmer (füllt vorgespülte Fläschchen ab), Protokollführerin (notiert die Beprobungszeiten), sowie der Platzchef (darf die anderen nicht mit Dreinreden aus dem Takt bringen). Wichtig ist, dass die Fläschchen immer am gleichen Punkt abgefüllt werden.

Übung Glasbrunnenbach

Vorbereitung

1. Situation und Aufgabe

Der Bach im Glasbrunnengraben (Bremgartenwald am Stadtrand im Norden von Bern) wird an seinem Beginn unter anderem vom Glasbrunnen gespeist. Anschliessend nimmt der Bach noch mehrere, meist sehr kleine und diffuse Zuflüsse auf. Ziele:

1. Abflüsse
2. Im Hinblick auf einen möglichen Schadstoffeintrag beim Glasbrunnen Stoffausbreitung untersuchen.
Dabei ist zu prüfen, ob eine (näherungsweise) disperse Stoffausbreitung erfolgt (Dispersionsmodell anwendbar oder nicht, das heisst, die mit dem Dispersionsmodell berechnete Best-Fit-Kurve dürfte nicht zu stark von der Messkurve abweichen).
3. Schätzen nach welcher Fliesszeit die ersten Konzentrationen die Aare erreichen und wie der Stoffdurchgang dort aussieht, Distanz = 912 m.

2. Vorgehen

1. Abflussmessung Glasbrunnen.
2. Abflussmessung im Bach unterhalb Brunnen, → Differenz = seitliche Zuflüsse.
3. Messung einer simulierten Schadstoffausbreitung und Berechnung der
 - maximalen, mittleren, minimalen Fliessgeschwindigkeit
 - Dispersivität unter der vereinfachenden Annahme eines im Oberflächengewässer rein dispersiven Stofftransportes ohne Turbulenz.
4. Modellierung der Stoffausbreitung. Extrapolation der Ergebnisse für eine längere Strecke (bis zur Mündung in die Aare, = 912 m). Beurteilung der Genauigkeit dieser Extrapolation.

3. Messmethodik

Abflussmessung Glasbrunnen mit Messgefäß und Stoppuhr.

Im Bach ist eine Abflussmessung mit Flügel oder Tauchstab nicht möglich und würde zudem keine Angaben über die Stoffausbreitung ermöglichen. Es kommt deshalb nur das Verfahren der Tracerverdünnung in Frage. Als Tracer werden *Kochsalz* (Natriumchlorid) und anschliessend *Uranin* eingesetzt. Die Bestimmung der Salzkonzentrationen erfolgt direkt im Felde mittels Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit und Umrechnen in Konzentrationen, = Leitfähigkeit · 0.5. Die Messungen bzw. die Probenahmen müssen während eines Versuches stets am gleichen Punkt vorgenommen werden. Der Uranindurchgang wird mit der Pumpmethode erfasst.

4. Vorbereitung des Feldversuches

1. Schätzen des Abflusses (bei Trockenwetter ca. 2 bis 3 Liter pro Sekunde)
2. Schätzen der maximalen, minimalen und mittleren Fliessgeschwindigkeit
3. Festlegen der benötigten Salz- und Uraninmasse
4. Festlegen eines Beprobungsplanes:
 - Beginn der Beprobung
 - Mess- bzw. Beprobungsintervalle
 - Ende der Beprobung
5. Entnahme von Nullprobe(n) und Messen der Grundleitfähigkeit

Tipp: Eine Person überwacht die Leitfähigkeit etwas vor dem Messpunkt und gibt bei einer Zunahme das Startzeichen für das Notieren.

Nicht vergessen, die Felddaten zu notieren: **Was man schreibt, das bleibt!**

Häufiger Fehler weltweit: Unvollständig oder gar nicht ausgefüllte Protokolle, bei eventuellen Problemen ist später die Messprozedur nicht mehr rekonstruierbar.

5. Analysen

- Analyse der Uraninproben im Labor: Nullprobe, Kontrollprobe(n) und Eimerprobe
- Umrechnung Leitfähigkeiten → Salzkonzentrationen
- Erstellen je einer ASCII-Datei (bzw. einer unformatierten Textdatei) für Uranin und Kochsalz:
Erste Kolonne Zeit in Sekunden (ab Eingabe!), zweite Kolonne Konzentrationen in mg/m³.
Kolonnen mit Zwischenraum trennen, nicht mit Kommas.
Tipp: Tabelle mit WORD (oder irgendeinem Editor) erstellen und als Textdatei speichern

6. Auswertung

Auswerten des Tracerdurchgangs mit der Peak-Methode als Näherungsmethode. Zu diesem Zweck muss die Tracerkurve gezeichnet werden. Zum Vergleich mit einem Fitting-Programm zum Erhalt von Referenzergebnissen auswerten. Berechnung der gesuchten Parameter, inkl. Extrapolation der Ergebnisse auf x = 912 m.

Eingabeprotokoll für die manuelle Probenahme von Fluoreszenztracern**Versuch Nr.**

Gewässer, Ort

Datum, Zeit:

Witterung:

Tracer: Tracermasse mg

Versuchsdistanz: m

Beprobungsintervall Probe bis Probe : s

Beprobungsintervall Probe bis Probe : s

Beprobungsintervall Probe bis Probe : s

Beprobungsintervall Probe bis Probe : s

Eingabezeit:

Erste Probenahme, Zeit:

Letzte Probenahme, Zeit:

Flaschen-Nr. bis

Anzahl Proben:

Lageskizze:**Verantwortlich:**

Messung mit Kochsalz: Manuell registrierte Messwerte der elektrolytischen Leitfähigkeit**Versuch Nr.**

Gewässer, Ort:

Datum, Zeit:

Witterung:

Tracermasse und Tracer: mg NaCl Distanz: m

Messintervall(e): s Änderung der Messintervalle in der Tabelle markieren!

Grundleitfähigkeit vor dem Versuch µS/cm; nach dem Versuch µS/cm

Eingabezeit: Uhr. Probe Nr. 1 nach s nach Eingabezeit

1.	23.	45.
2.	24.	46.
3.	25.	47.
4.	26.	48.
5.	27.	49.
6.	28.	50.
7.	29.	51.
8.	30.	52.
9.	31.	53.
10.	32.	54.
11.	33.	55.
12.	34.	56.
13.	35.	57.
14.	36.	58.
15.	37.	59.
16.	38.	60.
17.	39.	61.
18.	40.	62.
19.	41.	63.
20.	42.	64.
21.	43.	65.
22.	44.	66.

Letzte Messung: µS, nach s Verantwortlich:

Versuch Nr.

Gewässer, Ort:

Datum, Zeit:

Analysenresultate (mit Perkin Elmer LS 5B), Tracer:

Standardlösung(en):

Beispiel: Messung vom 2. Juni 1995

Momentaneingabe in den Bach, beide Tracer vorgelöst:

11.16 Uhr: 30 g NaCl

11.28 Uhr: 2 mg Uranin

Eingabestelle: Bei Anstau des Baches unterhalb Brunnen

Beprobungsstellen 32.2 m, 37.2 m, 92 m und 100 m unterhalb der Eingabestelle

Dateien (SA = Salz, UR = Uranin):

GLAS32SA.DAT 32.2 m GLAS32UR.DAT 32.2 m

GLAS37SA.DAT 37.2 m GLAS37UR.DAT 37.2 m

GLAS92SA.DAT 91.8 m GLAS92UR.DAT 91.8 m

GLAS00SA.DAT 100.0 m GLAS00UR.DAT 100.0 m

Fitting mit dem Programm DIAGRAMM PLUS. Dispersionsgleichung für kanalisiertes Fliessen mit drei Variablen: t_0 , $D/(vx)$ und Normierungszeit.

Distanz [m]	Tracer	Eingabe- masse [mg]	t_0 [s]	t_0 [d]	v [m/d]	v [m/s]	D/(vx)	D/v	D [m ² /d]	Abfluss [l/s]
32.2	Salz	30000	125.6	0.00145	22012.7	0.255	0.019	0.61	13384	6.0
37.2	Salz	30000	134.5	0.00156	23896.5	0.277	0.018	0.67	16001	6.7
91.2	Salz	30000	553.7	0.00641	14231.0	0.165	0.019	1.73	24659	8.0
100.0	Salz	30000	630.1	0.00729	13712.1	0.159	0.017	1.70	23311	7.8
32.2	Uranin	2	128.1	0.00148	21718.0	0.251	0.018	0.58	12588	5.6
37.2	Uranin	2	142.7	0.00165	22523.3	0.261	0.021	0.78	17595	5.9
91.2	Uranin	2	555.1	0.00642	14195.1	0.164	0.019	1.73	24597	7.7
100.0	Uranin	2	635.4	0.00735	13597.7	0.157	0.016	1.60	21756	8.2

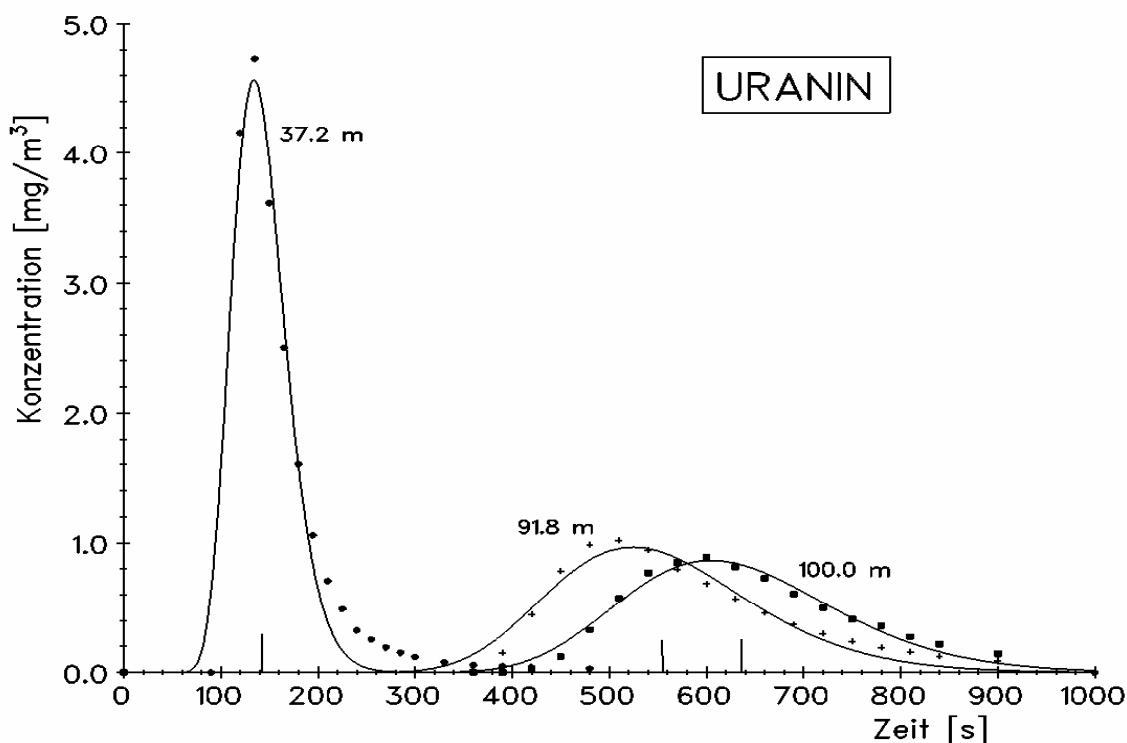
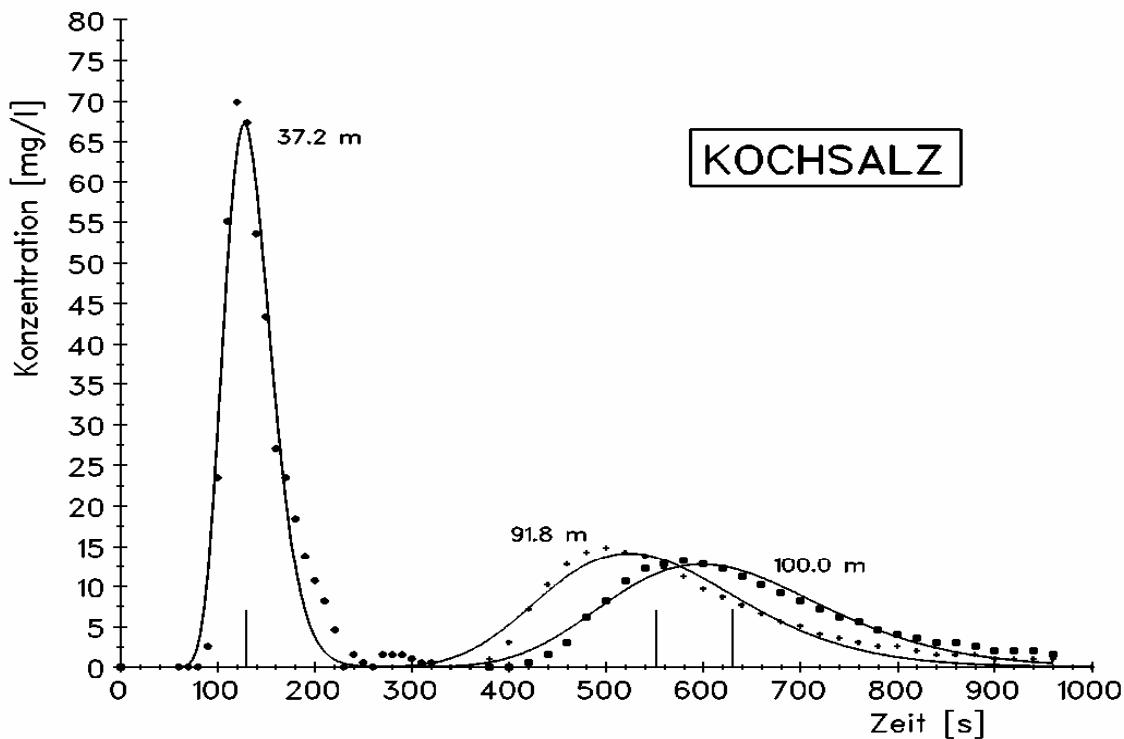
Fett: Direkte Ergebnisse des Fittings. $D/(vx)$ ist dimensionslos. D wird in der Regel in $[m^2/d]$ angegeben, die zu dessen Berechnung nötige Geschwindigkeit v ($= x/t_0$) muss somit in m/d umgerechnet werden.

Der Abfluss ist auf Basis der originalen Messwerte berechnet.

Kommentar zu den Abflussergebnissen

Abfluss = $EM/(C \cdot \Delta t)$, C = mittlere Konzentration und Δt = Gesamtzeit, für welche die mittlere Konzentration gilt. Der Nenner entspricht der Fläche unter der Tracerkurve. Diese lässt sich leicht durch Integrieren mit einem Tabellenkalkulationsprogramm erhalten, so dass die mittlere Konzentration nicht separat berechnet werden muss. Speziell beim Versuch mit Uranin ist die Tracerkurve nur mit 20 Messpunkten belegt, was bei der Integration eine kleine Ungenauigkeit bewirkt. Bei der Stelle 32.2 m und 37.2 m fehlen Uranin-Messungen vom ersten Anstieg der Tracerkurve und es fehlen die ersten Werte mit Konzentration = Null. Beim automatischen Integrieren erhält man deshalb ein Ergebnis, wie wenn die Tracerkurve bereits beim Zeitpunkt Null ansteigen würde. Es resultiert eine zu hohe Fläche unter der Kurve und der berechnete Abfluss wird zu klein. Das erklärt die in der Tabelle kleineren Abflüsse der Uranin-Messung der beiden genannten Stellen gegenüber den Salzmessungen.

Wie die Tabelle zeigt, nimmt der Abfluss im Verlauf der Fliessstrecke zu, was angesichts des sumpfigen Geländes mit sichtbaren Wasseraustritten zu erwarten war. Auch die Dispersivität D/v nimmt zu. Sie sollte theoretisch, bei gleichbleibender Gewässerstruktur, unverändert bleiben. Bei einem mäandrierenden, un-tiefen Waldbach mit Sandbänken ist dies natürlich nicht der Fall.

Markierversuch Glasbrunnenbach 1995: Messergebnisse und Fitting

Tracerdurchgangskurven Versuch Glasbrunnen vom 2. Juni 1995. Die senkrechten Linien auf der Zeitachse markieren die mittleren Fließzeiten t_0

Ausbreitungscharakteristiken

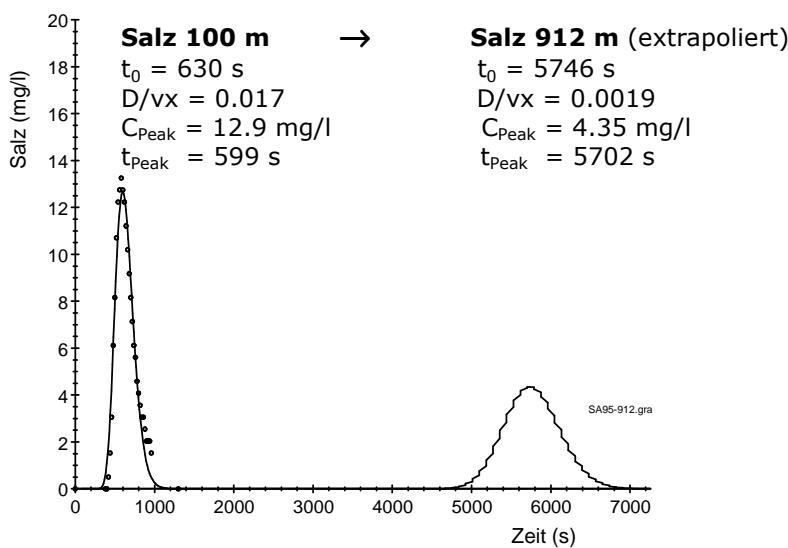
Bezüglich der Unterschiede zwischen dem Uranin- und dem Salzversuch gilt das bereits beim Abfluss Gesagte.

t_0 nimmt nicht proportional mit der Fliessstrecke zu und die mittlere Geschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Abstand ab. Bis zu $x = 37.2$ m beträgt die Geschwindigkeit rund 23.9 km/d (0.27 m/s), im folgenden Abschnitt bis $x = 100$ m beträgt die Geschwindigkeit noch 12.9 km/d , eine Folge von Verflachungen und Verbreiterungen im Bachbett. Wegen dem geringen Pegel beeinflussen auch Äste und Steine im Bach das Fliessverhalten. So nimmt die Dispersivität D/v im Verlauf der Fliessstrecke zu und der Dispersionsparameter $D/(vx)$ ändert trotz zunehmendem x nicht wesentlich. Dieser Effekt ist somit mit der Auswirkung der Makrodispersion im Grundwasser vergleichbar. Die Abnahme von D/v zwischen $x = 91.8$ und 100 m beruht auf Messungenauigkeiten.

Extrapolation der Ergebnisse

Frage: Welche Tracerverteilung ergibt sich bei der Einmündung des Glasbrunnenbaches in die Aare?
Abstand $x = 912$ m.

- Extrapolation der mittleren Fliesszeit t_0 : Da das Gefälle und die Bachmorphologie nicht betrachtet werden sind, muss die mittlere Fliesszeit t_0 der gemessenen Strecke linear extrapoliert werden. Dies in der Annahme, dass wie auf der Messstrecke sich langsamere und schnellere Abschnitte abwechseln. Für 912 m resultiert $t_0 = 5746 \text{ s} = 1.6$ Stunden, $= 0.0665$ Tage.
- Extrapolation von $D/(vx)$: Für die Berechnung einer Tracerdurchgangskurve an der Stelle 912 m benötigt man die Variablen t_0 und $D/(vx)$. Man kann nun $D/(vx)$ rechnerisch extrapolieren, indem man D/v als Ausbreitungsparameter als ideal gleichbleibend setzt ($D/v = 1.7 \text{ m}$, basierend auf Salzversuch 100 m). Dann wird D/vx mit $x = 912$ m rund 0.0019 . Das bedeutet eine fast symmetrische Tracerdurchgangskurve, wie auch der nur kleine Unterschied zwischen t_{Peak} und t_0 zeigt.



Wie die Abbildung zeigt, treten die ersten nachweisbaren Salzkonzentrationen nach etwa 4600 Sekunden auf und der Salzdurchgang ist nach 7200 Sekunden zu Ende. Dies immer unter folgenden Annahmen:

- Abfluss konstant
- Mittlere Fliessgeschwindigkeit konstant
- Flussmorphologie und somit Dispersivität konstant

In Wirklichkeit sind bei einem Gewässer die genannten Rahmenbedingungen natürlich selten konstant. Trotzdem gibt ein Modell wie das oben gezeigte wertvolle Grundlagen etwa für ein Alarmkonzept, wenn bei den Zeiten noch eine Sicherheitsmarge mitberücksichtigt wird.

Ausblick



Auch in Zukunft werden die grossen unbekannten Wasserwege ein wichtiges Einsatzgebiet der Tracerhydrologie bleiben, wie hier bei einem Versuch in Grönland. Man untersuchte, wo das sommerliche Schmelzwasser ins Meer fliesst. Auch Meeresströmungen wurden schon mit Tracern verfolgt, und auch die Schadstoffausbreitung im Rhein von Basel bis nach Holland. Solche Grossversuche waren und sind nicht nur technisch, sondern auch logistisch anspruchsvoll, es muss alles auf Anhieb klappen. Denn eine Wiederholung ist schon allein aus Kostengründen nur selten möglich.

Ausblick

Die Tracermethodik ist sowohl bei Grundwasseruntersuchungen als auch für Oberflächenwässer geeignet. Früher wurde bemängelt, die Tracermethodik sei bestenfalls halbquantitativ. Bei sorgfältiger Versuchsplanung und Kenntnis der Möglichkeiten und Grenzen der Tracerhydrologie gilt dies aber längst nicht mehr. Man darf sich nicht über einen negativen Versuch beklagen, wenn man zum Beispiel das ungeeignete Rhodamin B auf den Boden ausleert, anstatt einen besseren Tracer in die gesättigte Zone einzugeben. Heute werden Tracermethoden dort eingesetzt, wo andere Methoden versagen. In schwierigen Gebieten ist natürlich das Risiko eines negativen Versuches naturgemäß grösser. Zudem kommt es oft vor, dass effektiv keine hydrologische Verbindung vorliegt. Manchmal ist die Tracermethodik auch ungeeignet. Die Wahl der den Fragen und dem Gebiet angepassten Methoden gehört auch zur Planung hydrologischer Untersuchungen, es ist sogar das Wichtigste. Speziell in der Hydrogeologie braucht es für sichere Aussagen fast immer mehrere Methoden, welche sich ergänzen sollen.

Heute sieht sich die Tracerhydrologie mit einer neuen Kritik konfrontiert. Es sollte nämlich alles möglichst schnell erledigt werden. Tracerversuche können aber etwas länger dauern. Hier muss aber daran erinnert werden, dass mit zunehmender Versuchsdauer die zeitliche Dichte für Probenahmen geringer wird und die zusätzlichen Kosten kaum mehr ins Gewicht fallen. Zudem sind die Ergebnisse von bleibendem Wert. Es lohnt sich deshalb, die für Felduntersuchungen allgemein nötige Geduld aufzubringen.

Allgemein gilt

- Das Ergebnis steht und fällt mit den Vorbereitungen
- Eine Methode ist keine Methode

Abschliessend einige Beispiele für Anwendungen, in denen auch in Zukunft die Tracermethodik die beste Methode ist oder sein wird.

Grundwasser:

- Bestimmung der Zuflussrichtungen zu Trinkwasserfassungen oder Wärmepumpen.

Oberflächenwasser:

- Abflussmessungen mit Salz und Fluoreszenztracern in grossen, turbulenten Flüssen und die Auswertung vor Ort.
- Mischungsverhältnisse und Durchlaufzeiten in Becken (Klärbecken, Weiher usw.).
- Laufzeitmessungen in Gewässern, Beispiele, zum Beispiel für die Planung von Hochwasser-Rückhaltebecken oder für Alarmkonzepte für massive Wasserverschmutzungen. Es sei hier an die Dammbrüche von Bergwerken in Spanien und Rumänien erinnert!
- Einschichtung von Schadstoffen in Seen.
- Untersuchungen von Meeresströmungen, zum Beispiel in verschmutzten Meeren (Herkunft und Wege des verschmutzten Wassers).
- Abflussbildungsprozesse (Oberflächenabfluss, Versickerung, Zwischenabfluss nahe der Erdoberfläche).
- Simulation der Ausbreitung von Schadstoffen in Oberflächengewässern und Grundwasser.

Es gibt Anwendungen von Fluoreszenzstoffen, die wegen Störung von tracerhydrologischen Untersuchungen verboten werden sollten. Dazu gehören Dichtigkeitsprüfungen an Spundwänden von Baustellen mit Uranin. Grundwasser wird hier nachhaltig mit Uranin kontaminiert und spätere Tracerversuche werden wegen der Uranin-Grundlast erschwert. Ebenfalls verbieten sollte man das unsinnige Färben von Reinigungsmitteln (Abwaschmittel, Badewannenputzmittel usw.) mit Fluoreszenzfarbstoffen. Diese Stoffe fluoreszieren bei einer ähnlichen Wellenlänge wie Uranin. In Abwasserreinigungsanlagen werden diese Stoffe nur unter bestimmten Bedingungen abgebaut, es besteht somit das Risiko einer permanenten Grundlast in den Gewässern. Zudem gibt es genügend geeignete nicht-fluoreszierende Farbstoffe.

Ergänzen: T-Hydro von bleibendem Wert bei schwierigen Verhältnissen, wo andere Methoden versagen. Auch wenn hier nicht oder nur mit viel Erfahrung modellierbar, zuerst gilt: Besser als nichts. Aber zusätzlich: Man hat ein paar Ergebnisse, auf denen man weiter aufbauen kann!

Zum Schluss noch zwei (schulmeisterliche) Merksätze

Was man schreibt das bleibt

Der wichtigste Satz ist der Dreisatz



Schweizerische Eidgenossenschaft Confédération suisse Confederazione Svizzera Confederaziun svizra	Bundesarzt für Umwelt BAFU Office fédéral de l'environnement OFEV Ufficio federale dell'ambiente UFAM
Zentrale Koordinationsstelle für Marktversuche (Info-Tracer) Centrale de coordination des essais de traçage (Info-Tracer) Centrale di coordinazione per le prove con traccianti (Info-Tracer)	
3003 Bern	e-mail: tracer@bafu.admin.ch
Fax: 031 / 324 76 81	Web : http://www.bafu.admin.ch

Meldeblatt für Markierversuche
Avis d'essai de traçage
Avviso di prove con traccianti

Anhang 1

Anhang 2

Abgabe nur in der Vorlesung

Wernli, H.R.: Markierversuche in der Molasse. - In: Gas, Wasser, Abwasser (gwa) 1/1994, S. 15 - 22.

Anhang 3

Abgabe nur in der Vorlesung

Wernli, H.R.: Abflussmessung mittels Tracerverdünnung - Pumpmethode mit Pocketfluorimeter. - In: Hydrologie und Wasserbewirtschaftung, 51. Jahrgang, Heft 1, Februar 2007 (Seite 2 - 8)