INSTITUT FÜR HYDROLOGIE

DER ALBERT-LUDWIG – UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

Herkunft des Grundwassers im Luxemburger Sandstein – hydrogeochemische Charakteristika und Altersstruktur –

Erstellt von

Fabienne Boes

Masterarbeit unter der Leitung von Dr. Ch. Külls

Freiburg im Breisgau, Dezember 2010

INSTITUT FÜR HYDROLOGIE

DER ALBERT-LUDWIG – UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

Herkunft des Grundwassers im Luxemburger Sandstein – hydrogeochemische Charakteristika und Altersstruktur –

Referent: Dr. Ch. Külls Koreferent: Prof. Dr. M. Weiler

Erstellt von

Fabienne Boes

Masterarbeit unter der Leitung von Dr. Ch. Külls Freiburg im Breisgau, Dezember 2010

INHALTSVERZEICHNIS

I.	VORWORT	XIV
II.	ZUSAMMENFASSUNG	XV
III.	SUMMARY	XVI
IV.	RESUME	XVII
1	EINLEITUNG	1
1.1	Stand der Forschung	2 -
1.2	Forschungsbedarf	4 -
1.3	Zielsetzung	4 -
1.3.1	Forschungshypothesen	5 -
1.3.2	Methodik	5 -
2	GEBIETSBESCHREIBUNG	6
2.1	Geographischer und geologischer Überblick	6
2.1.1	Der Luxemburger Sandstein	7
2.2	Schichtenfolge	8
2.3	Hydrogeologischer Überblick	9
2.3.1	Klimatologie	9
2.3.2	Hydrogeologie	10
2.3.3	Beschreibung der Messstandorte	11
Consdorf	12	
3	THEORETISCHER HINTERGRUND UND METHODIK	14
3.1	Vorortmessungen	14
3.2	Probenentnahme	14
3.3	Analytische Methoden	16
3.3.1	Ionenchromatographie (IC)	16
3.3.2	Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)	17
3.3.3	Resonatorabklingzeitsspektroskopie (CRDS)	17
3.3.4	Flüssigkeitsszintillationszählung (LSC)	18
3.3.5	Gaschromatographie (GC)	19
3.4	Hydrogeochemie	20
3.4.1	Grundlagen	20
3.4.2	Hydrochemie	20
3.5	Multivariate-statistische Methoden	20

3.5.1	Hauptkomponentenanalyse (PCA)	21
3.5.2	Hierarchische Clusteranalyse (HCA)	21
3.6	Standortspezifische Methodik	22
3.7	End-Member Mischungsanalyse (EMMA)	22
3.8	Altersdatierung	24
3.8.1	Grundlagen	24
3.8.2	Isotope	25
3.8.3	Direkte Methode	26
3.8.4	Indirekte Methode	29
3.9	Lumped Parameter Modelle	32
3.9.1	Piston-Flow-Modell (PM)	33
3.9.2	Exponentialmodell (EM)	34
3.9.3	Kombiniertes Exponential-Piston Flow Modell (EPM)	35
4	ERGEBNISSE DER END-MEMBER MISCHUNGSANALYSE	36
4.1	Vorortparameter	36
4.2	End-Member Mischungsanalyse	37
4.2.1	Hauptionen	37
4.2.2	Nebenelemente	46
4.2.3	Spurenstoffe	48
4.2.4	Statistische Auswertung	53
4.2.5	Standortspezifische Auswertung	62
4.3	Festlegung der regional repräsentativen Referenzparametermittelwe deren Standardabweichung	rte und 68
4.4	Diskussion	71
5	ERGEBNISSE DER ALTERSDATIERUNG	73
5.1	Stabile Isotope	73
5.1.1	Auswertung der stabile Isotope	73
5.2	FCKW, SF ₆ und Tritium	75
5.2.1	Auswertung	77
5.3	Radon	81
5.4	Diskussion	81
6	SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK	83
7	LITERATURVERZEICHNIS	85
А	ANHANG A	90
В	ANHANG B	91

B.1	MESSSTANDORTE91
B.1.1	Bech
B.1.2	Consdorf
B.1.3	Fischbach101
B.1.4	Leesbach104
B.1.5	Medernach107
B.1.6	Simmerschmelz
B.1.7	Steinsel
С	ANHANG C113
C.1	Statistische Auswertung
C.1.1	Hauptkomponentenanalyse116
C.1.2	Hierarchische Clusteranalyse
C.2	Standortspezifische Auswertung
C.3	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen
C.3 D	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen
C.3 D D.1	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen. 121 ANHANG D. 125 Stabile Isotope 125
C.3 D D.1 D.2	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen. 121 ANHANG D. 125 Stabile Isotope 125 FCKWs. 127
C.3 D D.1 D.2 D.3	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen.121ANHANG D.125Stabile Isotope125FCKWs.127Tritium.129
C.3 D D.1 D.2 D.3 D.4	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen.121ANHANG D.125Stabile Isotope125FCKWs.127Tritium129detaillierte Auswertung aller Proben bezogen auf die Altersdatierung130
C.3 D D.1 D.2 D.3 D.4 D.4.1	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen
C.3 D D.1 D.2 D.3 D.4 D.4.1 D.4.2	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen
C.3 D D.1 D.2 D.3 D.4 D.4.1 D.4.2 D.4.3	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen.121ANHANG D.125Stabile Isotope125FCKWs.127Tritium.129detaillierte Auswertung aller Proben bezogen auf die Altersdatierung130Gruppe 1 und 2.131Gruppe 4.132
C.3 D D.1 D.2 D.3 D.4 D.4.1 D.4.2 D.4.3 D.4.4	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen.121ANHANG D.125Stabile Isotope125FCKWs.127Tritium.129detaillierte Auswertung aller Proben bezogen auf die Altersdatierung.130Gruppe 1 und 2.130Gruppe 4.132Gruppe 5.133
C.3 D D.1 D.2 D.3 D.4 D.4.1 D.4.2 D.4.3 D.4.3 D.4.4 D.4.5	Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen.121ANHANG D.125Stabile Isotope125FCKWs127Tritium.129detaillierte Auswertung aller Proben bezogen auf die Altersdatierung.130Gruppe 1 und 2130Gruppe 4132Gruppe 5133Gruppe 6133

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 2.1: Heterogenität des Luxemburger Sandsteins (SPECK, 2000)
Abbildung 2.2: Klimadiagramm erstellt aus der Meteostation Findel für die Klimaperiode 1971-2000
Abbildung 2.3: räumliche Verteilung der Standorte im Untersuchungsgebietes
Abbildung 3.1: FCKW Probenahme unter luftdichten Bedingungen (USGS, 2009)
Abbildung 3.2: Vereinfachte Darstellung der hierarchischen Clusteranalyse
Abbildung 3.3: Vereinfachte Graphik über die vertikalen und horizontalen Fließstrecken. 25
Abbildung 3.4: Gewichtete Monatsmittelwerte der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag für die Station Trier über den Zeitraum 1961–2004 (ermittelt vom CRTE, 2009)
Abbildung 3.5: Zusammenfassendes Diagramm von verschiedenen natürlichen hydrometeorologischen Prozessen die die Zusammensetzung der H-O Isotopie im Grundwasser beeinflussen können (SAHRA)
Abbildung 3.6: Schema der Isotopenfraktionierung im meteorologischen Zyklus (SPECK, 2000)
Abbildung 3.7: Zeitlicher Verlauf der FCKWs und des SF ₆ (Daten von der USGS, 2010) 31
Abbildung 3.8: Piston-Flow Modell und korrespondierende Transferfunktion
Abbildung 3.9: Exponential Modell und korrespondierende Transferfunktion
Abbildung 4.1: Piperdiagramm der Bohrungen (Konzentration in meq/l)
Abbildung 4.2: Homogenität gezeigt an den HCO ₃ ⁻ Daten (Konzentrationen in mg/l) 41
Abbildung 4.3: Graphische Veranschaulichung der Korrelation zwischen Chlor und Natrium und der Ausbildung von zwei Gruppen
Abbildung 4.4: Gruppierung verdeutlicht an den Magnesiumkonzentrationen [µg/l]
Abbildung 4.5: Mg/Ca Verhältnis
Abbildung 4.6: Zeigt die Streuung der einzelnen Parameter (logarithmische Konzentration in µg/l)
Abbildung 4.7: Verteilung der Proben im eindimensionalem Raum (HK 1) mit den Mittelwerten der End-Members

Abbildung 4.8: Dendrogramm der Parameter (Methode: arithmetischer Mittelwert)58
Abbildung 4.9: Klassifizierung der Bohrungen (Methode: arithmetischer Mittelwert)61
Abbildung 4.10: Graphische Darstellung der Lage der Quellen in Bech bezogen auf die standortspezifischen Referenzwässer anhand der Lithium- und Borkonzentration [µg/l]
Abbildung 4.11: Lage der Quelle in Consdorf bezogen auf die standortspezifischen Referenzwässer anhand der Lithium- und Borkonzentration [µg/l]65
Abbildung 4.12: Unterschiedliche Reaktionen während den Pumpversuchen (P: Bohrung in der gepumpt wurde; +: Absenkung beobachtet; 0: keine Reaktion; /: nicht realisierte Bohrung während des Pumpversuches; (SPECK, 2000)
Abbildung 4.13: Plot der Borkonzentration und Lithiumkonzentration der Referenzgrundwässer in Medernach und der Quelle SCC-710-09
Abbildung 5.1: Zeigt das Isotopenverhältnis aller Proben (die Bohrungen sind bezüglich der Verfilterungsschicht klassifiziert)

TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 2.1:	Literaturwerte der Hauptparameter im Grundwasser des Luxemburger
Tabelle 2.2:	Auflistung und Beschreibung der Bohrungen ("forage"); li_1 = Elvinger Mergel, li_2 = Luxemburger Sandstein
Tabelle 2.3:	Auflistung der beprobten Quellen14
Tabelle 4.1:	Vorortparameter aller beprobten Quellen und Bohrungen (1= Probenahme ohne Durchspülung der Bohrung; 2= Einfluss vom Pumpversuch in der Bohrung "nouv. F. Cons.", Beprobung ohne Pumpe, manuelle Entnahme und geringe Wartezeit, 3= manuelle Entnahme)
Tabelle 4.2	Auflistung der Hauptionen und der zugehörigen Ionenbilanz aller Proben (Konzentration in mg/l); Unterstrichen= Parameter unter der NWG, <i>Kursiv</i> = > 30 % der Proben innerhalb der sd, fett= ausgewählte Parameter für Mischungsberechnung, Grau= ausgewählte Parameter mittels hydrochemischem Wissen
Tabelle 4.3:	Zeigt die gemessen Nebenelemente (Konzentration in μ g/l); Unterstrichen= Parameter unter der NWG, <i>Kursiv</i> = > 30 % der Proben innerhalb der sd, fett= ausgewählte Parameter für Mischungsberechnung, Grau= ausgewählte Parameter mittels hydrochemischem Wissen
Tabelle 4.4	: Listet für jede Probe die Spurenstoffe auf (Konzentration in $\mu g/l$); Unterstrichen= Parameter unter der NWG, <i>Kursiv</i> = > 30 % der Proben innerhalb der sd, fett= ausgewählte Parameter für Mischungsberechnung, Grau= ausgewählte Parameter mittels hydrochemischem Wissen
Tabelle 4.5:	Fortsetzung der Spurenstoffe (Konzentration in $\mu g/l$); Unterstrichen= Parameter unter der NWG, <i>Kursiv</i> = > 30 % der Proben innerhalb der sd, fett= ausgewählte Parameter für Mischungsberechnung, Grau= ausgewählte Parameter mittels hydrochemischem Wissen. 51
Tabelle 4.6:	Messungenauigkeit der Parameter in µg/l 54
Tabelle 4.7:	Ladungen der Hauptkomponentenanalyse und die erklärende Varianz für die ersten drei Hauptkomponenten (HK) mit der Varimax normal Rotation 55
Tabelle	4.8: Mischungsanteile [%] der Quellen, ermittelt mit Referenzgrundwässermittelwerten aus der PCA

Tabelle 4.9: Berechnete Mischungsanteile aller beprobten Quellen mit den aus der HCA
ausgewählten Parametern
Tabelle 4.10: Berechnete Mischungsanteile der Quellen in Bech [%]63
Tabelle 4.11: Ermittelte Mischungsanteile [%] der Quelle SCC-114-08 in Consdorf65
Tabelle 4.12: Mischungsanteile der Quelle SCC-710-09 in Medernach
Tabelle 4.13: Auswahlkriterien und ihr Einfluss auf die einzelnen Parameter. 68
Tabelle 4.14: Fasst die ermittelten standortspezifischen Messfehler zusammen. 70
Tabelle 5.1: Zeigt das endgültige Modell und die entsprechende mittlere Verweilzeit aller
Proben

- VIII -

ANHANGSVERZEICHNIS

Verzeichnis der Abbildungen im Anhang

Abbildung	A.1: Geologische Karte des Großherzogtums Luxemburgs (SPECK, 2000) 90
Abbildung	B.1: Lage der Bohrungen FCC-112-37, FCC-112-40 und den Quellen SCC-112- 01, SCC-112-02 in der Gemeinde Bech
Abbildung	B.2: Lithologische Darstellung und technischer Aufbau der Bohrung FCC-112- 37
Abbildung	B.3: Lithologische Darstellung und technischer Aufbau der Bohrung FCC-112- 40
Abbildung	B.4: Lage der Bohrungen FR-208-131/ FR-208-133/ FR-208-134 in Consdorf sowie der Quelle SCC-114-08
Abbildung	B.5: Lithologische Darstellung der Bohrung FR-208-131
Abbildung	B.6: Technischer Aufbau der Bohrung FR-208-131
Abbildung	B.7: Lithologische Darstellung der Bohrung FR-208-133
Abbildung	B.8: Technischer Aufbau der Bohrung FR-208-133
Abbildung	B.9: Lithologische Darstellung der Bohrung FR-208-134
Abbildung	B.10: Technischer Aufbau der Bohrung FR-208-134 100
Abbildung	B.11: Lage der Bohrung FCV6 und der Quelle SCC-504-12 nahe Fischbach. 101
Abbildung	B.12: Lithologische Darstellung der Bohrung FCV6 102
Abbildung	B.13: Technischer Aufbau der Bohrung FCV6 103
Abbildung	B.14: Lage der zwei Bohrungen und der Quelle SCS-210-27 in Leesbach 104
Abbildung	B.15: Lithologische Darstellung der Bohrung FCV1
Abbildung	B.16: Technischer Aufbau der Bohrung FCV1
Abbildung	B.17: Lage der Bohrungen in Medernach und der Quelle SCC-710-09 107
Abbildung	B.18: Lithologische Darstellung und technischer Aufbau der Bohrung FCC-710- 01, FCC-710-02, FCC-710-06.108
Abbildung	B.19: Lage der Quellen SCS-210-28 und SCS-210-30 in Simmerschmelz 109
Abbildung	B.20: Lage der Bohrung FRE-407-42 in Steinsel 110

Abbildung	B.21: Lithologische Darstellung der Bohrung FRE-407-42.	111
Abbildung	B.22: Bohrungsprofil der Bohrung FRE-407-42	112
Abbildung	C.1: Stiffdiagramm aller Bohrungen (Konzentration in meq/l).	113
Abbildung	C.2: Schöllerdiagramm der Bohrungsdaten aus der ersten Messkampagne	114
Abbildung	C.3: Schöllerdiagramm erstellt mit den beprobten Quellen	115
Abbildung	C.4: Auszug aus der Graphik der Hauptkomponentenpunktwerte der ersten z	zwei
	Komponenten (nicht geplottet sind die Mergel vertretenden Bohrunger	n in
	Medernach).	116
Abbildung	D.1: Binäre Mischungsmodelle der Proben	128

Verzeichnis der Tabellen im Anhang

Tabelle C.1: Punkwerte der ersten drei Komponenten aus der PCA
Tabelle C.2: Tabelle der Mittelwerte und sd der EM und Quellen zur Ermittlung der
Mischungsanteile mittels sieben selektionierten Parametern; aus den drei
resultierenden Gruppe der HCA
Tabelle C.3: Zeigt die Standardabweichung der zur Mischungsberechnung ausgewählten
sechs Parameter in Bech
Tabelle C.4: Mittelwerte der zur Mischungsberechnung ausgewählten sechs Parameter in
Bech
Tabelle C.5: Standardabweichung der Quelle in Bech ermittelt über die beiden
Messkampagnen120
Tabelle C.6: Gibt die gemittelten Werte der selektionierten Parameter in Consdorf wieder.
Tabelle C.7: Fasst die Standardabweichung von jedem Parameter zusammen in Medernach.
Tabelle C.8: Stellt die Mittelwert der EM und der Quelle in Medernach dar
Tabelle D.1: δ^{18} O und δ^{2} H [‰ V-SMOW2] aller Proben
Tabelle D.2: Zusammenstellung der Laboranalyseresultate und der lokalen Bedingungen der
Proben (?= untypischer Wert)

Tabelle D.3: Ermittelte Mittlere Verweilzeit entsprechend f
CabelleD.4:GemesseneTritiumdatenfürjedeProbemitderjeweiligenStandardabweichung und Gruppierung.129
Tabelle D.5: Berechnete mittlere Verweilzeit f f ür jede Klasse und jedes Modell mit den Tritiumdaten. 130
CabelleD.6:MessfehlerberechnungmittelsderrepräsentaivenReferenzgrundwässermittelwerte(Lithiumkonzentrationen in μg/l)und denstandortspezifischenReferenzmittelwerten(Lithiumkonzentrationen in μg/l)
Cabelle D.7: Zur Messfehlerberechnung zwischen den, mit den regional repräsentativen Referenzgrundwässermittelwerten ermittelten Mischungsanteile [%] und den mit standortspezifischen Referenzmittelwerten ermittelten Mischungsanteilen [%]. 134
Tabelle D.8: gemessene Radonaktivität sowie der jeweilige Messfehler aller Proben [Bq/].

ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

¹⁶ O	[-]	Sauerstoffisotop
¹⁸ O	[-]	Sauerstoffisotop
$^{1}\mathrm{H}$	[-]	Wasserstoffisotop
²⁰⁶ Pb	[-]	Bleiisotop
²²² Rn	[Bq/l]	Radonisotop
²²⁶ Ra	[-]	Radiumisotop
²³⁸ U	[-]	Uranisotop
^{2}H	[-]	Wasserstoffisotop
³ H	[TU]	Tritium
Ag	[-]	Gold
Al	[-]	Aluminium
A _{Probe}	[‰]	Isotopenverhältnis des Isotops in der Probe
As	[-]	Arsen
A _{standard}	[‰]	Isotopenverhältnis des Isotops im Standard
В	[-]	Bor
Ba	[-]	Barium
Be	[-]	Berillium
Bi	[-]	Wismuth
Br	[-]	Bromid
Ca	[-]	Calcium
CaCO ₃	[-]	Kalziumcarbonat
Cd	[-]	Cadmium
CFC-11	[-]	Trichlorfluormethan: CFCl ₃
CFC-113		Trichlor-Trifluorethan:CClF2-CCl2F
CFC-12	[-]	Dichlordifluormethan: CF2Cl2
Cl	[-]	Chlorid
Co	[-]	Cobalt
Cr	[-]	Chrom
Cs	[-]	Cäsium
Cu	[-]	Kupfer
EM	[-]	End-Member
EMMA	[-]	End-Member Mischungsanalyse
F	[-]	Fluorid

FCKW	[pmol/l]	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
Fe	[-]	Eisen
FeS ₂	[-]	Pyrit
g(t')	[-]	Verweilzeitverteilung (residence time)
GWN	[-]	Grundwasserneubildung
GWS	[-]	Grundwasserspiegel
HCA	[-]	Hierarchische Clusteranalyse
HCO ₃	[-]	Hydrogencarbonat
HK	[-]	Hauptkomponente
In	[-]	Indium
Κ	[-]	Kalium
K _{li1} =	[mg/l]	Konzentration des Parameters im li1
K _{li2} =	[mg/l]	Konzentration des Parameters im li_2
K _{Quelle} =	[mg/l]	Konzentration des Parameters in der Quelle
LF	[µS/cm]	elektrische Leitfähigkeit
Li	[-]	Lithium
li ₁	[-]	Elvinger Mergel
li_2	[-]	Luxemburger Sandstein
li ₃	[-]	Strassener Mergel
Mg	[-]	Magnesium
Mn	[-]	Mangan
Мо	[-]	Molybdän
Na	[-]	Natrium
Nb	[-]	Niobium
Ni	[-]	Nickel
NO ₃	[-]	Nitrat
NWG	[-]	Nachweisgrenze
Pb	[-]	Blei
PCA	[-]	Hauptkomponentenanalyse
pН	[-]	pH- Wert
Rb	[-]	Rubidium
Sb	[-]	Antimon
sd	[-]	Standardabweichung
Se	[-]	Selen

SF_6	[-]	Schwefelhexafluorid
Si	[-]	Silicium
SiO ₂	[-]	Quarzsand
SO4	[-]	Sulfat
Sr	[-]	Srontium
t	[t]	Zeitpunkt des Tracereintrags
t_{l_2}	[t]	Halbwertszeit
Ti	[-]	Titan
Tl	[-]	Thallium
tm	[J.]	mittlere Verweilzeit
U	[-]	Uran
V	[-]	Vanadium
X _{li1}	[%1]	Prozentanteil von li_1 in der Quelle
X _{li2}	[%]	Prozentanteil von <i>li</i> ² in der Quelle
Zn	[-]	Zink
δ	[-]	DIRAC'sche Deltafunktion
$\delta^{18}\!O$	[‰]	Abweichung des Isotopenverhältnisses ¹⁸ O/ ¹⁶ O vom Standard
$\delta^2 H$	[‰]	Abweichung des Isotopenverhältnisses ² H/ ¹ H vom Standard
η	[-]	Aufteilungsparameter
λ	[-]	Zerfallskonstante

I. VORWORT

Während des Erstellens meiner Arbeit hatte ich vielseitige Unterstützung von Personen denen ich an dieser Stelle herzlich Danken möchte:

Herrn Dr. Ch. Külls, der an der Universität Freiburg meine Betreuung übernahm.

Herrn J. Farlin, Diplom Hydrologe, für seine zeitaufwendige Betreuung und Geduld während meines sechs monatigen Praktikums am Centre de Recherche Henri Tudor in Esch sur Alzette/Luxemburg.

Herrn Dr. D. Pittois, Diplom Chemiker, Ph. D. in der Elektrochemie, mit dem ich die vielseitige Facette einer Beprobungskampagne erleben durfte. Für die Durchführung der chemischen Analysen, Besprechungen der chemischen Daten und die Dokumentation über die Messgeräte.

Frau B. Herbstritt, Diplom Hydrologin, für die Hilfe bei der Isotopenmessung.

Herrn Pablo Dávila für die ausführliche Auswertung der FCKW Werte mittels seinem entwickeltem Modell.

Herrn Dr. A. Kies, für die Einweisung in die Radonthematik und seine professionelle Erfahrung bei der Auswertung der Radondaten.

Und Danke an meine Eltern, Freunde (Hydrologen oder nicht) und Luc die mich während den sechs Monaten unterstützten und für all die Momente die sich nicht auf die Masterarbeit bezogen.

II. ZUSAMMENFASSUNG

Die Herkunft des Grundwassers spielt für die Trinkwasserqualität eine wichtige Rolle. Es ist nicht nur ausschlaggebend wo das Grundwasser neugebildet wird sondern auch welche Schichten durchflossen werden. In dieser Arbeit wurden geologischen im hydrogeochemischen Teil, die Mischungsanteile in verschiedenen Quellen im Ausbreitungsgebiet des Luxemburger Sandsteins ermittelt und eine regional repräsentative Mischungsgleichung aufgestellt.

Das Untersuchungsgebiet dieser Studie beinhaltet den anstehenden Luxemburger Sandsteinaquifer (li_2) und den geologisch tiefer liegenden Elvinger Mergelaquifer (li_1) . In beiden Aquiferen wurden jeweils fünf Bohrungen und acht Quellen beprobt und auf 40 Parameter analysiert. Mittels statistischen Verfahren wie der Hauptkomponentenanalyse und der hierarchischen Clusteranalyse wurde der Parameterdatensatz reduziert und Mischungsanteile verschiedenen in Quellen berechnet. Beim Vergleich der aussagekräftigeren standortspezifischen Mischungsanteile und der statistischen Mischungsanteile spiegelte der Referenzparameter Lithium aus der hierarchischen Clusteranalyse die wahrscheinlichsten Mischungsanteile wieder. Die End-Member Mischungsanalyse mit Lithiumreferenzmittelwerten besagt, dass die beprobten Quellen aus über 80 % vom Luxemburger Sandstein gespeist werden. So konnte das Hauptziel der Arbeit, eine allgemein gültige End-Member Mischungsgleichung zur Ermittlung der Grundwassermischungsanteile in den im Ausbreitungsgebiet des Luxemburger Sandsteins liegenden Quellen, mit einem regional repräsentativen Referenzparameter Lithium zu erstellen, erreicht werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden zwei Gruppen von mittleren Grundwässerverweilzeiten anhand der Altersdatierung mit den FCKWs und Tritium ermittelt: Grundwässeralter von unter 20 Jahren und Grundwässeralter von über 50 Jahren. Bohrungen die dem *Luxemburger Sandstein* zuzuordnen sind, haben fast alle jüngeres Grundwasser (unter 20 Jahren) als die Grundwässer im *Elvinger Mergel*. Da alle Quellen aus fast reinem *Luxemburger Sandsteingrundwasser* gespeist werden, weisen sie ebenfalls mittlere Verweilzeiten von unter 20 Jahren auf.

III. SUMMARY

The origin of groundwater is of primordial importance if we want to maintain a high quality of our drinking water. It is not only essential to be aware of the original place of groundwater recharge but also of the particular geological layers that the water flows through. The aim of the hydrothermal geochemical part of this paper is to identify the mixture proportions in different sources in the propagation of the Luxembourg sandstone and to establish a regional representative mix equation.

The study includes the aquifer of Luxembourg sandstone and the geologically underlying aquifer of Elvinger marl. In both aquifers, each with five boreholes as well as altogether eight springs, were sampled and analyzed on 40 parameters. Using statistical techniques such as the principal component analysis and the hierarchical cluster analysis, the parameter dataset was reduced and mixing units in different springs were calculated. A comparison between the more significant site-specific mixing ratios and statistical mixingratios revealed that the reference parameter lithium from the hierarchical cluster analysis reflected the most probably mix shares. The End Member mixing analysis with average lithium references shows that the sampled springs are fed to over 80% by Luxembourg sandstone. Thus we managed to achieve the main aim of this paper, which consists in the determination of a generally applicable End Member mixing equation in order to establish the groundwater mixing ratios in the springs of the propagation of the Luxembourg sandstone with a regionally representative reference parameter, lithium.

The second part of the paper deals with the identification of two groups of groundwater mean residence time. This can be achieved thanks to the analysis of the existing CFC's and tritium: groundwater under 20 years of age and groundwater aged over 50 years. Boreholes in the Luxembourg sandstone showed that almost all groundwater was under 20 years of age and thus younger than the groundwater in the Elvinger Marl. Since nearly all springs are fed by Luxembourg sandstone groundwater, they also show an average residence time of less than 20 years.

IV. RESUME

L'origine des eaux souterraines joue un rôle important dans la qualité de l'eau potable. Non seulement le lieu de la réalimentation de la nappe phréatique est capital, et également la quantité traversées de différent bancs géologiques est essentielle. Dans la partie hydro chimique de ce travail, on a déterminé les proportions de mélange dans différentes sources dans la propagation du grès de Luxembourg et ensuite on a établi une équation de mélange régionalement représentative.

La zone d'étude comprend l'aquifère du grès de Luxembourg et celui du marnes d'Elvange, qui est situé en dessous. Dans chacun des deux aquifères, cinq forages et en tout huit sources ont été échantillonnés et analysés en fonction de 40 paramètres prédéterminés.

À l'aide de techniques statistiques telles que l'analyse en composantes principales et regroupement hiérarchique, le nombre des paramètres a pu être réduit et les proportions du mélange des différentes sources ont été calculées. Lors de la comparaison des proportions du mélange spécifiques à l'endroit de mesure, beaucoup plus significatives, et des proportions du mélange statistiques, le paramètre de référence dégagé de l'analyse hiérarchique de cluster a été le lithium qui reflète le mélange le plus probable. L'analyse des eaux de référence du mélange avec des moyennes de référence de lithium explique que les sources échantillonnées sont alimentées à plus de 80 % par le grès du Luxembourg. Ainsi, l'objectif principal du travail a pu être atteint, celui-ci étant d'établir une équation de mélange des eaux de référence généralement valable pour déterminer les proportions de mélange des eaux souterraines dans les sources jaillies au grès de Luxembourg à l'aide d'un paramètre de référence régionalement représentatif, le lithium.

Dans la deuxième partie du travail, deux groupes d'eaux souterraines moyennes réparties en fonction de leur temps de séjour ont été établis à l'aide de la méthode de détermination de l'âge qui analyse les CFC et le tritium : eaux souterraines de moins de 20 ans et eaux souterraines de plus de 50 ans. Les forages ont montré que dans le grès de Luxembourg, les eaux souterraines sont presque toutes plus jeunes (moins de 20) que les eaux souterraines dans la Marne d'Elvange. Comme la plupart des sources sont alimentées par les eaux souterraines du grès de Luxembourg, elles affichent des durées de séjours moyens de moins de 20 ans.

1 EINLEITUNG

Die vorliegende Masterarbeit wurde im Rahmen des Projektes "Piezometer" im "Centre de Ressources des Technologies pour l'Environnement¹" angefertigt. Das Projekt wurde im Auftrag der "Administration de la Gestion de l'Eau²" hinsichtlich der Trinkwasserqualität durchgeführt. Die Herkunft des Grundwassers und deren Verweilzeit spielt für die Trinkwasserqualität eine wichtige Rolle. Deshalb erfasst das Untersuchungsgebiet den wichtigsten Trinkwasserspeicher Luxemburgs, den *Luxemburger Sandstein* und den geologisch tiefer liegenden *Elvinger Mergel*. Das Untersuchungsgebiet begrenzte sich auf das Gebiet, wo der *Luxemburger Sandstein* ansteht.

Zum einen wurde der Fokus auf die hydrogeologische Herkunft des Grundwassers im *Luxemburger Sandstein* und zum anderen auf das Alter gelegt.

Die Herkunft des, aus dem Ausbreitungsgebiet des *Luxemburger Sandstein* stammenden, Grundwassers im Untersuchungsgebiet wurde mit einer Mischungsanteilberechnung über hydrogeochemische Parameter ermittelt. In dieser Arbeit bezieht sich die Herkunft auf die geologische Tiefe, nicht auf die Grundwasserneubildungsstellen im Einzugsgebiet.

Im Untersuchungsgebiet wurden fünf Bohrungen die dem *Elvinger Mergel* und ebenfalls fünf die dem *Luxemburger Sandstein* zuzuordnen sind, beprobt. Zusätzlich wurden Bohrungen in Leesbach bei denen eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war, beprobt. Die Mischungsanalyse wurde an acht Quellen, verteilt im Untersuchungsgebiet durchgeführt.

Über die Altersdatierung wurden die mittleren Verweilzeiten der Entnahmestellen mit Tracern wie Tritium und FCKW bestimmt. Die stabilen Isotope und Radon wurden zur Auswertung des Grundwasseralters herangezogen. Lumped Parameter Modelle gaben Aufschluss über mögliches Fließverhalten im Aquifer.

Der Grundwasserleiter zur Trinkwassergewinnung zählt zu den Sedimentgesteinen und ist klastischen Ursprungs. Der *Luxemburger Sandstein*, der aufgrund seiner mineralischen Zusammensetzung zu den Kalksandsteinen gehört, kann bis zu 50 % aus dem Bindemittel (Kalk) und aus der sandigen Matrix bestehen. Demgegenüber setzt sich der Mergel zur

¹ Centre de Recherche Public Henri Tudor - Departement: Centre de Ressources des Technologies pour l' Environnement (CRTE)

² Ministère de l'Intérieur et de l'Aménagement du territoire- Administration de la Gestion de l'Eau

Hälfte aus Kalk und Ton zusammen. Wasserführend sind die im *Elvinger Mergel* eingelagerten Kalkbänken.

1.1 Stand der Forschung

Bereits im Jahre 1937 begann (LUCIUS, 1943) die Geologie Luxemburgs in einer fühf bandigen Reihe zu beschreiben. In seiner Arbeit beschrieb er den Luxemburger Sandstein aus hydrogeologischer und geologischer Sicht. Die erste Zusammenfassung über die Einführung in die Geologie Luxemburgs schrieb (MULLER, 1980). Detaillierter beschrieb (BERNERS, 1985), neben (LUCIUS, 1943) die Geologie und die Faziesverteilung im Nordosten des Pariser Beckens. Das Wissen über das Grundwasser im *Luxemburger Sandstein* vertiefte erstmals (GRONEMEIER, 1976) mit den folgenden Schwerpunkten: Beschreibung des Luxemburger Sandsteinaquifers, Grundwasserfliessvorgänge, physikalische Eigenschaften und chemische Beschaffenheit des Grundwassers. Zusätzlich zur Bestimmung von hydrologischen Größen wie der Grundwasserneubildung, der Porosität und der Infiltrationsrate bestimmte er auch die örtliche und zeitliche Konzentrationsänderung im Chemismus des Grundwassers im Luxemburger Sandstein.

Eine Neukartierung der Keuper- und Lias-Schichten in einem 30 km² grossen Gebiet nördlich der Stadt Luxemburg fand im Rahmen der Diplomarbeit von (MIES, 1982) statt. Unter den neukartierten Schichten befanden sich der Haupttrinkwasserspeicher, der *Luxemburger Sandstein* und der von unten abdichtende Mergelaquiclude. Mit der hydrochemischen Beschreibung der Grundwässer auf dem Plateau Kengert in Medernach und der Bestimmung der Infiltrationszeit befasste sich (SPECK, 2000) in ihrer Diplomarbeit.

All diese Arbeiten (GRONEMEIER, 1976; MIES, 1982; SPECK, 2000) bezogen sich auf die räumlich hydrochemischen Anderungen im Luxemburger Sandstein, verursacht durch anthropogene Einflüsse um die Güte des Trinkwassers zu beschreiben. Übereinstimmend teilte man das Grundwasser, stammend aus dem Luxemburger Sandstein dem Ca-HCO₃-Typ zu. Eine ausführliche hydrochemische Charakterisierung des Luxemburger Grundwassers mit der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung als Funktion der Lithologie der Aquifere und des anthropogenen Einflusses wurde von (BENBRAHIM, 2004) durchgeführt. (BENBRAHIM, 2004) beschrieb in ihrer Arbeit für jede Einheit mineralische hydrogeologische die und geochemische Zusammensetzung, die Flächennutzung und die Wasserchemie. (MIES, 1982) führte in ihrem Untersuchungsgebiet hydrochemische Untersuchungen durch und ermittelte wie (GRONEMEIER, 1976) das Kernstück der hydrogeologischen Betrachtung, die Grundwasserneubildung. Zusätzlich erstellte (MIES, 1982) einen Grundwasserhaushalt bezogen auf ihr Studiengebiet.

Die beiden Faktorenanalysen gehören zu den am häufigsten in der Hydrogeologie genutzten multivariaten Statistikanalysen (CHRISTOPHERSEN, 2002; GÜLER, 2002). Bereits 1990 charakterisierte (RAZACK, 1990) hydrochemisch die Grundwassermischung in sedimentischen und metamorphen Einzugsgebieten und kombinierte dies mit dem Piperprinzip und der Faktorenanalyse. Die Einsetzbarkeit unterschiedlicher Entscheidungsmodelle wie der hierarchischen Clusteranalyse, und der Hauptkomponentenanalyse wurde ebenfalls in Israel von (LITAOR, 2010) getestet. Die Beanspruchbarkeit der der hierarchischen Clusteranalyse und der Faktorenanalyse zeigte die Studie von (YIDANA, 2010) in Ghana. Grundwässer des tief liegenden Aquifers im Süden Gabes, im südosten Tunesiens wurden von (KETATA, 2010) qualitativ ausgewertet. Anhand von Punkwerten aus der multivariaten statistischen Analyse interpretierte (JANG, 2010) in Quellen in Taiwan die Beziehung zwischen dem hydrochemischen Eigenschaften und der geologischer Herkunft. Die letzte vorgestellte Studie kommt dem Forschungsziel dieser Arbeit am nächsten. Ersichtlich ist, dass es bei diesen Forschungsfragen und deren Ansätzen um rezente Studien handelt. Die Hauptkomponentenanalyse und die Clusteranalyse wurde bereits in einem Sandsteinaquifer in Canada von (CLOUTIER, 2006) angewendet. (MIES, 1982) wendete die Hauptkomponentenanalyse und die hierarchische Clusteranalyse im R und Q Modus bereits im Luxemburger Sandstein an. Um zum einen die Parameter in Gruppen zusammenzufassen und zum anderen eine Gruppierung der Proben nach ihrer Grundwasserzusammensetzung zu erkennen.

(SPECK, 2000) schätzte die Infiltrationsdauer mit stabilen Isotopen, der Natriumkonzentration und der Temperaturschwankung. Zur Bestimmung der Infiltrationsdauer wendete sie unterschiedliche Methoden an und ermittelte einen Durchschnitt von 5-6 Monaten.

1.2 Forschungsbedarf

Hinsichtlich der Hydrochemie befassten sich die meisten Studien in Luxemburg mit dem wichtigsten Trinkwasserspeicher Luxemburgs, dem Luxemburger Sandstein. Nicht nur die Hydrochemie des Grundwassers sollte näher erforscht werden sondern auch die unterschiedlichen hydrogeologischen Herkünfte (lithologischen Schichten) des Grundwassers die die Hydrogeochemie beeinflussen könnten. Welche Aquifere das austretende Grundwasser im Ausbreitungsgebiet des Luxemburger Sandsteins durchfließt, wurde noch nicht erforscht. Bei der Erforschung der Herkunft sollte der Einfluss der unterirdischen Fliessrichtungen untersucht werden. Wenn eine Beeinflussung vom unterirdischen Fliessfeld besteht, könnte man versuchen diese den umgrenzenden Gesteinsformationen zuzuordnen. Bis zum jetzigen Zeitpunkt (2010) wurden die hydrogeochemischen Einheiten im Großherzogtum Luxemburg getrennt voneinander betrachtet. Eine simultane Betrachtung von mehreren hydrogeologischen Schichten kann Aufschluss über die unterirdischen Fliesswege geben sowie auf die Verbindung der hydrogeologischen Einheiten miteinander. Die Erhebung des Grundwasseralters in Luxemburg mittels FCKW und Tritium ist eine neu angewendete Methode.

1.3 Zielsetzung

Das Ziel der Arbeit ist es einen Aspekt des Forschungsbedarfes in der Hydrogeochemie zu behandeln sowie das Grundwasseralter des *Luxemburger Sandsteins* und des *Elvinger Mergels* zu bestimmen. Der hydrogeochemische Teil dieser Arbeit besteht darin den Grundwasseranteil des geologisch tiefer liegenden Aquifers, des *Elvinger Mergels*, mittels eines regional repräsentativen Referenzparameters in Quellen die im *Luxemburger Sandstein* entspringen zu bestimmen. Das Ziel bei der Altersdatierung ist jeweils die mittleren Verweilzeiten der Beprobungen im *Luxemburger Sandstein* und im *Elvinger Mergel* mit FCKWs und Tritium zu bestimmen sowie jeweils ein mögliches Fließverhalten mittels lumped Parametermodellen zu ermitteln. Zur qualitativen Aussage wurden außerdem die stabilen Isotope und Radon gemessen und ausgewertet.

Die Methodik und die Beschreibung meiner Forschungshypothesen sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

1.3.1 Forschungshypothesen

Man geht davon aus, dass die Quellen die im Ausbreitungsgebiet des *Luxemburger Sandsteins* liegen, Grundwasseranteile eines geologisch tiefer liegenden Aquifers (Kalkbänke im *Elvinger Mergel*) enthalten. Um diese Anteile einem Aquifer zuordnen zu können wird vermutet, dass diese unterschiedlichen Grundwässer über eine unterschiedliche geochemische Signatur (geochemischer Fingerabdruck) verfügen und eine unterschiedliche Alterscharakteristik aufweisen.

Für diese Forschungsfrage wurden einige Hypothesen aufgestellt:

- Man nimmt an, dass die Grundwasserleiter homogen sind.
- Das beprobte Grundwasser in den zwei Messkampagnen ein und dasselbe ist.
- Zur Bildung von End-Members die Bohrungen eindeutig einem der beiden Aquifere zuzuordnen sind.
- Die beiden Grundwaserleiter eine unterschiedliche hydrogeochemische Signatur aufweisen. Die anthropogen beeinflussten Parameterkonzentrationen im *Luxemburger Sandstein* höher sind.
- Die mittleren Verweilzeiten im *Elvinger Mergel* aufgrund seiner vertikal verlangsamten Fließzeit höher sind als im Grundwasser des *Luxemburger Sandsteins*.
- Dass die unterschiedlichen Verweilzeiten innerhalb eines Grundwasserleiters die spezifische geochemische Signatur beeinflussen. Das Mg/Ca Verhältnis wird von der mittleren Verweilzeit gesteuert weshalb man im *Elvinger Mergel* mineralisiertes Grundwasser vermutet.
- Radon in höheren Konzentrationen im *Elvinger Mergel* als im *Luxemburger Sandstein* vorkommt, da Urankonzentrationen (Mutterisotop von Radon) in silikatreichem Gestein vermutlich angereichert sind.

1.3.2 Methodik

Mit den anhand von zwei Beprobungskampagnen gewonnenen Daten werden multivariate Analysen wie die Hauptkomponentenanalyse und die Hierarchische Clusteranalyse durchgeführt, um mit vereinfachter und verkürzter Parameterwahl die unterschiedliche geochemische Signatur bestmöglich beschreiben zu können, ohne die Logik der Hydrochemie zu vernachlässigen. Mit den statistischen Datensätzen wie mit einer standortspezifischen Auswertung werden die Mischungsanteile von zwei Referenzgrundwässer (*Luxemburger Sandstein*, Kalkbänke im *Elvinger Mergel*) mit Hilfe der EMMA (End-Member Mischungsanalyse) in verschiedenen Quellen ermittelt. Mit hydrogeochemischem und thermodynamischem Wissen werden die Parameter auf die Parameter reduziert, die einen unbeeinflussten hydrogeochemischen Fingerabdruck hinterlassen. Mit einem allgemein repräsentativen Parameter wird eine generalisierte Mischungsgleichung aufgestellt, die die Mischungsanteile der End-Members (li_1 und li_2) berechnet.

Die mittlere Verweilzeit basiert auf dem Fliessverhalten des Grundwassers. Mit vier verschiedenen Tracer (FCKWs und Tritium) ermittelte man mittels lumped Parametermodellen das Fliessverhalten sowie die entsprechende mittlere Verweilzeit. Mit hydrogeologischer Interpretation der Modelle, hydraulischen Eigenschaften der Aquifere und durch den Vergleich der unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten ermittelte man für jede Entnahmestelle ein Fliessmodell sowie die entsprechende mittlere Verweilzeit.

2 GEBIETSBESCHREIBUNG

2.1 Geographischer und geologischer Überblick

Das Großherzogtum Luxemburg hat eine Fläche von 2586 km² und wird in zwei natürliche, sich in morphologischer, agrologischer und klimatischer Hinsicht deutlich unterschiedliche Hauptregionen eingeteilt (STRUFFERT, 1994):

- Das Ösling: nördliches Gebiet, geologisch bestehend aus metamorphen Gesteinen des Devons (Schiefer und Quarzite), wird zu den Ardennen hinzugezählt.
- Das Gutland: südliches Gebiet von Luxemburg, geformt von mesozoischen Gesteinen, genauer aus den Systemen Trias und Jura (Sandstein, Dolomite, Gipse, Mergel und Kalksteine). Hierzu gehört der Luxemburger Sandstein, der im Kapitel 2.1.1 genauer beschrieben wird.

2.1.1 Der Luxemburger Sandstein

Der oberflächennah liegende *Luxemburger Sandstein* (dunkelblau) ist in der Abbildung A.1 dargestellt. Er umfasst eine Fläche von 350 km² (ungefähr 1/8 der gesamten Landesfläche).

Der *Luxemburger Sandstein* (*li*₂) setzt sich petrographisch gesehen aus miteinander verkitteten Quarzsandkörnern zusammen. Die geologische Entstehungsgeschichte des *Luxemburger Sandsteins* trägt dazu bei, dass seine Hauptanteile aus zwei unterschiedlichen Ursprüngen kommen (KRIPPEL, 2005). Der klastisch aus dem Verwitterungsprozess älterer Gesteinsformationen stammende Quarzsand (SiO₂) wurde über Flüsse in den Ablagerungsraum transportiert (KRIPPEL, 2005). Die Verkittung erfolgte mit dem Bindemittel (Kalziumcarbonat; CaCO₃), das unter gesättigten Bedingungen aus dem Meer ausfiel (BERNERS, 1985; LUCIUS, 1943). Nicht verwittert weist der *Luxemburger Sandstein* eine gräuliche Färbung auf (GOURDOL, 2010; LUCIUS, 1943). Dies ist der Fall in permanent gesättigter Zone und unter Bedeckung von jüngeren Sedimenten (COLBACH, 2005). Die Verwitterung führt zu einer gelblichen Verfärbung durch die Oxidation des Minerals Pyrit (FeS₂) und die Auswaschung des Kalziumkarbonates (BENBRAHIM, 2004; COLBACH, 2005).

Der Luxemburger Sandstein ist sehr heterogen. Je nach Karbonatgehalt unterscheidet man zwei Sandsteinformen:

- Gelblicher brüchiger Sandstein, der reich an Silit ist und einen geringen Karbonatgehalt aufweist (10–20 % CaCO₃ und 90–80 % SiO₂).
- Rissiger kalkhaltiger Sandstein (30–60 % CaCO₃ und 70–40 % SiO₂).

Diese Heterogenität wird in Abbildung 2.1 verdeutlicht. Die Mächtigkeit des *Luxemburger Sandsteins* schwankt zwischen 40 und 80 m je nach Höhenlage und der damit verbundenen Abtragungsmenge.



Abbildung 2.1: Heterogenität des Luxemburger Sandsteins (SPECK, 2000).

2.2 Schichtenfolge

Das Studiengebiet befasst sich mit dem *Luxemburger Sandstein* und dem darunter liegenden *Elvinger Mergel* mit seinen eingelagerten Kalkbänken deren Entstehung im Hettangium vor rund 200 Mill. Jahren im unteren Lias (Jura) begann (MULLER, 1980).

Ausgelöst wurde die Sandsteinsedimentation durch eine erneute Transgression, die von einem Meeresanstieg begleitet wurde (BERNERS, 1985; KRIPPEL, 2005; MULLER, 1980). Durch die Aufweitung des Eifelgrabens und das Einsinken des Pariser Beckens, die beide auf die Eifel N-S Zone (Eifeldepression im Jura) zurückzuführen sind, konnte sich ein lang gezogener Meeresarm erstrecken und unterbrach die ton-kalkhaltige Mergelsedimentation. Der resultierende allgemeine Einfallwinkel der mesozoischen Schichten beläuft sich auf 2° bis 5° nach SSW (MULLER, 1980).

Der *Elvinger Mergel* mit seinen Kalkbänken (li_1) – auch *Lothringer Fazies* genannt – bildete den flachen Schelf. Seine Sedimentation spielte sich im flachem Meer ab (BERNERS, 1985; GOURDOL, 2010). Die Lithologie der Elvinger Formation setzt sich aus einem Wechsel von Kalkablagerungen und einem Gemisch aus Kalk und feinkörnigem Material (Ton und Schluff) zusammen. Darunter lagern die räthorischen Tone des oberen Keupers (GRONEMEIER, 1976; LUCIUS, 1943). Das Sedimentationsmaterial des *Luxemburger Sandsteins* (*li*₂) wurde fluvial an der Mündung des Eifelgrabens auf dem flachen Schilf abgelagert. Die Grabenaufweitung führte zu hydrodynamischen Bedingungen wie bei einem Delta (MULLER, 1980). Nach der Sedimentationsunterbrechung des *Luxemburger Sandsteins* bildete sich der *Strassener Mergel (li₃).* Er liegt als undurchlässige Schicht über dem *Luxemburger Sandstein* (COLBACH, 2005; MIES, 1982).

2.3 Hydrogeologischer Überblick

2.3.1 Klimatologie

In Luxemburg herrscht ein Übergangsklima zwischen gemäßigtem Kontinentalklima und abgeschwächtem ozeanischen Klima. Was sich durch eine relativ hohe Feuchtigkeit sowie durch gemäßigte Temperaturen auszeichnet (MIES, 1982). Hohe Niederschläge und Gewitter im Sommer sind die Folge der Kontinentalität und milde Winter die Folge des ozeanischen Einflusses. Die mittlere jährliche Niederschlagsmenge in Luxemburg/Stadt beläuft sich zwischen 750-850 mm/Jahr. Im Januar liegt die mittlere Temperatur bei 0°C und im Juli bei 16.9°C. Demzufolge liegt die mittlere jährliche Temperatur bei ca. 9°C. Die mittlere jährliche potentielle Evapotranspiration erreicht im Süden des Landes 540 mm, mit monatlich 11 mm im Januar und 91 mm im Juli (CRP-GABRIEL LIPPMANN, 2010).





Das Klimadiagramm in der Abbildung 2.2 zeigt den saisonalen Verlauf der mittleren monatlichen Temperatur und die mittlere monatliche Niederschlagsmenge der Klimaperiode 1971-2000, gemessen am Findel/Luxemburg. Die mittlere jährliche Niederschlagsmenge liegt dort bei 863 mm und die mittlere jährliche Temperatur bei 9 °C. Die Ortschaft Findel liegt am südlichen Rand des Untersuchungsgebietes. Aus der

Wasserbilanz ermittelte (BENBRAHIM, 2004) eine mittlere jährliche Grundwasserneubildung von 200 mm.

2.3.2 <u>Hydrogeologie</u>

Eine der wichtigsten Informationen in der Hydrogeologie die ist Grundwasserneubildung (GWN). Die GWN ist abhängig von der Infiltrationsrate des Bodens und der Durchlässigkeit des Gesteins. Man unterscheidet in porösem Gestein zwischen der Kluft- und Porendurchlässigkeit. Somit ist der Luxemburger Sandstein ein mittlere Leitfähigkeit Porenund Kluftaguifer. Die hydraulische der $5 \cdot 10^{-5}$ bei m/s. Sandsteinformation liegt doch Tracertest zeigten Fliessgeschwindigkeiten von 100 m/h in geklüfteten Zonen (COLBACH, 2005). Die Porosität im Sandstein ist abhängig vom Verwitterungsgrad und kann zwischen 5 % und 40 % variieren. Laut (GRONEMEIER, 1976) beträgt die nutzbare Porosität im unverwitterten Luxemburger Sandstein 5 %. Die effektive Nutzporosität wird durch die Kalkauswaschung bis auf 20–35 % gesteigert. Die Speicherung findet im Porenaquifer statt und die Fliessbewegungen werden von den Klüften gesteuert (GRONEMEIER, 1976).

Der *Elvinger Mergel* besitzt ebenfalls einen hohen Hohlraumanteil. Aufgrund seiner kleineren Poren handelt es sich hier um Totwasser (SPECK, 2000). Deshalb wird der *Elvinger Mergel* als undurchlässige Schicht (Aquiclude) definiert und ist kein Speichergestein im Sinne der Trinkwassergewinnung. Die Kalkbänke im *Elvinger Mergel* hingegen haben eine hohe nutzbare Porosität. In Folge dessen stellt die Grenze zwischen dem *Luxemburger Sandstein* (Aquifer) und dem *Elvinger Mergel* (Aquiclude) auf einer Länge von 220 km für die Trinkwassergewinnung eine wichtige Quelle dar (LUCIUS, 1943; MIES, 1982).

An Standorten wo der *Luxemburger Sandstein* von der geologisch undurchlässigen *Strassener Mergelschicht* überdeckt wird, besitzt der *Luxemburger Sandstein* Eigenschaften eines gespannten Aquifers.

In der Tabelle 2.1 sind Werte von Hauptionen aus vorherigen Studien zusammengefasst. Die Variabilität der Kationwerte als auch der Anionwerte der Autoren (GRONEMEIER, 1976; SPECK, 2000) gibt die saisonale Veränderung der Konzentrationen wieder. Die hohen Natriumchloridwerte in der Arbeit von (SPECK, 2000) erklären sich über das anthropogen genutzte Streusalz. Die dominierenden Ionen

sind Calcium (Ca²⁺) und Hydrogencarbonat (HCO₃⁻). Die Schwankung der Nitrat- und Sulfatkonzentration ist stark an die Agrarwirtschaft gebunden.

	v. Hoyer	Gronemeier	Mies	Speck	Finhoit
	(1971)	(1976)	(1982)	(2000)	Emileit
Parameter					
pН	7.4		7.5		
LF	445	270-390	452		[µS/cm]
Temperatur				8.7	[°C]
Elemente					
HCO ₃ -	281	37-110	232	178-388	[mg/l]
$\mathrm{SO_4}^{2+}$	34	10-19	54	25-148	[mg/l]
Cl		9-14	18	5-48	[mg/l]
Ca ²⁺		79	105	76-163	[mg/l]
Mg^{2+}	20	5-10	2	1-40	[mg/l]
Na^+	4	2	5	3-12	[mg/l]
K^+	1	1	1	1-7	[mg/l]
NO ₃ ⁻				1-132	[mg/l]

 Tabelle 2.1: Literaturwerte der Hauptparameter im Grundwasser des Luxemburger.

2.3.3 Beschreibung der Messstandorte

Im Untersuchungsgebiet wurden bezüglich der für diese Arbeit relevanten Informationen, insgesamt zwölf Bohrungen mit vollständigem Datensatz (z.B. Bohrungsprofile, Pumptiefe, Verfilterungsschicht) ausselektioniert. Die ausgewählten Bohrungen und Quellen befinden sich auf sieben Messstandorte. Die räumliche Verteilung der einzelnen Standorte zeigt Abbildung 2.3.



Abbildung 2.3: räumliche Verteilung der Standorte im Untersuchungsgebietes.

In der Tabelle 2.2 sind die beprobten Bohrungen aufgelistet. Der Nationalcode setzt sich zusammen aus dem Typ, der Standortidentifizierungsnummer und der lokalen Bohrungsanzahl. Alle Bohrungen ob, kommunal oder staatlich beginnen mit einem F ("forage") und die Quellenidentifizierung beginnt mit einem S ("source"). Hinsichtlich des Zieles dieser Arbeit beprobte man im *Elvinger Mergel*, im *Luxemburger Sandstein*. Vier Bohrungen waren dem li_1 und sechs Bohrungen den li_2 zuzuordnen. Die beiden Bohrungen in Leesbach konnten keinem Aquifer eindeutig zugeordnet werden. Die neu installierte Bohrung "nouv. f. Cons." in Consdorf wurde zum ersten bei der zweiten Messkampagne in Betrieb genommen. Bis zum jetzigen Zeitpunkt lagen noch keine detaillierten Informationen vor, deshalb ordnete man die Bohrung mittels der chemischen Daten der Bohrung FR-208-131 zu.

Die Pumptiefe gibt an, in welcher Tiefe das zuströmende Grundwasser entnommen wurde. In den Beobachtungsbohrungen bestimmte man die jeweilige Pumptiefe anhand der Verfilterungsstrecken. Die verfilterte Fläche ist durch Kies (durchlässiges Material) und einer Schraffierung im Innenrohr in den Bohrungsprofilgraphiken im Anhang B dargestellt. Die Bohrungsprofile stellen sich aus einer lithologischen Abfolge und des technischen Aufbaus zusammen.

Nationalcode	Standort	Tiefe [m]	Verfilterungs- schicht	Verfilterungs- intervall [m]	repräsentative lithologische Gruppe ³	Pumptiefe [m]
FCC-112-37	Bech-Hersberg	38.5	li ₁	26 - 29.5/36.5 - 38	li ₁	39
FCC-112-40	Bech-Hersberg	28.5	li ₂ -li ₁	14.5 - 23.5/26.5 - 28	li ₂	31
FR-208-131	Consdorf	20	li ₁	11.5 - 19.9	li_1	12
FR-208-133	Consdorf	15	li ₂	3.5 - 14.1	li ₂	11
FR-208-134	Consdorf	15	li ₂	2.0 - 14.9	li ₂	(manuell)
nouv. f. Cons.	Consdorf				li_1	
FCV6	Fischbach		li ₂	4.50 - 10.50	li ₂	7.80
FCV1	Leesbach		li ₂ -li ₁	10.0 - 16.0		12
FCV4	Leesbach		li ₂ -li ₁	8.0 - 16.50		12
FCC-710-01	Medernach	96	li ₁	61.0 - 96.0	li ₁	86
FCC-710-02	Medernach	102	li ₂ -li ₁	58.0 - 102.0	li ₂	86
FCC-710-06	Medernach	91	li ₂ -li ₁	45.0 - 91.0	li ₁	86
FRE-407-42	Steinsel	92	li ₂	60 - 67/74 - 92	li ₂	65

Tabelle 2.2: Auflistung und Beschreibung der Bohrungen ("forage"); $li_1 = Elvinger Mergel, li_2 = Luxemburger Sandstein.$

Die Bohrungen in Bech und Medernach eignen sich aufgrund ihrer Trinkwasserqualität und der ausreichenden Förderrate zur Trinkwassergewinnung. Hier sind im Gegensatz zu den anderen Standorten permanent eingebaute Pumpen installiert. In Consdorf, Fischbach sowie in Leesbach wurde das Grundwasser mit einer mobilen Saugpumpe und in Steinsel mit einer mobilen Tauchpumpe an die Oberfläche befördert.

Für die Mischungsanteilbestimmung wurden zusätzlich acht Quellen beprobt (Tabelle 2.3). Die Quellen SCC-114-08, SCS-210-27, SCS-210-28 und SCS-210-30 zählen zu den Trinkwasserentnahmestellen im Großherzogtum Luxemburg. Alle Quellen entspringen an der Basis des *li*₂. Die lokale Verteilung der Quellen und Quellgruppen wird geprägt von mehreren kleineren Syn- und Antiklinalen, die in Richtung NE–SW verlaufen (VERHAREN, 2005).

³, Die Bohrungen die nicht über die Verfilterungsschicht bereits einer lithologischen Gruppe zugewiesen wurden, wurden durch Pumpversuche im Kapitel 4.2.5 einer Gruppe zugewiesen.

Nationalcode	Name	Standort
SCC-112-01	Bech (Hersberg)	Bech-Hersberg
SCC-112-02	Hersberg	Bech-Hersberg
SCC-114-08	Millewues	Consdorf
SCC-504-12	Laangegronn	Fischbach
SCC-710-09	Schleifmillen	Medernach
SCS-210-27	Weiher	Leesbach
SCS-210-28	Simmerschmelz 1	Simmerschmelz
SCS-210-30	Simmerschmelz 3	Simmerschmelz

 Tabelle 2.3: Auflistung der beprobten Quellen.

3 THEORETISCHER HINTERGRUND UND METHODIK

3.1 Vorortmessungen

Vor der Probenentnahme wurden chemische und physikalische Parameter vor Ort gemessen. Erst als die folgenden Parameter stabil waren, wurden die Proben entnommen:

- elektrische Leitfähigkeit, geeicht bei 20°C (Modell: WTW Multi 340i; Sonde: TetraCon 325),
- Temperatur (Modell: WTW Multi 340i),
- pH-Wert (Modell: WTW Multi 340i; Sonde: SenTix 41).

Sowohl die Leitfähigkeitssonde als auch die pH Sonde messen die Temperatur.

3.2 Probenentnahme

Die Datengrundlage für diese Arbeit bilden zwei Beprobungskampagnen. Es wurde je eine Probe für die chemische Analyse (2 Liter Glasflasche), eine für Tritium (1 Liter Polyethylenflasche) und eine für die stabile Isotopenanalyse (20 ml) entnommen. Jede Probeflasche wurde mit dem zu entnehmenden Wasser durchgespült und bis zum Überlaufen gefüllt um den Austausch zwischen Wasser und Luft zu vermeiden.
Das Wasser der Probeflaschen zur chemischen Analyse wurde am Laboratorium des Wasserwirtschaftsamtes⁴ filtriert über einen 0.45 μ m acetylzellulose Filter. Das filtrierte Wasser wurde je nach Analysemethode in drei unterschiedliche Flaschen gefüllt: eine 100 ml sehr dichte Polyethylenflasche zur Analyse der Kationen, eine 500 ml Polyethylenflasche zur Analyse der Anionen und der physikalischen-chemischen Parameter und zwei abgedunkelte Glasflaschen mit einem Inhalt von 250 ml für die organische Analyse und Pestizide.

Die Proben zur Messung mit dem induktiv gekoppeltem Plasma Massenspektrometer (ICP-MS) wurden jeweils mit 800 μ l HNO₃ 65 % (¹⁴N) angesäuert (pH Senkung auf < 2). Das Ansäuern der Proben ist notwendig für die Konservierung (MIES, 1982). So kann die Probe über längere Zeit im Kühlschrank (4 °C) aufbewahrt werden ohne dass weitere physikalische, chemische und biologische Reaktionen ablaufen und somit das Resultat verfälschen.

Bei der ersten Kampagne wurde in allen Bohrungen eine FCKW Probe entnommen. Die FCKW Probenahme wurde nach dem Schema in Abbildung 3.1 durchgeführt.

⁴ Ministère de l'Intérieur et de l'Aménagement du Territoire - Administration de la Gestion de l' Eau

3 THEORETISCHER HINTERGRUND UND METHODIK



Abbildung 3.1: FCKW Probenahme unter luftdichten Bedingungen (USGS, 2009).

Dieses Verfahren wurde entwickelt von der USGS⁵. Es wird zuerst die innere Glasschliffflasche (500 ml) dann den äußeren Behälter mit Wasser gefüllt. Befand sich der Wasserspiegel im zweiten Behälter über der Glasflasche, wurde die Glasflasche nach Entfernung aller darin enthaltenen Luftblasen luftdicht verschlossen.

3.3 Analytische Methoden

3.3.1 <u>Ionenchromatographie (IC)</u>

Die Hauptanionen wurden mit Hilfe eines Ionenchromatographen (Modell: Dionex System DX 500) am Laboratorium des Wasserwirtschaftsamtes analysiert.

Die Proben werden in die mobile Phase injiziert und mittels hohen Druckes durch die Trennsäulen gepumpt. In der Trennsäule "As22" werden Anionen und in der "Cs12A" Kationen adsorbiert. Die genutzten Vorsäulen, die die Trennsäulen schützten waren, einmal für die Anionen, die "Ag22" und für die Kationen, die "Cg12A".

⁵ United States Geology Survey (USGS); Laboratory of Water Resources

Die separierenden Verbindungen werden im Gegensatz zum Eluent mit einer Verzögerung aus der stationären Phase eluiert. Das Aufhalten in und an der Säule führt dazu, dass die Analytmoleküle nicht mehr mit der Eluentengeschwindigkeit, sondern deutlich verlangsamt transportiert werden. Die Stärke der Wechselwirkung mit der stationären Phase liegt an den unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der zu trennenden Verbindungen und wird mittels der Retention gemessen. Da die getrennten Ionen unterschiedlich retardieren, können ihnen charakteristische Retentionszeiten zugeordnet werden. Im Detektor werden die einzelnen Probenkomponenten mit getrennten Peaks aufgetragen. Die Flächen unterhalb den einzelnen gemessenen Ionenpeaks dürfen sich nicht überlagern (COMMANN, 2001).

Suppressoren im Detektor vermindern die Grundleitfähigkeit des Eluenten mit einer Ionenaustauschsäule. Bei geringen Konzentrationen und konstanter Temperatur ist die elektrische Leitfähigkeit proportional zur Konzentration des Ions (COMMANN, 2001).

3.3.2 <u>Induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie (ICP-MS)</u>

Der Prozess der zur Analyse der Hauptkationen, Neben- und Spurenelementen mit dem ICP-MS (Modell: Xseries II, ThermoElectron Corporation) verwendet wurde, basiert auf der internationalen Norm ISO 17294-1 und ISO 17294-2 und der Methode 200.8 entwickelt von dem "Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research And Development of the U.S. Environmental Protection Agency". Dieser Prozess wurde entwickelt um die geringstmögliche Nachweisgrenze zu bestimmen.

Die Proben werden in einem Argonplasma bei Temperaturen zwischen 500 K und 12500 K verdampft, atomatisiert und ionisiert. Die auf diese Weise entstandenen einfach geladenen Element-Kationen werden im angekoppeltem Quadrupolmassenfilter nach ihrer Ionenmasse getrennt und detektiert (COMMANN, 2001).

3.3.3 <u>Resonatorabklingzeitsspektroskopie (CRDS)</u>

Am Laboratorium des Hydrologieinstitutes der Universität Freiburg erfolgte die Messung der stabilen Isotope (Deuterium und ¹⁸O) mit dem "Wavelength-Scanned-Cavity-Ring-Down-Spektroskopy: Picarro L1102-i". Der Laserabsorptionsspektrometer scannt die Absorptionswellenlängen (WS) und misst so das Isotopenverhältnis von ²H/¹H und ¹⁸O/¹⁶O einer gasförmigen Probe. Die Verdampfung der Probe findet im "V1102-i" Modul statt.

Die Laufzeit des Lichtes, welches mit Hilfe eines Pulslasers erzeugt wird, wird durch Vielfachreflexionszellen die sich im optischen Resonator befinden, verlängert (COMMANN, 2001). Bei jedem Lichtweg nimmt die Intensität des Lichtpulses aufgrund der Absorption durch den Hohlrauminhalt ab. Die Abklingzeit (ring-down time) der Absorptionswellenlängen wird bei der Einführung einer absorbierenden Probe verringert. Am Detektor wird die Abklingkurve des Signals registriert (COMMANN, 2001).

Da die Isotope unterschiedliche Wellenlängen absorbieren, kann ihre Konzentration beruhend auf der Absorptionsstärke des Ionenisotops ermittelt werden.

Das Messgerät ist kalibriert mit dem 2006 neu erstellten internationalen Isotopenstandard V-SMOW2 (Vienna Standard Meann Ocean Water 2) der IAEA⁶.

Die Messungenauigkeit der Bestimmung beträgt beim $\delta^{18}O \pm 0.2$ ‰, und beim $\delta^{2}H \pm 1$ ‰ bezogen auf den Standard V-SMOW2. Der Isotopengehalt wird angegeben über die Differenz zwischen dem Isotopenverhältnis der Probe und der des Standards gegenüber dem Isotopenverhältnis des Standards. Der δ -Wert steht für das Isotopenverhältnis.

$$\delta^{18} \text{O bzw.}^{2} \text{H} [\%] = \left[\frac{(A_{Probe} - A_{Standard})}{A_{Standard}}\right] * 1000$$
[1]

mit:AProbe:Isotopenverhältnis des Isotops in der ProbeAStandard:Isotopenverhältnis des Isotops im Standard

3.3.4 <u>Flüssigkeitsszintillationszählung (LSC)</u>

Der Zintillationszähler misst die spezifische Radioaktivität einer Probe. Bei der Flüssigkeitsszintillationszählung werden die Proben in geeignete flüssige chemische Verbindungen umgewandelt (ETCHEVERRY, 2009). Bei der Radonmessung wurden 12 µg/l der Wasserprobemit einer 10 µg/l szintillierenden Flüssigkeit (Ultima Gold F) vermischt. Bei der Extraktion erregt die abgegebene Strahlung die Moleküle des Szintillators (GEYH, 2005). Um in ihren vorherigen Energiezustand zurückzukehren, geben die erregten Moleküle Photonen ab. Sie fluoreszieren im Wellenlängenbereich von blauem Licht und dem angrenzenden ultravioletten Spektrum (ETCHEVERRY, 2009). Die Intensität des Lichtsignals steht im direkten Verhältnis zur Energie der

⁶ International Atomic Energy Agency, Vienna (Internationalen Atombehörde in Wien)

radioaktiven Strahlung. Die Energie des Lichtes wird als Impuls im Counter gezählt. Die Radonmessung erfolgte an der Uni Luxemburg mit dem Guardian 1440 LSC. Er trennt die α - von der β -Strahlung. Die Schnittstelle zur Trennung wird bestimmt über die gemessenen Standards.

Um den Nachweisgrenzwert zu verbessern wird Tritium vor der Messung in der Probe über die Destillation angereichert. Somit kann die Probe um einen Faktor 10 bis 100 angereichert werden (ETCHEVERRY, 2009).

3.3.5 Gaschromatographie (GC)

Die FCKW Proben wurden am Spurenstofflabor von Dr. H. Oster in Wachenheim mit Hilfe eines Gaschromatographen analysiert. Die Detektion erfolgt über den Elektroneneinfang (USGS, 2009).

3.4 Hydrogeochemie

3.4.1 Grundlagen

Die Hydrogeochemie ist ein Teilgebiet der Hydrogeologie (DOMENICO, 2007). Die Hydrogeochemie befasst sich mit der Bildung und Entwicklung der Beschaffenheit der Wässer der unterirdischen Hydrosphäre im zeitlich und räumlich veränderlichen System (VOIGT, 1990). Demzufolge sind natürliche Gewässer nie rein, sondern enthalten mindestens eine kleine Menge an gelösten Inhaltsstoffen im Wasser (FETTER, 2001). Die chemische Beschaffenheit der Grundwässer hängt weitgehend von der Art und Tiefe des durchströmten Aquifers, der obersten Bodenschichten und der Kontaktzeit des Wassers mit der Gesteinsmatrix ab (HÜTTER, 1994).

3.4.2 <u>Hydrochemie</u>

In dieser Arbeit wurden die Wasserproben auf die Haupt- und Nebeninhaltsstoffe und die Spurenstoffe analysiert. Die Gruppierung der Elemente erfolgte über die Konzentration:

- Hauptelemente (> 5.0 mg/l): Ca, Cl, HCO₃, K, Mg, Na, NO₃, SO₄
- Nebenelemente (0.1–5.0 mg/l): B, Br, F, Si, Sr,
- Spurenelemente (< 0.1 mg/l): Al, As, Ag, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, In, Li, Mn, Mo, Nb, Pb, Rb, Sb, Se, Tl, Ti, U, V, Zn

Zusätzlich werden chemische und physikalische Parameter wie Temperatur, pH und elektrische Leitfähigkeit (LF) zur ergänzenden Beschreibung gemessen.

Infolge der natürlichen Vielfalt der Bodenformationen kann die Beschaffenheit der Grundwässer sehr unterschiedlich sein. Für ein und dasselbe Grundwasser sind die Eigenschaften weitgehend konstant (HÜTTER, 1994). Das Grundwasser kann aufgrund geologischer Gegebenheiten in verschiedene Grundwassertypen eingeteilt werden. Die Grundwasserzusammensetzung in Sandsteinen hängt im wesentlichen vom Bindemittel ab (HÜTTER, 1994).

3.5 Multivariate-statistische Methoden

Die Ursprünglich für die Psychologie entwickelte Faktorenanalysen, sind oft genutzte Methoden in der Hydrogeologie (REIMANN, 2002). Die Faktorenanalyse könnte eine ideale Methode sein um "essentielle" Informationen anhaftend an geochemischen Daten vereinfacht darzubieten (REIMANN, 2002). Die meist genutzten Methoden in

der multivariaten Statistik gehören zu den Gruppen der Faktoranalyse und der Clusteranalyse. In dieser Studie wurden die Hauptkomponentenanalyse und die hierarchische Clusteranalyse angewendet. Die Parameterreduzierung erfolgte über die Komponentenanalyse (Absatz 0). Analog dazu gruppierte man die Parameter und die Bohrungen mit der Clusteranalyse und stellte sie in einem Dendrogramm dar (Absatz 4.2.4.3). Die Parameterreduzierung bei der hierarchischen Clusteranalyse erfolgte über eine optische Auswahl einiger Parameter nach der Gruppierung.

3.5.1 <u>Hauptkomponentenanalyse (PCA)</u>

Die "Principal Component Analysis (PCA)" dient dazu große Datenmengen zu reduzieren indem sie die essentiellen Informationen identifiziert und Hauptkomponenten herausbildet. Somit lassen sich hochdimensionale Verteilungen der Variablen im n-dimensionalem Raum mit geringem Informationsverlust in die Zeichenebenen auftragen. Für die hier gegebene Fragestellung ist die Interrelation zwischen den Variablen relevant, definiert als "R-Modus" (DAVIS, 2002).

Dazu wird aufgrund einer Hauptachsentransformation (Varimax Rotation) eine neue unkorrelierte orthogonale Matrix erstellt. Der Zusammenhang der Parameter wird über den Korrelationskoeffizient "r" ausgedrückt. Die jeweiligen Punktwerte (Scores) der Bohrungsmatrix beschreiben die Beziehung zwischen dem ursprünglichen und dem angepasstem, rotiertem Koordinatensystem. Die Ladungen (Loadings) repräsentieren die Wichtigkeit der Parameter für die jeweilige Komponente. Die erste Komponente erklärt den größten Anteil der totalen Varianz, die zweite Komponente den zweitgrößten Einfluss der totalen Varianz und so weiter. Die Komponentenanzahl hängt davon ab wie viel Prozent der totalen Varianz erreicht werden sollen.

Durch die Visualisierung von hohen Ladungen zwischen zwei Parametern und mit hydrogeochemischem Wissen können die Komponenten einem bestimmten Einflussfaktor (Alkalinität, Härte,) zugeordnet werden (CLOUTIER, 2008).

3.5.2 <u>Hierarchische Clusteranalyse (HCA)</u>

Die Clusteranalyse erkennt Muster und stellt sie in einem Dendrogramm dar. In der hierarchischen Clusteranalyse werden die Proben in Gruppen eingeordnet. Bei der Parametergruppierung wendete man den R-Modus an und um die Interrelationen zwischen den Bohrungen darzulegen wendete man den Q-Modus an. Die Gruppierung erfolgt über eine kontinuierliche Erweiterung eines definierten Radius. Befinden sich zwei Proben innerhalb dieses definierten Abstandes x, werden sie zu einer Gruppe zusammengefasst. Die Abbildung 3.2 veranschaulicht die Vorgehensweise der hierarchischen Clusteranalyse im Q-Modus.



Abbildung 3.2: Vereinfachte Darstellung der hierarchischen Clusteranalyse.

Im Idealfall sind alle im *Elvinger Mergel* entnommenen Proben in der Gruppe li_1 vertreten sind und alle *Luxemburger Sandstein* entnommenen im li_2 . Mit der HCA wird erstens überprüft ob die zu analysierenden Proben in nur zwei signifikant unterschiedliche Gruppen unterteilbar sind und zweitens erfolgt über die Klassifizierung der Parameter eine Reduzierung der Parameteranzahl.

3.6 Standortspezifische Methodik

Für die Standorte Medernach, Bech und Consdorf wurden jeweils die standortspezifischen Mischungsanteile der Quellen berechnet. Die beiden End-Members wurden für jeden Standort individuell definiert. Lagen aus vorherigen Studien zusätzliche Datensätze für die jeweiligen Bohrungen vor, wurden sie bei übereinstimmender Homogenität mit berücksichtigt. War dies der Fall wurde für jeden Parameter des entsprechenden End-Members (1: li_1 , 2: li_2) und der Quellen der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt.

3.7 End-Member Mischungsanalyse (EMMA)

Die End-Member Mischungsanalyse berechnet die Mischungsanteile eines Gewässers bezogen auf vorher definierten Referenzgrundwässermittelwerten (li_1 und li_2). Die Mischungsanalyse wurde nur mit belastbaren Parametern durchgeführt. Deshalb selektionierte man die 14 Parameter des Datensatzes noch folgendem optischen Schema:

- Überlappung der Parameterwerte zwischen den End-Members, eingeschlossen ihrer Messungenauigkeit⁷ verzeichnen;
- 2. Bestimmen ob die Quellen sich innerhalb des EM Intervalls befanden;
- Feststellen ob die Quellmittelwerte sich mit denen der End-Members überschnitten (Standardabweichung berücksichtigt);
- 4. Mischungsanteilberechnung der Quellen mit den sechs selektionierten Parameter;
- 5. Ermittlung der, an den drei Standorten einheitlichen Parametern mit denen die Mischungsanteile der Quellen berechnet wurden.

Über eine lineare Mischungsgleichung lassen sich die Anteile der beiden End-Members (n) mit n-1 Parameter für die Quellen ermitteln:

$$X_{lil}[\%] = \frac{(K_{Quelle} - K_{li2})}{(K_{li1} - K_{li2})} * 100$$
[2]

$$X_{li2}[\%] = \frac{(K_{Quelle} - K_{li1})}{(K_{li2} - K_{li1})} * 100$$
[3]

- X_{lil} = Prozentanteil von li_l in der Quelle
- X_{li2} = Prozentanteil von li_2 in der Quelle
- K_{Quelle}= Konzentration des Parameters in der Quelle [mg/l]
- K_{lil}= Konzentration des Parameters im *Elvinger Mergel* [mg/l]
- Konzentration des Parameters im *Luxemburger Sandstein* [mg/l]

^{- 23 -}

⁷ Messungenauigkeit bezieht sich auf eine Standardabweichung.

3.8 Altersdatierung

3.8.1 Grundlagen

Da hydrodynamische Mischungen mehrerer Grundwasserneubildungen im Grundwasserleiter vorliegen, lässt sich das exakte Grundwasseralter nicht bestimmen. Aus dem Grund spricht man von einer mittleren Verweilzeit des Grundwassers. Die mittlere Verweilzeit gibt Aufschluss über die Aufenthaltsdauer des Grundwassers im Aquifer und über die Grundwasserneubildungsherkünfte (CLARK, 2000).

Es gibt zwei verschiedene Verfahren um Grundwässer zu datieren. Die direkte Methode dient zur Interpretation der Verteilungskonzentration von radioaktiven Elementen die sich als Umwelttracer eignen. Die indirekte Datierungsmethode stützt sich auf die Konzentrationsänderung während der Aufenthaltszeit der einzelnen radioaktiven Isotope im Aquifer; nach der Grundwasserneubildung (DOMENICO, 2007).

Neben der mittleren Verweilzeit ist die Verweilzeitverteilung in der Trinkwasserqualität von Bedeutung. Sie ergibt sich aus der Heterogenität der Fliesswege und der Interaktion von mobilem und immobilem Grundwasser. Die Verteilung ist für die Beurteilung des Stofftransportes und der Rückhaltedauer von Schadstoffen von Bedeutung.

Die Abbildung 3.3 verdeutlicht, dass in den Bohrungen nur spezifische Stromlinien beprobt wurden. Jede Stromlinienprobe repräsentiert das Wasser, welches durch den verfilterten Teil des Bohrloches floss. Jede Stromlinie hat ihre individuelle Verweilzeit, horizontalen und vertikalen Fliessweg.



Abbildung 3.3: Vereinfachte Graphik über die vertikalen und horizontalen Fließstrecken.

Gewässer im *Elvinger Mergel* [1] haben allgemein längere Fließzeiten gegenüber denen im *Luxemburger Sandstein* [Bohrung 2 und 3]. Die Ursache liegt in den unterschiedlichen hydrogeologischen Eigenschaften der Schichten, die genauer im Kapitel 2.3.2 beschrieben sind. Ein weiterer Faktor der die Fließzeit verlängert, ist dass die vertikale Fließstrecke bis zum *Elvinger Mergel* länger ist. Diese Eigenschaften charakterisieren die Hydrochemie und das Alter. Das Quellwasser [Quelle] hingegen setzt sich aus Gewässern mehrerer unterschiedlichen horizontalen Fliessstrecken eines unterirdischen Einzugsgebietes zusammen. Die spezifischen Fliessgeschwindigkeiten der Aquifere ergeben eine weitere Mischkomponente. Welche Stromlinien beprobt wurden beschreibt die Lage der Verfilterungsstrecke in der Bohrung und die Lage des GWS. Die Quellen, die im li_2 entspringen sind geologisch inhomogen, da sie Grundwasser aus den geologisch umliegenden Schichten enthalten können. Somit kann eine Herkunft bezogen auf die geologische Tiefe anhand der Mischung ermittelt werden.

3.8.2 Isotope

Die Isotope eines Elementes unterscheiden sich in ihrer Neutronenanzahl im Atomkern. Ihre chemischen Eigenschaften sind praktisch identisch, doch unterscheiden sich physikalisch aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen. Ideale natürliche Tracer spiegeln einerseits die klimatischen Gegebenheiten während der Grundwasserneubildung und andererseits die Eigenschaften und die Abbaugeschwindigkeit von gelösten Schadstoffen wieder (DOMENICO, 2007).

3.8.3 Direkte Methode

Die physikalischen Methoden basieren auf dem zeitgesteuerten Prozess des radioaktiven Zerfalls, der Zerfallsrate. Die am häufigsten verwendete physikalische Konstante mit der die Alter berechnet werden, ist die Halbwertszeit (GEYH, 2005).

3.8.3.1 Radon

²²²Rn ist ein radioaktives natürliches Gas und wird in der Zerfallsreihe von ²³⁸U gebildet. Das Uran ist geogenem Ursprung. Das stabile Bleiistotop²⁰⁶Pb tritt als Endprodukt der natürlichen Zerfallsreihe auf.²²²Rn ist das direkte Zerfallsprodukt von ²²⁶Ra und hat eine Halbwertszeit von 3.8 Tagen. Nach ungefähr drei Wochen, hat sich ein Gleichgewicht zwischen dem Vorrat, des zerfallendem ²²⁶Ra, und dem Verschwinden des zerfallendem ²²²Rn eingestellt. Radon wird in der Hydrologie zur Ganglinienseparation und zur Altersdatierung verwendet. Bei der Ganglinienseparation kann man über die Radonkonzentration den Basisabfluss, der eine höhere Konzentration hat, vom Oberflächengewässer (²²²Rn Konzentration im Niederschlag ~ 0 Bq/l) trennen. Kommt es zu einem Druckungleichgewicht entgast das ²²²Rn. Deshalb findet man in Oberflächengewässer und im Niederschlag geringe oder keine Radonkonzentrationen. Wie die Wasserchemie ist auch die Menge an gelösten Gasen abhängig vom Gestein und Dauer der Wasser/Gestein Interaktion. Aufgrund der kurzen Halbwertszeit und der relativ langsamen Fliessgeschwindigkeit des Grundwassers, ist es in den meisten Fällen unwahrscheinlich Radon über größere Strecken im Aquifer zu transportieren. Radonkonzentrationen unterliegen physikalischen Eigenschaften des Aquifers. Einige Faktoren inklusiv der Uranmineralisierung, Klüfte, Sedimentporosität und der Grad der Metamorphose beeinflussen die Radonkonzentration im Grundwasser. Deshalb reflektiert die Spanne der Radonkonzentrationen die lithologische, tektonische Steuerung sowie die unterschiedliche Verteilung der Aquifereigenschaften. Im Luxemburger Sandstein liegen die Radonkonzentrationen zwischen 15-20 Bq/l (KIES, 2005). Bequerel pro Liter [Bq/l] ist die SI-Einheit der Volumenaktivität eines radioaktiven Stoffes.

3.8.3.2 Tritium

Die Altersdatierung mittels radioaktiven Zerfalls des Tritiums basiert auf der Annahme, dass die Tritiuminputkonzentration in das Grundwasser bekannt ist und die verbleibende gemessene Tritiummenge im Grundwasser das alleinige Resultat des radioaktiven Zerfalls ist. Die Quellen des radioaktiven Tritium-Isotops (³H) sind Natürlich entsteht ³H natürlichem anthropogenem Ursprung. durch und Neutronenbeschuss auf Stickstoffkerne in der kosmischen Strahlung in den oberen Schichten der Erdatmosphäre (CLARK, 2000). Tritiumkonzentrationen werden ausgedrückt als absolute Konzentrationen, mittels der Tritiumeinheit [TU]. 1 TU ist definiert aus dem Anteil von einem Tritiumatom auf 10¹⁸ ¹H-Atome (CLARK, 2000). Natürlich enthält der Niederschlag eine Tritiumkonzentration von meistens < 10 TU (GEYH, 2005).

Aufgrund der ortsabhängigen Konzentration stammen die in dieser Arbeit verwendeten Tritiuminputdaten aus Messstationen der GNIP⁸-Datenbank (betrieben von der IAEA⁹). Da die Tritiumkonzentrationen in Trier erst ab dem Jahre 1978 gemessen wurden, bestimmte man am CRTE¹⁰ die Tritiumkonzentration (y) in Trier für den Zeitraum 1961–2004 über Tritiumdaten der Wiener Messstation (x) mit einer einfachen linearen Regression (CRTE,2009):

$$\log (y) = 1.04 (\pm 0.04) \log (x) + 0.12 (\pm 0.11)$$
^[4]

Da sich die Grundwasserneubildung in den Sommermonaten von denen im Winter unterscheiden, gewichtete man die Sommermonatswerte mit einem Faktor 0.4.

In der Periode von 1950–1990 wurde die Tritiumkonzentration in der Atmosphäre durch die Kernwaffenversuche und durch die Nuklearindustrie auf das doppelte bis 100 fache des natürlichen Niveaus erhöht (CLARK, 2000). In Mitteleuropa wurde das Maximum mit dem 1000 fachen des natürlichen Niveaus 1963/1964 erreicht, Abbildung 3.4 (GEYH, 2005).

⁸ Global Network for Isotopes in Precipitation

⁹ International Atomic Energy Agency, Vienna (Internationalen Atombehörde in Wien)

¹⁰ Ressource Centre for Environmental Technologies, Luxemburg



Abbildung 3.4: Gewichtete Monatsmittelwerte der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag für die Station Trier über den Zeitraum 1961–2004 (ermittelt vom CRTE, 2009).

Mit dem Inkrafttreten des Gesetzes vom Oktober 1963 fanden bis auf wenige Tests keine Atombombenversuche mehr statt. Dies resultiert in der Abnahme der Tritiumkonzentration. Das heutige Niveau der Tritiumkonzentration im Grundwasser liegt nach dem Atomwaffenstopp im Jahre 1963 im Bereich der natürlichen Hintergrundkonzentration (DOMENICO, 2007).

Tritium zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12.35 Jahren zum leichteren Tochterisotop ³He. Aufgrund seiner Instabilität und eines einzigen Peaks (Atombombenversuche) (Abbildung 3.4), eignet sich ³H um junge Gewässer mit einem Alter von bis zu 40 Jahren zu datieren (DOMENICO, 2007). In Grundwässer die älter sind als 50 Jahre, liegt die Tritiumkonzentration bedingt durch den radioaktiven Zerfall unter der NWG (CLARK, 2000). Wie auf Abbildung 3.4 ersichtlich ist, unterscheiden sich einige Jahrgänge nicht in ihrer Konzentration. Deshalb ist eine klare Zuordnung einer Grundwasserprobe in einen exakten Infiltrationszeitraum nicht möglich. Wird der Atombombenteststop eingehalten, müssen leistungsfähigere Messmethoden entwickelt werden um diese niedrigen Konzentrationen messen zu können.

3.8.4.1 Deuterium $({}^{2}H)$ und ${}^{18}O$

Wasserstoff (H) besitzt zwei stabile Isotope: ¹H und Deuterium (²H oder D). Sauerstoff (O) hat drei stabile Isotope: ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O. Die stabilen Wasserisotope eignen sich für Datierungen rezenter Gewässer. Für die Altersbestimmung in der Hydrogeologie relevant sind die Verhältnisse ¹⁸O/¹⁶O und ²H/¹H aus denen die Konzentration von $\delta^{18}O$ [‰] und δ D [‰] bestimmt werden können. Die Gleichung [1] zur Berechnung der ¹⁸O und D Werte ist im Kapitel 3.3.3 beschrieben.

Die Global Meteoric Water Line wurde erstmals 1961 von Graig definiert. Sie definiert die Beziehung zwischen δ^{18} O und δ^{2} H in weltweiten Oberflächengewässern. Die IAEA errichtete in den sechziger Jahren ein Netzwerk aus meteorologischen Stationen (Global Network for Isotopes in Precipitation-GNIP) wobei der Niederschlag auf die Isotopenzusammensetzung analysiert wird. Die verfeinerte Regressionslinie der logarithmischen Beziehung zwischen ¹⁸O und ²H ermittelt aus 219 Stationen des GNIP-Netzwerkes lautet (CLARK, 2000): (Formel nach (ROZANSKI, 1993))

$$\delta^{2}$$
H = 8.17 (± 0.07) δ^{18} O + 10.35 (± 0.65) [‰] VSMOW¹¹ [5]

Diese gemittelte Gerade ist global zu betrachten, da sie aus mehreren regionalen und lokalen Geraden erstellt wurde. Die lokale meteorische Wasserlinie unterscheidet sich von der globalen Linie über ihre geographische Breite (Schnittpunkt) und ihrer klimatischen Variation (Steigung):

$$\delta^2 H = 7.56 (\pm 1.29) \delta^{18} O + 10.30 (\pm 0.60) [\%] VSMOW$$
 [6]

10

Die Isotope unterliegen der RAYLEIGH Kondensation die zu unterschiedlichen Isotopenverhältnissen im Wasser führt (Abbildung 3.6). Sie ist verantwortlich für die Aufteilung der Isotope zwischen warmen und kalten Regionen (CLARK, 2000). Bei Phasenübergängen reichern sich die leichteren Isotope in der gasförmigen Phase an und die schwereren Isotope bleiben in der flüssigen Phase. Dieser Prozess beruht darauf, dass schwerere Isotope weniger mobil sind und allgemein eine höhere Bindungsenergie haben. Kondensiert das verdunstete Wasser aus einem System beim Ausregnen, findet eine Anreicherung der schweren Isotope in der Atmosphäre statt.

¹¹ Vienna Standard Mean Ocean Water



Abbildung 3.5: Zusammenfassendes Diagramm von verschiedenen natürlichen hydrometeorologischen Prozessen die die Zusammensetzung der H-O Isotopie im Grundwasser beeinflussen können (SAHRA).

Abbildung 3.5 zeigt die Systemstruktur der thermodynamischen Isotopenfraktionierung. Folgend sind die wichtigsten Einflussfaktoren hervorgehoben:

- Der Temperatureffekt: bewirkt saisonale Schwankungen im Grundwasser, die einer Sinuskurve ähneln,
- Die geographische Breite,
- Der Höhenunterschied: mit steigender Höhe nimmt die Temperatur ab und somit auch die Konzentration der schweren Isotope,
- Der Kontinentaleffekt: schwere Isotope regnen eher aus als leichtere, deshalb sind küstennahe Niederschläge angereichert an ¹⁸O (Abbildung 3.6).



Abbildung 3.6: Schema der Isotopenfraktionierung im meteorologischen Zyklus (SPECK, 2000). Das allgemein verwendete relative Isotopenverhältnis ist im Kapitel 5.1 beschrieben.

Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs)

Zu den halogenierten Spurengase zählen drei FCKW-Spezies; CFC-11 (Trichlorfluormethan: CFCl₃), CFC-12 (Dichlordifluormethan: CF₂Cl₂) und CFC-113 (Trichlor-Trifluorethan:CClF₂-CCl₂F). Die Konzentration der FCKWs wird in der atmosphärischen Konzentration pptv (pars per trillion Volumenanteile) angegeben. Diese rein anthropogen erzeugten leicht flüchtige Gase wurden in verschiedenen Bereichen der Industrie seit den 30iger Jahren als Kühl-, Lösungs- und Isoliermittel und Treibgas verwendet (DOMENICO, 2007).



Abbildung 3.7: Zeitlicher Verlauf der FCKWs und des SF₆ (Daten von der USGS, 2010).

3 THEORETISCHER HINTERGRUND UND METHODIK

Da seit den 50iger Jahren die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKWs) in der Atmosphäre gemessen werden und ein globaler zeitlicher Anstieg der FCKW Konzentrationen in der Atmosphäre nachzuweisen ist (Abbildung 3.7), werden die FCKWs zur Altersdatierung in Grundwässern genutzt (OSTER, 2002). Die die FCKW Datierungsmethode setzt voraus, dass Konzentration im grundwasserneugebildetem Niederschlag im Gleichgewicht mit der atmosphärischen Gaskonzentration steht, gemäß dem HENRY'schen Gesetz (DOMENICO, 2007). Das zeitabhängige Signal der FCKW Konzentration dringt über den Gasaustausch ins Sickerwasser ein (OSTER, 2002). Nach der Grundwasserneubildung ist das markierte Grundwasser vom weiterem Gasaustausch mit der Atmosphäre isoliert (OSTER, 2002). Altes Grundwasser enthält somit weniger gelöste FCKWs, weil bei dessen Neubildung die atmosphärische FCKW Konzentration niedriger war. Die Datierung ist über den bekannten zeitlichen Verlauf der FCKW Konzentration in der Atmosphäre möglich (OSTER, 2002). Der Input wird über die Funktion der atmosphärischen Konzentration, den Höhen über dem Meeresspiegel sowie den Temperaturen während der Grundwasserneubildung bestimmt. Über den Input kann dann das Alter bestimmt werden. Zusätzlich muss eventuell der FCKW Abbau berücksichtigt werden.

Schwefelhexafluorid (SF₆)

Zusätzlich zu den FCKWs wird das ebenfalls anthropogen erzeugte halogenierte SF_6 zur Datierung des Grundwasseralters herangezogen. Das Datierungsprinzip ist analog zu der FCKW Methode (OSTER, 2002). Im Gegensatz zu den FCKWs, die unter anoxischen Bedingungen abbaubar sind, ist das SF_6 stabil. Laut (OSTER, 2002) steigt die Konzentration in der Atmosphäre seit den 30er Jahren an (Abbildung 3.7).

3.9 Lumped Parameter Modelle

Über inverse Modelle kann mit der Fließzeit die Herkunft des Grundwassers ermittelt werden. Die Wahl des Modells zeigt welcher Verteilung der Tracer (Tritium, FCKWs) im Fließfeld folgte und wie lange er im Aquifer verweilte. Da diese idealen Tracer sich wie Wasserpakete verhalten bestimmte man anhand von ihnen die Verweilzeit des Wassers im Grundwasserleiter.

Deshalb wurden zwei empirische Modelle (lumped parameter models) herangezogen mit denen die mittlere Verweilzeit bestimmt wurde. Die Hypothese hinter den Boxmodellen ist, dass die Verweilzeitverteilungsfunktion angemessen die Verteilung

- 32 -

der Stromlinien wiederspiegelt (MALOSZEWSKI, 2002). In einer Transferfunktion werden alle Eigenschaften des Aquifers zusammengefasst (englisch: lumped) und als Funktion dargestellt (ETCHEVERRY, 2009). Die Funktion beschreibt das Verhalten des Systems für das Eingangssignal und ist abhängig von der mittleren Verweilzeit des Wassers. Das Ausgangssignal z.B. für Tritium wurde berechnet, indem das Eingangssignal für einen Zeitpunkt bestimmt und mit der Transferfunktion und der Zerfallsrate e^{- λ 12t'} für Tritium gewichtet wurde (ETCHEVERRY, 2009).

3.9.1 Piston-Flow-Modell (PM)

Das Piston-Flow-Modell (PM) (Abbildung 3.8) stellt die einfachste Annahme zur Bestimmung des Wasseralters dar. Hier setzt man voraus, dass die Stromlinien die gleiche Fliessgeschwindigkeit aufweisen und die hydrodynamische Dispersion und Diffusion vernachlässigbar sind. Der einzige Prozess der die Ausgangskonzentration von ³H beeinflusst, ist lediglich der radioaktive Zerfall. Eine momentane Tracereinspeisung ergibt die korrespondierende Transferfunktion, dargestellt in der Abbildung 3.8.



Abbildung 3.8: Piston-Flow Modell und korrespondierende Transferfunktion.

¹² Zerfallskonstante

Die Wirkungsfunktion ergibt sich aus der bekannten DIRAC'schen Deltafunktion, $g(t')=\delta(t'-t_m)$, welche in die folgende Gleichung eingebunden ist:

$$K_{Aus}(t) = K_{Ein} (t-t_m) \exp(-\lambda t_m)$$
^[7]

Die Gleichung 7 besagt, dass die Ausgangskonzentration (K_{Aus}) an einem bestimmten Zeitpunkt gleich der Eingangskonzentration (K_{Ein}) am früheren Zeitpunkt t. Die Ausgangskonzentration verändert sich nur durch den radioaktiven Zerfall während der Zeitspanne t_m. Die mittlere Verweilzeit t_m ist der einzige Parameter des Models. Bei konservativen Tracer folgt die Ausgangskonzentration der Eingangskonzentration.

3.9.2 Exponentialmodell (EM)

Im Exponentialmodell (EM) (Abbildung 3.9) werden die Verweilzeiten exponentiell verteilt. Diese exponentielle Verteilung ergibt sich, wenn die Stromlinien einer Krümmung folgen. Das am weitesten von der Entnahmestelle infiltrierte Wasser hat gegenüber dem nah gebildeten Grundwasser, eine längere Fließzeit und nimmt mit der horizontalen Entfernung exponential zu. Die kürzeste Stromlinie hat theoretisch gesehen eine Verweilzeit von nahe null und die längste Stromlinie eine Verweilzeit gleich unendlich (MALOSZEWSKI, 2002).



Abbildung 3.9: Exponential Modell und korrespondierende Transferfunktion.

Wurde vorausgesetzt, dass kein Austausch des Tracers zwischen den Stromlinien existiert, gilt die Gleichung 8:

$$g(t') = t_m^{-1} \exp \left(\frac{t'}{t_m}\right)$$
[8]

3.9.3 Kombiniertes Exponential-Piston Flow Modell (EPM)

Das EPM nimmt an, dass der Aquifer aus zwei Teilen besteht; ein Teil der Exponentialverteilung angenähert, und der andere mit der angenäherten Verteilung des PM. Die erklärende Funktion des EPM ist:

ist Verhältnis vom Gesamtvolumen zum Volumenanteil mit der η Exponentialverteilung der Verweilzeiten, ist $\eta = 1$ ist es gleich dem exponential Modell. Im Gegensatz zum EM und PM, verfügt das EPM über zwei Anpassungsparameter, die wären t_m und η (MALOSZEWSKI, 2002). Dieses Modell ist ein wenig realistischer als das EM da es die existierende Verzögerung der kurzen Stromlinien anerkennt. Somit berücksichtigt das EPM den Einfluss der Mächtigkeit der ungesättigten Zone. Beim anstehenden Luxemburger Sandstein hat man eine mächtige ungesättigte Zone und relativ dazu eine geringe gesättigte Zone.

4 ERGEBNISSE DER END-MEMBER MISCHUNGSANALYSE

4.1 Vorortparameter

Die Tabelle 4.1 gibt für jede Probe die gemessenen Vorortparameter wieder.

Tabelle 4.1: Vorortparameter aller beprobten Quellen und Bohrungen (1= Probenahme ohneDurchspülung der Bohrung; 2= Einfluss vom Pumpversuch in der Bohrung "nouv. F. Cons.",Beprobung ohne Pumpe, manuelle Entnahme und geringe Wartezeit, 3= manuelle Entnahme).

Nationalcode	pН	LF [µS/cm]	T [C°]	Bemerkung
FCC-112-37 13/07/2010	7.19	633	9.6	
FCC-112-37 19/07/2010	7.26	692	9.4	1
FCC-112-40 13/07/2010	7.18	701	9.2	
FCC-112-40 19/07/2010	7.25	703	9.2	
FCC-710-01 05/07/2010	7.72	529	9.6	
FCC-710-01 13/07/2010	7.34	560	10	1
FCC-710-02 05/07/2010	7.73	528	9.8	
FCC-710-02 13/07/2010	7.41	528	9.8	
FCC-710-06 05/07/2010	7.43	613	9.8	
FCC-710-06 13/07/2010	7.33	643	9.6	
FCV6 07/06/2010	7.26	427		
FCV1 14/07/2010	7.33	557	10.1	
FCV1 23/08/2010	7.47	563	10.5	
FCV4 14/07/2010	7.40	541	9.8	
FCV4 23/08/20102010	7.40	544	10.3	
FR-208-131 14/07/2010	7.17	533	9.5	
FR-208-131 23/08/2010	7.40	610	11.5	2
FR-208-133 14/07/2010	7.30	513	9.4	
FR-208-133 23/08/010	7.22	593	10.3	2
FR-208-134 14/07/2010	7.35	777	10.2	3
FRE-407-42 09/06/2010	7.39	543	10.2	
SCC-112-01 13/07/2010	7.05	635	9.8	
SCC-112-02 19/07/2010	7.25	672	9	
SCC-112-02 23/08/2010	7.50	681	9.4	
SCC-114-08 09/06/2010	7.41	534		
SCC-114-08 23/08/2010	7.25	555	10	
SCC-504-12 19/07/2010	7.43	482	9.2	
SCC-504-12 24/08/2010	7.49	486	9.6	
SCC-710-09 05/07/2010	7.97	467	9.6	
SCC-710-09 13/07/2010	7.70	465	9.7	
SCS-210-27 23/08/2010	7.61	557		
SCS-210-27 23/08/2010	7.44	561	9.8	
SCS-210-28 08/06/2010	7.34	471		
SCS-210-28 24/08/2010	7.64	482	9.4	
SCS-210-30 24/08/2010	7.60	556	9.9	
SCS-210-30 08/06/2010	7.36	561		

Die pH-Werte schwanken zwischen 7.05 und 7.97. Im Mittel liegt der pH-Wert bei 7.4 und befindet sich im Rahmen der Literaturwerte, Tabelle 2.1. Die Temperaturwerte reichen von 9.2 bis 11.5 °C. Die Quellen liegen mit 0.2 °C unter dem Temperaturdurschnitt von 9.8 °C. Während der zweiten Messkampagne wurde in einer neu installierten Bohrung (nouv. forage Consdorf) in Consdorf gepumpt. Die daraus resultierenden Änderungen des Fließfeldes führten in den Bohrungen FR-208-131 und FR-208-133 während der zweiten Messung bei fast allen Parametern zu erhöhten Werten. Hinzu kommt, dass bei der zweiten Messkampagne in Consdorf die Proben manuell entnommen wurden. Die größte Variabilität weist die elektrische Leitfähigkeit (LF) mit einem Wertebereich von 427 bis 692 µS/cm an. Die manuell beprobte Bohrung FR-208-134 weist eine LF von 777 µS/cm. Hier handelt es sich um stagniertes Grundwasser. Stagnierendes Grundwasser wurde ebenfalls in den Bohrungen FCC-710-01 13/07/2010 und FCC-112-37 19/07/2010 beprobt da die Proben entnommen wurden ehe sich die Vorortparameter eingestellt haben. Dies verdeutlicht die Variabilität der LF zwischen den beiden Messkampagnen; die beiden Messkampagnen wurden in einem Intervall von einer Woche entnommen. Die mittlere LF beträgt 560 µS/cm. Im Vergleich mit den Literaturwerten, die alle im Luxemburger Sandstein erhoben wurden, liegt die mittlere LF aller Bohrungen deutlich über den Literaturwerten. Beim Vergleich der Mittelwerte der drei unterschiedlichen Verfilterungsgruppen, ist im Mergel eine höhere LF, von 85 µS/cm, gegenüber dem Luxemburger Sandstein zu verzeichnen.

4.2 End-Member Mischungsanalyse

Die, zur Berechnung der Mischungsanteile in den Quellen angewendeten Parameter wurden über zwei unterschiedliche Methoden bestimmt. Zum einen wurden an Standorten welche über einen vollständigen Datensatz (li_1 , li_2 und Quelldaten) verfügten die Mischungsanteile standortspezifisch ausgewertet (Absatz 4.2.5). Zum anderen ermittelte man die verallgemeinerten, repräsentativen EM mittels zwei statistisch basierenden Methoden (Absatz 4.2.4).

4.2.1 <u>Hauptionen</u>

Die am häufigsten vorkommenden Stoffe werden in Piperdiagrammen (Abbildung 4.1) graphisch dargestellt um Wässer in hydrochemische Fazies zu klassifizieren und Veränderungen in den Fazies zu erkennen.



Abbildung 4.1: Piperdiagramm der Bohrungen (Konzentration in meq/l).

Ein Piperdiagramm stellt sich aus zwei Dreiecksdiagrammen, einer für Anionen einer für Kationen, zusammen und einem Viereck. Projiziert man gerade Linien von den Dreiecken ins Viereck so definiert man einen Punkt im dritten Feld. Aus dem Piperdiagramm (Abbildung 4.1) ist zu entnehmen, dass alle Proben dem Ca–HCO₃ Gewässertyp angehören. Somit sind das Calcium (Ca²⁺) und das Hydrogencarbonat (HCO₃⁻) die dominierendsten Ionen in den Wässern des *Luxemburger Sandsteins*. Zur Bestätigung des Gewässertyps wurde das Stiffdiagramm herangezogen. Im Stiffdiagramm sind die Kationkonzentrationen (links) und die Anionkonzentrationen (rechts) aufgetragen, Abbildung C.1. Die oberste Graphik im Stiffdiagramm gibt den Mittelwert, der darunter im Einzelnen dargestellten Bohrungen wieder. Folgend sind in der Tabelle 4.2 die Hauptionen der Proben sowie ihre entsprechende Ionenbilanz aufgelistet. Die Analyse ist als ausreichend genau anzusehen, wenn das Verhältnis zwischen der Ionendifferenz und der Ionensumme ≤ 5 % beträgt. Die Tabelle 4.2 zeigt, dass fünf Proben die 5 % leicht, und eine Probe den Wert deutlich überschreiten.

Tabelle 4.2: Auflistung der Hauptionen und der zugehörigen Ionenbilanz aller Proben (Konzentration in mg/l); <u>Unterstrichen</u>= Parameter unter der NWG, *Kursiv*= > 30 % der Proben innerhalb der sd, **fett**= ausgewählte Parameter für Mischungsberechnung, **Grau**= ausgewählte Parameter mittels hydrochemischem Wissen.

Entnahmestelle	Ca	Cl	HCO ₃	К	Mg	Na	NO ₃	SO4	Summe Kationen	Summe Anionen	Ionen- bilanz
									[meq/l]	[meq/l]	[%]
FCC-112-37 13/07	137.3	57.5	280.7	4.4	8.9	23.1	39.5	56.8	8.72	8.04	4.02
FCC-112-37 19/07	139.2	57.2	280.7	4.5	8.6	23.5	40.6	55.7	8.80	8.03	4.60
FCC-112-40 13/07	141.1	63.7	277.0	4.5	4.1	26.5	53.6	42.7	8.66	8.09	3.39
FCC-112-40 19/07	144.5	63.4	278.2	4.6	4.2	27.0	53.8	40.8	8.86	8.07	4.69
FCC-710-01 05/07	94.6	9.4	278.2	4.3	24.6	4.3	6.0	73.4	7.05	6.45	4.42
FCC-710-01 13/07	101.2	11.7	300.2	4.5	27.8	4.6	8.0	78.2	7.66	7.01	4.41
FCC-710-02 05/07	119.5	21.6	247.7	0.8	5.5	5.6	50.2	32.1	6.69	6.15	4.20
FCC-710-02 13/07	121.3	21.5	252.6	0.8	5.6	5.7	49.4	33.4	6.79	6.24	4.25
FCC-710-06 05/07	120.3	8.2	322.2	3.3	27.4	4.0	5.4	99.5	8.53	7.67	5.28
FCC-710-06 13/07	112.3	9.0	297.8	2.5	20.3	3.9	9.7	75.0	7.52	6.85	4.64
FCV1 14/07	104.9	13.5	324.6	1.5	27.2	3.6	0.1	56.7	7.68	6.88	5.45
FCV1 23/08	97.6	14.1	324.6	1.4	24.9	3.5	0.1	62.5	7.11	7.02	0.65
FCV4 14/07	102.5	8.3	327.1	1.4	26.6	3.2	0.1	54.6	7.49	6.74	5.28
FCV4 23/08	89.6	8.0	327.1	1.2	23.4	3.0	0.1	61.0	6.57	6.86	2.16
FCV6 07/06	110.0	14.7	248.9	1.0	4.2	6.7	23.6	34.7	6.17	5.60	4.83
FR-208-131 14/07	116.7	23.7	241.6	1.3	4.9	9.1	33.5	45.1	6.67	6.11	4.37
FR-208-131 23/08	102.0	32.6	275.8	2.8	7.8	11.0	35.0	47.9	6.29	7.00	5.37
FR-208-133 14/07	122.9	17.3	270.9	1.6	5.4	7.2	40.3	37.1	6.95	6.35	4.49
FR-208-133 23/08	121.6	22.0	308.7	1.8	5.7	9.7	36.0	47.5	7.02	7.25	1.64
FR-208-134 14/07	143.4	18.0	253.8	6.6	34.7	15.2	1.3	264.9	10.85	10.21	3.06
FRE-407-42 16/07	124.6	10.6	209.9	1.5	2.4	3.9	69.8	58.6	6.63	6.09	4.28
FRE-407-42 21/06	117.2	10.0	208.7	1.1	2.2	3.7	69.9	56.0	6.23	6.00	1.87
nouv. f. Cons. 23/08	105.4	20.1	248.9	1.2	5.9	8.2	30.6	45.3	6.14	6.08	0.44
SCC-112-01 13/07	153.8	26.3	310.0	2.0	6.6	7.7	20.0	76.1	8.62	7.73	5.41
SCC-112-02 19/07	139.0	58.6	274.6	4.0	3.9	24.3	51.7	37.4	8.43	7.76	4.11
SCC-112-02 23/08	130.2	61.5	275.8	3.6	3.6	23.6	53.9	39.2	7.93	7.94	0.09
SCC-114-08 09/06	111.7	22.0	261.2	1.7	5.9	9.0	34.5	38.5	6.51	6.26	1.92
SCC-114-08 23/08	112.4	24.8	268.5	2.0	5.9	9.4	39.3	40.9	6.57	6.59	0.14
SCC-504-12 19/07	112.3	15.0	241.6	1.0	3.9	6.4	36.8	34.0	6.23	5.68	4.63
SCC-504-12 24/08	96.1	15.4	267.3	0.9	3.3	5.8	38.4	34.9	5.35	6.16	7.00
SCC-710-09 05/07	108.9	11.2	251.4	0.8	6.0	4.5	26.7	31.7	6.16	5.53	5.40
SCC-710-09 13/07	108.9	11.5	257.5	0.8	6.1	4.5	27.0	32.5	6.16	5.66	4.26
SCS-210-27 08/06	117.7	25.0	298.9	3.0	7.8	14.1	15.0	37.7	7.21	6.63	4.20
SCS-210-27 23/08	100.0	27.2	301.4	2.6	7.0	12.9	16.0	42.1	6.20	6.84	4.90
SCS-210-28 08/06	108.3	18.7	246.5	0.7	3.0	8.1	12.6	36.2	6.03	5.53	4.36
SCS-210-28 24/08	102.5	20.1	246.5	0.7	2.8	7.9	13.4	39.2	5.72	5.64	0.67
SCS-210-30 08/06	121.4	37.6	261.2	1.2	5.5	13.0	15.4	46.5	7.12	6.56	4.12
SCS-210-30 24/08	105.7	35.6	261.2	0.9	4.7	12.0	15.7	49.0	6.22	6.56	2.66

Die Hauptionen lassen sich in einem Schöllerdiagramm graphisch darstellen. Im Anhang befinden sich zwei Schöllergramme eines erstellt mit Bohrungsdaten (Abbildung C.2) das andere mit den Quelldaten (Abbildung C.3). Eine andere visuelle Darstellung der Streuung der einzelnen Parameter zeigt die Abbildung 4.6. Zum besseren Parametervergleich handelt es sich um die logarithmierte Konzentration in µg/l. Sowohl in den Bohrungen als auch bei den Quellen streuen die Parameter Calcium und Hydrogencarbonat gering. Konzentrationen des dominierenden Kations, Ca²⁺, variieren von 89.6-153.8 mg/l mit einem Median von 112.3 mg/l. Die Maxima der Calciumkonzentrationen sind in den Grundwasserproben der Bohrungen sowie der Quellen in Bech. Auch die manuell beprobte Bohrung FR-208-134 in Consdorf hat eine hohe Calciumkonzentration. Calcium geht auf natürliche Art durch Verwitterung von Plagioklasen, Amphibolen und Pyroxenen in Lösung. Die häufigste Form von Ca²⁺ in Sedimentgesteinen sind Karbonate. Es wird anthropogen als Düngemittel und bei Kalkungen der Waldböden eingesetzt. Die Konzentrationen des dominierenden Anions, HCO3⁻, liegen zwischen 208.7 und 327.1 mg/l. Die Streuung der Calcium und Hydrogencarbonat Werten ist wie in Abbildung 4.6 ersichtlich, gering. Beide Parameter weisen keine klaren Gruppen auf, sie sind homogen (Abbildung 4.2).



Abbildung 4.2: Homogenität gezeigt an den HCO₃⁻ Daten (Konzentrationen in mg/l).

Bei den Parametern Chlor (Cl⁻), Magnesium (Mg²⁺), Natrium (Na⁺), Kalium (K⁺), Nitrat (NO₃⁻) und Sulfat (SO₄²⁻) bemerkt man in der Abbildung 4.6 sowie im Schöllerdiagramm (Abbildung C.2, Abbildung C.3) eine gewisse Variabilität.

Die Abbildung 4.3 zeigt, dass bei geringen Chlorkonzentrationen die Natriumkonzentrationen ebenfalls niedrig sind. Zudem ist eine deutliche Trennung der Proben in zwei Gruppen erkennbar. Diese Beziehung und Gruppierung ist ebenfalls in den Schöllerdiagrammen (Abbildung C.2, Abbildung C.3) erkennbar.



Abbildung 4.3: Graphische Veranschaulichung der Korrelation zwischen Chlor und Natrium und der Ausbildung von zwei Gruppen.

Cl⁻ hat Konzentrationen zwischen 8 und 63.7 mg/l und einen Median von 19.4 mg/l. Natriumkonzentrationen schwanken zwischen 3 und 27 mg/l. Der Medianwert liegt beim Na⁺ bei 7.4 mg/l. Natrium wird nur sehr schwach im Boden gebunden und daher leicht ausgewaschen. Na⁺ spielt für die Pflanzen eine untergeordnete Rolle. Die höchsten Chlor- und Natriumwerte befinden sich am Standort Bech. Hohe Natriumchloridkonzentrationen weisen auf eine anthropogene Quelle hin, wie zum Beispiel der Einsatz von Streusalz. Aufgrund dessen korrelieren diese Parameter sehr gut miteinander.

Die Kaliumkonzentrationen befinden sich im Bereich zwischen 0.7-6.6 mg/l und die Magnesiumkonzentrationen im Bereich von 2.2-34.7 mg/l. Beide Medianwerte liegen erkennbar unter dem Mittelwert.



Abbildung 4.4: Gruppierung verdeutlicht an den Magnesiumkonzentrationen [µg/l].

Abbildung 4.4 zeigt eine deutliche Gruppierung der Magnesiumdaten. Diese Gruppierung ist auch im Piperdiagramm (Abbildung 4.1) ersichtlich. In der ersten Gruppe befinden sich hauptsächlich nur Sandsteinbohrungen¹³ und Quellen. Die Bohrungen in Leesbach und die Bohrungen FCC-710-01 und FCC-710-06 in Medernach bilden die zweite Gruppe. Diese Gruppe enthält Konzentrationen die > 10 mg/l über den Konzentrationen der ersten Gruppe liegen. Magnesium tritt in bedeutender Menge in Kalksteinen auf. Magnesiumkonzentrationen tendieren dazu entlang des Fließweges der Grundwasserbewegung anzusteigen (geochemische Evolution). Solche Prozesse führen eigentlich zu einem höheren Mg/Ca Verhältnis (Abbildung 4.5).

¹³ Bohrungen die den luxemburger Sandstein repräsentieren: FCC-112-40, FCC-710-02, FCV6, FR-208-133, FRE-407-42.



Abbildung 4.5: Mg/Ca Verhältnis.

In der Abbildung 4.5 weisen Proben entnommen im Luxemburger Sandstein geringere Mg/Ca Verhältnisse auf. Die Probe FR-208-131 vom 14 Juli sowie die FR-208-134 bilden die Ausnahmen. Eine Erklärung dafür wäre bei der Bohrung FR-208-134, dass aufgrund der manuell entnommenen Probe in einigen Metern Tiefe, stagnierendes Grundwasser beprobt wurde. Die Bohrungen in Leesbach sowie die im Mergel verfilterten Bohrungen FCC-710-01 und FCC-710-06 sind Grundwässer mit Verhältnissen. Über den höchsten Mg/Ca den Fliessweg steigt die Magnesiumkonzentration aufgrund der Mineralisierung an, was dazu führt, dass das Mg/Ca Verhältnis in älteren Grundwässer höher ist (HEM, 1985). Die mittleren Verweilzeiten von über 50 Jahren bestätigen diese Aussage, dass es sich in diesen Bohrungen um älteres Grundwasser handelt (Kapitel 5.2).

Kalium ist für viele Pflanzen und die meisten Mikroorganismen ein essentieller Nährstoff und wird von diesen selektiv stark aufgenommen. Natürlich stammt das Kalium hauptsächlich aus der Verwitterung von Kalifeldspat und Glimmer. Anthropogen gelangt es durch Düngung ins Grundwasser. Erhöhte Konzentrationen

weisen bedingt durch die Düngung auf oberflächennahe Gewässer hin, da im humosen Oberboden die höchsten Konzentrationen an mobilem Kalium vorkommen. Das SO₄²⁻ besitzt eine große Konzentrationsschwankung (31.7-99.52 mg/l; FR-208-134: 264 mg/l). Betrachtet man nur die Quellen (Abbildung C.3) sind geringere Konzentrationsänderungen sichtbar. Die SCC-112-01 Quelle ist die einzige mit einer erhöhten SO₄²⁻ Konzentration gegenüber den restlichen Quellen. Natürliche Quellen des Sulfats ist z. B. das Anhydrit und Gips. Schwefel ist weit verbreitet in den Sedimentgesteinen als Metall Sulfid. Strontiumsulfat ist schwer löslich und Bariumsulfat ist fast unlöslich in Wasser. Der Einfluss von Barium und Strontium auf die Sulfatkonzentration aufgrund der Sulfatfällung ist selten wichtig. Das Sulfat stammt anthropogen hauptsächlich aus der Düngung. Deshalb gilt bei der luxemburgischen Trinkwasserverordnung ein Grenzwert von 250 mg/l. Die Höchstwerte des K⁺, Mg²⁺ und SO₄²⁻ liegen in der manuell beprobten Bohrung FR-208-134. Aufgrund der Stagnation haben sich die Kationen und die Sulfate angereichert. Dem gegenüber hat die Nitratkonzentration in der Bohrung FR-208-134 einen sehr geringen Wert angenommen. Da die Bohrung FR-208-134 in den meisten Hauptionen nicht repräsentativ erscheint, wird sie bei der Auswertung nicht mitberücksichtigt.

Die Bohrungen FCV1 und FCV4 in Leesbach liegen mit 0.1 mg/l NO₃⁻ unverkennbar unter dem natürlichen Nitratgehalt im Niederschlag von 5-8 mg/l. Die Hypothese ist, dass aufgrund der geringen gemessenen Sauerstoffgehalte sich das Redoxpotential verändert hat. Belegt wird die Annahme der Denitrifikation, durch die in Leesbach, in erhöhter Konzentration vorkommenden oxidierten Spurenstoffe Eisen (Fe) und Mangan (Mn) (Tabelle 4.4, Tabelle 4.5). Bei der Denitrifikation wird NO₃⁻ mikrobiologisch zu N₂ reduziert. Die Reduktion von NO₃⁻ mit reduzierten Grundwasserkomponenten wie zum Beispiel Fe²⁺ und Mn²⁺ (Tabelle 4.4) ist thermodynamisch begünstigt (APPELO, 2005). Als Elektronendonator dient in Sedimentgesteinen Fe²⁺ und wird somit oxidiert. Nitratverschmutzung ist ein ansteigendes Problem in Europa. Die Bohrung FRE-407-42 hat Nitratwerte die über dem luxemburgischem Trinkwassergrenzwert von 50 mg/l liegen. Der Haupteintrag von Nitrat stellt die Düngung dar. Nach Trockenperioden im Sommer wird bedingt durch die Nitrifikation besonders viel NO₃⁻ ausgewaschen.

4.2.2 Nebenelemente

Die Tabelle 4.3 stellt die gemessenen Konzentrationen der Nebenelemente dar.

Tabelle 4.3: Zeigt die gemessen Nebenelemente (Konzentration in $\mu g/l$); <u>Unterstrichen</u>= Parameter unter der NWG, *Kursiv*= > 30 % der Proben innerhalb der sd, **fett**= ausgewählte Parameter für Mischungsberechnung, Grau= ausgewählte Parameter mittels hydrochemischem Wissen.

Entnahmestelle	В	Br	F	Si	Sr
FCC-112-37 13/07	40.46	45.13	80	2831	490.50
FCC-112-37 19/07	39.03	44.56	70	2830	470.50
FCC-112-40 13/07	18.36	48.04	50	3065	125.70
FCC-112-40 19/07	18.92	46.41	50	3157	129.00
FCC-710-01 05/07	135.90	42.22	200	2558	1008.00
FCC-710-01 13/07	156.60	44.04	230	2760	1291.00
FCC-710-02 05/07	9.77	48.56	60	2859	105.80
FCC-710-02 13/07	10.50	47.92	60	2906	106.70
FCC-710-06 05/07	108.50	39.27	170	2707	950.70
FCC-710-06 13/07	57.68	40.07	130	2704	559.60
FCV6 07/06	7.78	33.22	50	2858	91.86
FCV1 14/07	11.16	22.68	110	3011	187.80
FCV1 23/08	13.28	21.27	110	3188	174.80
FCV4 14/07	10.73	19.16	130	2971	174.10
FCV4 23/08	12.86	18.68	130	3244	155.00
FR-208-131 14/07	13.99	37.95	80	2932	116.30
FR-208-131 23/08	26.43	39.64	90	3106	178.10
FR-208-133 14/07	18.45	38.65	50	3120	109.30
FR-208-133 23/08	26.93	47.76	60	3262	112.00
FR-208-134 14/07	316.10	31.59	260	2886	2041.00
FRE-407-42 16/07	31.68	41.54	60	2848	145.00
FRE-407-42 21/06	29.56	43.30	60	2547	127.40
nouv. f. Cons. 23/08	20.35	37.54	70	3098	140.60
SCC-112-01 13/07	12.74	36.13	80	2965	149.10
SCC-112-02 19/07	18.88	44.49	50	3127	123.30
SCC-112-02 23/08	19.46	45.04	60	3296	116.70
SCC-114-08 09/06	15.60	42.10	50	2904	100.80
SCC-114-08 23/08	18.65	38.11	60	3226	103.70
SCC-504-12 19/07	8.63	33.83	60	2834	83.35
SCC-504-12 24/08	8.24	35.07	60	2975	71.07
SCC-710-09 05/07	12.15	40.56	80	3327	96.81
SCC-710-09 13/07	10.64	39.59	80	3282	96.24
SCS-210-27 08/06	25.22	28.78	120	3168	136.7
SCS-210-27 23/08	25.73	27.19	120	3421	119.10
SCS-210-28 08/06	14.41	38.78	50	2823	84.33
SCS-210-28 24/08	7.44	37.01	60	2868	80.11
SCS-210-30 08/06	12.76	38.90	60	2846	117.20
SCS-210-30 24/08	10.63	38.86	60	2858	102.10

Das Bor (B) in der Tabelle 4.3 kann geogenem und/oder anthropogenem Ursprungs sein. Natürlich ist er unter anderem in vielen Mineralien enthalten. Anthropogen befindet er sich vor allem im Abwasser, aber auch in der landwirtschaftlichen Nutzung und in industriellen Produkten. Geringe Mengen an Bor sind essentiell für den Pflanzenwachstum, Größere Konzentrationen an B im Boden sind schädlich. In dieser Studie variiert die Borkonzentration zwischen 7.44 µg/l und 156.6 (FR-208-134: 316.1) µg/l (Abbildung 4.6). In keiner Bohrung wurde der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 1 mg/l erreicht. Der Zusammenhang zwischen den Borkonzentrationen und den Strontiumwerten ist mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.95 zu verzeichnen. Ein Zusammenhang wie beim Natriumchlorid, Abbildung 4.3 weist auch Bor und Strontium auf. Proben mit niedrigen Borkonzentrationen enthalten ebenfalls niedrige Strontiumkonzentrationen. Homogener verhält sich demgegenüber Bromid (Br). Br ist mit Konzentration von 18.7-47.7 µg/l vertreten. Bromverbindungen sind zu 99% im Meerwasser als Bromide vorhanden. Hinsichtlich der Geologie sind höhere Bromidkonzentrationen in den, im Elvinger Mergel eingelagerten Kalkbänken anzunehmen. Die eingelagerten Kalkbänke im *Elvinger Mergel* als auch der Mergel lagerten sich im flachen Meer ab (Absatz 2.2) Dies bestätigen die erhöhten Bromidkonzentrationen, der im li1 verfilterten Bohrungen. Im Gegensatz zum Bor, sind die Bromidkonzentrationen leicht erhöht in den Sandsteinbohrungen. Bromidkonzentrationen reichen im Niederschlag von 5 bis über 150 µg/l. Fluorid (F) ist das leichteste Element der Halogene. Gesteine die reich an Alkalimetalle sind, besitzen höhere Fluoridkonzentrationen als andere Gesteine (HEM, 1985). Auch hier ist eine höhere Fluoridmenge in den Mergelbohrungen¹⁴ erkennbar. Silicium (Si) stellt mit 26 Gew.% nach Sauerstoff das zweithäufigste Element in der Erdkruste dar. Natürlich vorhanden ist das Silicium in Tonmineralien. Silicium schwankt zwischen 2.7 und 3.5 mg/l. Die Annahme, dass im *li* höhere Siliciumkonzentrationen vorzufinden sind, wird im Datensatz nicht bestätigt. Man muss beachten, dass das Grundwasser in den eingelagerten Kalkbänken fließt. Die Konzentrationen weisen darauf hin, dass die Kontaktzeit mit dem siliciumreichen Ton im Elvinger Mergel gering und somit vernachlässigbar ist. Die Bohrung FCC-112-37 in Bech hat eine fast fünfmal so hohe Strontium Konzentration als die Sandsteinbohrung FCC-112-40. Eine zehnfach erhöhte Strontium Konzentration gegenüber der Sandsteinbohrung FCC-710-02 findet man in den Mergel-Bohrungen in Medernach. In Consdorf unterscheiden sich die

¹⁴ Bohrungen die dem Elvinger Mergel zuzuordnen sind: FCC-112-37, FCC-710-01, FCC-710-06, FR-208-131, nouv. f. Cons

Gruppen nur um 7 μ g/l Strontium. Die Strontiumkonzentration wird wie bereits beim Sulfat erwähnt, von der Sulfatkonzentration kontrolliert indem es als SrSO₄ ausfällt.

4.2.3 Spurenstoffe

75 % der Aluminiumkonzentrationen (Tabelle 4.4) liegen unter 10.2 µg/l. Aluminium hat gegenüber den anderen Spurenstoffen eine relativ hohe Messungenauigkeit von 0.20 µg/l. Das toxisch wirkende Metall (Al) überschreitet nicht den Trinkwassergrenzwert von 200 µg/l. Barium (Ba) ist in allen Grundwasserproben nachweisbar, wobei eine Konzentration von 30 µg/l nur in den Bohrungen FCC-112-37 und FR-208-134 und der SCC-112-01 Quelle überschritten wird. Das Barium hat einen Medianwert von 19.06 µg/l. Wie bereits beim Sulfat beschrieben, wird die Bariumkonzentration in natürlichen Gewässern leicht von der Löslichkeit des Barits beeinflusst. Cobalt (Co) wurde aufgrund der geringen Bestimmungsgrenze in allen Proben nachgewiesen. Co ist in vielen Mineralien vertreten, jedoch meist nur in geringen Konzentrationen. Höhere Konzentrationen von Co sind in magmatischem Gestein vorzufinden. Die Bohrungen FR-208-131 und FR-208-133 liegen über dem Median von 0.11 µg/l. Der Trinkwassergrenzwert von 50 µg/l Chrom (Cr) wurde nicht überschritten. Die Chromkonzentrationen weisen eine relativ geringe Abweichung $(0.1 \, \mu g/l)$ und eine geringe Spannweite auf. Kupfer (Cu) kommt in der Lithologie verhältnismäßig häufig vor. Entsprechend ist das Spurenelement Cu in geringen Konzentrationen in den Grundwasserproben enthalten. 75% der Grundwasserproben im Luxemburger Sandstein haben Kupferkonzentrationen unter 0.54 μ g/l. Die Lithiumkonzentrationen (Li) von 75% der untersuchten Grundwasserentnahmestellen liegen im Bereich von 1.73 bis 8.4 µg/l. Lithiummineralien kommen in vielen Silikatgesteinen vor, dem entsprechend wurde in den, im li1 verfilterten Bohrungen deutlich höhere Konzentrationen mit größerer Streuung (3.7-55.6 µg/l) gemessen. Beim Lithium sind die Konzentrationen innerhalb der Sandsteinbohrungen relativ konstant.

In den in Leesbach untersuchten Bohrungen wird der Grenzwert der luxemburgischen Trinkwasserverordnung von 200 μ g/l Eisen (Fe) überschritten. Aufgrund des hohen Messfehlers des Spurenstoffes Fe liegen 80 % der Proben innerhalb der Messungenauigkeit. Weitere 2% befinden sich unter der Nachweisgrenze. Sehr sauerstoffreiche Gewässer mit Mangankonzentrationen (Mn) unter der Bestimmungsgrenze sind nicht zu verzeichnen. Analog zum Lösungsverhalten von Eisen weisen die Bohrungen in Leesbach (FCV1 und FCV4) und die in Steinsel (FRE-407-42) ebenfalls hohe Mangankonzentrationen auf. Die Maxims der Mangankonzentration von 21 mg/l in der Bohrung FRE-407-42 liegen um ein hundertfaches über der natürlichen Mangankonzentration. Im Gegensatz zu Fe korreliert Mn hier nicht mit dem Nitratgehalt.

Der Medianwert der Molybdänkonzentrationen (Mo) liegt bei 0.27 µg/l (Tabelle 4.5Mo konnte bei den Entnahmestandorten Medernach und Fischbach nur in nicht quantifizierbaren Spuren gefunden werden. Nickel (Ni) befindet sich mit einer großen Spannweite von 0.61 bis 10.66 µg/l in allen Proben wieder. Es ist das Spurenelement mit der größten Abweichung. Im *Elvinger Mergel* sind relativ zum *li*₂ höhere Konzentrationen wahrzunehmen. Rubidium (Rb) liegt zu 75 % zwischen 0.41 und 1.30 µg/l vor. Die Urankonzentrationen (U) weisen eine Homogenität in den Daten auf. Die Messdaten liegen im Bereich von 0.06 bis 0.86 µg/l (Median: 0.31 µg/l). Die hier festgestellten Zinkkonzentrationen (Zn) ergeben einen Medianwert von 1.69 µg/l. Durch Zinkkonzentrationen von über 100 µg/l fällt die Bohrung FRE-470-42 in Steinsel auf. Zn und Blei (Pb) sind auch in den Tauch- respektiv Saugpumpen enthalten, und können über diesen Weg ins Grundwasser gelangen.

- 50 -

Tabelle 4.4: Listet für jede Probe die Spurenstoffe auf (Konzentration in $\mu g/l$); <u>Unterstrichen</u>= Parameter unter der NWG, *Kursiv*= > 30 % der Proben innerhalb der sd, **fett**= ausgewählte Parameter für Mischungsberechnung, Grau= ausgewählte Parameter mittels hydrochemischem Wissen.

Entnahmestelle	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Cd	Со	Cr	Cs	Cu	Fe	In	Li	Mn
FCC-112-37 13/07	< 0.05	12.97	0.30	37.64	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.13	0.25	< 0.05	0.60	7.08	< 0.05	15.17	2.04
FCC-112-37 19/07	< 0.05	7.98	0.15	37.69	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.13	0.11	< 0.05	0.40	3.71	<u><0.05</u>	14.04	1.63
FCC-112-40 13/07	< 0.05	9.67	0.16	21.97	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.14	0.26	< 0.05	0.44	<0.5	< 0.05	2.17	0.44
FCC-112-40 19/07	< 0.05	8.55	0.15	22.40	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.14	0.24	< 0.05	0.41	1.15	<u><0.05</u>	2.23	0.40
FCC-710-01 05/07	< 0.05	9.55	< 0.1	17.57	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.08	0.08	< 0.05	0.53	<0.5	<u><0.05</u>	46.21	0.85
FCC-710-01 13/07	< 0.05	10.20	< 0.1	15.57	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.08	0.06	< 0.05	1.25	0.73	<u><0.05</u>	55.63	0.78
FCC-710-02 05/07	< 0.05	<i>8.93</i>	< 0.1	7.98	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.10	0.22	< 0.05	3.26	<0.5	<u><0.05</u>	2.12	0.13
FCC-710-02 13/07	< 0.05	9.13	< 0.1	7.89	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.10	0.21	< 0.05	2.24	<0.5	<u><0.05</u>	2.16	0.11
FCC-710-06 05/07	< 0.05	8.59	< 0.1	25.36	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.10	< 0.05	< 0.05	0.48	<0.5	< 0.05	47.49	0.15
FCC-710-06 13/07	< 0.05	9.87	< 0.1	24.57	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.10	0.08	< 0.05	0.85	<0.5	< 0.05	29.17	0.25
FCV6 07/06	< 0.05	6.30	<u><0.1</u>	13.61	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.10	0.24	< 0.05	0.20	0.71	<u><0.05</u>	2.19	2.61
FCV1 14/07	< 0.05	9.48	<u><0.1</u>	7.42	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.09	< 0.05	< 0.05	0.35	329.60	<u><0.05</u>	8.41	15.04
FCV1 23/08	< 0.05	7.48	0.14	7.05	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.10	< 0.05	< 0.05	0.17	383.50	<u><0.05</u>	7.72	13.80
FCV4 14/07	< 0.05	8.37	0.13	8.33	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.11	< 0.05	< 0.05	0.23	367.60	<u><0.05</u>	8.54	17.45
FCV4 23/08	< 0.05	4.88	0.14	7.27	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.12	< 0.05	< 0.05	0.23	345.10	< 0.05	7.74	15.26
FR-208-131 14/07	< 0.05	10.51	0.20	27.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	0.43	0.15	< 0.05	2.02	3.10	< 0.05	3.71	5.00
FR-208-131 23/08	< 0.05	6.80	0.39	19.13	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.27	0.07	< 0.05	1.04	1.63	< 0.05	5.67	2.88
FR-208-133 14/07	< 0.05	10.09	0.16	22.07	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.44	0.19	< 0.05	0.50	2.80	<u><0.05</u>	2.42	1.45
FR-208-133 23/08	< 0.05	9.02	0.23	25.56	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.57	0.18	< 0.05	0.75	1.40	<u><0.05</u>	2.19	2.39
FR-208-134 14/07	< 0.05	11.79	0.55	30.71	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.16	0.05	< 0.05	0.35	63.66	<u><0.05</u>	204.10	8.33
FRE-407-42 16/07	< 0.05	10.14	<u><0.1</u>	18.99	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.21	0.10	< 0.05	1.29	1.16	<u><0.05</u>	8.81	20.99
FRE-407-42 21/06	< 0.05	10.57	< 0.1	16.47	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.18	0.06	< 0.05	0.38	6.81	<u><0.05</u>	8.13	20.98
nouv. f. Cons. 23/08	< 0.05	8.22	0.13	26.33	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.10	0.15	< 0.05	0.30	3.49	<u><0.05</u>	8.36	0.85
SCC-112-01 13/07	<u><0.05</u>	10.65	< 0.1	33.96	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	0.12	0.17	< 0.05	0.35	0.66	<u><0.05</u>	8.25	0.29
SCC-112-02 19/07	<u><0.05</u>	9.71	0.18	21.23	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	0.13	0.26	< 0.05	0.43	1.93	<u><0.05</u>	2.03	0.49
SCC-112-02 23/08	<u><0.05</u>	8.93	0.18	20.64	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	0.13	0.23	< 0.05	0.50	3.36	<u><0.05</u>	1.95	0.42
SCC-114-08 09/06	<u><0.05</u>	10.24	0.10	23.69	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	0.09	0.15	< 0.05	0.16	2.84	<u><0.05</u>	3.16	0.23
SCC-114-08 23/08	<u><0.05</u>	6.56	< 0.1	21.57	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	0.11	0.13	< 0.05	0.29	<0.5	<u><0.05</u>	2.75	0.28
SCC-504-12 19/07	< 0.05	8.46	< 0.1	12.89	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.09	0.20	< 0.05	0.19	1.91	< 0.05	1.93	0.21
SCC-504-12 24/08	< 0.05	6.12	< 0.1	11.03	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.08	0.21	< 0.05	0.31	3.52	< 0.05	1.73	0.17
SCC-710-09 05/07	< 0.05	11.41	< 0.1	13.07	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.14	0.25	< 0.05	0.19	1.28	<u><0.05</u>	2.39	2.33
SCC-710-09 13/07	<u><0.05</u>	10.83	< 0.1	12.92	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	0.09	0.26	< 0.05	0.39	<0.5	<u><0.05</u>	2.37	1.64
SCS-210-27 08/06	0.54	< 0.05	7.30	11.33	<u><0.05</u>	< 0.05	<u><0.05</u>	0.14	0.06	<u><0.05</u>	0.55	1.09	<u><0.05</u>	5.06	0.49
SCS-210-27 23/08	<u><0.05</u>	4.51	0.55	9.65	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	0.11	< 0.05	< 0.05	0.51	2.84	<u><0.05</u>	4.62	0.48
SCS-210-28 08/06	<u><0.05</u>	8.83	0.53	11.84	<u>0.19</u>	0.06	<u><0.05</u>	0.12	0.15	< 0.05	0.28	4.20	<u><0.05</u>	2.63	0.30
SCS-210-28 24/08	< 0.05	7.99	< 0.1	11.24	<u><0.05</u>	< 0.05	< 0.05	0.08	0.12	< 0.05	0.27	1.61	< 0.05	2.41	0.17
SCS-210-30 08/06	< 0.05	7.28	0.16	22.82	0.06	< 0.05	< 0.05	0.12	0.11	< 0.05	0.27	1.59	< 0.05	5.11	0.34
SCS-210-30 24/08	<u><0.05</u>	4.58	<u><0.1</u>	19.97	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	<u><0.05</u>	0.09	0.08	<u><0.05</u>	0.21	<0.5	<u><0.05</u>	4.46	0.25
Tabelle 4.5: Fortsetzung der Spurenstoffe (Konzentration in $\mu g/l$); <u>Unterstrichen</u>= Parameter unter der NWG, *Kursiv*= > 30 % der Proben innerhalb der sd, **fett**= ausgewählte Parameter für Mischungsberechnung, Grau= ausgewählte Parameter mittels hydrochemischem Wissen.

Entnahmestelle	Мо	Nb	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Tl	Ti	U	V	Zn
FCC-112-37 13/07	1.86	< 0.05	1.46	0.16	1.44	0.09	< 0.5	0.15	0.57	0.41	0.06	0.51
FCC-112-37 19/07	1.85	< 0.05	1.45	< 0.05	1.41	0.08	< 0.5	0.10	<0.5	0.41	< 0.05	0.63
FCC-112-40 13/07	0.07	< 0.05	0.92	0.12	1.28	< 0.05	< 0.5	0.06	0.56	0.41	0.13	0.27
FCC-112-40 19/07	0.07	< 0.05	0.97	0.10	1.31	< 0.05	<u><0.5</u>	0.05	0.55	0.42	0.11	3.53
FCC-710-01 05/07	0.81	< 0.05	10.66	0.13	1.04	0.07	<u><0.5</u>	0.10	<0.5	0.22	< 0.05	6.77
FCC-710-01 13/07	0.85	< 0.05	6.20	0.13	1.09	0.06	<u><0.5</u>	0.09	<0.5	0.23	< 0.05	2.42
FCC-710-02 05/07	< 0.05	< 0.05	0.76	0.42	0.63	< 0.05	<u><0.5</u>	0.06	<0.5	0.32	< 0.05	4.69
FCC-710-02 13/07	< 0.05	< 0.05	1.65	0.25	0.65	< 0.05	<u><0.5</u>	< 0.05	<0.5	0.32	< 0.05	3.40
FCC-710-06 05/07	0.36	< 0.05	5.06	0.06	0.95	< 0.05	< 0.5	0.09	<0.5	0.23	< 0.05	2.23
FCC-710-06 13/07	0.45	< 0.05	3.02	0.13	0.75	0.26	< 0.5	0.27	<0.5	0.26	< 0.05	2.67
FCV6 07/06	< 0.05	< 0.05	0.68	< 0.05	0.48	< 0.05	<u><0.5</u>	0.07	0.52	0.27	0.07	1.85
FCV1 14/07	0.28	< 0.05	0.64	< 0.05	1.50	< 0.05	<u><0.5</u>	0.06	0.53	0.53	< 0.05	0.77
FCV1 23/08	0.50	< 0.05	0.67	< 0.05	1.41	0.18	<u><0.5</u>	0.26	0.52	0.52	< 0.05	0.41
FCV4 14/07	0.27	< 0.05	0.70	< 0.05	1.55	< 0.05	<u><0.5</u>	0.06	<0.5	0.63	< 0.05	0.62
FCV4 23/08	0.38	< 0.05	0.83	< 0.05	1.39	0.08	< 0.5	0.13	0.50	0.62	< 0.05	0.66
FR-208-131 14/07	0.66	< 0.05	2.14	0.12	0.59	0.13	< 0.5	0.13	0.54	0.39	0.10	20.52
FR-208-131 23/08	1.03	< 0.05	1.73	0.28	0.86	0.27	0.56	0.08	0.57	0.31	0.09	6.15
FR-208-133 14/07	0.34	< 0.05	1.12	0.09	0.73	0.21	<u><0.5</u>	0.29	0.59	0.36	0.08	5.88
FR-208-133 23/08	0.26	< 0.05	1.63	< 0.05	0.72	0.13	<u><0.5</u>	0.14	0.65	0.47	0.12	2.44
FR-208-134 14/07	1.17	< 0.05	1.05	< 0.05	2.10	< 0.05	<u><0.5</u>	0.06	0.65	0.06	< 0.05	0.84
FRE-407-42 16/07	0.23	< 0.05	1.61	< 0.05	0.65	0.82	<u><0.5</u>	0.10	<0.5	0.14	< 0.05	119.40
FRE-407-42 21/06	0.26	< 0.05	1.21	< 0.05	0.49	0.19	< 0.5	0.09	<0.5	0.13	< 0.05	108.60
nouv. f. Cons. 23/08	0.55	< 0.05	0.71	< 0.05	0.54	< 0.05	< 0.5	0.09	<0.5	0.27	0.05	1.16
SCC-112-01 13/07	0.18	< 0.05	1.00	0.09	1.09	< 0.05	0.83	0.07	<0.5	0.86	< 0.05	0.50
SCC-112-02 19/07	0.05	< 0.05	0.91	0.12	1.17	< 0.05	< 0.5	< 0.05	0.69	0.39	0.14	1.53
SCC-112-02 23/08	0.07	< 0.05	0.93	0.12	1.13	0.06	<u><0.5</u>	< 0.05	0.55	0.39	0.13	0.91
SCC-114-08 09/06	0.33	< 0.05	0.63	< 0.05	0.59	0.09	<u><0.5</u>	0.11	<0.5	0.30	0.06	6.22
SCC-114-08 23/08	0.26	< 0.05	0.74	< 0.05	0.69	0.06	<u><0.5</u>	0.07	0.51	0.32	0.06	0.31
SCC-504-12 19/07	< 0.05	< 0.05	0.65	< 0.05	0.45	< 0.05	< 0.5	0.06	<0.5	0.23	0.06	2.74
SCC-504-12 24/08	< 0.05	< 0.05	0.61	< 0.05	0.41	< 0.05	< 0.5	0.07	0.51	0.22	0.07	1.05
SCC-710-09 05/07	< 0.05	< 0.05	0.62	< 0.05	0.82	< 0.05	< 0.5	< 0.05	0.57	0.30	1.21	0.67
SCC-710-09 13/07	< 0.05	< 0.05	0.62	<u><0.05</u>	0.80	0.06	<u><0.5</u>	0.11	0.56	0.30	0.97	0.17
SCS-210-27 08/06	0.25	< 0.05	0.92	<u><0.05</u>	1.41	0.20	< 0.5	0.26	0.88	0.45	0.27	3.39
SCS-210-27 23/08	0.15	< 0.05	0.71	< 0.05	1.33	0.07	<u><0.5</u>	< 0.05	0.87	0.39	0.28	0.70
SCS-210-28 08/06	0.19	< 0.05	0.76	< 0.05	0.51	< 0.05	0.68	0.23	0.56	0.23	< 0.05	3.51
SCS-210-28 24/08	0.06	< 0.05	0.66	< 0.05	0.44	< 0.05	< 0.5	0.07	<0.5	0.22	< 0.05	0.39
SCS-210-30 08/06	0.13	< 0.05	0.83	0.06	0.71	< 0.05	< 0.5	0.10	0.55	0.24	< 0.05	2.11
SCS-210-30 24/08	0.10	<u><0.05</u>	0.73	<u><0.05</u>	0.59	<u><0.05</u>	<u><0.5</u>	0.06	<0.5	0.23	<u><0.05</u>	0.40



Abbildung 4.6: Zeigt die Streuung der einzelnen Parameter (logarithmische Konzentration in µg/l).

Die Abbildung 4.6 fast graphisch die Konzentrationen und ihre Streuung zusammen und wurde im Absatz 4.2.4.1 zur Ausselektionierung der homogenen Parameter herangezogen.

Um einen qualitativ vertretbaren Datensatz zu erhalten, wurden die Daten der Bohrung FR-208-134 und die Daten aus der zweiten Messkampagne der Bohrungen FR-208-131, FR-208-133 herausgenommen. Der optimisierte Datensatz stellt sich aus den Bohrungen zusammen die sicher nur Grundwasser aus einem einzigen Aquifer fördern. Über Pumpversuche die an den Standorten Medernach und Bech realisiert wurden (Absatz 4.2.5) konnte die Herkunft des Grundwassers bezogen auf die beiden lithologischen Schichten (li_1 und li_2) ermittelt werden. Die Bohrungen FCV1 und FCV4 waren wegen undeutlichem Übergang der Schichten (li_2 zu li_1) nicht klar einem Grundwasserleiter zuzuordnen und wurden diesbezüglich aus dem Datensatz entnommen.

In den folgenden Graphiken stehen die Bohrungen FCC-112-37, FCC-710-01, FCC-710-06, FR-208-131 und nouv. f. Consdorf repräsentativ für den *Elvinger Mergel* (schwarz)

und werden als Mergelbohrungen zusammengefasst. Die Bohrungen FCC-112-40, FCC-710-02, FCV6, FR-208-133 und FRE-407-42 verkörpern den *Luxemburger Sandstein* (rot), und bilden die Sandsteinbohrungen.

4.2.4 <u>Statistische Auswertung</u>

Über die statistischen Methoden wurden die Referenzwässer¹⁵ definiert mit denen die Mischungsanteile der Quellen berechnet wurden. Vor der Mischungsanalyse wurden die Daten normalisiert und eine Parameterreduzierung von 41 auf 14 Parameter erfolgte mittels eines optischen Verfahrens (Absatz 4.2.4.1). Zum einen wurden die Referenzwässer mit der Hauptkomponentenanalyse (Absatz 4.2.4.2) und zum anderen mit ausgewählten Parametern aus der hierarchischen Clusteranalyse (Absatz 4.2.4.3) ermittelt.

Im Absatz 4.2.4.4 gruppierte man mittels der hierarchischen Clusteranalyse die Bohrungen in vier Gruppen. Die Gruppierung basierte auf dem normierten Parameterdatensatz (14 selektionierte Parameter).

4.2.4.1 Normalisierung und optische Parameterreduzierung

Eine Normalisierung der Daten wurde angewandt um zu gewährleisten, dass jeder Parameter gleich gewichtet ist. Die normierten Daten erhielt man durch Subtraktion des arithmetischen Mittelwerts von jedem Wert und Dividierung durch die mittlere Standardabweichung.

Die statistischen Verfahren (PCA, HCA) zur Parameterreduzierung wurden auf diesem normierten Datensatz mit 41 Parametern angewendet. Da dies jedoch im Hinblick auf diese Fragestellung zu keinem aussagekräftigen Ergebnis führte, wurde die Parameteranzahl vor der statistischen Verfahrensanwendung durch ein visuelles Schema verringert:

 Verwerfung der Ionen die zu > 50 % unter der NWG liegen (As, Ag, Be, Bi, Cd, Cs, In, Nb, Pb, Sb, Se, V).

¹⁵ EM li₁: repräsentiert durch die Bohrungen FCC-112-37, FCC-710-01, FCC-710-06, FR-208-133 und nouv. f. Cons.

 $EM\ li_{2}:: repräsentiert\ durch\ die\ Bohrungen\ FCC-112-40,\ FCC-710-02,\ FCV6,\ FR-208-133\ und\ FRE-407-42.$

 Lagen bei den restlichen Parametern 30 % der Proben innerhalb der Messungenauigkeiten¹⁶ (Tabelle 4.6) wurden diese Parameter ausselektioniert (Al, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Si, Tl, Ti, Zn).

Tabelle 4.6: Messungenauigkeit der Parameter in µg/l.

Element	Al	В	Ba	Ca	Со	Cr	Cu	K	Li	Mg
sd [ppb]	0.2	0.3	0.1	674.8	0.01	0.01	0.02	16.7	0.1	54.5
Element	Mo	Na	Ni	Rb	Si	Sr	Ti	Tl	U	Zn
sd [ppb]	0.01	49.6	0.02	0.01	122.7	2.8	0.03	0.004	0.002	0.2

- 3. Für diese Zielsetzung disponierten die homogenen Parameter nicht über das relevante Muster. Die Parameter F, HCO₃, Rb, U sind für diese Forschungsfrage schwache Informationsträger (Abbildung 4.6).
- 4. Korrelierte Parameter wie Cl und Na (Kapitel 4.2.1) sind im Datensatz für statistische Verfahren zu vermeiden. Aufgrund dessen, dass sie fast die gleichen Information enthalten, wurde nur ein Parameter im Datensatz beibehalten.

Lithium wurde aufgrund seines konservativen Verhaltens zum Datensatz hinzugezählt. Nach der Selektionierung erhielt der Datensatz noch 14 Parameter¹⁷.

¹⁶ Messungenauigkeit definiert als einmal die Standardabweichung.

¹⁷ Ca, Cl, B, Ba, Br, Fe, K, Li, Mg, Mn, NO₃, SO₄, Sr; sind alle in den Tabellen fett hinterlegt.

4.2.4.2 PCA

Die Tabelle 4.7 zeigt die berechneten Ladungen der drei ersten Komponenten sowie der entsprechenden totalen Varianz. Die ersten beiden Komponenten erklären fast 70 % der totalen Varianz. Die Ladungen stellen die Bedeutung der Parameter für die Komponenten dar. Die Ladungen mit der höchsten Gewichtung sind in der Tabelle 4.7 fett gedruckt. Unterstrichen, sind die Anteile der einzelnen Komponenten an der totalen Varianz.

 Tabelle 4.7: Ladungen der Hauptkomponentenanalyse und die erklärende Varianz für die ersten drei

 Hauptkomponenten (HK) mit der Varimax normal Rotation.

Parameter	HK1	HK2	HK3
Са		-0.467	0.104
Cl	0.114	-0.440	0.324
K	-0.202	-0.398	0.173
Mg	-0.393		
NO ₃	0.235	-0.279	-0.359
SO_4	-0.334	-0.129	-0.161
В	-0.385		-0.117
Br		-0.361	-0.129
F	-0.380		
Sr	-0.388		
Ва		-0.402	
Fe	0.101	-0.162	-0.358
Li	-0.394		-0.105
Mn			-0.723
sd	2.50	1.80	1.27
Varianz	0.45	0.23	0.12
totale Varianz [%]	<u>45</u>	<u>68</u>	<u>80</u>

Die Hauptkomponente 1 erklärt mit 45 % den größten Teil der Varianz, und ist charakterisiert durch hohe Ladungen bei Mg, SO₄, B, F, Sr und Li. Die Konzentrationen dieser sechs Parameter sind standortspezifisch betrachtet höher in Mergelwässer. Die HK1 wird deshalb als *Mergelkomponente* definiert. Die Parameter Ca, Cl, K und Br besitzen in der HK2 die höchsten Ladungen. Im anstehenden Aquifer dem *Luxemburger Sandstein* sind die Konzentrationen der anthropogen beeinflussten Parameter höher als im *Elvinger Mergel*. Aus diesem Grund wird die HK2 als *Sandsteinkomponente* definiert. Die dritte Komponente wird deutlich von hohen Ladungen beim Fe, Mn und NO₃ charakterisiert. Bei der dritten Komponente handelt es sich womöglich um einen chemischen Prozess.

Die Verteilung der geplotteten Hauptkomponentenpunktwerte der Proben zeigt die zweidimensionale Graphik, Abbildung C.4. Die Punktwerte repräsentieren den Einfluss der HK1 und HK2 auf die Grundwasserproben. Die Punkwerte aller Proben sind in der Tabelle C.1 für die ersten drei Komponenten aufgelistet. Zur besseren Veranschaulichung der zweidimensionalen Darstellung über die Lage der Quellen, sind die Beprobungsdaten der Bohrungen FCC-710-01 und FCC-710-06 nicht mit abgebildet. Die Punktwerte der Bohrungen in Medernach liegen bei der ersten Komponente deutlich unter dem Wert -1.0. Bei der Komponente 2 sind keine Gruppen erkennbar. Die Werte der Mergelbohrungen variieren zwischen -0.62 und 2.02. Aufgrund dessen, dass die Komponente 1 Gruppen ausbildete und sie fast 50 % der totalen Varianz erklärt, wurden die Mischungsanteile basierend auf der HK1 ermittelt. Die Lagen der verallgemeinerten Referenzwässerpunktwerte (li_1 , li_2) bezogen auf die HK1, sind im eindimensionalen Raum, Abbildung 4.7, dargestellt.



Abbildung 4.7: Verteilung der Proben im eindimensionalem Raum (HK 1) mit den Mittelwerten der End-Members.

Der Punktwert 1.0 der Komponente 1 trennt die Sandsteingruppe (rot) von der Mergelgruppe (schwarz). Im Raum verteilt findet man die Quellen vor. Der Index steht für die Anzahl der 31 beprobten Entnahmestellen. Der Schwerpunkt des Referenzgewässers li_1 wurde aus der Mittelwertbildung aller repräsentativen

Mergelbohrungen ermittelt. Der Schwerpunkt "Mittelwert li_2 " steht für die Sandsteingruppe. Die Punktwerte der li_2 Bohrungen wiesen geringe Abstände zum gewichteten Punktwert des *Luxemburger Sandsteins* auf. Dies bedeutet, dass die chemische Zusammensetzung innerhalb der Sandsteinbohrungen homogen ist und der generalisierte Mittelwert zu allen Sandsteinbohrungen nur geringe Abweichungen hat. Der Mittelwert der li_1 Bohrungen ist am repräsentativsten für die zweite Probe der Bohrung FCC-710-06. Der li_2 Mittelwert steht repräsentativ für alle Sandsteinbohrungen. Die Mergelbohrungen in Medernach und Consdorf weichen mit einem Abstand von 4 vom li_1 -Schwerpunkt ab. Der Koordinatenmittelwert der HK1 liegt für li_1 bei -3.04 und für li_2 bei 1.37. Die Tabelle 4.8 beinhaltet die entsprechenden Mischungsanteile der Quellen.

 Tabelle 4.8: Mischungsanteile [%] der Quellen, ermittelt mit Referenzgrundwässermittelwerten aus der PCA.

	li ₁ [%]	li ₂ [%]
SCC-112-01	37	63
SCC-112-02	0	100
SCC-114-08	9	91
SCC-504-12	0	100
SCC-710-09	9	91
SCS-210-27	33	67
SCS-210-28	3	97
SCS-210-30	15	85

Mit der im Kapitel 3.7 beschriebenen Gleichung zur End-Member Mischungsanalyse wurden die Mischungsanteile berechnet. Der Quellenwert ist ein Mittelwert aus beiden Messkampagnen (Tabelle C.1). Allgemein ersichtlich ist, dass alle Quellen aus mehr als 60 % Sandsteingrundwasser gespeist werden.

Mit den verallgemeinerten EM ermittelte man in der Quelle SCC-112-02 und SCC-504-12 keine Mischung, sondern einen reinen Sandsteingrundwasseranteil. Zu 37% setzt sich das austretende Grundwasser der Quelle SCC-112-01 aus Mergelgrundwasser und zu 83 % aus Sandsteingrundwasser zusammen. Die Quelle SCS-210-27 in Leesbach hat wie die Quelle SCC-112-01 in Bech den größten Anteil an Mergelgrundwasser. Die Quelle SCC-114-08 in Consdorf hat einen Mergelgrundwasseranteil von nur 9 %. Die gleiche Mischung weist die Quelle SCC-504-09 in Medernach auf. Im Westen des Untersuchungsgebietes liegen die Quellen SCS-210-28 und SCS-210-30. Das in der Quelle SCS-210-30 beprobte Grundwasser wird mit Grundwasser aus anderen Quellen in der SCS-210-28 gesammelt. Somit ist das Wasser aus dem Behälter (SCS-210-28) eine Mischung aus mehreren Grundwässer. Die zu berücksichtigende Quelle SCS-210-30 hat einen höheren Mergelanteil (15 %) als das Mischwasser. Daraus kann man schließen, dass die anderen zufließenden Quellen mehr Anteil an Sandsteingrundwasser haben als die SCS-210-30.

4.2.4.3 HCA

Die hierarchische Clusteranalyse wurde einmal zur Klassifizierung der Parameter und zum anderen zur Gruppierung der Bohrungen angewendet.

Die Klassifizierung der Parameter wurde mit dem gleichen Datensatz (wie bei der PCA) durchgeführt. Das Ergebnis ist in Form eines Dendrogramm in der Abbildung 4.8 veranschaulicht.



Abbildung 4.8: Dendrogramm der Parameter (Methode: arithmetischer Mittelwert).

Die Parameter Mg, B, Sr, Li, F und SO₄ bilden die erste Gruppe (GR1) im Dendrogramm. In dieser Gruppe sind die Parameter vertreten die einen hydrogeochemischen Fingerabdruck hinterlassen. In der Gruppe zwei (GR2) sind neben Ba überwiegend anthropogen beeinflusste Parameter zusammengefasst. In der dritten Gruppe (GR3) sind die Parameter NO₃, Fe, Mn zu finden. Wir nehmen an, dass die Denitrifikation diese Gruppierung erklärt. Da Sulfat nicht nur geogenem Ursprung ist, sondern auch in Düngemittel eingesetzt wird, wird es erst bei einer Entfernung von 3 zu der Gruppe 1 hinzugezählt.

Da alle Parameter innerhalb einer Gruppe vergleichbare Informationen darstellen, wurden aus jeder Gruppe einzelne Parameter ausgewählt, mit denen die Mischungsanteile der Quellen berechnet wurden.

Aus der GR1 wurden die Parameter Mg, B, Sr und Li aussortiert. Aus der Gruppe 2 wurden Cl und Ba ausselektioniert. Repräsentativ für die GR3 wurde Nitrat ausgewählt. Hierzu wurden mit allen repräsentativen Bohrungen des jeweiligen EM für jeden Parameter ein arithmetischer Mittelwert (verallgemeinerter Parametermittelwert pro EM) die Standardabweichung Bei und errechnet. der Berücksichtigung der Standardabweichung überschneiden sich die Mittelwerte des Elvinger Mergels und des Luxemburger Sandsteins bei B und Cl, Ba und NO₃. In der Tabelle C.2 sind der Mittelwert und die Standardabweichung jeweils für die Mergelbohrungen, (li_l) , die Sandsteinbohrungen (li_2) und die Quellen zusammengefasst. Die Mittelwerte der Quellen wurden aus den Daten der beiden Messkampagnen ermittelt. Die Tabelle 4.9 zeigt die Quelle. Mischungsanteile der EM für jede Die Zeilen mit den Sandsteingrundwasseranteilen jeder Quelle sind unterstrichen.

 Tabelle 4.9: Berechnete Mischungsanteile aller beprobten Quellen mit den aus der HCA ausgewählten

 Parametern.

	Mg [%]	Sr [%]	Li [%]
SCC-112-01 li ₁	20	6	19
<u>SCC-112-01 li₂</u>	80	94	81
SCC-112-02 li ₁	0	0	0
<u>SCC-112-02 li₂</u>	100	100	100
SCC-114-08 li ₁	15	0	0
<u>SCC-114-08 li₂</u>	85	100	100
SCC-504-12 li ₁	0.		0
<u>SCC-504-12 li₂</u>	100		100
SCC-710-09 li ₁	16		0
<u>SCC-710-09 li₂</u>	84		100
SCS-210-27 li ₁	27	2	4
<u>SCS-210-27 li₂</u>	73	98	96
SCS-210-28 li ₁	0		0
<u>SCS-210-28 li₂</u>	100		100
SCS-210-30 li ₁	8	0	4
<u>SCS-210-30 li₂</u>	92	100	96

Mit den Parametern Cl, Ba, NO₃ und B konnten keine Mischungsanteile in den Quellen berechnet werden. Beim Einbeziehen der jeweiligen Standardabweichungen der Parameter Cl, Ba, NO₃ und B, überlappten sich die Mittelwerte des li_1 und li_2 (Tabelle C.2). Mit den Parametern Mg, Sr und Li wurden die Mischungsanteile berechnet. Die Tabelle 4.9 zeigt, dass alle Quellen hauptsächlich li_2 Grundwasseranteile besitzen. Die Parameter ermittelten bei den Quellen SCC-112-02, SCC-114-08 und SCS-210-28 identische Mischungsanteile. Der *Luxemburger Sandstein* hat in diesen Quellen einen Anteil von 100 %. Die aus der PCA Auswertung berechneten Mischungsanteile der Quelle SCC-112-02 und SCC-504-12 sind gleich mit den Mischungsanteilen aus der HCA Methode, beide Quellen haben 100 % li_2 Anteil. Bei den anderen Quellen wurden mit den drei Parametern unterschiedliche Mischungsanteile bestimmt. Entweder geben Sr und Li oder Mg und Li ähnliche Mischungsanteile wieder.

Detailliertere Erläuterungen zu den einzelnen Quellen sind im Anhang C.1.2.1. vorzufinden.

Aufgrund dessen, dass man mit den statistischen Methoden innerhalb der Methode und zwischen den Methoden verschiedene Mischungsanteile für jede Quelle erlangte, gruppierte man die Bohrungen ebenfalls mit der hierarchischen Clusteranalyse um Gruppen zu erkennen.

4.2.4.4 HCA (Gruppierung der Bohrungen)

Die Abbildung 4.9 veranschaulicht das Dendrogramm der Bohrungen. Mit der Methode des arithmetischen Mittelwertes wurden die Bohrungen geclustert. Bei einer Entfernung von vier bildeten sich vier Gruppen heraus.



Abbildung 4.9: Klassifizierung der Bohrungen (Methode: arithmetischer Mittelwert).

In der ersten Gruppe (B. GR4) sind die im Mergel beprobten Bohrungsproben des Standortes Medernach vertreten. Die Bohrung FR-407-42 in Steinsel stellt eine eigene Gruppe dar, die Gruppe zwei (B. GR3). In der Gruppe drei (B. GR2) bilden die Bohrungen aus Consdorf eine Untergruppe bevor sich die im *Luxemburger Sandstein* entnommenen Proben der Bohrung FCV6 in Fischbach und der Bohrung FCC-710-02 in Medernach anschließen. Die erste Gruppe fasst die in Bech im li_1 (Bohrung FCC-112-37) und im li_2 (FCC-112-40) entnommenen Proben zusammen. Deutlich zu erkennen ist, dass die lithologischen Gruppen innerhalb des Untersuchungsgebietes nicht homogen sind.

Anstatt einer Einordnung in zwei Gruppen (1. Mergelbohrungen und 2. Sandsteinbohrungen), gruppierten sich die Bohrungen standortabhängig in vier Gruppen. Bestätigt wird diese Aussage bei der Betrachtung der Konzentrationen. Die Parameter weisen allgemein ein ähnliches Muster auf. Die Parameter Mg, B, Ba, F, Li, SO₄ und Sr der Mergelbohrungen haben standortabhängig höhere Konzentrationen als die der Sandsteinbohrungen. Im Gegensatz dazu liegen standortspezifisch die Konzentrationen der anthropogen beeinflussten Parameter Ca, Cl, K, Na, NO₃ in den Sandsteinbohrungen

ersichtlich höher als in den Mergelbohrungen. Diese Erkenntnis ist aus standortspezifischer Sicht erkennbar und in den Tabellen (Tabelle 4.2, Tabelle 4.3, Tabelle 4.4) bei der Beschreibung der Parameter nach zu vollziehen.

Mit den rein statistischen Methoden ist keine eindeutige Entscheidung möglich, einen regional repräsentativen Referenzparameter zur EMMA zu definieren. Da die ermittelten Mischungsanteile (PCA: 1 Mischungsberechnung¹⁸; HCA: 3 Mischungsberechnungen¹⁹) der Quellen große Differenzen aufweisen. Deshalb wurden die Referenzwässer im nächsten Absatz standortbezogen ermittelt (Absatz 4.2.5) und jeweils Mischungsanteile berechnet. Im Dendrogramm war ebenfalls eine Standortabhängigkeit zu erkennen.

4.2.5 <u>Standortspezifische Auswertung</u>

Die standortspezifischen Mischungsanteile sind die glaubwürdigsten Mischungsanteile für die jeweiligen Standorte. Aufgrund dessen, wurden die aus den regionalisierten Referenzparametermittelwerten ermittelten Mischungsanteile der drei Quellen (SCC-112-02, SCC-114-08 und SCC-710-09) mit den standortspezifischen Mischungsanteilen verglichen und die jeweilige Standardabweichung ermittelt.

An den Standorten Medernach, Bech und Consdorf wurden die Mischungsanteile in den Quellen standortspezifisch berechnet. An diesen Standorten wurde jeweils eine Bohrung im li_1 und li_2 sowie eine Quelle beprobt. Die beiden End-Membermittelwerte wurden für jeden Standort und jeden Parameter individuell definiert. Lagen aus vorherigen Studien zusätzliche Datensätze für die jeweiligen End-Members vor, wurden sie bei übereinstimmender Homogenität mit berücksichtigt. Für jeden Parameter des entsprechenden End-Members (1: li_1 , 2: li_2) und der Quelle wurde der Mittelwert und die Standardabweichung ermittelt. Das Bromid wurde wegen seines homogenen Datensatzes nicht bei der standortspezifischen Auswertung berücksichtigt.

4.2.5.1 Bech

Die Bohrung FCC-112-37 ist im *Elvinger Mergel* und im *Keuper* verfiltert. Somit wird die Bohrung FCC-112-37 repräsentativ für den *Elvinger Mergel* angenommen. Die Bohrung FCC-112-40 ist m *Elvinger Mergel* (1.5 m) und im *Luxemburger Sandstein* (11 m) verfiltert. Bei Pumpversuchen in der Bohrung FCC-112-40, durchgeführt von der

¹⁸ Bei der PCA errechnete man die Mischungsanteile mittels der HK 1.

¹⁹ Bei der HCA Methode wurden Mischungsanteile jeweils für Mg, Sr und Li ermittelt.

"Vormann GmbH" im Auftrag der "Administration des Ponts et Chaussées – Service Géologique" wurde eine Absenkung des Grundwasserspiegels in der Bohrung FCC-112-37 festgestellt. Trotzdem stellte die Bohrung FCC-112-40 den EM *li*₂ dar.

Die vorhandenen Resultate der Wasseranalysen aus dem Jahre 2003, analysiert vom "Laboratoire de l'Eau et de l'Environnement" in Luxemburg weichen von den Daten dieser Studie ab. Im Jahre 2003, während der Inbetriebnahme der Bohrungen wurden Proben bei unterschiedlichen Förderraten und Tiefen entnommen. Dieser heterogene Datensatz gibt wahrscheinlich nicht die rezenten Fliessbewegungen des Aquifers wieder. Die Mischungsanteile in den Quellen SCC-112-01 (Bech) und SCC-112-02 (Bech-Hersberg) wurden ausschließlich mit dem vom CRTE (2010) erhobenem Datensatz bestimmt. Die Mischungsanteile der Quellen fasst die Tabelle 4.10 zusammen.

	Mg [%]	B [%]	Ba [%]	F [%]	Sr [%]	Li [%]
SCC-112-02 li ₁	0	0		0		
SCC-112-02 li ₂	100	100		100		
SCC-112-01 li ₁	53		76	100	6.	49
SCC-112-01 li ₂	47		24	0	94	51

Tabelle 4.10: Berechnete Mischungsanteile der Quellen in Bech [%].

Bei den Parametern die nicht in der Tabelle 4.10 aufgelistet sind und keine Mischungsanteile berechnet wurden, überlappten sich die End-Membermittelwerte bei Berücksichtigung der Standardabweichungen (Tabelle C.3). Übereinstimmend besagen die Parameter Mg, B und F, dass die Quelle SCC-112-02 zu hundert Prozent aus dem *Luxemburger Sandstein* gespeist wird. Bei den Ionen Ba, Sr und Li befinden sich die Quelldaten nicht innerhalb des EM-Intervalls (Tabelle C.4). Die Parameter Mg und Lithium deuten bei der Quelle SCC-112-01 auf eine Mischung von je 50 % *li*₁ und *li*₂. Sie liefern beide ein ähnliches Ergebnis. Die Borkonzentration in der Quelle SCC-112-01 (Tabelle C.4) fällt innerhalb des Fehlerbereiches (von 7 μ g/l F (Tabelle C.3) des Mergelaquifers und setzt sich dem zu Folge aus reinem Mergelwasser zusammen. Über die Strontiumkonzentrationen ermittelte man einen 94 % Anteil an *li*₂ Grundwasser aus dem *Elvinger Mergel*. In Abbildung 4.10 ist das Ergebnis der Mischungsanalyse am Beispiel der Lithium- und Borkonzentration graphisch dargestellt.



Abbildung 4.10: Graphische Darstellung der Lage der Quellen in Bech bezogen auf die standortspezifischen Referenzwässer anhand der Lithium- und Borkonzentration [μ g/l].

Die Abbildung 4.10 zeigt, dass die Quelle SCC-112-02 sich hinsichtlich der Borkonzentration aus reinem Grundwasser des *Luxemburger Sandsteins* zusammensetzt. Bezüglich der Lithiumkonzentration liegt die Quelle SCC-112-02 um 0.1 μ g/l Li unterhalb der Lithiumkonzentration der Bohrung FCC-112-40 (*li*₂). Die Quelle SCC-112-01 befindet sich gemäß der Li und B Konzentration außerhalb des End-Member Intervalls. Die chemischen Eigenschaften dieser Quelle sind nicht mit den definierten EM für Bech erklärbar, obwohl die Quelle SCC-112-01 nur 2.5 km von den repräsentativen Bohrungen in Bech-Hersberg entfernt liegt.

4.2.5.2 Consdorf

In Consdorf sind zwei Bohrungen rein im *Luxemburger Sandstein* verfiltert, dies wären die Bohrungen FR-208-133 und FR-208-134 (Tabelle 2.2). Die Bohrung FR-208-131 ist über eine Länge von etwa neun Meter im *Elvinger Mergel* verfiltert. Die Parameterdaten der Bohrung FR-208-134 wurden wegen ihrer Abweichungen von den Normalwerten nicht mitberücksichtigt. Ebenfalls wurden die Daten der Bohrungen FR-208-131 und FR-208-133 aus der zweiten Messkampagne im August wegen der manuellen Beprobung und der Störung der Fliesswege durch den Pumpversuch in der Bohrung "nouv. forage

Consdorf" bei der Mischungsberechnung nicht mit einbezogen. Im Baujahr 2008 wurden Proben zur chemischen Analyse aus den Bohrungen und der Quelle SCC-114-08 entnommen und von der "Eurofins Umwelt West GmbH" in Trier untersucht. Die Analysen wurden im Auftrag der "Administration des Ponts et Chaussées - Service Géologique" durchgeführt. Als ergänzender Datensatz, der früheren Analysen eigneten sich nur die chemischen Magnesiumdaten der Quelle. Die standortspezifische Mischungsanalyse für Consdorf ist in der Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Ermittelte Mischungsanteile [%] der Quelle SCC-114-08 in Consdorf.

	Mg [%]	B [%]	Ba [%]	F [%]	Sr [%]	Li [%]
SCC-114-08 li ₁		0	0	0		0
SCC-114-08 li ₂		100	100	100		100

Die Konzentrationen der Quelle liegen beim Mg und Sr außerhalb des Referenzgewässerintervalls (Tabelle C.6). Die Standardabweichungen (Tabelle C.5) der Ionen B, Ba und F (Quelle SCC-114-08) überlappen die Konzentrationen des Sandstein EM. Übernimmt man bei der Lithiumkonzentration des li_2 -EM die sd der Quelle, ermittelt man einen 100 % Anteil an li_2 -Grundwasser in der Quelle. Graphisch visualisiert, zeigt die Abbildung 4.11 die Mischungszusammensetzung des Quellwassers anhand von Bor und Lithium.



Abbildung 4.11: Lage der Quelle in Consdorf bezogen auf die standortspezifischen Referenzwässer anhand der Lithium- und Borkonzentration [µg/l].

4.2.5.3 Medernach

In Medernach wurde 2000 während der Diplomarbeit von SPECK sechs Bohrungen installiert.

	Reaktion						
		BR1	BR2	BR3	BR4	BR5	BR6
	BR1	Ρ	0	+	/	/	/
	BR2	0	Р	0	/	/	/
Pumpversuch	BR3	+	0	Р	/	/	/
	BR4	+	0	+	Ρ	/	/
	BR5	0	+	0	0	Р	/
	BR6	+	0	+	+	0	Ρ

Abbildung 4.12: Unterschiedliche Reaktionen während den Pumpversuchen (P: Bohrung in der gepumpt wurde; +: Absenkung beobachtet; 0: keine Reaktion; /: nicht realisierte Bohrung während des Pumpversuches; (SPECK, 2000).

Während den Pumpversuchen traten bei den verschiedenen Bohrungen unterschiedliche Reaktionen auf. Aus der Abbildung 4.12 geht hervor, dass wenn in einer der Bohrungen (FCC-710-01) BR1, (FCC-710-03) BR3, (FCC-710-04) BR4, (FCC-710-06) BR6 gepumpt wurde, die jeweils anderen Bohrungen Reaktionen aufwiesen. Diese Erkenntnis belegt, dass diese Bohrungen miteinander verbunden und demzufolge im selben Aquifer (*li*₁) verfiltert sind. In den Bohrungen (FCC-710-02) BR2 und (FCC-710-05) BR5 war keine Absenkung festzustellen. Obwohl die Bohrung FCC-710-02 in beiden Aquiferen verfiltert ist, strömt nur Grundwasser aus dem li_2 zu. Der im li_2 verfilterte Teil, erstreckt sich über die gesättigte Zone bis zur Aquiferbasis. Der Grundwasserspiegel im Mergelaguifer befand sich in der Bohrung FCC-710-02 unterhalb der verfilterten Strecke. Es befindet sich somit kein fließendes Grundwasser zwischen der Sandsteinbasis und der Grundwasserspiegelhöhe im *Elvinger Mergel*. Der Grundwasserspiegel in der Bohrung FCC-710-06 lag dem Gegenüber im Mergelgrundwasserleiter. Demzufolge wurde kein Grundwasser aus dem Luxemburger Sandstein bei Pumpversuchen in der Bohrung FCC-710-06 an die Oberfläche gefördert. Bei Pumpversuchen in den li2-Bohrungen (BR2 (FCC-710-02) und BR5 (FCC-710-05) waren in den li_l -Bohrungen keine Absenkungen sichtbar.

Der Datensatz von SPECK (2002) konvergiert mit Ausnahme der Quelle SCC-710-09 vollständig mit dem Datensatz dieser Studie. Der repräsentative Datensatz des *Elvinger*

Mergels setzt sich aus den Bohrungen BR1, BR3, BR4 und BR6 zusammen und der des *Luxemburger Sandsteins* aus der BR2 und BR5. Da SPECK (2002) in ihrer Studie nur die Hauptionen analysiert hat, bezieht sich diese Aussage nur auf Magnesium. Die gemittelten Konzentrationen von B, Ba, F, Sr und Li in der Tabelle C.8 stammen ausschließlich aus dieser Studie (2010).

Tabelle 4.12: Mischungsanteile der Quelle SCC-710-09 in Medernach.

	Mg [%]	B [%]	Ba [%]	F [%]	Sr [%	Li [%]
SCC-710-09 li ₁	0	0	39	16		1
SCC-710-09 li ₂	100	100	61	84		99

Die Tabelle 4.12 zeigt, dass der resultierende Mischungsanteil der Parameter Mg und B aus reinem *li*₂ Grundwasser stammt. Ba und F geben beide an, dass es sich in der Quelle SCC-710-09 um gemischtes Grundwasser handelt. Der Anteil an Grundwasser aus dem *Elvinger Mergel* liegt laut Ba 20% höher als beim Fluorid. Bei der Betrachtung der Li-Konzentration setzt sich die Mischung aus über 99 % aus *Luxemburger Sandstein* Grundwasser zusammen. Die Abbildung 4.13 zeigt graphisch das Ergebnis der EMMA der Quelle SCC-710-09 mittels B und Li.



Abbildung 4.13: Plot der Borkonzentration und Lithiumkonzentration der Referenzgrundwässer in Medernach und der Quelle SCC-710-09.

Für manche Quellen wurden mit den unterschiedlichen Referenzwässern (ermittelt aus unterschiedlichen Methoden und Parametern) gegensätzliche Mischungsanteile berechnet. Zusätzlich zu den statistischen Methoden trug die standortspezifische Auswertung nicht zur Entscheidung bei, sondern vergrößerte die Anzahl an Mischungsberechnungen pro Quelle. Aufgrund der Unterschiede in den Mischungsanteilen ist eine Selektion der regional repräsentativen Referenzwässer nicht möglich.

4.3 Festlegung der regional repräsentativen Referenzparametermittelwerte und deren Standardabweichung

Um die wahrscheinlichsten Mischungsanteile zu bestimmen, suchte man mit Hilfe von hydrochemischem Wissen die belastbarsten Referenzparameter.

Die qualitative Tabelle 4.13 stützt sich auf hydrogeochemischem Wissen und zeigt welche Faktoren die 14 Parameter beeinflussen. Enthalten die Parameter beim hydrogeochemischen Gleichgewicht ein" +", somit hat sich bei den Parametern bereits ein Gleichgewicht zwischen der flüssigen Wasserphase und der Festphase (der Gesteinsmatrix) eingestellt. Werden die Parameter nicht von einem der chemischen Prozesse und anthropogen beeinflusst ist dies mit dem Symbol "-" gekennzeichnet. Besteht eine Beeinflussung dieser Faktoren, erkennt man dies am Zeichen "+". Die Stärke der Beeinflussung gibt die Anzahl der "+" an.

Parameter	geochemisches Gleichgewicht	chemische Prozesse			anthropogene Störung
		Redox	Ausfällung	AOK	
<u>B</u>	+	-	-	-	-
Ba	+	-	+	-	-
Ca	+	-	-	+	+
Cl	+	-	-	-	+
F	+	-	-	-	-
Fe		+	-	++	-
Κ		-	-	+	++
<u>Li</u>	+	-	-	-	-
<u>Mg</u>	+	-	-	-	-
Mn		+	-	++	-
Na		-	-	+	+
NO ₃	+	+	-	+	++
SO_4	+	-	-	-	+
<u>Sr</u>	+	-	-	-	-

Tabelle 4.13: Auswahlkriterien und ihr Einfluss auf die einzelnen Parameter.

Als erstes Kriterium gilt das hydrochemische Gleichgewicht. Stützend auf die Altersdatierungsdaten (Kapitel 5) ist zu erwarten, dass die beprobten Gewässer älter als zehn Jahre sind. Somit hat sich mit hoher Wahrscheinlichkeit bei fast allen Parametern ein hydrochemisches Gleichgewicht zwischen der flüssigen Phase und der festen Phase eingestellt. Die anderen beiden Faktoren sind mögliche chemische Prozesse wie Redox, die Austausch-, Oberflächenkomplexierung (AOK) und die anthropogenen Einflüsse welche den hydrogeochemischen Fingerabdruck stören. Die Parameter Na, K, SO₄, NO₃ und Cl werden anthropogen beeinflusst. Diese Konzentrationen sind durch den anthropogenen Einfluss in den Sandsteinbohrungen ersichtlich höher als in den Mergelbohrungen. Zum Beispiel, erwartet man lithologisch gesehen aufgrund der Kalkbänke im li_l höhere Chloridkonzentrationen im *Elvinger Mergel*. Der anthropogene Einfluss führt dazu, dass im li_2 die Chloridkonzentrationen trotzdem höher sind als im li_1 (Tabelle 4.2). Die Reduktion und Oxidation Prozesse spielen eine wichtige Rolle bei der natürlichen Konzentration von Eisen, Sulfat und Mangan (APPELO, 2005). Die Denitrifikation, ein Redox Prozess ist am besten vergegenständlicht in den Bohrungen FCV1 und FCV4. Dies führt zusätzlich zu dem anthropogenen Aspekt, zu einer Störung in der Nitratkonzentration. Die AOK (Austausch und Oberflächenkomplexierung) setzt sich aus dem Ionenaustauschprozess und der Oberflächenkomplexierung zusammen. Beim Ionenaustausch werden Moleküle chemisch an Oberflächen von Feststoffkörpern gebunden. Für die Hydrogeologie ist ins besonders die Sorption der Bodennährstoffe wie Calcium, Kalium und Natrium von Bedeutung. Die Sorption an Eisen- und Manganoxiden erfolgt über die Oberflächenkomplexierung. Lithium welches sich sehr konservativ verhält, ist ein guter Tracer und wird von keinem der Kriterien beeinflusst.

Aus der Tabelle 4.13 ist zu entnehmen, dass die Parameter B, Ba, F, Li, Mg und Sr alle im geochemischen Gleichgewicht stehen und von keinem der drei möglichen chemischen Prozesse beeinflusst werden. Keine anthropogenen Einflüsse, wie die Düngung nehmen Einfluss auf diese sechs Parameter.

Alle drei Parameter (Mg, Sr und Li) der GR1 (HCA) würden sich aus geochemischer Sicht eignen um repräsentative Referenzgrundwässer zu definieren. Mit der Annahme, dass die standortspezifischen Mischungsanteile die zutreffendsten sind, wurden die standortspezifischen Mischungsanteile der drei Quellen mit den entsprechenden Mischungsanteilen aus der zweiten Mischungsberechnung (HCA) verglichen. Mit den Referenzparametermittelwerten des Lithiums (aus der HCA Auswertung) werden die wahrscheinlichsten Mischungsanteile wiedergespiegelt (Tabelle 4.9). Eine Aussage ob es sich in der Quelle um reines Sandsteingrundwasser handelt oder eine Mischung mit Mergelgrundwasser kann somit mit dem Referenzparameter Lithium bestimmt werden. Mit den Gleichungen [10] und [11] können die Mischungsanteile mit einem bestimmten Fehlerbereich ermittelt werden.

Der Mittelwert von Lithium für das Referenzgrundwasser *Elvinger Mergel* liegt bei 27.5 μ g/l und der Mittelwert des *Luxemburger Sandsteins* bei 3.8 μ g/l.

Als Angabe des Messfehlers, bestimmte man die Standardabweichungen zwischen den standortspezifischen Referenzlithiumkonzentrationen und den regional repräsentativen Lithium-Referenzgrundwässerkonzentrationen. Die

Tabelle 4.14 fasst die einzelnen ermittelten Streuungen zusammen. Die zur Fehlerberechnung benötigten Daten, liegen in der Tabelle D.6 für die Konzentrationen und in der Tabelle D.7 für die Mischungsanteile vor.

Standardabweichung		Bech	Consdorf	Medernach
Lithiumkonzentration	li ₁	17	12	9
[µg/l]	li_2	1	1	1
Mischungsanteile [%]	li_1 und li_2	0	0	0

Tabelle 4.14: Fasst die ermittelten standortspezifischen Messfehler zusammen.

Die größte Spannweite der Mischungsanteile erzielt man mit einem Messfehler von 17 μ g/l beim *Elvinger Mergel* und im besten Fall, mit 9 μ g/l ist der Mischungsanteilintervall geringer. Mittels der regional repräsentativen Referenzgrundwässermittelwerten für den *Elvinger Mergel* und den *Luxemburger Sandstein* kann eine allgemeine Gleichung zur Ermittlung der End-Member Mischungsanteilen einschließlich der Standardabweichungen aufgestellt werden.

$$X_{lil} [\%] = \frac{(K_{\text{Quelle}} - 3.8 \pm 1)}{(27.5 \pm 9 - 3.8 \pm 1)} * 100$$
[10a]

$$X_{lil} [\%]_{=} \frac{(K_{\text{Quelle}} - 3.8 \pm 1)}{(27.5 \pm 17 - 3.8 \pm 1)} * 100$$
[10b]

$$X_{li2} [\%]_{=} \frac{(K_{\text{Quelle}} - 27.5 \pm 9)}{(3.8 \pm 1 - 27.5 \pm 9)} * 100$$
[11a]

$$X_{li2} [\%]_{=} \frac{(K_{\text{Quelle}} - 27.5 \pm 17)}{(3.8 \pm 1 - 27.5 \pm 17)} * 100$$
[11b]

 X_{lil} = Prozentanteil von li_l in der Quelle

 X_{li2} = Prozentanteil von li_2 in der Quelle

 K_{Ouelle} = Lithiumkonzentration in der Quelle[µg/l]

 K_{lil} = Lithiumkonzentration im *Elvinger Mergel* [µg/l]

 K_{li2} = Lithiumkonzentration im *Luxemburger Sandstein*[µg/l].

Obwohl die standortspezifischen Lithiumkonzentrationen und die repräsentative Lithiumkonzentration eine Standardabweichung zwischen 9 und 17 μ g/l für *li*₁ aufweisen, liegt keine Streuung zwischen ihren ermittelten Mischungsanteilen vor. Mit den regional repräsentativen wie mit den standortspezifischen Referenzgrundwässermittelwerten werden alle drei standortspezifischen Quellen aus reinem *Luxemburger Sandsteingrundwasser* gespeist.

4.4 Diskussion

Beim Ziel einen repräsentativen Bohrungsdatensatz zu erlangen, schloss man die Bohrungen FCV1 und FCV4 in Leesbach als auch die Bohrung FR-208-134 komplett aus. Die Bohrungen in Leesbach konnten aufgrund dessen, dass im Westen des Untersuchungsgebietes der Übergang vom li_2 zum li_1 fließend ist nicht eindeutig einem Grundwasserleiter zugeordnet werden. Die Bohrung in Consdorf wies aufgrund der manuellen Durchführung nicht verwertbare Konzentrationen auf. Durch Pumpversuche in der neu installierten Bohrung "nouv. f. Cons." in Consdorf selektionierte man ebenfalls die Daten der zweiten Messkampagne der Bohrungen FR-208-131 und FR-208-133 aus dem verwendeten Datensatz aus.

Die Annahme, dass in der Bohrung FCC-112-40 reines li_2 Grundwasser beprobt wurde widerlegte der Pumpversuch. Beim Pumpversuch war eine Absenkung des GWS in der Bohrung FCC-112-37 (nur im li_1 verfiltert) festzustellen. Der Einfluss des aus dem *Elvinger Mergel* zuströmenden Grundwassers war aufgrund der geringen Verfilterungsstrecke (1.5 m) vernachlässigbar gering. Im *Luxemburger Sandstein* verläuft die Verfilterungsstrecke über eine Länge von 11 m.

In Simmerschmelz beprobte man in der Quelle SCS-210-30 und SCS-210-28. Das beprobte Grundwasser in der Quelle SCS-210-30 wird gesammelt und anschließend in den Speicherbecken SCS-210-28 geleitet. Im Speicherbehälter fließen mehrere Quellen zusammen, was dazu führt, dass die "Quelle" SCS-210-28 aufgrund des gemischten Grundwassers gegenüber der SCS-210-30 eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung und somit auch unterschiedliche Mischungsanteile aufweist.

Bei den beiden Quellen SCC-710-09 und SCC-114-08 sind die errechneten Mischungsanteile identisch mit den jeweiligen standortspezifischen Mischungsanteilen. Die standortspezifischen Mischungsanteile der Quelle SCC-112-02 konnte aufgrund dessen, dass die Lithiumkonzentration der Quelle 0.1 μ g/l unter der Sandsteinkonzentration liegt nicht ermittelt werden. Ansonsten würde man ebenfalls mit Lithium in der Quelle SCC-112-02 einen 100 % *li*₂ Anteil ermitteln.

Die Mischungsanteile der Quelle SCC-112-01 sind qualitativ nicht mit den standortspezifischen Parametern bestimmbar da entgegengesetzte Mischungsanteile berechnet wurden. In dieser Quelle lassen sich die Herkünfte bezogen auf diese standortspezifisch definierten EM nicht bestimmen. Womöglich wird die Quelle SCC-112-01, die 2.5 km von den standortspezifischen Referenzbohrungen (und der Quelle SCC-112-02) entfernt liegt, von weiteren Herkünften (als der li_1 und li_2) beeinflusst oder diese Ergebnisse resultieren aus der starken Heterogenität der lithologischen Schichten. Die Mischungsanteile, ermittelt mit dem regional repräsentativen Referenzparameter Lithium sind als gültig anzusehen.

Die Standardabweichung zwischen dem standortspezifischem und regional repräsentativem Referenzparametermittelwert Lithium des EM li_1 variiert zwischen 9-17 µg/l dem hingegen liegt die Standardabweichung beim li_2 jeweils bei 1 µg/l. Ebenfalls wurde die Standardabweichung zwischen den standortspezifischen Mischungsanteilen und den Mischungsanteilen ermittelt mit der HK1 (aus der PCA) berechnet. Im Gegensatz zu den endgültigen Mischungsanteilen²⁰ ist bei den Quellen SCC-114-08 und SCC-710-09 ein Fehler von ±6 % zu verzeichnen.

²⁰ Ermittelt aus den regional repräsentativen Lithiumreferenzgrundässermittelwerten (HCA).

5 ERGEBNISSE DER ALTERSDATIERUNG

5.1 Stabile Isotope

Die gemessenen stabilen Isotope ¹⁸O und ²H fasst die Tabelle D.1 zusammen. Der δ ¹⁸O Mittelwert von 8.2 ‰ liegt nahe am Literaturwert von (STRUFFERT, 1994). (STRUFFERT, 1994) fand einen Mittelwert von -7.83 ‰ δ ¹⁸O für die Wässer im Luxemburger Sandstein heraus. Die Abweichung zwischen den Mittelwerten beträgt ebenfalls wie die Messungenauigkeit bei δ ¹⁸O 0.2 ‰. Die Daten aus den beiden Messkampagnen liegen bei allen Entnahmestellen innerhalb der Messungenauigkeit und sind somit als konstant anzusehen. Der ²H Mittelwert liegt bei -54.26 ‰ mit einer Abweichung von 1.31 ‰. Durch δ ¹⁸O und δ ²H Verhältnisse über dem Durchschnitt fällt die Bohrung FR-208-134 auf. Deuterium Excess (D-Ex) spiegelt die Verhältnisse der Evaporation in der Quellregion wieder (CLARK, 2000). Die gemessenen D-Ex Werte weisen eine ähnliche Steigung als die der LMWL auf. Dies zeigt darauf hin, dass die beprobten Grundwässer aus dem im Einzugsgebiet gefallenem Niederschlag stammen.

5.1.1 Auswertung der stabile Isotope

Die gemessenen stabilen Isotope wurden aufgeteilt in vier Gruppen und dann mit der LMWL und der GMWL geplottet, Abbildung 5.1. Die LMWL befindet sich in der Graphik über der GMWL, da Deuterium-Excess der für die LMWL verwendeten stabile Isotopendaten aus Steinsel/Luxemburg, im Laboratorium in München fehlerhaft gemessen wurden.



Abbildung 5.1: Zeigt das Isotopenverhältnis aller Proben (die Bohrungen sind bezüglich der Verfilterungsschicht klassifiziert).

Der beschränkte Datensatz an stabilen Isotope, dient in dieser Studie weder zur qualitativen Verweilzeitaussage noch zur Ganglinienseparation. Die gemessenen stabilen Isotope zeigen, dass sich alle Proben innerhalb des Rahmens²¹ befinden und keine Ausreißer vorzufinden sind.

Der Höhenunterschied sowie die geographische Lage zwischen den Entnahmestellen sind bezogen auf die stabilen Isotope gering. Die räumliche Variation der Niederschlagsmenge ist über dem Untersuchungsgebiet konstant, somit ist ihr Einfluss zu vernachlässigen. Für jede Entnahmestelle stehen nur zwei Stichprobenmesswerte zur Verfügung. Die Proben der jeweiligen zweiten Messkampagne besitzen isotopisch leichtere Verhältnisse. Die Isotopendaten der zweiten Messkampagne liegen immer noch innerhalb der Messungenauigkeiten von $0.2 \% \delta^{18}$ O und $1 \% \delta^{2}$ H. Die Bohrungsdaten sind somit als konstant anzusehen.

Sind die Isotopenverhältnisse innerhalb einer Bohrung als konstant anzusehen, ging man von der schwachen Hypothese aus, dass es sich um einheitliche Grundwasserverhältnisse handelt. Eine belegbare Annahme ist, dass keine Oberflächenverdunstung stattgefunden

²¹ Die Werte zeigen für die klimatischen und geographischen Bedingungen des Untersuchungsgebietes typische Isotopenverhältnisse auf.

hat. Sind keine Gruppen erkennbar wurde angenommen dass keine Prozesse²² zwischen dem Niederschlag und der Infiltration stattgefunden haben. Somit können die Bohrungen dann als repräsentativ für das jeweilig beprobte Grundwasser angenommen werden. Da sich die Isotopenverhältnisse aller Proben innerhalb der Messungenauigkeiten befinden, ist kein Unterschied in der Isotopenzusammensetzung zwischen den Sandstein- und Mergelbohrungen zu erkennen. Eine klare Trennung der Referenzwässer wie im Kapitel 4.2 anhand der Isotopendaten ist ausgeschlossen. Die beiden Grundwasserleiter (li_1 und li_2) sind im ganzen Untersuchungsgebiet homogen. Dieses Ergebnis wurde erwartet, da beide Aquifere übereinander liegen (der *Elvinger Mergel* wird vom *Luxemburger Sandstein* gespeist). Somit ist eine Interpretation bezogen auf das Grundwasseralter über die stabilen Isotope nicht möglich.

Eine Diskussion der standortbezogenen Verhältnisse ist im Anhang, unter D.1. zu finden.

5.2 FCKW, SF₆ und Tritium

Die Altersdatierung spielt im Hinblick auf die Hydrogeochemie eine wichtige Rolle. Zum Beispiel bei Gewässer älter als einige Jahre, weiß man dass sich ein geochemisches Gleichgewicht eingestellt hat. Die Verweilzeit ist auch wichtig um die geochemische Evolution zu deuten. Über den Fliessweg ändert sich die chemische Signatur aufgrund der Mineralisierung. Geochemisch wird angenommen, dass das Mg/Ca Verhältnis in den älteren Grundwässer höher ist (HEM, 1985). Aufgrund der Hypothese, dass das Grundwasser im *Elvinger Mergel* langsamer fließt, gilt die Annahme, dass die Grundwässer des *Elvinger Mergels* längere Verweilzeiten aufweisen.

Die vom Spurenstofflabor Oster gemessenen FCKW und SF₆ wurden in einem Modell, entwickelt von P. Dávila und Dr. C. Külls ausgewertet. Um die Verweilzeit zu bestimmen nutzen sie ebenfalls die im Kapitel 3.9 beschriebenen Modelle. Die Inputdaten des Modells sowie die lokalen Bedingungen der Proben sind in der Tabelle D.2 zusammengefasst. Diese Inputdaten sind von Herrn Dávila, mit den lokalen Bedingungen, umgerechnete gelöste FCKW-Konzentrationen im Wasser. Die Auswertung erfolgte mit diesen unterschiedlichen Annahmen:

- Die lokalen Gegebenheiten wurden verallgemeinert in dem man f
 ür die H
 öhenkomponente 325 m einsetzte. Die verwendete Lufttemperatur war 10 °C und die generalisierte Salinit
 ät 0.2 ‰.
- Der verwendete Parameter η im EPM war 1. Somit waren die Ergebnisse des EPM gleich mit denen des EM.
- Die lokale Inputfunktion der FCKWs war unbekannt. Die gemittelten globalen Bedingungen der Nordhemisphäre von der USGS wurden genutzt.

Die jeweiligen resultierenden Verweilzeiten mit den FCKW stellt die Tabelle D.3 dar. Die einzelnen FCKWs ergeben mit den unterschiedlichen Modellansätzen entweder, wie in der Quelle SCS-210-30 beim CFC-11 ähnliche Verweilzeiten oder wie in der Bohrung FR-208-131 variiert die mittlere Verweilzeit zwischen 50 beim PM und 826 beim EM/EPM. Bei den Bohrungen FR-208-131 und FCV6 schwanken die mittleren Verweilzeiten innerhalb der FCKW Spezies und zwischen den FCKWs. Bei der Bohrung FR-208-131 ist die ermittelte Verweilzeit mit dem EM und EPM Modell beim CFC-113 um 20 Jahre verschoben. Die Verweilzeiten von CFC-12 und CFC-113 liegen beim Modell EM und EPM über denen vom CFC und PM Verweilzeiten mit CFC-12 und CFC-113. SF₆ wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt, da es durch Luftüberschuss (engl. excess air) während der Grundwasserneubildung beeinflusst wurde. Luftüberschuss tritt ins Grundwasser ein wenn Luftblasen sich bei schnell ansteigendem Grundwasserspiegel auflösen.

Da keine eindeutige Verweilzeit mittels der drei Tracer (CFC-11, CFC-12, CFC-113) und den unterschiedlich angewendeten Modellansätzen zu bestimmen ist wurden zusätzlich zur qualitativen Aussage Tritiumdaten herangezogen. Bei jedem der drei Tracer unterscheideten sich die Verweilzeiten innerhalb des Tracers, zwischen den drei unterschiedlichen Modellen und zwischen den verschiedenen FCKWs.

Die Tabelle D.4 fasst die Ergebnisse der Tritiumbeprobung zusammen. Unter Berücksichtigung der relativ hohen Messungenauigkeiten verknüpft mit den meisten Tritiummessungen (bis zu fast 100 % bei den geringen Konzentrationen) wurden die Resultate zuerst in Klassen gruppiert und Modellalter für jede Klasse berechnet, aufgerundet für jede Klasse. Dieser Ansatz verhindert falsche Genauigkeitsinterpretationen beim Auswerten der verschiedenen Grundwasseralter für jeden Probenpunkt. Gruppe eins und zwei haben zum Teil Werte unterhalb der natürlichen Tritiumhintergrundkonzentration von < 5 TU (DOMENICO, 2007) und deuten auf eine lange Verweilzeit hin. Die Gruppe drei hat Konzentrationen nahe der angenommenen Konzentrationen der rezenteren Jahren²³ (Abbildung 3.7). Die Tritiumzeitreihe der IAEA reicht nur bis zum Jahre 2007. Die Daten der rezenten Jahre stehen der Öffentlichkeit noch nicht zur Verfügung, deshalb wurde ein gemittelter Wert aus früheren Jahren angenommen. Das Ergebnis des rezenten Grundwassers hängt ab vom Wert der für diese rezenten Jahre angenommen wurde. Diese Werte haben einen unwesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse der Parameterwahl solange die Grundwasserproben älter als einige Jahre sind. Die Gruppen vier bis sechs haben Tritiumkonzentrationen um die angenommene aktuelle Hintergrundkonzentration.

Bei einigen Proben, befinden sich die Messdaten aus den zwei Messkampagnen, derselben Entnahmestelle in verschiedenen Klassen. Dies ist vor allem auffällig bei den beiden Bohrungen in Bech (FCC-112-37: 6.0 TU gegenüber 8.1 TU, FCC-112-40: 6.5 gegenüber 9.7 TU).

Grundwasseralter wurden für die drei Modelle, PM, EM und EPM mit der flowpc Software (entwickelt von Maloszewski und Zuber 1996) berechnet. Die Tabelle D.5 zeigt die mittlere Verweilzeit für jede Gruppe und jedes Modell. Für die Gruppen zwei bis sechs, können unterschiedliche Parametersätze die gemessenen Konzentrationen erklären. Bei jeder Änderung des Parametersatzes erzielte man unterschiedliche Verweilzeiten. Die unterschiedlichen Simulationen sind mit einem * (Stern) gekennzeichnet. Die Parametersätze können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Eine Gruppe sagt hohe Verweilzeiten von mehreren Jahrzehnten voraus, die andere geringere Verweilzeiten von unter 20 Jahren.

5.2.1 Auswertung

Mit nur einem Tracer den FCKWs oder dem Tritium wäre die Entscheidung sich auf ein Modell und somit eine Verweilzeit festzulegen sehr schwierig. Für die beprobten Entnahmestellen verfügte man über bis zu vier Tracer, aus denen unterschiedliche Modelle und Alter resultieren. Aufgrund dessen verwendete man beide Datensätze und hydrogeologisches Wissen um sich für ein Modell entscheiden zu können.

²³ Jahre zwischen 2008-2011

Im vorliegenden Untersuchungsgebiet, können die drei Modelle (PM, EM und EPM) folgende hydrogeologische Interpretation haben:

- Das PM eignet sich, wenn nur ein geringer Anteil der Stromlinien im Aquifer beprobt wurden und folglich wenn alle beprobten Grundwässer annähernd die gleichen Verweilzeiten besitzen. Diese Situation ist zutreffend wenn die Pumprate unbedeutend gegenüber der spezifischen Aquiferkapazität²⁴ ist.
- Im Gegensatz dazu wird das EM angewendet in Situationen, wo ein großer Anteil an Stromlinien beprobt wurde. So dass wir in Erwägung ziehen können dass die Proben annähernd eine Grundwassermischung mit verschiedenen Verweilzeiten exponential verteilt enthalten. Dies ist der Fall wo Stromlinien zusammen fließen (z. B. in Quellen) oder in Bohrungen wo die Pumprate einen signifikanten Anteil an der spezifischen Aquiferkapazität einnimmt.
- Das EPM eignet sich eher für Quellen, deren Grundwasserneubildungsgebiete tiefe ungesättigte Zonen umgrenzen. Dies führt zu einer bimodalen Verweilzeitverteilung (PM für die Versickerungszone und EM für die gesättigte Zone²⁵). Es eignet sich ebenfalls für Bohrungen in denen die kurzen Verweilzeiten (die Bohrungen deren Neubildungsgebiet im unverfilterten Teil der Bohrung liegt) nicht beprobt wurden (zum Beispiel dort wo die Pumpe am Ende einer langen Abschirmung installiert wurde).

Die Modellwahl und somit das entsprechende Alter erfolgte nach folgenden objektiven Kriterien:

- 1. Welches Modell aus hydraulischer Sicht am besten für die jeweilige Entnahmestelle geeignet ist (z. B in Leesbach das Piston Flow Modell aufgrund der geringen Pumpraten, in den Quellen das Exponential Modell).
- Zweitens wurden die binären Mischungsgraphiken des FCKW Modells (entwickelt an der Universität Freiburg) hinzugezogen. Diese Graphiken, Abbildung D.1 zeigen wie einheitlich die Modelle sind und welche Tracer²⁶ überein stimmen.

²⁴ Die Menge an Wasser, die pro Absenkungseinheit gefördert werden kann.

²⁵ Grundwasserzone

²⁶ Dies sind CFC-11, CFC-12 und CFC-113.

- 3. Ergaben die FCKW Ergebnisse unterschiedliche Verweilzeiten zog man zum Vergleich die Tritiumergebnisse hinzu.
- 4. In Fällen wo nach dem dritten Kriterium kein eindeutiges Modell gefunden wurde, verglich man die Verweilzeiten mit dem Mg/Ca Verhältnis.
- 5. Die Selektion des Modells und somit der entsprechenden Verweilzeit wird anhand der Bohrungen und der Quelle in Bech veranschaulicht.

Die detaillierte Modellauswahl jeder gemessenen Probe befindet sich im Anhang, D.4.

Zum Beispiel für FCC-112-37, kann ein EPM bei der ersten Beprobung, mit einer mittleren Verweilzeit von ungefähr 17 Jahren, die gemessenen FCKW Konzentrationen erklären. Die mittlere Verweilzeit in der Bohrung FCC-112-40 (erste Beprobung) kann nicht höher sein als die im tiefer liegenden Mergel beprobte Bohrung FCC-112-37. Diese Aussage wird bestätigt anhand des Mg/Ca Verhältnisses der in der Bohrung FCC-112-37 höher ist. Deshalb akzeptieren wir für FCC-112-40 ein PM, angenommen die Pumprate ist zu gering um eine Beprobung des gesamten Aquifers zu ermöglichen. Die Tritiumdaten der Bohrung FCC-112-37 (zweite Beprobung) stimmen mit den Ergebnissen der ersten FCKW Probe überein (doch interessanterweise nicht mit den Tritiumdaten der ersten Beprobung). Unter Berücksichtigung dass die Bohrung FCC-112-37 über eine Strecke von nur 6 m in der Mergelschicht verfiltert ist, und dass das EM gut bei Tritium, CFC-12 und CFC-113 (mittlere Verweilzeit von 12-18 Jahre) übereinstimmt, akzeptieren wir ein EPM mit einer geringen Anfangsverzögerung, obwohl die binären Mischungsgraphiken eher auf ein PM hindeuten. Ein EPM mit einer $\eta^{27}=1.2$ und einer t_m²⁸= 20 Jahren ergeben Tritiumdaten innerhalb der Standardabweichung.

In der Bohrung FCC-112-40 sind die PM Alter zu hoch, doch beachtet man wie sensitiv die modellierten Alter zu dem entsprechenden Neubildungsjahr sind (da in den beiden Beprobungen die Tritiumdaten nicht übereinstimmen), reicht dies nicht die ermittelten Verweilzeiten des PM aus der ersten Beprobung zu verwerfen (oder die beprobten Stromlinien waren bei den beiden Beprobungskampagnen nicht dieselben).

²⁷ Aufteilungsparameter

²⁸ Mittlere Verweilzeit

Entnahmestelle	Modell	Mittlere Verweilzeit [J.]
FCC-112-37	EPM	18
FCC-112-40	PM	7 bis13
FCC-710-01	EM	93 bis 149
FCC-710-02	EM	20
FCC-710-06	PM	170^{29}
FCV1	PM	61
FCV4	PM	56
FCV6	EM	84
FR-208-131	PM	57
FR-208-133	PM	14
FR-208-134	PM	16
SCC-112-02	EM	7
SCC-112-02	EM	11
SCC-114-08	EM	12
SCC-504-12	EM	22
SCC-710-09	EM	12
SCS-210-27	EPM	11
SCS-210-30	EM	45

Verweilzeiten zusammen.

Tabelle 5.1: Zeigt das endgültige Modell und die entsprechende mittlere Verweilzeit aller Proben.

Die Tabelle 5.1 fasst die endgültigen Modelle und die angenommenen mittleren

Die mittlere Verweilzeit der Bohrung FCC-710-06 wurde aus allen EPM Daten der beiden Proben gemittelt. Aus der Probe vom 05/07/2010 geht mit einem EM eine mittlere Verweilzeit von 93 Jahren hervor. Aus der Probe vom 13/07/2010 bestimmte man für die Bohrung FCC-710-01 ein Alter von 149 Jahren (Mittelwert aus allen EM Verweilzeiten der vier Tracer). Das Alter der Quelle SCS-210-30 wurde aus den Verweilzeiten des Exponential Modells der CFC-11 (40 Jahre) und CFC-113 (49 Jahre) ermittelt. Die Verweilzeit von 20 Jahren in der Bohrung FCC-710-02 ist ein gemitteltes Alter über beide Proben mit Verweilzeiten des EPM für CFC-12 (23 und 21 Jahre) und CFC-113 (20 und 15 Jahre). Ebenfalls das Grundwasseralter der Bohrung FCV6 in Fischbach wurde

²⁹ Breite Streuung

aus den Tracerverweilzeiten des EM von CFC-12 (84 Jahren), CFC-113 (78 Jahren) und Tritium (90 Jahren) gemittelt.

5.3 Radon

Aufgrund der höheren Urankonzentrationen in silikatreicheren Gesteinen (KIES, 2005) nahm man höhere Urankonzentrationen im *Elvinger Mergel* an. Die Radonkonzentrationen wurden deshalb zur qualitativen Aussage über die mittleren Verweilzeiten herangezogen.

Die Hypothese, dass höhere Radonkonzentrationen (aus der Zerfallsreihe von Uran) im li_1 zu erwarten waren, wurde von den gemessenen Radonaktivitäten (Tabelle D.8) in dieser Studie verworfen. Die Urankonzentrationen (Tabelle 4.5) liegen oft innerhalb der Messungenauigkeit. Ein standortspezifisches Muster in den Radondaten ist zu erkennen. Am Standort Medernach ist eine höhere Urankonzentration im li_2 gegenüber vom li_1 festzustellen. Die standortspezifischen Bohrungen die dem li_2 zugeordnet wurden, haben höhere Radonaktivitäten. Die standortspezifischen Mischungsanteile (Absatz 4.2.5) der Quellen SCC-112-02, SCC-114-08 und FCC-710-09 weisen auf reines Sandsteinwasser hin. Dem Hingegen liegen die jeweiligen Radonkonzentrationen nahe an den gemessenen Radonaktivitäten der dem li_1 zugeordneten Bohrungen. Eine Ausnahme ist die bei der zweiten Messkampagne entnommene Probe der Quelle SCC-112-02, hier befindet sich die Radonaktivität nahe der Radonaktivität gemessen in der Bohrung FCC-112-40.

5.4 Diskussion

Aus der Altersdatierung kann man allgemein zwei Gruppen erkennen. In der Gruppe mit mittleren Verweilzeiten von unter 20 Jahren befinden sich bis auf die Bohrung FCC-112-37 nur Bohrungen die dem Sandstein zuzuordnen sind. Außerdem haben die Quellen alle mittlere Verweilzeiten von unter 20 Jahren. Die ermittelten Mg/Ca Verhältnisse dieser Entnahmestellen sind alle relativ niedrig (Abbildung 4.5). Wie bereits erwähnt steigt die Magnesiumkonzentration entlang des Fliessweges aufgrund der Mineralisierung an. Standortbezogen betrachtet hat die dem Mergel zugeordneten Bohrung, FCC-112-37 älteres Grundwasser als die Sandsteinbohrung FCC-112-40.

Die Bohrungen die dem Mergel zugeordnet wurden, sowie die Bohrungen in Leesbach haben mittlere Verweilzeiten von über 50 Jahren. Das Mergelgrundwasser in Medernach hat ein Alter von über 100 Jahren. Bei Berücksichtigung der Mg/Ca Verhältnissen und dem hohen Alter in Leesbach (FCV1, FCV4) kann das beprobte Grundwasser aus dem

Elvinger Mergel stammen. Das Mg/Ca Verhältnis der Sandsteinbohrung FCV6 ist eher niedrig was im Gegensatz zu den bei der Altersdatierung ermittelten Verweilzeit (84 Jahren) steht. Die Sandsteinmächtigkeit wie auch der Ort der Infiltration spielen eine wichtige Rolle. Das Grundwasser kann über längere Zeit im Luxemburger Sandstein fließen ohne, dass sich das Mg/Ca Verhältnis um einige Größenordnungen verändert. Somit sind durchaus hohe Verweilzeiten im *Luxemburger Sandstein* möglich die nicht im Verhältnis sichtbar sind.

Das Grundwasser der Quelle SCC-210-30, die sich zu 4 % aus Mergelgrundwasser und zu 96 % aus Sandsteingrundwasser zusammensetzt, hat ein Alter von 45 Jahren. Da es sich um eine mittlere Verweilzeit handelt, wäre es möglich dass es sich beim Mergelgrundwasser um viel älteres Grundwasser handelt als beim Sandsteingrundwasser.

6 SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK

Von den 40 gemessenen Parameter wiesen 14 Parameter ein Muster in den Proben auf. Standortbezogen liegen die Konzentrationen der geogenen Parameter im li_1 höher als im li_2 und die anthropogen beeinflussten Parameter wiesen im li_2 höhere Konzentrationen auf. Mit diesen 14 Parameter konnte eine unterschiedliche hydrochemische Zusammensetzung des Grundwassers in den beiden Grundwasserleitern nachgewiesen werden.

Ein Einfluss von Oberflächenwasser und Niederschlagswasser im Grundwasser konnte mittels den stabilen Isotope ausgeschlossen werden. Die stabilen Isotope zeigen, dass das Grundwasser des *Elvinger Mergels* vom darüber liegenden *Luxemburger Sandstein* gespeist wird, da keine Variabilität in den in den Daten sichtbar ist.

Die Zuordnung der Bohrungen zu einem Grundwasserleiter für die Mischungsanalyse beruhte auf hydrochemischem Wissen. Die Bohrungen die anfangs nicht eindeutig einem Aquifer zuzuordnen waren, wurden anhand von Pumpversuchergebnissen aus älteren Studien einem der beiden Aquifere zugeordnet.

Die Hauptkomponentenanalyse (PCA) sowie die hierarchische Clusteranalyse (HCA) teilten die 14 Parameter übereinstimmend in drei Gruppen mit einheitlichen Informationen ein. Die berechneten Mischungsanteile mit einigen ausgewählten Referenzparametermittelwerten für die beiden Grundwasserleiter aus der HCA Gruppierung ergaben vertrauenswürdigere Mischungsanteile gegenüber den Mischungsanteilen aus der HK1 (PCA). Der Sandsteinanteil der verschiedenen Quellen ermittelt aus der PCA Auswertung lag allgemein bei allen Quellen unter dem ermittelten Sandsteingrundwasseranteil HCA. Mit den rein statistischen aus der und standortspezifischen Verfahren ermittelte man unterschiedliche zum Teil Mischungsanteile. Mit zusätzlichem entgegengesetzte hydrochemischem und thermodynamischem Wissen ermittelte man sechs Parameter (Kapitel 4.3) aus dem Datensatz die den hydrogeochemischen Fingerabdruck im Untersuchungsgebiet wiederspiegeln. Beachtet man die Ergebnisse der verallgemeinerten aus parameterbezogenen und der standortspezifischen Methode, gibt der Parameter Lithium der generalisierten Methode am besten die standortspezifisch erzielten Mischungsanteile wieder. Mit den aus Lithiumdaten verallgemeinerten repräsentativen

Referenzmittelwerten (li_1 : 27.47 µg/l; li_2 : 20.03 µg/l) können anhand den im Kapitel 4.3 aufgestellten Mischungsgleichungen, Mischungsanteile für jede im Ausbreitungsgebiet des Luxemburger Sandstein entspringende Quellen ermittelt werden. Aufgrund dessen, dass der repräsentative und die standortspezifischen Lithiumreferenzmittelwerte des li_{l} eine größere Streuung aufweisen als die Lithiumreferenzgrundwassermittelwerte des l_{i_2} , liegt die Standardabweichung des li_l zwischen 9-17 µg/l Lithium und die Standardabweichung des li_2 bei 1 µg/l Lithium. Die im Untersuchungsgebiet verteilten Quellen haben alle mit der verallgemeinerten Mischungsanalyse einen über 80 % Anteil an Grundwasser des Luxemburger Sandsteins. Die Quelle SCC-112-01 zeigt bei der Mischungsberechnung standortspezifischen wie räumlich heterogen die Grundwasserkörper sein können.

Die Ergebnisse der Altersdatierung stützen die Hypothese, dass die Grundwässer im Elvinger Mergel älter sind als im Luxemburger Sandstein. Das Grundwasseralter steuert die Hydrochemie indem die Mineralisierung entlang des Fließweges mit zunehmender Verweilzeit zunimmt sowie der Abbau von Schadstoffen und Pestiziden. Somit enthält der li_l qualitativ sauberes Grundwasser als der li_2 . Die kurzen mittleren Verweilzeiten in den Quellen sind auf den hohen Sandsteinanteil zurückzuführen. Die angenommenen lumped Parametermodelle geben eine erste Vorstellung über das Grundwasserfließgeschehen in den beiden Aquiferen. (SPECK, 2000) hat beim Vergleich der Eingangstemperatur (Lufttemperatur bei der GWN) mit der Ausgangstemperatur (Temperatur In Quellen) eine Temperaturverschiebung (mittlere Verweilzeit) von 5-6 Monaten festgestellt. Bei der Altersdatierung mit Temperaturen das erfasst man nur junges Grundwasser, da dieses gegenüber der mittleren Grundwassertemperatur von 9-10 °C eine höhere Temperatur aufweist.

Für die statistischen Verfahren verfügte man in dieser Studie über einen geringen Stichprobenumfang. Die meisten Grundwässer in Luxemburg werden im Rahmen der Trinkwasserqualität analysiert, wobei geogene Parameter eher selten gemessen werden. Eine Erweiterung des Datensatzes bezogen auf die Bohrungsanzahl sowie auf die Beprobungsanzahl der Grundwasserproben je Bohrung würden die ermittelte Standardabweichung womöglich eingrenzen und die Parameterwahl unterstützen. Auf diese Arbeit aufbauend, könnten weitere regional repräsentative Referenzparameter und End-Members (zusätzliche Grundwasserherkünfte) für die End-Member Mischungsanalyse ermittelt werden.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- Appelo, C. A. J. P., D.; (2005). Geochemistry, groundwater and pollution, ISBN: 04-1536-428-0, A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands a member of Taylor & Francis Group plc, 649.
- Benbrahim, M. (2004). Charactérisation hydrochemique détaillée des eaux souterraines du Luxembourg Rapport final-, 137.
- Berners, H. P. (1985). Der Einfluss der Siercker Schwelle auf die Faziesverteilungen meso- känozoischer Sedimente im NE des Pariser Beckens: 335.
- Christophersen, N. H., R. P.; (2002). Multivariate Analysis of stream water chemical data: The use of principal components analysis for the End Member Mixing Problem, *Water Resources research 28* (1): 99-107.
- Clark, I. F., P.; (2000). Environmental Isotopes in Hydrogeology, ISBN: 1-56670-249-6, *Lewis Publishers*, 328.
- Cloutier, V. B., E.; Lefebvre, R.; Therrien, R.; Savard, M.M.; (2006). Hydrogeochemistry and groundwater origin of the Basses-Laurentides sedimentary rock aquifer system, St. Lawrence Lowlands, Québec, Canada, *Hydrogeology Journal 14*: 18.
- Cloutier, V. L., R.; Therrien, R.; Savard, M.M.; (2008). Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system, *Journal of Hydrology 353*: 294-313.

- Colbach, R. (2005). Overview of the geology of the Luxembourg Sandstone(s), *Ferrantia* 44: 155-161.
- Commann, K. (2001). Instrumentelle analytische Chemie: Verfahren, Anwendung und Qualitätssicherung, ISBN: 3-8274-0057-0, *Spektrum Akademsicher Verlag GmbH Heidelberg Berlin*, 604.
- CRP-Gabriel Lippmann, A. d. l. G. d. l. E., Administration des Services Techniques de l'Agriculture, Administration des Services de Secours, Service de la Navigation (2010), <u>http://www.hydroclimato.lu/traits.php</u>.
- Davis, J. (2002). Statistics and Data Analysis in Geology, ISBN: 0-471-17275-8, John Wiley & Sons, 638.
- Domenico, P. A. S., F.W.; (2007). Physical and Chemical Hydrogeology ISBN: 978-0471597629, *Wiley*, 528.
- Etcheverry, D. V., T.; (2009). Isotope im Grundwasser. Methoden zur Anwendung in der hydrogeologischen Praxis, Umwelt - Wissen; Bundesamt für Umwelt, Bern 0930: 121.
- Fetter, C.-W. (2001). Applied Hydrogeology, ISBN: 978-0130882394, Prentice Hall, 598.
- Geyh, M. (2005). Handbuch der physikalischen und chemischen Altersbestimmung, ISBN: 3-534-17959-5, *wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt*, 211.
- Gourdol, L. Z., G.; Pundel, N.; Hoffmann, L.; Pfister, L.; (2010). Les sources de la ville de Luxembourg: une ressource en eau potable preserver. 1. Aspects quantitatifs et physico- chimiques, *Arch. Sci. Nat. Phys. Math. NS* 45: 101-124.
- Gronemeier, K. U. (1976). Das Grundwasser im Luxemburger Sandstein Geologie, Wasserhaushalt und Umweltbelastung am Beispiel von drei Großtestflächen, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 195.
- Güler, C. T., G.D.; McCray, J.E.; Turner, A.K.; (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data, *Hydrogeology Journal 10*: 20.
- Hem, J. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water, ISBN: 9781410223081 U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254, 263.
- Hütter, L. (1994). Wasser und Wasseruntersuchung, ISBN: 978-3793550754, *Diesterweg* Salle und Sauerländer, 528.
- Jang, C. S. (2010). Applying scores of multivariate statistical analyses to characterize relationships between hydrochemical properties and geological origins of springs in Taiwan, *Journal of Geochemical Exploration 105*: 11-18.
- Ketata, M. H., F.; Gueddari, M.; Bouhlila, R.; Ribeiro, L.; (2010). Hydrochemical and statistical study of groundwaters in Gabes-south deep aquifer (south-eastern Tunisia), *Physics and Chemistry of the Earth "in Press"*.
- Kies, A. (2005). Using 222Rn for hydrograph separation in a micro basin (Luxembourg), ANNALS OF GEOPHYSICS 48 (1): 101-107.
- Krippel, Y. (2005). Die kleine Luxemburger Schweiz Geheimnisvolle Felsenlandschaft im Wandel der Zeit, ISBN: 2-919877-09-7, *Leader + Müllerthal*, 251.
- Litaor, M. I. B., H.; Reichmann, O.; Shenker, M.; (2010). Hydrochemical analysis of groundwater using a tree-based model, *Journal of Hydrology* 387: 273-282.

- Lucius, M. (1943). Das Einzugsgebiet der Quellen der interkommunalen Wasserleitung Süd: 20.
- Maloszewski, P. Z., A.; (2002). Manual of lumped parameter models used for the interpretation of environmental tracer data in groundwaters, *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems, IAEA-UIAGS*: 1-50.
- Mies, B. M. (1982). Untersuchungen zum Grundwasserhaushalt und Grundwasserchemismus im luxemburger Sandstein, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 174.
- Muller, A. (1980). Introduction à la géologie du Luxembourg, *Ministère des TRavaux Publics - Service Géologique*, 14.
- Oster, H. (2002). Neue chemische Tracer, Wissenschaftliche Mitteilungen Institut für Geologie- Freiberg 19: 11-19.
- Razack, M. D., J.; (1990). Hydrochemical Characterization of groundwater mixing in sedimentary and metamorphic reservoirs with combined use of PIPER's principle and factor analysis *Journal of Hydrology 114*: 371-393.
- Reimann, C. F., P.; Garrett, R.G.; (2002). Factor analysis applied to regional geochemical data: problems and possibilities, *Applied Geochemistry* 17: 185-206.
- SAHRA, <u>http://www.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/oxygen.html</u>, Sustainability of semi-Arid Hydrology and Riparian Areas, 2010.
- Speck, M. F. (2000). Etude géochemique et isotopiqe des eaux du "Plateau Kengert" à Medernach (Luxembourg), Université de Lausanne, **56**.

- Struffert, F. J. (1994). hydrogeologische Detailuntersuchungen im Rahmen der "solution de rechange" (Ersatzlösung) in Luxemburg, ISBN: 2-919994-02-6, Veröffentlichungen des Luxemburger geologischen Dienstes, service géologique du Luxembourg, 195.
- USGS (2009), <u>http://water.usgs.gov/lab/chlorofluorocarbons/sampling/bottles/</u>) United States Geological Survey.
- Verharen, J. (2005). Hydrogeologische und technische Untersuchung der Quelle "Weiher (Q27)" und der Quellenuntergruppe "Leesbach", *Luxplan S.A. Ingenieurs Conseils*: 15.
- Voigt, H. J. (1990). Hydrogeochemie Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers -, ISBN: 978-3540518051, Springer-Verlag, 310.
- Yidana, S. K. (2010). Groundwater classification using multivariate statistical methods: Southern Ghana, *Journal of African Earth Sciences* 57: 455-469.



Abbildung A.1: Geologische Karte des Großherzogtums Luxemburgs (SPECK, 2000).

B ANHANG B

B.1 MESSSTANDORTE

Die geographischen Koordinaten sind im luxemburgischen Gitternetz LUREF (Luxemburg Reference Frame) angegeben mit der Einheit Meter.

B.1.1 <u>Bech</u>

Koordinaten:	FCC-112-37	X: 91050; Y: 91585
	FCC-112-40	X: 91050; Y: 91585
	SCC-112-01	X: 93546; Y: 91129
	SCC-112-02	X: 91031; Y: 91593



Abbildung B.1: Lage der Bohrungen FCC-112-37, FCC-112-40 und den Quellen SCC-112-01, SCC-112-02 in der Gemeinde Bech.

	A 00.				+0.20m	
<u>333,13m</u>	0,00m	Z. Z.	I		0.00mg//////////////////////////////////	77,52
		Z= Z+		g 1		
		Z= Z=		2.00m g 2	2.40m	Bohrung 8000
		Z = Z = Z = 7 =	Sandstein	3.00m 🏼 🗍 g 3		
		Z = Z = Z = Z =	fest, gelb	4.00m 0 g 4		
		Z= Z=				9,70m Stahirohr 600Ø
		Z⇒ Z⇒		_ <u></u>		
<u>327,13m</u>	6,00m	Z = Z =		<u>6.00m</u> g6		Zementation
		Z# Z#	Sandstein, schwach Ton	g 7		
325.13m	8,00m	Z# Z*	fest gelb grau	8.00m 🗍 g 8		
304 13m	9 00m	Z≠Z+	Sandstein	9.00m [] g 9		
024.1011	0,00111	Z= Z=	Z∖ fest, gelb, braun	- 10.00m [] # 10	9.50m	Bohrung 760Ø
		Ze Ze	7			
		Z = Z =	3	<u>_11.00m</u> g 11	STITA STI	\sim
		Z# Z#	Ż	<u>12.00m</u> g 12	VIIII VIII	A25m BUC Vollzehr
		Z≠Z•	Sandstein	13.00m 🗍 g 13		DN 100 starkwandig
•		Z • Z •	Z fest, stark klüftig, gelb, braun	14.00m [] g 14		
		Z = Z = 7 = 7 =	Z	15.00m D # 15		
		Z = Z =	E	<u>10.00m</u> g to		Zementation
<u>7.13m</u>	16.00m	$\frac{Z}{7}$	7	<u>16.00m</u> g 16		
),		Z = Z =		<u>17.00m</u> g 17	ANNA AN	
		Z⇒ Z≎		18.00m 🗍 g 18	XIIIA XIII	
1		Z • Z •	Sandstein	19.00m a 19		
		Z# Z# 7 = 7 =	fest, gelb, braun	20.00m [] # 20		
'		Z+Z+				
		Z * Z *		<u></u>		Mar .
311.13m	22.00m	Z = Z =		g 22	22.00m//////////////////////////////////	Bohrung 600Ø
310.13m	23.00m	7 1	Sandstein	23.00m g 23		Juelltonabdichtung
309,13m	24.00m	Z = Z =	Sandstein, Ton Lagen	<u>24.00m</u> g 24	24,00m	ilterkies 1 - 2mm
		Z-1	fest, grau	_ 25.00m 🗍 g 25	24,50m	and the second
307 13m	26 00m	Z-1	Mergelstein, tonig	26.00m 1 g 26	20.00m/0000 P.p.:10.0	
001.1011	20,0011	Z-IZ-I	fest, grau	- 27.00m [] # 27	60	
1		Z-1 Z-1	Mergelstein fact grou	27.0011 921	6913360 6913360	
<u>305,13m</u>	28.00m		Negative Tex	g 28		
304.13m	29.00m		fest grau schwarz	g 29.00m g 29	60 100 100 100	
303.13m	30.00m	2 Z Z	Sandstein, Mergelstein	<u>30.00m</u> g 30	0.0 10.0 -	0m PVC-Filterrohr
		ZZ	fest, grau	31.00m _ g 31)N 100 starkwandig
· .		zz		32.00m a 32	001=100	Filterkies 3.15 - 5.6mm
1			Tonstein, Ton	33.00m 0 4.33		
2		Z—Z—	test, rot			
299.13m	34.00m	77	Tanata'a Vaunan	g 34.00m g 34	8 ₀ 1 = 0 ₀	
298.13m	35,00m	2 2	fest rot grau	_35,00m 📙 g 35	35.00m 0 == 0	m Sumpfrohr
		ZZ	Long rod grod	<u>36.00m</u> g 36	36.00m 0 0 0 0 0	ON 100
		Z-Z	Tonsteln, Keuper	37.00m 🗍 g 37	66 69 69 67 60 69	
		ZZ	fest, rotbraun, grau	38.00m 1 a 38	ဗို့်ရ စို့်ရ မို့်ရ	
294.63m	38,50m	ZZ			60 00 00 10 00 00	
	Endtief	Э		And a second second	39.50m 0 20 20 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10	3ohrung 300Ø
Ľ						

Abbildung B.2: Lithologische Darstellung und technischer Aufbau der Bohrung FCC-112-37.

					+1.24m	
	,				+0.94m/	أ
833.13m	0.00m				+0.20m	ह होहत
		Z • Z • 7 • 7 •		<u>1.00m</u> g1		
		Z+ Z+		2.00m g 2	2.40m	Bohrung 8000
		Z• Z•	Sandstein	3.00m [g 3	2.4011	
		Z# Z#	fest, gelb	4.00m [] g 4		
		Z= Z=		<u>4,0011</u> 94		9,70m Stahlrohr 600Ø
		Z•Z•	, ,	<u>5.00m 1</u> 90		Zamentation
327.13m	6,00m	Z = Z =		g 6		Zerrentauon
		2020	Sandstein, schwach Ton	g 7		
325.13m	8,00m	Z · Z ·	fest, gelb, grau	8,00m g 8	V. V.	Wasserstand
324 13m	9.00m	Z . Z .	Sandstein	<u>325.05mNN ▼</u> GW		8.09 m
024.1011	0,00111	Z . Z .	Z fest, gelb, braun	(2003-04-26)	9.00m//////	/ Withour and A second
		Z = Z =	12	<u>19.00m</u> g 9		Qualitanahaliahtung
		Z # Z #	E			Queilionapoichtung
		Zo Zo		12.00m $1a.12$		
•		Z = Z =	fest, stark klüftig, gelb, braun	13.00m a 13		IDN 50
		Z = Z = Z = Z =	Z	14.00m g 14		Dirtos
		Z= Z=	E	_15.00m g 15	-	IIII26.00M VOIIFONF
7 13m	16.00m	Z • Z •	Ę	16.00m g 16		
)-////	10100111	Z= Z=		17.00m g 17	16.60m[[[[]	
		Ze Ze		18.00m 0 a 18		Zamontation
		Ze Ze	Constantin	10.00m 0 r 19		Zementation
		Ze Ze	fest, gelb, braun		20.00m	
		Z = Z = 7 = Z =		_20.00m _ g 20	20.00117/2	11
		Ze Ze		<u>21.00m</u> g 21		
311.13m	22.00m	Z= Z=		g 22.00mg 22		Quelltonabdichtung
310.13m	23.00m	Z = Z = z z	Sandstein	_23,00m g 23		
309.13m	24,00m	<u>Z= Z</u> =	Sandstein, Ton Lagen	24.00m g 24	24.50m	
		Z-T	fest, grau	25.00m 🗍 g 25	25.00m	H H-Itterkies 1 - 2mm
307 13m	26 00m	Z-1 Z-1	Mergelstein, tonig	26.00m g 26	00	0 D
507.1011	20.0011	Z-I Z-I	fest, grau	27.00m 0 g 27	26.50m	
		Z[Z]	fest grau	28.00m a 28	27,50m 0 0 = ==	⊐≋⊡®3m Filterrohr
305.13m	28.00m	Z-IZ-I	Mercelstein, Ton	g 20,00m		DN 300
304.13m	29.00m	7 . 7 .	fest, grau, schwarz	g 29	29,50m	
303.13m	30.00m	7 35732	Sandstein, Mergelstein	<u></u>	60	020
· ,			\ fest, grau	<u>31.00m</u> g 31	0,0	010m PVC-Filterrohr
-~~)		Z Z	Tanatain Tan	32.00m g 32	eçe .	DN 50 mit Bodenkappe
)		77	fest, rot.	<u>33.00m</u> g 33	000	oEo
299 13m	34.00m	1 Martin Space		34.00m 🗍 g 34	8,0 0	^{oc 10} 7m Vollrohr
200,10m	35.00m	ZaronZaku	Tonstein, Keuper	35.00m g 35	000	ete DN 300
290,13(1)	30,001	Z-Z-	fest, rot, grau	- 36.00m 0 g.36	80 80	010
		Z	Truction Manage	27.00m 0 # 27	36.50m %	1.50m Filterrohr
		2Z	fonstein, Keuper		37.50m 👸 🗐 🗐	EeDN 300
20/ 6200	38 50-	Z_45期233	tood toostantil Binn	<u>38.00m</u> g 38	38.00m 0 = ==	DN 200 mt Dadestroom
204.0011	Endtlet	fe	111	— -/ <u>38.50m []</u> g 39	38.5UM/	Bohrung 6000
1						

Abbildung B.3: Lithologische Darstellung und technischer Aufbau der Bohrung FCC-112-40.

Koordinaten:	FR-208-131	X: 91451; Y: 93833; Z: 277.81
	FR-208-133	X: 91450; Y: 93787; Z: 280.54
	FR-208-134	X: 91392; Y: 93768; Z: 283.79
	SCC-114-08	X: 91421; Y: 93820



Abbildung B.4: Lage der Bohrungen FR-208-131/ FR-208-133/ FR-208-134 in Consdorf sowie der Quelle SCC-114-08.

B.1.2

Consdorf



Abbildung B.5: Lithologische Darstellung der Bohrung FR-208-131.



Abbildung B.6: Technischer Aufbau der Bohrung FR-208-131.



Abbildung B.7: Lithologische Darstellung der Bohrung FR-208-133.



Abbildung B.8: Technischer Aufbau der Bohrung FR-208-133.



Abbildung B.9: Lithologische Darstellung der Bohrung FR-208-134.





Abbildung B.10: Technischer Aufbau der Bohrung FR-208-134.

B.1.3 Fischbach

Koordinaten: FCV6 X: 80998; Y:89285

SCC-504-12 X: 81026 ; Y: 89295



Abbildung B.11: Lage der Bohrung FCV6 und der Quelle SCC-504-12 nahe Fischbach.



Abbildung B.12: Lithologische Darstellung der Bohrung FCV6.



Abbildung B.13: Technischer Aufbau der Bohrung FCV6.

B.1.4 Leesbach

Koordinaten: FCV1 X: 85550.45; Y: 67051.21; Z: 259.45

FCV4 X: 85569.50; Y: 67087.51; Z: 261.32

SCS-210-27 X: 67080; Y: 85540



Abbildung B.14: Lage der zwei Bohrungen und der Quelle SCS-210-27 in Leesbach.



Abbildung B.15: Lithologische Darstellung der Bohrung FCV1.



Abbildung B.16: Technischer Aufbau der Bohrung FCV1.

Koordinaten:	FCC-710-01	X: 83235; Y: 95942
	FCC-710-02	X: 83100; Y: 95799
	FCC-710-06	X: 83328; Y:96020
	SCC-710-09	X: 83430; Y: 96210



Abbildung B.17: Lage der Bohrungen in Medernach und der Quelle SCC-710-09.



Abbildung B.18: Lithologische Darstellung und technischer Aufbau der Bohrung FCC-710-01, FCC-710-02, FCC-710-06.





Abbildung B.19: Lage der Quellen SCS-210-28 und SCS-210-30 in Simmerschmelz.

B.1.7 <u>Steinsel</u>



Abbildung B.20: Lage der Bohrung FRE-407-42 in Steinsel.

0.00m			
3.00m Z	v	grès altére, brun-jaune	
Z.	• Z •		
Z	• Z •		
20			
z	• Z •		
z	• Z •		
Z	• Z •		
z	• Z •	grès, jaune-blanc	
z	• Z •		
Z	• Z •		
z	• Z •		
z	• Z •		
Z	• Z•		
27.20m 2	T 7 T		
29.70m z	TZ_T	marnes, gris	
Z	• Z •		
Z	• Z •		
z	• Z •		
Z	• Z •		
2			
z	• Z •		
Z	• Z •		
Z	• Z •	grès, jaune-blanc, ocres	
Z	• Z •	3	
Z	• Z •		
Z	• Z •		
z	• Z •		
z	• Z •		
Z	• Z •		
Z	• Z •		
60.30m z	• Z •	and the second sec	
61.00m Z	ŢŢŢ	calcaire gris-blanc	
62.10m/Z	121	grès, ocres	
63.40m	IZI	calcaire, marnes, altération,	
69.60m	IZ-I	blanc-gris	
70.40m	F	calcaire avec marnes, blanc-	
Z .		gris marnes clacaire altération	73.10m V GW
z	IZI	gris-blanc	(27.11.2008)
z	IZI	marnes avec bancs de	
79.00m Z		calcaire, girs	
Z	IZI	marnes, calcaire, altération,	
Z		gris	
Z	IZ-I	marnes, gris-blanc	
Z	IZI		
z	IZ-I	calcaire, marnes, altération,	
91.00m Z	IZI	gris	
92.00m	Z	argilite, rouge	
Endtiefe		(

Abbildung B.21: Lithologische Darstellung der Bohrung FRE-407-42.



Abbildung B.22: Bohrungsprofil der Bohrung FRE-407-42.

C ANHANG C



Abbildung C.1: Stiffdiagramm aller Bohrungen (Konzentration in meq/l).



Abbildung C.2: Schöllerdiagramm der Bohrungsdaten aus der ersten Messkampagne.



Abbildung C.3: Schöllerdiagramm erstellt mit den beprobten Quellen.

C.1 Statistische Auswertung



C.1.1 <u>Hauptkomponentenanalyse</u>

Abbildung C.4: Auszug aus der Graphik der Hauptkomponentenpunktwerte der ersten zwei Komponenten (nicht geplottet sind die Mergel vertretenden Bohrungen in Medernach).

Tabelle C.1: Punkwerte der ersten drei Komponenten aus der PCA.

Entnahmestelle	HK 1	HK 2	HK 3	Label
FCC-112-37 13/07/2010	-0.622	-4.030	-0.451	FCC-37 1
FCC-112-37 19/07/2010	-0.602	-3.758	0.330	FCC-37 2
FCC-710-01 05/07/2010	-6.589	0.752	-0.218	FCC-01 1
FCC-710-01 13/07/2010	-7.881	0.261	-0.464	FCC-01 2
FCC-710-06 05/07/2010	-6.478	-0.165	-0.096	FCC-06 1
FCC-710-06 13/07/2010	-3.554	0.524	0.219	FCC-06 2
FR-208-131 14/07/2010	0.867	0.036	-0.605	FR-131
nouv. f. Cons. 23/08/2010	0.540	0.612	-0.249	nouv.f Cons
FCC-112-40 13/07/2010	1.229	-3.121	1.208	FCC-40 1
FCC-112-40 19/07/2010	1.296	-3.206	1.167	FCC-40 2
FCC-710-02 05/07/2010	1.604	0.498	0.020	FCC-02 1
FCC-710-02 13/07/2010	1.561	0.488	0.053	FCC-02 2
FCV6 07/06/2010	1.296	2.018	0.376	FCV6
FR-208-133 14/07/2010	1.282	0.094	-0.167	FR-133
FRE-407-42 16/07/2010	1.095	-0.501	-3.745	FRE-42 1
FRE-407-42 21/06/2010	1.579	-0.617	-5.035	FRE-42 2
SCC-112-01 13/07/2010	-0.284	-1.397	0.976	SCC-01
SCC-112-02 19/07/2010	1.444	-2.580	0.924	SCC-02 1
SCC-112-02 23/08/2010	1.481	-2.418	0.495	SCC-02 2
SCC-114-08 09/06/2010	1.080	0.072	0.048	SCC-08 1
SCC-114-08 23/08/2010	0.861	0.428	0.577	SCC-08 2
SCC-504-12 19/07/2010	1.498	1.688	0.213	SCC-12 1
SCC-504-12 24/08/2010	1.579	2.053	-0.310	SCC-12 2
SCC-710-09 05/07/2010	0.994	1.689	-0.029	SCC-09 1
SCC-710-09 13/07/2010	0.951	1.831	0.250	SCC-09 2
SCS-210-27 08/06/2010	-0.124	1.598	1.244	SCS-27 1
SCS-210-27 23/08/2010	-0.047	2.213	0.722	SCS-27 2
SCS-210-28 08/06/2010	1.348	1.602	0.046	SCS-28 1
SCS-210-28 24/08/2010	1.150	2.158	0.591	SCS-28 2
SCS-210-30 08/06/2010	0.748	0.163	0.940	SCS-30 1
SCS-210-30 24/08/2010	0.696	1.017	0.967	SCS-30 2

C.1.2 <u>Hierarchische Clusteranalyse</u>

 Tabelle
 C.2: Tabelle der Mittelwerte und sd der EM und Quellen zur Ermittlung der

 Mischungsanteile mittels sieben selektionierten Parametern; aus den drei resultierenden Gruppe der

 HCA.

		Mg	B	Sr	Li	Cl	Ba	NO ₃
		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
<u>li₁</u>	Mittelwert	16046.50	71.56	<u>628.40</u>	27.47	24601.25	26.47	21660.00
	sd	9939.58	54.63	420.19	20.03	20957.23	8.05	15752.82
<u>li</u> 2	<u>Mittelwert</u>	<u>4201.63</u>	<u>18.13</u>	<u>117.60</u>	3.78	<u>27855.00</u>	<u>16.42</u>	<u>51318.75</u>
	sd	1335.18	8.86	17.03	2.90	22448.54	6.06	15093.16
SCC-112-01	Mittelwert	6584.00	18.88	149.10	8.25	26340.00	21.23	51670.00
	sd							
SCC-112-02	Mittelwert	3767.50	19.17	120.00	1.99	60090.00	20.94	52790.00
	sd	177.48	0.41	4.67	0.06	2050.61	0.42	1583.92
SCC-114-08	Mittelwert	5925.50	17.13	102.25	2.96	23420.00	22.63	36885.00
	sd	27.58	2.16	2.05	0.29	2008.18	1.50	3372.90
SCC-504-12	Mittelwert	3597.50	8.44	77.21	1.83	15155.00	11.96	37585.00
	sd	382.54	0.28	8.68	0.14	289.91	1.32	1152.58
SCC-710-09	Mittelwert	6070.50	11.40	96.53	2.38	11380.00	13.00	26860.00
	sd	38.89	1.07	0.40	0.01	226.27	0.11	169.71
SCS-210-27	Mittelwert	7378.50	25.48	127.90	4.85	26095.00	10.49	15495.00
	sd	526.79	0.36	12.45	0.32	1520.28	1.19	685.89
SCS-210-28	Mittelwert	2888.50	10.93	82.22	2.52	19405.00	11.54	12985.00
	sd	142.13	4.93	2.98	0.16	940.45	0.42	572.76
SCS-210-30	Mittelwert	5128.50	11.70	109.65	4.79	36595.00	21.40	15540.00
	sd	574.88	1.51	10.68	0.46	1421.28	2.02	212.13

Detaillierte Diskussion der Mischungsanteile (Tabelle 4.9) in den Quellen (HCA Methode).

Die Quelle SCC-112-01 setzt sich zu 80-94 % aus Grundwasser des li2 zusammen. Die Parameter Mg und Li deuten in der Quelle SCC-112-01 auf ein ähnliches Mischungsverhältnis hin, im Durchschnitt ergibt sich ein li2 Anteil von 81 % und ein *li* Anteil von 19 %. Aufgrund der Tatsache, dass bei der Quelle SCC-114-08 Sr und Li eindeutig ergeben, dass das Grundwasser nur aus dem Luxemburger Sandstein stammt, wird diese Aussage als wahrscheinlich angenommen. Der größte Grundwasseranteil dieser Quellen kommt aus dem Luxemburger Sandstein. Mit Lithium errechnete man in der Quelle SCC-710-09 (Medernach) einen 100 % Anteil an li2 Grundwasser, wobei Mg auf eine Mischung mit 16 % Mergelgrundwasser hindeutet. Mg und Li weisen bei den Quellen SCC-504-12 und SCS-210-28 eindeutig auf reines Luxemburger Sandsteingrundwasser hin. Beachtet man, bei der Quelle SCS-210-27 die Parameter Sr und Li, setzt sich die Quelle aus durchschnittlich aus 97 % Sandsteingrundwasser und 3 % Mergelgrundwasser zusammen. Die Parameter Mg und Li zeigen in den Quellen in Simmerschmelz einen Unterschied in der Zusammensetzung der Grundwasseranteile. Die Mischungsanalyse lässt gegenüber der SCS-210-28 in der SCS-210-30 (Simmerschmelz Schacht) einen höheren Anteil an Mergelgrundwasser erkennen (da die SCS-210-28 ein Sammelbecken ist und somit das Grundwasser eine Mischung aus der Quelle SCS-210-30 und anderen Quelle ist). Der Mergelanteil liegt bei der SCS-210-30 gemittelt über die Parameteranteile von Mg und Li bei 16 %.

C.2 Standortspezifische Auswertung

C.2.1 Bech

 Tabelle
 C.3: Zeigt die Standardabweichung der zur Mischungsberechnung ausgewählten sechs

 Parameter in Bech.
 1000 mischungsberechnung ausgewählten sechs

	Mg [mg/l]	B [µg/l]	Ba [µg/l]	F [µg/l]	Sr [µg/l]	Li [µg/l]
li ₁ (FCC-112-37)	0.23	1.01	0.04	7.07	14.14	0.80
li ₂ (FCC-112-40)	0.06	0.40	0.30	0.00	2.83	0.04
SCC-112-02	0.18	0.41	0.42	7.07	4.67	0.06

	Mg [mg/l]	B [µg/l]	Ba [µg/l]	F [µg/l]	Sr [µg/l]	Li [µg/l]	
li ₁ (FCC-112-37)	8.76	39.75	37.67	75.00	480.50	14.61	
li ₂ (FCC-112-40)	4.17	18.64	22.19	50.00	127.70	2.20	
SCC-112-01	6.58	12.74	33.96	80.00	149.10	8.25	
SCC-112-02	3.77	19.17	20.94	55.00	120.00	1.99	

Tabelle C.4: Mittelwerte der zur Mischungsberechnung ausgewählten sechs Parameter in Bech.

C.2.2 Consdorf

Tabelle C.5: Standardabweichung der Quelle in Bech ermittelt über die beiden Messkampagnen.

	Mg [mg/l]	Β [μg/l]	Ba [µg/l]	F [μg/l]	Sr [µg/l]	Li [µg/l]
SCC-114-08	0.03	2.16	1.50	7.07	2.05	0.29

Tabelle C.6: Gibt die gemittelten Werte der selektionierten Parameter in Consdorf wieder.

	Mg [mg/l]	B [µg/l]	Ba [µg/l]	F [µg/l]	Sr [µg/l]	Li [µg/l]
li ₁ (FR-208-131)	4.89	13.99	27.05	80.00	116.30	3.71
li ₂ (FR-208-133)	5.44	18.45	22.07	50.00	109.30	2.42
SCC-114-08	5.88	17.13	22.63	55	102.25	2.96

C.2.3 Medernach

Tabelle C.7: Fasst die Standardabweichung von jedem Parameter zusammen in Medernach.

	Mg [mg/l]	B [µg/l]	Ba [µg/l]	F [µg/l]	Sr [µg/l]	Li [µg/l]
li ₁ (FCC-710-01, FCC-710-06)	9.94	42.80	4.93	42.72	301.13	11.1
li ₂ (FCC-710-02)	3.93	0.52	0.07	0.00	0.64	0.03
SCC-710-09	0.04	1.07	0.11	0.00	0.4	0.01

Tabelle C.8: Stellt die Mittelwert der EM und der Quelle in Medernach dar.

	Mg [mg/l]	B [μg/l]	Ba [µg/l]	F [µg/l]	Sr [µg/l]	Li [µg/l]
li ₁ (FCC-710-01, FCC-710-06)	24.45	114.67	20.77	182.50	952.33	44.63
li ₂ (FCC-710-02)	7.73	10.13	7.93	60.00	106.25	2.14
SCC-710-09	6.07	11.40	13.00	80.00	96.525	2.38

C.3 Ausführliche Diskussion der unterschiedlichen Mischungsanteile der einzelnen Quellen

Die beiden statistischen Verfahren (Hauptkomponentenanalyse und hierarchische Clusteranalyse) dienten zur Parameterreduzierung. Die Parametergruppierung der HCA stimmt mit dem Muster der wichtigsten Parameter pro Hauptkomponente in der PCA überein. GR1 der HCA wird von den gleichen Parametern gebildet, wie die, die in der HK1 die höchsten Ladungen aufweisen. Hierzu gehören die geogenen Parameter wie B, F, Li, Mg, SO₄ und Sr. Diese Parameter weisen in den Mergelbohrungen, standortbezogen die höchsten Konzentrationen auf. Die anthropogen beeinflussten Parameter wie Ca, Cl, Ba, Br, K zählen in der HK2 zu den wichtigsten Parametern und sind in der HCA in der Gruppe 2 zusammengefasst. Die standortspezifischen Konzentrationen dieser Parameter sind in den repräsentativen Sandsteinbohrungen höher als in den repräsentativen Mergelbohrungen. Das gleiche gilt für die HK3 und die GR3. Die Parameter sind identisch. In der HK3 spielen neben Mn, NO₃ und Fe noch eine wichtige Rolle.

Die anschließende Mischungsanalyse basierte bei der PCA auf dem neu ermittelten Koordinatensystem. Bei der HCA erfolgte nach der Clusterung, eine visuelle Parameterwahl mit denen die Mischungsanalyse durchgeführt wurde. Bei der PCA wurden, im Gegensatz zur HCA Auswertung, die Mischungsanteile basierend auf Punktwerten ermittelt. Nur die drei Parameter (Mg, Sr und Li) aus der ersten Gruppe eigneten sich nach der Clusterung zur Mischungsanteilberechnung. Die Parametermittelwerte der EM ermittelt mit den Parameter Cl, Ba, NO₃ überlappten sich bei der Berücksichtigung der Standardabweichungen. Bei der HK1 nahmen alle Parameter mit unterschiedlicher Gewichtung an der Mischungsanalyse teil. Die Mischungsanalyse bei der PCA wurde nur anhand der HK1 errechnet. Bei der PCA generalisierten³⁰ erhielt man deshalb einen Schwerpunkt nur pro Referenzgrundwasser und bei der HCA Methode ermittelte man für jeden der drei Parameter einen verallgemeinerten³¹ Mittelwert pro EM.

Beide Methoden zeigen, dass der Hauptanteil der Quellen aus dem Luxemburger Sandstein stammt. Verglich man die Ergebnisse der Mischungsanalysen genauer

³⁰ Arithmetischer Mittelwert gebildet mit allen repräsentativen Bohrungen des jeweiligen EM

³¹ Arithmetischer Mittelwert, ermittelt aus allen repräsentativen Bohrungsdaten des jeweiligen EM.

miteinander stellte man fest, dass der Sandsteingrundwasseranteil, ermittelt über die HCA Auswertung in allen Quellen (außer der SCC-710-09) über dem Anteil der PCA Mischungsanalyse lag. Der Grund weshalb die Anteile bei der PCA Mischungsanalyse niedriger als bei der HCA Mischungsanalyse sind, kann einerseits der Einfluss der Ladungen auf die Punktwerte sein. Die Ermittlung der Ladungen erfolgte mit dem gesamten Datensatz, einschließlich der Quellen. Bei der Punktwertbestimmung, wurden wie bereits erwähnt, die weniger wichtigen Parameter mitberücksichtigt. Zum anderen muss man im Hinterkopf behalten, dass die HK1 nur 50 % der totalen Varianz erklärt. Die Mittelwertbildung der EM basiert bei beiden Methoden nur auf den repräsentativen Bohrungen des jeweiligen Referenzgewässers.

Über die standortspezifische Auswertung wurden mit repräsentativen standortabhängigen EM Mittelwerten für die Standorte Bech, Consdorf und Medernach, die standortspezifischen Mischungsanteile der jeweiligen Quelle ermittelt.

Die ermittelte Mischung in der Quelle SCC-710-09 von 9% li_1 und 91 % li_2 aus der PCA Auswertung befindet sich innerhalb des Bereiches 84–100% li_2 Anteil ermittelt aus der HCA Auswertung. Standortspezifisch betrachtet, unterschätzt der ermittelte li_1 Schwerpunkt (PCA) die Punktwerte in Medernach und überschätzt die Punktwerte in Consdorf. Die Mischungsanteile ermittelt über Fluorid aus der standortspezifischen Auswertung stimmt mit den Mischungsanteilen von Mg aus der HCA Analyse überein. In Medernach geben die standortspezifischen Parameter Mg, B und Li ein ähnliches Ergebnis wieder, 0 % Anteil an Mergelgrundwasser. Der Parameter Li (bei der HCA Methode) weist ein identisches Mischungsergebnis auf, 100 % li_2 Grundwasser. Aufgrund dessen, dass drei Parameter bei der standortspezifischen Mischungsanteilberechnung zum selben Ergebnis gelangten, wird bei der Quelle SCC-710-09 ein Mischungsanteil 0 % Mergel und 100 % Sandstein angenommen.

Die beiden statistischen Methoden spiegeln in den Quellen (SCS-210-28, SCS-210-30) in Simmerschmelz das gleiche Muster wieder. Beide Mischungsanteilberechnungen geben einen höheren Anteil an Mergelgrundwasser in der Quelle Simmerschmelz Schacht (SCS-210-30) an. Die Quelle SCS-210-30 läuft mit anderen Quellen in ein Sammelbecken SCS-210-28 zusammen. Somit ist das beprobte Grundwasser der Quelle SCS-210-28 bereits gemischt. Bei der Quelle SCS-210-28 weisen beide Methoden nur eine Abweichung von 3 % auf. Somit wird die
Quelle SCS-210-08 aus 97-100 % *li*₂ Grundwasser gespeist. Die Parameter Mg, Sr und Li besagen bei der Quelle SCS-210-30 eindeutig einen Mischungsanteil von 92-100 % *Luxemburger Sandsteinwasser* und im Durchschnitt 6 % *Mergelwasser*. Die Grundwasseranteile ermittelt über die PCA Auswertung liegen bei 14.6 % Mergel und 85.3 % Sandstein. Die Quelle SCS-210-27 in Leesbach drainiert durchschnittlich (gemittelt aus den Sr und Li Anteilen der HCA Auswertung) zu 96 % den *Luxemburger Sandsteinaquifer*.

Für die Quelle SCC-112-01 wurde bei den standortspezifischen Parametern Mg und Li eine fünfzig zu fünfzig Mischung ermittelt. Die Mischung ermittelt über die PCA Methode ergab ein ähnliches Ergebnis. Die HCA Methode schätzte den Anteil an li_2 deutlich höher. Sr erzielte bei der standortspezifischen wie bei der HCA Analyse ein identisches Ergebnis. Beachtet man die unterschiedlichen Ergebnisse der standortspezifischen Analyse untereinander, ist eine Berechnung der Anteile mit den standortspezifischen EM für die Quelle SCC-112-01 nicht zuverlässig. Bei der Generalisierung der Referenzwässer, definiert über das gesamte Untersuchungsgebiet, erhält man bei den beiden statistischen Methoden eine Abweichung von 20 %. Die Parameter Li und Mg ergeben nach der HCA Auswertung einen 80 % Anteil an li_2 . Alle drei Methoden geben exakt das gleiche Ergebnis bei der Quelle SCC-112-02 wieder. SCC-112-02 setzt sich zu 100 % aus Grundwasser des *Luxemburger Sandsteins* zusammen.

Die Mischungsanteile der Quelle SCC-114-08 aus der standortspezifischen Ermittlung stimmen mit der Berechnung über die HCA Methode überein. Mit der HCA Methode wurde eine Mischung basierend auf den Magnesium- und Lithiumkonzentrationen berechnet. Bei der standortspezifischen Auswertung war der Abstand zwischen li_1 und li_2 beim Parameter Mg so gering, dass die Spanne innerhalb der Standardabweichung lag. Die Mischungsberechnung der PCA bestimmte ebenfalls wie Magnesium bei der HCA Analyse einen Mergelanteil. Der Anteil an li_1 Grundwasser (PCA) ist bei der Quelle SCC-114-08 geringer als der ermittelte Mergelanteil beim Parameter Mg (HCA). Diese Mischungsanteile von Li, Sr aus der HCA Methode unterstützen die standortspezifische Auswertung. Sie signalisieren, dass nur Grundwasser des li_2 die Quelle SCC-114-08 speist. Aufgrund der standortspezifischen Aussage, gilt in der Quelle SCC-114-08 einen reinen Grundwasseranteil vom *Luxemburger Sandstein*.

Die EM Anteile der Quelle SCC-504-12 in Fischbach wurde nur mit den verallgemeinerten Methoden berechnet. Beide Methoden ermittelten einen 100 % Anteil an Sandsteingrundwasser.

D ANHANG D

D.1 Stabile Isotope

Tabelle D.1: δ^{18} O und δ^{2} H [‰ V-SMOW2] aller Proben.

Entnahmestelle	δ ¹⁸ O [‰ V-SMOW2]	δ ² H [‰ V-SMOW2]	D-Ex [-]
FCC-112-37 12/7/10	-8.08	-53.06	11.61
FCC-112-37 19/7/10	-8.10	-52.87	11.93
FCC-112-40 12/7/10	-8.06	-52.41	12.09
FCC-112-40 19/7/10	-8.13	-52.41	12.66
FCC-710-01 12/7/10	-8.29	-55.05	11.27
FCC-710-01 5/7/10	-8.28	-54.98	11.22
FCC-710-02 13/7/10	-8.19	-55.15	10.39
FCC-710-02 5/7/10	-8.44	-56.04	11.46
FCC-710-06 13/7/10	-8.3	-54.5	11.91
FCC-710-06 5/7/10	-8.41	-55.71	11.59
FCV6 7/6/10	-8.32	-54.43	12.11
FCV1 14/7/10	-8.17	-54.25	11.07
FCV1 23/8/10	-8.24	-54.58	11.37
FCV4 14/7/10	-8.17	-54.1	11.22
FCV4 23/8/10	-8.27	-55.01	11.14
FR-208-131 14/7/10	-8.11	-52.79	10.06
FR-208-131 23/08	-8.43	-56.36	11.10
FR-208-133 14/7/10	-8.3	-53.96	12.48
FR-208-133 23/08	-8.31	-54.6	11.69
FR-208-134 14/7/10	-8.51	-58.04	12.11
FRE-407-42 16/7/10	-8.2	-54.9	10.70
FRE-407-42 21/6/10	-8.24	-54.77	11.33
nouv. F. Cons 23/8/10	-7.95	-53.74	9.88
SCC-112-02 12/7/10	-8.39	-55.19	11.91
SCC-112-02 19/7/10	-8.03	-53.86	10.39
SCC-114-08 23/8/10	-8.32	-54.92	11.64
SCC-114-08 9/6/10	-8.19	-54.82	10.69
SCC-540-12 19/7/10	-8.34	-54.64	12.09
SCC-540-12 24/8/10	-8.49	-55.59	12.34
SCC-710-09 12/7/10	-8.2	-54.1	11.52
SCC-710-09 5/7/10	-8.26	-54.61	11.50
SCS-210-27 23/8/10	-7.89	-52.20	10.96
SCS-210-27 8/6/10	-7.97	-52.49	11.24
SCS-210-28 24/8/10	-8.06	-53.39	11.11
SCS-210-28 8/6/10	-8.04	-52.96	11.38
SCS-210-30 24/8/10	-7.74	-51.64	10.27
SCS-210-30 8/6/10	-8.01	-53.35	10.71

Aus der Abbildung 5.1 kann man dennoch Informationen entnehmen. Eine standortspezifische Isotopenzusammensetzung ist festzustellen. Die Bohrungen FCC-112-37 und FCC-112-40 in Bech besitzen jeweils für δ 180 und δ 2H die isotopisch schwereren Verhältnisse. Becher Bohrungen liegen In den die Isotopenkonzentrationen innerhalb der Messungenauigkeit und sind somit als repräsentativ anzusehen. Die 180 Isotopenverhältnisse der Bohrung FR-208-131 unterscheiden sich um 0.3 ‰ in den beiden Messkampagnen. Ein ähnliches Muster weist die Bohrung FR-208-133 auf. Im Gegensatz zur Bohrung FR-208-131 liegen die Messwerte der Bohrung FR-208-133 innerhalb der Standardabweichung. Die Proben der zweiten Messung sind isotopisch leichter. Die Isotopenverhältnisse der Bohrungen in Leesbach(FCV1 und FCV4) und der Bohrung in Steinsel (FRE-407-42) sind innerhalb der Bohrung als konstant anzusehen (liegen innerhalb der Messungenauigkeiten von & 180 und & 2H). In den Grundwässer der Bohrungen FCC-710-01, FCC-710-02 und FCC-710-06 (Medernach) fand man isotopisch die leichtesten Verhältnisse. Sie weisen im Gegensatz zu den anderen Bohrungen beim δ 180 und beim δ 2H die größten Schwankungen auf. Der Bereich liegt beim δ 180 zwischen -8.2 % und -8.4 % und beim δ 2H variieren die Werte zwischen -54.5 %und -56 ‰.

Die Isotopenverhältnisse der Quellen variieren über den gesamten Bereich. Die Quellen weisen ebenfalls keine untypischen Verhältnisse auf. Es lassen sich dennoch zwei kleine Gruppen erkennen. Es bildet sich eine Gruppe mit leichteren und eine mit schweren Isotope heraus. Beachten man, die Messungenauigkeit, ist ersichtlich dass die Isotopenzusammensetzung der Quellen SCC-540-12 (Fischbach), SCC-114-02 (Bech) und SCC-710-09 (Medernach) ähnlich wie die ihrer standortspezifischen Bohrungen ist. Diese Quellen besitzen leichtere Isotopenverhältnisse. Die Quellgruppe mit den isotopisch schwereren Verhältnissen bei δ 180 und beim δ 2H bilden die Quellen SCC-112-02, SCS-210-27, SCS-210-28 und SCS-210-30.

D.2 FCKWs

 Tabelle D.2: Zusammenstellung der Laboranalyseresultate und der lokalen Bedingungen der Proben

 (?= untypischer Wert).

			CFC	-11	CFC	-12	CF	C-113	SF	6	Grundwas serneubild ungshöbe	Grund wasser temper	Salinität
			[pmc	ol/I]	[pmo	ol/I]	[pr	nol/l]	[pmo	1/1]	ungsnone	atur	
N°	Name	Datum	Ergeb nis	Feh ler	Ergeb nis	Feh ler	Ergeb nis	Fehler	Ergeb nis	Feh ler	[m]	[°C]	[‰]
1	SCC-210-30	08.06.10	3,1	0,4	1	0,1	0,22	0,05	1,6	0,2	325	9,7	0,27
2	FCC-710-02	05.07.10	5,8	0,6	2,2	0,2	0,42	0,05	1,6	0,2	325	9,8	0,26
3	FCC-710-02	13.07.10	5,5	0,5	2,1	0,1	0,38	0,05	0,8	0,1	325	9,8	0,26
4	FCC-710-01	05.07.10	1,6	0,2	1,1	N/A	0,14	0,05	1,4	0,2	325	9,8	0,27
5	FCC-710-01	13.07.10	1,1	0,2	0,7	N/ A	0,1	0,05	0,4	0,1	325	9,8	0,27
6	FCC-710-06	05.07.10	1,3	0,2	0,9	0,1	0,13	0,05	1,1	0,2	325	9,7	0,31
7	FCC-710-06	13.07.10	2,9	0,3	1,7	0,1	0,27	0,05	2,2	0,3	325	9,7	0,31
8	FR-208-131	14.07.10	0,24	0,05	0,2	IN/A	0,03	0,05	0,3	0,2	325	9,5	0,26
9	FCC-112-40	13.07.10	9	1	3,5	0,2	0,31	0,05	?	N/A	325	9,2	0,34
10	FCC-112-37	13.07.10	4,4	0,5	2,4	0,2	0,24	0,05	1,6	0,2	325	9,5	0,3
11	FCV6	07.07.10	3,2	0,4	1	0,1	0,17	0,05	0,5	0,2	325	9,2	0,21
12	FCV1	14.07.10	0,04	0,05	0,04	0,05	N/A	N/A	N/A	N/A	325	10,3	0,27
13	FCV6	14.07.10	0,04	0,05	0,15	0,05	0,01	0,05	N/A	N/A	325	10	0,26

Tabelle D.3: Ermittelte Mittlere Verweilzeit entsprechend für jedes Modell (FCKWs).

SAMPLE:	PF, CEC 11	EM, CEC 11	PF, CEC 12	EM, CEC 12	PF, CEC 113	EM,	PF, SE6	EM,
	ere-m	cre-m	CFC-12	CFC-12	CFC-115	CFC-115	510	510
1	32,67	39,55	37,63	82,23	27,50	49,15	12,61	15,19
2	N/A	N/A	24,75	21,08	22,23	15,02	12,53	15,04
3	N/A	N/A	25,74	23,41	23,11	19,69	22,20	44,63
4	38,85	95,66	36,68	72,82	31,11	90,74	14,88	19,51
5	41,47	173,12	40,75	132,77	33,58	149,85	28,96	98,81
6	40,37	138,55	38,59	91,12	31,70	96,61	18,44	28,24
7	33,84	43,49	30,01	37,53	25,93	38,76	5,59	5,07
8	50,28	826,67	50,39	479,90	42,45	482,64	31,48	164,53
9	N/A	N/A	N/A	N/A	25,08	32,39	72,00	N/A
10	25,67	17,84	23,33	17,24	26,91	45,59	12,76	15,47
11	32,62	39,36	37,86	84,50	29,90	77,78	27,24	84,76
12	57,78	N/A	60,67	N/A	68,00	N/A	72,00	N/A
13	57,83	N/A	52,36	676,78	49,96	N/A	72,00	N/A

SAMPLE:



D.3 Tritium

Entnahmestelle	Datum	Konzentration [TU]	± 2 sd	Klasse
FCV4	14.07.2010	2.7	2.1	1
FCC-710-06	13.07.2010	3.2	2.6	1
FR-208-131	14.07.2010	3.4	0.8	1
FCC-710-06	05.07.2010	4.7	2.6	2
FCV1	14.07.2010	4.9	0.9	2
SCC-112-02	19.07.2010	5.6	2.2	3
FCC-710-01	05.07.2010	5.8	2.5	3
FCC-112-37	13.07.2010	6.0	2.1	3
FCC-112-40	13.07.2010	6.5	2.2	3
FCC-710-01	13.07.2010	6.8	1.0	3
SCC-710-09	14.07.2010	7.0	1.0	4
FR-208-134	14.07.2010	7.1	2.4	4
SCS-210-27	08.06.2010	7.2	2.3	4
SCS-210-30	08.06.2010	7.2	2.3	4
FCC-710-02	13.07.2010	7.2	2.1	4
SCC-710-09	13.07.2010	7.4	1.0	4
FCC-710-02	05.07.2010	7.5	2.3	4
SCC-710-09	05.07.2010	7.6	2.3	5
SCC 114-08	09.06.2010	7.7	2.3	5
FCV6	07.06.2010	7.9	2.9	5
FR-208-133	14.07.2010	8.0	1.2	5
FCC-112-37	19.07.2010	8.1	2.5	5
FCC-112-40	19.07.2010	9.7	2.4	6
SCC-504-12	19.07.2010	10.3	2.4	6

Klasse	PF	EM	EPN	1
	Zeit [J]	Zeit [y]	Zeit [J]	η
1	55	166	360	1.4
2	54	180	159	1.4
2*	-	-	195	1.2
3	54	145	152	1.4
3*	-	-	170	1.2
3**	07-11-13 ³²	2 ³³	2^{34}	1.4
3***	-	7	7	1.2
4	53-56	105	137	1.4
4*	16	10	11	1.4
5	53	90	128	1.4
5*	-	90	130	1.4
5**	14	12	14	1.4
5***	-	-	13	1.2
6	53	22	23	1.4
6*	-	-	21	1.2

Tabelle D.5: Berechnete mittlere Verweilzeit für jede Klasse und jedes Modell mit den Tritiumdaten.

D.4 detaillierte Auswertung aller Proben bezogen auf die Altersdatierung

D.4.1 <u>Gruppe 1 und 2</u>

In diesen beiden Gruppen, sind die Tritiumkonzentrationen so gering, dass die absoluten Werte nahe gleich der Messungenauigkeit von 2 Standardabweichungen bei drei aus fünf Messungen. Wir finden in diesen Gruppen nur Bohrungen, eine zur Trinkwassergewinnung genutzte Bohrung (FCC-710-06) im *Elvinger Mergel* und drei Beobachtungsbohrungen, zwei in Leesbach (FCV1, FCV4) und eine in Consdorf (FR-208-131). Die Beobachtungsbohrungen haben hohe hydraulische Leitfähigkeiten (eingelagerte Kalkbänke im *Elvinger Mergel*) und wurden tief unter dem Grundwasserspiegel beprobt. Die geringe Pumprate führte zu einer geringen Absenkung des Grundwasserspiegels. Ein PM ist demzufolge denkbar. Die PM Verweilzeiten stimmen ziemlich einstimmig zwischen den verschiedenen FCKWs und Tritium überein (58-68Jahre in FCV1, 50-58 Jahre in FCV4 und 42-50 Jahre in

³² Alle drei Alter equivalent

³³ Mit diesem Modell wurde die gemessene Konzentration überschritten, sehr sensitiv auf die letzten wenigen Jahren der Tritiumzeitreihe (offensichtlich)

³⁴ Mit diesem Modell wurde die gemessene Konzentration überschritten, sehr sensitiv auf die letzten wenigen Jahren der Tritiumzeitreihe (offensichtlich)

FR-208-131). Binäre Mischungsdiagramme (Abbildung D.1) könnten nicht zur Entscheidungshilfe zwischen den Modellen herangezogen werden, da die FCKW Konzentrationen so gering sind, dass alle Modelle übereinstimmend waren. Für die drei Bohrungen akzeptierte man das PM.

Die Auswertung der Bohrung FCC-710-06 ist komplizierter. Die binären Mischungsmodelle deuten darauf hin, dass das EPM gültig ist (η = 1.4 ist hoch, berücksichtigt man die beträchtliche zeitliche Verzögerung bedingt durch die Stromlinienverweilzeit durch die ungesättigte und gesättigte Zone des *Luxemburger Sandsteins* und das Sickern durch den *Elvinger Mergel*). Die resultierenden Alter aus dem EM sind zwischen den Tracern sehr unterschiedlich, schwanken von 92 bis 360 Jahre. Die Genauigkeit der absoluten Alter ist womöglich limitiert durch die geringen Tracerkonzentrationen. Das Alter der Bohrung FCC-710-06 wurde aus dem EM Alter der Gruppe 1 und dem EM Alter der Gruppe 2 gemittelt.

D.4.2 <u>Gruppe 3</u>

Gruppe 3 beinhaltet zwei Produktionsbohrungen³⁵ in Bech, die Quelle SCC-210-02 welche den Luxemburger Sandstein entwässert und die Produktionsbohrung FCC-710-01 in Medernach. Für alle Quellen wurde eine exponential Verteilung der Verweilzeiten angenommen. Die Tabelle D.5 zeigt, dass unterschiedliche Tritiumverweilzeiten für diese Gruppe möglich sind. Die Verweilzeit von zwei Jahren, vorhergesagt von dem EM und EPM ist extrem beeinflusst von rezenteren Jahren, für welche die Tritiumkonzentrationen im Niederschlag fehlen. Die FCKW Alter kommen nicht derart an die gerungen Werte heran. Außerdem, solche geringen Verweilzeiten bedeuten eine eingeschränkte Aquiferspeicherkapazität was eher untypisch für Sandsteinquellen wär. Im Gegensatz dazu bedeuten Verweilzeiten von 150 Jahren und mehr eine mittlere vorrätige Wassersäule von 33 m und mehr (für eine jährliche Grundwasserneubildung von 220 mm). Oder das Grundwasser nimmt die gesamte Porosität zu 30 % ein, dies wäre eine totale mittlere Wassersäule von \geq 100 m. Diese Werte sind physikalisch nicht realistisch hinsichtlich einer Sandsteinmächtigkeit von Maximal 100 m. Der Luxemburger Sandstein ist nicht über die gesamte Mächtigkeit gesättigt. Für FCC-112-37, kann ein EPM mit einer

³⁵ Zur Trinkwassergewinnung genutzte Bohrungen.

mittleren Verweilzeit von ungefähr 17 Jahren, die gemessenen FCKW Konzentrationen erklären. Die mittlere Verweilzeit in der Bohrung FCC-112-40 kann nicht höher sein als die im tiefer liegenden Mergel beprobte Bohrung FCC-112-37. Diese Aussage wird bestätigt anhand des Mg/Ca Verhältnisses der in der Bohrung FCC-112-37 höher ist. Deshalb akzeptieren wir für FCC-112-40 ein PM, angenommen die Pumprate ist zu gering um eine Beprobung des gesamten Aquifers zu ermöglichen.

Die mittlere Grundwasserverweilzeit enthalten von den FCKW Daten liegen zwischen 72 und 173 Jahren. Die binären Mischungsmodelle tendieren dazu anzugeben, dass das EM am besten geeignet ist. Die berechneten FCKW Verweilzeiten sind höher in der zweiten Probe der Bohrung FCC-710-01. Dies könnte auf eine Fließfeldveränderung zwischen den beiden Beprobungszeitpunkten andeuten.

D.4.3 <u>Gruppe 4</u>

Die Gruppe vier setzt sich aus mehreren Quellen und zwei Bohrungen zusammen. Die Quellen SCS-210-27, SCS-210-30 (Simmerschmelz Schacht) sind nicht von den Produktionsbohrungen beeinflusst, womöglich aber die Quelle SCC-710-09 in Medernach. Für die ersten beiden Quelle wird eine exponentielle Verteilung der Verweilzeiten akzeptiert. In Simmerschmelz Schacht, die FCKW Modelle geben ein mittleres Alter von 40 (CFC-11), 50 (CFC-113) und 80 Jahren (CFC-12) an, mit der besten Übereinstimmung des binären Mischungsmodells zwischen CFC-113 und CFC-11. Eine mittlere Verweilzeit von 45 Jahren würde zu einer mittleren totalen Wassersäule von 30 m führen, was hoch aber durchaus möglich sein kann. Der Unterschied zwischen den mittleren Verweilzeiten zwischen Tritium und den FCKWs ist schwer zu erklären. Die Ergebnisse können nicht bedingt durch die Diffusion in der ungesättigten Zone verschieden sein, dann wäre der Tritiumalter in diesem Fall höher. In der Quelle SCS-210-27 nehmen wir aufgrund der fehlenden FCKW Werten die Tritiumverweilzeiten des EM an.

In der Bohrung FCC-710-02 sind die vorhandenen FCKW Alter (CFC-12 und CFC-113) beständig, mit 22 Jahren für das PM, und zwischen 15-23 Jahren für das EM. Eine absolute Entscheidung für ein Modell, ist aus den binären Mischungsdiagrammen nicht zu entnehmen, doch das CFC-12 – CFC-113 Diagramm nimmt eine exponentielle Verteilung an. Ein mittlerer Grundwasseralter von 20 Jahren bleibt ebenfalls innerhalb der Tritiummessungenauigkeit. Für die Bohrung FR-208-134 akzeptiert man das PM als gültig. Aufgrund der fehlenden FCKW Messung, werden die Tritiumresultate angenommen.

D.4.4 <u>Gruppe 5</u>

In der Gruppe fünf finden wir drei Bohrungen und zwei Quellen. Verweilzeiten des EM werden angenommen für die Bohrung FCV6, für Tritium CFC-12 und CFC-113 (90, 84, und 78 Jahre). Das binäre Mischungsdiagramm CFC-12 – CFC-113 besagt, dass das EM gültig ist. Diese Alter geben an, dass junges Grundwasser nicht beprobt wurde, da eine Wassersäule von 100 m unrealistisch ist. Obwohl das EPM das geeignetste Modell ist, wird das EM behalten, in der Annahme, dass die die Anfangsverschiebung bei der Verteilung zu klein ist.

Die Tritiumdaten der Bohrung FCC-112-37 (ebenfalls in der Gruppe 3) stimmen mit den Ergebnissen der ersten FCKW Probe überein (doch interessanterweise nicht mit den Tritiumdaten der ersten Beprobung). Unter Berücksichtigung dass die Bohrung FCC-112-37 über eine Strecke von nur 6 m in der Mergelschicht verfiltert ist, und dass das EM gut bei Tritium, CFC-12 und CFC-113 (mittlere Verweilzeit von 12-18 Jahre) übereinstimmt, akzeptieren wir ein EPM mit einer geringen Anfangsverzögerung, obwohl die binären Mischungsgraphiken eher auf ein PM hindeuten. Ein EPM mit einer $\eta^{36}=1.2$ und einer $t_m^{37}=20$ Jahren ergeben Tritiumdaten innerhalb der Standardabweichung.

Da die Tritiumdaten nicht mit anderen Tracern verglichen werden können, wird für jede Quelle ein EM akzeptiert mit einer mittleren Verweilzeit von 12 Jahren.

D.4.5 <u>Gruppe 6</u>

In dieser Gruppe, ergeben die Tritiumkonzentrationen ein eindeutiges Ergebnis. Die Verweilzeiten der Quelle SCC-504-12 folgen möglicherweise einer exponentiellen Verteilung mit einem mittleren Alter von 22 Jahren. In der Bohrung FCC-112-40 sind die PM Alter zu hoch, doch beachtet man wie sensitiv die modellierten Alter zu dem

³⁶ Abstandsverzögerung

³⁷ Mittleren Verweilzeit

entsprechenden Neubildungsjahr sind, reicht dies nicht die ermittelten Verweilzeiten des PM aus der ersten Beprobung zu verwerfen (oder die beprobten Stromlinien waren nicht dieselben als bei der ersten Beprobung).

TabelleD.6: Messfehlerberechnung mittels der repräsentaiven Referenzgrundwässermittelwerte(Lithiumkonzentrationen in $\mu g/l$)und den standortspezifischen Referenzmittelwerten(Lithiumkonzentrationen in $\mu g/l$).

		Li [µg/l] <i>li</i> 1	Li [µg/l] <i>li</i> 2
regionale Referenzgewässermitte	27.47	3.78	
aton dontan azifi aab	Bech	14.61	2.20
	Consdorf	3.71	2.42
Referenzwässer-mittelwerte	Medernach	44.63	2.14
	Bech	17	1
Li [µg/l] Standardabweichung	Consdorf	12	1
	Medernach	9	1

 Tabelle
 D.7:
 Zur
 Messfehlerberechnung
 zwischen
 den, mit
 den regional
 repräsentativen

 Referenzgrundwässermittelwerten ermittelten
 Mischungsanteile [%] und den mit standortspezifischen

 Referenzmittelwerten ermittelten
 Mischungsanteilen [%].

	Standortspezifisch Mischungsanteile [%]		regional r MIso	Fehler [%]	
	li ₁	li ₂	li ₁	li ₂	
SCC-112-02	0	100	0	100	0
SCC-114-08	0	100	0	100	0
SCC-710-09	1	99	0	100	0

D.5 Radon

Entnahmestelle	Datum/ Uhrzeit	Radon [Bq/l]	Messungenauigkeit [Bq/l]
FCC-112-37	13/07/2010 9:20	13.06	0.60
FCC-112-40	13/07/2010 9:00	21.01	0.76
FCC-710-01	13/07/2010 11:20	4.14	0.36
FCC-710-02	13/07/2010 12:00	5.45	0.4
FCC-710-06	13/07/2010 11:40	7.37	0.46
FCV1	23/08/2010	6.91	0.45
FCV1	14/07/2010	7.19	0.40
FCV4	23/08/2010	4.32	0.37
FCV4	14/07/2010	5.79	0.33
FR-208-131	23/08/2010	15.45	0.65
FR-208-131	14/07/2010	15.42	0.56
FR-208-133	23/08/2010	18.70	0.73
FR-208-133	14/07/2010	19.33	0.62
FR-208-134	14/07/2010	2.96	0.27
FRE-407-42	16/07/2010	11.42	0.56
SCC-114-08	9/06/2010 10:00	11.09	0.53
SCC-114-08	9/06/2010 10:10	12.02	0.55
SCC-114-08	23/08/2010 10:00	16.58	0.68
SCC-112-02	23/08/2010	23.93	0.82
SCC-112-02	12/07/2010 10:00	15.25	0.66
SCC-504-12	24/08/2010	15.82	0.67
SCC-710-09	12/07/2010 11:00	2.90	0.31
SCS-210-27	8/06/2010 14:00	31.48	0.82
SCS-210-27	23/08/2010	32.18	0.96
SCS-210-28	24/08/2010	23.76	0.82
SCS-210-28	8/06/2010 11:00	18.83	0.73
SCS-210-30	24/08/2010	23.34	0.81
SCS-210-30	8/06/2010 10:00	16.44	0.68

 Tabelle D.8: gemessene Radonaktivität sowie der jeweilige Messfehler aller Proben [Bq/].

Hiermit erkläre ich, Fabienne Boes, dass die vorliegende Masterarbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt wurde.

Ort, Datum

Fabienne Boes

Unterschrift