

Neue chemische Tracer

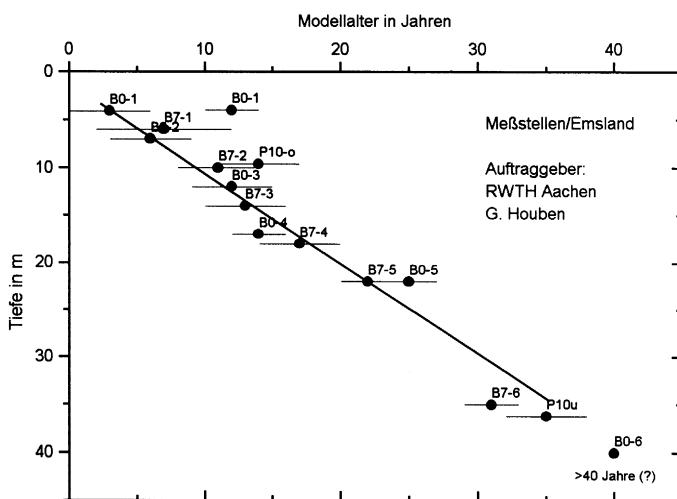
Harald Oster

1. FCKW als Datierungstracer

Grundlage für den Einsatz der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) als Datierungs- bzw. Transporttracer ist der globale zeitliche Anstieg der FCKW-Konzentration in der Atmosphäre. Ausgehend von dem Reservoir 'Atmosphäre' dringt das zeitabhängige Signal der FCKW prinzipiell durch Gasaustausch und interne Transportprozesse in das Grundwasser ein. Abhängig von der atmosphärischen FCKW-Konzentration wird das Sickerwasser in der ungesättigten Bodenzone durch Gasaustausch mit FCKW beladen. Nach der Grundwasserneubildung ist das derart markierte Grundwasser von weiterem Gasaustausch mit der Atmosphäre isoliert. D.h. vergleichsweise altes Grundwasser enthält weniger gelöste FCKW, weil bei dessen Bildung der atmosphärische FCKW-Pegel niedriger war. Bei bekanntem zeitlichem Verlauf der Konzentration der FCKW in der Atmosphäre ist also eine Datierung des Grundwassers möglich.

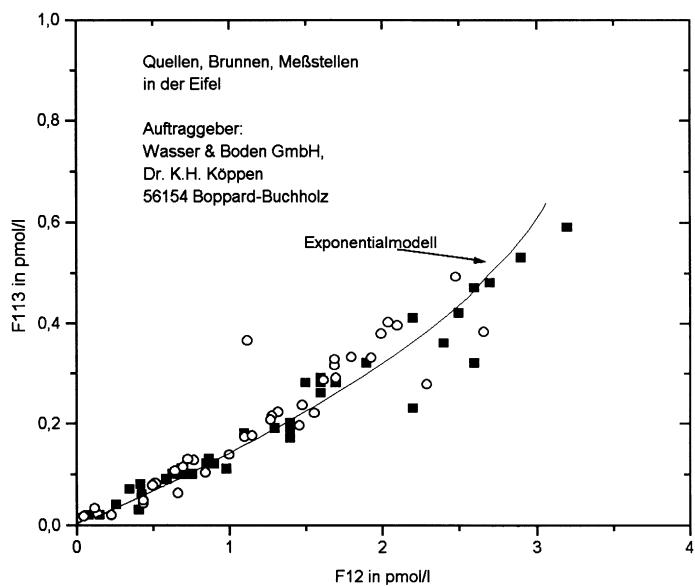
Fallbeispiel 1:

Eine tiefenspezifische Untersuchung wurde an einem Lockergesteinaquifer im Emsland durchgeführt. Hier spiegeln die mit der Tiefe monoton abnehmende FCKW-Gehalte eine Altersstrukturierung des Grundwassers wider. Aus dieser Alters-Tiefe-Beziehung ergibt sich unmittelbar die vertikale Abstandsgeschwindigkeit des flachen Grundwassers von ca. 1,0 m/Jahr.



Fallbeispiel 2:

In nebenstehendem Diagramm sind die Meßergebnisse der Untersuchungen an Brunnen, Quellen und Meßstellen in der Eifel dargestellt. Übergeordnet ist eine gute Korrelation zwischen den verschiedenen FCKW-Spezies festzustellen. Da die einzelnen Tracer voneinander unabhängig sind, ergibt sich daraus ein Hinweis auf die Zuverlässigkeit der Untersuchung und auf die Richtigkeit des gewählten Modellansatzes. Die aus den Meßwerten abgeleitete mittlere Verweilzeit der verschiedenen Wässer liegt im Bereich zwischen einigen wenigen Jahren und – rein rechnerisch – über einige hundert Jahren.



2. FCKW als Indikatorsubstanz

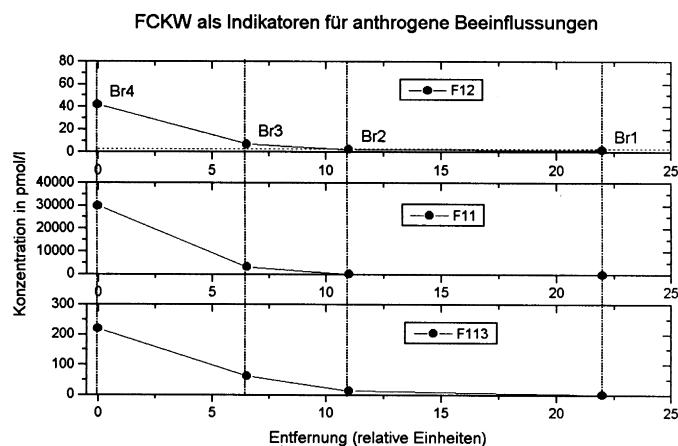
Neben dem 'natürlich' zustande gekommenen FCKW-Gehalt im Wasser, der eine Datierung erlaubt, können in dichtbesiedelten, industriell genutzten Gebieten überhöhte FCKW-Gehalte vorhanden sein. D.h. die Konzentration im Wasser ist höher als nach der atmosphärischen Randbedingung maximal möglich ist. Je nachdem wieviel der drei unabhängigen FCKW-Spezies eine entsprechende Überhöhung zeigen, ist eine Datierung dann nicht mehr gesichert oder überhaupt nicht mehr möglich. Allerdings besteht dann die Möglichkeit mit Hilfe der FCKW eine anthropogene Beeinflussung des Grundwassers empfindlich zu detektieren. Solche Untersuchungen können beispielsweise für die Bewertung der Geschütztheit eines Aquifers oder zur Ermittlung der Herkunft einer ortsspezifischen Beeinflussung dienen. Als Quellen hierfür kommen z.B. Altlasten, Deponien, Leckagen in Abwasserkanälen, Oberflächengewässer usw. in Betracht.

Fallbeispiel 3:

Als Beispiel für die Indikatorfunktion der FCKW kann die Untersuchung der Herkunft einer chemischen Verunreinigung in einer Waldquelle im Pfälzer Wald unterhalb einer militärischen Station angeführt werden. Im Vergleich zu F12 wurden im Quellwasser zu hohe Gehalte von F11 und F113 gefunden. Diese Überhöhung weist auf einen zusätzlichen, punktförmigen FCKW-Eintrag in das Grundwasser hin, welcher mit der chemischen Verunreinigung verknüpft ist. Ein Zugang zum lokalen Grundwasser war mangels Grundwassermeßstellen nicht möglich. Messungen an der Bodenluft zeigten in Stationsnähe ebenfalls eine charakteristische FCKW-Überhöhung, während vergleichsweise hohe Gehalte von Radon-222 die bodenbürtige Herkunft der Gasproben belegten. Die festgestellte FCKW-Überhöhung kann somit nur durch eine FCKW-Quelle in der ungesättigten Bodenzone bzw. durch 'Ausgasung' aus dem Grundwasser bewirkt werden. Insgesamt konnte mit der FCKW-Indikatorfunktion eine räumliche Verknüpfung bzgl. der anthropogenen Beeinflussung zwischen einem Standort in Stationsnähe und der betreffenden Quelle aufgezeigt werden.

Fallbeispiel 4:

In nebenstehendem Bild sind die FCKW-Konzentrationen im Wasser von Brunnen eines Wasserwerkes in der Pfalz gegen die (relative) Entfernung der jeweiligen Brunnen graphisch dargestellt. Z.B. wurde an Brunnen 4 eine F11-Überhöhung über den maximalen natürlichen F11-Gehalt um 500.000% beobachtet. An Brunnen 3 beträgt die Überhöhung 50.000%, während an Brunnen 1 keine entsprechende Überhöhung festgestellt wurde. Diese räumliche Struktur spiegelt sich auch in der Verteilung der CKW-Gehalte im Untersuchungsgebiet wider. Aufgrund des großen dynamischen Konzentrationsbereichs sind die FCKW hier empfindliche Indikatoren für die Erfassung der räumlichen und zeitlichen Veränderung der Beeinflussung des Grundwassers.



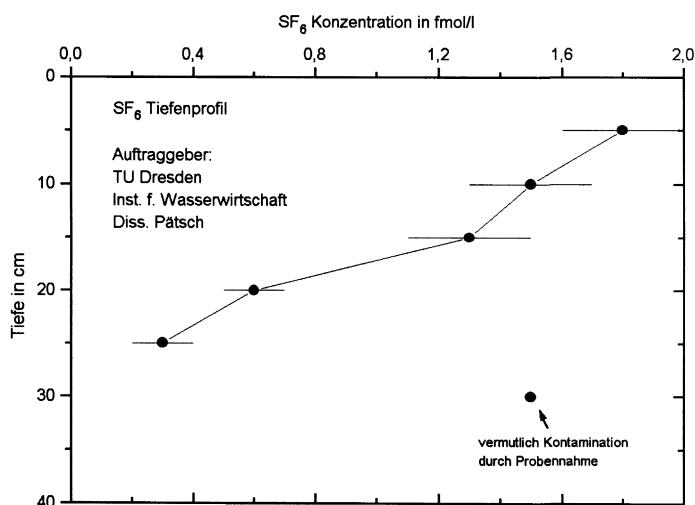
3. SF₆ als Datierungstracer

Eine neuere Entwicklung im Bereich der Umwelttracer basiert auf der Messung des ebenfalls anthropogen erzeugten Gases Schwefelhexafluorid SF₆ (Plummer et al., 2000). Das Datierungsprinzip ist analog zu der FCKW-Methode. Die globale SF₆-Konzentration in der Atmosphäre steigt seit ca. 30 Jahren an und beträgt aktuell rund 5 ppt. SF₆ wird – selbst unter extremen geochemischen Bedingungen – als stabil angesehen. Im Lösungsgleichgewicht mit der aktuellen Atmosphäre beträgt die Wasserkonzentration rund 2,5 fmol/l*. Die Nachweisgrenze des Analyseverfahrens liegt bei 0,1 fmol/l für eine 500ml Wasserprobe.

In den letzten Jahren gesammelte Erfahrungen zeigen, daß vermutlich aufgrund des Verwendungszeckes von SF₆ die Empfindlichkeit auf Kontamination durch Abwässer, Deponien usw. deutlich weniger ausgeprägt ist als z.B. für die FCKW. Andererseits weisen Untersuchungen, sowie eigene Daten darauf hin (z.B. Schwarzwald), daß unter bestimmten geologischen Bedingungen eine natürliche Hintergrundproduktion existiert, welche zu einer 'natürlichen', lokalen SF₆-Überhöhung im Grundwasser führen kann (pot. Indikator für Tiefenwässer?).

Fallbeispiel 5:

Die vertikale Struktur der SF₆-Konzentration in einem Lockergesteinsaquifer zeigt eine monotonen Abnahme mit der Aquifertiefe. Vergleichbar mit dem FCKW-Tiefenprofil (Fallbeispiel 1) entspricht dieser Tiefenverlauf einer monotonen Zunahme des Modellalters mit der Tiefe.



* 1 fmol/l = 10^{-15} mol/l ≈ $1,5 \cdot 10^{-16}$ g/g

4. SF₆ als Markierungstracer

Neben dem Einsatz als Datierungswerkzeug eignet sich SF₆ auch als Markierungstracer im Grundwasser und in Oberflächengewässern (z.B. Käss, 1992). Dieses atmosphärische Spurengas ist biologisch/chemisch inert, d.h. vollkommen untoxisch. Aufgrund der extrem empfindlichen Nachweisbarkeit von SF₆ genügen Konzentrationen im Bereich von fmol/l für eine eindeutige Markierung des Wassers. Im Vergleich zu anderen Markierungsstoffen ist SF₆ damit um 4 bis 5 Zehnerpotenzen empfindlicher nachweisbar.

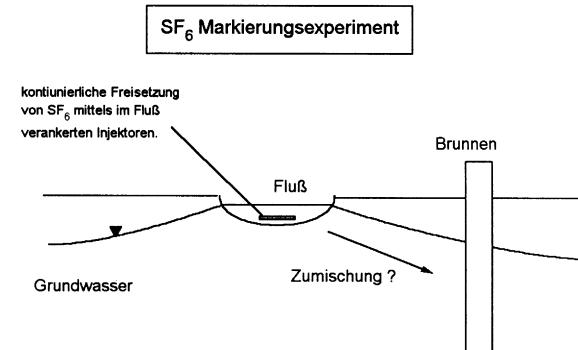
Fallbeispiel 6:

Ziel eines jüngst durchgeführten SF₆-Markierungsexperimentes an einem Nebenfluß des Rheines war es, eine mögliche hydraulische Verbindung zwischen dem Fluß und mehreren ufernahen Brunnen zu untersuchen. Die von 'alleine laufende', kontinuierliche Freisetzung des SF₆-Gases in das Flußwasser erfolgte mittels sogenannter Injektoren, welche im wesentlichen aus einem Vorratsbehälter (Volumen 2l) und einer permeablen Membran (Diffusion von SF₆) bestehen.

Fünf solcher Injektoren waren für 33 Tage quer über das Flußprofil verankert worden. Geht man von einem Abfluß von 30 m³/s (arithm. Mittel des Abflusses) aus, sind in diesem Zeitraum größtenteils 80 Mill. m³ Wasser an den Injektoren vorbeigeflossen. Unter Einbeziehung der erzielten SF₆-Markierung des Wassers ergibt sich damit eine freigesetzte Tracermenge von weniger als 20 g SF₆ während des gesamten Experimentes.

Prinzipiell unterliegt die Höhe der SF₆-Markierung im Flußwasser einer zeitlichen und einer räumlichen Variation. Diese haben jedoch unterschiedliche Ursachen.

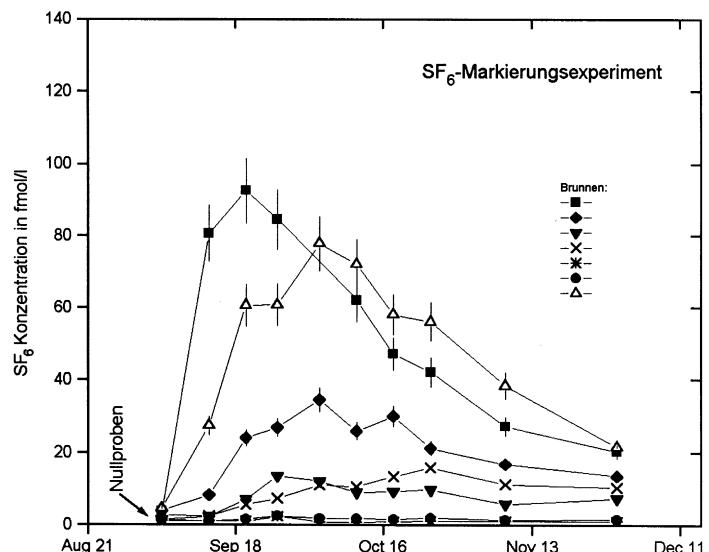
- ▷ Die zeitliche Variation der SF₆-Konzentration im Flußwasser ist bei dem gewählten Freisetzungsverfahren durch das 'Leerlaufen' der SF₆-Injektoren bedingt. Die Diffusion von SF₆ durch die permeable Membran bewirkt eine Markierung des Wassers. Die



Größe des diffusiven Flusses hängt neben der Diffusionskonstanten auch von dem Konzentrationsunterschied ab. Diese Differenz wird mit zunehmender Zeit kleiner und damit auch die Markierung des Flußwassers. Aufgrund des gewählten großen Reservoirs von ca. 2 l spielt die zeitliche Abnahme der Freisetzung innerhalb des Zeitraumes dieses Experiments keine große Rolle.

▷ Durch Gasaustausch mit der Atmosphäre strebt die SF₆-Markierung des Flußwassers dem Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre zu. Die Effektivität des Gasaustausches hängt neben dem molekularen Diffusionskoeffizienten von SF₆ im Wasser, hauptsächlich von der Fließgeschwindigkeit des Flusses und der Höhe der Wassersäule ab. Die charakteristische Fließstrecke auf der das Wasser sein 'Gedächtnis' bzgl. des Gasgehalts verliert, ist die sogenannte Relaxationslänge. SF₆-Messungen entlang des Flusses ergaben hier eine Relaxationslänge von ca. 8500 m. D.h. nach dieser Fließstrecke hat das Flußwasser rund 2/3 seines ursprünglichen SF₆-Gehaltes an die Atmosphäre verloren. Für den brunnenrelevanten Infiltrationsbereich wurde eine mittlere SF₆ Referenz-Konzentration im Fluß von ca. 1.000 fmol/l ermittelt, also ca. 500mal mehr als der 'natürliche' Hintergrundwert von 1,7 fmol/l.

Die zeitliche Änderung der SF₆-Tracerkonzentration in den Beobachtungsbrunnen ist in nebenstehendem Diagramm dargestellt. Eine Quantifizierung mit Hilfe der ermittelten Referenzkonzentration ergibt innerhalb des dreimonatigen Beobachtungszeitraumes eine Zumischung von Flußwasser in die jeweiligen Brunnen zwischen <1% und ca. 9%.



Insgesamt bietet SF₆ aufgrund des niedrigen Konzentrationsbereichs (fmol/l) und damit verknüpft den geringen Substanzmengen, den Vorteil einer einfachen Handhabung. Übertragen auf andere Markierungsstoffe wäre für obiges Experiment eine Tracermenge

von ungefähr 1000 kg notwendig gewesen. Allein für die Materialkosten für z.B. Uranin würden demnach über 100.000 € anfallen. Zum Vergleich betragen die Materialkosten für SF₆ ungefähr 1% davon.

Darüberhinaus bietet der Gastracer SF₆ die Möglichkeit einer kontinuierlichen Markierung von Wässern, wie z.B. Flüsse, Seen, Kanäle sowie Grundwässer. Dies hat den Vorteil, das zu untersuchende System über längere Zeit abzutasten (zu integrieren), so daß verschiedene hydrologische Situationen, wie z.B. Regen-, Trockenwetterphasen, mit erfaßt werden. Dadurch ist die Bewertung des Experimentes mit einer größeren Aussagekraft bzw. Sicherheit behaftet. Zudem ist in den Fällen in denen lediglich die Größe der Zumischung von Interesse ist – und nicht die Ankunftszeit – eine vergleichsweise geringe Anzahl von Proben notwendig, da bei einer kontinuierlichen Freisetzung nicht das zeitlich schmale Maximum der Durchgangskurve erfaßt werden muß.

Adresse:

Spurenstofflabor
Harald Oster
Bornweg 10
67157 Wachenheim
Tel.: 06322 / 94380
Fax: 06322 / 980226
email: harald.oster@t-online.de