



## Alter und Herkunft

## der sublakustrischen Quellen in Taubergießen

Daniel Isele



Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Markus Weiler Freiburg im Breisgau Januar 2010

"So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig, man muß sie für fertig erklären, wenn man nach Zeit und Umständen das Mögliche getan hat."

Johann Wolfgang von Goethe (1749 - 1832)





# Alter und Herkunft der sublakustrischen Quellen in Taubergießen

Daniel Isele

Erstbetreuer: Dr. Christoph Külls Zweitbetreuer: Prof. Dr. Ralph Watzel

Diplomarbeit unter Leitung von Prof. Dr. Markus Weiler

Freiburg im Breisgau

Januar 2010

# Inhalt

Ab	bildu	ngsverzeichnis	iii	
Та	belle	nverzeichnis	v	
Notation				
				7u
Zu	Sann	nemussung		
1	Einl	Einleitung		
	1.1	Motivation und Forschungsfrage	2	
	1.2	Stand der Forschung	3	
2	2 Theoretische Grundlagen		7	
	2.1	Isotope	7	
		2.1.1 Delta-Notation	7	
		2.1.2 Fraktionierung	8	
		2.1.3 Natürliche Auswirkungen	9	
	2.2	FCKWs und SF <sub>6</sub>	10	
		2.2.1 FCKW	11	
		2.2.2 SF <sub>6</sub>	15	
3	Unt	ersuchungsgebiet	17	
	3.1	1 Geographische Einordnung und Naturraumbeschreibung		
	3.2	.2 Klima		
	3.3	Böden	20	
	3.4	Geologie und Hydrogeologie		
4	Material und Methoden 25			
	4.1	Geländearbeit	25	
		4.1.1 Beschreibung der Probenahmepunkte	27	
		4.1.2 In-situ Messungen	29	
	4.2	Laboranalysen	29	
		4.2.1 Hauptionen	29	
		4.2.2 Spurenstoffe		
		4.2.3 Stabile Isotope	34	
		4.2.4 FCKWs und SF <sub>6</sub>	35	

5	Ergebnisse		37	
	5.1	Temperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit	. 37	
	5.2	Hydrochemie	. 41	
		5.2.1 Hauptionen	. 41	
		5.2.2 Spurenstoffe	. 49	
	5.3	Stabile Isotope	. 53	
	5.4	FCKWs		
	5.5 SF <sub>6</sub>		. 59	
6	Diskussion		63	
	6.1	Temperatur, pH und elektrische Leitfähigkeit	. 63	
	6.2	Stabile Isotope	. 64	
	6.3	Hydrochemie	. 65	
		6.3.1 Hauptionen	. 65	
		6.3.2 Spurenstoffe	. 66	
	6.4	FCKWs	. 66	
	6.5	SF <sub>6</sub>	. 68	
7	Schlussfolgerung		69	
Lite	eratu	rverzeichnis	71	
Anł	nang		77	
	A.1	FCKW-Berechnungen	.77	
	A.2	Hauptionen	. 78	
	A.2	Anorganische Spurenstoffe	. 79	
Bilo	ler au	us Taubergießen	80	
Dai	Danksagung 8			
Ehr	Ehrenwörtliche Erklärung			

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Inputfunktion von CFC und SF <sub>6</sub> der nördlichen Hemisphäre (Datenquelle: USGS, 2009)12
Abbildung 2.2	Schematische Darstellung von PM (oben) und EM (unten). Verändert nach (MALOSZEWSKI and ZUBER, 1996)
Abbildung 3.1	Lageplan des Untersuchungsgebiets
Abbildung 3.2	Klimadiagramm nach WALTER (1955) für NSG Taubergießen, Elz und Ettenbach Standort: 48,24° Breite, 7,7° Länge, 168 m Höhe (Referenzdaten 1961-1990) (PIK, 2009)
Abbildung 3.3	Schematisiertes Lithofaziesprofil der quartären Sedimente im südlichen Oberrheingraben (WIRSING and LUZ, 2007)
Abbildung 4.1	Karte mit Lage der Probenahmepunkte26
Abbildung 4.2	Probenahmetechnik für FCKW und SF <sub>6</sub> (HAERING, 2006)35
Abbildung 5.1	Darstellung der Ergebnisse der Diver-Auswertung von LG und GL 4 mit Temperatur, Leitfähigkeit und Pegel (der Pegel ist nicht Luftdruck korrigiert)
Abbildung 5.2	Verhältnis von Cl <sup>-</sup> zu Na <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> und SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> der Proben (schwarze und rote Punkte, sowie der Endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Oberer Muschelkalk (mo, rot), Tertiäre Sedimente (t, grau) und Kristallin (KR, braun)
Abbildung 5.3	Relative Verteilung der Hauptionenkonzentration im Piper-Diagramm (oben) (PIPER, 1944) sowie Darstellung der absoluten Hauptionenkonzentrationen im Schoeller-Diagramm (unten) (große Kreise und dicke Linien geben die medianen Konzentrationen der endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Oberer Muschelkalk (mo, rot), Tertiäre Sedimente (t, grau) und Kristalllin (KR, braun) an
Abbildung 5.4	Darstellung der Kationen- und Anionenkonzentrationen der Proben (graue Balken), sowie Mediankonzentrationen der endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Oberer Muschelkalk (mo, rot), Tertiäre Sedimente (t, grau) und Kristallin (KR, braun)

Abbildung 5.5	Fingerprint – Diagramm der Probenkonzentration einiger ausgewählter Spurenstoffe, sowie Mediankonzentrationen der endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Tertiäre Sedimente (t, grün) Oberer Muschelkalk (mo, rot), und Kristallin (KR, braun)
Abbildung 5.6	Darstellung ausgewählter Spurenstoffkonzentrationen der Proben (graue Balken) sowie die Mediankonzentrationen der endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Oberer Muschelkalk (mo, rot), Tertiäre Sedimente (t, grau) und Kristallin (KR, braun)
Abbildung 5.7	$\delta^{18}$ O – $\delta$ D –Verhältnis der Wasserproben aus Taubergießen mit der GMWL und angegebener Messgenauigkeit (oben), sowie die Local Meteoric Water Lines (LMWL) und die Messwerte der Proben aus Rhein und Grundwasser der Aue in Hartheim. Der Bereich der Proben aus Taubergießen wurde dort rot eingefärbt (verändert aus KÖNIGER, 2003) (unten)
Abbildung 5.8	Doppelplot von CFC-12 und CFC-113 mit der Anwendung von PM und EM (Verweilzeiten in Jahren)
Abbildung 5.9	Berechnete, ursprüngliche atmosphärische Werte von CFC-12 (links) und die Inputfunktion nach CDIAC (2008) (rechts)
Abbildung 5.10	Korrelationen zwischen den drei FCKWs58
Abbildung 5.11	Berechnete, ursprüngliche atmosphärische Werte von SF <sub>6</sub> (links) und Inputfunktion nach CDIAC (2008) (schwarze Punkte) sowie korrigierte Inputfunktion (graue Punkte) (rechts)
Abbildung 5.12	Korrelation zwischen FCKWs und SF <sub>6</sub> 61
Abbildung 5.13	Übersichtskarte der sieben Probenahmestellen mit den ermittelten Bereichen der Grundwasserneubildungsjahren mittels der FCKWs und SF <sub>6</sub>

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 5.1	Schlüsseldaten der Probenahmestellen (Mittelwerte von Temperatur, Leitfähigkeit und pH)
Tabelle 5.2	Übersicht der Hauptionen aller Probenahmestellen41
Tabelle 5.3	Übersicht der Konzentrationen einiger Spurenstoffe aller Probenahmestellen50
Tabelle 5.4	Gemessene FCKW-Konzentrationen sowie Feldparameter
Tabelle 5.5	Neubildungsjahre der Wasserproben bestimmt mithilfe der drei FCKWs und die mögliche Spannweite der Neubildungsjahre
Tabelle 5.6	Gemessene und gelöste SF6-Konzentrationen mit Fehler und die sich daraus ergebenden Neubildungsjahre
Anhang	
Tabelle A. 1	Koeffizienten zur Bestimmung von k <sub>Hi</sub> (IAEA, 2006)77
Tabelle A. 2	Gemittelte Konzentrationen der Hauptionen
Tabelle A. 3	Konzentrationen der anorganischen Spurenstoffe

## Notation

### Abkürzungen

CFC	Chlorofluorocarbons
CFC-11	Trichlorfluormethan
CFC-12	Dichlordifluormethan
CFC-113	1,2,2-Trichlor-1,1,2-trifluorethan
ECRIS	European Cenozoic Rift System
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoff
fmol/l	Femtomol pro Liter
FVA	Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt
GMWL	Global Meteoric Water Line
IAEA	International Atomic Energy Agency
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
KR	Kristallin
LGRB	Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau
LMWL	Local Meteoric Water Line
mo	Oberer Muschelkalk
NSG	Naturschutzgebiet
PFA	Perfluor-Alkoxyalkan
pmol/l	Picomol pro Liter
pptv	parts per trillion by volume (US trillion)
qpsw	Quartäre Kiese und Sande
SF <sub>6</sub>	Schwefelhexafluorid
t	Tertiäre Sedimentgesteine
TU	Tritium Unit
V-SMOV	Vienna Standard Mean Ocean Water

### Symbole

a	Koeffizient zur Bestimmung von k <sub>Hi</sub>	[-]
α	Fraktionierungsfaktor	[-]
b	Koeffizient zur Bestimmung von $k_{Hi}$	[-]
с	Koeffizient zur Bestimmung von $k_{Hi}$	[-]
c <sub>i</sub>	Gelöste Konzentration	[mol/l]
d	Deuterium-Excess	[-]
δ	Isotopische Abweichung vom Standard	[‰]
$\Delta T$	Geothermischer Gradient	[°C]
f	Verbleibendes Reservoir	[-]
3	Anreicherungsfaktor	[‰]
h	Höhe	[m NN]
k <sub>f</sub>	Durchlässigkeitsbeiwert	[m/s]
k <sub>Hi</sub>	Henry-Konstante	[mol/l Pa]
р <sub>н20</sub>	Wasserdampfdruck	[Pa]
р	Luftdruck	[Pa]
pi	Partialdruck	[Pa]
R	Isotopenverhältnis	[-]
S	Salinität	[‰]
Т	Temperatur	[°C]
T <sub>K</sub>	Temperatur	[K]
Xi	Volumenverhältnis von Gas in Luft	[pptv]

### Summary

Located in Southwest Germany, the nature reserve "Taubergießen" is one of the most biodiverse ecosystems in the region. The small floodplain with an area of 1681 hectares can be found in the meadows and oxbow lakes of the River Rhine. It is famous for its sublacustric springs, the so called "Gießen", which are also responsible for the ecological biodiversity in the region.

Facing climate and land use change this study aims at the assessment of the spring resilience and criteria, which basically affect it. Water samples were collected and measured for stable water isotopes (<sup>18</sup>O and <sup>2</sup>H), hydro chemical parameters, CFCs and SF<sub>6</sub> to investigate age and origin of these sublacustric springs. The methods applied showed that spring water originates from the porous aquifer, which is located near the surface in the upper Rhine rift valley. Additionally, mixing of bank filtration and spring water could be proved. The maximal age of collected spring water was identified by CFCs to amount up to 30 years. Only from one spring it was not possible to assess the concentration of CFC-11 and CFC-113, which leads to a constitutive higher water age for this spring water. Unfortunately, the SF<sub>6</sub> age dating could not be applied due to natural and anthropogenic background concentrations. Based on major anion composition in the Piper diagram, all springs could be classified as Ca-HCO<sub>3</sub>-Waters. Additionally, trace element analysis revealed anthropogenic contamination of all water samples, mainly due to agriculture.

The results of the study in the nature reserve "Taubergießen" point out that this unique ecosystem has a high vulnerability towards short- and log-term land use and climate change. All springs show short reaction times and are very sensible to hydrological changes of the Rhine regime due to their connectivity by bank filtration.

### Zusammenfassung

In der Oberrheinebene nördlich des Kaiserstuhls gelegen, befindet sich das Naturschutzgebiet Taubergießen. Die sich dort befindliche Rheinaue, mit ihren Altrheinarmen, ist durch sublakustrisch austretende Quellen, so genannte Gießen, über die Region hinaus bekannt. Aufgrund der sublakustrischen Quellen ist das Naturschutzgebiet durch eine äußerst große ökologische Vielfalt gekennzeichnet. Die vorliegende Arbeit untersucht, im Hinblick auf Landnutzungsänderungen und Klimawandel, die Resilienz der Gießen gegenüber diesen Faktoren. Dazu wurde anhand der Isotopensignatur von <sup>18</sup>O und Deuterium, der Hydrochemie und einer Altersdatierung mittels FCKWs und SF6 das Alter und die Herkunft der Gießen untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Quellwässer aufgrund der angewandten Methoden Grundwasserfließsystem dem oberflächennahen des quartären Porenaquifers im Oberrheingraben entstammen. Zusätzlich konnte eine Mischung mit dem Uferfiltrat des Rheins nachgewiesen werden. Das Alter der Quellwässer wurde mit den FCKWs auf maximal 30 Jahre bestimmt. Von einer Quelle allerdings waren die FCKW-11 und FCKW-113 Konzentrationen nicht feststellbar, weshalb auf ein wesentlich höheres Alter geschlossen werden könnte. Die Altersbestimmung mittels SF<sub>6</sub> kam zu keinem Ergebnis, da die anthropogene und geogene Hintergrundkonzentration eine Datierung unmöglich machte. Die Zusammensetzung der Hauptionen im Piperdiagramm klassifizierte alle untersuchten Gießen als Calcium-Hydrogenkarbonatwässer. Ergänzend zur Hauptionenanalyse konnte durch die Spurenstoffe eine anthropogene Belastung aller Quellwässer, hauptsächlich durch die Landwirtschaft, aufgezeigt werden.

Die Synthese der Ergebnisse der Untersuchung im Naturschutzgebiet Taubergießen ergibt, dass dieses einzigartige Ökosystem äußerst anfällig gegenüber kurz- und mittelfristigen Landnutzungsänderungen und Klimawandel ist. Außerdem reagieren die Gießen sehr schnell und sensibel auf hydrologische Regimeänderungen des Rheins durch ihre Konnektivität über dessen Uferfiltrat. Die Ergebnisse dieser Arbeit können als Grundlage dienen zur Ausarbeitung eines erweiterten Schutzkonzeptes, welches für die Erhaltung dieses Naturparadieses aufgrund seiner hohen Vulnerabilität unerlässlich ist.

### 1 Einleitung

" Und horch! Da sprudelt es silberhell, ganz nahe, wie rieselndes Rauschen, Und stille hält er, zu lauschen; und sieh, aus dem Felsen, geschwätzig schnell, Springt murmelnd hervor ein lebendiger Quell ... "

Friedrich von Schiller

Frisches, sauberes Quellwasser und sein Ursprung aus dem Inneren der Erde machten Quellen seit alters her zum Gegenstand menschlicher Bewunderung. Quellwasser, das in früheren Zeiten als Wunder- und Heilmittel verwendet wurde, gilt als Symbol der Reinheit und Klarheit.

Eine Sonderform der Quellen, die Gießen, die Friedrich von Schiller oder ein anderer Betrachter bewundern, jedoch nicht "lauschen" können, finden sich zahlreich im Naturschutzgebiet (NSG) Taubergießen. Hierbei handelt es sich um "Unterwasserquellen", so genannte sublakustrische Quellen. Zunächst bilden sie einen mehr oder weniger großen Quelltümpel aus, bevor sie nach einer kurzen Fließstrecke in das weitläufig vernetzte Gewässersystem der Altrheinarme münden und deren Wasserqualität erheblich verbessern. Nach WESTERMANN UND SCHARFF (1988) sind Gießen Austrittsstellen des Grundwassers aus dem Aquifer der Niederterrasse in die Randsenke der Aueniederung. Mit ihrem klaren, stenothermen und oligotrophen Wasser stehen sie im Kontrast zum nähr- und schwebstoffreichen Flusswasser und bilden herausragende Biotope mit eigenständigem Artenbesatz (KRAUSE, 1974 a; CARBIENER and DILLMANN, 1992). Im NSG Taubergießen treten die sublakustrischen Quellen aus den Schottermassen des Oberrheingrabens in die Aue aus, wobei die Flussauen die Übergangszone von aquatischen zu terrestrischen Bereichen bilden. Nach MIEHLICH (2000) sind Auen aus fluviatilen, holozänen Sedimenten aufgebaute Talsohlen von Bächen und Flüssen, die vom Hochwasser überschwemmt werden können. Durch den Wechsel von Überflutung und Trockenfallen sind Auen sehr dynamische Lebensräume mit unterschiedlichsten Standortbedingungen, die sich mosaikartig untereinander verzahnen. Sind innerhalb der morphologischen Aue durch anthropogene Veränderungen, wie zum Beispiel Deiche und Aufschüttungen, Teile der Aue vom normalen Überflutungsregime abgeschnitten, bilden diese Bereiche die Altaue. Die noch überflutbaren Bereiche umfassen die rezente Aue.

### 1.1 Motivation und Forschungsfrage

Das NSG Taubergießen ist durch den Deichbau ein von der Fließdynamik des Oberrheins weitgehend abgekoppeltes System von Altrheinarmen. Bei insgesamt hohen Grundwasserständen stellt es eines der größten zusammenhängenden naturgeschützten Feuchtgebiete in Europa dar. Die hier auftretenden sublakustrischen Quellen speisen diese Altrheinarme und prägen die Artenvielfalt dieses Gebiets. Die Herkunft der Quellen besitzt eine hohe Bedeutung für die Resilienz der Ökosystemfunktionen dieser stark anthropogen beeinflussten Auelandschaft.

Ziel dieser Arbeit ist es Aussagen über den Grad der Gefährdung der Quellwässer und damit der Gefährdung dieser einzigartigen Auelandschaft in Bezug auf Landnutzung- und Klimawandel und somit Änderungen des hydrologischen Regimes treffen zu können. Dazu sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Handelt es sich um ein flaches oder tiefes Grundwasserfließsystem?
- Wo wurde das Grundwasser neugebildet?
- Wie alt sind die Quellwässer?

So unterliegt ein an die Oberrheinebene gekoppeltes flaches Grundwasserfließsystem stärkerer Beeinflussung durch Eingriffe in den Wasserhaushalt und den Klimawandel. Insbesondere besteht eine höhere Empfindlichkeit gegenüber Landnutzung und Landnutzungswandel in der Oberrheinebene und Einträgen wie zum Beispiel von Pestiziden und Nitrat. Ein flaches Grundwasserfließsystem spricht für Grundwasser, welches aus dem Uferfiltrat des Rheins und durch lokale Grundwasserneubildung in der Rheinebene gebildet wurde. Ein tiefes Fließsystem des Grundwassers in tertiären Schichten des Oberrheingrabens, aus den Bereichen der Vorbergzone oder tektonisch bedingte regionale Fließwege wären dagegen stabiler gegenüber Klimawandel, Landnutzungsveränderungen und kurzfristigen Schwankungen der hydrologischen Bilanz.

Grundlage für die Bearbeitung dieser Fragen bilden die Analyse der hydrochemischen Wasserbeschaffenheit und der Isotopenzusammensetzung sowie die Bestimmung der Konzentrationen der Spurengase der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) und Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) in den Quellwässern.

### 1.2 Stand der Forschung

Die Standortgeschichte des NSG Taubergießen ist von KRAUSE (1974 b) beispielhaft dargestellt worden. Krause konnte sich sehr genauer historischer topographischer Karten im Maßstab 1:20000 bedienen, die hauptsächlich zur Projektierung der Rheinbegradigung durch JOHANN GOTTFRIED TULLA angefertigt wurden. Damit wertete KRAUSE (1974 b) die Veränderung von Flächenform und Landmassenverteilung aus. Das Ergebnis ist eine dichte Zeitreihe von 1828 bis 1969 mit lagerichtiger Flächendarstellung, die vor allem eine detaillierte Beobachtung von Veränderungen in den Bereichen der heutigen Schon- und Bannwaldfläche erlaubt.

Auch VOLK (1999 b, 2000) gibt die Situation vor der Rheinkorrektur zwischen 1828 und 1838 wider. Er beschreibt ausführlich die damals mit Wald bedeckten kleinen und großen inselartigen Flächen, welche im Westen vom Hauptstrom und im Osten vom südlichen Abschnitt des Innenrheins umrahmt wurden. LAUTERWASSER UND HAUCK (1987) geben für das Jahr 1838 eine Nutzungsartenverteilung für das gesamte Taubergießengebiet an von

- 31% Wasserflächen
- 9% Sand- und Kiesbänke
- 51% Gebüsch, Nieder- und Faschinenwald
- 3% mittelwaldartige Bestände und
- 6% landwirtschaftliche Fläche

Die Literaturrecherche ergab für das Taubergießengebiet umfangreiche Studien über die pflanzensoziologische und vegetationskundliche Gliederung, vor allem der Waldgesellschaften. Eine erste pflanzensoziologische Gliederung und ökologische Charakterisierung der Waldgesellschaften wurde von LOHMEYER UND TRAUTMANN (1974) erarbeitet. Darin unterscheiden die Autoren die Weichholzaue mit Silberweidenwald und die Hartholzaue mit Eichen-Ulmen-Wälder und den Weißseggen-Eichen-Hainbuchenwald. LANGE UND REINHARDT (1984-85) erfassten im Zuge der Bannwaldausweisung die Wälder im Taubergießen aus vegetationskundlicher Sicht. Über ihre sehr feine soziologische Gliederung

der Vegetationsaufnahmen wurde ebenfalls eine ökologische Zuordnung zu den typischen Auestufen abgeleitet. 1992 brachten HÜGIN UND HENRICHFREISE eine Übersichtsgliederung der Rheinauenvegetation zwischen Basel und Karlsruhe hervor. Hierin wurden erstmals die veränderten hydrologischen Rahmenbedingungen, die durch den Staustufenausbau am Oberrhein mit der so genannten Schlingenlösung hervor gerufen worden sind, berücksichtigt. Die Autoren ermittelten in Abhängigkeit des Wasserhaushalts die potentielle natürliche Vegetation. Sie vertraten die These, dass die Stauwehre im Altrhein zur Stützung des Grundwasserspiegels und die Überstauung von Teilflächen infolge des Staustufenbaus mit den daraus folgenden permanent höheren Grundwasserständen und der geringeren Schwankung in ihrer Amplitude, eine Veränderung der Waldgesellschaften bewirke. TRÉMOLIÈRES ET AL. (1998) untersuchten ebenfalls die Auswirkungen des Rheinausbaus auf die Zusammensetzung der Hartholzaue und den Nährstoffhaushalt. PISOKE (2000) veröffentlichte im Rahmen der Waldschutzgebietsforschung der Forstlichen Versuchs- und Forschungsanstalt, FVA, eine vegetations- und standortskundliche Neuaufnahme der realen aktuellen Waldgesellschaften unter anderem mit Hilfe einer luftbildgestützten Erhebung der Waldstrukturverhältnisse. Schließlich verglich OSTERMANN (2004)die pflanzensoziologischen Vegetationsdaten der drei Aufnahmeperioden von LOHMEYER UND TRAUTMANN (1974), LANGE UND REINHARDT (1984-1986) und PISOKE (2000). Sie berichtet, dass in der "staubeeinflussten Rheinaue" intakte, also von der ursprünglichen Auedynamik uneingeschränkt beeinflusste Auewälder fehlen und verdeutlicht, dass den Weichholzwäldern die Gehölzverjüngung vollständig fehlt und sie sich folglich nicht mehr regenerieren können.

BACKHAUS (1974) veröffentlichte mit der Landesstelle für Naturschutz und Landschaftspflege Baden-Württemberg eine ausführliche Zusammenstellung wissenschaftlicher Studien über das Taubergießengebiet. Hierin werden neben einer detaillierten Standortgeschichte und dem Wasserhaushalt im NSG vor und nach der Rheinbegradigung und der Staustufenregelung, vor allem eine Vielzahl an ökologischen Publikationen behandelt.

Im Jahr 2007 wurde das durch die EU geförderte INTEREG Projekt III A, "Revitalisierung Taubergießen", abgeschlossen. Die wesentlichen Maßnahmen dieses 1,95 Mio. € Projektes waren die Dammniederlegungen an Rhein und Leopoldskanal, die Sedimentumlagerung, die Beseitigung von Abflusshindernissen und die Vertiefung verlandeter Kleingewässer im gesamten Naturschutzgebiet. Durch die Dammniederlegung wurden die Altrheinarme westlich des Hochwasserdamms wieder direkt an das Abflussregime des Rheins

angeschlossen. Die Ablagerung von Sedimenten sollte so durch die häufigere und dynamischere Durchströmung nachhaltig verhindert werden. Ziel der Sedimentumlagerung war es, die kiesige Sohle der Altrheinarme, welche heute noch vielerorts mit einer bis zu 1 m mächtigen Schlammschicht bedeckt sind, wieder freizulegen. Damit sollte für die Zukunft eine ökologische Nische für strömungsliebende und dort laichende Fischarten geschaffen werden.

WIRSING UND LUZ (2007) vom Regierungspräsidium Freiburg, Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB), veröffentlichten den aktuellen Kenntnisstand über den hydrogeologischen Bau und die Aquifereigenschaften der pliozänen und quartären Kiese und Sande des Oberrheingrabens. Neben der hydrogeologischen Gliederung der Lockersedimente des Oberrheingrabens, der lithologischen Beschreibung und der Lagerungsverhältnisse, geben die Autoren eine Übersicht über das Grundwasservorkommen im Oberrheingraben sowie über die räumliche Verteilung der hydraulischen Eigenschaften der Grundwasserleiter.

Ebenfalls vom LGRB erschien 2009 von PLUM, DIETZE ET AL. eine Studie über die geogene Grundwasserbeschaffenheit in Baden-Württemberg. Neben der Definition hydrogeochemischer Einheiten und der Analyse der Beschaffenheit des Niederschlags wurden 250 oberflächennahe Grundwässer auf mehr als 50 hydrochemische Parameter in Abhängigkeit von den durchflossenen Gesteinen ermittelt. Es wurde darauf geachtet wenig beeinflusste Grundwässer untersuchen. anthropogen zu Deshalb wurden Grundwasserproben an Entnahmestellen genommen, deren Einzugsgebiet als Weideland genutzt wird oder mindestens zu 80% bewaldet ist.

Zusammenfassend wurde für das Taubergießengebiet eine Vielzahl von wissenschaftlichen Publikationen überwiegend zu dessen Ökologie recherchiert. Es existieren wenige Studien über die dem Ökosystem zu Grunde liegenden hydrologischen Prozesse. Allerdings existiert durch die jüngsten Untersuchungen des LGRB eine gute Datenlage zur Wasserbeschaffenheit, Geologie und Hydrogeologie im gesamten Oberrheingraben und den anschließenden hydrogeologischen Einheiten.

### 2 Theoretische Grundlagen

Das Alter und die Herkunft der Quellwässer im Untersuchungsgebiet wird in der vorliegenden Arbeit unter anderem mithilfe der stabilen Isotope <sup>18</sup>O und Deuterium, sowie den Spurengasen der Fluorchlorkohlenwasserstoffe und Schwefelhexafluorid zu bestimmen versucht. Im Folgenden wird deshalb auf die Grundlagen der Isotope und die Altersbestimmung mithilfe von Fluorchlorkohlenwasserstoffen und Schwefelhexafluorid eingegangen.

### 2.1 Isotope

Chemische Elemente können durch die Anzahl der Protonen im Atomkern eindeutig definiert werden. Die Anzahl der Neutronen im Kern kann hingegen innerhalb eines Elements variieren. Diese Variationen eines Elements nennt man Isotope. Isotope können je nach Anzahl der Neutronen stabil oder instabil sein. Diese Arbeit beschäftigt sich mit den Sauerstoffisotopen <sup>16</sup>O und <sup>18</sup>O und den Wasserstoffisotopen <sup>1</sup>H und <sup>2</sup>H (bzw. D für Deuterium).

#### 2.1.1 Delta-Notation

Das Sauerstoffisotop <sup>18</sup>O besitzt zwei Neutronen mehr als <sup>16</sup>O und hat eine Häufigkeit von 0,204%. Deuterium ist ein Wasserstoffatom mit einem Neutron und hat eine Häufigkeit von 0,015% (CLARK and FRITZ, 1997). Üblicherweise werden Isotopenkonzentrationen nicht mit ihrer absoluten Konzentration oder Häufigkeit angegeben, sondern als Isotopenverhältnis. Damit ist das Verhältnis des seltenen zum häufigen Isotop gemeint. Das Isotopenverhältnis von <sup>18</sup>O zu <sup>16</sup>O ist somit

$${}^{18}\text{R} = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}$$
 [-] (2.1)

Zur besseren Vergleichbarkeit und Handhabe wird die Abweichung  $\delta_x$  des Isotopenverhältnisses von einem festgelegten Standard angegeben (CLARK and FRITZ, 1997)

$$\delta_{x} = 1000 * \left(\frac{R_{x}}{R_{\text{Standard}}} - 1\right) \quad [\%_{0}]$$
(2.2)

Vergleicht man die  $\delta$ -Werte, wird diejenige Stoffmenge als die "leichtere" bezeichnet, welche den kleineren oder "negativeren" Wert hat. Die andere ist entsprechend die "schwerere" Menge. Man sagt auch, die erste Stoffmenge ist der zweiten gegenüber "abgereichert".

Der Standard für die im Wassermolekül vorkommenden Isotope von Wasserstoff und Sauerstoff ist in der Regel das *Vienna Standard Mean Ocean Water* (V-SMOW). Herausgebende Institution ist die Internationale Atomenergiebehörde IAEA mit Sitz in Wien. In diesem Standard haben die stabilen Isotope D bezogen auf <sup>1</sup>H für Wasserstoff sowie <sup>18</sup>O bezogen auf <sup>16</sup>O für Sauerstoff die Absolutkonzentrationen (CLARK and FRITZ, 1997)

$${}^{2}R_{VSMOW} = (155,75 \pm 0,05) * 10^{-6}$$
 (2.3)

$${}^{18}\text{R}_{\text{VSMOW}} = (2005,20 \pm 0,45) * 10^{-6}$$
 (2.4)

#### 2.1.2 Fraktionierung

Isotope eines Elements sind in der Lage jeweils die gleichen chemischen Bindungen einzugehen. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen und den daraus resultierenden unterschiedlichen Bindungsstärken treten jedoch Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten auf. Dieses unterschiedlichen Auftreten von Reaktionsgeschwindigkeiten kann zu einem Unterschied der Verhältnisse R der Isotope zwischen den jeweils einzelnen Stoffmengen führen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Isotopenfraktionierung. Sie kann generell bei chemischen Reaktionen, metabolischen Prozessen, Diffusionsprozessen und Phasenübergängen auftreten (CRISS, 1999). Die Veränderung der Verhältnisse R wird mit dem Faktor α angegeben. Es gilt (CLARK and FRITZ, 1997)

$$\alpha = \frac{R_{Edukt}}{R_{Produkt}} \quad [-] \tag{2.5}$$

Der Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  wurde für unterschiedliche Systeme experimentell bestimmt. Für das System Wasser-Wasserdampf lässt sich  $\alpha$  durch Umstellen der empirischen Formel von MAJOUBE (1971)

$$1000 * \ln \alpha = a^* \left(\frac{10^6}{T_K^2}\right) + b * \left(\frac{10^3}{T_K}\right) + c$$
(2.6)

in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_K$  [K] berechnen. Die Koeffizienten a, b und c nehmen dabei die Werte 24,844, -76,248 und 52,612 für Wasserstoff sowie die Werte 1,137, -0,4156 und -2,0667 für Sauerstoff an.

Analog zur Abweichung  $\delta_x$  eines Stoffes vom entsprechenden Standard gibt es in der gleichen Notation auch eine Schreibweise für die Veränderung des Isotopenverhältnisses zwischen den Stoffreservoiren. Sie lautet (CLARK and FRITZ, 1997)

$$\varepsilon_{X-Y} = \left(\frac{R_X}{R_Y} - 1\right) * 1000 = (\alpha - 1) * 1000 \ [\%_0 \ ]$$
(2.7)

Bei Isotopenverhältnissen im Bereich des Standards gilt daher (CLARK and FRITZ, 1997)

$$\varepsilon_{X-Y} \approx \delta_X - \delta_Y \approx 1000 * \ln(\alpha)$$
 (2.8)

#### 2.1.3 Natürliche Auswirkungen

Niederschlag bildet sich grundsätzlich unter gesättigten Bedingungen. Er steht somit mit dem Wasserdampf, aus dem er hervorgeht, im Gleichgewicht, welches durch die Formeln von MAJOUBE (1971) beschrieben werden kann. Daher liegen Niederschlagsproben bis auf wenige Ausnahmen immer auf der Global Meteoric Water Line (GMWL), welche die Beziehung von <sup>18</sup>O und D im Niederschlag beschreibt (CRAIG, 1961)

$$\delta D = 8 * \delta^{18} O + 10 \quad [\%_0] \tag{2.9}$$

Durch die kontinuierliche Entnahme von schwerem Niederschlagswasser wird der Wasserdampf immer leichter (abgereicherter). Den Verlauf, dem die Isotopensignatur mit dem Startwert  $R_o$  dabei in Abhängigkeit des verbleibenden Wasserdampfreservoirs f folgt, beschreibt RAYLEIGH (1902) mit

$$R = R_0 * f^{\alpha - 1} [\%_0]$$
(2.10)

Dies bedingt, dass Niederschläge – hervorgegangen aus einem stetig leichter werdenden Wasserdampfreservoir – umso abgereicherter sind (DANSGAARD, 1964)

- je größer die Entfernung zur Küste ist (Kontinentaleffekt)
- je größer die Höhe über NN ist, in der sie fallen (Höheneffekt)
- je weiter entfernt vom Äquator sie fallen (Breiteneffekt)
- je kälter die Temperatur ist, bei der sie fallen (Saisonalitätseffekt).

Für die zeitliche Variation der Isotopenzusammensetzung im Niederschlag an einem Ort ist demnach nur der zuletzt genannte Effekt in Form eines Jahresganges ausschlaggebend.

### 2.2 FCKWs und SF<sub>6</sub>

Um ein hydrologisches System besser zu verstehen, ist es unumgänglich das Alter und die Verweilzeiten des Grundwassers zu ermitteln. So erhält man unter anderem Informationen über die Grundwasserdynamik, die Grundwasserneubildung und eine Entscheidungshilfe um eine nachhaltige Entnahme zu definieren. Zudem trägt eine Datierung des Grundwassers dazu bei, Veränderungen der Grundwasserqualität und die vergangene Zeit seit einer Kontamination zu bestimmen. Während die bekannte <sup>14</sup>C-Datierung nur für regionale Systeme mit Verweilzeiten von mindestens 500 Jahren praktikabel ist, wurden junge Grundwässer hauptsächlich mithilfe von Tritium datiert. Da der Tritiumeintrag durch den Niederschlag heutzutage wieder seine natürliche Hintergrundkonzentration von 3-5 TU (Tritium Unit) erreicht hat, ist diese Datierung nicht mehr praktikabel (IAEA, 2006). Eine Tracergruppe, die sich in den vergangenen Jahrzehnten wachsender Beliebtheit erfreute, ist die Gruppe von Spurengasen, im Besonderen Fluorchlorkohlenwasserstoffe oder kurz FCKWs (engl.: CFCs) sowie Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>). Das scheinbare Alter des Wassers, bestimmt mithilfe von FCKW und SF<sub>6</sub>, bezieht sich auf den Zeitpunkt, an dem das Wasser von der Bodenluft isoliert und zur Grundwasserneubildung beitrug. Grundlage für den Einsatz von FCKWs und SF<sub>6</sub> als Datierungstracer ist die zeitliche Entwicklung ihrer Konzentration in der Atmosphäre und die Bestimmung ihrer Konzentration im Grundwasser. Diese können im Vergleich zu anderen Datierungstechniken relativ schnell ermittelt werden und die Probenahme und Analyse ist mit vergleichsweise geringem Aufwand verbunden (GOODDY, DARLING ET AL., 2006). Die FCKW und SF<sub>6</sub> Datierungsmethode wurde während den letzten

20 Jahren entwickelt und in vielen Studien, in jüngster Zeit auch in Afrika, angewendet (BUSENBERG AND PLUMMER, 1992; COOK, SOLOMON ET AL., 1995; OSTER, SONNTAG ET AL., 1996; EL GAMAL, 2005; GOODDY, DARLING ET AL., 2006; WACHTLER, 2006; MARX, 2009).

### 2.2.1 FCKW

FCKWs sind stabile, ausschließlich synthetische, halogenisierte Alkane. Sie wurden in den 1930ern als Kühlmittel für Kühlschränke und Klimaanlagen, als Lösungsmittel und als Treibmittel für Spraydosen entwickelt (IAEA, 2006). Hier sind namentlich die drei Hauptvertreter CFC-11 (CCl<sub>3</sub>F), CFC-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) und CFC-113 (CCl<sub>2</sub>FCClF<sub>2</sub>) zu nennen. Ihre Produktion begann in den Jahren 1930 (CFC-12), 1936 (CFC-11) und 1944 (CFC-113). Seit 1945 ist die Konzentration von CFC-12 hoch genug, um heute damit Altersdatierungen vorzunehmen. Entsprechendes gilt für CFC-11 ab 1950 sowie für CFC-113 ab 1957. Die kontinuierliche Messung der Konzentrationen in der Atmosphäre wird erst seit Mitte der 1970ern betrieben. Die vorangegangenen Konzentrationsverläufe lassen sich jedoch aus Produktionsstatistiken rekonstruieren. Während der 70er und 80er Jahre stieg die Mischungskonzentration in der Atmosphäre kontinuierlich an. FCKWs gelten als einer der Hauptverursacher des Ozonlochs. Mit dem Montrealer Protokoll von 1987 vereinbarten mehrere Staaten eine drastische Drosselung der Produktion und 1996 wurde sie gänzlich eingestellt. Heute sind die Konzentrationen in der Atmosphäre wieder rückläufig. CFC-11 erreichte sein Maximum im Jahre 1994, CFC-12 in 2001 und CFC-113 in 1996 (Abbildung 2.1). Da die Stoffe unterschiedliche Lebensdauern haben (CFC-11: 45±7 Jahre, CFC-12: 87±17 Jahre und CFC-113: 100±32 Jahre), erfolgt die Abnahme ihrer Konzentrationen in sehr unterschiedlichen Raten, was in Zukunft für Datierungen von Nutzen sein wird (IAEA, 2006).



Um mit FCKWs Altersdatierungen vornehmen zu können, müssen folgende Voraussetzungen erfüllt sein (IAEA, 2006):

- der zeitliche Verlauf der atmosphärischen FCKW-Konzentration, die Inputfunktion, ist bekannt oder wurde rekonstruiert
- die Löslichkeiten nach dem HENRY Gesetz, als Funktion der Temperatur, des Drucks und der Salinität sind bekannt
- die Konzentration in Luft und Grundwasser können hinreichend genau gemessen werden

Mit der FCKW-Methode wird das historische Datum geschätzt, an dem ein Wasservolumen dem Aquifer zugeführt wurde. Eine wichtige Annahme ist, dass zu diesem Zeitpunkt das Wasservolumen im Lösungsgleichgewicht mit der ungesättigten Zone steht. Deshalb müssen Temperatur und Druck während dieser Grundwasserneubildung geschätzt werden. Um das Neubildungsjahr zu ermitteln, werden die gemessenen Konzentrationen der gelösten FCKWs im Grundwasser in die ursprünglich atmosphärischen Konzentrationen umgerechnet und dann mit der Inputfunktion verglichen. Diese Umrechnung ermöglicht es Grundwasserproben, die unter verschiedenen Bedingungen neugebildet wurden, zu vergleichen. Die dazu notwendigen Berechnungen werden nun aufgeführt (IAEA, 2006):

Um den Luftdruck p zum Zeitpunkt der Neubildung zu schätzen, wird die Neubildungshöhe h (m ü. NN) benötigt (barometrische Höhenformel)

$$\ln p = \frac{-h}{8300}$$
(2.11)

Die Datierung beruht auf dem HENRY Gesetz, welches besagt, dass der Partialdruck  $p_i$  [Pa] eines Gases in der Atmosphäre proportional zu der Lösungskonzentration  $c_i$  [mol/l] im Wasser ist. Der Proportionalitätsfaktor ist die HENRY-Konstante  $k_{Hi}$  [mol/l Pa]

$$c_i = k_{Hi} * p_i$$
 (2.12)

pi ist definiert

$$p_i = x_i (p - p_{H20})$$
 (2.13)

mit  $x_i$  als Volumenverhältnis des Gases in Luft in Teile pro Billion [pptv] und  $p_{H20}$  als Wasserdampfdruck [Pa]. Unter Berücksichtigung von Salz- und Temperaturabhängigkeit berechnet sich  $k_{Hi}$ 

$$\ln k_{\text{Hi}} = a_1 + a_2 \left(\frac{100}{\text{T}}\right) + a_3 \ln \left(\frac{\text{T}}{100}\right) + S \left[b_1 + b_2 \left(\frac{\text{T}}{100}\right) + b_3 \left(\frac{\text{T}}{100}\right)^2\right]$$
(2.14)

mit T als Temperatur [K] und S als Salinität [‰]. Die Koeffizienten  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  sind im Anhang A.1 aufgeführt. Mit den gemessenen Konzentrationen  $c_i$  kann nun auf die ursprüngliche Gaskonzentration geschlossen werden, die dann mit der Inputfunktion verglichen wird, um das Neubildungsjahr zu bestimmen.

$$x_{i} = \frac{c_{i}}{k_{Hi}(p - p_{H_{2}O})}$$
(2.15)

Ein Aspekt, den es bei der Auswertung der gewonnenen Daten zu beachten gilt, ist das mögliche Verhalten des Wassers – und damit des Transports des beobachteten Tracers – während des Aufenthaltes im Aquifer. COOK & BÖHLKE (2000) betonen die Bedeutung der Anwendung verschiedener Modelle für die Qualität der erhaltenen Aussagen. Am weitesten verbreitet sind das Piston Flow Modell (PM) und das Exponentialmodell (EM) (Abb. 2.2).



Abbildung 2.2 Schematische Darstellung von PM (oben) und EM (unten). Verändert nach (MALOSZEWSKI and ZUBER, 1996)

Das Piston Flow Modell basiert auf der Annahme, dass die Fließzeiten durch die ungesättigte Zone minimal sind und dass der Grundwassertransport ausschließlich kolbenartig, ohne Zumischung entlang des Fließwegs, durch Advektion erfolgt. Andere Transportprozesse zwischen Neubildungsgebiet und Probenahmepunkt sind nicht signifikant oder nicht vorhanden. Grundwasserneubildung findet punktuell und konzentriert statt. Obwohl das PM auf sehr vereinfachten Annahmen basiert, ist seine Anwendung geeignet und zweckdienlich um schnell und einfach Altersschätzungen zu erhalten. Bei der Anwendung des Exponentialmodells wird angenommen, dass entlang der gesamten Fließstrecke Neubildung stattfindet. Das mittlere Grundwasseralter entsteht dann durch eine Mischung der Fließanteile, bei der die Verteilung ihrer Verweilzeiten einem exponentiellen Verlauf folgt. Es kann in ungespannten Aquiferen mit konstanter Mächtigkeit und gleichmäßiger Grundwasserneubildung angewendet werden (MALOSZEWSKI and ZUBER, 1996). Zudem werden häufig auch Mischformen dieser beiden Modelle angewendet.

Bei der Anwendung der FCKW-Methode müssen mehrere Effekte berücksichtigt werden, die das Grundwasseralter modifizieren können. Die größte Einschränkung scheint die Kontamination durch nicht-atmosphärischen Eintrag zu sein (HAPPELL, OPSAHL et al., 2006). Lange Transportzeiten durch die ungesättigte Zone, Neubildungstemperatur, Sorption, mikrobieller Abbau, Matrixdiffusion, hydrodynamische Dispersion und das sogenannte excess air Phänomen sind weitere Effekte, die das scheinbare Alter beeinflussen (IAEA, 2006). Excess-Air verursacht höhere gelöste FCKW-Konzentrationen im Grundwasser als dies unter Gleichgewichtsbedingungen möglich sein sollte. Man geht davon aus, dass die zu hohen Konzentrationen entstehen, wenn beim Transport von Wasser durch die ungesättigte Zone kleine Luftbläschen eingeschlossen werden und sich erst nach Erreichen der vollständig gesättigten Zone auflösen. So wird das scheinbare Alter jünger geschätzt. Es gibt eine Vielzahl an Studien, welche sich mit gelösten Gasen beschäftigen, die auf dieses Problem hinweisen (HEATON and VOGEL, 1981; WILSON and MCNEILL, 1997; AESCHBACH-HERTIG, PEETERS et al., 2000; MOCHALSKI, 2002; VULAVA, PERRY et al., 2002; HOLOCHER, PEETERS et al., 2003).

#### 2.2.2 SF<sub>6</sub>

Die abnehmenden und rückläufigen Konzentrationen von FCKW in der Atmosphäre können bei jungen Wässern (post 1990) zu zweideutigen Ergebnissen bei der Altersbestimmung mittels der FCKW-Methode führen. Eine vielversprechende Alternative bietet das Treibhausgas Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>), da seine Konzentration in der Atmosphäre weiterhin zunimmt und es sich daher gut für die Datierung sehr junger Wässer eignet. SF<sub>6</sub> wurde für den Einsatz in Hochspannungsschaltern entwickelt. Im Gegensatz zu den FCKWs wird SF<sub>6</sub> auch natürlich gebildet, wobei allerdings der anthropogene Anteil den natürlichen mittlerweile um den Faktor 100 übersteigt (IAEA, 2006). Die Produktion begann 1953. In den letzten 40 Jahren stieg die Konzentration in der Atmosphäre von  $0,054\pm0,009$  auf über 6 pptv (BUSENBERG and PLUMMER, 2000). Die Bestimmung des scheinbaren Alters erfolgt analog der FCKW-Methode (IAEA, 2006). Zu den Vorteilen dieses Tracers gehört die Tatsache, dass sein Verwendungszweck sehr speziell ist und deswegen nur selten anthropogene Kontamination vorliegt. Allerdings wurden auch schon in Flüssen in der Peripherie von Ballungsräumen nennenswerte Konzentrationen von anthropogenem SF<sub>6</sub> nachgewiesen, dessen Eintrag nicht atmosphärisch war. Auch scheint SF<sub>6</sub> ein sehr reaktionsschwaches Gas zu sein, welches resistent gegen Biodegradation ist. Selbst unter extrem reduzierenden Bedingungen war, im Gegensatz zu den FCKWs, keine nennenswerte Abnahme zu erkennen (BUSENBERG and PLUMMER, 2000). Allerdings unterliegt SF<sub>6</sub> aufgrund seiner geringen Löslichkeit Anfälligkeit. einer vergleichsweisen hohen Excess-Air Natürliche Hintergrundkonzentrationen erschweren ebenfalls eine Altersdatierung. SF<sub>6</sub> wurde in Fluoriten und manchen Graniten nachgewiesen (HARNISCH and EISENHAUER, 1998). Auch BUSENBERG & PLUMMER (2000) detektierten kleine aber signifikante SF<sub>6</sub> - Konzentrationen in 16 Mineralien und Gesteinen. Beide Studien indizieren, dass die SF<sub>6</sub> - Konzentration in mafischen Gesteinen geringer und höher in Magmatiten ist.

### 3 Untersuchungsgebiet

### 3.1 Geographische Einordnung und Naturraumbeschreibung

Das Naturschutzgebiet Taubergießen liegt in der südlichen Oberrheinebene zwischen Freiburg im Breisgau und Offenburg, überwiegend in der Rheinaueniederung auf den Gemarkungen der Gemeinden Kappel-Grafenhausen, Rust, Rheinhausen und der französischen Gemeinde Rhinau. Den Status eines Naturschutzgebiets erhielt Taubergießen 1979. Davor war es seit 1955 als Landschaftsschutzgebiet ausgewiesen. Das Gebiet des Taubergießen ist mit etwa 1681 ha eines der wenigen großflächig zusammenhängenden Naturschutzgebiete in einer mitteleuropäischen Flußauelandschaft (PISOKE, 2000). Die Grenze im Süden bildet der Leopoldskanal, im Westen der Rhein, im Osten ist der Waldrand identisch mit der Grenze des Naturschutzgebiets bis auf die Höhe der Gemeinde Rust. Von dort verläuft die Grenze im Wesentlichen entlang der blinden Elz bis zu ihrer Mündung in den Vollrhein (Abbildung 3.1). Taubergießen wird dem Naturraum "Offenburger Rheinebene" zugeordnet. Dieser erstreckt sich vom Rhein im Westen bis zur Vorbergzone des Schwarzwalds im Osten sowie vom Kaiserstuhl im Süden bis zur Niederterrassenplatte zwischen Stollhofen und Rastatt im Norden. Er ist zwischen 6 und 10 km breit und etwa 80 km lang. Der Naturraum gliedert sich überwiegend auwaldbedeckte Rheinniederung im Westen, die isolierten die in Niederterrassenreste der Rheinebene und die breiten, grundwasserfeuchten Niederungen der Seitenzuflüsse. Anders als bei den übrigen Teilen des Oberrheintieflandes besteht hier keine scharfe Grenze zwischen der Rheinniederung und den Niederungsbereichen in Form eines Fließgewässer Hochgestades. Aufgrund des geringen Gefälles der kommen Überschwemmungen häufig vor und die Niederungen sind von ausgedehnten Entwässerungskanälen durchzogen. Besonders schutzwürdig im NSG Taubergießen sind die Quelltöpfe und Gießen, welche hier besonders häufig vorkommen und auch in stromnahen Bereichen der Überflutungsaue in Erscheinung treten. Neben den Quelltöpfen und Gießen bilden besonders schutzwürdige Halbtrockenrasen, Trockenrasen, Feldgehölze und der

hausen ppe Kappel-C ienhausen Legende NSG Taubergießen theinhausen Gemeinden Straßen N Rheinhausen Flüsse Seen Staatsgrenze km 2

rechtsrheinische Auewaldgürtel einen weiteren Schwerpunkt in der Ausstattung des Naturschutzgebiets.

Abbildung 3.1 Lageplan des Untersuchungsgebiets

### 3.2 Klima

Die klimatischen Verhältnisse des Untersuchungsgebiets sind durch die Lage zwischen den beiden quer zur westlichen Hauptwindrichtung verlaufenden Mittelgebirgen der Vogesen und des Schwarzwalds geprägt. Im Leeschatten der vorgelagerten Vogesen herrscht ein gemäßigtwarmes Klima vor. Der nach Südwesten offene Oberrheingraben ermöglicht über die Burgundische Pforte einen Austausch mit warmen maritimen Luftmassen aus dem Rhônetal. Das Naturschutzgebiet liegt in der Grabenmitte am Übergang zwischen dem linksrheinischen Einfluss des Vogesenföhns und dem rechtsrheinischen Luftmassenaufstieg am Schwarzwald. aufgrund In den Aueniederungen können die mittleren Temperaturen von Kaltluftansammlungen und langsamer Erwärmung der feuchten Böden um bis zu 1 °C unter den Werten der Niederterrasse liegen (VERES, 1980a). Abbildung 3.2 zeigt ein detailliertes Klimadiagramm nach WALTER (1955), welches eine Übersicht über eine Reihe von Kennwerten wie mittlere Lufttemperatur, Niederschlagssummen und Extreme bietet, die das vorherrschende Klima im Untersuchungsgebiet bestimmen.



Abbildung 3.2 Klimadiagramm nach WALTER (1955) für NSG Taubergießen, Elz und Ettenbach Standort: 48,24° Breite, 7,7° Länge, 168 m Höhe (Referenzdaten 1961-1990) (PIK, 2009)

Die Lufttemperatur (rot) zeigt den typischen Jahresgang der mittleren Monatstemperaturen mit den höchsten Werten im Sommer. Die Niederschläge (blau) liegen oberhalb der Temperaturkurve. Somit weist der grau schraffierte Bereich auf humide Bedingungen hin. Die mittlere Jahreslufttemperatur beträgt 10,3 °C und der mittlere Jahresniederschlag beträgt 766 mm. Die Temperaturwerte [°C] an der linken Ordinate geben von oben nach unten gelesen das absolute Temperaturmaximum, das mittlere tägliche Temperaturmaximum des wärmsten Monats, die mittlere tägliche Temperaturschwankung, das mittlere tägliche Temperaturminimum des kältesten Monats und das absolute Temperaturminimum an. In Taubergießen sind 72 Tage des Jahres Frosttage, 17 Eistage und 204 Tage des Jahres sind frostfrei.

### 3.3 Böden

Das Ausgangsmaterial für die Bodenbildung in der Rheinniederung ist überwiegend alpiner Herkunft. Den größten Anteil bilden karbonatreiche Sedimente aus den Nördlichen Kalkalpen. Sedimentanteile kristalliner Herkunft kommen nur selten vor. Lokale Bedeutung kommt ihnen im Bereich der Schwemmkegel der Nebenflüsse aus Schwarzwald und Vogesen zu (PISOKE, 2000). Nasse Schlickböden herrschen in der Rheinniederung vor, die häufig von nährstoffarmen Kies- und Sandböden durchbrochen werden. Die Niederungen der Seitenzuflüsse des Rheins werden überwiegend durch sandige Auelehme, Schlick- und Flachmoorböden, die mit feinsandigen und kiesigen Böden abwechseln, dominiert. Die westlichen Niederterrassen sind durch lehmige Böden geprägt. Die vorkommenden Bodentypen im Untersuchungsgebiet sind der Auerohboden (Kalk-Rambla), die Auerendzina (Kalk-Paternia) und die Auepararendzina (BÜCKING, 1987). Je nach Höhe des Grundwasserstands und dessen Jahresgang treten Übergänge zu Auegleyböden auf. Typisch für alle vorkommenden Böden ist eine gute Wasserdurchlässigkeit, eine hohe Basensättigung und der im Bodenprofil durchgehend vorhandene Kalk (REHFUESS, 1990). Das Vorkommen und die Verteilung der Böden sind von der Fließdynamik des Rheins und seiner Nebenflüsse abhängig. In dieses Regime wurde jedoch vor 160 Jahren durch die wasserbaulichen Maßnahmen entscheidend eingegriffen, so dass das Auftreten der Bodentypen im Untersuchungsgebiet nicht mehr ausschließlich der Gestaltungskraft des Rheins unterliegt. Hydrogene Veränderungen der Standortqualität zeichnen sich im Bodenprofil noch nicht sichtbar ab. Aufgrund der zum Teil angestiegenen Grundwasserstände ist eine Verschiebung in Richtung der Auegleye mit Feuchthumusformen zu erwarten (VERES, 1980a).
# 3.4 Geologie und Hydrogeologie

Das Untersuchungsgebiet befindet sich inmitten einer der interessantesten geologischen Formationen in Europa – dem Oberrheingraben. Der etwa 40 km breite und 300 km lange Oberrheingraben ist eine Südsüdwest - Nordnordost verlaufende Bruchzone im nordwestlichen Vorland der Alpen (ZIEGLER, 1992) und bildet den zentralen Teil des Mittelmeer-Mjösen-Riftsystems, heute meist als European Cenozoic Rift System (ECRIS) bezeichnet (ZIEGLER and DÈZES, 2005). Er entstand seit dem Eozän als Dehnungsstruktur in einer linkslateralen Scherzone (ILLIES, 1974; PFLUG, 1982; HÜTTNER, 1991; SCHUMACHER, 2002). Der Wechsel von einer Dehnungsstruktur in eine kompressive Scherzone erfolgte im Miozän. Die Oberfläche des Grundgebirges sank im Grabenbereich um mehrere hundert Meter, örtlich sogar um bis zu 5000 m ein. Gleichzeitig wurden Abschnitte der Grabenschultern, der heutige Schwarzwald, die Vogesen und der Odenwald, teilweise um mehr als 2000 m angehoben (RUPF and NITSCH, 2008). Eng an die tektonische Entwicklung ist die Ablagerung mächtiger tertiärer und quartärer Sedimente gekoppelt. Nur unweit des Untersuchungsgebiets, im Raum Rastatt, wurden bis zu 3400 m känozoische Gesteinsserien abgelagert (WIRSING and LUZ, 2007). Tektonisch besteht der Oberrheingraben aus drei geologischen Großeinheiten, die zur Grabenmitte hin nahezu spiegelbildlich angeordnet sind (WIMMENAUER, 2003). Die oberste Einheit bilden die quartären Kiese und Sande. Der Festgesteinsuntergrund wird in die zentral gelegene innere Grabenzone und die nach Westen und Osten anliegende Grabenrandzone gegliedert. Westlich und östlich davon schließen als zweite Einheit die Vorberge von Vogesen und Schwarzwald an. Sie bestehen aus Bruchschollen und werden von tertiären bis mesozoischen Sedimentgesteinen aufgebaut. Die dritte Einheit rahmt die ersten beiden mit den Graniten und Gneisen der Vogesen und des Schwarzwalds ein (WIRSING and LUZ, 2007). Die quartären Kies- und Sandablagerungen im südlichen Oberrheingraben sind aufgrund der Nähe zum alpinen Liefergebiet grobklastisch ausgebildet. Generell zeichnet sich im Oberrheingraben mit zunehmender Transportlänge eine Korngrößenabnahme der quartären Ablagerungen ab. Wie in Abbildung 3.3 ersichtlich, wird auf der Höhe des Untersuchungsgebiets die Kiesfolge in zwei Abschnitte unterteilt: Zum einen in einen oberen Abschnitt aus unverwitterten sandigen Kiesen, die so genannte Neuenburg-Formation und zum anderen in einen unteren Abschnitt aus schluffigem, stärker verwittertem Material, die so genannte Breisgau-Formation. Die Neuenburg-Formation ist im gesamten südlichen und mittleren Oberrheingraben verbreitet. Unter dem Untersuchungsgebiet besteht sie aus grauen bis rötlichgrauen Kiesen mit wechselnden Sandund geringen Schluffanteilen. Hier erreicht sie eine Mächtigkeit von 60 m. Unter der Neuenburg-Formation liegt die Breisgau-Formation. Sie setzt sich aus unterschiedlich dicht gelagerten, sandig-schluffigen Kiesen zusammen, die stellenweise geringmächtige Schlufflinsen enthalten. Die Breisgau-Formation erreicht unter dem Untersuchungsgebiet eine Mächtigkeit von 100 – 120 m (PLUM, ONDREKA et al., 2008). In beiden Formationen tritt eine lithologische Differenzierung zwischen überwiegend Schwarzwald- und Vogesenmaterial am Grabenrand und alpinem Material im Grabenzentrum auf.



# Abbildung 3.3Schematisiertes Lithofaziesprofil der quartären Sedimente im südlichen<br/>Oberrheingraben (WIRSING and LUZ, 2007)

Die Neuenburg- und Breisgau-Formation bilden den Oberen und Unteren quartären und pliozänen Porengrundwasserleiter des Oberrheingrabens. Er nimmt aufgrund seiner enormen Grundwasservorräte eine Sonderstellung ein. Zwischen Basel und Karlsruhe sind im Untergrund etwa 80 Milliarden Kubikmeter Wasser gespeichert (LUBW, 2006 a). Die gering durchlässige Iffezheim-Formation, das fluviatile Jungtertiär oder ältere tertiäre Schichten

bilden die Aquiferbasis. Nach der Durchlässigkeitsklassifikation der hydrogeologischen Kartieranleitung (AD-HOC-AG, 1997) sind sowohl die Neuenburg-Formation als Oberer und die Breisgau-Formation als Unterer Grundwasserleiter als hoch durchlässig einzustufen. Die Neuenburg-Formation weist einen arithmetischen Mittelwert der Durchlässigkeiten von  $k_f = 7,69 * 10^{-3}$  m/s und die Breisgau-Formation ein arithmetisches Mittel von  $k_f = 1,96 * 10^{-3}$  m/s auf (WIRSING and LUZ, 2007). Im Osten des Untersuchungsgebiets, in der Vorbergzone, sind der Mittlere Buntsandstein und der Obere Muschelkalk weitere bedeutende Grundwasserleiter (GROSCHOPF, KESSLER et al., 1996).

# 4 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden die Methodik und Gerätschaften beschrieben, welche im Verlauf dieser Arbeit angewandt und eingesetzt wurden. Es wird hierbei in die Geländearbeit und die Arbeit im Labor unterteilt.

# 4.1 Geländearbeit

Die Geländearbeit umfasste eine umfangreiche Erkundung des Untersuchungsgebiets und die Entnahme von Wasserproben zur anschließenden Analyse der Hauptionen, der Spurenstoffe, der stabilen Isotope <sup>18</sup>O und Deuterium, sowie der FCKWs und SF<sub>6</sub> im Labor. Die meisten Probenahmestellen waren nur per Kanu erreichbar, welches die französische *Réserve Naturelle* zur Verfügung stellte. Zur Probeentnahme wurde für diejenigen Probenahmepunkte, die nicht von Hand vom Kanu aus erreichbar waren, ein Kupferrohr verwendet. Dieses 2 m lange Kupferrohr, mit einem Durchmesser von 1 cm, ist am unteren Ende mit einer Stahlkappe verschlossen. Darüber wurden auf einer Länge von 3 cm 10 Löcher mit 3 mm Durchmesser gebohrt. Im Kupferrohr wurde mit Silikon ein PVC-Schlauch mit 5 mm Durchmesser angebracht, welcher mit einer peristaltischen Pumpe verbunden wurde. Mit dieser Konstruktion ist es möglich Wasser ohne Lufteinschlüsse zu beproben. Zwischen dem 07.09.2009 und dem 28.10.2009 wurden 26 Quellaustritte beprobt und in mehreren Probenahmezyklen insgesamt 107 Proben gezogen.

Abbildung 4.1 zeigt die Probenahmepunkte. Diese wurden aufgrund ihrer Zugänglichkeit und eindeutigen Sichtbarkeit von Quellaustritten ausgewählt. Besonders auf deutscher Seite ist die Sohle der Gießen bis zu einem Meter hoch verschlammt, was das Auffinden von Quellaustritten erheblich erschwerte bis unmöglich machte. Diese diffusen Quellaustritte wurden mittels Temperatur- und Leitfähigkeitsmessung bestmöglich lokalisiert.



Abbildung 4.1 Karte mit Lage der Probenahmepunkte

### 4.1.1 Beschreibung der Probenahmepunkte

#### Langgrien (LG)

Langgrien ist der südlichste Probenahmepunkt der Untersuchung. "Langgrien" ist ein altes germanisches Wort und bedeutet lange Kiesbank. Der Probenahmepunkt ist eine etwa 3 m<sup>2</sup> große Quellpfütze, die in einer Tiefe von 30 cm im Bannwald 167 m NN gelegen ist.

#### Blaues Loch (BL)

Das blaue Loch ist der bekannteste und größte Quelltopf im NSG Taubergießen. Seinen Namen bekam der Quelltopf aufgrund seiner tiefen blauen Wasserfarbe bei bestimmtem einfallendem Licht. Hier wurde an sechs verschiedenen Stellen Proben gezogen. Grundsätzlich tritt Grundwasser hier nur diffus aus, was auf eine bis zu einem Meter mächtige Schlammschicht zurückzuführen ist. Dies wurde auch durch einen Tauchgang bestätigt, da die Taucher keine eindeutigen Quellaustritte orten konnten. Die Probenahmepunkte wurden deshalb in Gräben und Löchern und aufgrund signifikanter Temperaturunterschiede ausgewählt.

#### Schwarzer Stock (SS)

Ein Stück weiter nördlich des Blauen Lochs gelegen befinden sich die Quelltöpfe des Schwarzen Stocks. Hier wurden an fünf verschiedenen Stellen Proben gezogen. Seinen Namen erhielt dieser ehemalige Altrheinarm aufgrund seiner Morphologie, die der eines gegabelten Stocks gleicht. "Schwarz" wird der Stock wegen der hier auftretenden dunklen Wasserfarbe genannt. Auch hier war es aufgrund der Verschlammung der Gewässersohle nicht möglich, direkt austretendes Grundwasser zu orten. Der Schwarze Stock ist zudem durch ein Schutzbauwerk mit dem Altrhein verbunden, welches während der Untersuchung stets ein Stück geöffnet war und so von Mischwasser aus Rhein und Grundwasser ausgegangen werden muss.

#### Quellgraben (QG)

Nach Angaben des Rangers des NSG Taubergießen, Michael Georgi, und seinem Namen nach zu urteilen, ist der Quellgraben der Ort mit den am häufigsten auftretenden Quellen. Dieser ehemalige Altrheinarm ist infolge der Revitalisierung 2007 durch ein Schutzbauwerk mit dem Altrhein verbunden. Auch hier wurde aufgrund der Verschlammung der Gewässerschle nur diffus austretendes Grundwasser vermutet. Der Quellgraben wurde an drei Stellen beprobt.

#### Fährkopf (FK)

Der Fährkopf erhielt seinen Namen aufgrund einer alten Fähranlegestelle aus dem 18. Jahrhundert, als der Rhein noch nicht kanalisiert war und am Kappeler Hochgestade entlang lief. Der Quelltopf ist in einem kleinen Wald gelegen, zu Fuß erreichbar und weist große Mengen an organischem Material auf.

#### Grünes Loch (GL)

Der noch ursprünglichste Probenahmepunkt ist das grüne Loch, welches an fünf verschiedenen Stellen beprobt wurde. Nach Angaben des Rangers war hier seit sieben Jahren kein Mensch vor Ort. Auffallend war, dass vier der fünf Probenahmepunkte stark nach Schwefel riechendes Wasser aufwiesen. Zudem war an diesen vier Punkten der Grund mit einer grün-bläulichen Bakterienwolke bedeckt.

#### Source Syroup (QS)

Linksrheinisch in Frankreich gelegen befindet sich die Syroupquelle. Sie ist zu Fuß zugänglich und ihr Quellaustritt gut identifizierbar. Man beobachtet austretendes Quellwasser inmitten eines Sandtellers am Grund des Quelltopfes in einer Tiefe von etwa 40 cm.

#### Source Kamillenkopf (SKK)

Knapp einen Kilometer nordnordöstlich der Source Syroup, ebenfalls in Frankreich gelegen, befindet sich die zu Fuß zugängliche Source Kamillenkopf. Auch hier ist in einer Tiefe von etwa 50 cm der Quellaustritt gut zu identifizieren.

#### Les Trois Sources (TS)

Les Trois Sources sind drei nebeneinander, zu Fuß zugängliche, austretende Quellen auf französischer Seite. Beprobt wurde, in 20 cm Tiefe, die am westlichsten gelegene Quelle.

#### Source Hanfroest (QH)

Ebenfalls linksrheinisch, auf französischer Seite südlich der Gemeinde Gerstheim gelegen, befindet sich in einem Wald die Quelle Hanfroest. Ihr Quellaustritt ist gut zu identifizieren.

#### Source Phréatique de Bronwasser (SPB)

Zu Fuß zugänglich ist ebenfalls die Source Phréatique de Bronwasser. Auf kleinem Raum sind über 20 Sandteller mit gut sichtbaren Quellaustritten zu identifizieren. Die Quelltiefe liegt bei ca. 30 cm.

#### 4.1.2 In-situ Messungen

Vor Ort wurden Luft- und Wassertemperatur [°C], pH [-] und die elektrische Leitfähigkeit  $[\mu$ S/cm (20°C)] gemessen. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde der Konduktometer LF 315, für pH- und Temperaturmessungen der pH 330 verwendet. Beide Messgeräte sind von der Firma WTW aus Weilheim. Das pH-Meter wurde am 07.09.2009 mittels der konventionellen Zwei-Punkt-Kalibrierung "ConCal" mit Standard-Pufferlösung pH 7,0 und pH 4,0 kalibriert.

# 4.2 Laboranalysen

#### 4.2.1 Hauptionen

Die Zusammensetzung der Hauptionen im Grundwasser gibt einen Einblick in die Hydrogeochemie eines hydrologischen Systems und ermöglicht so, Informationen über Herkunft und Qualität des Grundwassers zu erhalten.

Die Analyse der Anionen und Kationen wurde im Labor des Instituts für Hydrologie der Universität Freiburg mit einem Ionen-Chromatographen (IC) DX 500 der Firma Dionex (Sunnyvale, CA) durchgeführt. Die Proben wurden auf Chlorid (CI<sup>-</sup>), Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Bromid (Br<sup>-</sup>) Fluorid (F<sup>-</sup>) und Phosphat (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) sowie Natrium (Na<sup>+</sup>), Kalium (K<sup>+</sup>), Magnesium (Mg<sup>2+</sup>) und Calcium (Ca<sup>2+</sup>) analysiert. Manche Proben wurden zudem durch Titration auf Hydrogencarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) untersucht. Alle Proben wurden vor der Analyse mit einer 0,45 µm Membran gefültert. Die verschiedenen Kalibrierungsstandards der Messreihen reichten von 0,5 – 100 mg/l. Das Probevolumen für die Analyse betrug für die Hauptionen jeweils 5 ml. Der Messfehler für die Anionen lag bei 4 %, für die Kationen bei 5 %. Ein hilfreiches graphisches Format um Hauptionendaten darzustellen, sind Piper- und Schoellerdiagramme, die mit der Software AQUACHEM (Waterloo Hydrogeologic Inc.) erstellt wurden. Im Folgenden werden die analysierten Hauptionen vorgestellt.

#### Hydrogenkarbonat

Die Konzentration von Hydrogenkarbonat im Grundwasser wird durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt (MATTHESS, 1994). Hydrogenkarbonat ist häufig das vorherrschende Anion im Grundwasser. Dies trifft vor allem für Grundwasserleiter, die aus Karbonatgesteinen aufgebaut sind zu. Hier können Hydrogenkarbonatkonzentrationen von 400 bis 500 mg/l auftreten (DVWK, 1994). Reduktionsvorgänge, hauptsächlich die Denitrifikation, können über den Abbau organischer Substanzen zu einer Erhöhung der Hydrogenkarbonatkonzentration führen (TRUDELL, GILLHAM et al., 1986).

#### Chlorid

Chlorid kommt in nahezu allen Grundwässern vor und ist in der Regel an die Kationen Natrium und Kalium gebunden. Es ist ein "idealer Tracer", der weder Abbau- noch Umwandlungsreaktionen im Grundwasser unterliegt (KUNKEL, VOIGT et al., 2004). In oberflächennahes Grundwasser wird Chlorid in geringen Mengen durch den Niederschlag eingetragen. Ein geogener Eintrag durch Lösung von Steinsalz oder Kalisalz ist oberflächennah in der Regel nicht vorhanden, da die leicht löslichen Chlorsalze in aller Regel bis in größere Tiefen ausgelaugt sind (PLUM, DIETZE et al., 2009). Im Allgemeinen liegen die Chloridkonzentrationen im Grundwasser zwischen 10 und 30 mg/l. Höhere Konzentrationen sind ein deutliches Anzeichen für Salzlagerstätten im Untergrund, für den Aufstieg von Salzwasser aus tieferen Schichten oder für anthropogene Einträge wie Streusalz, Düngung oder Abwässer (LFU, 1994).

#### Nitrat

Der geogene Anteil an Nitrat im Grundwasser ist gering und stammt in erster Linie aus Abbauprodukten organischer Substanzen im Boden und Grundwasser. Mit dem Niederschlag gelangen verschiedene Stickstoffspezies aus der Luft in das Grundwasser. In sauerstoffreichen Grundwässern führt dies zu Nitratkonzentrationen zwischen etwa 10 und 30 mg/l (DVWK, 1994). Der Hauptteil des Nitrats im Grundwasser stammt aus der landwirtschaftlichen Stickstoffdüngung. Nitrat ist somit ein Indikator für anthropogene Belastung (PLUM, DIETZE et al., 2009). Ist ein Grundwasser sauerstofffrei, kann das mit dem Sickerwasser in den Aquifer eingetragene Nitrat bei Anwesenheit von organischen Kohlenstoffverbindungen und/oder reduzierten Schwefel-Eisen-Verbindungen reduziert werden (KUNKEL, VOIGT et al., 2004).

#### Sulfat

Neben dem Eintrag aus dem Niederschlag sind Gips und Anhydrit die wichtigsten Sulfatlieferanten im Grundwasser. Darüber hinaus kann Sulfat auch durch die Wechselwirkung von Pyrit mit im Aquifer vorhandenen Oxidationsmitteln (Sauerstoff, Nitrat) entstehen. Deshalb können hohe Sulfatkonzentrationen im Grundwasser Hinweise auf Denitrifikationsprozesse geben (KUNKEL, VOIGT et al., 2004). Nach DVWK (1994) liegen die Sulfatkonzentrationen unbelasteter Grundwässer zwischen 20 und 50 mg/l. Höhere natürliche Sulfatkonzentrationen typisieren Bereiche gipshaltiger Schichten, wie zum Beispiel in Zechstein- und Trias-Aquiferen (KUNKEL, VOIGT et al., 2004).

#### Phosphat

Phosphat zählt neben Stickstoff und Kalium zu den wichtigsten Pflanzennährstoffen. Die größte anthropogene Quelle der Phosphate sind Abwässer und Düngemittel aus der Landwirtschaft. Unter oxidierenden Bedingungen bildet Phosphat mit Eisen, Calcium und Aluminium schwer lösliche Komplexsalze, die jedoch unter anaeroben Bedingungen instabil sind. So können unter sauerstofffreien Bedingungen erhöhte Phosphatkonzentrationen im Grundwasser auftreten (KUNKEL, VOIGT et al., 2004).

Phosphat liegt in fast allen Quellen unter 0,1 mg/l. In höchster gemittelter Konzentration liegt Phosphat in GL5 mit 0,59 mg/l vor. Der Mittelwert der Phosphatkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 0,14  $\pm$  0,16 mg/l.

#### Fluorid

Fluorid ist sowohl in Magmatiten (besonders in Graniten) als auch in Sedimentgesteinen mit den fluoridhaltigen Mineralen Flussspat und Apatit vertreten. Da sich das Fluoridanion zum Hydroxidanion isomorph verhält, kann es dieses ersetzen. Die Fluoridkonzentrationen in süßen Grundwässern betragen meist weniger als 0,5 mg/l. Im Grundwasser limitiert Calcium die Anreicherung von Fluorid (KUNKEL, VOIGT et al., 2004).

#### Natrium

Natrium ist ein wichtiger Bestandteil von Feldspaten und deren Verwitterungsprodukten, den Tonmineralien, sowie von Salzgesteinen. Die Natriumkonzentrationen der meisten Grundwässer liegen unter 50 mg/l. Hohe Konzentrationen natürlichen Ursprungs sind in der Umgebung von Salzlagerstätten sowie in den Aufstiegszonen hoch mineralisierter Tiefenwässer anzutreffen (LFU, 1994). Anthropogene Eintragsquellen für Natrium in das Grundwasser sind Streusalze, Düngemittel und Abwässer (PLUM, DIETZE et al., 2009).

#### Kalium

Kalium gelangt mit der Grundwasserneubildung ins Grundwasser. Das Vorkommen von Kalium in den Gesteinen entspricht in etwa dem des Natriums. Die Kaliumkonzentrationen im Grundwasser sind jedoch in der Regel unter 5 mg/l und damit deutlich unterhalb der Natriumkonzentrationen. Dies rührt von der stärkeren Adsorption von Kalium an Tonminerale her. Im Bereich von Salzlagerstätten und aufsteigenden Tiefenwässern kann es zu erhöhten Kaliumkonzentrationen kommen. Zudem erhöhen Düngung aus der Landwirtschaft, Abwässer und Deponien die Kaliumkonzentration im Grundwasser (KUNKEL, VOIGT et al., 2004).

#### Magnesium

Magnesium ist nach Calcium das zweithäufigste Kation im Grundwasser. Es ist vor allem in Karbonatgesteinen (Dolomit, Magnesit) und in magnesiumhaltigen Silikatgesteinen gebunden (KUNKEL, VOIGT et al., 2004). Die Verwitterung magnesiumhaltiger Silikate und die Lösung von Karbonatgesteinen sind irreversible Prozesse, wobei es zu einer relativen Anreicherung der Magnesiumkonzentration im Grundwasser kommen kann (DVWK, 1994). Als Konzentrationsmaximum gibt MATTHESS (1994) 40 mg/l für geogenes Magnesium in Süßwässern an. Zu einer großräumigen Erhöhung der Magnesiumkonzentrationen im Grundwasser kann es durch mineralische Düngemittel, lokal durch Deponien und den Einsatz von Laugen im Winterdienst kommen (KUNKEL, VOIGT et al., 2004).

#### Calcium

Calcium ist das häufigste Kation in süßen Grundwässern der Sedimentgesteine. Es wird vor allem durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt. In mineralischer Form ist Calcium in Karbonatgesteinen (Kalkstein, Dolomit), Sulfatgesteinen (Gips, Anhydrit) und Silikaten (Feldspäte, Amphibole) gebunden (KUNKEL, VOIGT et al., 2004). Nach LFW (2001) liegt die Calciumkonzentration in Grundwässern aus Karbonatgesteinen bei etwa 100 mg/l, während sie in Grundwässern aus sulfatischen Gesteinen bis zu 600 mg/l betragen kann. Mit maximal 50 mg/l sind die Konzentrationen in Grundwässern silikatischer Gesteine deutlich geringer. Ein nicht unwesentlicher Anteil des Calciums im Grundwasser kann außerdem aus

anthropogenen Quellen, insbesondere von Düngemitteln stammen. Nach HLFU (1998) können Düngemittel zu einer Erhöhung der Calciumkonzentration im Grundwasser um etwa 10 bis 30 mg/l führen.

### 4.2.2 Spurenstoffe

Speziell für die Spurenstoffbestimmung wurden die Wasserproben unmittelbar nach der Entnahme vor Ort membrangefiltert (Pore 0,45 µm) und mit 60 %iger Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) ultrapur angesäuert. Das Material des Probengefäßes besteht aus PFA (Perfluor-Alkoxyalkan). Die Spurenelemente wurden vom Regierungspräsidium Freiburg, Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) mittels Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) analysiert. Im Folgenden werden einige Spurenstoffe vorgestellt.

#### Bor (B)

Bor migriert im Grundwasser als Anion oder undissoziiert als Borsäure und ist deshalb relativ mobil. In Gegenwart von Magnesium kann eine Bor-Anreicherung durch Bildung schwerlöslicher Borate gemindert werden. Die natürlichen Borkonzentrationen süßer Grundwässer liegen in der Regel unter  $0,1 \mu g/l$ . In Zonen aufsteigender mineralisierter Tiefenwässer und aktiven vulkanischen Gebieten können im Grundwasser auch Borkonzentrationen von mehr als  $100 \mu g/l$  auftreten (KUNKEL, VOIGT et al., 2004). Bor wird in großem Umfang für industrielle Zwecke eingesetzt. Außerdem kommt Bor in Wasch-, Dünge-, Pflanzenschutz-, Arznei- und Lebensmitteln vor. Diese weit gestreuten Anwendungen machen Bor zu einem universellen Indikator für anthropogene Einflüsse im Grundwasser, im Besonderen für Abwasser und Sickerwasser aus Hausmülldeponien (PLUM, DIETZE et al., 2009).

#### Barium (Ba)

Barium kommt natürlich in Magmatiten als Baryt- und Witheritminerale vor. Die Löslichkeit im Grundwasser wird durch die Existenz von Sulfationen limitiert (KUNKEL, VOIGT et al., 2004). Nach KÖLLE (2001) wird bereits bei geringen Sulfatkonzentrationen (wenige mg/l) eine Bariumkonzentration von 1  $\mu$ g/l nicht erreicht. Neben dem natürlichen Vorkommen wird Barium unter anderem in der Glas- und Emaille-Industrie verwendet und findet sich außerdem in Füllmitteln für Kunststoffe, Malerfarben, Bohrspülungen und Pflanzenschutz-, Bleich-, Kontrast- und Beizmitteln (DVWK, 1998).

### Lithium (Li)

Nach MATTHESS (1990) finden sich erhöhte Lithiumkonzentrationen in Gneisen, Pegmatiten und glimmerreichen Ergussgesteinen. Daneben können erhöhte Lithiumgehalte in Tonschiefern und Kalken auftreten. Im süßen Grundwasser schwanken die Lithiumkonzentrationen zwischen 1 und 500  $\mu$ g/l.

### Strontium (Sr)

Nach VOIGT (1990) weist Strontium geochemische Eigenschaften wie Calcium auf. Es wird jedoch aufgrund seiner geringeren Hydratationsenergie besser an Tonminerale adsorbiert. In den oberflächennahen Grundwässern liegt die Strontiumkonzentration meist unter  $1 \mu g/l$ , während erhöhte Werte von  $1000 \mu g/l$  und mehr typisch für sulfatarme, mineralisierte Grundwässer sind.

#### Uran (U)

Nach MATTHESS (1994) sind die Urankonzentrationen im Grundwasser gering, sie nehmen jedoch je nach Aquiferart typische Werte an. Besonders hohe Werte von > 0,4 mg/l wurden in Baden-Württemberg für Mineralwässer aus dem Keuper ermittelt (PRESTEL and SCHLOZ, 2008). Bei reduzierten Verhältnissen ist Uran weniger mobil, da es verstärkt sorptiv oder durch Ausfällung gebunden wird (DVWK, 1998).

#### 4.2.3 Stabile Isotope

Alle gewonnenen Wasserproben wurden vom Institut für Hydrologie auch auf die stabilen Isotope <sup>18</sup>O und D (Deuterium) analysiert. Ziel der Untersuchung war es, an Hand der Isotopenzusammensetzung zu klären:

- ob und wie stark die Quellen durch lokale Grundwasserneubildung beeinflusst sind
- ob Mischung mit Rheinwasser vorliegt

Die Proben wurden mit dem laserbasierten Absorptionsspektrometer G 1102-i der Firma Piccaro (Sunnyvale, CA) auf das Verhältnis der stabilen Isotope <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O und D/H untersucht. Alle Messungen wurden im Verhältnis zum Standard V-SMOW der IAEA umgerechnet und als  $\delta$ -Werte (Abweichung vom Standard) in ‰ angegeben. Die Messungen haben nach internen Qualitätsstandards eine dokumentierte Messgenauigkeit von 0,2 ‰ V-SMOW für <sup>18</sup>O und 1 ‰ V-SMOW für den D-Wert.

### 4.2.4 FCKWs und SF<sub>6</sub>

Sieben Proben, BL3, FK, GL2, LG, QG3, SPB und SQ wurden auf die Spurengase Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) CFC-11, CFC-12, CFC-113 sowie auf das inerte Spurengas SF<sub>6</sub> untersucht. Die Spurengasuntersuchungen wurden vom Spurengaslabor Dr. Oster in Wachenheim durchgeführt. Details der Spurengasanalyse sind in OSTER, SONNTAG et al. (1996) beschrieben.

#### Probenahmetechnik

Größte Sorgfalt ist bei der Probenahme von Spurengasen geboten, um eine Kontamination durch atmosphärischen Lufteintrag der Grundwasserproben zu verhindern. Grundsätzlich haben Grundwasserproben, im Gegensatz zu Proben von Oberflächengewässern, geringere Konzentrationen an FCKW und SF<sub>6</sub> (IAEA, 2006). Abbildung 4.2 stellt die spezielle Probenahmetechnik vor.



Abbildung 4.2 Probenahmetechnik für FCKW und SF<sub>6</sub> (HAERING, 2006)

Mithilfe des Kupferrohrs, welches durch einen PVC-Schlauch mit einer peristaltischen Pumpe verbunden ist, wurde beprobt. Als "äußerer" Probenbehälter dient eine Messingdose mit Deckel, die mit Dichtungs- und Spannring versehen ist. Darin befindet sich der eigentliche ("innere") Probenbehälter in Form einer 11 fassenden Schliffflasche mit Glasstopfen und Metallklammer. Die Messingdose mit Schliffflasche wird in einen 101 Eimer gestellt. Das Ende des PVC-Schlauchs mit dem geförderten Grundwasser wird bis zum Flaschenboden geschoben und alle Behälter nacheinander von innen nach außen gefüllt, bis der Eimer überläuft. Dabei muss darauf geachtet werden, dass keine Luftbläschen im Schlauch auftreten. Wenn der Eimer überläuft wird der Schlauch aus der Schliffflasche gezogen und diese sofort unter Wasser verschlossen und der Glasstopfen mit der Metallklammer fixiert. Auch der Dosendeckel wird unter Wasser auf die wassergefüllte Messingdose gedrückt und mit dem Spannring dicht verschlossen. Erst dann wird die Dose aus dem Eimer genommen.

# 5 Ergebnisse

# 5.1 Temperatur, pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Tabelle 5.1 gibt einen Überblick über die gemittelten physikochemischen Schlüsselparameter der Probenahmestellen.

ORT	<b>Rechts wert</b>	Hochwert	Höhe	Wasser	Elektrische	pН
	±4 m	±4 m	NN	<b>Temperatur</b>	Leitfähigkeit	
	[m]	[m]	[m]	[°C]	[µS/cm(20°C)]	[-]
BL 1	3404050	5351647	158	13,3	467	7,4
BL 2	3404102	5351266	158	14,5	473	7,8
BL 3	3404182	5351573	158	13,2	474	7,6
BL 4	3404327	5351635	158	13,9	496	7,5
BL 5	3404272	5351645	158	13,4	493	7,4
BL 6	3404334	5351627	158	14,2	484	7,3
FK	3405409	5353014	157	9,7	451	7,5
GL 1	3405672	5353303	157	14,3	448	7,1
GL 2	3405646	5353284	157	13,7	469	7,1
GL 3	3405630	5353279	157	13,8	448	7,6
GL 4	3405667	5353276	157	13,6	464	7,3
GL 5	3405669	5353300	157	14,0	485	7,5
LG	3402538	5345976	165	14,2	453	7,2
TS	3405379	5356665	159	13,1	507	7,6
QH	3404122	5359550	159	13,0	672	7,3
QG 2	3404825	5352501	158	13,8	490	7,5
QG 3	3404346	5352552	158	19,1	443	7,4
QG 4	3404747	5352496	158	15,5	415	7,8
<b>SS</b> 1	3404155	5352184	158	18,3	408	7,9
SS 2	3404201	5352189	158	18,2	419	7,8
SS 4	3404382	5352220	158	13,4	423	7,4
SS 5	3404477	5352260	158	15,4	410	8,2
SS 6	3404517	5352259	158	14,1	413	7,8
SKK	3406327	5355710	156	14,5	419	7,5
SPB	3401175	5362881	159	11,6	645	7,2
SQ	3406200	5355345	156	13,7	369	7,4

Tabelle 5.1Schlüsseldaten der Probenahmestellen (Mittelwerte von Temperatur, Leitfähigkeit<br/>und pH)

#### Temperaturmittelwerte

Die Temperatur ist ein schnell zu bestimmender Parameter und liefert erste Hinweise für die Herkunft und das Alter einer Wasserprobe. Zudem sind die im Wasser ablaufenden chemischen Prozesse wie Lösung, Fällung, Sorption, Desorption, Ionenaustausch, Assoziation und Dissoziation sowie die Reaktionskinetik abhängig von der Wassertemperatur. Oberflächennahes Grundwasser besitzt den Temperaturstempel des versickernden Niederschlagswassers. Nach LFU (2001) sind tageszeitliche Temperaturschwankungen im Grundwasser bis in Tiefen von ein bis zwei Metern nachweisbar. Jahreszeitliche Schwankungen können bis in Tiefen von 10-20 m nachgewiesen werden. Darunter weist das Grundwasser eine einheitliche mittlere Temperatur auf, die der mittleren Lufttemperatur der Region entspricht. In noch größeren Tiefen übt der Erdwärmestrom Einfluss auf die Grundwassertemperatur aus.

Die höchsten Temperaturen weist QG3 auf. Am 07.10.2009 und 21.10.2009 wurden hier 19,2 und 19,0 °C gemessen. Die niedrigste Temperatur weist die Fährkopfquelle, FK, mit gemessenen 9,9 und 9,4 °C am 23.09.2009 und 21.10.2009 auf. Die größte Temperaturvariation zeigt sich an GL1, mit einer Spannweite von 4,6 °C. Ansonsten liegen die meisten Proben in einem Bereich von  $\pm 2$  °C. Der Mittelwert aller gemessenen Temperaturen liegt bei 14,2  $\pm 2$ ,0 °C. Bis auf FK liegen alle gemessenen Temperaturen der Wasserproben über der mittleren Jahrestemperatur von 10,3 °C.

#### pH-Mittelwerte

Der pH-Wert ist der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration. Überwiegen H<sup>+</sup>-Ionen, spricht man von einem sauren, dominieren OH<sup>-</sup>-Ionen, von einem basischen Milieu. In ländlichen Gebieten resultiert der pH-Wert des Niederschlags aus der Reaktion mit dem atmosphärischen CO<sub>2</sub>. Da der CO<sub>2</sub>-Partialdruck der Bodenluft größer ist als in der Atmosphäre, nimmt der pH-Wert in der ungesättigten Zone ab (MAZOR, 2004). Der pH-Wert charakterisiert das Puffervermögen des natürlichen Mehrphasensystems Grundwasser / organische Substanz / Gas-Feststoffmatrix. Vor allem das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht und somit die Verfügbarkeit von CO<sub>2</sub> und Karbonaten sind ausschlaggebend für den pH-Wert. So liegt der pH-Wert von Grundwässern aus gut gepufferten karbonathaltigen Aquiferen höher als der pH-Wert von Grundwässern aus karbonatarmen Gesteinen, wie Sandsteinen, Quarziten oder Graniten (KUNKEL, VOIGT et al., 2004). In oberflächennahen Grundwässern spiegeln die pH-Werte entsprechend das Vorkommen von Karbonat im Gestein wider (PLUM, DIETZE et al., 2009).

Die gemessenen pH-Werte liegen zwischen 9,1 und 6,3. Die niedrigsten Werte liefern LG und GL1 mit einem pH-Wert von 6,3 sowie GL2 und GL3 mit 6,4 und GL4 mit einem pH-Wert von 6,6. Die höchsten pH-Werte wurden in SS1 und SS2 mit jeweils 9,1 und 8,2 gemessen. Der Mittelwert aller gemessenen pH-Werte liegt bei 7,4  $\pm$  0,47. Zwei Drittel der Mittelwerte weisen pH-Werte im Bereich zwischen 7,0 und 7,5 auf, wie sie durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht entstehen.

#### Mittelwerte der elektrischen Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist ein einfach zu messender Parameter, der es ermöglicht, eine schnelle Abschätzung der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers zu erhalten (MATTHESS, 1994). Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist ein Summenparameter für die im Grundwasser gelösten Stoffe und ist in anthropogen unbeeinflussten Regionen primär von der Löslichkeit der im Boden und Gesteinen vorhandenen Mineralien abhängig. Die Leitfähigkeit wird auch von der mittleren Verweilzeit des Grundwassers und den physikalisch-chemischen Bedingungen im Aquifer bestimmt. Grundwässer aus größeren Tiefen haben in der Regel eine größere Leitfähigkeit als oberflächennahe Grundwässer (KUNKEL, VOIGT et al., 2004). In oberflächennahen Grundwässern wird die elektrische Leitfähigkeit durch die Hauptinhaltsstoffe Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Hydrogenkarbonat, Chlorid, Sulfat und Nitrat bestimmt. Für den Niederschlag in Baden-Württemberg haben PLUM, DIETZE ET AL. (2009) mediane spezifische elektrische Leitfähigkeiten von 11  $\mu$ S/cm im Freiland- und 38 $\mu$ S/cm im Bestandesniederschlag ermittelt. Im Grundwasser liegen die Leitfähigkeiten aufgrund der Evapotranspiration und der Wasser-Gesteinsreaktionen, welche den Elektrolytgehalt des Grundwassers prägen, deutlich höher.

Die Source Syroup, SQ, hat mit gemessenen 365 und 373  $\mu$ S/cm am 09.10.2009 und 19.10.2009 die geringste Leitfähigkeit. Daneben weisen SS1, SS2, SS6 und SS5 ebenfalls niedrige gemittelte Leitfähigkeiten von entsprechend 381, 386, 405 und 410  $\mu$ S/cm auf. Die beiden französischen Quellen QH und SPB haben mit gemessenen 684 und 664  $\mu$ S/cm am 19.10.2009 die höchsten Leitfähigkeiten. Der Mittelwert der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit aller gemessenen Wasserproben liegt bei 467 ± 63  $\mu$ S/cm.

#### Zeitlich aufgelöste Betrachtung der Daten

Abbildung 5.1 zeigt die Ergebnisse der Diver-Auswertung von LG und GL4. Vom 5.10.2009 bis zum 29.10.2009 wurden in einem Zeitintervall von fünf Minuten Temperatur [°C], spezifische elektrische Leitfähigkeit [ $\mu$ S/cm (20°C)] und der Wasserstand [cm] erfasst.



Abbildung 5.1Darstellung der Ergebnisse der Diver-Auswertung von LG und GL 4 mitTemperatur, Leitfähigkeit und Pegel (der Pegel ist nicht Luftdruck korrigiert)

In LG ist ein konstanter Wasserstand (blau) zu erkennen. Der Pegel ist nicht Luftdruck korrigiert. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit (grün) zeigt ebenfalls nach anfänglichen Ausschlägen im Bereich von 426 bis 1053 µS/cm ab dem 11.10.2009 einen konstanten Verlauf bis zum Ende der Messung am 29.10.2009 bei etwa 470 µS/cm. Auffällig ist die Temperaturvariation (rot) in LG. Zu erkennen ist ein Tagesgang mit einem mittleren Temperaturintervall von 0,6 °C und ein Abfall der Wassertemperatur vom Temperaturmaximum von 15,2 °C am 09.10.2009 auf ein Minimum von 11,5 °C in der Nacht vom 19.10.2009 auf den 20.10.2009. Danach steigt die Wassertemperatur, bis zum Ende der Messung, mit den Tagesschwankungen auf 13,5 °C wieder an. Die Messung in GL4 ergibt wie in LG einen konstanten Wasserstandsverlauf über den Beobachtungszeitraum. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit zeigt, ausgenommen mit zwei Ausschlägen zu Beginn der Messung am 5.10.2009 auf 1204  $\mu$ S/cm und am 09.10.2009 auf 1413  $\mu$ S/cm einen konstanten mittleren Wert von 428  $\mu$ S/cm. Der Temperaturverlauf in GL4 ist relativ konstant. Zu Beginn der Messung wurde das Temperaturmaximum am 05.10.2009 mit 14,3 °C und ein Minimum am 20.10.2009 mit 12,1 °C ermittelt. Der Tagesgang der Wassertemperaturen ist in GL4 in einem mittleren Temperaturintervall von 0,3 °C weniger ausgeprägt als in LG.

# 5.2 Hydrochemie

#### 5.2.1 Hauptionen

Die Ergebnisse der Laboranalyse sind im Anhang Tabelle A. 2 dargestellt. Die Ionenbilanzfehler der untersuchten Proben liegen alle unter 2,1 %. Tabelle 5.2 zeigt eine Übersicht aller analysierten Hauptionen mit dem jeweiligen Mittelwert, dem Maximum und Minimum und der Standardabweichung [mg/l] sowie der normierten Standardabweichung [%]. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Anionen und Kationen erst separat dargestellt und dann ihr gegenseitiges Zusammenspiel veranschaulicht.

Tabelle 5.2	Übersicht (	der Hauptionen	aller	Probenahme	estellen
-------------	-------------	----------------	-------	------------	----------

					normierte
Hauptionen	Mittelwert	Maximum	Minimum	Standardabweichung	Standardabweichung
		[mg/l]			[%]
Hydrogenkarbonat	217,15	292,88	162,31	28,16	13,0
Chlorid	27,9	49,53	15,42	5,93	21,3
Nitrat	2,99	28,27	0,13	5,02	167,9
Sulfat	25,3	42,23	15,25	4,53	17,9
Phosphat	0,15	0,87	0,02	0,16	106,7
Fluorid	0,11	0,13	0,08	0,01	9,1
Natrium	22,1	41,5	12,7	5,62	25,4
Kalium	3,35	7,05	2,1	0,89	26,6
Magnesium	8,07	14,55	6,91	1,3	16,1
Calcium	63,69	106,47	44,95	10,77	16,9

Die Hydrogenkarbonatkonzentration ist mit gemittelten 188, 193 und 196 mg/l in QG4, BL3, und QG3 am geringsten. Die höchste gemittelte Konzentration an Hydrogenkarbonat wurde in SPB mit 293 mg/l festgestellt. Der Mittelwert der Hydrogenkarbonatkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 217  $\pm$  28 mg/l.

Die geringste Chloridkonzentration weist SQ mit 15,4 mg/l am 19.10.2009 auf. Mehr als die doppelte Konzentration an Chlorid weisen QH, BL5, SPB, BL6 und BL4 mit gemittelten Konzentrationen von entsprechend 44,3; 38,1; 36,0; 35,8 und 35,8 mg/l auf. Der Mittelwert der Chloridkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei  $27,9 \pm 5,9$  mg/l.

Die gemessenen Nitratkonzentrationen vom 19.10.2009 sind in SPB und QH mit entsprechend 28,3 und 20,0 mg/l die höchsten. GL5, BL5, SS4, BL6, QG2, FK, GL4, BL4 und BL1 weisen gemittelte Nitratkonzentrationen unter 1 mg/l auf. Der Mittelwert der Nitratkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben beträgt  $3,0 \pm 5,0$  mg/l.

QH und SPB weisen die höchsten gemittelten Sulfatkonzentrationen mit 42,2 und 40,5 mg/l auf. Die geringsten Sulfatkonzentration haben QG2 mit 21,0 und BL1 mit 21,3 mg/l. Der Mittelwert der Sulfatkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei  $25,3 \pm 4,5$  mg/l.

Die höchsten Fluoridkonzentrationen wurden in FK, GL2 und GL3 mit entsprechend 0,123, 0,115 und 0,115 mg/l gemessen. Die niedrigsten Konzentrationen wurden in BL3, BL5, BL4 und BL6 mit entsprechend 0,083, 0,088, 0,09 und 0,094 mg/l ermittelt. Der Mittelwert der Fluoridkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 0,106  $\pm$  0,01 mg/l.

Die Natriumkonzentration mit 12,7 mg/l ist in SQ am geringsten. TS, BL5, BL6 und BL4 weisen mit entsprechend 34,4, 34,4, 31,2 und 30,4 mg/l die höchsten Natriumkonzentrationen auf. Der Mittelwert der Natriumkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei  $22,1 \pm 5,6$  mg/l.

Die niedrigste gemessene Kaliumkonzentration liegt mit 2,1 mg/l am 19.10.2009 in SQ, gefolgt von gemessenen 2,3 mg/l am selben Datum in SPB. Die höchste Konzentration an Kalium weisen SS4, QH, GL4 und BL4 mit entsprechend 4,68, 4,09, 4,08 und 4,03 mg/l auf. Der Mittelwert der Kaliumkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei  $3,35 \pm 0,89$  mg/l.

SPB und QH weisen mit 14,53 und 13,19 mg/l die höchsten Magnesiumkonzentrationen auf. Die geringsten Konzentrationen an Magnesium liegen in BL2, BL3, BL1 und BL5 mit entsprechend 6,97, 7,06, 7,26 und 7,35 mg/l vor. Der Mittelwert der Magnesiumkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 8,07  $\pm$  1,3 mg/l.

Bei den Calciumkonzentrationen weisen QH und SPB mit 106,5 und 104, mg/l die höchsten Werte auf, während mit 53,9, 54,1 und 54,3 mg/l SS1, Hütte und SS2 die geringsten

Konzentrationen an Calciumionen enthalten. Der Mittelwert der Calciumkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei  $63,7 \pm 10,8$  mg/l.

#### Ionenverhältnisse

In Abbildung 5.2 wurde Chlorid jeweils gegen Natrium, Magnesium, Calcium und Sulfat aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Einheit mmol(eq)/l gewählt. Zusätzlich wurden vier ausgesuchte endmember, die quartären Kiese und Sande des Oberrheingrabens (qpsw, blau), Oberer Muschelkalk (mo, rot), tertiäre Sedimentgesteine (t, grau) sowie das Kristallin des Schwarzwalds (KR, braun) aufgetragen. Die medianen Konzentrationen der endmember stammen aus einer umfassenden Untersuchung von PLUM, DIETZE ET AL. (2009) über die geogene Grundwasserbeschaffenheit in den hydrogeochemischen Einheiten Baden-Württembergs. Die angewandten statistischen Verfahren sind ebenso dort beschrieben.



Abbildung 5.2Verhältnis von Cl<sup>-</sup> zu Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> der Proben (schwarze und rote<br/>Punkte, sowie der Endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Oberer<br/>Muschelkalk (mo, rot), Tertiäre Sedimente (t, grau) und Kristallin (KR, braun)

Als hydrogeologische Einheit definiert AD-HOC-AG (1997) einen Gesteinskörper, der "aufgrund seiner Petrographie, Textur oder Struktur im Rahmen einer festgelegten Bandbreite einheitliche hydrogeologische Eigenschaften aufweist und durch Schichtgrenzen, Faziesgrenzen, Erosionsränder oder Störungen begrenzt ist."

Bei Chlorid gegen Natrium (oben links) liegen fast alle Wasserproben geringfügig über der Ursprungsgeraden mit der Steigung 1. Nur GL5, SPB und QH (rote Punkte) weisen ein höheres Chloridkonzentrationsverhältnis auf. Alle endmember zeigen geringere Äquivalentkonzentrationen an Chlorid und Natrium. Bei Chlorid gegen Magnesium (oben rechts) sind die Magnesiumkonzentrationen nahezu identisch. Auch hier weisen SPB und QH (rote Punkte) höhere Konzentrationen an Magnesium auf. Endmember KR zeigt geringere Äquivalentkonzentrationen als die Wasserproben. Die Endmember mo und t zeigen höhere Konzentrationen an Magnesium und geringere Chloridgehalte als die Wasserproben. Qpsw liegt mit seinen Magnesiumkonzentrationen im Bereich der Magnesiumgehalte von SPB und QH. Bei Chlorid gegen Calcium (unten links) und Chlorid gegen Sulfat (unten rechts) ist kein eindeutiger Trend zu erkennen. SPB und QH (rote Punkte) weisen auch hier signifikant höhere Konzentration sowohl an Calcium als auch an Sulfat auf. Die Endmember t, mo und qpsw liegen für Calcium im Konzentrationsbereich von SPB und QH. Für Sulfat liegen t, mo und qpsw im Bereich der Konzentration der meisten Wasserproben. Nur SPB und QH weisen höhere Gehalte an Sulfat auf.

#### Piper- und Schoellerdiagramm

Zwei Möglichkeiten der Darstellung der Hauptinhaltsstoffe der Quellwässer werden in Abbildung 5.3 mit dem Piper- und Schoellerdiagramm vorgestellt. In der Piper-Darstellung werden die gemessenen relativen Konzentrationen der Hauptionen [mmol(eq) %] zu einander ins Verhältnis gesetzt. Das linke Dreiecksdiagramm stellt die relativen Verhältnisse der Kationen dar, das rechte Dreiecksdiagramm gibt die relativen Konzentrationsbeziehungen der Anionen wieder. In der darüber liegenden Raute erfolgt die Summendarstellung. Die Schoeller-Darstellung erlaubt ebenfalls die Untersuchung der "Verwandtschaft" von einzelnen Wässern durch den optischen Vergleich der Kurvenverläufe. Im Vertikaldiagramm von SCHOELLER (1962) nach HÖLTING AND COLDEWEY (2005) werden auf der Abszisse die Anionen und Kationen aufgetragen und auf der Ordinate, im logarithmischen Maßstab, die zugehörigen absoluten Konzentrationen in Äquivalenteinheiten [mmol(eq)]. Parallele Kurven deuten auf ähnliche Genesen der Wässer hin. Parallele Verschiebungen der Kurven sind



Anzeichen für eine Verdünnung, während Ausreißer bei einzelnen Werten Anzeiger für geochemische Reaktionen sind.

Abbildung 5.3 Relative Verteilung der Hauptionenkonzentration im Piper-Diagramm (oben) (PIPER, 1944) sowie Darstellung der absoluten Hauptionenkonzentrationen im Schoeller-Diagramm (unten) (große Kreise und dicke Linien geben die medianen Konzentrationen der endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Oberer Muschelkalk (mo, rot), Tertiäre Sedimente (t, grau) und Kristallin (KR, braun) an

In der Piper- und Schoellerdarstellung sind jeweils die untersuchten Quellwässer sowie die medianen Konzentrationen der vier ausgesuchten endmember, quartäre Kiese und Sande (qpsw), Oberer Muschelkalk (mo), Tertiäre Sedimentgesteine (t) und Kristallin (KR) abgebildet. Nach dem Piperdiagramm lässt sich eine relative Homogenität der untersuchten Wasserproben erkennen, welche sich vornehmlich im Bereich von Ca-HCO3-Wässern befindet. Die vier endmember "rahmen" die untersuchten Quellwässer ein. Im Schoellerdiagramm ist ebenfalls eine Homogenität der untersuchten Wasserproben zu beobachten. Die Kaliumkonzentrationen der Wasserproben und der vier endmember liegen dicht beieinander. Bei den Magnesiumkonzentrationen haben die endmember mo und t deutlich höhere Werte als die Wasserproben. Qpsw liegt ebenfalls über der Konzentration aller Quellwässer bis auf SPB, jedoch nicht deutlich. KR weist signifikant geringere Konzentrationen an Magnesium als die Wasserproben auf. Bei Betrachtung der Natriumkonzentrationen der Wasserproben, ist eine breitere Spannweite im Vergleich zu den Magnesiumkonzentrationen zu erkennen. SQ und GL5 zeigen einen unterschiedlichen Verlauf und geringere Konzentrationen als die anderen Wasserproben. Alle gemessenen Natriumkonzentrationen liegen über den Natriumgehalten der vier endmember. Die Chloridkonzentrationen der Wasserproben liegen ebenfalls, bis auf SQ, über denen der endmember. SQ und qpsw weisen hier die gleiche Konzentration auf. Zudem zeigen QH und SPB im Gegensatz zu den anderen Wasserproben einen Anstieg der absoluten Konzentration von Natrium zu Chlorid. Bei Sulfat zeigen alle Wasserproben, bis auf SQ, einen Abfall der absoluten Konzentration von Chlorid zu Sulfat. Die Sulfatgehalte der Proben sind in etwa gleich und decken sich mit den Konzentrationen der endmember qpsw, mo und t. Lediglich endmember KR zeigt deutlich geringere Sulfatkonzentrationen an. Von den absoluten Sulfatkonzentrationen zu den absoluten Calciumkonzentrationen zeigen alle Wasserproben einen Anstieg der Konzentration und ähnliche Konzentrationsgehalte. Zudem verlaufen die Konzentrationskurven allesamt untereinander parallel. Die endmember qpsw, t und mo haben erkennbar höhere Konzentrationen an Calcium und endmember KR deutlich geringere Calciumkonzentrationen als die Wasserproben. Von den Calciumzu den Hydrogenkarbonatkonzentrationen steigen alle Wasserproben sowie die endmember parallel untereinander an. Die Wasserproben liegen zwischen den an Hydrogenkarbonat höher konzentrierten endmembern t, mo und qpsw und dem weniger an Hydrogenkarbonat konzentrierten endmember KR.

Abbildung 5.4 zeigt eine weitere Darstellung der Hauptionen und der vier endmember. Oben sind die Konzentrationen der Kationen der Wasserproben [mg/l] als graue Balken aufgetragen. Die Probenahmepunkte sind von unten nach oben in Süd-Nord-Richtung geordnet. Entsprechend zeigt die untere Abbildung die Anionenkonzentrationen [mg/l] (Fluorid in µg/l). Für Natrium zeigen alle gemessenen Konzentrationen deutlich höhere Werte als die vier endmember. Gleiches gilt für Kalium. Hier sind die endmember mo und t nicht dargestellt, da sie außerhalb des angezeigten Konzentrationsbereichs liegen. Bei den Calciumund Magnesiumkonzentrationen ergibt sich ein fast komplementäres Bild im Vergleich zu Natrium und Kalium. Hier liegen alle Wasserproben, bis auf SPB und QH, unter den Konzentrationen der endmember qpsw, mo und t. Endmember KR hat kleinere Calcium- und Magnesiumkonzentrationen als die Wasserproben. SPB und QH weisen fast gleiche Konzentrationen wie qpsw und mo für Calcium und für Magnesium ähnliche Werte wie qpsw auf. Die Chloridkonzentrationen der Wasserproben liegen ausnahmslos über den Konzentrationen der endmember quartäre Kiese und Sande, Tertiäre Sedimente, Kristallin und Oberer Muschelkalk. Bei Nitrat liegen SPB und QH mit signifikant höherer Konzentration als die anderen Quellwässer vor. Die anderen liegen Wasserproben unterhalb der endmember-Konzentrationen von t, gpsw und t. Endmember KR zeigt bei einigen Proben übereinstimmende Konzentrationen. Bei der Betrachtung der Sulfatkonzentration sind wiederrum SPB und QH die beiden Wasserproben, welche die höchsten Konzentrationen aufweisen. Ansonsten liegen die übrigen Wasserproben mit ihren Sulfatgehalten über den endmembern KR und qpsw und unter den Sulfatkonzentrationen der endmember t und mo. Endmember t zeigt mit einigen Wasserproben fast gleiche Konzentrationen an Sulfat. Die Konzentrationen von Hydrogenkarbonat der Wasserproben liegen zwischen den kleineren Gehalten des endmembers KR und den höheren Konzentrationen der endmember qpsw, mo und t. Für Phosphat liegen alle endmember-Konzentrationen unterhalb der Phosphatgehalte der Wasserproben. Bis auf GL5, welche signifikant höhere Gehalte aufweist, sind die Konzentrationen an Phosphat denen der endmember relativ ähnlich. Bei der Betrachtung der Fluoridkonzentrationen der Wasserproben zeigt sich, dass die gemessenen Konzentrationen zwischen den niedrigeren Endmemberkonzentrationen von qpsw und KR und den höheren Endmemberkonzentrationen von t und mo liegen. Endmember t weist fast gleiche Fluoridkonzentrationen wie die Wasserproben auf.



Abbildung 5.4 Darstellung der Kationen- und Anionenkonzentrationen der Proben (graue Balken), sowie Mediankonzentrationen der endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Oberer Muschelkalk (mo, rot), Tertiäre Sedimente (t, grau) und Kristallin (KR, braun)

#### Zusammenfassung der Hauptionen

Die Source phréatique de Bronwasser, SPB, und die Source Hanfroest, QH, weisen für Hydrogenkarbonat, Nitrat, Sulfat, Magnesium und Calcium die höchsten Konzentrationen auf.

Die Source Syroup, SQ, weist für Chlorid, Natrium und Kalium die geringsten Konzentrationen auf.

Anhand des Piperdiagramms lassen sich alle Quellwässer als Ca-HCO<sub>3</sub>-Wässer klassifizieren.

Das Schoellerdiagramm zeigt, im Gegensatz zu den anderen Wasserproben, für SQ und GL5 einen Abfall der absoluten Konzentration von Magnesium zu Natrium. SQ liegt bei den absoluten Chloridkonzentrationen als einzige Wasserprobe unterhalb der endmember. Ebenso steigt SQ von Chlorid zu Sulfat als einzige Wasserprobe mit den absoluten Konzentrationen an. SPB und QH zeigen als einzige Wasserproben einen Anstieg der absoluten Konzentration von Natrium zu Chlorid.

SPB und QH liegen als einzige Wasserproben über den medianen Calcium-, Magnesium-, Sulfat- und Nitratkonzentrationen der endmember. Die Chlorid- und Phosphatkonzentrationen der Wasserproben sind alle höher als die der endmember. Bei der Phosphatkonzentration zeigt GL5 signifikant höhere Werte als die übrigen Wasserproben.

## 5.2.2 Spurenstoffe

Die Konzentrationen  $[\mu g/l]$  der anorganischen Spurenstoffe aller gemessenen Wasserproben sind im Anhang in Tabelle A. 3 aufgelistet.

Tabelle 5.3 zeigt die Konzentrationen einiger Spurenstoffe mit dem jeweiligen Mittelwert, dem Maximum und Minimum und der Standardabweichung  $[\mu g/l]$  sowie der normierten Standardabweichung [%]. Im Folgenden werden die Ergebnisse Spurenstoffe erst separat dargestellt und dann ihr gegenseitiges Zusammenspiel angezeigt.

					normierte
Spurenstoff	Mittelwert	Maximum	Minimum	Standardabweichung	Standardabweichung
		[µg/l	]		[%]
Bor	43,98	62,34	27,24	11,12	25,29
Barium	118,06	211,00	51,31	49,28	41,74
Lithium	5,67	6,82	3,91	0,68	11,99
Strontium	540,55	726,00	400,00	84,83	15,69
Uran	0,62	1,09	0,11	0,31	50,36

#### Tabelle 5.3 Übersicht der Konzentrationen einiger Spurenstoffe aller Probenahmestellen

Die niedrigsten Borkonzentrationen weisen QG3, SQ und SKK mit entsprechend 27,2, 27,9 und 29,9  $\mu$ g/l auf. Die höchsten Borgehalte wurden in BL4, BL5 und BL3 mit entsprechend 60,2, 60,1 und 55,5  $\mu$ g/l gemessen. Der Mittelwert der Borkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 43,0 ± 11,1  $\mu$ g/l.

Die niedrigsten Bariumkonzentrationen weisen SQ, QG3 und SS1 mit entsprechend 51,3, 55,9 und 62,4  $\mu$ g/l auf. Die höchsten Werte wurden in BL1, BL4 und BL5 mit entsprechend 211, 207 und 190  $\mu$ g/l gemessen. Der Mittelwert der Bariumkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 118,0 ± 49,3  $\mu$ g/l.

Die niedrigsten Lithiumkonzentrationen weisen TS, SKK und SQ mit entsprechend 3,9, 4,8 und 5,1  $\mu$ g/l auf. Die höchsten Lithiumgehalte wurden in SS1, FK und QG3 mit entsprechend 6,8, 6,5 und 6,4  $\mu$ g/l gemessen. Der Mittelwert der Lithiumkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 5,6 ± 0,7  $\mu$ g/l.

Die niedrigsten Konzentrationen an Strontium wurden in QG3 und SQ mit entsprechend 400 und 428  $\mu$ g/l gemessen. Die höchsten Strontiumkonzentrationen weisen BL4 und BL5 mit entsprechend 715 und 641  $\mu$ g/l auf. Der Mittelwert der Strontiumkonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 530,8 ± 84,8  $\mu$ g/l.

Die niedrigsten Urangehalte weisen GL5, BL1 und BL5 mit entsprechend 0,105, 0,112 und 0,144  $\mu$ g/l auf. Die höchsten Urankonzentrationen wurden in TS und BL6 mit entsprechend 1,091 und 1,049  $\mu$ g/l gemessen. Der Mittelwert der Urankonzentrationen aller gemessenen Wasserproben liegt bei 0,616 ± 0,310  $\mu$ g/l.

#### Fingerprint-Diagramm der Spurenstoffe

Abbildung 5.5 zeigt ein Fingerprint-Diagramm ausgewählter Spurenstoffe. Als Referenz dient qpsw (blau). Die anderen endmember und die Wasserproben wurden nach den absteigenden Konzentrationen von qpsw sortiert. Die Strontiumkonzentrationen der Wasserproben liegen relativ dicht beieinander und weisen höhere Konzentrationen als die endmember auf. Bei den Bariumkonzentrationen sind die Wasserproben im Vergleich zu Strontium durch eine größere Variabilität geprägt. Auffällig ist die Boranomalie der Wasserproben im Vergleich zu den endmembern. Die Konzentrationen liegen signifikant über denen der Endmember. Bei Lithium liegen die Konzentrationen der Wasserproben wiederum sehr dicht beieinander und es zeigt sich ebenfalls eine Anomalie im Vergleich zu den endmembern. Die Urankonzentration der Wasserproben ist wiederrum durch eine hohe Variabilität gekennzeichnet. Hier zeigen außerdem alle Wasserproben geringere Konzentrationen an Uran als die endmember t und mo. BL 1, 2, 4 und 5 sowie FK und QG3 haben zudem auch geringere Urankonzentrationen als qpsw und KR.



Abbildung 5.5 Fingerprint – Diagramm der Probenkonzentration einiger ausgewählter Spurenstoffe, sowie Mediankonzentrationen der endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Tertiäre Sedimente (t, grün) Oberer Muschelkalk (mo, rot), und Kristallin (KR, braun)

Abbildung 5.6 zeigt einige Spurenstoffkonzentrationen der Wasserproben und die Konzentrationen der endmember qpsw, mo, t und KR in  $\mu g/l$ . Für Strontium sind die Konzentrationen der Wasserproben ausnahmslos höher als die der endmember. Ebenso liegen

die meisten Bariumkonzentrationen der Wasserproben über den Bariumgehalten der endmember. Für Rubidium zeigen die endmember qpsw, mo und t ähnliche Konzentrationen wie die Wasserproben, mit Ausnahme von SS1, QG2, QG3 und QG4. Diese Konzentrationen an Rubidium sind deutlich erhöht. Bei den Gehalten an Lithium zeigen sich ähnliche Konzentrationen der Wasserproben und der endmember mo und t. Für Bor werden signifikant höhere Konzentrationen der Wasserproben im Vergleich der Borgehalte der endmember festgestellt.



Abbildung 5.6 Darstellung ausgewählter Spurenstoffkonzentrationen der Proben (graue Balken) sowie die Mediankonzentrationen der endmember Quartäre Kiese und Sande (qpsw, blau), Oberer Muschelkalk (mo, rot), Tertiäre Sedimente (t, grau) und Kristallin (KR, braun)

#### Zusammenfassung der Spurenstoffe

QG3, SQ und SKK haben für Bor, Barium und Strontium die geringsten Konzentrationen. Ebenso besitzt SQ mit TS und SKK die geringste Konzentration an Lithium. BL4 weist für Bor, Barium und Strontium jeweils die höchsten Konzentrationen auf. Das Fingerprintdiagramm zeigt im Vergleich mit den endmembern für alle Wasserproben erhöhte Strontium- und Borkonzentrationen auf. Beim Vergleich der Urankonzentrationen fällt ein Urandefizit der Wasserproben gegenüber den endmembern mo und t auf.

# 5.3 Stabile Isotope

Abbildung 5.7 zeigt oben die korrigierten Isotopenverhältnisse der Wasserproben von <sup>18</sup>O und D, angegeben als  $\delta$ -Abweichung vom Standard V-SMOW in ‰. Der Messfehler für  $\delta$ <sup>18</sup>O beträgt 0,2‰ und 1‰ für  $\delta$ D.



**Abbildung 5.7**  $\delta^{18}$ O –  $\delta$ D –Verhältnis der Wasserproben aus Taubergießen mit der GMWL und angegebener Messgenauigkeit (oben), sowie die Local Meteoric Water Lines (LMWL) und die Messwerte der Proben aus Rhein und Grundwasser der Aue in Hartheim. Der Bereich der Proben aus Taubergießen wurde dort rot eingefärbt (verändert aus Königer, 2003) (unten).

Die Werte schwanken zwischen -10,99 und -9,70‰ mit einem Mittelwert von -10,22‰ für <sup>18</sup>O und zwischen -76,45 und -67,38‰ mit einem Mittelwert von -70,75‰ für D. Die Quellwässer lassen sich in zwei Gruppen einteilen (obere Abbildung). Zum einen in eine Gruppe mit schweren Isotopengehalten (schwarze und rote Punkte) und zum andern in eine Gruppe mit leichteren Isotopengehalten (grüne Punkte). Der Großteil der schwereren Gruppe liegt geringfügig über der GMWL mit  $\delta$ D-Werten zwischen -72,48 und -67,38‰ und  $\delta^{18}$ O-Werten zwischen -10,51 und -9,7‰. Die drei rot markierten Wasserproben, SPB (-9,78; -69,35), QH (-10,11; -71,08) und BL5 (-10,22; -72,2), liegen leicht unterhalb der GMWL. Die grün markierten Proben der leichteren Gruppe, LG (-10,63; -74,95) sowie die linksrheinisch auf französischer Seite gelegenen Quellen SQ (-10,99; -76,45) und SKK (-10,74; -74,98) liegen ebenfalls geringfügig über der GMWL. Zum Vergleich sind in der unteren Abbildung die Messwerte von KÖNIGER (2003) für Grund- und Rheinwasser aus der Aue in Hartheim, etwa 20 km südlich von Freiburg i. Br. angegeben. Der Bereich der gemessenen Isotopenwerte der Wasserproben aus dem Untersuchungsgebiet wurde in der Abbildung von KÖNIGER (2003) rot eingefärbt. Es ist zu erkennen, dass die Wasserproben aus den Quelltöpfen des Untersuchunsgebiets etwa zwischen den leichteren Messwerten für Rheinund den schwereren Messwerten für Grundwasser liegen. Sowohl die Proben aus Taubergießen als auch die Proben aus Hartheim zeigen eine relativ starke Streuung.

# 5.4 FCKWs

Während der Untersuchung wurden sieben Probenahmestellen, LG, BL3, QG3, FK, GL2, SQ und SPB auf FCKWs untersucht. Die gemessenen Konzentrationen der gelösten FCKW-Gase in picomol pro Liter [pmol/l] und die korrespondierenden Fehler der sieben Wasserproben sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Die gemessenen Werte reichen von 0 bis 5,5 pmol/l für CFC-11, von 0,75 bis 2,5 pmol/l für CFC-12 und von 0 bis 0,39 pmol/l für CFC-113.

Prohanart	Neubildungs	Neubildungs	Salinität	gemessene gelöste Konzentrationen					
Trobenort	höhe	temperatur		CFC-11	Fehler	CFC-12	Fehler	CFC-113	Fehler
	[mNN]	[°C]	[‰]	(prr	ol/l)	(pm	iol/l)	(pm	ol/l)
BL3	158	10	0	0,06	0,05	1,6	0,1	0,1	0,05
FK	157	10	0	0,5	0,05	1,8	0,1	0,13	0,05
GL2	157	10	0	0	0	0,75	0,05	0	0
LG	165	10	0	1,3	0,2	2,5	0,2	0,26	0,05
QG3	158	10	0	2,9	0,3	1,9	0,1	0,3	0,05
SPB	159	10	0	5,5	0,6	4	0,3	0,25	0,05
SQ	156	10	0	3,3	0,4	2	0,1	0,39	0,05

#### Tabelle 5.4 Gemessene FCKW-Konzentrationen sowie Feldparameter

Zuerst wurde das ursprüngliche atmosphärische Volumenverhältnis aus der gelösten Konzentration in Wasser, wie in Abschnitt 2.2.1 aufgeführt, berechnet. Danach wurden die ursprünglichen atmosphärischen FCKW-Werte sowie die Inputfunktionen in gelöste Konzentrationen für die Standardbedingung, wie sie im Untersuchungsgebiet vorherrscht, umgerechnet. Dies ist die mittlere Neubildungshöhe, welche auf 200 m NN geschätzt wurde, die Neubildungstemperatur von 10 °C, welche der mittleren Jahrestemperatur von 10,3 °C im Untersuchungsgebiet entspricht und die Salinität von 0 ‰.

Das Piston Flow Modell und das Exponential Modell wurden angewandt um dominante Grundwasserneubildungsprozesse und Fließwege zu identifizieren. In Abbildung 5.8 sind die Mischungsverhältnisse von CFC-12 und CFC-113 für die Wasserproben und die Modell-Inputfunktionen aufgetragen. Unter Berücksichtigung der Fehler können nicht alle Proben einem der beiden Modelle zugeordnet werden. SQ, LG und SPB könne trotz Unsicherheiten mit diesem Ansatz nicht zugeordnet werden. QG3 stimmt mit dem EM überein und ergibt ein Alter von etwa 30 Jahren. BL3 und FK stimmen unter, Berücksichtigung der Fehler mit dem PM überein. Für diese beiden Quellen ergibt sich ebenfalls ein Alter von etwa 30 Jahren



Abbildung 5.8 Doppelplot von CFC-12 und CFC-113 mit der Anwendung von PM und EM (Verweilzeiten in Jahren)

Eine einfache und schnelle Abschätzung der Neubildungsjahre der Wasserproben wurde mit dem PM vorgenommen. Abbildung 5.9 zeigt die berechneten atmosphärischen Volumenverhältnisse für CFC-12 (links) und die Inputfunktion (rechts). Um das Neubildungsjahr einer bestimmten Wasserprobe zu erhalten, wird dessen Konzentration mit der Inputfunktion verglichen. Dies ist in Abbildung 5.9 am Beispiel für LG dargestellt.


Abbildung 5.9 Berechnete, ursprüngliche atmosphärische Werte von CFC-12 (links) und die Inputfunktion nach CDIAC (2008) (rechts)

Das sich ergebene Neubildungsjahr ist 1988  $\pm$  2 Jahre. Diese Methode wurde für alle 7 Wasserproben mit CFC-11, CFC-12 und CFC-113 angewandt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 dargestellt: Drei Neubildungsjahre pro Wasserprobe, bestimmt mit den drei FCKWs, sowie den korrespondierenden Fehlern, ausgedrückt als Spannweite in Jahren.

Tabelle 5.5Neubildungsjahre der Wasserproben bestimmt mithilfe der drei FCKWs und die<br/>mögliche Spannweite der Neubildungsjahre

Probeort	CFC-1	1	CFC-1	12	CFC-113		
	Neubildungsjahr	Spannweite	Neubildungsjahr	Spannweite	Neubildungsjahr	Spannweite	
BL3	1953	1949-1955	1978	1977-1979	1977	1973-1980	
FK	1964	1963-1964	1980	1979-1982	1979	1976-1981	
GL2			1970	1969-1971			
LG	1970	1969-1971	1988	1986-1991	1984	1983-1986	
QG3	1976	1975-1977	1982	1980-1983	1985	1984-1986	
SPB					1984	1982-1985	
SQ	1978	1976-1980	1983	1982-1984	1987	1986-1988	

Je nach Wasserprobe sind der Fehler und damit die Spannweite der möglichen Neubildungsjahre unterschiedlich, da die Inputfunktion keinem linearen Verlauf folgt. So ergibt sich zum Beispiel für BL3 ein mit CFC-113 bestimmtes Neubildungsjahr 1977 mit einer Jahresspannweite von 1973-1980. Für SPB konnte wie in Abbildung 5.9 ersichtlich, kein Neubildunsjahr mit CFC-12 bestimmt werden, da die gemessene und umgerechnete Konzentration höher lag, als die Inputkonzentration jemals gewesen ist. In Abbildung 5.10

sind die Korrelationen der drei FCKWs dargestellt. Die Grundwasserneubildungsjahre, welche mit CFC-11 bestimmt wurden, zeigen, bis auf SPB, ein älteres Grundwasseralter als die Alter, die mit CFC-12 und CFC-113 bestimmt wurden. Für SBP stimmt die Datierung mit CFC-11 und CFC-12 überein. Im Vergleich von SPB mit der Korrelation von CFC-11 und CFC-113 wird mit CFC-113 ein höheres Alter bestimmt. CFC-113 und CFC-12 korrelieren bis auf SPB. Für GL2 wurden in der Spurengasanalyse von CFC-11 und CFC-113 keine Konzentrationen gemessen.



Abbildung 5.10 Korrelationen zwischen den drei FCKWs

#### 5.5 SF<sub>6</sub>

Tabelle 5.6 führt die Ergebnisse der SF<sub>6</sub>-Analyse auf. Die Konzentrationen reichen von 1,9 bis 5,4 fmol/l. Die meisten Werte sind überhöht, sodass sie über den Konzentrationen der Inputfunktion von SF<sub>6</sub> der nördlichen Hemisphäre liegen. Die gemessenen gelösten Konzentrationen wurden, analog der FCKW-Methode, in die ursprünglich atmosphärischen Konzentrationen umgerechnet und mit der SF<sub>6</sub>-Inputfunktion verglichen. Für die nördliche Hemisphäre beträgt die maximale SF<sub>6</sub>-Konzentration 6,45 pptv in 2008. Bis auf GL2 und SPB liegen alle berechneten Konzentrationen signifikant über den Werten der SF<sub>6</sub>-Inputfunktion. Somit konnten nur für GL2 und SPB die Neubildungsjahre bestimmt werden. Die Neubildungsjahre und die anhand der Fehler berechnete Spannweite der Neubildungsjahre sind ebenfalls in Tabelle 5.6 aufgeführt.

Tabelle 5.6Gemessene und gelöste SF6-Konzentrationen mit Fehler und die sich daraus<br/>ergebenden Neubildungsjahre

Probenort	gemessene gelöste Konzentration		berechnete atı Konzen	mosphärischo tration	<sup>e</sup> Neubildungsjahr	Spannweite	
	[fmol/l]		[pptv]				
BL3	3,1	0,4	8,06	1,04			
FK	3,5	0,4	9,10	1,04			
GL2	2,1	0,3	5,46	0,78	2003	2000-2007	
LG	5,4	0,6	14,05	1,56			
QG3	3,1	0,4	8,06	1,04			
SPB	1,9	0,2	4,94	0,52	2001	1998-2003	
SQ	5,2	0,6	13,52	1,56			

ADOLPH (2009) berichtet ebenfalls von erhöhten SF<sub>6</sub>-Werten im Vergleich zu der Untersuchungen in Rhein Inputfunktion. Bei seinen Hausen am sowie im Industrieschwerpunkt Basel/Südbaden führt er die erhöhten Werte einerseits auf den Einschluss von Luft in das Grundwasser bei der Neubildung (excess air) und andererseits auf eine überhöhte lokale Inputfunktion zurück. AESCHBACH-HERTIG ET AL. (1999) berichten, dass ecxess air zu einer Erhöhung von etwa 20% führen kann. In Abbildung 5.11 wurde deshalb exemplarisch die von ADOLPH (2009) korrigierte Inputfunktion (graue Punkte) sowie die, für die nördliche Hemisphäre gültige, Inputfunktion nach CDIAC (2008) mit einer 20% igen Erhöhung, wie von AESCHBACH-HERTIG ET AL. (1999) empfohlen, aufgetragen (Fehlerbalken der schwarzen Punkte). Aufgrund der Erhöhung der Inputfunktion von 20 % lassen sich jedoch keine weiteren Wasserproben mittels SF<sub>6</sub> datieren und die korrigierte



Inputfunktion von ADOLPH (2009) kann nicht angewendet werden, da sie für das etwa 100 km südlicher liegende Basel mit dessen starken industriellen Einflüssen erstellt wurde.

Abbildung 5.11Berechnete, ursprüngliche atmosphärische Werte von SF6 (links) und<br/>Inputfunktion nach CDIAC (2008) (schwarze Punkte) sowie korrigierte<br/>Inputfunktion (graue Punkte) (rechts)

Abbildung 5.12 zeigt die Korrelation der errechneten Neubildungsjahre von SF<sub>6</sub> mit CFC-11, CFC-12 und CFC-113. Bei den drei verschiedenen Korrelationen ergibt die Altersdatierung aller Wasserproben, bis auf SPB in der SF<sub>6</sub>-CFC-12- und SF<sub>6</sub>-CFC-11-Korrelation, signifikant jüngere Neubildungsjahre mittels der SF<sub>6</sub>-Datierung. Die SF<sub>6</sub>-Methode ergibt für die Wasserproben rezente Neubildungsjahre. Die höchsten Grundwasseralter ergibt die Datierung mit CFC-11. Für GL2 wurden in der Spurengasanalyse von CFC-11 und CFC-113 keine Konzentrationen gemessen.



Abbildung 5.12 Korrelation zwischen FCKWs und SF<sub>6</sub>

Abbildung 5.13 gibt einen Überblick über die Lage und die berechneten Bereiche der Neubildungsjahre der sieben Probenahmestellen für CFC-11, CFC-12, CFC-113 und SF<sub>6</sub>.



Abbildung 5.13Übersichtskarte der sieben Probenahmestellen mit den ermitteltenBereichen der Grundwasserneubildungsjahren mittels der FCKWs und SF6

## 6 Diskussion

#### 6.1 Temperatur, pH und elektrische Leitfähigkeit

#### Wassertemperatur

Die Auswertung der Wassertemperatur anhand der Divermessung in LG und GL4 zeigt für die beiden Probenahmepunkte jeweils einen Tagesgang an. Nach LFU (2001) können tageszeitliche Schwankungen der Grundwassertemperatur bis in Tiefen von 2 m nachgewiesen werden. Zu Beginn der Diskussion ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund des sublakustrischen Austritts aller Quellen stets eine Mischung von frisch austretendem Quellwasser mit dem schon vorhandenen Wasser stattfindet, was sich auch auf die Temperaturmessung auswirkt. Zudem ist die Mehrzahl der Gießen trotz der Revitalisierungsmaßnahmen noch immer mit einer bis zu 1 m mächtigen Schlammschicht bedeckt. Das Quellwasser tritt somit an diesen Probenahmepunkten diffus aus.

Das Quellwasser des Probenahmepunkts FK, mit einer mittleren Wassertemperatur von 9,7 °C stellt einen Ausreißer dar. Es könnte sich um Grundwasser handeln, das während den Wintermonaten neugebildet wurde. Der Quelltopf war während der Untersuchungsperiode stets mit einer ca. 2 cm mächtigen Schicht aus organischem Material bedeckt, was die solare Erwärmung des Quelltopfes verhinderte. Seine niedrigen Wassertemperaturen könnten sich auch damit erklären lassen. Einen zweiten Ausreißer stellt der Probenahmepunkt QG3 dar. Hier wurde eine mittlere Wassertemperatur von 19,1 °C gemessen, welche signifikant über der mittleren Jahreslufttemperatur von 10,3 °C liegt und am 21.10.2009 auch signifikant über der gemessenen Lufttemperatur von 12,4 °C lag. Nach LFU (2001) könnte dies ein Indiz für Grundwasser sein, das durch den Erdwärmestrom beeinflusst wurde. Nach MAZOR (2004) steht Grundwasser im Temperatur-Gleichgewicht mit dem Gestein des Aquifers. Die gemessenen Temperaturen in Quellen und Brunnen spiegeln somit die Temperatur wider, die sie in einer bestimmten Tiefe angenommen haben. Die Formel (MAZOR, 2004)

Tiefe (m) = 
$$\frac{T_{gemessen} - T_{Oberfläche}}{\Delta T/100}$$
 (6.1)

mit der Tiefe [m] des zirkulierenden Grundwassers, der Quellwassertemperatur  $T_{gemessen}$  von 19,1 °C, der mittleren Jahrestemperatur  $T_{Oberfläche}$  von 10,3 °C und  $\Delta T$  als geothermischer Gradient von 3 °C, ergibt sich für QG3 ein Grundwasserfließsystem in einer Tiefe von etwa 300 m. Diese Tiefe ist größer als die Mächtigkeit der pliozänen und quartären Grundwasserleiter unterhalb des Untersuchungsgebiets. Es wird empfohlen, dieses Quellwasser kontinuierlich über einen längeren Zeitraum, besonders über die Wintermonate, auf dessen Temperatur zu prüfen.

#### pH-Wert

Etwa zwei Drittel aller Quellwasserproben weisen einen pH-Wert zwischen 7,0 und 7,5 auf. Dieser pH-Bereich entsteht nach PLUM, DIETZE ET AL. (2009), wenn Grundwasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht steht und spiegelt entsprechend das Vorkommen von Karbonat im Gestein wider. Somit kann angenommen werden, dass das Quellwasser, welches dieses Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht aufweist, den kalkhaltigen oberen Porengrundwasserleiter des Oberrheingrabens mit seinen quartären Kiesen und Sanden durchflossen hat.

#### Elektrische Leitfähigkeit

Die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten weisen die Quellwässer QH und SPB mit entsprechend 684 und 664  $\mu$ S/cm auf. Diese beiden Quellen liegen außerhalb des NSG auf französischer Seite und sind am weitesten vom Einflussbereich des Rheins entfernt. Dieses Gebiet wird intensiv mit Landwirtschaft betrieben, wodurch eingesetzte Dünger zu einer Erhöhung des Ionengehalts führen könnten. Somit wären die hohen Leitfähigkeiten durch die höhere Mineralisierung aufgrund von anthropogener Belastung erklärbar.

#### 6.2 Stabile Isotope

Abbildung 5.7 zeigt, dass fast alle Wasserproben über der GMWL liegen und somit nicht durch Verdunstung beeinflusst werden. Im Vergleich mit den gemessenen Isotopenverhältnissen von KÖNIGER (2003) liegen die untersuchten Quellwasserproben aus dem NSG zwischen den Isotopengehalten des leichteren Rhein- und des schwereren Grundwassers in der Aue Hartheim. Eine Wasserkomponente aus dem Kristallin bzw. anderer endmember kann nicht ausgeschlossen werden. So könnte die Gruppe der isotopisch leichteren Proben entweder, aufgrund des Höheneffekts, im Schwarzwald bzw. in den Vogesen neugebildet worden sein oder durch rezentes, ungemischtes Uferfiltrat des Rheins ihre leichtere Isotopensignatur bekommen haben. Ebenso lässt sich bei alleiniger Betrachtung der Isotopengehalte der schwereren Probengruppe keine eindeutige Aussage über die Herkunft dieser Quellwässer treffen. Diese Wässer könnten zum einen, wiederum auf Grund des Höheneffekts, im Oberrheingraben neugebildet worden sein oder zum anderen dem Uferfiltrat des Rheins bzw. der Aue, welches einer Mischung unterlag, zugeordnet werden. Im nächsten Abschnitt wird deshalb anhand der Hydrochemie eine weitere Eingrenzung der möglichen Herkunftsräume diskutiert.

#### 6.3 Hydrochemie

#### 6.3.1 Hauptionen

Die Auswertung der Hauptionen anhand des Piperdiagramms ergab, dass alle Proben einen ähnlichen Wassertyp, Ca-HCO<sub>3</sub>, aufweisen. Dies ließe auf relativ junge Wässer mit einer Herkunft aus dem kalkhaltigen oberen Porengrundwasserleiter des Oberrheingrabens mit seinen quartären Kiesen und Sanden schließen. Die hohen Chlorid-, Natrium- und Kaliumgehalte der Wasserproben im Vergleich zu dem endmember qpsw lässt eine Mischung mit rezentem Uferfiltrat des Rheins vermuten. Dieser Verdacht wird durch die geringe Konzentration der Quellwässer an Calcium und Magnesium im Vergleich zu den endmembern verstärkt, da diese gemessenen Konzentrationen sich ebenfalls aufgrund von Mischung mit rezentem Uferfiltrat erklären lassen können. Die Quellen SPB und QH liegen mit ihren Konzentrationen an Calcium und Magnesium im Bereich des endmembers qpsw. Dies könnte sich aufgrund ihrer größeren Distanz zum Einflussbereich des Rheins erklären lassen. Im Bereich dieser Quellwässer wird intensiv Landwirtschaft betrieben, was die signifikant höhere Konzentration an Nitrat und Phosphat durch Düngung vermuten lässt. Die geringe Konzentration von Nitrat der übrigen Quellwässer im Vergleich zu den endmembern lässt auf eine Denitrifikation innerhalb der Aue schließen.

#### 6.3.2 Spurenstoffe

Abbildung 5.5 zeigt im Fingerprint-Diagramm der Spurenstoffe signifikant erhöhte Konzentrationen an dem stabilen Spurenstoff Bor und Barium im Vergleich zu den endmembern auf. Besonders auffällig ist zudem die Anomalie, welche Bor gegenüber den endmembern aufweist. Für beide Spurenstoffe können die hohen Konzentrationen ein Indiz für anthropogene Belastung sein, da sie beide sowohl für industrielle Zwecke als auch in der Landwirtschaft in Pestiziden und Bor zusätzlich in Düngemitteln vorkommen.

#### 6.4 FCKWs

In der Untersuchung wurde mit den drei FCKWs, CFC-11, CFC-12 und CFC-113 die Neubildungsjahre der Wasserproben bestimmt. Somit wurden für jeden Probenahmepunkt drei verschiedene Neubildungsjahre ermittelt. Nach den Richtlinien von USGS (2008) können die Grundwasseralter wie folgt zugeordnet werden:

- Falls alle drei bestimmten Grundwasseralter übereinstimmen, sind die Ergebnisse am zuverlässigsten. Dies konnte in der Untersuchung für keine Wasserprobe festgestellt werden.
- Falls die Neubildungsjahre, bestimmt anhand von CFC-11 und CFC-12, übereinstimmen und das Neubildungsjahr, bestimmt anhand von CFC-113, ein jüngeres Alter indiziert, ist dies ein Hinweis auf Mischung verschiedener Wässer mit unterschiedlichen Alterskomponenten. Dies resultiert aufgrund des geringeren Anstiegs der atmosphärischen Konzentration von CFC-113 im Vergleich zu CFC-11 und CFC-12, was für die gemessenen Konzentrationen der Wasserproben in QG3 und SQ zutrifft. Es wird daher von einer Mischung verschiedener Wässer mit unterschiedlichen Alterskomponenten für diese beiden Quellen ausgegangen.
- Falls die Neubildungsjahre, bestimmt anhand von CFC-12 und CFC-113, übereinstimmen und das Neubildungsjahr, bestimmt anhand von CFC-11 ein höheres Alter indiziert, ist dies ein Hinweis auf eine Degradation von CFC-11. Dies trifft bis auf SPB für die gemessenen Konzentrationen aller Wasserproben zu und es kann in der Aue eine Degradation von CFC-11 angenommen werden.

Die Anwendung des PM und EM in Abbildung 5.8 zeigt, dass nicht alle Wasserproben mit einem der beiden Modelle übereinstimmen. Dies lässt sich zum einen auf die hohen Fehler und zum anderen darauf zurückführen, dass die Modelle starke Vereinfachungen der natürlichen Prozesse sind. Besonderes Augenmerk muss darauf gelegt werden, dass Wasserproben, die für eine FCKW-Komponente keine Konzentration aufweisen, immer mit einem Alter von 0 zur Datierung beitragen, obwohl sie viel älter sein können. Dies trifft für GL2 mit CFC-11 und CFC-113 zu, wo kein FCKW nachgewiesen werden konnte. So wäre es möglich, mit einer anderen Datierungsmethode, wie zum Beispiel mit der Radiokarbondatierung, sehr viel älteres Wasser zu bestimmen. Aus diesem Grund sollten die erhaltenen Alter stets als mittlere Verweilzeiten angesehen werden.

Zudem wurde excess air, welches ebenfalls zu signifikanten Fehlern bei der Altersbestimmung führen kann, nicht bei der Datierung berücksichtigt, da die dafür notwendigen Edelgase nicht analysiert wurden. WILSON UND MCNEILL (1997) berichten, dass die Menge an excess air im Grundwasser zwischen 0 und 50 cm<sup>3</sup>/l betragen können. Im Normalfall liegt sie jedoch unter 10 cm<sup>3</sup>/l. Berechnungen der IAEA (2006) zeigen, dass ein Vorhandensein von 30 cm<sup>3</sup>/l excess air in einer Grundwasserprobe, die bei 30 °C neugebildet wurde, zu einem maximalen Fehler von 11 Jahren bei der Datierung führen kann. Deshalb sollte die excess air Komponente bei der Dateninterpretation stets berücksichtigt werden.

Die Anwendung des EM mit CFC-12 und CFC-113 zeigt in Abbildung 5.8 nur für QG3 eine Übereinstimmung. Das Alter wird mit diesem Modell auf etwa 30 Jahre bestimmt und es kann eine Mischung von Wässern unterschiedlicher Alterskomponenten angenommen werden.

Die Anwendung des PM mit CFC-12 und CFC-113 zeigt in Abbildung 5.8 eine Übereinstimmung mit BL3 und FK. Die mit diesem Modell bestimmten Grundwasseralter belaufen sich für beide Wasserproben auf etwa 30 Jahre.

SQ, LG und SPB stimmen mit ihren Fehlern weder mit dem EM noch mit dem PM überein. Besonders SPB weist sehr stark erhöhte Konzentrationen an CFC-12 und CFC-11 auf, was auf eine Kontamination oder einen Fehler bei der Probenahme bzw. Analyse hinweisen könnte.

Die Anwendung von FCKWs zur Altersdatierung der Quellwässer ist mit bestimmten Unsicherheiten verbunden. Dennoch konnte gezeigt werden, dass alle beprobten Quellen, bis auf wahrscheinlich GL2, ungefähr dieselbe Altersstruktur aufweisen. Wie erwähnt, können mit der FCKW-Methode keine Komponenten bestimmt werden, die vor 1945 neugebildet wurden. Deshalb empfiehlt es sich, die Quellen im NSG Taubergießen, welche keine Konzentration einer der FCKW Komponenten aufweisen, ergänzend mit einer weiteren Methode auf alte Komponenten zu untersuchen.

#### 6.5 SF<sub>6</sub>

Bis auf SPB und GL2 liegen alle gemessenen Konzentrationen signifikant über der Inputfunktion der nördlichen Hemisphäre. Die beiden mit SF<sub>6</sub> datierten Quellwässer ergaben für SBP ein Alter von  $9 \pm 2$  Jahren und für GL2 ein Alter von  $7 \pm 3$  Jahren. Grundsätzlich sind die ermittelten Neubildungsjahre der Proben mittels SF<sub>6</sub> signifikant jünger als die mit den FCKWs ermittelten Alter.

Wie für die FCKWs wurde für SF<sub>6</sub> keine excess air Korrektur durchgeführt. Das schwerlösliche SF<sub>6</sub> ist zudem noch anfälliger für excess air als die FCKWs (GOODDY, DARLING et al., 2006). In einer Studie von BAUER ET AL. (2001) wurde gezeigt, dass ein Anteil von 30% der gemessenen SF<sub>6</sub> Konzentrationen in Grundwässern in Deutschland von excess air herrühren. Jedoch erklärt die excess air Komponente allein nicht die hohen Werte, welche im Untersuchungsgebiet gemessen wurden. Der nächste große Industrieschwerpunkt in Basel liegt etwa 110 km weiter südlich. Eine anthropogene Kontamination des Grundwassers kann somit nicht völlig ausgeschlossen werden. Es wird angenommen, dass die hohen Konzentrationen zusätzlich von natürlich vorkommenden SF<sub>6</sub> herrühren. Fluoridhaltige Granite und Karbonate können sehr hohe Konzentrationen an SF<sub>6</sub> beinhalten (BUSENBERG and PLUMMER, 1992; HARNISCH and EISENHAUER, 1998). Beide Gesteinsarten, vor allem die Karbonate, kommen im Untersuchungsgebiet und seiner näheren Umgebung vor. Zudem wurde auch eine erhöhte Fluoridkonzentration der Proben im Vergleich zu den endmembern quartäre Kiese und Sande und dem Kristallin festgestellt. Aus diesen Gründen ist eine Datierung der Quellwässer mit SF<sub>6</sub>, ohne eine lokal korrigierte Inputfunktion, für das Untersuchungsgebiet nicht angebracht. SF<sub>6</sub> könnte jedoch, unter Ausschluss anthropogener Belastung oder dessen bekanntem Anteil, als Tracer für mögliche endmember dienen.

## 7 Schlussfolgerung

Ziel dieser Arbeit war es, Informationen über den Grad der Gefährdung der Quellwässer und der damit verbundenen Gefährdung dieser einzigartigen Auelandschaft in Bezug auf Landnutzung- und Klimawandel zu erhalten. Es sollten folgende Fragen beantwortet werden:

- Handelt es sich um ein flaches oder tiefes Grundwasserfließsystem?
- Wo wurde das Grundwasser neugebildet?
- Wie alt sind die Quellwässer?

wurden Dabei sowohl physikochemische Parameter. Hauptionen, Spurenstoffe, Es Wasserisotope, **FCKWs** als auch  $SF_6$ analysiert. sollten anhand der <sup>18</sup>O Isotopenzusammensetzung von und Deuterium der Quellwässer mögliche Neubildungsgebiete identifiziert und mit deren chemischer Zusammensetzung eine weitere Eingrenzung erreicht werden. Mittels der Analyse auf FCKWs und SF<sub>6</sub> sollten die so gewonnen Erkenntnisse validiert und zugleich das Alter der verschiedenen Quellwässer bestimmt werden.

Die Analyse der Isotopenzusammensetzung ergab zwei Gruppen von Quellwässer mit einer schweren und einer leichten Isotopensignatur. Durch die Analyse der Hauptionen wurden die mittels der Isotopenzusammensetzung möglichen Neubildungsgebiete weiter präzisiert. Es konnten auf französischer Seite zwei Quellwässer mit signifikant höheren Konzentrationen an Sulfat und Nitrat identifiziert werden, was auf landwirtschaftliche Einflüsse hindeutet. Die höheren Konzentrationen von Magnesium und Calcium dieser beiden, vom Einflussbereich des Rheins entferntesten Quellen, deutet darauf hin, dass sie nicht vom Uferfiltrat des Rheins gespeist werden. Die Untersuchung der Spurenstoffe ergab, vor allem für Bor, Anzeichen von erhöhter anthropogener Belastung aller Quellwässer.

Mit der Altersdatierung anhand der FCKWs, konnten die Neubildungsjahre einiger der untersuchten Quellwässer bestimmt und mit der Auswertung des EM und PM Fließwege unterschieden werden. Für manche Proben war es jedoch aufgrund von erhöhten FCKW Konzentrationen nicht möglich, die Neubildungsjahre zu bestimmen. Ebenso ließen stark erhöhte  $SF_6$  Konzentrationen, welche auf anthropogene und geogene Einflüsse zurückzuführen sind, keine Schlüsse über das Alter der Quellwässer mittels der  $SF_6$  Datierung zu. Eine Altersdatierung mithilfe von  $SF_6$  sollte aus diesem Grund im Untersuchungsgebiet ohne eine lokale, korrigierte Inputfunktion nicht angewendet werden.

Die Zusammenführung der Ergebnisse lässt folgende Schlüsse zu:

- Die Neubildungsgebiete der Quellwässer im NSG Taubergießen liegen in der Oberrheinebene.
- Es handelt sich um ein flaches Grundwasserfließsystem in den quartären Kiesen und Sanden des Porengrundwasserleiters im Oberrheingraben.
- Es kommt zu einer Zumischung von Uferfiltrat des Rheins in der Aue.
- Das Alter der Quellwässer liegt, bis auf einen Ausreißer, bei maximal 30 Jahren.

Eine Probe zeigte die Möglichkeit eines wesentlich höheren Alters und somit die Wahrscheinlichkeit eines tieferen oder regionalen Grundwasserfließsystems mit längeren Verweilzeiten. Da es sich jedoch um einen einzelnen Ausreißer handelt, bleibt im Rahmen dieser Studie die Schlussfolgerung bestehen, dass es sich um ein flaches Grundwasserfließsystem mit kurzen Verweilzeiten handelt.

verdeutlichen, dass die Die Ergebnisse Quellwässer, aufgrund des flachen Grundwasserfließsystems und vor allem aufgrund der lokalen, schnell reagierenden Komponente des Uferfiltrats aus dem Rhein, nicht resilient sind gegenüber kurz- und mittelfristigen Veränderungen der Landnutzung, des Klimawandels und des hydrologischen Regimes des Oberrheins. Der Wasserhaushalt beeinflusst die gesamte Biosphäre, wodurch ein hohes Risiko bei Veränderungen dieser Faktoren besteht. Dies würde sich besonders dramatisch bei Unfällen und Naturkatastrophen äußern, wenn Giftstoffe freigesetzt würden und über die Quellen in kürzester Zeit das gesamte, über die Region hinaus einzigartige, Ökosystem kontaminieren.

Aufgrund dieser Arbeit wird die Ausarbeitung eines erweiterten Schutzkonzepts unter Einbeziehung der Naturschutzbehörden und Gemeinden beider Rheinanliegerstaaten dringend empfohlen. Die ermittelten Ergebnisse dieser Arbeit könnten dabei eine Hilfe sein und die Grundlage bilden für ergänzende Studien über das Naturschutzgebiet Taubergießen.

## Literaturverzeichnis

- AD-HOC-AG (1997): *Hydrogeologische Kartieranleitung*. Geol. Jb. G2: 3-157, 15 Abb., 6 Tab., 10 Anl.; Hannover.
- ADOLPH, G. (2009): Kombination von Isotopenmethoden und Grundwassermodellen in der Altlastenbearbeitung. Freiburger Schriften zur Hydrologie. Band 28. Institut für Hydrologie der Universität Freiburg i. Br.
- AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., BEYERLE, U. and KIPFER, R. (1999): Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. Water Resources Research 35(9), 2779-2792.
- AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., BEYERLE, U. and KIPFER, R. (2000): Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. Nature 405(6790), 1040-1044.
- BAUER, S., FULDA, C. and SCHÄFER, W. (2001): A multi-tracer study in a shallow aquifer using age dating tracers 3H, 85Kr, CFC-113 and SF6—indication for retarded transport of CFC-113. Journal of Hydrology 248(1-4), 14-34.
- BÜCKING, W. (1987): Naturwaldreservate der badischen Rheinaue. Zustandserfassung und künftige Entwicklung. In MAYER, H. (Hrsg.) 1987: 2. Österreichisches Urwaldsymposium Ort-Gmunden. IUFRO-Gruppe Urwald. Institut für Waldbau, Universität für Bodenkultur Wien. 115-138.
- BUSENBERG, E. and PLUMMER, L. N. (1992): Use of Chlorofluorocarbons (CCl3F and CCl2F2) as Hydrologic Tracers and Age-Dating Tools: The Alluvium and Terrace System of Central Oklahoma. Water Resour. Res. 28(9), 2257-2283.
- BUSENBERG, E. and PLUMMER, L. N. (2000): Dating Young Groundwater with Sulfur Hexafluoride: Natural and Anthropogenic Sources of Sulfur Hexafluoride. Water Resour. Res. 36(10), 3011-3030.
- CARBIENER, R. and DILLMANN, E. (1992): Cas Type de Rhinau-Daubensand: l'évolution du paysage rhénan edans la région de Rhinau, au coeur du secteur des Giessen, des Muhlbach et Brunnenwasser. In Gallusser, W. A. and Schenker, A. (Hrsg.): Die Auen am Oberrhein. Ausmaß und Perspektiven des Landschaftswandels am südlichen und mittleren Oberrhein seit 1800. Eine umweltdidaktische Aufarbeitung. Basel, S. 113-136.
- CDIAC (2008): Carbon Dioxide Information Analysis Center. http://cdiac.ornl.gov/oceans/new\_atmCFC.html. 19.01.2010.
- CLARK, I. and FRITZ, P. (1997): *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publisher, Boca Raton, New York

- COOK, P. G., SOLOMON, D. K., PLUMMER, L. N., BUSENBERG, E. and SCHIFF, S. L. (1995): *Chlorofluorocarbons as Tracers of Groundwater Transport Shallow, Silty Sand Aquifer.* Water Resour. Res. 31(3), 425-434.
- CRAIG, H. (1961): Isotopic variations in meteoric waters. Science 133(3465), 1702-1703.
- CRISS, R. (1999): Principles of stable isotope distribution. Oxford University Press, USA,
- DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. Tellus 16(4), 436-468.
- DVWK (1994): Auswertung und Bewertung von Grundwasseruntersuchungen. DVWK-Materialien 1/94, 70 S., Bonn.
- DVWK (1998): Hydrochemische Stoffsysteme, Teil II. Schriften, 117: 415 S., 84 Abb., 128 Tab.; Bonn.
- EL GAMAL, H. (2005): Environmental tracers in groundwater as tools to study hydrological questions in arid regions. Doktorarbeit an der Ruperto-Carola Universität Heidelberg.
- GOODDY, D., DARLING, W., ABESSER, C. and LAPWORTH, D. (2006): Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride (SF6) to characterise groundwater movement and residence time in a lowland Chalk catchment. Journal of Hydrology 330(1-2), 44-52.
- GOODDY, D. C., DARLING, W. G., ABESSER, C. and LAPWORTH, D. J. (2006): Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride (SF6) to characterise groundwater movement and residence time in a lowland Chalk catchment. Journal of Hydrology 330(1-2), 40-52.
- GROSCHOPF, R., KESSLER, G., LEIBER, J., MAUS, H., OHMERT, W., SCHREINER, A. and WIMMENAUER, W. (1996): Geologische Karte von Baden-Württemberg 1:50000. Erläuterungen zum Blatt Freiburg i. Br. und Umgebung. 3., ergänzte Auflage. Geologisches Landesamt Baden-Württemberg. Freiburg i. Br.
- HAERING, M. (2006): The impact of Groundwater Recharge on Dissolved Gaseous Components. Diplomarbeit an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau.
- HAPPELL, J. D., OPSAHL, S., TOPA, Z. and CHANTON, J. P. (2006): Apparent CFC and <sup>3</sup>H/<sup>3</sup>He age differences in water from Floridian Aquifer springs. Journal of Hydrology 319, 410 426.
- HARNISCH, J. and EISENHAUER, A. (1998): *Natural CF4 and SF6 on Earth*. Geophysical Research Letters 25(13), 2401-2404.
- HEATON, T. H. E. and VOGEL, J. C. (1981): "Excess air" in groundwater. Journal of Hydrology 50, 201-216.
- HLFU (1998): Grundwasserbeschaffenheit in Hessen, Auswertung von Grund- und Rohwasseranalysen bis 1997. Hrsg.: Hessische Landesanstalt für Umwelt, Umweltplanung, Arbeits- und Umweltschutz, Heft 250, Wiesbaden.
- HOLOCHER, J., PEETERS, F., AESCHBACH-HERTIG, W., KINZELBACH, W. and KIPFER, R. (2003): Kinetic model of gas bubble dissolution in groundwater and its implications for the dissolved gas composition. Environ. Sci. Technol 37(7), 1337-1343.
- HÖLTING, B. and COLDEWEY, W. G. (2005): *Hydrogeologie: Einführung in die Allgemeine* und Angewandte Hydrogeologie. 6. Aufl., 326 S.; Elsevier Verlag, München.

- HÜGIN, G. and HENRICHFREISE, A. (1992): Vegetation und Wasserhaushalt des rheinnahen Waldes. Naturschutzbewertung der badischen Oberrheinaue. Schriftenreihe für Vegetationskunde 24; 48 S. Bonn-Bad Godesberg.
- HÜTTNER, R. (1991): Bau und Entwicklung des Oberrheingrabens Ein Überblick mit historischer Rückschau. Geol. Jb., E 48: 17-42; Hannover.
- IAEA (2006): Use of chlorofluorocarbons in hydrology: A guidebook. International Atomic Energy Agency, 277 p.
- ILLIES, J. H. (1974): *Taphrogenesis and plate tectonics*. In: Approaches to Taphrogenesis, IUGC Rep., 8: 433-460; Stuttgart.
- KÖLLE, W. (2001): Wasseranalysen richtig beurteilt. Wiley-VCH Verlag, 357 S.
- KÖNIGER, P. (2003): Tracerhydrologische Ansätze zur Bestimmung der Grundwasserneubildung. Freiburger Schriften zur Hydrologie. Band 16. Institut für Hydrologie der Universität Freiburg i. Br.
- KRAUSE, W. (1974 a): Die Wasservegetation im Taubergießengebiet vor Inbetriebnahme des Rheinseitenkanals mit Ausblicken auf die zukünftige Entwicklung. In LNL: Das Taubergießengebiet, eine Rheinauenlandschaft. Die Natur- und Landschaftsschutzgebiete Baden-Württembergs 7, 306-324.
- KRAUSE, W. (1974 b): Das Taubergießengebiet. Beispiel jüngster Standortgeschichte in der Oberrheinaue. In LNL: Das Taubergießengebiet, eine Rheinauenlandschaft. Die Natur- und Landschaftsschutzgebiete Baden-Württembergs 7, 147-142.
- KUNKEL, R., VOIGT, H., WENDLAND, F., HANNAPPEL, S., JÜLICH, F. and ZENTRALBIBLIOTHEK, V. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. Report Nr.: Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Umwelt/Environment 47.
- LAUTERWASSER, E. and HAUCK, J. (1987): Wald, Forstwirtschaft und Naturschutz im Taubergießengebiet. Gutachten zur künftigen Waldbehandlung. Schriftenreihe LFV 64; 158 S.
- LFU (1994): Grundwasserüberwachungsprogramm, Geogen geprägte Hintergrundbeschaffenheit. Hrsg.: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- LFU (2001): Atlas des Grundwasserzustandes in Baden-Württemberg. Grundwasserschutz, 19: 124 S., Karlsruhe.
- LFW (2001): *Grundwasserbericht 2000*. Hrsg.: Landesamt für Wasserwirtschaft Rheinland-Pfalz, Mainz.
- LOHMEYER, W. and TRAUTMANN, W. (1974): Zur Kenntnis der Waldgesellschaften des Schutzgebietes "Taubergießen". Erläuterungen zur Vegetationskarte. In: Das Taubergießengebiet, eine Rheinauenlandschaft. Die Natur- und Landschaftsschutzgebiete Baden-Württembergs 7: 422-437.
- LUBW (2006 a): Modellierung der Grundwasserbelastung durch Nitrat im Oberrheingraben. - Prognosen zur Entwicklung der Nitratbelastung. Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg [Hrsg.], 152 S.; Karlsruhe.

- MALOSZEWSKI, P. and ZUBER, A. (1996): *Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data*. Manual on mathematical models in isotope hydrogeology Bd. IAEA-TECDOC-910. Vienna, Austria: IAEA, 9–58.
- MARX, V. (2009): Impacts of upstream uses on the alluvial aquifer of the Swakop River, Namibia. Diplomarbeit an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau.
- MATTHESS, G. (1994): *Die Beschaffenheit des Grundwassers*. Lehrbuch der Hydrogeologie (3. Auflage), Bd. 2: 499 S.; Berlin, Stuttgart.
- MAZOR, E. (2004): Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology. Marcel Dekker Publ., New York, S. 451.
- MAZOR, E. (2004): Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology. Marcel Dekker Publ., New York, S. 451
- MIEHLICH, G. (2000): Eigenschaften, Genese und Funktion von Böden in Auen Mitteleuropas. In: Friese, K., Witter, B., Miehlich G. & Rode, M. H. (Hrsg.): Stoffhaushalt von Auenökosystemen. Berlin: Springer Verlag, 3-18.
- MOCHALSKI, P. (2002): Chromatographic Measurements of Permanent Gases in Water. IFJ Report 1906/Ch.
- OSTER, H., SONNTAG, C. and MÜNNICH, K. (1996): Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. Water Resources Research 32(10), 2989-3001.
- OSTERMANN, R. (2004): Vegetationsdynamik in Bannwädern des Taubergießengebietes. Überflutungsaue der Staubereiche des Oberrheins. Waldschutzgebiete Baden-Württemberg, Band 4, Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg, Abteilung Waldökologie; 80 S.
- PFLUG, R. (1982): Bau und Entwicklung des Oberrheingrabens. 145 S.; Darmstadt (WGB).
- PIK (2009): *Klimadaten und Szenarien für Schutzgebiete*. Potsdam-Institut für Klimaforschung. <u>http://www.pik-potsdam.de/~wrobel/sg-klima-</u>3/landk/walter/ref/walter\_1920\_ref.png 09.01.2010.
- PIPER, A. M. (1944): A graphic procedure in the geochemical interpretation of water analysis. Tran. Am. Geophys. Union 25, 914-928. Washington D.C.
- PISOKE, T. (2000): Die Waldstruktur im Bannwald Taubergießen. Eine Luftbildauswertung im strukturreichen Auenwald. Berichte Freiburger Forstliche Forschung, Heft 22, Forstliche Versuchs- und Forschungsanstalt Baden-Württemberg, 96 S.
- PLUM, H., DIETZE, G., ARMBRUSTER, V. and WIRSING, G. (2009): Natürliche geogene Grundwasserbeschaffenheit in den hydrogeochemischen Einheiten von Baden Württemberg. LGRB-Informationen 23. Regierungspräsidium Freiburg - Abteilung 9 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB), Poppen & Ortmann, Druckerei und Verlag KG, Freiburg i. Br.
- PLUM, H., ONDREKA, J. and ARMBRUSTER, V. (2008): *Hydrogeologische Einheiten in Baden-Würrtemberg*. LGRB-Informationen 20. Regierungspräsidium Freiburg Abteilung 9 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB), e. kurz + co GmbH, Stuttgart.
- PRESTEL, R. and SCHLOZ, W. (2008): *Der Urangehalt der Nürtinger Heinrichsquelle* Jh. Ges. Naturdke. Württemberg, 164. Jg., 118-130, 3. Abb., 2 Tab.; Stuttgart.

- REHFUESS, K. E. (1990): Waldböden. Eigenschaften, Nutzung und Entwicklung. Parey, Hamburg, 294 S.
- RUPF, I. and NITSCH, E. (2008): Das Geologische Landesmodell von Baden-Würrtemberg: Datengrundlagen, technische Umsetzung und erste geologische Ergebnisse. LGRB-Informationen 21. Regierungspräsidium Freiburg - Abteilung 9 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB), Poppen & Ortmann, Freiburg i. Br.
- SCHOELLER, H. (1962): Les eaux souterraines. 642 S.; Paris (Masson).
- SCHUMACHER, M. E. (2002): Upper Rhein Graben: Role of preexisting structures during rift evolution. Tectonics, 21, doi: 10.1029/2001TC900022.
- STUTE, M. and SCHLOSSER, P. (2000): Atmospheric noble gases. Environmental tracers in subsurface hydrology, 349–377.
- TRÉMOLIÈRES, M., SÁNCHEZ-PÉREZ, J. M., SCHNITZLER, A. and SCHMITT, D. (1998): Impact of river management history on the community structure, species composition and nutrient status in the Rhine alluvial hardwood forest. Plant Ecology 135(1), 59-78.
- TRUDELL, M. R., GILLHAM, R. W. and CHERRY, J. A. (1986): An in sity study of the occurence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer. Journal of Hydrologym, 83, 251-268.
- USGS (2008): <u>http://water.usgs.gov/lab/chlorofluorocarbons/</u> (20.01.2010).
- USGS (2009): <u>http://water.usgs.gov/lab/software/air\_curve/</u> 16.12.2009.
- VERES, L. (1980a): Erläuterungen zu den Standortskarten der Rheinauewaldungen der Forstbezirke Ettenheim. Lahr, Kehl. FVA, 124 S.
- VOIGT, H.-J. (1990): Hydrogeochemie. Eine Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers. 310 S., Springer, Berlin.
- VULAVA, V. M., PERRY, E. B., ROMANEK, C. S. and SEAMAN, J. C. (2002): Dissolved Gases as Partitioning Tracers for Determination of Hydrogeological Parameters. Environmental Science & Technology 36, 254-262.
- WACHTLER, A. (2006): Groundwater Recharge from the Alluvium of an Ephemeral Stream, the Buffelsriver, South Africa. Diplomarbeit an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau.
- WALTER, H. (1955): Die Klimadiagramme als Mittel zur Beurteilung der Klimaverhältnisse für ökologische, vegetationskundliche und landwirtschaftliche Zwecke. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft 68, 331–344.
- WESTERMANN, K. and SCHARFF, G. (1988): Auen-Renaturierung und Hochwasserrückhaltung am südlichen Oberrhein. Sonderdruck aus Naturschutzforum Bd. 1/2. Deutscher Bund für Vogelschutz, Deutscher Naturschutzbund, Landesverband Baden-Württemberg e.V., 158 S., Stuttgart.
- WILSON, G. and MCNEILL, G. (1997): Noble gas recharge temperatures and the excess air component. Applied Geochemistry 12(6), 747-762.
- WIMMENAUER, W. (2003): Blatt Kaiserstuhl Geologische Karte von Baden-Württemberg 1 : 25000 mit Erläuterungen. 5., völl. neu bearb. Aufl., LGRB Baden-Württemberg: IX + 280 S., 26 Abb., 14 Tab., 8 Taf., 4 Beil.; Freiburg i. Br.

- WIRSING, G. and LUZ, A. (2007): Hydrogeologischer Bau und Aquifereigenschaften der Lockergesteine im Oberrheingraben (Baden-Württemberg). LGRB-Informationen 19. Regierungspräsidium Freiburg - Abteilung 9 Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB), Reprodienst GmbH, Freiburg i. Br.
- ZIEGLER, P. A. (1992): European Cenozoic rift system. Tectonophysics, 208: 91-111. Amsterdam.
- ZIEGLER, P. A. and DÈZES, P. (2005): *Evolution of the lithosphere in the area of the Rhine Rift System.* Geologische Rundschau 94, 594-614. Berlin.

# Anhang

### A.1 FCKW-Berechnungen

**Tabelle A. 1**Koeffizienten zur Bestimmung von k<sub>Hi</sub> (IAEA, 2006)

CFC	$a_1$	$a_2$	<i>a</i> <sub>3</sub>	$b_1$	$b_2$	$b_{\mathfrak{I}}$
$\overline{K_H \text{ in mol}}$	kg <sup>-1</sup> ·(1013.25 ł	nPa) <sup>-1</sup>				
CFC-11	-136.2685	206.1150	57.2805	-0.148598	0.095114	-0.0163396
CFC-12	-124.4395	185.4299	51.6383	-0.149779	0.094668	-0.0160043
CFC-113	-136.129	206.475	55.8957	-0.02754	0.006033	_
$\overline{K_H \text{ in mol}}$	L <sup>-1</sup> ·(1013.25 h)	Pa)-1				
CFC-11	-134.1536	203.2156	56.2320	-0.144449	0.092952	-0.0159977
CFC-12	-122.3246	182.5306	50.5898	-0.145633	0.092509	-0.0156627
CFC-113	-134.243	203.898	54.9583	-0.02632	0.005874	_

### A.2 Hauptionen

Ort -	Cl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>SO</b> <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO₃ <sup>-</sup>	Na⁺	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
LG	21,04	1,75	27,45	225	20,24	3,91	7,98	65,77
BL 1	27,24	0,88	21,25	221	18,91	2,87	7,26	59,95
BL 2	24,61	1,08	22,56	186	20,22	3,06	6,97	55,59
BL 3	30,55	1,31	22,90	193	26,75	3,46	7,06	56,31
BL 4	35,77	1,08	21,82	204	30,42	4,03	7,46	58,82
BL 5	38,12	0,44	24,96	214	34,37	3,10	7,35	57,88
BL 6	35,81	0,55	24,73	223	31,19	3,64	7,50	61,40
SS 1	25,92	5,76	29,30	175	18,26	2,97	8,06	53,94
SS 2	25,36	5,84	28,91	168	17,96	2,82	8,07	54,28
SS 4	23,50	0,35	21,97		21,39	4,68	8,63	71,49
SS 5	24,83	3,68	27,08		18,65	2,94	8,10	58,39
SS 6	23,12	1,25	24,95		19,62	3,22	7,91	60,67
QG 2	27,11	0,43	21,02	256	26,49	3,56	8,13	69,26
QG 3	23,61	4,38	28,97	196	16,59	3,16	7,57	62,85
QG 4	28,55	5,31	30,35	188	20,92	3,26	8,31	57,52
FK	25,17	0,52	24,94	236	19,04	3,09	7,97	65,39
GL 1	26,53	1,76	22,93	220	20,98	3,33	7,85	61,58
GL 2	27,52	1,40	22,85	234	22,55	3,29	8,04	62,67
GL 3	25,19	4,56	24,58	213	19,31	3,44	7,95	65,98
GL 4	27,23	0,55	24,72	239	22,56	4,08	8,51	70,10
GL 5	26,96	0,42	22,22	254	20,50	3,75	8,34	71,46
SQ	15,42	2,95	25,70	222	12,70	2,10	7,81	67,20
SKK	21,53	4,28	26,79	215	18,33	2,78	7,90	63,58
TS	34,07	3,87	28,09	239	34,41	3,15	7,89	65,42
QH	44,33	20,00	42,23		17,76	4,09	13,19	106,47
SPB	35,97	27,89	40,47	293	16,90	2,35	14,53	104,37

 Tabelle A. 2
 Gemittelte Konzentrationen der Hauptionen

### A.2 Anorganische Spurenstoffe

Ort	Sr	Ва	В	Li	U	Rb	As
	[µg/l]						
LG	488	69	33	5,487	0,795	1,027	1,263
BL 1	531	211	46	6,037	0,112	0,810	0,757
BL 2	493	107	44	5,809	0,571	1,009	1,575
BL 3	566	180	56	5,696	0,615	1,087	0,396
BL 4	715	207	60	5,771	0,406	0,632	0,412
BL 5	641	190	60	5,620	0,144	0,919	0,175
BL 6	579	161	50	5,012	1,049	0,621	0,308
SS 1	484	62	33	6,817	0,984	2,297	1,098
QG 3	400	56	27	6,444	0,669	1,442	1,327
QG 4	509	70	35	6,045	0,982	1,788	0,933
FK	509	104	41	6,464	0,157	0,632	0,117
GL 1	532	105	41	5,505	0,687	0,453	0,494
GL 2	581	130	51	5,762	0,429	0,507	0,416
GL 3	461	79	34	5,047	0,726	0,427	0,342
GL 4	549	121	47	5,544	0,629	0,469	0,389
GL 5	589	128	51	6,197	0,105	0,480	0,509
SKK	464	103	30	4,758	0,854	0,437	0,362
TS	566	106	50	3,909	1,091	0,477	0,352
Ort	Ni	Se	v	Cr	Pb	Cs	
011	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	
LG	0,853	0,249	0,261	0,104	0,142	0,009	
BL 1	1,174	0,724	0,088	0,161	0,226	0,005	
BL 2	1,216	0,058	0,181	0,183	0,354	0,005	
BL 3	0,772	0,155	0,106	0,100	0,352	0,002	
BL 4	0,787	0,846	0,137	0,124	0,121	0,002	
BL 5	0,814	0,932	0,103	0,094	0,080	0,002	
BL 6	0,675	0,154	0,172	0,085	0,172	0,003	
SS 1	0,860	0,605	0,604	0,218	0,149	0,040	
QG 3	0,348	0,380	0,403	0,196	0,113	0,004	
QG 4	0,724	0,492	0,435	0,279	0,233	0,025	
FK	0,811	0,226	0,072	0,136	0,180	0,005	
GL 1	0,541	0,200	0,164	0,067	0,192	0,002	
GL 2	0,632	0,204	0,140	0,088	0,088	0,003	
GL 3	0,435	0,186	0,222	0,060	0,106	0,002	
GL 4	0,571	0,291	0,175	0,080	0,098	0,002	
GL 5	0,547	2,257	0,134	0,093	0,107	0,002	
SKK	0,331	0,268	0,236	0,100	0,057	0,003	
TS	0,631	0,285	0,201	0,194	0,173	0,004	

 Tabelle A. 3
 Konzentrationen der anorganischen Spurenstoffe

# Bilder aus Taubergießen



Grünes Loch 2 und 4



Schwarzer Stock



Einfahrt Grünes Loch



Quellgraben

## Danksagung

An erster Stelle möchte ich Prof. Dr. M. Weiler, Prof. Dr. R. Watzel und Dr. Ch. Külls für die Vergabe des Diplomarbeitsthemas und die Betreuung danken. Insbesondere möchte ich Dr. Ch. Külls für seine engagierte Betreuung und stete Diskussionsbereitschaft danken. Seine Begeisterung für die Hydrologie und seine Motivation in schwierigen Stunden haben mich stets mitgerissen.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank dem Ranger des NSG Taubergießen, Michael Georgi und seinen (meinen) Praktikanten Daniel und Tarek. Durch ihre tatkräftige Unterstützung zu Wasser und auf Land war diese Arbeit während der Feldkampagne eine für mich unvergessliche Zeit. Mein Dank gilt außerdem dem französischen Réserve naturelle, welches mir das Kanu während der Feldarbeit zur Verfügung stellte.

Vom Institut für Hydrologie möchte ich Barbara Herbstritt für die Einweisung und Betreuung bei der Isotopenanalyse und Barbara Dietze und Stefan Kryszon vom LGRB für die chemische Analyse der Proben danken.

Dem Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau danke ich ausführlich für die Finanzierung der Analyse der FCKWs und SF<sub>6</sub>.

Ein herzlicher Dank geht an meine Korrekturleser und an meine Familie für die kameradschaftliche und finanzielle Unterstützung ohne die mein Studium nicht möglich gewesen wäre.

# Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig angefertigt habe. Es wurden nur die in der Arbeit ausdrücklich benannten Quellen und Hilfsmittel benutzt.

Ort, Datum

Unterschrift