

**Gadolinium als Umwelttracer anthropogenen Einflusses auf
Grundwasser: Oberflächengewässer-Grundwasser-Interaktion**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Herrn Uwe Boester, M.Sc. RWTH

aus Saarburg

Berichter: Herr Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Thomas R. Rüde

Herr Apl.-Prof. Dr. rer. nat. Jan-Claudius Schwarzbauer

Tag der mündlichen Prüfung: 28.01.2022

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar.

Danksagung

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Thomas R. Rüde danken. Ohne seine Kontakte, die Finanzierung unserer Forschung durch das Institut, die Betreuung der Arbeit sowie unsere fachlichen Diskussionen wäre diese Dissertation nicht möglich gewesen. Danke für die stets offene und umfangreichen Gespräche zum Thema und die große Unterstützung bei Präsentation und Veröffentlichung der Forschungsergebnisse.

Darüber hinaus möchte ich Prof. Dr. Jan Schwarzbauer für seine Bereitschaft Zweitkorrektor zu sein und für viele gute Anmerkungen zur fachlichen Vorgehensweise der Arbeit danken.

Ebenso danke ich Thomas Walter vom Landesamt für Umwelt des Saarlandes in Saarbrücken für die fachliche Diskussion zur Bestimmung von natürlichen Hintergrundwerten für verschiedene Element- und Stoffgruppen sowie die Erklärung und Bereitstellung der Excel-Programmierung „Probnet“. Dies ermöglichte es die Messergebnisse in einen größeren Zusammenhang zu stellen.

Bei Frau Dr. Seeling und Herrn Dr. Nischiwz vom Forschungszentrum Jülich (FZJ) möchte ich mich für die Beratung und Umsetzung bezüglich der REE-Analysen am FZJ danken. Durch ihre Expertise war es möglich, ein vereinfachtes Messverfahren zu nutzen. Dank gebührt ebenfalls Herrn Dr. Dahme für die Messung der anthropogenen Spurenstoffe durch SGS Fresenius in einer Kombination außerhalb der normalen Angebotspalette.

Ich danke der Verwaltungsgemeinschaft Mellrichstadt, insbesondere Herrn Bürgermeister Streit für die vorbehaltlose Unterstützung der Arbeit. Herr Mock und sein Team betreuten die Messeinrichtungen vor Ort in meiner Abwesenheit und halfen mir durch ihre Ortskenntnis sowie bei der Messstellensuche. Ebenso danke ich den Herren Schoemig, Dr. Ould Baba und Mengen vom Wasserwirtschaftsamt Bad Kissingen für die fachliche Diskussion und ihre sachliche Kritik.

Danksagung

Am Untersuchungsstandort Brombachsee gilt mein Danke Frau Pfitzinger-Schiele vom Wasserwirtschaftsamt Ansbach sowie der Reckenberggruppe in Person von Herrn Zapf, Herrn Freitag und Herrn Lautner, für die Möglichkeit der Wasserprobenahme am Brombachsee. Insbesondere möchte ich auch Herrn Riedel für die Gespräche zur Auswahl der Probenahmepunkte sowie die logistische Unterstützung während der Probenahme vor Ort danken. Dieser Dank gilt auch Herrn Röthenbach, der mich als Nachfolger von Herrn Riedel ebenfalls unterstützte.

Außerdem möchte ich Luc Berens von der SES in Luxemburg für die Zusammenarbeit und die mögliche Probenahme an der Eisch danken.

Großer Dank gilt dem ganzen Team des Lehr- und Forschungsgebiets Hydrogeologie an der RWTH Aachen. Meine Kollegen waren immer für alle Fragen offen, bereicherten die Promotionszeit durch fachliche sowie weniger fachliche Gespräche und halfen mir bei verschiedensten Problemen organisatorischer Art. Besonders erwähnen möchte ich Frau Hömig, die die Vielzahl an Proben durch ihren IC schleuste. Den studentischen Hilfskräften Lisa Müller und Jonas Dickmann danke ich für die Unterstützung bei der Geländearbeit. Darüber hinaus gilt mein Dank Agnes Schubert, Leonie Soltek und Katharina Schlüter, die mir als studentische Hilfskräfte am Institut einige Arbeiten im Bereich der Abbildungserstellung und Datenverwaltung abnahmen.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau und meiner ganzen Familie bedanken. Ihr wart die ganze Zeit über an meiner Seite und habt mir über schwere und leichte Phasen der Promotion hinweggeholfen sowie mich immer wieder unterstützt. Euch ist diese Arbeit gewidmet. Ich liebe Euch, vielen Dank.

Danksagung

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	VI
Abbildungsverzeichnis.....	XI
Tabellenverzeichnis.....	XVII
1 Motivation und Einleitung.....	1
1.1 Seltene Erden.....	10
1.1.1 Wissenschaftliche Verwendung der REE.....	15
1.1.2 Anthropogene Quellen für Gadolinium in Gewässern: MRT-Kontrastmittel... 17	
1.2 Anthropogene Gd-Anomalie in hydrogeologischen Systemen.....	23
1.2.1 Anthropogene Spurenstoffe als Umwelttracer.....	26
1.2.2 Gd-Anomalien verschiedener Gewässertypen	28
1.2.3 Oberflächengewässer-Grundwasser-Interaktion.....	31
2 Beschreibung der Untersuchungsgebiete	33
2.1 Geographie und Raumnutzung der Untersuchungsgebiete	35
2.2 Klimatische Voraussetzung der Untersuchungsgebiete	40
2.3 Geologie und Hydrogeologie der Untersuchungsgebiete.....	42
2.3.1 Geologie und Hydrogeologie im Untersuchungsgebiet Mittelstreu.....	42
2.3.2 Geologie und Hydrogeologie im Untersuchungsgebiet Eisch.....	47

Inhaltsverzeichnis

2.3.3	Geologie und Hydrogeologie im Untersuchungsgebiet Brombachsee	50
3	Probenahme und Probenanalytik: Datengrundlage.....	55
3.1	Probenahme Untersuchungsgebiet Mittelstreu	58
3.2	Probenahme Untersuchungsgebiet Eisch	62
3.3	Probenahme am Untersuchungsstandort Brombachsee.....	63
3.4	Spezielle Analytik: REE, XRD und Spurenstoffe	66
3.4.1	REE-Analytik.....	66
3.4.2	Vergleich der REE-Analytik zwischen dem FZJ und dem LfU Bayern.....	72
3.4.3	Gesteinsanalytik.....	73
3.4.4	Messung anthropogener Spurenstoffe	74
4	Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds	76
4.1	Methoden zur Bestimmung natürlicher Hintergrundkonzentrationen	79
4.2	Die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration.....	80
4.2.1	Rückblick auf die bisher verwendete Methode.....	80
4.2.2	Integrierende Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds	84
4.2.3	Konzentrationsverteilungen auswerten: „Probnet“	87
4.2.4	Natürlicher Gd-Hintergrund in den Untersuchungsgebiete	89
5	Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse	96
5.1	Vor-Ort-Parameter	96
5.1.1	Mittelstreu	97

Inhaltsverzeichnis

5.1.2	Brombachsee	101
5.2	Ergebnisse der Hauptionenanalysen	105
5.2.1	Mittelstreu	105
5.2.2	Brombachsee	107
5.3	Nutzung der Gd-Anomalien als Umwelttracer	109
5.3.1	Mittelstreu	110
5.3.2	Gd-Analyseergebnisse Untersuchungsgebiet Eisch	128
5.3.3	Gd-Analyseergebnisse Untersuchungsgebiet Brombachsee	131
5.4	Organische anthropogene Spurenstoffe	147
5.4.1	Organische, anthropogene Spurenstoffe an der Mittelstreu	147
5.4.2	Organische, anthropogene Spurenstoffe am Brombachsee	150
6	Gadolinium als Umwelttracer	154
6.1	Nutzbarkeit von Gd als Umwelttracer	154
6.2	Gd-Anreicherung in der Hydrosphäre?	162
6.3	Gd als Umwelttracer nutzen	164
7	Zusammenfassung	167
8	Literaturverzeichnis	172
9	Anhang	202
9.1	Vergleichsmessung zwischen Sektorfeld-ICP-MS und ICP-MS	202
9.2	Hauptionenkonzentrationen Brombachsee	203

Inhaltsverzeichnis

9.3	Hauptionenkonzentrationen Mittelstreu	204
9.4	Gd-Hintergrundberechnungen Probnat	205
9.4.1	Mittelstreu: Fläche, Schwinde, Quellen, Buntsandstein und Muschelkalk.....	205
9.4.2	Eisch.....	210
9.4.3	Brombachsee	211
10	Digitaler Anhang	213
10.1	Digitale Version der Arbeit	213
10.2	Flächenbeprobung an der Mittelstreu	213
10.3	Zeitreihenbeprobung an der Mittelstreu.....	213
10.4	Umfeldbeprobung an der Eisch	213
10.5	Probenahme am Brombachsee im Jahr 2018 und im Jahr 2020.....	213
10.6	Nachmessung 2020: Mittelstreu und Brombachsee.....	213

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

ABB. 1: AUFTRAG DER UNTERSUCHUNGSGEBIETE NACH ERWARTETER ABSTANDSGESCHWINDIGKEITEN IM GRUNDWASSERSYSTEM IN BEZUG ZUR ERWARTETEN GD-KONZENTRATION IM BETRACHTETEN SYSTEM.....	6
ABB. 2: AUFTRAG DER ELEMENTE NACH ORDNUNGSZAHL BIS ZUM URAN GEGEN IHRE JEWEILIGE RELATIVE HÄUFIGKEIT BEZOGEN AUF 10^6 SI-ATOME (HAXEL ET AL. 2002; NAUMOV 2008).....	11
ABB. 3: BEISPIELE ANTHROPOGENER STOFF- UND SPURENSTOFFEINTRÄGE VERSCHIEDENER PUNKTQUELLEN ÜBER SIEDLUNGSABWASSER (ARZNEIMITTEL, NAHRUNGSMITTEL, HAUSHALT UND KÖRPERPFLEGE) UND PUNKTARTIGE UND FLÄCHENHAFT EINTRÄGE DURCH INDUSTRIE UND LANDWIRTSCHAFT.....	27
ABB. 4: KARTE DER LANDESUMRISSE VON DEUTSCHLAND UND LUXEMBURG MIT DEN DREI UNTERSUCHUNGSGEBIETEN IN ROT VON OST NACH WEST: EISCH, MITTELSTREU UND BROMBACHSEE.	34
ABB. 5: KARTENAUSSCHNITT DES UNTERSUCHUNGSGEBIETES MITTELSTREU MIT DEN VIER ORTEN WILMARS, UNTERELSBACH, UNSLEBEN UND HENDUNGEN ALS BEGRENZUNGEN DES UNTERSUCHUNGSGEBIETES UND DEN WASSERPROBENAHMEPUNKTEN DER WASSERPROBENAHE 2017 UND DER FLÄCHENBEPROBUNG IM JAHR 2018. DER PUNKT NÖRDLICH VON MITTELSTREU (ORT) IST GRÖßER DARGESTELLT, DA ER DIE BEPROBUNG AN DEN DREI MITTELSTREUER QUELLEN UMFASST.....	36
ABB. 6: LAGE DES UNTERSUCHUNGSGEBIETS IN LUXEMBURG (D-MAPS 2015) UND AUSSCHNITT AUS DER TOPOGRAPHISCHEN KARTE LUXEMBURGS (ACT 2007) MIT MARKIERTEN QUELLEN UND BRUNNEN (THIELEN 2017).....	38
ABB. 7: KLIMADIAGRAMME DER JEWEILS FÜR EINE DER DREI UNTERSUCHUNGSGEBIETE REPRÄSENTATIVEN WETTERSTATIONEN INKLUSIVE DER JAHRESMITTELWERTE FÜR NIEDERSCHLAG (N) UND TEMPERATUR (T). A: AUSWERTUNG DER WETTERDATEN VON 2013-2017 DER DWD WETTERSTATION MEININGEN (10548) (DWD CLIMATE DATA CENTER 2019A); B: AUSWERTUNG DER NIEDERSCHLAGSDATEN DER WETTERSTATION KOERICH-AGE 059 UND TEMPERATURDATEN DER WETTERSTATION KOERICH-AGM 014 ZWISCHEN 2015 UND 2021 (ADMINISTRATION DE LA GESTION DE L'EAU 2021); C: AUSWERTUNG DER	

Abbildungsverzeichnis

NIEDERSCHLAGS- UND TEMPERATURDATEN DER DWD WETTERSTATION WEIßENBURG-EMETZHEIM (10761) VON 1990-2019 (DWD CLIMATE DATA CENTER 2019B).	41
ABB. 8: PROFILSCHNITT VON SSW NACH NNO, NEU ERSTELLT IN ANLEHNUNG AN EINE ABBILDUNG AUS DEM GUTACHTEN VON HANAUER UND LENZ (2006). DIE DARSTELLUNG BASIERT AUF UNTERSUCHUNGEN AM STANDORT UND DEN ERMITTELTEN DATEN AUS PROBEBOHRUNGEN UND DER ERRICHTUNG VON GRUNDWASSERMESSSTELLEN (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER ET AL. 2017).....	53
ABB. 9: KARTENDARSTELLUNG DES UNTERSUCHUNGSGEBIETES MIT PROBENAHMEPUNKTEN, GRUNDWASSERGLEICHEN UND DEM ÜBERLEITUNGSSYSTEM.....	54
ABB. 10: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VERSCHIEDENEN PROBENTYPEN, IHRER PROBENAHME UND DEREN LABORANALYTIK IN DEN JAHREN 2017, 2018 UND 2020. EINE VOLLUMFÄNGLICHE PROBENAHME ENTSPRECHEND DER DARSTELLUNG FAND IN DEN PROBENAHMEKAMPAGNEN 2018 STATT (INSGESAMT).	56
ABB. 11: PROBENAHMEPUNKTE DER WASSERPROBEN AUS DER VORBEPROBUNG 2017 (GRAU), DER FLÄCHENBEPROBUNG (SCHWARZ), STANDORTE DER PROBENAHME MIT AUTOSAMPLERN (ROT), GESONDERTE WASSERPROBENAHME FÜR DIE ANALYTIK DER ANTHROPOGENEN, ORGANISCHEN SPURENSTOFFE (GRÜN) UND GESTEINSPROBEN (GELB). DIE „BEPROBUNGSWOLKE“ NAHE STOCKHEIM ZEIGT DIE SCHWINDE AN UND DIE AM ORT MITTELSTREU DIE DREI MITTELSTREUER QUELLEN BZW. DAS WASSERWERK.....	59
ABB. 12: AUFNAHME DER STREU VON DER UFERSEITE DER SCHWINDE MIT BLICK AUF DAS GEGENUFER WESTLICH VON STOCKHEIM NAHE DEN WASSERPROBENAHME (VGL. ABB. 11).....	60
ABB. 13: PROBENAHME AN EINEM QUELLAUSTRITT (TEUFELSQUELLE) IN DER UMGEBUNG DES WASSERWERKS MITTELSTREU.....	61
ABB. 14: WESTLICHE STEINBRUCHWAND IM MITTLEREN MUSCHELKALK IM EINZUGSGEBIET DER MITTELSTREUER QUELLEN, DIE BEPROBT WURDE	62
ABB. 15: PROBENAHMEPUNKTE UNTERSUCHUNGSGEBIET BROMBACHSEE. IM JAHR 2018 WURDE AN DEN PROBENAHMEPUNKTEN SOWOHL FÜR DIE REE-ANALYTIK ALS AUCH DIE ANALYTIK AUF ANTHROPOGENE, ORGANISCHE SPURENSTOFFE WASSERPROBEN GENOMMEN (SCHWARZ UND	

Abbildungsverzeichnis

GRÜN). DIE WASSERPROBENAHME FÜR DIE REE-ANALYTIK KONNTE 2020 UM WEITERE PROBENAHMEPUNKTE ERWEITERT WERDEN (SCHWARZ UND LILA).....	63
ABB. 16: PROBENAHME AN BV 214/86 MIT TAUCHPUMPE, DURCHFLUSSZELLE UND WTW-GERÄTEN ZUR VOP-BESTIMMUNG; PROBENAHMEKAMPAGNE 2018 (SIEHE ABB. 15).....	64
ABB. 17: ALUMINIUMPROBEFLASCHEN MIT RÜCKSTELLPROBEN ZUR ANALYSE ORGANISCHER SCHADSTOFFE AM STANDORT; INSGESAMT 16 PROBEN.....	65
ABB. 18: BLICK VON DER PROBENAHMESTELLE AUF DEN „IGELSBACHSEE“ (SIEHE ABB. 15).....	66
ABB. 19: EINHÜLENDE KURVEN DER HOCH UND NIEDRIG KONZENTRIERTEN REE-VERTEILUNG DER OBERFLÄCHENGEWÄSSERPROBEN (LINKS) UND DER GRUNDWASSERPROBEN (RECHTS) UND BESTIMMUNG DER GD-ANOMALIE ZU EINEM HINTERGRUNDKONZENTRATIONSNIVEAU (SCHWARZE PFEILE) UND VARIATION DES BEZUGSNIVEAUS (ROTHER PFEIL) (BOESTER & RÜDE 2020).....	81
ABB. 20: WAHRSCHEINLICHKEITSNETZAUSWERTUNG MITTELSTREU FLÄCHENBEPROBUNG MIT HILFE VON „PROBNET“	88
ABB. 21: VERTEILUNG DER OBERFLÄCHENWASSER- (ROT) UND GRUNDWASSERPROBEN (SCHWARZ) (N=50) IN EINEM E _H -PH-DIAGRAMM, MITTELSTREU. DER PUNKT STREU SALZBRUNNEN IST IM DIAGRAMM DEM RÖTGRUNDWASSER ZUZUORDNEN, WURDE ABER ALS OBERFLÄCHENGEWÄSSER BEPROBT (ROT UND SCHWARZ).	101
ABB. 22: VERTEILUNG DER OBERFLÄCHENWASSER- (ROT) UND GRUNDWASSERPROBEN (SCHWARZ) IN EINEM E _H -PH-DIAGRAMM, BROMBACHSEE.	104
ABB. 23: DARSTELLUNG EINER REPRÄSENTATIVEN AUSWAHL AN UDLUFT-DIAGRAMMEN (FURTAK & LANGGUTH 1967; HÖLTING & COLDEWEY 2013) ZUR HAUPTIONENVERTEILUNG IN DEN WASSERPROBEN DER FLÄCHENBEPROBUNG DES UNTERSUCHUNGSGEBIETS.....	106
ABB. 24: HAUPTIONENVERTEILUNGEN AN DEN PROBENAHMEPUNKTEN DER WASSERPROBEN, MIT UDLUFT-DIAGRAMMEN (FURTAK & LANGGUTH 1967; HÖLTING & COLDEWEY 2013) DARGESTELLT UND RÄUMLICH ZUGEORDNET, BROMBACHSEE.	108

Abbildungsverzeichnis

ABB. 25: RELATIVE KONZENTRATION DER REE IM MUSCHELKALK BEZOGEN AUF ÜBLICHE STANDARDMATERIALIEN: POST-ARCHEAN AUSTRALIAN SHALE (PAAS), NORTH AMERICAN SHALE COMPOSITE (NASC) UND UPPER CONTINENTAL CRUST (UCC).....	112
ABB. 26: GEMEINSAME HISTOGRAMMDARSTELLUNG DER GD-KONZENTRATIONEN DER OBERFLÄCHENWASSERPROBEN (N=14) UND DER GRUNDWASSERPROBEN (N=24) DER FLÄCHENBEPROBUNG AN DER MITTESTREU IM JAHR 2018.	113
ABB. 27: GEMEINSAME HISTOGRAMMDARSTELLUNG DER GRUNDWASSERPROBEN (N=24). DIESER DATENSATZ UNTERTEILT SICH ERNEUT IN PROBEN AUS DEM MUSCHELKALKAQUIFER (N=8) UND AUS DEM BUNTSANDSTEINAQUIFER (RÖT) (N=16). DIE GETRENNTE AUFTRAGUNG ZEUGT DIE UNTERSCHIEDE IN DEN GD-KONZENTRATIONEN ZWISCHEN BEIDEN TEILDATENSÄTZEN.....	114
ABB. 28: KARTENDARSTELLUNG DER PROBENAHMEPUNKTE DER FLÄCHENBEPROBUNGSKAMPAGNE 2018 IM UNTERSUCHUNGSGEBIET MITTELSTREU. DIE GD-MESSWERTE IN KLAMMERN BEZIEHEN SICH AUF DIE BEPROBUNG IM JAHR 2017 EBENSO WIE DIE EINZELANALYSEN DER DREI MITTELSTREUER QUELLEN. EINE ZUORDNUNG DER PROBEN ZU OBERFLÄCHENGEWÄSSERN (CYAN) UND GRUNDWASSER (DUNKELBLAU) LIEFERT DIE FÄRBUNG DER BESCHRIFTUNGSKÄSTEN.....	115
ABB. 29: GD-KONZENTRATIONEN AN DEN JEWEILIGEN BEPROBUNGSPUNKTEN IM UNTERSUCHUNGSGEBIET IN NG/L.....	117
ABB. 30: AUFTRAG DER GD-KONZENTRATIONEN AN SCHWINDE UND QUELLEN (ROHMISCHWASSER WW MITTELSTREU) IM SOMMER 2018 ÜBER EINEN ZEITRAUM VON 22 TAGEN. SOWOHL DIE GD-KONZENTRATION [NG/L] DER SCHWINDEN ALS AUCH DER QUELLEN IST EINMAL ALS GESAMTKONZENTRATION DARGESTELLT UND DANN ALS ANTHROPOGENER ANTEIL NACH SUBTRAKTION DER JEWEILIGEN NATÜRLICHEN GD-HINTERGRUNDKONZENTRATIONEN AN DEN PROBENAHMEPUNKTEN (TAB. 15): SCHWINDE: 2,95 NG/L, QUELLEN: 2,15 NG/L.....	120
ABB. 31: AUFTRAG DER GD-KONZENTRATIONEN AN SCHWINDE UND QUELLEN (ROHMISCHWASSER WW MITTELSTREU) IM WINTER 2018 ÜBER EINEN ZEITRAUM VON 9 TAGEN. SOWOHL DIE GD-KONZENTRATION [NG/L] DER SCHWINDEN ALS AUCH DER QUELLEN IST EINMAL ALS GESAMTKONZENTRATION DARGESTELLT UND DANN ALS ANTHROPOGENER ANTEIL NACH SUBTRAKTION DER JEWEILIGEN NATÜRLICHEN GD-HINTERGRUNDKONZENTRATIONEN AN DEN PROBENAHMEPUNKTEN (TAB. 15): SCHWINDE: 2,95 NG/L, QUELLEN: 2,15 NG/L (BOESTER & RÜDE 2020).....	121

Abbildungsverzeichnis

ABB. 32: GD-FRACHT UND MASSENTRANSPORT AN STREU (SCHWINDE) UND DEN MITTELSTREUER QUELLEN (QUELLEN) ÜBER DEN PROBENAHMEZEITRAUM VON 22 TAGEN IN MAI/JUNI 2018 (BOESTER & RÜDE 2020).	123
ABB. 33: GD- FRACHT UND IM STREU- UND QUELLWASSER TRANSPORTIERTE GESAMTMASSE (MASSENSUMME) ÜBER DEN PROBENAHMEZEITRAUM VON NEUN TAGEN IM FEBRUAR 2018 HINWEG (BOESTER & RÜDE 2020).	125
ABB. 34: KONZEPTMODELL ZUR VERDÜNNUNG DES GD-SIGNALS DER SCHWINDE AUF DER FLIEßSTRECKE ZU DEN MITTELSTREUER QUELLEN.	126
ABB. 35: GEMESSENE GD-KONZENTRATIONEN IM UNTERSUCHUNGSGBIET EISCH. DIE PROBENAHMEPUNKTE VOM 17.03.2017 SIND ROT MARKIERT. DIE OBERFLÄCHENWASSERPROEBEN AUS DER EISCH SIND ZUDEM DURCH ROTE ELLIPSEN MARKIERT.	129
ABB. 36: KARTE MIT DEN EINGETRAGENEN MESSPUNKTEN UND DEN SICH ERGEBENDEN KONZENTRATIONEN IN NG/L AN GADOLINIUM (WERTE KLEINER ALS 0,9 NG/L LIEGEN UNTERHALB DER NACHWEISGRENZE), DARGESTELLT AUF DER TOPOGRAPHISCHEN KARTE 1:50000 (ACT 2007); UNVERÄNDERT: (THIELEN 2017).	130
ABB. 37: GEMESSENE GD-KONZENTRATIONEN DER WASSERPROBEN AUS DEM JAHR 2018 UND DEM JAHR 2020; AUSREIßER SIND ROT MARKIERT UND WERDEN IN DER AUSWERTUNG NICHT BERÜCKSICHTIGT.	133
ABB. 38: VERTEILUNG DER GD-KONZENTRATION IN OBERFLÄCHENWASSER UND GRUNDWASSER IM JAHR 2018.	137
ABB. 39: VERTEILUNG DER GD-KONZENTRATION IN OBERFLÄCHENWASSER UND GRUNDWASSER IM JAHR 2020.	140
ABB. 40: PROFILSCHNITT DURCH DEN STIRNER SATTEL VON SÜDWEST NACH NORDOST. DAS PROFIL IST ZUR BESSEREN DARSTELLUNG DER GEOLOGISCHEN SITUATION ÜBERHÖHT. DIESE SITUATION BEINHÄLTET DIE GD-KONZENTRATIONEN, DIE AN DEN ENTSPRECHENDEN MESSSTELLEN 2018 UND 2020 GEMESSEN WURDEN. DIE GWM SIND AUF DAS PROFIL PROJIZIERT WORDEN. DIE DARSTELLUNG WURDE AUF BASIS VORHANDENER BOHRDATEN	

Abbildungsverzeichnis

(HANAUER ET AL. 2017) FÜR DEN BEREICH DES PROFILSCHNITTS NEU ERSTELLT (LEGENDE SIEHE ABB. 8).....	143
ABB. 41: VERGLEICH VON 15 MESSUNGEN DER ORGANISCHEN SPURENSTOFFE MIT NACHGEWIESENEN KONZENTRATIONEN AN ACESULFAM-K MIT DEN GD-KONZENTRATIONEN DER SCHWINDE UND DER QUELLEN IM MAI/JUNI 2018.	149
ABB. 42: AUFTRAG DER ACESULFAM-K KONZENTRATION GEGEN DIE ZUGEHÖRIGE GD-KONZENTRATION DER PROBEN, DIE AN SCHWINDE UND QUELLEN GENOMMEN WURDEN (N=15).....	150
ABB. 43: VERTEILUNG DER ACESULFAM-K- UND KOFFEIN-KONZENTRATIONEN AN DEN WASSERPROBENAHMEPUNKTEN DES UNTERSUCHUNGSGEBIETS AM BROMBACHSEES.	152

Tabellenverzeichnis

TAB. 1: REE-GEHALTE [$\mu\text{G/G}$] VERSCHIEDENER STANDARDMATERIALIEN, DIE REPRÄSENTATIVE GESTEINSMISCHUNGEN DARSTELLEN UND MITTLERE GEHALTE VON GESTEINEN UND PLANETENZUSAMMENSETZUNGEN WIDERSPIEGELN (ERDKRUSTE, CHONDRITE, ETC.), SPEZIELLE STANDARDMATERIALIEN EIGENS DEFINIERTER ZUSAMMENSETZUNG (GSS17, BCR-1, MAG-1, SGR-1, SCO-1).	13
TAB. 2: GD-HALTIGE MRT-KONTRASTMITTEL MIT INFORMATIONEN ZU ZULASSUNG, HERSTELLER UND DOSIS; ENTNOMMEN AUS RUNGE ET AL. (2011).	17
TAB. 3: IN DEUTSCHLAND ZUGELASSENE GADOLINIUMHALTIGE KONTRASTMITTEL UND ZULASSUNGSÄNDERUNGEN IN 2018 (BfARM 2017).	23
TAB. 4: WELTWEITE VERÖFFENTLICHUNGEN ZU ANTHROPOGENEN GD-ANOMALIEN IN VERSCHIEDENEN WASSER- BZW. GEWÄSSERPROBEN. ES WURDEN ALS STANDARDMATERIALIEN DIE OBERE KONTINENTALE KRUSTE (UCC), NORDAMERIKANISCHE TONSTEINE (NASC), POST-ARCHAISCHE TONSTEINE (PAAS) UND AUSTRALISCHE „MUDROCKS“ (MMUQ) VERWENDET.	29
TAB. 5: LITHOSTRATIGRAPHIE DER IM UNTERSUCHUNGSGEBIET AUFGESCHLOSSENEN GESTEINSEINHEITEN (UDLUFT 1996; MAHLER & SELL 2015).	43
TAB. 6: HYDROGEOLOGISCHE PARAMETER DES GRUNDWASSERSYSTEMS IM MUSCHELKALK IM EINZUGSGEBIET DER MITTELSTREUR QUELLEN (UDLUFT 1996; PARCHWITZ 2013).	46
TAB. 7: LITHOSTRATIGRAPHIE DER IM UNTERSUCHUNGSGEBIET AUFGESCHLOSSENEN GESTEINSEINHEITEN (DITTRICH 1984; THIELEN 2017).	48
TAB. 8: LITHOLOGISCHE GESTEINSABFOLGE IN DER UMGEBUNG DES BROMBACHSEES (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER ET AL. 2017).	51
TAB. 9: METHODENVERGLEICH DER MESSERGEBNISSE ZWISCHEN SF-ICP-MS MESSUNGEN UND QUADRUPOL-ICP-MS, GEMESSEN AM FZJ IN JÜLICH FÜR 6 AUSGEWÄHLTE PROBEN DES UNTERSUCHUNGSSTANDORTES BROMBACHSEE.	68

Tabellenverzeichnis

TAB. 10: VERGLEICH VON GD-MESSUNGEN AN DEN GLEICHEN PROBEN MIT UNTERSCHIEDLICH FEINER FILTRATION ZUR BESTIMMUNG DES FILTRATIONSEINFLUSSES AUF DIE MESSERGESBENISSE AUS EIGENER FORSCHUNG UND VIER WEITEREN VERÖFFENTLICHUNGEN. PROBENBEZEICHNUNG AUS DER JEWEILIGEN VERÖFFENTLICHUNG MIT ANGABE DES GEWÄSSERTYPS (GRUNDWASSER (GW), BODENWASSER (BW)) BZW. DES BODENS ODER GESTEINS MIT DEM DIE WASSERPROBE KONTAKT HATTE. VERSCHIEDENE FILTERMASCHENWEITEN SIND IN μM ANGEGBEN, SOLANGE NICHT ANDERS BESCHRIFTET (kDA: KILODALTON).....	69
TAB. 11: VERGLEICH DER GD-KONZENTRATIONEN (GESAMT) DER VERGLEICHSMESSUNGEN (N=6) DER LABORE DES FZJ UND DES LFU BAYERN IM JAHR 2017 (BOESTER & RÜDE 2020). DIE ABWEICHUNG DER BEIDEN LABORE IST ALS BETRAG DER PROZENTUALEN ABWEICHUNG ANGEGBEN.....	73
TAB. 12: MESSUMFANG DER ANTHROPOGENEN SCHADSTOFFE UND METHODE.....	75
TAB. 13: KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN NACH PEARSON (N=254) MIT EINER IRRTUMSWAHRSCHEINLICHKEIT VON 0,01.....	83
TAB. 14: KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN NACH SPEARMAN (N=254) MIT EINER IRRTUMSWAHRSCHEINLICHKEIT VON 0,01.....	83
TAB. 15: ZUSAMMENFASSUNG DER STATISTISCH BERECHNETEN NATÜRLICHEN HINTERGRUNDKONZENTRATIONEN VON GD AN DEN STANDORTEN MITTELSTREU (BOESTER & RÜDE 2020), BROMBACHSEE UND LUXEMBURG; AUSWERTUNG AUF BASIS DER DATEN VON 2018. DIE WAHRSCHEINLICHKEITSNETZE FÜR DIE AUSWERTUNGEN SIND IM ANHANG 9.4 ZU FINDEN. FÜR DIE ITERATIVE REDUKTION STANDEN DIE GD-KONZENTRATIONEN AUS DEN REE-ANALYSEN ZUR VERFÜGBUNG, DIE IM DIGITALEN ANHANG FÜR DIE EINZELNEN UNTERSUCHUNGSGBIETE EINSEHBAR SIND.	91
TAB. 16: VOP DER 16 OBERFLÄCHENGWÄSSERPROBEN AM UNTERSUCHUNGSSTANDORT MITTELSTREU ZUR CHEMISCHEN EINORDNUNG DER PROBEN MIT DEN VERTEILUNGSPARAMETERN DIESES DATENSATZES (N=16): MITTELWERT, MEDIAN, MAXIMUM, MINIMUM UND STANDARDABWEICHUNG; 1 OBERFLÄCHENGWÄSSERPROBE ENTSPRICHT DEM RÖT-GRUNDWASSER (*).	98

Tabellenverzeichnis

TAB. 17: VOP DER 34 DEM GRUNDWASSER ZUZUORDNENDEN PROBEN AM UNTERSUCHUNGSSTANDORT MITTELSTREU ZUR CHEMISCHEN EINORDNUNG DER PROBEN MIT VERTEILUNGSPARAMETERN DIESES DATENSATZES (N=34): MITTELWERT, MEDIAN, MAXIMUM, MINIMUM UND STANDARDABWEICHUNG; 2 PROBEN AUS DEM RÖT-AQUIFER (x).....	99
TAB. 18: VOP DER VIER OBERFLÄCHENGEWÄSSERPROBEN AM UNTERSUCHUNGSSTANDORT BROMBACHSEE ZUR CHEMISCHEN EINORDNUNG DER PROBEN MIT VERTEILUNGSPARAMETERN: MITTELWERT, MEDIAN, MAXIMUM, MINIMUM UND STANDARDABWEICHUNG.	102
TAB. 19: VOP GRUNDWASSERPROBEN AM UNTERSUCHUNGSSTANDORT BROMBACHSEE ZUR CHEMISCHEN EINORDNUNG DER PROBEN MIT VERTEILUNGSPARAMETERN: MITTELWERT, MEDIAN, MAXIMUM, MINIMUM UND STANDARDABWEICHUNG.....	103
TAB. 20: MINERALGEGHALTE DER SECHS GESTEINSPROBEN AUS DEM MITTLEREN MUSCHELKALK IM UNTERSUCHUNGSGBIET IN % (ACTIVATION LABORATORIES LTD. 2019).	111
TAB. 21: MESSUNG UND BERECHNUNG DER GD-FRACHTEN UND KONZENTRATIONEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM GEMESSENEN ABFLUSS (THIELEN 2017) ZUM NACHWEIS DES KONSERVATIVEN VERHALTENS DER GD-ANOMALIE.....	131
TAB. 22: GD-KONZENTRATIONEN DER BEPROBTEN OBERFLÄCHENGEWÄSSER IM UMFELD DES GROßEN BROMBACHSEES, DIE VOM LFU BAYERN IN 2017 (HANAUER ET AL. 2017) SOWIE IN DEN JAHREN 2018 UND 2020 VOM LFH BEPROBT WURDEN.	135
TAB. 23: ABSTANDSGESCHWINDIGKEITEN AUS DER INFILTRATIONSFRONTAUSWERTUNG UND DEM GRUNDWASSERMODELL DES GROßEN BROMBACHSEES (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER ET AL. 2017) UND PROGNOSTIZIERTE FLIEßZEITEN DES GRUNDWASSERS VOM GROßEN BROMBACHSEE BIS ZUR MESSSTELLE BH 371/91 UND DEM GEREUTGRABEN AUF BASIS DER ANGEGBENEN ABSTANDSGESCHWINDIGKEITEN. ALLE ANDEREN ANGABEN WURDEN EINEM GUTACHTEN ENTNOMMEN UND WURDEN DORT ALS AUSGANGSDATEN FÜR DAS GRUNDWASSERMODELL BESTIMMT (HANAUER & LENZ 2006).....	145
TAB. 24: DATENGRUNDLAGE ZUR BERECHNUNG DES GD-INVENTARS DER SEEN IM FRÄNKISCHEN SEENLAND: SEESYSTEM BROMBACHSEE.	146

1 Motivation und Einleitung

Seit Beginn des menschlichen Zusammenlebens wird die Ressource Wasser vielseitig genutzt. An Flüssen, Seen und Meeren, wo die Wasserversorgung für eine große Zahl an Menschen sichergestellt ist, lagen seit jeher zentrale Orte der Zivilisation. Jedoch ist der Mensch nicht nur vom Wasser abhängig, sondern mit Sesshaftwerdung, Landwirtschaft und Metallurgie verändert die Menschheit ihrerseits seit Jahrtausenden die Zusammensetzung des genutzten Wassers (HONG et al. 1996; SHOTYK et al. 1996). Entwaldung, Flussbegradigung und -aufstauung beeinflussen nicht nur die Wasserquantität und Verteilung bspw. durch die Bewässerungslandwirtschaft, sondern auch den chemischen Zustand von Gewässern (Wasserqualität). Neben diesen physischen Umwelteingriffen beeinflussten und beeinflussen Landwirtschaft (Nitrat, Bodenerosion, etc.) und weitere wirtschaftliche Aktivitäten wie die Metallurgie (Blei, Kupfer, Zink etc.), die Hydrochemie der natürlichen Systeme (HONG et al. 1996; SHOTYK et al. 1996; RENBERG et al. 2001, SHOTYK et al. 2001). In Sedimentarchiven können diese menschlichen Aktivitäten auf lokaler, regionaler und globaler Ebene als anthropogener Einfluss nachgewiesen werden (SHOTYK et al. 1996; TRIEBSKORN 2016).

In Folge der Industrialisierung verstärkte sich dieser Einfluss des Menschen auf seine Umwelt exponentiell, weil mit dem Bevölkerungswachstum die Emission natürlicher Elemente und Verbindungen sowie anthropogen geschaffener, chemischer Verbindungen zunimmt (ALLOWAY et al. 1996). Die Entwicklung neuer Stoffe und Verbindungen für verschiedenste Anwendungen hinterlässt Spuren in Umweltmedien und Umweltarchiven (z. B. Sedimente und Eisbohrkerne) (HONG et al. 1996; SHOTYK et al. 1996; RENBERG et al. 2001, SHOTYK et al. 2001; SHOTYK et al. 2002). Dies führt dazu, dass durch die Entwicklung der globalisierten Gesellschaft und die enorme Zunahme an Wohlstand sowie des generellen Entwicklungsniveaus (MEADOWS et al. 1992) aktuell nachweislich über 100.000 chemische Verbindungen im Einsatz sind (TRIEBSKORN 2016). Diese Verbindungen gelangen zwangsläufig während oder nach ihrer Nutzung in die Umwelt. Aufgrund des technischen Fortschritts kann die Analytik heute Spurenstoffe und Spurenelemente in kleinsten Konzentrationen (ng/L) in Wasserproben nachweisen (HILBERG 2015; TRIEBSKORN 2016). Diese Vielzahl an Stoffen und anthropogenen Veränderungen bzw. Einflüssen auf die Umwelt verändern die Umwelt-

Motivation und Einleitung

chemie. Aufgrund der niedrigen Nachweisgrenzen der anthropogenen Stoffe können diese in der Umweltchemie als Markierungsstoffe verwendet werden (ALLOWAY et al. 1996; TRIEBSKORN 2016).

Hydrologie und Hydrogeologie sind oftmals sowohl unmittelbar als auch mittelbar von anthropogenen Einflüssen betroffen (ALLOWAY et al. 1996). Demnach bieten sich je nach Anwendungsart und -ort sowie hydrologisch-hydrogeologischer Fragestellung unterschiedliche Markierungsmöglichkeiten an. Das können natürlich vorkommende Verbindungen oder Elemente sein (Nitrat, Chlor, etc.), die durch menschliche Aktivität angereichert werden oder auch physikalische Eigenschaften des Wassers (Temperatur, etc.). Alle diese Messparameter zeigen anthropogene Einflüsse auf die Umwelt an (KATZ et al. 1997; COOK & HERCZEG 2000; ALVARADO et al. 2005).

Die ausschließlich anthropogen in die Umwelt eingetragenen Stoffe besitzen als Markierungsstoffe, sog. Umwelttracer, bestimmte Vorteile. Der Zeitpunkt der Markteinführung und die Anwendungszahlen solcher Stoffe sind im Allgemeinen bekannt (ALLOWAY et al. 1996; TRIEBSKORN 2016). Emissionswege als Eintragspfade in Umweltkompartimente können aufgrund ihrer Quellenspezifität gut nachvollzogen werden (KÄSS 1992; ALLOWAY et al. 1996). Aus der Verteilung anthropogener Spurenstoffe können Informationen zum Umweltverhalten der Stoffe selbst aber auch der Medien, in denen sich die Stoffe ausbreiten, gewonnen werden (HOLDGATE 1980). In der Hydrogeologie wird dies zur Charakterisierung der Interaktion zwischen Oberflächengewässern und Grundwasser genutzt (KÄSS 1992). Die Hydrochemie eines Aquifersystems ergibt sich aus der Mischung zwischen mehreren Wasserkomponenten. Entsprechend dem Einfluss von Oberflächengewässern oder der Untergrundpassage bei langen Fließzeiten kann die Lösungsfracht eine typische Zusammensetzung aus natürlichen und anthropogenen Einflüssen aufweisen (GASSER et al. 2011; BERGLUND et al. 2019). Daraus lassen sich wichtige Erkenntnisse zur Funktionsweise und dem zeitlichen Verlauf der Interaktion von Oberflächengewässern und Grundwasser sowie zum Eintrag und Einfluss von Siedlungsabwässern gewinnen (anthropogenes Signal).

Ein bekannter anthropogener Umwelttracer ist die aus der medizinischen Anwendung zusätzlich in die Umwelt eingetragene Masse an Gadolinium (Gd). Seit den 1980ern wird im

Motivation und Einleitung

bildgebenden Verfahren der Magnetresonanztomografie (MRT) mit gadoliniumhaltigen Kontrastmitteln gearbeitet (RUNGE et al. 2011). Diese Medikamente stellen den einzigen nennenswerten und direkten, anthropogenen Eintrag dieses Elements in die Umwelt bzw. in Oberflächengewässer dar. Bereits 1996 wurde von Bau und Dulski eine anthropogene Anomalie im Elementverteilungsmuster der Seltenen Erden (REE; Elemente mit Ordnungszahlen von 58 – 71) detektiert und konnte weltweit in Oberflächengewässern und Grundwasser nachgewiesen werden (MÖLLER et al. 2002; MÖLLER et al. 2003; KULAKSIZ & BAU 2007; LAWRENCE & BARIEL 2010; HATJE et al. 2016). Die Gadoliniumkomplexe aus den MRT-Medikamenten weisen Eigenschaften auf, die für einen Umwelttracer vorteilhaft sind. So ist eine sehr hohe Quellenspezifität erkennbar (BAU & DULSKI 1996). Sie verhalten sich konservativ in der Umwelt bzw. in Gewässern (MÖLLER et al. 2000) und können aufgrund neuer Analysemethoden einfach aus der Gewässermatrix in Spurenkonzentrationen (ng/L) gemessen werden (CYRIS 2013). Dadurch ist Gd trotz der geringen Anwendungsmassen großflächig in Gewässersystemen nachweisbar (LINDNER 2017). Die Komplexe bauen sich in der Umwelt kaum ab und selbst, wenn teilweise Abbau stattfindet, wird Gd als Element weiterhin die REE-Konzentrationsverteilung anthropogen verändern (NEUBERT 2008; LINDNER 2017; EBRAHIMI & BARBIERI 2019).

Aus der bisherigen Forschung sowie der Nutzung des Gadoliniums als Tracer ist bekannt, dass die anthropogene Gd-Anomalie umfangreich neben ihrem Auftreten in Oberflächengewässern (BAU & DULSKI 1996; BIRKA et al. 2013) in Lockergesteinsgrundwasserleitern (ENGELHARDT et al. 2014; BICHLER et al. 2016), Uferfiltration (MASSMANN et al. 2004; MASSMANN et al. 2007) und sogar bis ins Trinkwasser nachweisbar ist (BIRKA et al. 2013; TEPE et al. 2014; THOMSEN 2017). Des Weiteren sind anthropogen erhöhte Gd-Konzentrationen aus hydrologisch-hydrogeologischen Systemen, aus Oberflächengewässern und Grundwasser unterschiedlichster Herkunft bekannt (NOACK et al. 2014; EBRAHIMI & BARBIERI 2019). Aufgrund der umfangreichen Nutzung als Umwelttracer sowie der beschriebenen Nachweise der anthropogenen Gd-Konzentration in Oberflächengewässern und Grundwasser (NOACK et al. 2014), stellt sich die Frage, ob das Tracerpotenzial von Gd als Anzeiger von Siedlungsabwassereinfluss (MASSMANN et al. 2004; ENGELHARDT et al. 2014) über die bisherigen Anwendungen hinaus genutzt werden kann. Insbesondere das Verhalten der Gd-Anomalie

Motivation und Einleitung

in Festgesteinsgrundwasserleitern sowie die Langzeitnutzbarkeit (konservativ) des Umwelttracers sind bisher nicht näher untersucht worden.

Daraus leiten sich für diese Arbeit folgende Fragstellungen ab:

- 1) Welche Untersuchungsgebiete werden ausgewählt, um die Umwelttracereigenschaften von Gd zu untersuchen und warum? Sind die Standorte in Bezug auf Klima, Geographie und Geologie/Hydrogeologie vergleichbar oder unterschiedlich?
- 2) Wie sieht eine Probenahme mit Gd als Umwelttracer aus und hat die Probenaufbereitung (Filtration) einen Einfluss auf das Analyseergebnis der REE-Analytik?
- 3) Ist Gd als Umwelttracer auch in seiner direkt gemessenen Konzentration je nach hydrogeologischem System in Abgrenzung zu einer Gd-Hintergrundkonzentration unabhängig vom REE-Verteilungsmuster nutzbar?
- 4) Ändert sich die Gd-Hintergrundkonzentration in Bezug auf unterschiedliche Gd-Gehalte im Aquifermaterial und was bedeutet das für die Nutzbarkeit als Umwelttracer?
- 5) Kann Gd die Interaktion zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser auch in Festgesteinen als Indikator für Siedlungsabwassereinfluss anzeigen?
- 6) Ist es möglich das konservative Verhalten der anthropogenen Gd-Anomalie auch für den Einfluss von Grundwasser auf Fließgewässer nutzen?
- 7) Welche Eintragszyklen und Zeiträume kann Gd als Umwelttracer in Festgesteinsgrundwasserleitern abbilden?
- 8) Welche Langzeitstabilität weist das Gd-Signal auf?
- 9) Hängen die Tracereigenschaften des Gd von der Grundwasserfließgeschwindigkeit ab und wie ist Gd als Umwelttracer in verschiedenen hydrogeologieschen Systemen nutzbar?
- 10) Wie kann das anthropogene Gd-Signal im Vergleich mit anderen organischen, anthropogenen Spurenstoffen, die ebenfalls aus Siedlungsabwasser kommen und als Tracer genutzt werden, eingeschätzt werden?

Um diese Fragen in der vorliegenden Arbeit beantworten zu können, wurde ein Arbeitskonzept entwickelt. In dessen Zentrum stehen drei unterschiedliche Untersuchungsgebiete,

Motivation und Einleitung

die nach der zu erwartenden Gd-Konzentration im hydrologisch-hydrogeologischen System und der Grundwasserfließgeschwindigkeit vor Ort ausgewählt wurden (Abb. 1).

Es wurden folgende Gebiete ausgewählt:

1. Mittelstreu, Bayern
2. Eisch, Luxemburg
3. Brombachsee, Bayern

Dabei sollten alle Gebiete eine Verbindung zwischen Festgesteinsgrundwasserleitern und Oberflächengewässern aufweisen. Das Untersuchungsgebiet im Karst (Mittelstreu, Bayern) stellt ein schnelles Fließsystem dar. Hier war es wichtig, dass der Grundwasserleiter keine starke Verkarstung im Sinne eines umfangreicheren Höhlensystems etc. aufweist, es aber dennoch durch Schlucklöcher eine direkte Anbindung der Streu als Vorflut an unterstromig austretende und zur Trinkwassergewinnung genutzte Quellen gibt. Den Kontrast in der Grundwasserfließzeit sowie der Zusammensetzung des Aquifermaterials liefert das Untersuchungsgebiet Brombachsee, ebenfalls in Bayern (Abb. 1). Dort gibt es mit dem Einstau des Seesystems in den 90er Jahren einen klaren Eintragspfad des Oberflächenwassers ins Grundwasser und auch einen zeitlichen Startpunkt, sodass dort das Langzeitverhalten des Gd-Signals untersucht werden kann. Zwischen diesen beiden Endgliedern liegt das Untersuchungsgebiet an der Eisch (Luxemburg). Sowohl in Bezug auf die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers als auch auf die Mineralzusammensetzung des Aquifers stellt das hydrogeologische System an der Eisch die mittlere Situation des Untersuchungskonzepts dar (Abb. 1).

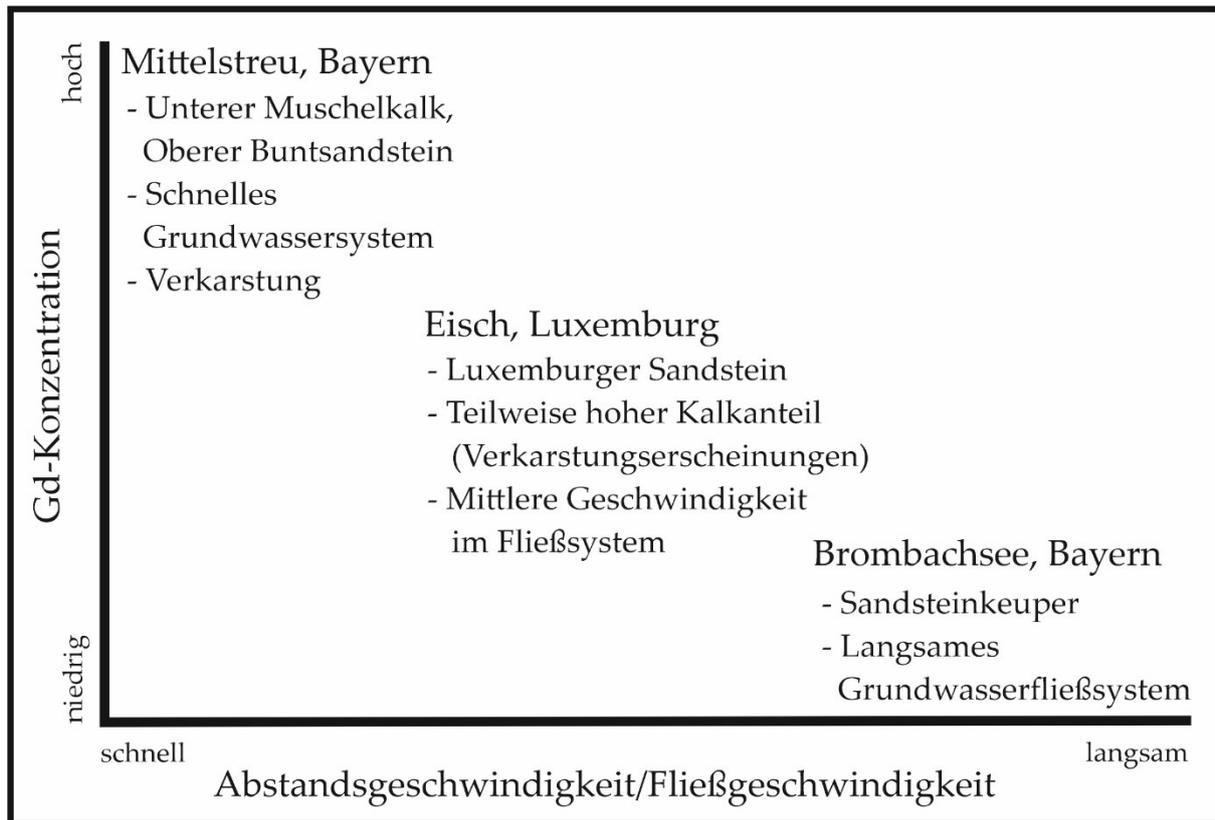


Abb. 1: Auftrag der Untersuchungsgebiete nach erwarteter Abstandsgeschwindigkeiten im Grundwassersystem in Bezug zur erwarteten Gd-Konzentration im betrachteten System.

Der Standort Mittelstreu weist eine bekannte Verbindung zwischen drei miteinander verbundenen Quellaustritten, die zur Trinkwasserversorgung genutzt werden, und Schwinden der Streu (Vorflut) auf. Im Karst liegen hohe Fließgeschwindigkeiten vor. Direkt im Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen leben ca. 15.000 Einwohner. Der Gd-Eintragspfad ins Grundwassersystem ergibt sich aus den Bachschwinden der Streu und aus den Siedlungsabwässern im Fluss.

Am Standort Eisch in Luxemburg ist mit geringeren Fließgeschwindigkeiten zu rechnen und der Eintragspfad des Gd über die Bevölkerung ist vergleichbar mit dem Standort Mittelstreu. Die Infiltration der Eisch ins Grundwasser ist hingegen in unbeeinflusstem Zustand nicht möglich. Es sollte im Rahmen eines anderen Projekts überprüft werden, ob sporadisch genutzte Tiefbrunnen zur Trinkwassergewinnung im Betriebszustand die Fließrichtung umkehren. Die Probenahme fand daher in der Betriebszeit der Brunnen statt. Aufgrund zu erwartender Verdünnungseffekte durch die Brunnenförderung wurde von einer Gd-Konzentration mittlerer Höhe ausgegangen.

Motivation und Einleitung

Der Standort Brombachsee liegt im Sandsteinkeuper und weist sehr langsame Fließgeschwindigkeiten in Richtung des nord-östlich anschließenden Gereutgrabens auf. Hier handelt es sich ebenfalls um einen Festgesteinsgrundwasserleiter. Zur Hochwasserüberleitung und besseren Wasserverteilung im Freistaat Bayern wurde der See eingestaut und umfasst mit zwei Vorsperren drei Seen: Kleiner und Großer Brombachsee und Igelsbachsee. Der anthropogene Eintragspfad des Gd unterscheidet sich von den beiden anderen Standorten. Über das Überleitungsbauwerk füllt Altmühlwasser den See, sodass der Kleine und Große Brombachsee die Hydrochemie der Altmühl erben. Durch den Einstau des Großen Brombachsees hat sich das Seewasserniveau so eingestellt, dass es über dem Grundwasserstand vor Errichtung des Sees liegt. In der Folge versickert Seewasser am Süd- und Nordrand, wobei hier nur der Nordrand betrachtet wird. Aufgrund der geringeren Gesteinsdurchlässigkeit liegt ein langsames Fließsystem vor, das wegen des speziellen Eintragspfads auch eher geringe Gd-Konzentration im Grundwasserleiter aufweist, sich aber gut für eine Langzeitbetrachtung des Tracerverhaltens von Gd eignet.

Neben den fachlichen Gründen für die Auswahl der Standorte kommt hinzu, dass es eine Zusammenarbeit im Thema mit dem Landesamt für Umwelt in Bayern (LfU Bayern) gab und sich das Untersuchungsgebiet an der Eisch aus vorherigen Forschungen anbot. Leider zeigte sich, dass an der Eisch das Grundwasser keinen Oberflächenwasseranteil enthält und vielmehr das Gd-Signal der Eisch verdünnt. Daher beziehen sich die wesentlichen Auswertungen im Folgenden hauptsächlich auf die Mittelstreu und den Brombachsee.

Für alle Untersuchungsgebiete liegen neben den in Abb. 1 aufgeführten Parametern umfangreiche Informationen zum hydrogeologischen System vor. Informationen zu Abstandsgeschwindigkeit und zu erwartender Gd-Konzentration in den Oberflächengewässern und relevanten Grundwasserleitern lagen aus Vorerkundungen vor. Eine genaue Beschreibung des Untersuchungsgebiete (Kapitel 2) ermöglicht es, sowohl die geologischen und hydrogeologischen Rahmenbedingungen als auch die Unterschiede des jeweiligen Aquifermaterials zu beschreiben. Für die Untersuchungsgebiete liegen aus der Literatur und vorliegenden Gutachten umfangreiche Informationen zu den hydrogeologischen Systemen (Durchlässigkeitsbeiwerte, Abstandsgeschwindigkeiten usw.) vor.

Motivation und Einleitung

Die Datengrundlage der eigenen Auswertungen besteht in den Probenahmen und Probenanalysen an allen drei Untersuchungsgebieten (Kapitel 3). Im Jahr 2017 wurden zunächst insgesamt 30 Wasserproben genommen, die auf Gd analysiert wurden. Im Anschluss an diese Voruntersuchung, ob generell anthropogene Gd-Anomalien in den Untersuchungsgebieten und in den dortigen hydrogeologischen Systemen vorliegen, kam es im Jahr 2017 zu umfangreichen Wasserprobenahmen an der Eisch sowie im Jahr 2018 an der Mittelstreu und dem Brombachsee. Am Brombachsee wurde im Jahr 2020 erneut das Seesystem beprobt und einzelne Proben von der Mittelstreu zur Kontrolle auf REE analysiert. Kern der Probenahme bilden in allen Untersuchungsgebieten die Wasserproben an Quellen, Oberflächengewässern, Grundwassermessstellen (GWM) und Schnee. Je nach lokaler Situation und beprobtem Gewässer handelt es sich um Pump- oder Schöpfproben bzw. den freien Auslauf von Wasser aus dem Grundwasserleiter (Quellen). Der Probenumfang und der Umfang der Analyse variieren zwischen den Untersuchungsgebieten. Die Analytik blieb grundsätzlich gleich. Die Vor-Ort-Parameter wurden während der Beprobungskampagne gemessen. Die Bestimmung der Hauptionenkonzentrationen fand am Lehr- und Forschungsgebiet Hydrogeologie statt und die weitere Analytik zu den REE-Konzentrationen (Forschungszentrum Jülich), Gesteinsmineralbestimmung (ACTIVATION LABORATORIES LTD. 2019) und die Spurenstoffanalytik (SGS Fresenius) wurden an externe Labore vergeben. Weitere anthropogene, organische Spurenstoffe wurden nur an Mittelstreu und Brombachsee gemessen (SGS Fresenius) und die Gesteinsanalytik fand ausschließlich an der Mittelstreu statt.

Aus den Analysedaten wurden für die verschiedenen Geologien der Untersuchungsgebiete und der dort vorliegenden Aquifere natürliche Gd-Hintergrundkonzentrationen bestimmt (Kapitel 4). Dabei wird ein Problem der in der Literatur üblichen Berechnungsmethoden und der hier verwendeten REE-Analytik dargelegt und eine Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds mit indirekten und integrativen, statistischen Verfahren vorgeschlagen. Dazu werden zwei verschiedene Verfahren genutzt und deren Ergebnisse miteinander verglichen. Letztlich verwendet die Arbeit das Programm „Probnat“, wenn statistische Hintergrundwerte für das hydrogeologische System ermittelt werden sollen. Das entspricht den Vorgaben deutscher Landesämter, die aktuell natürliche Hintergrundkonzentrationen der

Motivation und Einleitung

Hauptionen und Spurenelemente in Oberflächengewässern ermitteln (SCHUSTER & ULLMANN 2017).

Die Auswertung und Interpretation der Vor-Ort-Parameter (VOP) und Hauptionenanalysen des Projekts zeigt, dass an keinem der Untersuchungsgebiete hydrochemische Besonderheiten vorliegen und die Messwerte im Wesentlichen die Literaturinformationen widerspiegeln (Kapitel 5). Zudem zeigt sich, dass eine Gd-Anomalie an allen Standorten in den Oberflächengewässern vorliegt und an Mittelstreu und Brombachsee auch als Signal im Grundwasser nachverfolgt werden kann. In Abgrenzung zum natürlichen Hintergrund zeigt sich an der Eisch, dass das Gd-Signal in den Oberflächengewässern konservativ ist und Verdünnung als einziger Einflussparameter auf die Konzentration angenommen werden kann. Die Ergebnisse der beiden anderen Untersuchungsgebiete liefern weitere Ergebnisse, die die Umweltracereigenschaften von Gd im Festgestein nachweisen. Die organischen, anthropogenen Spurenstoffe, die an Mittelstreu und Brombachsee im Jahr 2018 gemessen wurden, zeigen deutlich, dass diese Stoffe an den Standorten als Umweltracer ungeeignet sind und nur im Einzelfall mit Gd korrelieren.

Schließlich bewertet Kapitel 6 zum Abschluss das Potenzial von Gd als Umweltracer in Festgesteinsaquiferen für die Interaktion zwischen Oberflächengewässern und Grundwasser sowie das Langzeitumweltverhalten des anthropogenen Gd-Signals. Darüber hinaus fasst es zusammen, wie Gadolinium auch bei steigenden Gd-Konzentrationen in manchen Systemen als Umweltracer verwendet werden kann und was die beschriebenen Beispiele an Empfehlungen für die Verwendung von Gd als Tracer nahelegen.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass die Gd-Konzentration wenig von den konkreten, kurzfristigen Umweltveränderungen beeinflusst wird und durch die große Zahl an REE-Analysen eine statistische Auswertung der Messwerte möglich ist. Dies liefert natürliche Hintergrundkonzentrationen für die jeweiligen hydrogeologischen Einheiten. Sind diese Konzentrationen bekannt oder handelt es sich um hydrogeologisch vergleichbare Standorte, kann die Analytik in Zukunft auf Gd beschränkt werden (25 % niedrigere Analysekosten). Zudem wurden die zeitlichen Variationen des Gd-Signals in der Umwelt untersucht (Eintrag und Veränderung über den Fließweg) und Unterschiede zwischen Oberflächengewässern, Niederschlag und Grundwasser analysiert. An den Standorten Brombachsee

und Mittelstreu stimmen die Gd-Inventare bzw. Frachten gut mit der Eintragungssituation der Standorte und den Massenbilanzen überein. Aufgrund der vielen sich überlagernden Einflussfaktoren auf die Gd-Anomalie in der Umwelt (mehrere Kläranlagen, Nebenflüsse, zeitliche Unterschiede der Einträge, etc.) ist eine direkte Zuordnung des spezifischen Eintrags aus dem Umweltmedium heraus nicht möglich. Die Interaktion zwischen Oberflächengewässern und Grundwasser zeigt sich an allen drei Standorten. Diese Interaktion ist sowohl qualitativ als auch quantitativ nachweisbar. Aus der Verknüpfung der Gd-Signale in Oberflächengewässern und Grundwasser können bestimmte Parameter wie Neubildungsanteil, Versickerungsfronten, Abstandsgeschwindigkeiten, etc. ermittelt werden, die zu einem besseren Systemverständnis beitragen. Das anthropogene Gd-Signal stellt ein Indiz zur Plausibilitätsprüfung berechneter Wasserhaushaltsgrößen dar und kann als Anzeiger für Siedlungswassereinflüsse auf Grundwasserkörper Verwendung finden. Die Analyse weiterer organischer, anthropogener Spurenstoffe, die als Umwelttracer Verwendung finden, zeigt, dass Gd deutlich umweltstabiler ist und an den betrachteten Standorten als Umwelttracer besser geeignet ist. Ein direkt quantitativer Zusammenhang zwischen dem Gd-Signal und einzelnen Spurenstoffen liegt nicht vor.

1.1 Seltene Erden

Die Seltenen Erden (engl. „rare earth elements“, REE) bezeichnen eine 15 Elemente umfassende Elementgruppe des Periodensystems der Elemente, die sich durch große Übereinstimmungen in den Eigenschaften der einzelnen Elemente innerhalb der Gruppe auszeichnen (MCLENNAN et al. 1980; HENDERSON 1986). Aufgrund dieser geringen Unterschiede der Elementeneigenschaften zählen auch die beiden Elemente Scandium (Sc, 21) und Yttrium (Y, 39) gemeinsam mit den REE zur Gruppe der sogenannten „rare earth metals“ (REM). Die REE kommen in der Umwelt nicht selten vor, sondern sind aufgrund ihrer Eigenschaften schwer analytisch voneinander zu trennen (Abb. 2).

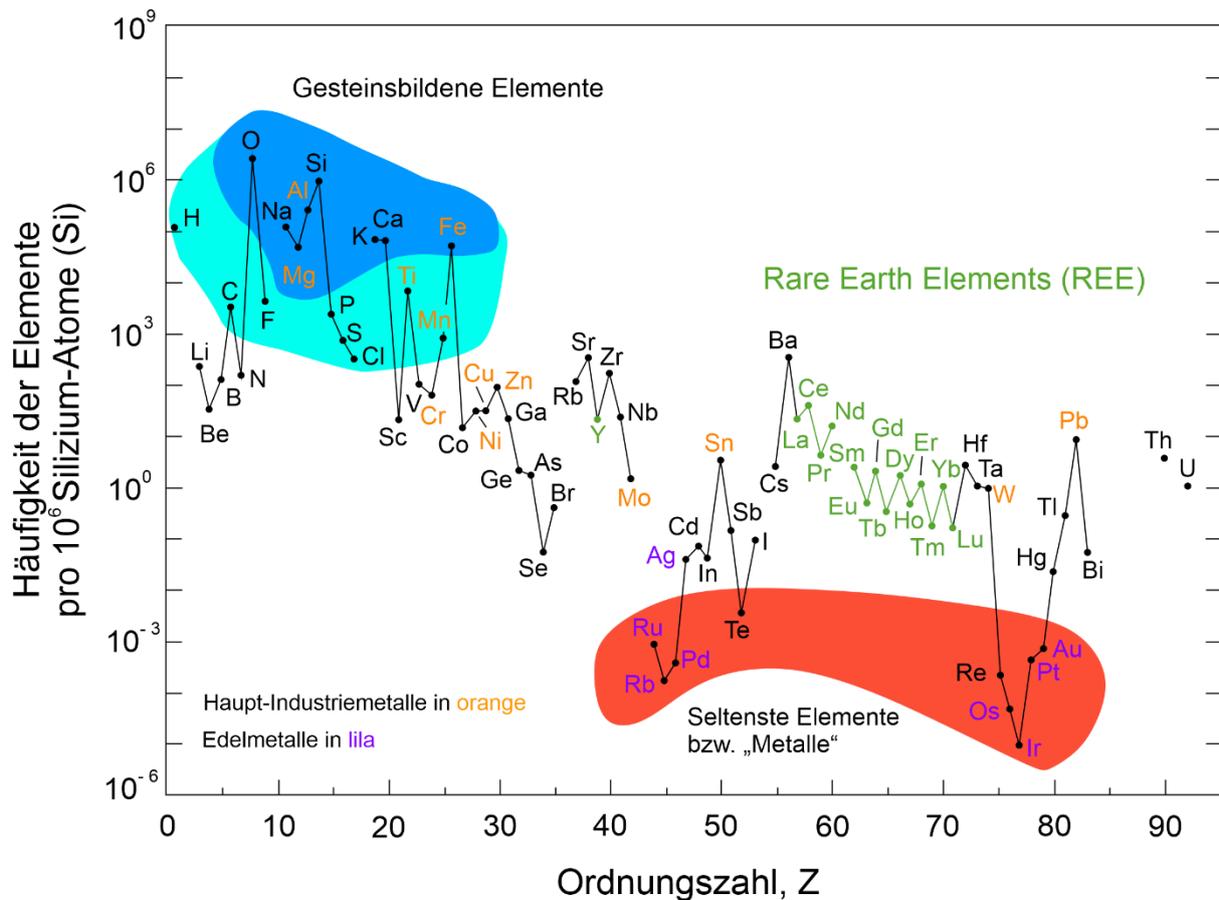


Abb. 2: Auftrag der Elemente nach Ordnungszahl bis zum Uran gegen ihre jeweilige relative Häufigkeit bezogen auf 10^6 Si-Atome (HAXEL et al. 2002; NAUMOV 2008).

Die Entdeckung der REE geht auf Carl Alex Arrhenius zurück, der 1787 im schwedischen Ytterby ein schwarzes Mineralgemisch untersuchte. Bereits 1794 konnte Gadolin (später Gadolinit) extrahiert werden (HENDERSON 1986). Erst 1907 waren alle Elemente der Gruppe IIIa (57-71) separiert und beschrieben. Ihre Elementkonzentrationen liegen zwischen 60 ppm für Cer (Ce) und 0,5 ppm für Thullium oder Lutetium (Th und Lu) sogar deutlich höher als die von Silber, Gold oder Platin (HENDERSON 1986; NAUMOV 2008). Die höher konzentrierten REE kommen in der Erdkruste häufiger vor als Blei (Abb. 2) (TAYLOR & MCLENNAN 1985; TAYLOR & MCLENNAN 1995).

Seit ihrer Entdeckung werden REE in einer Vielzahl verschiedener technischer Zusammenhänge eingesetzt und trotz ihrer physikalischen Ähnlichkeit weisen einzelne Elemente Eigenschaften auf, die für verschiedene Anwendungen besondere Vorteile besitzen (HAXEL et al. 2002; NAUMOV 2008). Aufgrund ihrer Eigenschaft je nach Umweltbedingungen in unter-

Motivation und Einleitung

schiedlichen Oxidationsstufen (im Regelfall bei REE 3) vorzuliegen, bilden Ce (3 und 4) und Eu (2 und 3) Ausnahmen in der Elementgruppe (HENDERSON 1986). Die bekannten REE-Lagerstätten stellen meist Lagerstätten anderer primär abgebauter Metalle dar. Die REE liegen in ihren Erzmineralen in festen Massenverhältnissen vor. Es gibt nur wenige Bergbaubetriebe, die aus einer Lagerstätte nur REE produzieren. Eine Anreicherung der stärker REE-haltigen Minerale bis hin zur ökonomischen Gewinnbarkeit ist selten. Das führt dazu, dass die gesamte Produktion der REE sich auf vier Minerale mit den höchsten REE-Konzentrationen stützt (HAXEL et al. 2002; ANGERER et al. 2009):

- Bastnäsit: $[\text{Ce}, \text{La}(\text{CO}_3)]\text{F}$ mit 55 – 60 % REE-Oxide
- Monazit: $(\text{Na}, \text{Ce}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ mit 30 – 35 % REE-Oxide
- Xenotim $(\text{Y}, \text{Eu}, \text{Gd}, \dots)\text{PO}_4$ mit 55 – 60 % REE-Oxide
- Ionen-absorbierende Tone mit 10 – 20 % REE-Oxide

Die weltweite Produktion an REE findet überwiegend in China statt (Tone, 97 %) (ALONSO et al. 2012; GOODENOUGH et al. 2016; EUROPÄISCHE KOMMISSION 2020). Die REE stellen oft Nebenprodukte bei der Gewinnung anderer Industriemetalle dar (Bastnäsit, Monazit, Xenotim) (ANGERER et al. 2009; WALL 2014). Die geförderten REE-Verhältnisse entsprechen ihrem Vorkommen im jeweiligen Erz.

Neben der Bindung der Hauptvorkommen der REE in bestimmten Mineralen können auch mittlere Elementgehalte für verschiedene Gesteine sowie für die Erdkruste angegeben werden (Tab. 1). Je nach Zusammensetzung der Erdkruste bzw. je nach Aufbau einer geologischen Formation können sich die Gehalte der REE in den Gesteinen deutlich unterscheiden. Zum Vergleich der Gesteinskonzentrationen werden oft Standardmaterialien verwendet, die sich mittlerer REE-Konzentrationen bestimmter Gesteine, geologischer Teile des Planeten oder Meteoriten (MURTHY & SCHMITT 1963; EVENSEN et al. 1978) annähern (Tonsteine, Erdkruste, Chondrite). Besonders häufig ist die Nutzung bestimmter Tonsteinzusammensetzungen als Standardmaterial (NANCE & TAYLOR 1976; NANCE & TAYLOR 1977; GROMET et al. 1984), weil diese die mittleren REE-Gehalte der Erdkruste gut wiedergeben sollen (TAYLOR & MCLENNAN 1985; CONDIE 1991; CONDIE 1993; WEDEPOHL 1995).

Tab. 1: REE-Gehalte [$\mu\text{g/g}$] verschiedener Standardmaterialien, die repräsentative Gesteinsmischungen darstellen und mittlere Gehalte von Gesteinen und Planetenzusammensetzungen widerspiegeln (Erdkruste, Chondrite, etc.), spezielle Standardmaterialien eigens definierter Zusammensetzung (GSS17, BCR-1, Mag-1, SGR-1, Sco-1).

Standards	Literatur	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Summe
Upper Continental Crust ohne carbonates	(GASCHNIG et al. 2016)	37	73	9	3	7	1	6	1	6	1	3	1	3	0	151
Alle Proben		35	70	8	32	6	1	6	1	5	1	3	0	3	0	172
World Shale Average	(PIPER & BAU 2013)	41	83	10	38	8	2	6	1	6	1	4	1	4	1	204
North American Shale Composite (NASC)		31	67	8	27	6	1	5	1	4	1	3	0	3	0	157
Upper Continental Crust (UCC)		30	64	7	26	5	1	4	1	4	1	2	0	2	0	146
Post Archean Australian Shale (PAAS)		38	80	9	34	6	1	5	1	5	1	3	0	3	0	185
GSS17	(LIN et al. 2013)	14	25	3	12	2	1	2	0	2	0	1	0	2	0	66
Chondrite	(ANTONINA et al. 2013)	16	28	5	21	5	1	6	1	5		3		3		94
UCC	(WEDEPOHL 1995)	32	66	6	26	5	1	3	1	3	1			2	0	145
Continental Crust		30	60	7	27	5	1	4	1	4	1	2		2	0	144
Tonalite		23	53	9	25	5	1	4	1	4	1	2		2	0	130
Grauwacken		34	58	6	25	5	1	4	1	3	1	2		2	0	142
UCC	(TAYLOR & MCLENNAN 1995)	30	64	7	26	5	1	4	1	4	1	2	0	2	0	146
UCC Mittelwert	(CONDIE 1993)	28	58		26	5	1	4	1					2	0	125
Canadischer Schild	(TAYLOR & MCLENNAN 1985)	32	65		26	5	1	3	0		1			2	0	134
PAAS		38	80	9	32	6	1	5	1	4	1	3	0	3	0	183

Standards	Literatur	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Summe
NASC		32	73	8	33	6	1	5	1	6	1	3	1	3	0	173
European ShaleS		41	81	10	40	7	2	6	1		1	4	1	3	1	198
Bulk Continental Crust		16	33	4	16	4	1	3	1	4	1	2	0	2	0	87
BCR-1	(GROMET et al. 1984)	25	54		28	7	2		1					3	1	121
NASC		32	69		27	6	1		1					3	1	140
SGR-1	(MCLENNAN & TAYLOR 1980)	21	38	4	15	3	1	2	0	2	0	1	0	1	0	88
MAG-1		39	92	11	43	8	1	6	1	5	1	3	0	3	0	213
Sco-1		30	63	8	28	5	1	4	1	4	1	2	0	2	0	149
Australian Archean Sedimentary (AAS)		13	27	3	13	3	1	3	0	3	1	2	0	2	0	70
PAAS		38	80	9	32	6	1	5	1	4	1	3	0	3	0	183
NASC	(NANCE & TAYLOR 1976)	32	70	8	31	6	1	5	1	5	1	3		3		166
PAAS		38	80	9	32	6	1	5	1	4	1	3	1	3	1	183
Mittelwert		30	63	7	27	5	1	4	1	4	1	3	0	3	0	146
Standardabweichung		8	18	2	8	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	38
Median		32	65	8	27	5	1	5	1	4	1	3	0	3	0	146
Min		13	25	3	3	2	1	2	0	2	0	1	0	1	0	66
Max		41	92	11	43	8	2	6	1	6	1	4	1	4	1	213

Der Vergleich der bekannten Elementgehalte der REE zeigt, dass insbesondere drei Elemente (La, Ce, Nd) höhere Umweltkonzentrationen (Globalbetrachtung) als die restlichen REE aufweisen und auch zwischen den Elementen der Gruppe deutliche Konzentrationsunterschiede bestehen. So kommen Sm, Gd und Dy ungefähr gleich häufig vor, ihre Nachbarlemente sind hingegen nur ca. ein Viertel mal so häufig. Wie sich diese Ausgangskonzentrationen der Gesteine auf die REE-Konzentrationen in der aquatischen Umwelt verhalten, hängt von unterschiedlichen Faktoren ab, die zu verschiedenen Ausgangsverteilungen und Konzentrationen in Umweltmedien führen (HENDERSON 1986; JOHANNESSON & HENDRY 2000).

1.1.1 Wissenschaftliche Verwendung der REE

Die REE werden bereits seit Langem in Geochemie und Petrologie umfangreich genutzt. Verschiedene Chondrite (NAKAMURA & MASUDA 1973; NAKAMURA 1974; MASUDA & NAKAMURA 1973; KALLEMEYN et al. 1989) sowie Gesteinstypen (SUN et al. 1979) weisen spezifische REE-Konzentrationsmuster auf. Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen chondritischer Zusammensetzung und REE-Mustern oder Konzentrationen bestimmter Gesteine werden genutzt, um Entwicklungen der Magmendifferenzierung und die Evolution der jungen Erden nachzuvollziehen und zu modellieren (HENDERSON 1986; JOHANNESSEN & HENDRY 2000).

Insbesondere das Verhältnis zwischen leichten und schweren REE wird verwendet, um die Gesteine des jungen Planeten sowie der oberen Erdkruste zu beschreiben (HOFMANN 1988). Daraus lassen sich geochemische Modelle erstellen, die die Entwicklung von klastischen Sedimentgesteinen (Tonsteine, Grauwacken, etc.) (PIPER 1974; MCLENNAN et al. 1980; CLAYTON et al. 1996) und karbonatischen Gesteinen (MÖLLER et al. 1980; TOSTEVIN et al. 2016), die zeitlichen Zuordnungen zur Entstehung von Gesteinsformationen und spezifische REE-Signaturen von ozeanischen Rücken innerhalb der Erdkruste („mid ocean ridge basalts“ (MORB)) (SUN et al. 1979; GASCHNIG et al. 2016) beschreiben. Über die REE-Konzentrationen lässt sich die Provenienz der Sedimente bestimmen und dadurch auch paleogeografische Systemvorstellungen ableiten oder verifizieren. Sie dienen als Vergleichsparameter. Diese Methoden werden auch auf extraterrestrische Gesteine (Mond) angewendet (LUGAMAIR & MARTI 1971; HALLIS et al. 2014; ALBALAT et al. 2015).

In Wechselwirkung von Wasser (Meere, Oberflächengewässer und Grundwasser) und Gesteinen sowie unter der Erdoberfläche werden ebenfalls geogene REE-Muster erzeugt (GÖB et al. 2013; MUNEMOTO et al. 2015; LIU et al. 2017). Wässer weisen natürliche REE-Konzentrationen auf, die von Kontaktgestein und ihren Umweltbedingungen abhängen. Die REE-Gehalte in den Meeren änderten sich beispielsweise im Verlauf der Erdgeschichte. Dadurch können Fluideinschlüsse über ihre REE-Muster als Anzeiger für Bildungszeiten von Riffen genutzt werden (NOTHDURFT et al. 2004). Unterschiedliche Meerwasserzusammensetzungen zeigen sich auch in den REE-Konzentrationsmustern von Apatiten (LÉCUYER et al. 2004; SHIELDS & WEBB 2004). Darüber hinaus führt die Interaktion von Wasser und

Motivation und Einleitung

Gestein im Untergrund dazu, dass die REE als Indiz für die Herkunftsbestimmung von Thermalwasser nutzbar sind (MICHARD & ALBARÈDE 1986; MICHARD 1989; CHUDAEV et al. 2017).

Des Weiteren ergeben die Veränderungen der REE-Muster zwischen einzelnen Gewässertypen bzw. Wasserproben wichtige Fraktionierungsinformationen. Hinzu kommen die Verteilungsmuster von Partikel- und Schwebfracht (SHOLKOVITZ 1992) im Wasser und dem Medium Wasser selbst (SHOLKOVITZ et al. 1994). Die Eigenschaften der REE insgesamt aber auch einzelner Elemente der Gruppe sind wichtig. Einzelne Elemente können als Prozessanzeiger bzw. Analyseparameter oder Tracer verwendet werden, die die Provenienz von Wässern je nach Wasserchemie und Aquifergestein oder einzelne Prozesse (Redoxbedingungen, Verwitterung) im Gewässer bzw. Aquifer anzeigen (VÁZQUEZ-ORTEGA et al. 2015).

Die industrielle Produktion von „rare earth metals“ (REM) und deren Anwendung ist als weiterer Einflussfaktor auf die REE-Gehalte in der Umwelt zu betrachten (GOLDSTEIN & JACOBSEN 1988; BAU & DULSKI 1996; KULAKSIZ & BAU 2011b). Einzelne Elemente der Gruppe können je nach Nutzung und Freisetzung durch den Menschen die REE-Muster und die Umweltkonzentrationen einzelner Elemente verändern. Seit Mitte der 90er Jahre ist durch die großflächige Nutzung von Gd-haltigen Kontrastmitteln in der Magnetresonanztomographie (MRT) eine anthropogene Anreicherung in Oberflächengewässern und Grundwasser im Verhältnis zu den anderen REE bekannt (BAU & DULSKI 1996). Aufgrund der Ausscheidung des Medikaments nach Anwendung wird das Element direkt über Siedlungsabwasser in Oberflächengewässer eingeleitet (BAU & DULSKI 1996; BAU et al. 2006). Außerdem gibt es nahezu keine weiteren Quellen. Die so erzeugte Anomalie scheint damit als anthropogener Marker auf verschiedene Weise nutzbar (GOLDSTEIN & JACOBSEN 1988; BAU & DULSKI 1996; KÜMMERER 2001; MASSMANN et al. 2008; TEPE et al. 2014; MERSCHER et al. 2015).

Für die natürliche REE-Konzentration in Oberflächengewässern und Grundwasser sind die Interaktion des Wassers mit dem Boden (AUBERT et al. 2004) und den anstehenden Gesteinen verantwortlich (SHOLKOVITZ et al. 1994; LEYBOURNE & JOHANNESSON 2008). Neben den bereits beschriebenen Mineralen, aus denen REE gewonnen werden, können diese auch in Feldspäten, Apatit, Allanit, Sphen, Fluorit und Zirkon vorkommen (REIMANN et al. 2011).

Diese Minerale bestimmen die REE-Gehalte der Gesteine und über deren Verwitterung gelangen die REE in Böden. Wasser, das in längerem Kontakt mit Boden und/oder Gestein steht, enthält ebenfalls ein natürliches REE-Konzentrationsverteilungsmuster (AUBERT et al. 2001; CIDU & BIDDAU 2007; LEYBOURNE & JOHANNESSON 2008). Da die Wechselwirkung zwischen Schwebfracht bzw. Partikelgehalt an REE und Lösungsfracht sehr unterschiedlich sein kann, werden REE-Verteilungsmuster genutzt, um die Lösungsgehalt an REE in natürlichen Gewässern zu bestimmen (EBRAHIMI & BARBIERI 2019).

1.1.2 Anthropogene Quellen für Gadolinium in Gewässern: MRT-Kontrastmittel

Gadolinium besitzt ein weitreichendes Nutzungsspektrum in unterschiedlichen technischen Kontexten. Es wird bspw. im Bereich der Radartechnologie, für CDs, Mikrowellen und Medizintechnik eingesetzt (HAXEL et al. 2002; NAUMOV 2008; ANGERER et al. 2009). Für den anthropogenen Gd-Eintrag in die Umwelt ist die Umweltfreisetzung bzw. direkte Einleitung in Oberflächengewässer verantwortlich, die aus dem Einsatz des Gadoliniums in MRT-Kontrastmitteln resultiert (Tab. 2) (RUNGE et al. 2011). Die Bildgebung macht sich die paramagnetischen Eigenschaften des Gadoliniums als Zentralion in einem sehr stabilen Chelatkomplex zu Nutze, die für verschiedene Anwendungen besonders gut geeignet sind. Deshalb werden sie in großem Umfang angewendet und erfolgreich eingesetzt. Seit der Markteinführung 1981 nahmen die Anwendungszahlen für Gd-haltige MRT-Kontrastmittel stark zu. 2005 wurden weltweit ca. 20 Millionen MRTs mit paramagnetischen Kontrastmitteln durchgeführt. Das entspricht ca. 25-30 % aller MRT-Untersuchungen (CARAVAN et al. 1999; IDÉE et al. 2006; RUNGE et al. 2011; XIAO et al. 2016; THOMSEN 2017).

Tab. 2: Gd-haltige MRT-Kontrastmittel mit Informationen zu Zulassung, Hersteller und Dosis; entnommen aus RUNGE et al. (2011).

Handelsname	Akronym	Bezeichnung	Hersteller	Ersteinsatz	Indikation	Dosis [mmol/kg]
Magnevist	Gd-DTPA	Gadopentetat Dimeglumin	Bayer	1986, EU	ZNS, ganzer Körper	0,1
Dotarem	Gd-	Gadoterat	Guerbet	1989, EU	ZNS, MRA,	0,1-0,2

Handelsname	Akronym	Bezeichnung	Hersteller	Ersteinsatz	Indikation	Dosis [mmol/kg]
	DOTA	Meglumin			ganzer Körper	
ProHance	Gd-HP-DO3A	Gadoteridol	Bracco	1992, USA	ZNS, ganzer Körper	0,1-0,3
Omniscan	Gd-DTPA-BMA	Gadodiamid	GE-Healthcare	1993, USA	ZNS, ganzer Körper	0,1
Gadovist/ Gadavist	Gd-DO3A-Butrol	Gadobutrol	Bayer	1998, EU	ZNS, MRA, Leber, Niere	0,1
OptiMARK	Gd-DTPA-BMEA	Gadoverse- tamid	Covidien	1999, USA	ZNS, Leber	0,1
MultiHance	Gd-BOPTA	Gadobenat Dimeglumin	Bracco	1997, EU	ZNS, Leber, ganzer Körper	0,05-0,1
Primo- vist/Eovist	Gd-EOB-DTPA	Gadoxetik Säure Dinatrium	Bayer	2004, EU	Leber	0,025
Vaso- vist/Ablavar	MS-325	Gadofosveset Trinatrium	Lantheus	2005, EU	Peripheral MRA	0,03

Umfassende Informationen zu Produktions- und Verbrauchsmengen an Gadolinium (regional, national, global) sind schwer zu finden und weichen teilweise deutlich voneinander ab. Weltweite Produktionsdaten zu REE liegen vor (Oxide, 110.000-130.000 t) (ANGERER et al. 2009), stimmen allerdings nicht zu 100 % mit den Anwendungsmengen überein. Die Nutzung der REE in verschiedenen technologischen Anwendungen lässt sich gut nachvollziehen, auch wenn das weltweite Stoffinventar nicht lückenlos bekannt ist (ANGERER et al. 2009; GRAEDEL & ERDMANN 2012; WALL 2014; USGS 2019).

Motivation und Einleitung

Insgesamt ist von einem Gd-Anteil von ca. 3,8 % an der REE-Jahresproduktion auszugehen (ANGERER et al. 2009; GRAEDEL & ERDMANN 2012). Das entspräche einer Förderung von ca. 4.500 t pro Jahr auf dem Stand von 2006 (ANGERER et al. 2009). Allerdings geben Graedel und Erdmann (2012) eine Jahresproduktion von 2.500 t im Jahr 2007 an und gehen davon aus, dass die Gd-Nachfrage der MRT-Kontrastmittelproduzenten nahezu 100 % des Marktes ausmacht. Insgesamt zeigen die Analysen zur REE-Produktion eine kontinuierliche Produktionssteigerung in den letzten Jahrzehnten für REE insgesamt und Gd im Speziellen (ANGERER et al. 2009; DU & GRAEDEL 2011; GRAEDEL & ERDMANN 2012; DU & GRAEDEL 2013; WALL 2014; CHARALAMPIDES et al. 2015). Außer bei bildgebenden Verfahren in der Medizin setzt die Metallurgie Gd als Spurenelement in Legierungen ein. Diese emittieren Gd über Abrieb und Verwitterung, wenn sie witterungsoffen eingesetzt werden. Diese Freisetzung lässt sich kaum quantifizieren, wird insgesamt aber als unbedeutend angesehen. Deshalb wird hier davon ausgegangen, dass MRT-Kontrastmittel für den gesamten anthropogenen Eintrag an Gd in die Umwelt verantwortlich sind.

Bereits 2009 wurde von jährlich 20 Millionen Anwendungen Gd-basierter MRT-Kontrastmittel ausgegangen (IDÉE et al. 2006) – mit steigender Tendenz, die sich bestätigt hat (EBRAHIMI & BARBIERI 2019). Pro Anwendung wird eine mittlere Verabreichung von 1,2 g Gd angenommen (KÜNNEMEYER et al. 2009). Dies ist ein Mittelwert, der berücksichtigt, dass je nach Medikament und Anwendungsbereich der MRT-Untersuchung (Organe, Gelenke etc.) die verabreichte Dosis und damit die gegebene Gd-Masse variiert, wie Tab. 2 zeigt (IDÉE et al. 2006; KÜNNEMEYER et al. 2009). Damit entspricht der Verbrauch in der Medizin einem niedrigen Prozentanteil der Gd-Produktion weltweit. Im Gegensatz zu Legierungen werden die Kontrastmittel bei ihrer Anwendung bzw. kurz danach über das Siedlungsabwasser aufgrund der Ausscheidung der Patienten (intakte Gd-Komplexe) emittiert.

Die MRT-Kontrastmittel sind so konzipiert, dass das Medikament und somit das bildgebende Zentralion (Gd) nach der Untersuchung möglichst schnell den Körper der Patienten wieder verlässt. Zudem soll das Ion so „verpackt“ sein, dass keine Wechselwirkungen mit Gewebe oder Inhaltsstoffen von Wasser oder Blut stattfinden. Deshalb scheidet der Patient innerhalb von 1,5 bis 30 h, spätestens aber nach mehreren Tagen über 95 % des Gd unver-

Motivation und Einleitung

ändert aus (IDÉE et al. 2006). Über das Krankenhaus- oder Siedlungsabwasser (je nachdem, ob die Behandlung stationär oder ambulant erfolgte) erreicht das Gd bzw. das Medikament die Oberflächengewässer (KÜMMERER & HELMERS 2000; IDÉE et al. 2006; KÜNNEMEYER et al. 2009; RUNGE et al. 2011).

Die Ausscheidung der Patienten nach Behandlung führt zu einem direkten MRT-Kontrastmitteleintrag in die aquatische Umwelt, weil die aktuellen Kläranlagen (kommunale Kläranlagen (LAWRENCE & BARIEL 2010), aber auch Krankenhauskläranlagen (KÜNNEMEYER et al. 2009) nicht in der Lage sind die Gd-Komplexe effektiv zurückzuhalten (LAWRENCE et al. 2010; CYRIS 2013; EBRAHIMI & BARBIERI 2019). Daher ist nicht davon auszugehen, dass die MRT-Kontrastmittel nach Behandlung in den Abwasserbehandlungsanlagen zurückgehalten werden und damit den Haupteintragspfad für anthropogenes Gd in die aquatische Umwelt darstellen. Des Weiteren entspricht die verabreichte Masse an Gd in der medizinischen Analytik annähernd dem Gesamteintrag in die Oberflächengewässer (KÜMMERER & HELMERS 2000; KÜMMERER 2001; IDÉE et al. 2006; KÜNNEMEYER et al. 2009; CYRIS 2013). Bereits von Beginn der Forschung zur anthropogenen Gd-Anomalie in Oberflächengewässern an wurde der Zusammenhang zwischen MRT-Untersuchungen mit Gd-haltigen Kontrastmitteln und den in Gewässern messbaren anthropogenen Gd-Signalen beschrieben (BAU & DULSKI 1996). Zudem konnte insbesondere bei Uferfiltratförderung die Anomalie auch im Uferfiltrat nachgewiesen und Gd über kurze Wege und Fließzeiten als qualitativer Tracer genutzt werden (MASSMANN et al. 2004; MASSMANN et al. 2008). Durch die fehlende Reinigungsleistung der Kläranlagen und der Wasseraufbereitung in Bezug auf Gd kam es zu Anreicherungen in teilgeschlossenen Uferfiltratkreisläufen (Berlin) (MASSMANN et al. 2007; MASSMANN et al. 2009; TEPE et al. 2014).

Eine Zusammenstellung verschiedener Untersuchungen an Kläranlagen zu deren Rückhaltevermögen des anthropogenen Gd-Eintrags über MRT-Kontrastmittel zeigt, dass die Kläranlagen mit zwei bis drei Reinigungsstufen die Kontrastmittel nahezu nicht zurückhalten (EBRAHIMI & BARBIERI 2019). Das entspricht auch früheren Untersuchungen zur Gd-Emission über Siedlungsabwasser (VERPLANCK et al. 2010; TELGMANN et al. 2012). Es hat sich in der Zwischenzeit gezeigt, dass vierte Reinigungsstufen, wie beispielsweise eine Umkehrosmose, nicht nur die natürlichen REE-Konzentrationen, sondern auch die MRT-

Motivation und Einleitung

Komplexe und andere anthropogene Verbindungen (REE gesamt) zurückhalten können (Lawrence et al. 2010). Koagulation und Mikrofiltration weisen laut Lawrence et al. (2010) für die Gd-Komplexe vernachlässigbare Reinigungsleistungen auf und erst die Umkehrosmose reduziert die Gd-Konzentration um 99,85 %.

In Deutschland wird seit einigen Jahren bereits über die Finanzierung der vierten Reinigungsstufe diskutiert (GAWEL 2015). Die zusätzlichen Kosten werden sich auf die Auswahl der in der Fläche verwendeten Technik auswirken. Bisherige Pilotprojekte in NRW (MEIER et al. 2016; BRÜCKNER 2021) und Bayern (RÖDEL et al. 2017) befassen sich mit der Ozonierung als zusätzlicher Reinigungsstufe (BRÜCKNER 2021) sowie mit nachgeschalteter Aktivkohlefiltration (Krieg et al. 2017; RÖDEL et al. 2017). In einer Studie zur Kosten-Nutzen-Analyse der vierten Reinigungsstufe in der kommunalen Abwasserbehandlung wird die Variante Ozonierung und Aktivkohlefiltration quantifiziert und für Rheinland-Pfalz (Bsp. Nahe) dargelegt (KOLISCH et al. 2022). Demnach sind die Zusatzkosten dieser Variante vertretbar und die hier angenommene, flächenhafte Umsetzung in der Zukunft für Deutschland (KOLISCH et al. 2022). Die Reinigungsleistung der Kombination Ozonierung-Aktivkohlefilter wurde Referenzsubstanzen abgeschätzt (Amidotrizoesäure für Röntgenkontrastmittel: 90 %) (KRIEG et al. 2017). Eine vierte Reinigungsstufe, die auch Spurenstoffe eliminiert, ist allerdings 2021 noch nicht die Regelausstattung von Kläranalagen, sodass insbesondere auch in den hier betrachteten Untersuchungsgebieten weiterhin davon auszugehen ist, dass aktuell eine unverminderte Gd-Emission über das Siedlungsabwasser stattfindet.

Es stellt sich die Frage, wie die globalen Produktions-, Anwendungs- und Emissionsdaten auf Deutschland übertragbar sind. Generell finden hierzulande Gd-Emissionen über Krankenhäuser und Arztpraxen statt, da die Untersuchungen stationär und ambulant durchgeführt werden können. Die Krankenkassenberichte, die mir als einzige Quelle vorliegen, beziehen sich nicht auf denselben Zeitraum. Insgesamt geben sie aber einen guten Überblick und ermöglichen es, die in der Umwelt gemessenen Gd-Konzentrationen und -Frachten in ein Gesamtbild einzufügen. In der ersten Dekade des neuen Jahrtausends sollen zwischen 1.160 kg (KÜMMERER & HELMERS 2000) und 1.600 kg (ZWIENER 2007) an Gd pro Jahr für MRT-Kontrastmittel genutzt worden sein. Bei einer Dosis von ca. 1,2 g Gd pro Un-

Motivation und Einleitung

tersuchungen würde das ca. 1,3 Millionen jährlichen Anwendungen in Deutschland entsprechen.

Als Vergleich dienen Krankenkassendaten aus dem Jahr 2009, wonach 5,89 Millionen Deutsche eine MRT-Untersuchung erhielten (BARMER GEK 2011). Insgesamt machen die Gd-haltigen MRT-Kontrastmittel 25-30 % der Untersuchungen aus (IDÉE et al. 2006). Das entspräche ca. 1,5 Millionen Untersuchungen oder 1.800 kg Gd-Emission pro Jahr. Ungeachtet der leichten zeitlichen Diskrepanz der Datengrundlagen stellen die veröffentlichten Konsumzahlen für MRT-Kontrastmittel in Deutschland eine vergleichbare Größenordnung der Gd-Emission fest. Die Literaturquellen beinhalten Annahmen und beruhen zum Teil auf Umfragen (Arztreport), Statistikdaten der Anwender und gehen von mittleren Verabreichungsdosen aus. Um eine für Deutschland nutzbare Vergleichsgröße angeben zu können, bedeutet ein jährlicher Konsum von 1.800 kg Gd und dessen Eintrag in die Umwelt, dass von den ca. 97 MRT-Untersuchungen pro 1.000 Einwohner und Jahr ca. 32 MRT-Anwendungen mit gadoliniumhaltigen Kontrastmitteln pro 1.000 Einwohner stattfinden.

Die Umweltauswirkungen der beschriebenen Emissionen der Kontrastmittel sind bekannt. Sowohl der gadoliniumhaltige Komplex als auch das reine Gd gelten in der Umwelt als nicht toxisch (NEUBERT 2008; LINDNER 2017; EBRAHIMI & BARBIERI 2019). Elementares Gd entsteht bei pH-Werten in Gewässern oberhalb von 6 nicht. Sollte der Komplex zerfallen, fällt das Gd aus und lagert sich ab. Es besteht keine akute Toxizität und eine geringe Ökotoxizität bei in Oberflächengewässern üblichen pH-Werten (oberhalb von pH 6) und den geringen Konzentrationen an freiem Gd (NEUBERT 2008; LINDNER 2017). Die MRT-Medikamente dürfen zudem durch die Anwendung am Menschen nicht mit dem Körper reagieren und werden ohne Komplikationen ausgeschieden (IDÉE et al. 2006). Zudem liegen die gemessenen Konzentrationen in der Umwelt im ng/L- bis µg/L-Bereich. Die Gd-Anomalie bezieht sich auf einen natürlichen Gd-Hintergrund im einstelligen ng/L-Bereich (GOLDSTEIN & JACOBSEN 1988; BAU & DULSKI 1996).

Im klinischen Bereich gab es allerdings nach mehreren Jahrzehnten der Anwendung von Gd-haltigen MRT-Kontrastmitteln Erkrankungen bei Personal und Patienten (RUNGE et al. 2011; TELGMANN et al. 2013). In der Folge wurde untersucht, ob ein Zusammenhang mit Gd-haltigen MRT-Kontrastmitteln besteht, und es zeigte sich, dass ein spezielles Medika-

mentenspektrum (lineare Komplexe) zu einer Erkrankung führen können. Bei Personal und Patienten mit Vorerkrankungen kann eine nephrogene systemische Fibrose (NSF) auftreten (RUNGE 2017). In der Folge wurden 2017 die linearen Gd-haltigen MRT-Kontrastmittel verboten (ruhende Zulassung; Tab. 3). Die zyklischen MRT-Kontrastmittel werden weiterhin verwendet, weil diese keine Gefährdung darstellen und bspw. bei der Bildgebung von Organen einen hohen Nutzen haben (RUNGE et al. 2011; TELGMANN et al. 2013; XIAO et al. 2016; BFARM 2017; EUROPEAN MEDICINES AGENCY 2017; RUNGE 2017).

Tab. 3: In Deutschland zugelassene gadoliniumhaltige Kontrastmittel und Zulassungsänderungen in 2018 (BFARM 2017).

Produkt	Struktur (Anwendungsart)	Empfehlung
Dotarem (Gadotersäure)	makrozyklisch (i.v.)	Erhalt der Zulassung
Artirem / Dotarem (Gadotersäure)	makrozyklisch (intra-artikulär)	Erhalt der Zulassung
Gadovist (Gadobutrol)	makrozyklisch (i.v.)	Erhalt der Zulassung
Prohance (Gadoteridol)	makrozyklisch (i.v.)	Erhalt der Zulassung
Primovist (Gadoxetsäure)	linear (i.v.)	Erhalt der Zulassung
Magnevist (Gadopen-tetsäure)	linear (intra-artikulär)	Erhalt der Zulassung
Magnevist (Gadopen-tetsäure)	linear (i.v.)	Ruhen der Zulassung
Omniscan (Gadodiamid)	linear (i.v.)	Ruhen der Zulassung
Optimark (Gadoversetamid)	linear (i.v.)	Ruhen der Zulassung
Multihance (Gadobensäure)	linear (i.v.)	Einschränkung auf Leber-bildgebung

1.2 Anthropogene Gd-Anomalie in hydrogeologischen Systemen

Die Untersuchung des Fließverhaltens spielt in Hydrologie und Hydrogeologie eine große Rolle, wobei die Interaktion von Oberflächengewässern und Grundwasser von besonderem Interesse ist. Der methodische Zugriff auf den Untergrund sowie dessen Einfluss oder Beeinflussbarkeit über Sickerwasser oder die Wasseraustritte ist aufgrund seiner Unzugänglichkeit begrenzt. Zur Untersuchung des Gewässerverhaltens gibt es verschiedene Methoden. Seit langer Zeit erfolgreich genutzt wird der Einsatz von Markierungsstoffen, sogenannter Tracer (engl. „to trace“: verfolgen, aufspüren) (KÄSS 1992). Die Wassermarkierung kann auf zwei Arten erfolgen: Entweder werden dem Gewässer Stoffe zugegeben (künstli-

Motivation und Einleitung

che Markierungsmittel) oder es werden die vorhandenen physiko-chemischen Eigenschaften des Wassers genutzt. Das umfasst künstliche Stoffe, die unbeabsichtigt in Gewässer oder Grundwasser gelangt sind. Werden bereits im Wasser enthaltene Stoffe oder Eigenschaften genutzt, handelt es sich um natürliche Markierungsstoffe bzw. Umwelttracer (KÄSS 1992).

Am historischen Beginn der Nutzung von Markierungsstoffen standen künstliche Tracer (Farbstoffe, Triftkörper, etc.). Die Eindeutigkeit, Detektierbarkeit und Nachvollziehbarkeit des Transports sowie der Geschwindigkeit ist bei diesem Ansatz intuitiv gegeben (COOK & HERCZEG 2000). Es sind zudem nicht zwingend weitreichende Kenntnisse zur Hydrochemie des Untersuchungsgebiets notwendig. Die Methode basiert darauf, dass der Markierungsstoff nicht natürlich im Gewässer vorhanden ist sowie gut und sicher nachgewiesen werden kann. Ein Tracer sollte für die Umwelt unbedenklich, gut wasserlöslich und dispergierbar sein. Darüber hinaus sollte er nicht mit dem durchströmten Medium (Aquifer) wechselwirken (KÄSS 1992).

Tracer und Umwelttracer beantworten die Frage nach dem Wohin, Woher sowie der hydrologischen bzw. hydrogeologischen Verbindung in und zwischen Wasserkörpern. Ein Beispiel stellt die Markierung von Schlucklöchern in Karst dar, um zu erfahren, mit welchen Quellaustritten eine Schwinde verbunden sein kann (KATZ et al. 1997). Damit stehen Fragen nach Größe und Lokation möglicher Neubildungsbereiche in Verbindung. Insbesondere in Karst- und hydrogeologisch heterogenen Gebieten bzw. Festgesteinsaquiferen liefern Tracerversuche wichtige Beiträge zum hydrogeologischen Systemverständnis (ALVARADO et al. 2005). Zusätzlich können auch quantitative Aussagen zur Mischung verschiedener Wässer sowie umfangreiche Informationen zur Wechselwirkung zwischen Grundwasser und Aquifermaterial getroffen werden (Porosität, Dispersion, hydraulische Leitfähigkeit, etc.) (KALBUS et al. 2006; KÜHN et al. 2009; ENGELHARDT et al. 2011). Ob und in welchem Umfang Umwelttracer all diese Erkenntnisse liefern können, hängt von den lokalen Verhältnissen, dem Beprobungsumfang und den Stoffeigenschaften des jeweiligen Tracers ab (KÄSS 1992; COOK & BÖHLKE 2000).

Umwelttracer liegen bereits im Wasser vor oder sind Eigenschaften des Wassers, die ebenso gut messbar und klar zu einer Wasserprobe zuzuordnen sein müssen wie die künstli-

Motivation und Einleitung

chen Tracer. Für beide Methoden steht eine Vielzahl von nutzbaren Stoffen zur Verfügung (KÄSS 1992; COOK & HERCZEG 2000):

Künstliche Markierungsmittel, Tracer:

- Wasserlösliche Stoffe (Salze, Farbstoffe, radioaktive Isotope, Schaumstoffe, Geruchstoffe, Chemikalien)
- Partikeltracer (Sporen, Bakterien, Phagen, fluoreszierende Kügelchen, Triftkörper, Geobombe)
- Gase

Natürliche Markierungsmittel, Umwelttracer:

- Umweltisotope (Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff, etc.)
- **Umweltchemikalien (MRT-Kontrastmittel, Humanpharmaka, Süßstoffe, Körperpflegestoffe, Nahrungsinhaltsstoffe, etc.)**
- Umweltorganismen (Kleinstlebewesen, Bakterien, etc.)
- Physikalische Parameter (Temperatur, Leitfähigkeit)

Die Zugabe von Stoffen, die sich noch nicht im hydrologisch-hydrogeologischen System befinden, hat den Vorteil der Quellenspezifität. Allerdings muss eine Grundidee zum Systemverständnis vorliegen. Umweltchemikalien eignen sich hingegen sehr gut bei explorativen Ansätzen. Da die Stoffe ebenfalls quellenspezifisch sind oder sein können (anthropogener Eintrag), ist es möglich mit flächenhafter und/oder zeitlicher Auflösung der Stoffverteilung und Stoffkonzentration (Fracht, Masse) umfangreiche Erkenntnisse zu gewinnen (KÄSS 1992; JOHANNESON et al. 1997; COOK & HERCZEG 2000).

Um die Anwendbarkeit bestimmter oder neuer Umwelttracer abzusichern, können die Analysen mit anderen Tracer- oder Umwelttraceruntersuchungen verglichen werden. Die Auswertung von Umwelttracern kann sowohl grundlegende Erkenntnisse zum Systemverständnis (COOK & HERCZEG 2000; JOHANNESON & HENDRY 2000) als auch Detailinformationen zum jeweiligen Standort liefern. Liegen ausreichende Messdaten vor, ist darüber hinaus eine statistische Auswertung der gewonnenen Datensätze möglich (SCHUSTER & ULLMANN 2019).

1.2.1 Anthropogene Spurenstoffe als Umwelttracer

Die beschriebenen Einträge einer großen Zahl verschiedener vom Menschen künstlich hergestellter chemischer Verbindungen in die Umwelt finden punktuell oder flächenhaft statt. In verschiedenen Umweltkompartimenten sind diese Stoffe auffindbar - insbesondere im Wasserkreislauf und dessen Teilbereichen. Grundwasser ist in seiner hydrochemischen Stofffracht durch die Inhaltsstoffe geprägt, die das Wasser aus den durchflossenen Gesteinen gelöst hat (KÄSS 1992; JOHANNESSEN et al. 1997; WILLIS & JOHANNESSEN 2011). Anthropogene Einträge durch den Menschen können absolut (künstlich hergestellte Stoffe) oder als Anomalien gegenüber dem natürlichen Hintergrund (Ionen, Temperatur etc.) erfasst werden (KÄSS 1992). Durch die Wechselwirkungen und den Wasseraustausch (Stoffaustausch) im Wasserkreislauf besteht die Möglichkeit, dass alle Kompartimente durch den Menschen beeinflusst sein können. Diese Veränderungen müssen nicht notwendigerweise einen negativen Einfluss haben und ihre Wirkung hängt vom Wasserkörper und von Art, Eigenschaft und Konzentration der Stoffe ab (Abb. 3). Diese kann sowohl natürlich als auch anthropogen deutlich variieren. In einem Konzentrationsbereich unterhalb von 100 µg/L wird von Spurenstoffen gesprochen (HÖLTING & COLDEWEY 2013; TRIEBSKORN 2016).

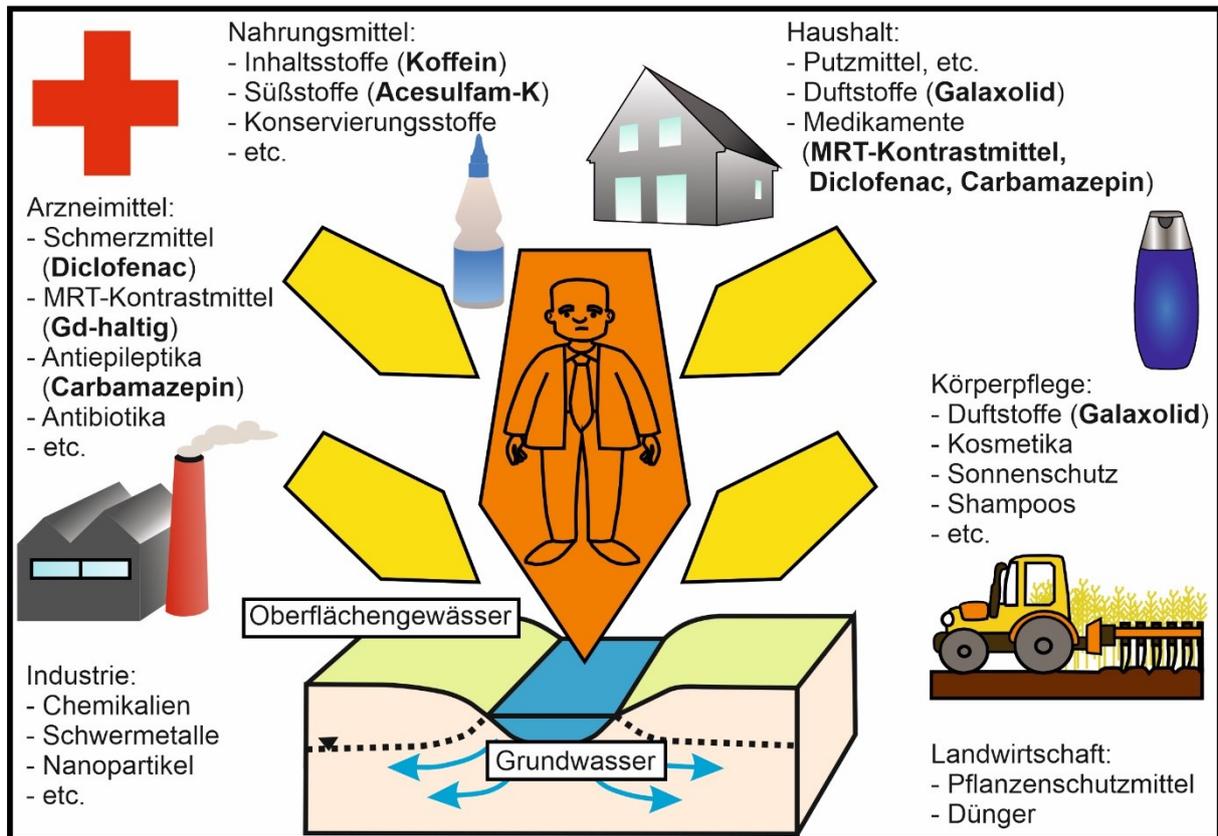


Abb. 3: Beispiele anthropogener Stoff- und Spurenstoffeinträge verschiedener Punktquellen über Siedlungsabwasser (Arzneimittel, Nahrungsmittel, Haushalt und Körperpflege) und punktartige und flächenhafte Einträge durch Industrie und Landwirtschaft.

Die betrachteten Stoffe und insbesondere die Gd-haltigen MRT-Kontrastmittel sind den Bereichen Arzneimittel (MÜLLER et al. 2012), Nahrungsmittel und Haushalt/Körperpflege zuzuordnen (Abb. 3, fett). Diese Stoffe haben gemeinsam, dass sie direkt im bzw. am Menschen eingesetzt werden und über das Abwasser einen direkten Eintragspfad in die Oberflächengewässer haben (ENGELHARDT et al. 2014). Bei entsprechenden Stoffeigenschaften und Bedingungen vor Ort (Infiltration von Oberflächenwasser) gelangen sie ins Grundwasser. Abwasserbehandlungsanlagen können viele Stoffe zurückhalten oder je nach verwendeter Reinigungsmethode die Stoffe zerstören (KAWASAKI et al. 1998). Allerdings ist die Gruppe anthropogener Spurenstoffe in Umfang und Eigenschaften so heterogen, dass viele der stabileren Chemikalien unbeeinflusst in die Vorflut abgegeben werden (KÜMMERER 2001; JONES et al. 2005; STUART et al. 2012; HATJE et al. 2014). Aus dem Verhältnis von Abbaurate (KAHL et al. 2018) in den Gewässern und Immissionskonzentrationen entsteht im

Wasserkreislauf eine Konzentrationsverteilung, die als Umwelttracer verwendet werden kann (KÜMMERER 2010; JURADO et al. 2012; MÜLLER et al. 2012; HATJE et al. 2014).

Die in Abb. 3 hervorgehobenen anthropogenen Spurenstoffe umfassen fünf organische Verbindungen und ein MRT-Kontrastmittel. Die organischen Spurenstoffe haben die gleiche Emissionsquelle wie das Gd aus MRT-Kontrastmitteln und dienen als Vergleichsgrößen für die Einordnung der Gd-Konzentrationsanomalien in Oberflächengewässern und Grundwasser. Die bisher bekannten Eigenschaften der Gd-Anomalien in Oberflächengewässern und Grundwasser sollen systematisch untersucht und mit anderen als Umwelttracer genutzten anthropogenen Spurenstoffen verglichen werden. Das zeigt, wie gut Gd als Umwelttracer im Verhältnis zu anderen Tracerstoffen genutzt werden kann, um verschiedene Systemparameter zu bestimmen. Weil, wie bereits beschrieben, die anthropogene Gd-Anomalie eine hohe Umweltstabilität aufweist und keine Abbauprozesse in der Umwelt bekannt sind, im Gegensatz zu den organischen Spurenstoffen, erscheint die Chance groß, dass das Gd-Signal auch im Festgestein sowie über lange Zeiträume nachweisbar ist. Das wäre dann ein Umwelttracer für alle in Abb. 3 beschriebenen Punktquellen bzw. Schadstoffe, die über das Siedlungsabwasser emittiert werden. Die ubiquitären Einträge aus Industrie und Landwirtschaft werden nicht erfasst bzw. kann diese ein anthropogenes Gd-Signal nicht anzeigen.

1.2.2 Gd-Anomalien verschiedener Gewässertypen

Das natürliche REE-Verteilungsmuster in Oberflächengewässern und Grundwasser ist für die meisten Wasserkörper bekannt. Darüber hinaus bestehen die Haupteinflussfaktoren in der Mineralzusammensetzung der Gesteine und Böden sowie den Redoxbedingungen und insbesondere dem pH-Wert (ANGERER et al. 2009; LAVEUF et al. 2012; NOACK et al. 2014). Die in der Literatur seit mehr als zwei Jahrzehnten bekannte Gd-Anomalie lässt sich allerdings nicht mit den Elementeigenschaften des Gd erklären und es zeigt sich, dass Flüsse mit besonders starken anthropogenen Einflüssen (Rhein, Donau etc.) auch sehr hohe Gd-Konzentrationsanomalien aufweisen (BAU & DULSKI 1996; MÖLLER et al. 2000; MÖLLER et al. 2002). Allerdings ist die Anomalie auch in dünn besiedelten Gebieten und über weite Strecken ohne Siedlungsabwassereinleitung nachverfolgbar (BAU & DULSKI 1996; MÖLLER et al.

2000; NOZAKI et al. 2000; MÖLLER et al. 2002; VERPLANCK et al. 2005; VERPLANCK et al. 2010).

2021 weisen weltweit die meisten Abwasserbehandlungsanlagen keine vierte Reinigungsstufe auf (TRIEBSKORN 2016; KLAUER et al. 2019), die jedoch notwendig wäre, um das anthropogene Gd aus den MRT-Kontrastmitteln in der Anlage zurückhalten zu können (EBRAHIMI & BARBIERI 2019). Bisher ist eine vierte Reinigungsstufe in einzelnen Forschungsprojekten und Testanwendungen umgesetzt (KRIEG et al. 2017; RÖDEL et al. 2017; BRÜCKNER 2021; KLISCH et al. 2022). Die übliche Reinigungstechnik mit zweiter und dritter Reinigungsstufe kann die Gd-Komplexe nur unzureichend zurückhalten, sodass grundsätzlich mit einem Eintrag von annähernd der eingesetzten Gd-Masse in Oberflächengewässer zu rechnen ist (KÜMMERER & HELMERS 2000; CYRIS 2013). Auf Seiten der Trinkwasseraufbereitung werden die Kontrastmittel ebenfalls nicht entfernt, was die Zunahme der Gd-Anomalie über die Zeit in Berlin oder auch in San Francisco zeigt (PEKDEGER et al. 2003; MASSMANN et al. 2009; TEPE et al. 2014; HATJE et al. 2016). Veröffentlichungen aus aller Welt zeigen, dass in verschiedensten Situationen und Umgebungen (Wasserkörper, Geologie) die MRT-induzierte Gd-Anomalie nachgewiesen ist und versucht wurde, sie zu nutzen. Die Literatur beschreibt das für verschiedensten Wasserproben (Trinkwasser, gekl. Abwasser, Flüsse, Seen, Meere/Ästuare) und unterschiedliche Konzentrationsbereiche. Quelle und Eintragungspfad des Gadoliniums bleiben allerdings immer gleich (Tab. 4).

Tab. 4: Weltweite Veröffentlichungen zu anthropogenen Gd-Anomalien in verschiedenen Wasser- bzw. Gewässerproben. Es wurden als Standardmaterialien die obere kontinentale Kruste (UCC), nordamerikanische Tonsteine (NASC), post-archaische Tonsteine (PAAS) und australische „mudrocks“ (MMUQ) verwendet.

Land/Region	Wasser-/Gewässertypen	Referenzmaterial	Autor, Jahr
Alpen	Flüsse	UCC	(BRÜNJES et al. 2016)
Alpen	Flüsse	UCC	(BICHLER et al. 2016)
Australien	Grundwasser	PAAS	(DUVERT et al. 2015)
Australien	Flüsse, halb-geschlossene flache Bucht	MUQ	(LAWRENCE 2010)
Australien	Flüsse, Kläranlage	MUQ	(LAWRENCE & BARIEL 2010)
Australien	Kläranlage, Oberflächenwasser, Leitungswasser	MUQ	(LAWRENCE et al. 2009)
Brasilien	Flüsse	PAAS	(CAMPOS & ENZWEILER 2016)

Motivation und Einleitung

Land/Region	Wasser-/Gewässertypen	Referenzmaterial	Autor, Jahr
Brasilien	Abwasser, Seewasser	PAAS	(MERSCHEL et al. 2015)
Deutschland	Fluss, Leitungswasser, Kläranlage	PAAS	(BAU & DULSKI 1996)
Deutschland	Flüsse	PAAS	(MÖLLER et al. 2000)
Deutschland	Flüsse, Nordsee	PAAS	(KULAKSIZ & BAU 2007)
Deutschland	Flüsse, Grundwasser, Leitungswasser	PAAS	(KULAKSIZ & BAU 2011a)
Deutschland	See, Flüsse, Kläranlage	PAAS	(SCHWESIG & BERGMANN 2011)
Deutschland	Mineral-, Thermal-, Minen-Oberflächen- und Grundwasser	NASC	(GÖB et al. 2013)
Deutschland	Flüsse, Trinkwasser	-	(BIRKA et al. 2016)
Deutschland	Flüsse	-	(BIRKA et al. 2013)
England	Grundwasser	Chondrite	(SMEDLEY 1991)
England	Flüsse, Leitungswasser	PAAS	(KULAKSIZ & BAU 2011a)
Frankreich	Flüsse, Lagune	NASC	(ELBAZ-POULICHET et al. 2002)
Frankreich	Flüsse, Brunnen und Quellen zur Trinkwasserversorgung, Kläranlage	NASC	(RABIET et al. 2009)
Italien	Flüsse	PAAS	(MÖLLER et al. 2003)
Japan	Flüsse	PAAS	(BAU & DULSKI 1996)
Japan	Flüsse, Mündung	PAAS	(NOZAKI et al. 2000)
Japan	Fluss, Leitungswasser, Kläranlage	PAAS	(MÖLLER et al. 2000)
Japan	Flüsse, küstennahes Meerwasser	PAAS	(ZHU et al. 2004)
Japan	Flüsse, oberflächliches Meerwasser	Lokal Siliziumhaltiges Gestein	(OGATA & TERAKADO 2006)
Luxemburg	Flüsse, Brunnen zur Trinkwasserversorgung	PAAS	(SCHWESIG & BERGMANN 2011)
Luxemburg	Fluss	PAAS	(HISSLER et al. 2014)
Niederlande	Flüsse	NASC	(KLAVER et al. 2014)
Niederlande	Fluss	NASC	(PETELET-GIRAUD et al. 2009)
Österreich	Flüsse, Kläranlage	PAAS	(KULAKSIZ & BAU 2011a)
Polen	Fluss	NASC	(MIGASZEWSKI & GALUSZKA 2016)
Schweden	See, küstennahes halbgeschlossenes Becken	PAAS	(BAU & DULSKI 1996)

Land/Region	Wasser-/Gewässertypen	Referenzmaterial	Autor, Jahr
Schweden	Flüsse	PAAS	(MÖLLER et al. 2000)
Schweden	Flüsse	-	(SADEGHI et al. 2013)
Tschechien	Kläranlage, Flüsse, Leitungswasser, Quelle	PAAS	(MÖLLER et al. 2002)
Tschechien	Kläranlage, Flüsse, Rohwasser, Leitungswasser, Quelle	PAAS	(MORTEANI et al. 2006)
USA	Grundwasser (Mischung), Oberflächenwasser	Shale	(JOHANNESSON et al. 1997)
USA	Kläranlage	NASC	(VERPLANCK et al. 2005)
USA	Flüsse, Kläranlagenabfluss	NASC	(VERPLANCK et al. 2010)
USA	Flüsse	NASC	(BARBER et al. 2006)
USA	Flüsse, See	PAAS	(BAU et al. 2006)
USA	Grundwasser, Sediment	NASC	(WILLIS & JOHANNESSON 2011)
USA	Meer	PAAS	(HATJE et al. 2014)

Durch die hohe Stabilität des Gd-Komplexes kann die Elementanomalie in Flüssen über weite Strecken nachverfolgt werden (VERPLANCK et al. 2005; VERPLANCK et al. 2010). Es zeigt sich, dass in Bereichen ohne Gd-Einträge (keine Siedlungen) im Wesentlichen eine Verdünnung des Signals feststellbar ist (VERPLANCK et al. 2005; LAWRENCE et al. 2009; VERPLANCK et al. 2010; MERSCHEL et al. 2015; CAMPOS & ENZWEILER 2016). Die Anomalie baut sich in der Umwelt nicht oder sehr langsam ab. Um Gd qualitativ und quantitativ zur Beantwortung verschiedener Fragestellungen als Umweltracer zu nutzen, müssen die natürlichen Gehalte in den betrachteten Medien bekannt sein. In den bisherigen Veröffentlichungen liegen den einzelnen Studien jeweils nur eine geringe Anzahl an konsistent erhobenen Datenpunkten zugrunde. Um einen statistisch gesicherten Hintergrundwert am jeweiligen Untersuchungsstandort zu definieren, greifen die in Tab. 4 genannten Veröffentlichungen auf Normierungen (NASC, PAAS, UCC) und Vergleiche der Konzentrationen im REE-Muster zurück. Auf die hier verwendete Methodik zur Bestimmung natürlichen Hintergrundkonzentrationen für Gd wird in Kapitel 4 ausführlich eingegangen.

1.2.3 Oberflächengewässer-Grundwasser-Interaktion

Aufgrund der Quellenspezifität der Gd-Anomalie sowie ihres konservativen Umweltverhaltens kann Gd als Tracer für die Beschreibung der Interaktion von Oberflächenwasser und Grundwasser in hydrogeologischen Systemen genutzt werden (MÖLLER et al. 2000; VERPLANCK et al. 2005; BARBER et al. 2006). Besteht eine Anbindung von Fluss oder See ans

Motivation und Einleitung

Grundwasser, ist mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Gd-Signal in Oberflächen- und Grundwasser zu erwarten, wenn Siedlungsabwässer in die Vorflut eingeleitet werden. Die Gd-Anomalie zeitlich und räumlich zuzuordnen sowie Informationen über Mischungsverhältnisse etc. zu gewinnen, ist möglich (VERPLANCK et al. 2010; MERSCHEL et al. 2015). Wird beispielsweise das gesamte Einzugsgebiet einer Quelle betrachtet, beschreibt die Anomalie Bereiche mit Interaktion und Bereiche ohne Interaktion. Das ermöglicht quantitative Berechnungen zu Mischung, Verweildauer und gegebenenfalls weiterer Aquiferparameter (Abstandsgeschwindigkeit, etc.). Dazu muss sowohl der Input als auch der Output des Grundwassersystems in einem klar abzugrenzenden Aquiferbereich bekannt sein (LAWRENCE et al. 2009; RABIET et al. 2009; CAMPOS & ENZWEILER 2016).

Zusätzlich erlaubt die Gd-Anomalie zeitliche Auswertungen des Signals. Aufgrund der Arbeitszeiten bzw. Öffnungszeiten von Krankenhäusern und Arztpraxen weist das Gd-Signal einen zyklischen Zeitverlauf auf (MASSMANN et al. 2004; MASSMANN et al. 2008; KULAKSIZ & BAU 2011a). Durch diese Zeitabhängigkeit des Eintrags und das Fehlen von Abbauprozessen kann der Gd-Durchgang an verschiedenen Messpunkten an Interaktionsbereichen hydro(geo)logischer Systeme in einen Zusammenhang gebracht werden. Die Entwicklung der Gd-Konzentrationen bzw. Frachten über lange Zeiträume, die kurzfristigen Eintragsfunktionen und Aufkonzentrationsuntersuchungen legen nahe, dass Gd sehr umfangreich als Umwelttracer zur Aufklärung der Interaktion von Oberflächengewässern und Grundwasser genutzt werden kann. Dies gilt auch, wenn die Überlagerung mehrerer Signale im System eine exakte Quellenzuordnung erschwert (KULAKSIZ & BAU 2011b; BICHLER et al. 2016; BRÜNJES et al. 2016; HATJE et al. 2016).

Eine Zusammenführung all dieser bekannten Nutzungselemente des Umwelttracers Gd in einem analytischen Sinnzusammenhang an verschiedenen Standorten kann die bisherigen Erkenntnisse systematisch verbinden. Die Bestimmung statistisch bestimmter, natürlicher Hintergrundwerte, zeitliche Auswertungen auf verschiedenen Zeitskalen, die Aufklärung der Tracereigenschaften und die Anwendung in verschiedenen Geologien zusammengefasst in einem Projekt ist dazu notwendig. Diese umfassende Systematik wird in der vorliegenden Arbeit anhand repräsentativer Beispiele vorgestellt.

2 Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Wie oben beschrieben, wurden die drei Untersuchungsgebiete danach ausgewählt, dass sie eine Abfolge von Festgesteinsgrundwasserleitern darstellen, die aufgrund der zu erwartenden Gd-Konzentration im Grundwasser und dessen jeweiliger Fließgeschwindigkeit eine Abfolge von hoch konzentriert und schnelle fließend nach niedrig konzentriert und langsam fließend darstellen (Abb. 1). Zudem sollten alle Untersuchungsgebiete eine Anbindung der Oberflächengewässer (Streu, Eisch und Brombachsee) ans Grundwasser und eine Oberflächenwasserinfiltration in selbiges aufweisen. In Abb. 4 sind die drei Gebiete geographisch in Deutschland und Luxemburg verortet und deren Hauptcharakteristika für die Auswahl zum Untersuchungsgebiet angegeben (vgl. Kapitel 1).

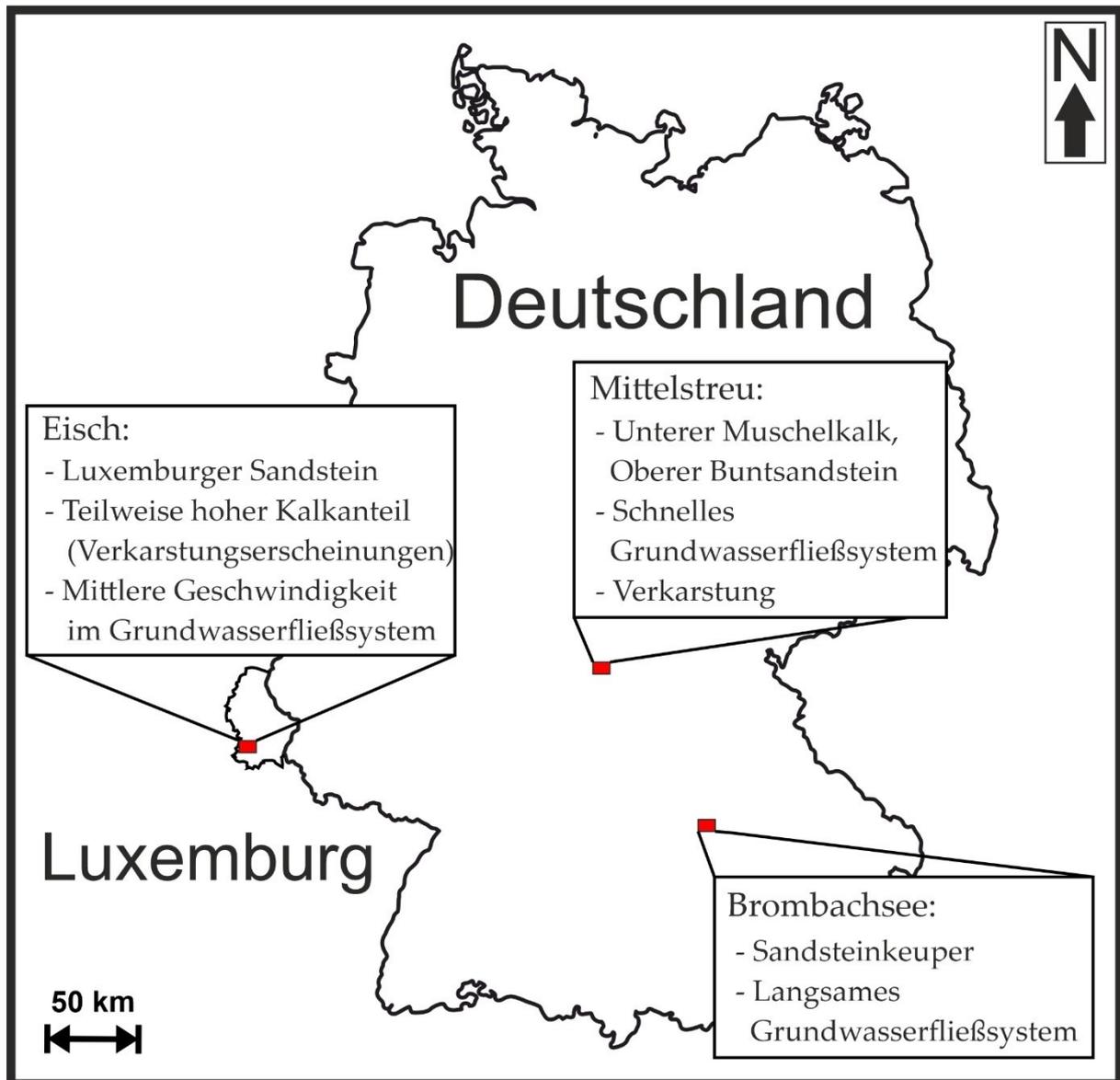


Abb. 4: Karte der Landesumrisse von Deutschland und Luxemburg mit den drei Untersuchungsgebieten in Rot von Ost nach West: Eisch, Mittelstreu und Brombachsee.

Über die Lage der Untersuchungsgebiete hinaus zeigen Geographie und Landnutzung der Gebiete Gemeinsamkeiten, die die potenziellen Eintragspfade für das anthropogene Gd-Signal prägen. Der klimatische Vergleich der drei Gebiete legt dar, wie sich die lokalen Klimabedingungen der drei Untersuchungsgebiete auf die hydrologisch-hydrogeologischen Systeme auswirken. Im Anschluss werden die Geologie und Hydrogeologie in den für die weitere Auswertung interessanten Aspekten beschrieben. Dabei beschränkt sich die hydrogeologische Beschreibung auf das lokale System der Interaktion von

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Oberflächengewässer und Grundwasser. In der geologischen Beschreibung wird auf die Eigenschaften des jeweiligen Grundwasserleiters eingegangen.

Die Beschreibungen des Untersuchungsgebietes Eisch sind deutlich kürzer als die der anderen Untersuchungsgebiete. Das liegt daran, dass sich die vermutete Infiltration von Eischwasser in den lokalen Grundwasserleiter nicht einstellte. Daher beschränken sich die Beschreibung und die Auswertung an der Eisch auf die anthropogene Gd-Anomalie im Oberflächengewässer und die zur Interpretation notwendigen Informationen zu Geographie, Klima, Geologie und Hydrogeologie.

2.1 Geographie und Raumnutzung der Untersuchungsgebiete

Das Untersuchungsgebiet Mittelstreu befindet sich im östlichen Rhön-Vorland und ist Teil des unterfränkischen Landkreises Rhön-Grabfeld. Als Teil des „Naturpark Bayerische Rhön“ umfasst das Untersuchungsgebiet die Fläche von Unterelsbach im Westen, Wilmars im Norden sowie Hendungen im Osten und Unsleben im Süden. Die Fläche ist insgesamt ca. 60 km² groß bei einer Ausdehnung von 10 km in Nord-Süd-Richtung sowie ca. 6 km in Ost- West Richtung (Abb. 5).

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

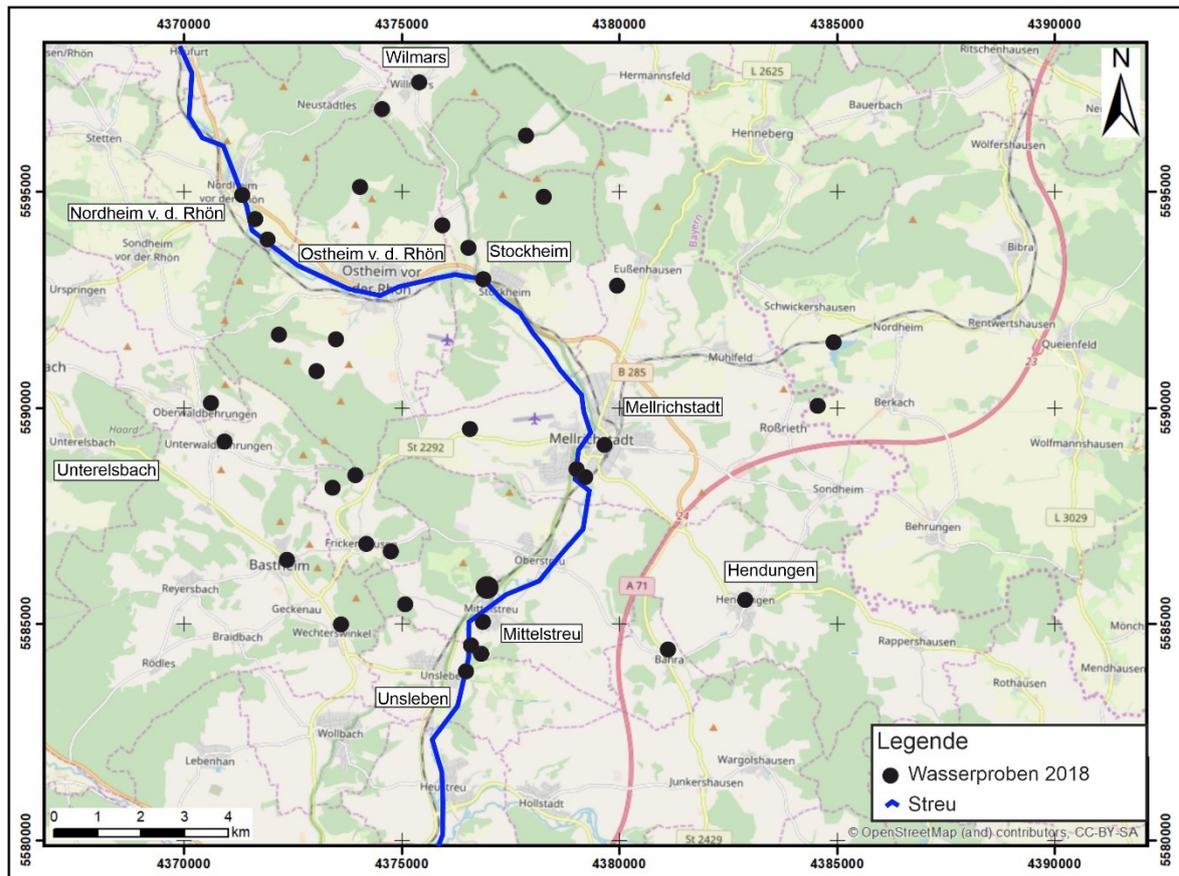


Abb. 5: Kartenausschnitt des Untersuchungsgebietes Mittelstreu mit den vier Orten Wilmars, Unterelsbach, Unsleben und Hendungen als Begrenzungen des Untersuchungsgebietes und den Wasserprobepunkten der Wasserprobenahme 2017 und der Flächenbeprobung im Jahr 2018. Der Punkt nördlich von Mittelstreu (Ort) ist größer dargestellt, da er die Beprobung an den drei Mittelstreuer Quellen umfasst.

Morphologisch untergliedert sich das Untersuchungsgebiet an der Mittelstreu in das ackerbaulich genutzte Hügel- und Riedelland der Streu-Niederung und die Mittelgebirgshöhen bzw. Schichtstufen, die bis 500 m über Meeressniveau erreichen können (PARCHWITZ 2013). Die Streu und ihre Nebenflüsse schneiden markant in die höheren Lagen ein, sodass sie das Untersuchungsgebiet mit Kerb- und Sohlentälern in Hochflächen und Flussniederungen gliedern (REDER 2018). Auf den Hochflächen besteht die Landnutzung überwiegend aus Forstwirtschaft. In den Niederungen ist das Untersuchungsgebiet landwirtschaftlich geprägt (PARCHWITZ 2013). Insgesamt leben im Kernbereich des Untersuchungsgebiets ca. 15.000 Personen. Die kleinteilige Siedlungs- und Landwirtschaftsstruktur unterstreicht den ländlichen Charakter des Gebiets (REDER 2018).

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Die Streu entspringt nördlich des Untersuchungsgebiets (Fladungen, nicht in Abb. 5 enthalten) und mündet südlich von Unsleben (Abb. 5) in die Fränkische Saale (PARCHWITZ 2013). Ihr Verlauf von Nord nach Süd durch das Untersuchungsgebiet zeigt einen charakteristischen Bogen nach Osten (REDER 2018). Dort umfließt die Streu eine Höhenlage, die im Zentrum des Gebiets liegt und sowohl die Grundwasserschwinden als auch die Quellaustritte prägt (PARCHWITZ 2013). Der Eintrag eines anthropogenen Gd-Signals ergibt sich aus der Siedlungsabwassereinleitung in die Streu, wie beispielsweise in Nordheim (Abb. 6).

Die Eisch ist ein etwa 45 km langer Fluss im Südwesten des Großherzogtums Luxemburg. Ihr Einzugsgebiet umfasst flussaufwärts von Koerich ca. 160 km². Außer der Siedlungsfläche prägen Land- oder Forstwirtschaft das Gebiet. In der Vergangenheit wurden die Oberflächengewässer zum Antrieb von Mühlen genutzt (Abb. 6), die heute nicht mehr in Betrieb sind. Morphologisch untergliedert sich das Untersuchungsgebiet in Hochflächen, die durch die Eisch und ihre Nebenflüsse in einzelne Plateaus unterteilt werden (SCHUBERT 2015).

Nördlich des Ortes Koerich (Abb. 6) liegen die Probenahmepunkte für die Wasserprobenahme im Untersuchungsgebiet entlang des Eischtals. Die Darstellung in Abb. 6 zeigt die Probenahmepunkte mit Ausnahme der Beprobungspunkte oberstromig der Kläranlage von Hobscheid (THIELEN 2017). Es gibt mehrere gefasste Quellen, Brunnen und Grundwassermessstellen im Gebiet, an denen Wasserproben zur Gadoliniumanalytik genommen wurden (Abb. 6).

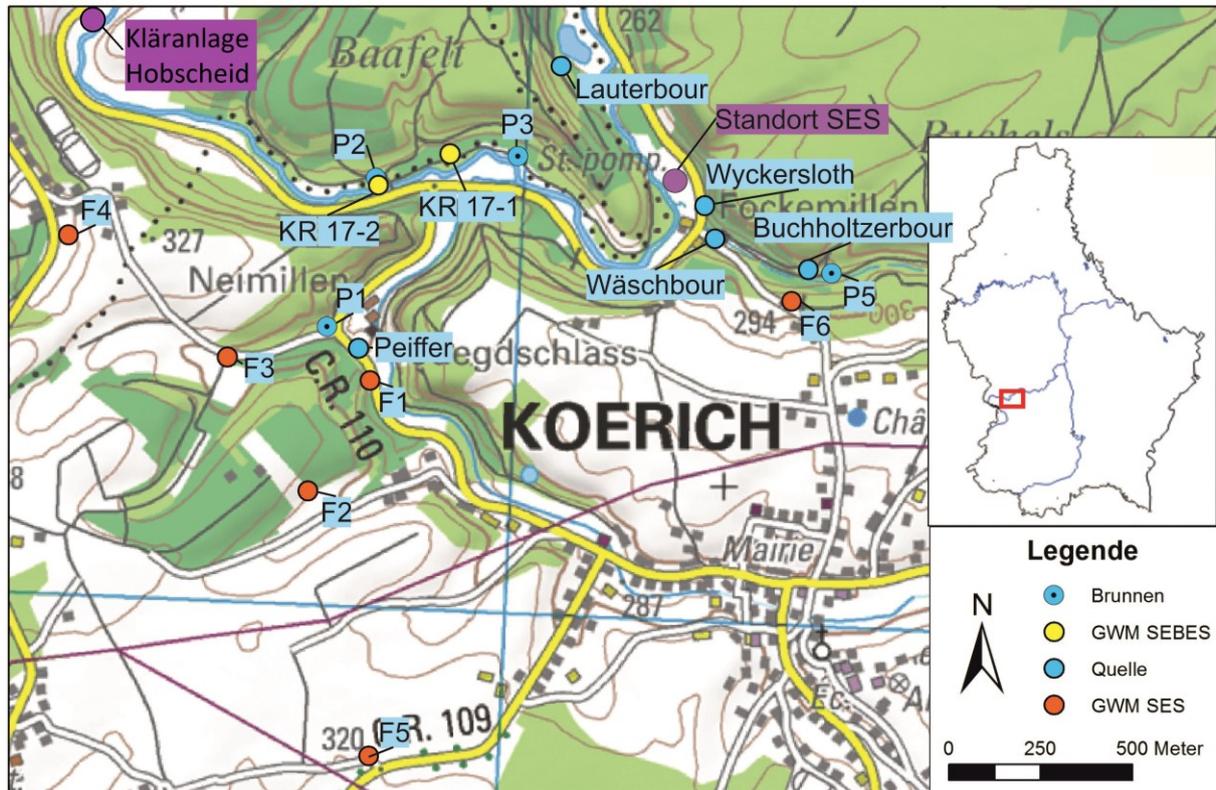


Abb. 6: Lage des Untersuchungsgebiets in Luxemburg (D-MAPS 2015) und Ausschnitt aus der topographischen Karte Luxemburgs (ACT 2007) mit markierten Quellen und Brunnen (THIELEN 2017).

Die Eisch hat auf diesem Abschnitt zwei Nebengewässer: den Giewelerbaach und den Bach an der Fockermillen. Über die Kläranlage Hobscheid (Abb. 6) besteht zudem oberstromig der Beprobung ein Siedlungswassereintrag in die Eisch (THIELEN 2017). Diesen Eintragspfad für Gadolinium ins hydrologische System sollten die Brunnen bei Betrieb um ein Signal im Grundwasser durch die induzierte Oberflächenversickerung (Pumpen) erweitern. Dadurch liegt ein Eintragspfad für das Gd über MRT-Kontrastmittel aus den Siedlungswässern vor.

Ca. 50 km südwestlich von Nürnberg liegen im Regierungsbezirk Mittelfranken (Bayern) mehrere Stauseen, die als Fränkisches Seenland bezeichnet werden (WENK 2019). Die Seen entstanden gleichzeitig mit dem Donau-Main-Kanal. Dessen Bau sollte die Wasserverteilung zwischen dem wasserreichen Südbayern und dem eher trockenen Nordbayern ausgleichen. Der größte See im Fränkischen Seenland ist der Große Brombachsee, an den aufgrund von zwei Vorsperren direkt zwei weitere Seen angrenzen – der Igelsbachsee und der Kleine Brombachsee. Die drei Seen bilden zusammen das Zentrum des Fränkischen Seen-

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

landes (WASSERWIRTSCHAFTSAMT ANSBACH 2019; WENK 2019). Über den Altmühlsee und den Altmühlüberleiter werden die drei Seen von Altmühlwasser gespeist. Die Beprobung des Seewassers im Untersuchungsgebiet beschränkt sich auf den Großen Brombachsee und die beiden Vorsperren (WASSERWIRTSCHAFTSAMT ANSBACH 2019; WENK 2019):

- Großer Brombachsee: ca. 8,7 km², 140 * 10⁶ m³
- Kleiner Brombachsee: ca. 2,5 km², 13 * 10⁶ m³
- Igelsbachsee: ca. 0,9 km², 4,4 * 10⁶ m³

Der Altmühlüberleiter bringt Wasser aus der Altmühl über den Altmühlsee in den Kleinen Brombachsee und ist auf 25 Millionen $\frac{m^3}{a}$ ausgelegt (WASSERWIRTSCHAFTSAMT ANSBACH 2019). Von dort fließt das Wasser über den Großen Brombachsee und Brombach der Schwäbischen Rezat zu und erreicht über die Rednitz den Main (WASSERWIRTSCHAFTSAMT ANSBACH 2019; WENK 2019).

Der Große Brombachsee wurde ab Januar 1993 in vier Phasen eingestaut (HANAUER & LENZ 2006). Zunächst wurde der See auf ca. 382 bis 383 m ü. NHN gestaut und dann schrittweise bis auf 393 m ü. NHN. Über das Zwischenziel von 403 m ü. NHN erreichte der See das Stauziel von 408 bis 411 m ü. NHN im Dezember 1998. Das entspricht dem heutigen Wasserstand, der je nach Witterungsbedingungen und Überleitung um bis zu 7 m schwanken kann. Im Mittel wird der Stauzielbereich gehalten (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Eine Auswirkung des Baus des Großen Brombachsees ist der Anstieg des Grundwasserspiegels, der zu Vernässungserscheinungen in den Orten am südlichen Seeufer führt (HANAUER et al. 2017). Als Gegenmaßnahme mussten Drainagen und Tiefbrunnen zur Grundwasserabsenkung errichtet werden (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017; WENK 2019).

Aufgrund der Nutzung der Seen des Systems „Brombachsee“ für touristische Zwecke der Naherholung und dessen künstliche Erstellung ist der Eintrag des anthropogenen Gd-Signals aus den MRT-Kontrastmitteln etwas anders als bei den beiden anderen Untersuchungsgebieten. Es liegen keine direkten Einleitungen von Siedlungsabwasser aus den umliegenden, ländlich geprägten und vom Tourismus sowie von Land- und Fortwirtschaft abhängigen Kommunen vor (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Dies gilt für

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

das direkte Einzugsgebiet der Seen vor Ort, da die Abwässer der seeanliegenden Kommunen außerhalb (mündliche Auskunft des Wasserwirtschaftsamts) des direkten Seeinzugsgebietes geklärt werden (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Das über den Altmühlüberleiter zugeführte Altmühlwasser bildet im Wesentlichen die Wasserkörper des Kleinen und Großen Brombachsees und bringt einen deutlichen Siedlungsabwassereinfluss mit (Gd-Analytik LfU). Dieses Wasser ist am Untersuchungsstandort Brombachsee der Eintrag bzw. die Überleitung der Eintragspfad für die anthropogene Gd-Anomalie in Kleinen und Großen Brombachsee und damit auch für das Grundwasser im Seerandbereich (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017).

2.2 Klimatische Voraussetzung der Untersuchungsgebiete

Klimatisch zeigen alle drei Untersuchungsgebiete ganzjährig humide Bedingungen (Abb. 7). Es fällt auf, dass an der Messstation Koerich die Niederschläge stärker im Winterhalbjahr stattfinden als an Mittelstreu und Brombachsee und insgesamt mit 845 mm/a auch etwa 200 mm Jahresniederschlag mehr fallen als an den beiden anderen Standorten (Abb. 7). Sowohl an der Mittelstreu als auch am Brombachsee gibt es im Sommer stärkere Niederschläge und beide Untersuchungsgebiete weisen einen nahezu identischen mittleren Jahresniederschlag auf (Abb. 7). Die Jahresdurchschnittstemperatur liegt für alle Messstationen in einem Bereich zwischen 8,8 und 9,5 °C.

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

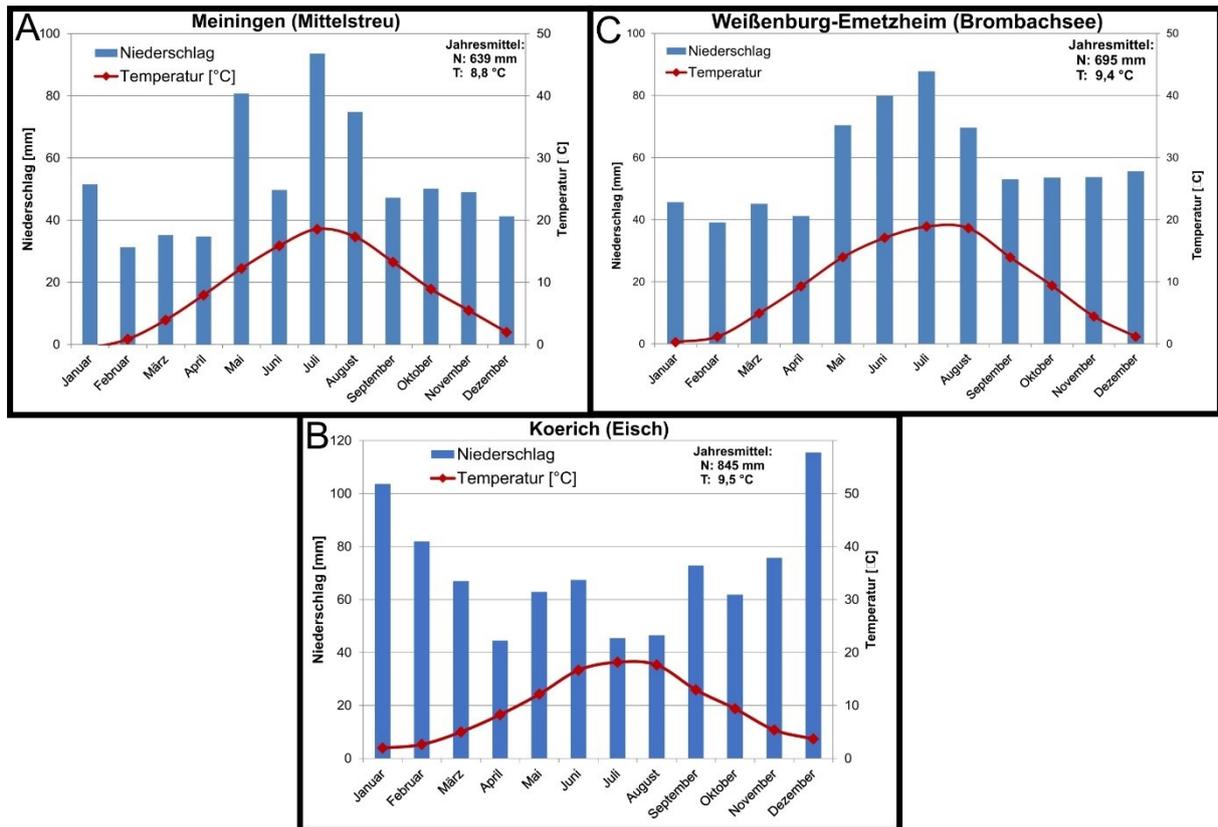


Abb. 7: Klimadiagramme der jeweils für eine der drei Untersuchungsgebiete repräsentativen Wetterstationen inklusive der Jahresmittelwerte für Niederschlag (N) und Temperatur (T). A: Auswertung der Wetterdaten von 2013-2017 der DWD Wetterstation Meiningen (10548) (DWD CLIMATE DATA CENTER 2019a); B: Auswertung der Niederschlagsdaten der Wetterstation Koerich-AGE 059 und Temperaturdaten der Wetterstation Koerich-AGM 014 zwischen 2015 und 2021 (ADMINISTRATION DE LA GESTION DE L'EAU 2021); C: Auswertung der Niederschlags- und Temperaturdaten der DWD Wetterstation Weißenburg-Emetzheim (10761) von 1990-2019 (DWD CLIMATE DATA CENTER 2019b).

Alle drei Untersuchungsgebiete weisen klimatisch vergleichbare Bedingungen auf (Abb. 7). Nur an der Eisch steht etwas mehr Wasser aus der Niederschlagshöhe zur Verfügung. Nach der Klimaklassifikation von KÖPPEN (1936) gehören alle drei Standorte mit einer mittleren Jahrestemperatur zwischen -3 und 18 °C zu den warmgemäßigten Regenklimate. Innerhalb dieser Gruppe sind die Standorte aufgrund ihrer Niederschlagsverteilung als feuchttemperiert (C_f) zu klassifizieren (KÖPPEN 1936).

In allen drei Untersuchungsgebiete steht dem hydrologisch-hydrogeologischen System ausreichend Wasser über den Niederschlag zur Verfügung. Die klimatischen Ausgangsbedingungen sind vergleichbar, sodass stabile Grundwassersysteme vorliegen und sich eine

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

langfristig stabile Wechselwirkung zwischen Oberflächengewässern und Grundwasser einstellt.

2.3 Geologie und Hydrogeologie der Untersuchungsgebiete

Für alle drei Untersuchungsgebiete werden kurz die Gesteinsabfolgen mit ihrer erdgeschichtlichen Einordnung dargestellt und anschließend die Eigenschaften des jeweils beobachteten Grundwasserleiters beschrieben. Die hydrogeologische Beschreibung des jeweiligen Gesamtsystems der Untersuchungsstandorte beschränkt sich ebenfalls auf den für die weiteren Untersuchungen entscheidenden Grundwasserleiter und dessen Eigenschaften.

2.3.1 Geologie und Hydrogeologie im Untersuchungsgebiet Mittelstreu

Morphologie, Hydrologie und oberflächennahe Geologie des Untersuchungsgebietes werden durch die triassischen Schichtfolgen des Mittleren Buntsandsteins bis Oberen Muschelkalks geprägt. In den Flussniederungen und Taleinschnitten stehen Relikte von tertiären Flussablagerungen und quartären Sedimenten an (PARCHWITZ 2013; REDER 2018). Für die Betrachtung des Aquifersystems und dessen hydrogeologischen Eigenschaften sind die Buntsandstein- und Muschelkalkformationen im Untersuchungsgebiet entscheidend (Tab. 5).

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Tab. 5: Lithostratigraphie der im Untersuchungsgebiet aufgeschlossenen Gesteinseinheiten (UDLUFT 1996; MAHLER & SELL 2015).

Geologische Einheit	Mächtigkeit	Lithofazielle Ausprägung
Tertiär (t) und Quartär (q)	Bis zu mehreren Metern	Terrassenschotter, Schuttdecken und Lösslehme verschiedener Zeiten und Erosionsregime
Oberer Muschelkalk (mo)	Mittlere Mächtigkeit 80 m	Plattige Kalksteine und Schiefer-tone: Trochitenkalk und Ceratitenschichten
Mittlerer Muschelkalk (mm)	Mittlere Mächtigkeit 45 m	Untere und Obere Tonmergel-folge mit zwischengeschalteten Mergel- und Kalksteinen; ge-ringsalinare Fazies mit Sulfataus-laugung
Unterer Muschelkalk (mu)	Mittlere Mächtigkeit 100 m	gleichförmige, fossilarme und knaurig-wurzelige Kalkmergel (Wellenkalk)
Oberer Buntsandstein (so), Röt	Bis zu 75 m; My-phorienschichten 10-15 m	Wechselfolge von bunten, glimmerreichen Plattensandsteinen sowie Schluff-, Ton- und Mergelsteinen mit einzelnen Dolomitbänken Myphorienschichten (Schluff-, Tonstein)
Mittlerer Buntsandstein (sm)		blassgrauer bis roter, fein- bis grobkörniger Sandstein mit Tongallen und Letteneinschaltungen

Der Buntsandstein fällt in Richtung Süd-Südwest ein. Dessen Fallrichtung und Einfallen definiert das der darüber liegenden Schichten. Der Buntsandstein ist nördlich der Streu und im Westen des Untersuchungsgebiets aufgeschlossen, da dort die darüber abgelagerten Formationen bereits erodiert sind. Die Mittelstreuer Quellen sind an die Röttone des Oberen Buntsandstein gebunden, da diese geringdurchlässig sind und an der Schichtgrenze zu den Quellaustritten im Bereich der Mittelstreuer Quellen führen (UDLUFT 1996; MAHLER & SELL 2015).

Der Muschelkalk prägt in seiner lokalen Gliederung in Unteren, Mittleren und Oberen Muschelkalk das Untersuchungsgebiet und weist eine durchschnittliche Gesamtmächtigkeit von ca. 240 m auf. Die Kalksteine in den einzelnen Muschelkalkformationen bilden das

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

morphologische Relief im Untersuchungsgebiet in Abhängigkeit von der Erosionsbeständigkeit der einzelnen Kalksteinbänke sowie Tonsteinfolgen (BITTERSOHL 1980; SCHMITT 1982; UDLUFT 1996).

Für das hydrogeologische System, an das die Mittelstreuer Quellen angebunden sind, stellen die triassischen Gesteine des Buntsandsteins und Muschelkalks die wichtigsten Neubildungsbereiche und Aquifere dar (BITTERSOHL 1980; SCHMITT 1982). In der lokalen Schichtstufenlandschaft bestehen die Hochlagen und Plateaus aus Muschelkalk und im Süden und Westen des Untersuchungsgebiets aus Buntsandstein (HOFMANN et al. 1991). Zudem bildet der Obere Buntsandstein mit seinen Röttonfolgen die geringdurchlässige Basis des Muschelkalkaquifers. Die Hochplateaus sind insbesondere als Versickerungs- und Neubildungsbereich für die Quellaustritte am Fuß bzw. Hanganschnitt zwischen Mellrichstadt und Unsleben bedeutend (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996). Die Mittelstreuer Quellen stellen Schichtquellen dar, auch wenn im weiteren Umfeld des Arbeitsgebiets Tiefenwässer, die in den Talauen der Fränkischen Saale aufsteigen, bekannt sind. Diese sind häufig an Störungen gebunden und werden balneologisch genutzt (Bad Neustadt a. d. Saale, Bad Königshofen) (BITTERSOHL 1980; SCHMITT 1982).

Die Mittelstreuer Quellen, die am Standort im Fokus der Untersuchungen stehen, entspringen dem Muschelkalk-Aquifer (HOFMANN et al. 1991). Vor Ort sind der Untere, Mittlere und Obere Muschelkalk als die ergiebigsten Grundwasserquellen bekannt und aufgrund der tektonischen Zerrüttung sowie Verkarstung des Unteren und Mittleren Muschelkalks als hydraulisch verbunden angesehen (BITTERSOHL 1980; SCHMITT 1982; PARCHWITZ 2013). Der Mittlere Muschelkalk führt große Mengen an Wasser. Der Obere Muschelkalk ist teilweise dicht ausgebildet, sodass sich kleine hangende Grundwasservorkommen ausbilden können (PARCHWITZ 2013; REDER 2018). Verkarstungen in der Formation und fortgeschrittene Sulfatauslaugung im Mittleren Muschelkalk mit Nachsacken des Oberen Muschelkalks führen auch hier zu einer hydraulischen Verbindung. Insgesamt erscheint der Muschelkalk als zusammenhängender Grundwasserleiter im Gebiet zwischen Stockheim und Unsleben (Abb. 5) (RUTTE 1957; BITTERSOHL 1980; SCHMITT 1982; PARCHWITZ 2013; REDER 2018).

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Die Mittelstreuer Quellen stellen die Trinkwasserversorgung der Verwaltungsgemeinschaft Mellrichstadt und teilweise auch für benachbarte Kommunen dar (PARCHWITZ 2013). Die Mittelstreuer Quellen liegen knapp über dem Niveau der Oberen Röttonsteine und bilden Schichtquellen, die geologisch-tektonisch vorgegeben zu sein scheinen. Deutlich undurchlässigere Gesteinseinheiten des Oberen Buntsandsteines stauen die von NNW - SSE verlaufenden Karströhren (HOFMANN et al. 1991).

Die Hauptrichtung der wasserführenden Klüfte der Mittelstreuer Quellen beträgt 160° , die der Nebenklüfte ca. 80° , die durch bestehende Gutachten (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT et al. 1996; PARCHWITZ 2013; REDER 2018) und eigene Messungen an den Gesteinsprobenahmepunkten (Abb. 11) bestätigt wurden (Mittlerer Muschelkalk: 150° und 70°). Auf dem Plateau im Zentrum des Einzugsgebiets liegen Klüfte in West-Ost-Richtung (Hauptklüfte: 90°) und Nord-Süd-Richtung (Nebenkluft: ca. 190°) vor (HOFMANN et al. 1991). In Bereichen tektonischer Beanspruchung (Frickenhausen und „Großer Steinbruch“) treten die Kluftorientierungen gemeinsam auf. Nach BITTERSÖHL (1980) existiert im Unteren Muschelkalk ein System mehrerer untereinander korrespondierender hydraulischer Systeme mit unterschiedlichen Zirkulationsgeschwindigkeiten.

Der Muschelkalk wird hier, ungeachtet der sich bei hohen Sickerwasserraten zeitweise ausbildenden, hangenden Grundwasserkörper, insgesamt als zusammenhängender Aquifer betrachtet, der im Wesentlichen eine durch die Verkarstung bedingte Heterogenität aufweist (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996; PARCHWITZ 2013). So liegt der Hohlraumanteil in unverkarsteten Bereichen mit einem nutzbaren Hohlraumvolumen von 0,5 % eine Größenordnung unterhalb dessen im Karst von 5 % (UDLUFT 1996) (Tab. 6). Es stehen darüber hinaus insgesamt Daten aus Tracerversuchen zur maximalen Abstandsgeschwindigkeit im Grundwassersystem ($v_{a,max}$) und zum mittleren hydraulischen Gefälle (i) im Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen zwischen Schwinde und den Quellfassungen (PARCHWITZ 2013) zur Verfügung. Hinzu kommen Pumpversuche, weitere Geländeversuche und Computermodellierungen aus denen ein mittlerer Durchlässigkeitsbeiwert für das Gesamtsystem des Muschelkalks gebildet wurde, der die verkarsteten und unverkarsteten Bereiche umfasst (PARCHWITZ 2013; REDER 2018). Dieser Durchlässigkeitsbeiwert entspricht durch die Mittelwertbildung im Wesentlichen der Kluftdurchlässigkeit (K_{kl}) (Tab. 6). Der

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Wert zeigt eine sehr hohe Durchlässigkeit, die eher dem Durchfluss eines offenen Gerinnes oder Rohren (Karströhre/Karstdrän) entspricht. Zudem ist der Durchlässigkeitsbeiwert für laminares Fließen definiert. Demnach lässt der hohe Durchlässigkeitsbeiwert (Tab. 6) ebenso wie die maximale Abstandsgeschwindigkeit einen großen Einfluss der Verkarstung auf das Fließgeschehen im Grundwasserleiter erkennen.

Tab. 6: Hydrogeologische Parameter des Grundwassersystems im Muschelkalk im Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen (UDLUFT 1996; PARCHWITZ 2013).

Parameter	Einheit	Wert
Nutzbares Hohlräumvolumen, n_e	%	5
Mittlerer Durchlässigkeitsbeiwert, K_{kl}	$\frac{m}{s}$	$6,3 * 10^{-1}$
Maximale Abstandsgeschwindigkeit, $v_{a,max}$	$\frac{m}{d}$	2939
Hydraulisches Gefälle, i	‰	2,7

Für den ungegliederten Unteren Muschelkalk liegt die Matrixdurchlässigkeit der Karbonatgesteine (K_m) zwischen $2,7 * 10^{-6}$ und $6,5 * 10^{-4} \frac{m}{s}$, die mit Pumpversuchen bestimmt wurde (PARCHWITZ 2013). Diese hydrogeologischen Kennwerte passen zu weiteren Untersuchungen des Muschelkalks im weiteren Umfeld des Untersuchungsgebiets (BITTERSÖHL 1980; SCHMITT 1982).

Die Versickerung eines Teils des Streuwassers an den bekannten Schwinden stellt eine direkte Interaktion des Oberflächengewässers mit dem an den Mittelstreuer Quellen austretendem Grundwasser dar (HOFMANN et al. 1991; PARCHWITZ 2013). Aus vergangenen Abflussmessungen ist bekannt, dass ca. 30 L/s bei Niedrigwasser und ca. 80 L/s bei Hochwasserabfluss an den Schwinden versickern (UDLUFT 1996; INTERGEO INGENIEURGESELLSCHAFT MBH MELLRICHSTADT 2011). Neben der Versickerung an den Schwinden speisen sich die Mittelstreuer Quellen durch die Grundwasserneubildung, die wesentlich auf der von der Streu umflossenen, zentralen Hochfläche stattfindet (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996; PARCHWITZ 2013; REDER 2018). Die Grundwasserneubildungsspende wurde in den vorlie-

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

genden Gutachten aus Mess- und Literaturdaten mit $7,5 \frac{L}{s \cdot km^2}$ im Mittel angenommen und passt zur ebenfalls dort aufgestellten Wasserbilanz (HOFMANN et al. 1991).

Die Quellschüttungen der drei Mittelstreuer Quellen stehen in direkter, linearer Verbindung miteinander (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996). Ihre Schüttungen zeigen für den Zeitraum 1984 – 88 eine Gesamtquellschüttung von 266 L/s, die zwischen 1991 und 1996 auf 245 L/s zurückging (Lochmühlquelle = 166 l/s, Mittelmühlquelle = 14 l/s, Wörthquelle = 65 l/s) (HOFMANN et al. 1991).

Das Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen umfasst ca. 38 km² (PARCHWITZ 2013). Unter Beachtung der angegebenen Grundwasserneubildungsspende ($7,5 \frac{L}{s \cdot km^2}$) (HOFMANN et al. 1991) müsste den Mittelstreuer Quellen im Jahresmittel 285 L/s Grundwasserneubildung und ca. 30 L/s Sickerwasseranteil aus den Schwinden zufließen (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996; PARCHWITZ 2013). Das ergibt eine berechnete mittlere Quellschüttung von 315 L/s. Aktuelle Quellschüttungsdaten bestätigen dies (WZV MELLRICHSTÄDTER GRUPPE 2018), sodass die hydrogeologische Systemvorstellung plausibel ist.

Eigene Auswertungen der aktuellen Quellschüttung der drei einzelnen Quelfassungen auf Basis der Schüttungsdaten von 2015-2017 (WZV MELLRICHSTÄDTER GRUPPE 2018), die durch die Verwaltungsgemeinschaft Mellrichstadt zur Verfügung gestellt wurden, zeigen vergleichbare, etwas höhere Quellschüttungen: Lochmühlquelle: 208 L/s; Mittelmühlquelle: 14 L/s; Wörthquelle: 91 L/s; Gesamt: 313 L/s. Dieser Vergleich der historischen Datenauswertung mit den aktuellen zeigt, dass die hydrogeologische Situation gleichgeblieben ist (Anbindung der Schwinden) und die Quellschüttung übers Jahr und zwischen einzelnen Jahren eine Schüttungsvariation von 30 % haben kann (HOFMANN et al. 1991).

2.3.2 Geologie und Hydrogeologie im Untersuchungsgebiet Eisch

Im Süden Luxemburgs gelegen, befindet sich das Untersuchungsgebiet im sogenannten „Gutland“. Geologisch prägen triassische Sedimentgesteine diesen Teil des Landes, die sich vom Grundgebirge des „Öslings“ im Norden abgrenzen (LUCIUS 1948). Die geologische Trennung beider Gebiete liegt im Übergang des Pliozäns zum Quartär, als der Norden des Landes stärker gehoben wurde als der Süden, sodass die Sedimente des Pariser Beckens

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

nur im Süden erhalten geblieben sind (LUCIUS 1948, 1952). Mit der Zeit wurden die mesozoischen Deckschichten durch Erosion abgetragen und der devonische Sockel freigelegt, während im „Gutland“ die mesozoische Überdeckung erhalten geblieben ist (LUCIUS 1952).

Das Mesozoikum in Luxemburg umfasst den Mittleren und Oberen Buntsandstein, die gesamte Muschelkalkfolge sowie die Keuper- und Lias-Ablagerungen der Evelange-Formation (Li1, ehemals Psilonotenschichten), den Luxemburger Sandstein (Li2) und die Mergel und Kalke von Strassen (Li3) sowie Dogger ganz im Südwesten. Die quartären Sedimente setzen sich aus Flussablagerungen und Rutschmassen zusammen (DITTRICH 1984).

In Tab. 7 sind nur die im Untersuchungsgebiet auftretenden geologischen Einheiten bis zur Sohle der Eisch im Eischtal um Koerich mit ihren lithofaziellen Ausprägungen dargestellt. Da die unterliegenden Einheiten entsprechend der Untersuchungsergebnisse keinen Einfluss auf Grund- und Oberflächenwasser haben (THIELEN 2017), sich die lokalen Quellen und das Grundwasser aber aus diesen Einheiten speisen, wird die Beschreibung darauf fokussiert.

Tab. 7: Lithostratigraphie der im Untersuchungsgebiet aufgeschlossenen Gesteinseinheiten (DITTRICH 1984; THIELEN 2017).

Geologische Einheit	Mächtigkeit	Lithofazielle Ausprägung
Quartär (q)	Bis zu mehreren Metern	Terrassenschotter, Schuttdecken und Rutschmassen
Kalke und Mergel von Strassen (Li3)	bis zu 25 m (Lias Plateau)	Wechselfolge von Kalkbänken und dunklen Mergeln
Luxemburger Sandstein (Li2)	24 - 64 m	Dickbankig karbonatisch zementierte, gut bis sehr gut sortierte Fein- bis Mittelsandsteine
Elvange Formation (Li1)	12 - 25 m	Wechselfolge von grauen und schwarzen Tonen mit grauen, tonig-sandigen Kalkbänken

Im Untersuchungsgebiet sind der Luxemburger Sandstein und die überlagernden Mergel und Kalke von Strassen aufgeschlossen. Im Nordwesten stößt die Evelange-Formation in

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Bereichen, in denen die Eisch tief genug in die Formation eingeschnitten hat, ebenfalls an die Oberfläche. Durch das regionale Einfallen der Schichten in Richtung Süden beißen die unter dem Luxemburger Sandstein liegenden Schichten weiter im Norden aus (Evelange-Formation, Keuper) (LUCIUS 1948, 1952; DITTRICH 1984).

Der Luxemburger Sandstein ist eine vorwiegend kalkgebundene Sandsteinfazies, die den wichtigsten Grundwasserleiter des Großherzogtums darstellt (COLBACH 2005). Die durchschnittliche effektive Porosität liegt bei 10 %, wobei etwa 1 % auf die Klüfte entfällt (COLBACH 2005). Aufgrund der bimodalen Verteilung des Karbonatanteils von 10-20 % und 30-60 % variieren Porosität sowie Durchlässigkeit der Formation (DITTRICH 1984; COLBACH 2005). Die Mächtigkeit des Sandsteins schwankt zwischen ca. 24 m in Koerich und 64 m im Süden des Untersuchungsgebiets (DITTRICH 1984). Die Mächtigkeitsunterschiede gehen sowohl auf die Erosion durch die Eisch als auch auf Ablagerungsunterschiede in Hoch- und Tieflagen zurück. In unverwitterten, sauerstoffarmen Bereichen zeigt das Gestein eine blaue Färbung, während es in den verwitterten Bereichen weißgelblich gefärbt ist (COLBACH 2005). Der Luxemburger Sandstein ist aus homogenen Gesteinspaketen aufgebaut, die aus dickbankig karbonatisch zementierten, gut bis sehr gut sortierten Fein- bis Mittelsanden bestehen und 10 bis 20 m dicke Wechsellagerungen mit Auflockerungsbereichen bilden (LUCIUS 1948; DITTRICH 1984; COLBACH 2005).

Der Luxemburger Sandstein ist ein wasserreicher Festgesteinsaquifer, der eine große Menge an Rohwasser für die Trinkwasserversorgung bereitstellt (HOYER 1971; STRUFFERT 1994). Neben dem Stausee in Esch-Sauer stellt er die zweite wichtige Wasserressource Luxemburgs dar. Ein Teil des Grundwassers im Luxemburger Sandstein folgt dem regionalen Einfallen und versickert bis in größere Tiefen (HOYER 1971; STRUFFERT 1994). In trockenen Perioden speist der Basisabfluss in Bereichen der Effluenz die Eisch. Für den Fluss wird ein Trockenwetterabfluss von 400 L/s angenommen, die einen Grundwasseranteil von 45 L/s beinhalten und durch Messungen in 2017 bestätigt wurden (383 L/s Abfluss und 42 L/s Grundwasserzutritt) (HOYER 1971; STRUFFERT 1994; THIELEN 2017).

Einen entscheidenden Faktor für die Wasserführung des Luxemburger Sandsteins stellen die Klüfte und deren Ausrichtung in der Formation dar, weil anzunehmen ist, dass sich das Grundwasser bevorzugt auf den Klüften bewegt (STRUFFERT 1994). Für die Haupt- und

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Nebenklüfte liegen die ermittelten Durchlässigkeitsbeiwerte im Bereich von $3,7 - 5,6 \cdot 10^{-3}$ m/s, beziehungsweise $1,4 \cdot 10^{-4} - 1,4 \cdot 10^{-3}$ m/s (STRUFFERT 1994; COLBACH 2005). Die Kluf-töffnungsweite sowie teilweise auftretende Verfüllungen haben einen starken Einfluss auf die Kluftdurchlässigkeit. Insgesamt wurde für den Luxemburger Sandstein eine mittlere Gebirgsdurchlässigkeit von $5 \cdot 10^{-5}$ m/s ermittelt (STRUFFERT 1994; COLBACH 2005)

2.3.3 Geologie und Hydrogeologie im Untersuchungsgebiet Brombachsee

Der Brombachsee liegt innerhalb des Süddeutschen Schichtstufenlandes. An der Oberfläche stehen Gesteine des Sandsteinkeupers an (HANAUER & LENZ 2006). Insgesamt liegen die hydrogeologisch relevanten Gesteinsschichten zwischen den Lehrbergschichten, der Basis des Sandsteinkeupers sowie den jüngeren Gesteinsabfolgen des Lias (Tab. 8).

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Tab. 8: Lithologische Gesteinsabfolge in der Umgebung des Brombachsees (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017).

Geologische Einheit	Mächtigkeit	Gesteinsausbildung
Lias (si-pb)	Bis zu 8-10 m (erosionsbedingt)	Tonstein Mergel-/Kalksandstein
Feuerletten (kmF)	Bis zu 40 m	Tonstein (vorherrschend) (Fein-/Mittel-)Sandstein- Einschaltungen
Oberer Burgsandstein (kmBo)	Bis zu 35 m; Basisletten bis zu 10 m	Sandstein (überw. mittel- grobkörnig) Basisletten (Tonstein)
Mittlerer Burgsandstein (kmBm)	Bis zu 25 m; Basisletten bis zu 4 m	Sandstein (überw. Mittel- grobkörnig) Basisletten (Tonstein)
Unterer Burgsandstein (kmBu)	Bis zu 20 m; Basisletten bis zu 4 m	Sandstein (überw. Mittel- grobkörnig) Basisletten (Tonstein)
Blasensandstein mit Coburger Sandstein (mBL)	Bis zu 35 m	Sandstein (mittel-grobkörnig)
Lehrbergsschichten	Bis zu 25 m	Tonstein (Hangendes) Sandstein (überw. Liegendes)

Die unterhalb des Blasensandsteins folgenden Gesteinseinheiten sind für das hydrogeologische System am und um den Großen Brombachsee nicht relevant und werden hier nicht betrachtet. Insgesamt sind die geklüfteten Sandsteinfohlen der genannten Einheiten potenziell wasserführend und werden jeweils durch Lettenhorizonte voneinander hydraulisch weitgehend getrennt (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017).

Strukturgeologisch prägen die Wasserzeller Mulde und der Stirner Sattel das Untersuchungsgebiet und schließen südwestlich an die Absberger Mulde an (HANAUER & LENZ 2006). In Bezug der Höhendifferenzen des Sandsteinkeupers auf den Blasensandstein umfasst der Höhenunterschied zwischen dem Muldentiefsten und Sattelhöchsten 50 m. Bruchtektonische Elemente sind kaum vorhanden und haben im Einzelfall eine maximale

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

Sprunghöhe von 10 bis 15 m. Die Orientierung des Brombachsees entspricht dem Muldentiefsten und verläuft parallel zur Absberger Mulde (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017).

Der geologische Aufbau am Nordrand des Großen Brombachsees in Richtung des sich nordöstlich hinter der Hochfläche anschließenden Gereutgrabens zeigt beispielhaft ein Profil von SSW nach NNO (Abb. 8). Grundlage für die Profildarstellung bilden die Bohrdaten aus der Errichtung von Grundwassermessstellen und Brunnen in früheren Gutachten zur Erstellung eines hydrogeologischen Modells des Untersuchungsgebiets und der Abschätzung möglicher neuer Trinkwassergewinnungen im Gereutgraben (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Hier wird der Schichtenaufbau der Geologie deutlich und die Anbindung des Großen Brombachsees an den Grundwasserleiter im Mittleren Burgsandstein (kmBm) ist erkennbar. Es lassen sich hydrostratigraphisch zwar vier potenzielle Grundwasserstockwerke identifizieren, die jeweils durch die Basisletten getrennt werden (HANAUER & LENZ 2006). Über lange Zeiträume findet jedoch durch die geringleitenden Basisletten eine Versickerung in unterliegende Stockwerke statt (HANAUER et al. 2017). Für die weitere Betrachtung der Oberflächenwasser-Grundwasser-Interaktion am Großen Brombachsee ist nur der Mittlere Burgsandstein als Grundwasserleiter interessant, weil dort der Sickerwassereinfluss aus dem See besteht und nur dieser Aquifer beprobt wurde.

Beschreibung der Untersuchungsgebiete

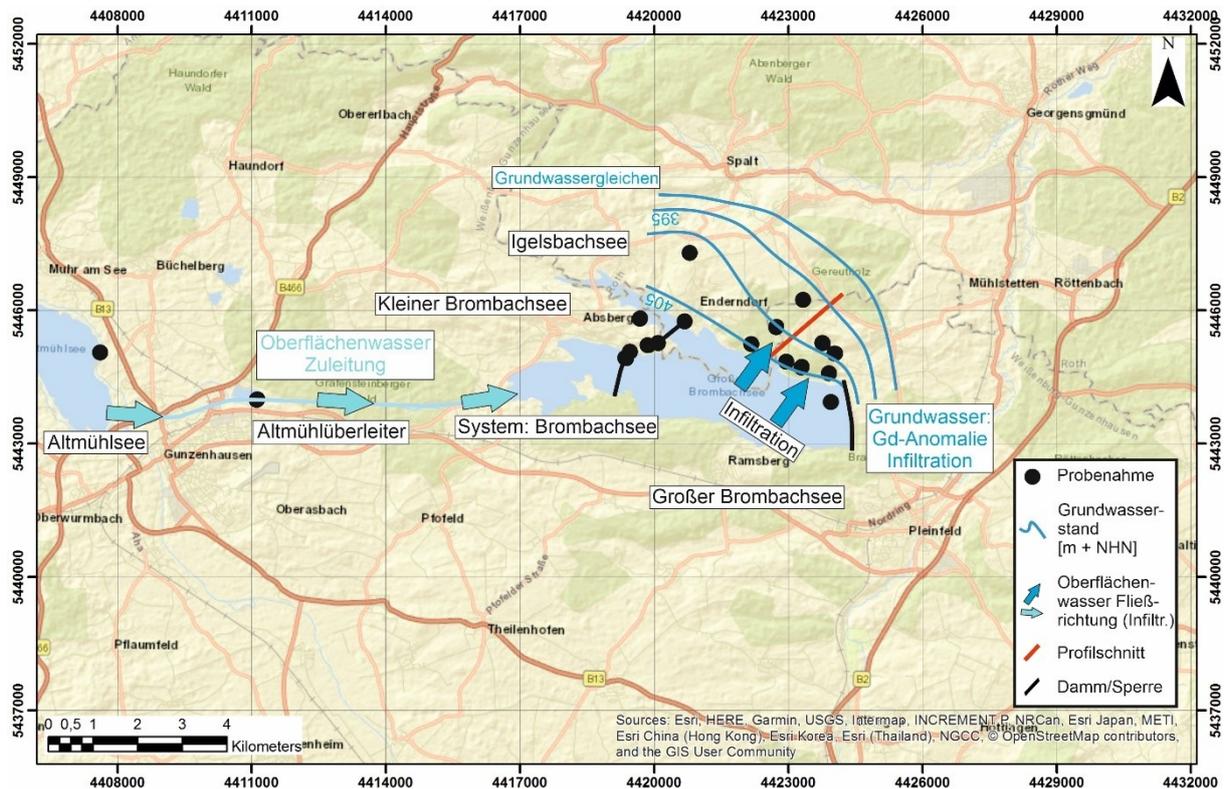


Abb. 9: Kartendarstellung des Untersuchungsgebietes mit Probenahmepunkten, Grundwassergleichen und dem Überleitungssystem.

Die Zuleitung in das Brombach-Seesystem stellt den hauptsächlichen Oberflächenwassereintrag in den Großen Brombachsee dar und stützt so den Seewasserspiegel, der seit Erreichen des Stauziels 1998 deutlich über dem vorherigen Grundwasserstand an seinem Nordrand (Abb. 8) liegt (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Es liegen aus den gutachterlichen Untersuchungen Informationen zu den hydrogeologischen Parametern des kmBm vor. So wurden in WD-Tests Durchlässigkeitsbeiwerte (K_f) für den Mittleren Burgsandstein von $1-5 \cdot 10^{-5} \frac{m}{s}$ ermittelt (HANAUER & LENZ 2006). Darüber hinaus zeigt das hydrogeologische Modell eine Abstandsgeschwindigkeit (v_a) von ca. $50 \frac{m}{a}$ (HANAUER et al. 2017). Weitere Informationen zur Wasserbilanz des Brombachsees oder zur Porosität und zum hydraulischen Gefälle im Aquifer lagen nicht vor.

3 Probenahme und Probenanalytik: Datengrundlage

In den Jahren 2017, 2018 und 2020 wurden Wasserproben in unterschiedlichen Umfängen in den drei Untersuchungsgebieten genommen. Der Analyseumfang richtete sich nach den Fragestellungen, zu denen der jeweilige Standort Informationen liefern konnte. Über die Wasserprobenahme hinaus wurden am Standort Mittelstreu Gesteinsproben zur Elementanalytik (XRD) genommen. Anhand der Wasserproben wurden die Vor-Ort-Parameter, die Hydrochemie (Ionenchromatografie) und die REE-Konzentrationen bestimmt.

Je nach Standort und Probenahmekampagne wurden verschiedene Wassertypen - Grundwasser, Fließgewässer, Seen, Quellen und Niederschlag –ebenso beprobt und zu Datensätzen wie Zeitreihen und flächenhafte Messungen zusammengefasst. Die Qualität der Probenahme hing von den Gegebenheiten und Beprobungsmöglichkeiten am jeweiligen Standort ab. Das Ziel der Wasserbeprobungen bestand darin die Interaktion zwischen Oberflächen- und Grundwasser mit den gemessenen Parametern und insbesondere Gd aufzuklären. Dazu wurden an drei Standorten 264 Wasserproben genommen (239 im Jahr 2018 und 25 im Jahr 2020) und insgesamt 284 REE-Analysen (254 im Jahr 2018 und 30 im Jahr 2020) durchgeführt. Hinzu kam die Probenahme zur Bestimmung weiterer anthropogener Schadstoffe an zwei der Untersuchungsstandorte, um zu zeigen, wie sich Gd als Umwelttracer im Vergleich mit anderen Stoffen gleicher Quellenspezifität verhält. In den Untersuchungsgebieten Brombachsee und Mittelstreu wurden dazu 16 und 20 Proben für diese Analytik genommen (36 insgesamt).

Abbildung 10 fasst alle Schritte der Probenahme und Analytik im Gesamtprojekt zusammen. Die dargestellten Probenahmen umfassen alle Wasserprobenahmen im Projekt. Je nach Untersuchungsgebiet wurden Teile der Gesamtkampagne (Abb. 10) umgesetzt. Entsprechend der Möglichkeiten und Anforderungen des Studiengebiets konnten beispielweise keine Grundwassermessstellen beprobt werden (Mittelstreu) oder es wurden fast ausschließlich solche für die Probenahme genutzt (Brombachsee). Die verschiedenen Wege der einzelnen Wasserproben bis zur Analytik sind dargestellt (Abb. 10).

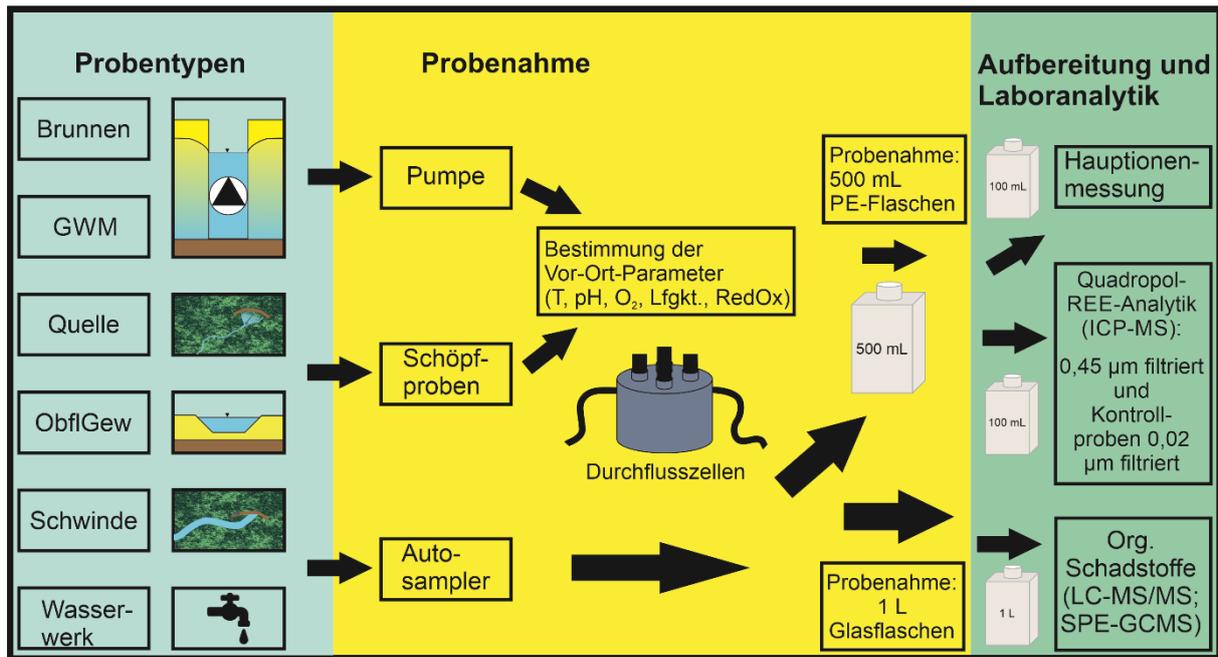


Abb. 10: Schematische Darstellung der verschiedenen Probentypen, ihrer Probenahme und deren Laboranalytik in den Jahren 2017, 2018 und 2020. Eine vollumfängliche Probenahme entsprechend der Darstellung fand in den Probenahmekampagnen 2018 statt (insgesamt).

Proben aus Grundwassermessstellen (GWM) und Brunnen wurden mit einer Pumpe (Grundfoss MP-1) gefördert (Abb. 10). Mit einem Edelstahlschöpfer konnten die Proben aus Quellen, Flüssen und Seen gewonnen werden. An der Schwinde und dem Wasserwerk am Untersuchungsstandort Mittelstreu wurden die Proben mit einem Autosampler gewonnen. An allen Probenahmepunkten wurden die Vor-Ort-Parameter (VOP) bestimmt (pH, T, Lf, ORP, O₂; WTW-Geräte).

Neben den VOP wurden an allen Proben der flächenhaften Beprobung an der Mittelstreu, von der Eisch und allen vom Brombachsee die Hauptionen analysiert. Zunächst fand eine Filtration aller Proben mit 0,45 µm Spritzenaufsatzfiltern statt. Zur Analyse der Hauptionen steht am Lehr- und Forschungsgebiet ein Ionenchromatograph zur Verfügung (Metrohm 790 Personal IC) und es wird nach EN ISO 14911: 1999 und DIN EN ISO 10304-1:2009-07 gearbeitet (DIN 2005; DIN EN/ISO 2009). Hydrogencarbonat wurde mit einem automatischen Titrator (Metrohm) bei einer Säurekapazität von pH 4.3 nach DIN 38409-7:2005-12 bestimmt. Die Ionenbilanz für die Messungen lag in einem Bereich von -5 bis 5 % (Anhang 9.3). Bei der Probenahme im Jahr 2018 war die Bestimmung der Hydrogencarbonatkonzentrationen vor Ort bzw. zeitnah im Labor nicht möglich. Deshalb wurden die

Proben eingefroren und das Einfrieren der Wasserproben führte dazu, dass die später bestimmten Konzentrationen nicht passten. Die IC-Messung lieferte große Bilanzfehler in der Ionenbilanz, die auf die fehlerhafte HCO_3^- -Messung zurückzuführen waren. Daher wurden die Hydrogencarbonatkonzentrationen dieser Proben als Bilanzfehler angenommen und als Differenz der restlichen Ionenkonzentrationen mit einem Bilanzfehler zwischen -0,5 und 0,5 % berechnet (kursiv-unterstrichene Werte in der Tabelle Anhang 9.3).

Zur Beprobung wurden 0,5 L Vierkant Polyethylenflaschen oder 0,5 L Autosamplerflaschen verwendet, je nachdem ob die Wasserprobenahme automatisiert ablief oder nicht. Aus diesen 0,5 L Proben wurden jeweils zwei 100 mL Aliquote für die Hauptionenanalyse und die REE-Analytik entnommen. In diesem Arbeitsschritt kam es zur Filtration der Proben mit 0,45 μm Spritzenaufsatzfiltern. Darüber hinaus wurde bei ausgewählten Wasserproben eine zusätzliche REE-Messung an mit 0,02 μm filtrierten 100 mL Aliquoten durchgeführt (Abb. 10). Die Wasserproben zur Bestimmung der fünf anthropogenen Spurenstoffe wurden als 1 L Proben in Alu- oder Glasflaschen vor Ort genommen und ohne weitere Aufarbeitung an SGS Fresenius übergeben. Während des Probenverkehrs von den Untersuchungsgebieten zurück nach Aachen wurden alle Proben durchgehend gekühlt. Die Aufbereitung der Proben fand am Lehr- und Forschungsgebiet Hydrogeologie statt. Neben der Filtration der Aliquoten wurden die Proben für die REE-Analyse zusätzlich mit 1 Vol.-% Salpetersäure (65 % sp) stabilisiert.

Mit der REE-Analytik wurde das Zentrallabor am Forschungszentrum Jülich (FZJ) beauftragt. Dort wurden die gefilterten und angesäuerten Proben mit einem internen Standard versetzt (Rhodium) und die REE-Konzentrationen direkt aus der Matrix gemessen. Das Analyseprogramm der genutzten Quadrupol-ICP-MS (Agilent 7500ce im Helium Modus), wurde auf die Bestimmung von Gd hin optimiert. Für die REE-Messung nutzte das Labor einen Multielementstandard, der neben der REE-Gruppe noch Yttrium und Scandium umfasst. Den Laborhintergrund erfassten Blindmessungen. Jeder Messwert stellt den Mittelwert aus drei Einzelmessungen derselben Probe dar.

Zur Verifizierung des analytischen Verfahrens wurden Vergleichsproben des LFH und des Bayerischen Landesamts für Umwelt (LfU Bayern) genommen. Das Landesamt misst ähnlich wie das FZJ, nutzt ein Agilent 7800 ohne Kollisionszelle (no gas mode) und kalibriert

das Messgerät mit der Dreipunktmethode (0,1 µg/L, 0,5 µg/L and 2,0 µg/L). Als internen Standard verwendet das LfU Bayern Rhenium (Re). Das Gerät misst direkt aus der Matrix der Wasserprobe nach Filtration (0,45 µm) und vergleicht die Messergebnisse an jedem Standort einmal mit den Verfahren nach Bau und Dulski (1996), das die Proben zunächst mittels „solid-phase extraction“ (SPE) aufkonzentriert. Liefert die ICP-MS Messung dann die gleichen REE-Konzentrationen, werden alle Folgeproben mit dem vereinfachten Verfahren der direkten Messung analysiert.

Zur Analyse der organischen Spurenstoffe (Diclofenac, Carbamazepin, Koffein, Galaxolid, Acesulfam-K) wurden die getrennt genommenen 1 L Wasserproben ans SGS Institut Fresenius geschickt, das mit dieser Analytik der fünf anthropogenen, organischen Spurenstoffe beauftragt wurde. Die Spurenstoffmessung fand dort mit LC-MS/MS bzw. SPE-GCMS für Galaxolid statt.

Die direkte Probenahme und der zeitliche Analyseverlauf variierten je nach Standort; die genauen Abläufe werden im Folgenden dargestellt.

3.1 Probenahme Untersuchungsgebiet Mittelstreu

Für den Standort Mittelstreu liegen 199 Wasserproben für die Analyse vor. Damit ist dieser Untersuchungsstandort der am besten durch Analysen erschlossene. Aufgrund umfangreicher Voruntersuchungen und Tracerversuche ist das hydrogeologische System der Mittelstreuer Quellen gut bekannt (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996). Zusätzliche Abflussmessungen, Probenahmen und Pumpversuche im näheren Umfeld des Einzugsgebiets der Quellen zur Festlegung von Wasserschutzgebieten (Mellrichstadt, Bastheim) vervollständigen die Informationsgrundlage (PARCHWITZ 2013; REDER 2018).

Das Landesamt für Umwelt in Bayern (LfU Bayern) analysierte im Jahr 2016 die REE-Gehalte im Quellwasser, wobei sich zeigte, dass eine Gd-Konzentrationsanomalie vorliegt. Im Sommer 2017 nahm das LFH zusammen mit dem LfU Bayern Wasserproben (Wasserwerk: Roh- und Reinwasser, Lochmühlquelle, Mittelmühlquelle, Wörthquelle und Streu) (Abb. 11 graue Punkte). Eine Vergleichsanalyse zwischen dem Labor des LfU Bayern und

dem FZJ zeigte, dass beide Labore die gleichen Messwerte liefern und die jeweils verwendeten Analysemethoden zulässig sind (3.4.2).

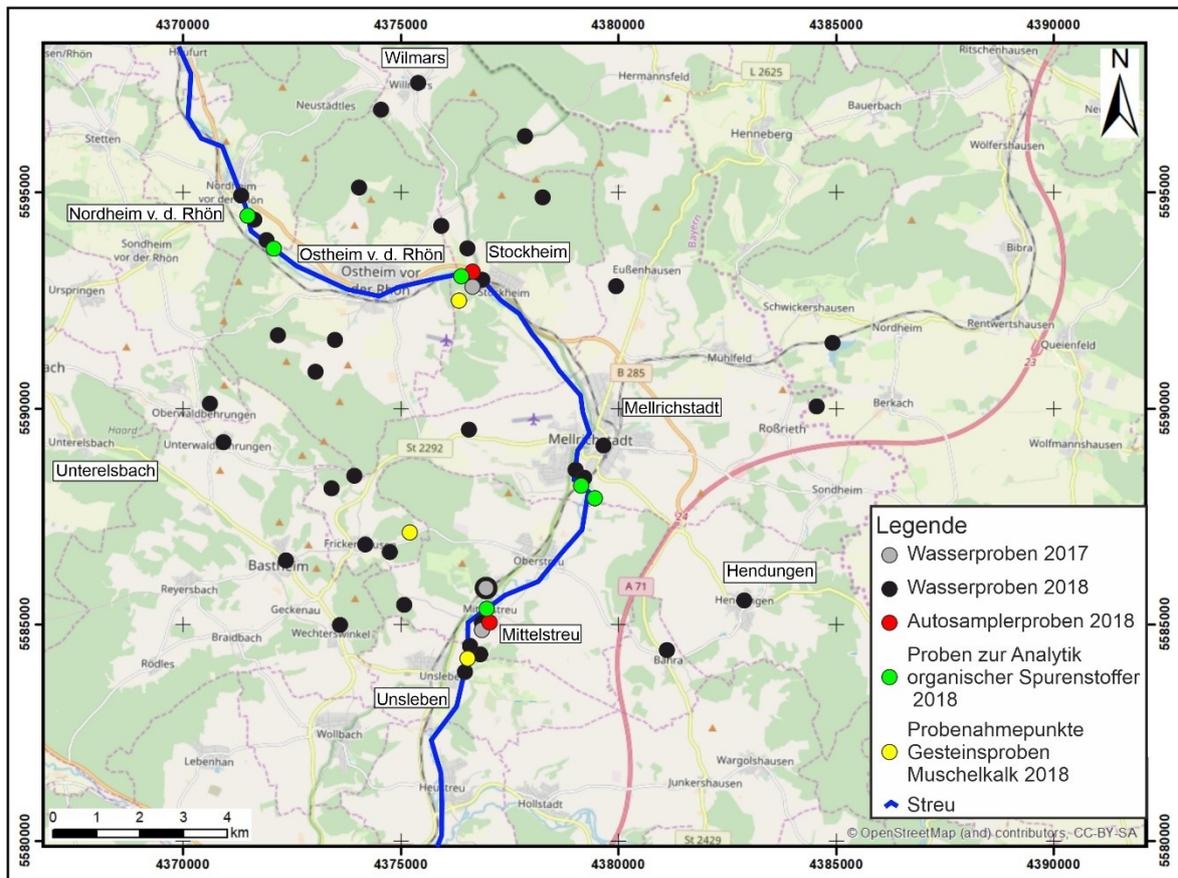


Abb. 11: Probenahmepunkte der Wasserproben aus der Vorbeprobung 2017 (grau), der Flächenbeprobung (schwarz), Standorte der Probenahme mit Autosamplern (rot), gesonderte Wasserprobenahme für die Analytik der anthropogenen, organischen Spurenstoffe (grün) und Gesteinsproben (gelb). Die „Beprobungswolke“ nahe Stockheim zeigt die Schwinde an und die am Ort Mittelstreu die drei Mittelstreuer Quellen bzw. das Wasserwerk.

Nach der ersten Probenahme und Probenanalyse im Jahr 2017 wurden Punkte zur Wasserprobenahme für einen Zeitreihenvergleich der bisher nicht untersuchten Bachschwinde und der Mittelstreuer Quellen festgelegt – die Bahnbrücke zwischen Ostheim und Stockheim (Abb. 12) nahe der Schwinde (vgl. Punktwolken verschiedener Farben Abb. 11) und das Wasserwerk. In einem zweiten Schritt sollte das Einzugsgebiet der Quellen in der Fläche beprobt werden. Das dient dazu, den lokalen Gd-Hintergrund zu bestimmen und die Gd-Konzentrationsverteilung im Einzugsgebiet zu verstehen.



Abb. 12: Aufnahme der Streu von der Uferseite der Schwinde mit Blick auf das Gegenufer westlich von Stockheim nahe den Wasserprobenahme (vgl. Abb. 11).

Die Einrichtung der Autosampler zur zeitdifferenzierten Probenahme sowie eine erste Wasserprobenahme fand im Februar 2018 statt. Die ca. 30 m oberstromig der bekannten Schwinde im Flussbett der Streu und an einem Überlaufbecken im Wasserwerk aufgestellten Autosampler nahmen neun Tage lang alle vier Stunden eine Wasserprobe (Abb. 11). Das Probenvolumen lag jeweils bei 0,5 L (PE-Autosamplerflaschen). Zusätzlich zu diesen Proben wurden im Einzugsgebiet Proben an weiteren Quellaustritten (Abb. 13) und Niederschlagsproben (Schnee) genommen (Abb. 11).



Abb. 13: Probenahme an einem Quellaustritt (Teufelsquelle) in der Umgebung des Wasserwerks Mittelstreu

Um neben den hohen Abflussvolumina im Winter (Schneesmelze) auch die Niedrigwassersituation am Standort zu erfassen, wurden in einer umfangreichen Beprobungskampagne im Mai 2018 erneut an der Schwinde und den Quellen automatisiert Wasserproben genommen. Diese Probenahme führte zu zwei Zeitreihen, die 22 Tage lang jeweils täglich eine Probe umfassen. Zu diesen beiden Probensätzen kamen Wasserproben aus Quellen, Oberflächengewässern und Dorfbrunnen im Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen hinzu. Eine Bestimmung der VOP und der Hauptionen fand nur an den Proben der flächenhaften Probenahme statt und nicht für alle analysierten Zeitreihenproben. Darauf wurde verzichtet, da die VOP und Hauptionenkonzentrationen weder in der Streu noch im Rohwasser stark variieren. Um das anthropogene Gd-Signal mit weiteren anthropogenen Spurenstoffen vergleichen zu können, wurden 20 Proben in 1 L Aluflaschen genommen.

Zur Kontrolle der REE-Analytik wurden im Jahr 2020 fünf Rückstellproben aus der Wasserprobenahme erneut analysiert und mit den Messwerten aus dem Jahr 2018 verglichen.

Sechs Gesteinsproben aus dem Mittleren Muschelkalk (Abb. 11, gelbe Punkte) sollten Aufschluss darüber geben, welchen Einfluss die REE-Konzentration im Aquifermaterial auf die

Gd-Konzentration in den Grundwasserproben hat. Drei kamen von unterschiedlichen Abbausohlen des lokalen Steinbruchs (Abb. 14), eine Probe wurde direkt am Hanganschnitt der Quelfassungen, eine in der Nähe der Teufelsquelle und eine am Aufschluss in der Nähe der beprobten Schwinde genommen. Die Analyse der Elementzusammensetzung geschah bei Activation Laboratories Ltd. (Actlabs) in Kanada.



Abb. 14: Westliche Steinbruchwand im Mittleren Muschelkalk im Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen, die beprobt wurde

3.2 Probenahme Untersuchungsgebiet Eisch

Im Sommer 2017 wurden an der Eisch in der Nähe von Koerich Pumpversuche durchgeführt. Aufgrund dieser Arbeit war es möglich, im Untersuchungsgebiet an mehreren Stellen die Eisch zu beproben und darüber hinaus Grundwasserproben aus Quellaustritten und Tiefbrunnen zu gewinnen. 24 Wasserproben wurden wie beschrieben genommen und die VOP an den Probenahmepunkten gemessen. Die Brunnenproben wurden an einem dafür vorgesehenen Beprobungshahn direkt an der Leitung genommen. Sowohl die Eischproben als auch die Proben an den Quelfassungen sind als Schöpfproben anzusehen. In Abb. 6 sind die Probenahmepunkte mit ihren Namen verzeichnet.

3.3 Probenahme am Untersuchungsstandort Brombachsee

Bereits 2017 gab es am Nordrand des Brombachsees im Zuge eines Ausbaus bestehender GWM Messungen der Gd-Konzentrationen im Grundwasser an zwei Punkten (HANAUER et al. 2017). Durch die Ergebnisse der damaligen Untersuchung wurde der Brombachsee für eine erweiterte Beprobung in diesem Projekt interessant und nach einer Ortsbegehung und Auswahl der GWM (passende Tiefe, Zustand des Messstelle, etc.) für die Beprobung als Beispiel für lange Grundwasserfließzeiten in das Projekt einbezogen. Insgesamt konnten 16 Messstellen zur Probenahme bestimmt werden und diese wurden durch Probenahmen am Igersbachsee, Kleinen und Großen Brombachsee sowie dem Altmühlüberleiter vervollständigt (Abb. 15).

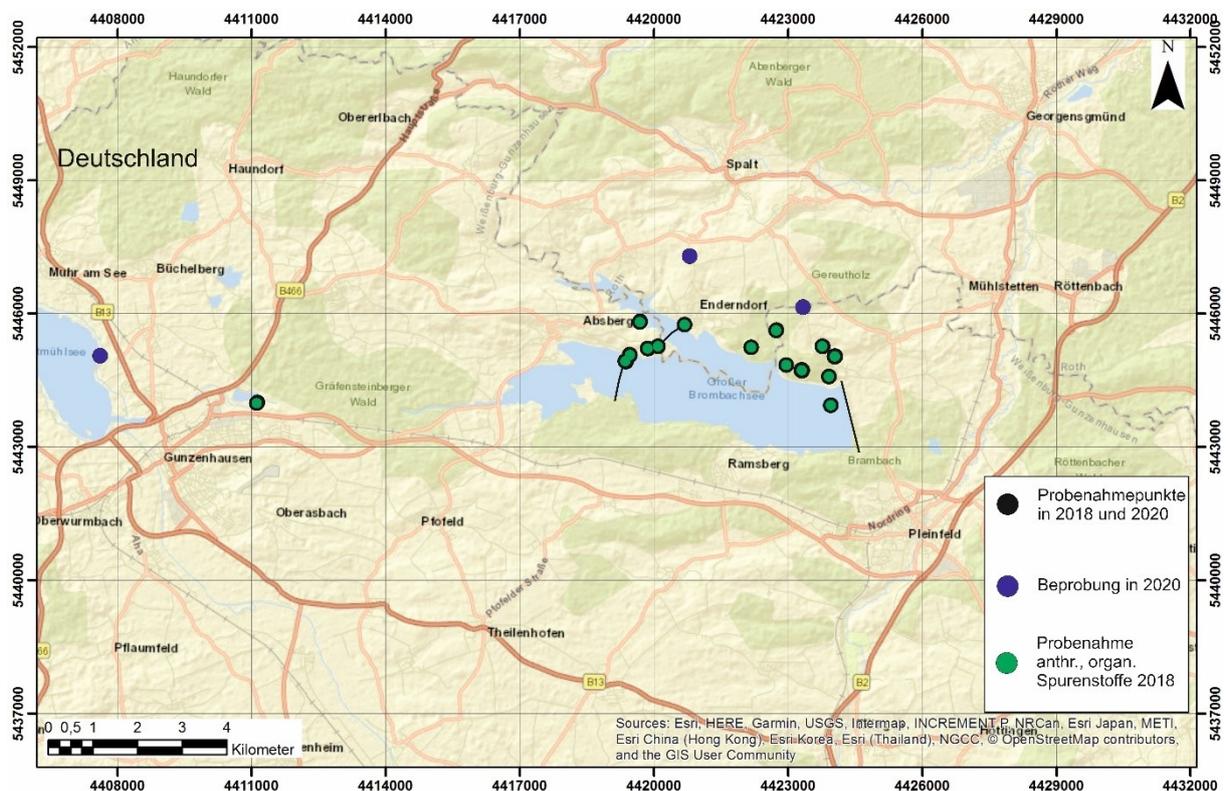


Abb. 15: Probenahmepunkte Untersuchungsgebiet Brombachsee. Im Jahr 2018 wurde an den Probenahmepunkten sowohl für die REE-Analytik als auch die Analytik auf anthropogene, organische Spurenstoffe Wasserproben genommen (schwarz und grün). Die Wasserprobenahme für die REE-Analytik konnte 2020 um weitere Probenahmepunkte erweitert werden (schwarz und lila).

Leider konnte an vier Messtellen keine Probe genommen werden (Trockenfallen, Grundwasserstand zu tief für die Pumpe, zerstörte GWM). Alle 12 GWM, an denen Proben ge-

nommen werden konnten, sind im Mittleren Burgsandstein verfiltert und erschließen Zielgrundwasserleiter.

Im April 2018 fand die Probenahmekampagne am Standort statt. Im Verlauf einer Woche wurden insgesamt 16 Wasserproben genommen. Dabei handelte es sich um 12 Grundwasserproben, die an Grundwassermessstellen mit einer Tauchpumpe (Grundfoss MP1) genommen wurden (Abb. 16). Das geförderte Wasser wurde über eine Durchflusszelle zur Bestimmung der VOP geführt und nach mehrfachem Austausch des Messstellenvolumens wurden zwei 0,5 L PE-Vierkantflaschen gefüllt (Probe und Rückstellprobe). Die Proben wurden nach Entnahme möglichst kühl gelagert und in Kühltaschen mit Kühllakkus transportiert.



Abb. 16: Probenahme an BV 214/86 mit Tauchpumpe, Durchflusszelle und WTW-Geräten zur VOP-Bestimmung; Probenahmekampagne 2018 (siehe Abb. 15).

Darüber hinaus wurden Proben in 1 L Glasflaschen oder Aluminiumflaschen genommen, die zur Analyse von weiteren organischen Schadstoffen bestimmt waren. Diese Wasserproben erhielt das Labor SGS Fresenius gekühlt in Transportboxen zwei Wochen nach der

Probenahme, nachdem die Proben in Aachen waren und mit einem Kurier verschickt werden konnten (Abb. 17).

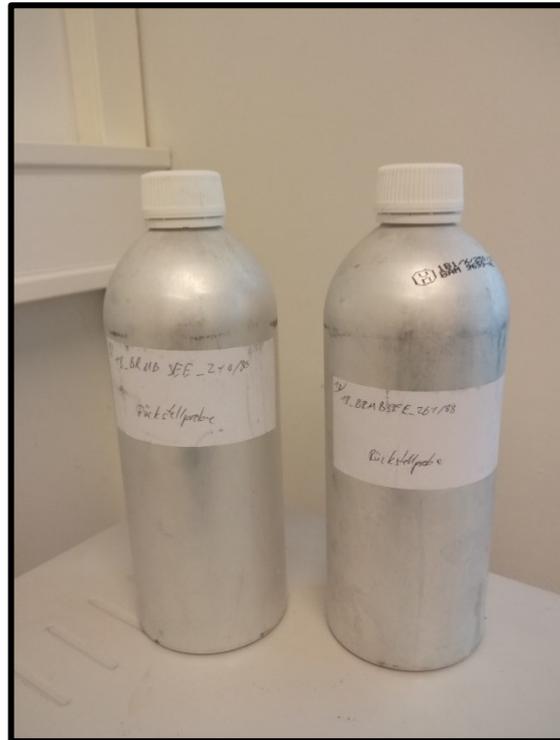


Abb. 17: Aluminiumprobenflaschen mit Rückstellproben zur Analyse organischer Schadstoffe am Standort; insgesamt 16 Proben.

Neben den Grundwasserproben wurden vier Oberflächengewässer beprobt, die drei Seen - Igelsbachsee, Kleiner Brombachsee und Großer Brombachsee - sowie der Altmühlüberleiter (Abb. 15). Damit sollte der Eintragungspfad des Gd in den Großen Brombachsee nachvollzogen werden. Die Proben wurden mit einem Edelstahlschöpfer vom Rand des Gewässers und aus einer Tiefe von ca. 50 cm gewonnen (Abb. 18). Die Oberflächengewässerproben geben daher die Beschaffenheit der oberen Gewässerbereiche wieder. Auf dem Großen Brombachsee wurde die Schöpfprobe auf dem See (Tretboot) aus ca. 2 m Tiefe und ca. 50 m vor der Staumauer genommen. Für alle Oberflächengewässerproben wurden die VOP ebenfalls bestimmt (WTW-Geräte), allerdings nicht in einer Durchflusszelle, sondern in einem Eimer.



Abb. 18: Blick von der Probenahmestelle auf den „Igelsbachsee“ (siehe Abb. 15)

Im Jahr 2020 wurden zur Kontrolle der Messergebnisse von 2018 und zur Abgrenzung der Infiltrationsfront nach Norden erneut Wasserproben genommen. Es wurden nur die Hauptionenkonzentrationen am LFH in Aachen und die REE-Gehalte am FZJ in Jülich gemessen. Der Probenumfang war in dieser Kampagne größer und umfasste neben den beschriebenen Messpunkten drei weitere GWM (BH 257/88, BH 258/88 und BH 263/88) und eine tiefendifferenzierte Beprobung am Großen Brombachsee (Probenahmeboot des Wasserwirtschaftsamtes) sowie dem Altmühlsee (Abb. 15). Die tiefen GWM, die 2018 mit der Pumpe nicht beprobt werden konnten, wurden 2020 mit einem Schöpfer mit Ventil beprobt. Insgesamt liegen damit 15 Grundwasserproben mit drei Kontrollmessungen vor (15 Wasserproben, 18 Messungen). Zudem wurden sieben Wasserproben an den Oberflächengewässern genommen, sodass aus der Probenahmekampagne im Jahr 2020 insgesamt 25 Messungen für den Standort vorliegen.

3.4 Spezielle Analytik: REE, XRD und Spurenstoffe

3.4.1 REE-Analytik

Zur Vorbereitung der REE-Analytik am Zentrallabor des FZJ wurden die Wasserproben mit 0,45 µm Spritzenaufsatzfiltern filtriert und in Aliquoten zu je 100 mL aufgeteilt sowie

mit je einem Vol.-% HNO₃ stabilisiert. Der Einfluss von Kolloiden bzw. der Komplexgröße der MRT-Kontrastmittel auf die gemessene Gd-Konzentration sollte ermittelt werden. Dazu wurden 15 Wasserproben (Quellen, Streu, Niederschlag) von der Mittelstreu mit einem 0,02 µm Spritzenaufsatzfilter filtriert und ebenfalls zur Analyse abgegeben. Die REE-Messung fand an 4 mL Aliquoten aus den aufbereiteten Wasserproben statt. Für die quantitative Analyse verwendet das FZJ einen REE-Multielementstandard. Zur Bestimmung der Messgenauigkeit wird ein interner Standard (Rhodium) zugegeben. Darüber hinaus dienen Doppelmessungen und Blindwertmessungen dazu, das Verfahren permanent zu prüfen sowie den Laborhintergrund zu messen. Für Gd liegt die Bestimmungsgrenze bei 1 ng/L.

Durch die Nutzung des Multielementstandards für die REE-Analyse wurden teilweise Scandium (Sc) und Yttrium (Y) mitgemessen, da diese Elemente im Standard enthalten sind. Darüber hinaus wurde die Analytik nach Versuchsmessungen zur Bestimmung der Gd-Konzentrationen optimiert und die Programmierung des Messgeräts (Agilent 7500 ce im Helium Modus) angepasst (Isotope, Interferenzmöglichkeiten, etc.). Diese Quadrupol-ICP-MS Analytik ergibt mit anderen Methoden vergleichbare Messwerte und wird in Veröffentlichungen als sichere Methode zur Messung der REE aus der Probenmatrix angegeben (CYRIS 2013). Im Jahr 2020 wurden fünf Proben zu einem weiteren Verfahrenvergleich nach der beschriebenen Aufbereitung einmal mit SF-ICP-MS und der Quadrupol-ICP-MS am FZJ analysiert. Die Sektorfeldanalytik hat eine höhere Bestimmungsgrenze, sodass Proben mit mittleren und hohen Gd-Konzentrationen zum Methodenvergleich ausgewählt wurden und im Mittel ergaben sich $4 \% \pm 1,4 \%$ Abweichung. Die Methoden sind demnach gleichwertig, aufgrund der höheren Bestimmungsgrenze im Bereich mehrerer ng/L ist die Sektorfeldanalytik als alternatives Verfahren nicht nutzbar (Tab. 9).

Tab. 9: Methodenvergleich der Messergebnisse zwischen SF-ICP-MS Messungen und Quadrupol-ICP-MS, gemessen am FZJ in Jülich für 6 ausgewählte Proben des Untersuchungsstandortes Brombachsee.

Probe	SF-ICP-MS		Quadrupol-ICP-MS		Abweichung
	Gd		Gd		
	MW [ng/L]	SD [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	
490	10	3	9,5	1,2	1,28%
495	63	10	55	3	3,39%
495-1	63	7	54	3	3,85%
496	14	3	11,4	1,1	5,12%
498	8	3	6,4	1,1	5,56%
502	31	5	25,4	1,5	4,96%

3.4.1.1 Einfluss der Filtermaschenweite auf die REE-Analytik

Bei genauer Betrachtung der Aufbereitung der Wasserproben vor der REE-Analytik stellt sich die Frage, ob die anthropogenen Gd-Komplexe in den Wasserproben an die Schwebfracht adsorbieren können bzw. die Gd-Komplexe Kolloide bilden und somit die Filtration einen Einfluss auf die messbare Konzentration des Analyten hat (Gd-Konzentration). Um das zu klären, wurden am Untersuchungsstandort Mellrichstadt 15 Wasserproben genommen, von denen jeweils zwei Aliquote sich in der Probenaufbereitung nur in der Maschenweite der Spritzenaufsatzfilter unterscheiden (Tab. 10).

Es liegen bereits Untersuchungen vor, die sich mit dem Einfluss der Filtration auf die Messung befassen. Allerdings gibt es dort keine Empfehlung zur gewählten Filtermaschenweite (Tab. 10). Die Analytik am Standort Mittelstreu mit 15 Doppelanalysen und den beiden unterschiedlichen Filtermaschenweiten ergibt Abweichungen zwischen 2,5 und 60 % (Tab. 10). Damit bewegen sich die Messwerte in einem andernorts bereits festgestellten Wertebereich. Teilweise gehen die publizierten Ergebnisse deutlich stärker auseinander. Darüber hinaus gibt es jedoch Veröffentlichungen, die darlegen, dass es keine Kolloidbildung und/oder Anlagerung der Komplexe an Schwebfracht ohne Zugabe von Flockungsmitteln (NEUBERT 2008) in Gewässern gibt und daher kein bzw. nur ein geringer Einfluss der gewählten Filtermaschenweite auf die Gd-Konzentration bestehen sollte (NEUBERT 2008; CYRIS 2013; KULAKSIZ & BAU 2013; LINDNER 2017). Dem widersprechen die Ergebnisse der

eigenen Forschung (Tab. 10), die vier weiteren Veröffentlichungen ähneln, die eine Konzentrationsverringerung des Gd entsprechend feiner werdender Filtration angeben (Tab. 10).

Tab. 10: Vergleich von Gd-Messungen an den gleichen Proben mit unterschiedlich feiner Filtration zur Bestimmung des Filtrationseinflusses auf die Messergebnisse aus eigener Forschung und vier weiteren Veröffentlichungen. Probenbezeichnung aus der jeweiligen Veröffentlichung mit Angabe des Gewässertyps (Grundwasser (GW), Bodenwasser (BW)) bzw. des Bodens oder Gesteins mit dem die Wasserprobe Kontakt hatte. Verschiedene Filtermaschenweiten sind in µm angegeben, solange nicht anders beschriftet (kDa: Kilodalton).

Autor	Bezeichnung	Gd (µg/L)				Abweichung		
			0,45	0,02				
Eigene Forschung	Probe		0,45	0,02				
	145		11	4,5		59,09%		
	148		8,5	5		41,18%		
	198		2,85	2,4		15,79%		
	211		2,9	2,2		24,14%		
	214		3,56	2,9		18,54%		
	238		2,7	1,6		40,74%		
	241		15,4	12,8		16,88%		
	243		<0,7	<0,7				
	274		2,4	1,7		29,17%		
	297		2,6	<1				
	344		14	12,4		11,43%		
	368		5,9	4,6		22,03%		
	380		4	4,1		-2,50%		
	392		26	19		26,92%		
440		4,16	4,6		-10,58%			
(DIA et al. 2000)	Probe	0,2	<100 kDa	<30 kDa	<5 kDa	<100 kDa	<30 kDa	<5 kDa
	PJ4 (GW)	19	13	13	/	31,58%	31,58%	/
	PG5 (GW)	40	32	25	13	20,00%	37,50%	67,50%

Autor	Bezeichnung	Gd ($\mu\text{g/L}$)				Abweichung		
	PF3 (GW)	216	150	89	/	30,56%	58,80%	/
(NELSON et al. 2003)	Probe	ungef. 3	0,45	0,1		zu 3	zu 0,45	zu 0,1
	Flusswasser	42	36	16	16	14,29%	61,90%	61,90%
	Granit	15	12	11	7	20,00%	26,67%	53,33%
	Löß	109	23	6	4	78,90%	94,50%	96,33%
	Löß, GW	101	36	13	22	64,36%	87,13%	78,22%
	Alluvium	233200	812	9	16	99,65%	100,00%	99,99%
	Basalt	2	3	2	2	-50,00%	0,00%	0,00%
(CIDU et al. 2013)	Probe	ungef. 0,4	0,015			zu 0,4	zu 0,015	
	PIN4 (BW)	2300	1000	23		56,52%	99,00%	
	PIN5 (BW)	1500	1000	270		33,33%	82,00%	
	PIN6 (BW)	5000	1000	140		80,00%	97,20%	
(KLAVER et al. 2014)		ungef. 0,45				zu 0,45		
	Rheinwasser	47,5	25			47,37%		

Die Auswertung der verschiedenen Wassertypen und Filterweiten zeigt, dass je nach Wasserprobe und angenommener Schwebfracht die größten Messwertänderungen zwischen ungefilterten bzw. sehr grob filterten Proben (3 mm) und 0,45 μm besteht. Eine weitere starke Rückhaltung des Gd ist situationsbezogen bei einer weiteren Filtrationsstufe bei 0,02 μm oder darunter feststellbar. Schwebstoffe können beispielweise Gesteinsabrieb oder einzelne Minerale sein, die im Feststoff eine deutlich höhere Konzentration an REE haben als die korrespondierenden Wasserproben. Werden diese Partikel in der Analyse mitgemessen, können sie den REE-Lösungsinhalt der Wasserprobe Wasser verfälschen. Hinzu kommt, dass sich die Komplexe auf der Oberfläche von Partikeln anlagern könnten. Die Filtration mit 0,45 μm sollte deshalb dafür sorgen, dass die gelösten Gd-Komplexe gemessen werden und keine Schwebfrachtkonzentrationen. Darüber hinaus stellt sich die Frage, ob die Komplexe aufgrund ihrer Größe und/oder der Bildung von Kolloiden für die Feinfiltration (0,02 μm) zu groß sind.

Die Größe eines Gd-Komplexes in der MRT-Diagnostik variiert je nach Ligande und ihrer jeweiligen Größe. So geben ZHONG et al. (2006) Gd-Komplexgrößen zwischen 22 und 78 kDa (Kilodalton) für Liganden und Komplexe an. Generell empfiehlt die Sedimentgeochemie des MARUM an der Universität Bremen, dass unter 200 nm nur das Atomgewicht für die Größe von Molekülen (Grenze zwischen Partikel und Lösung) angegeben werden sollte ((SARTORIUS AG 2020; KÖLLING & FESEKER 2022). Allerdings gibt es keine genaue „Umrechnung“ bzw. Entsprechung einer Größenangabe über das Molekulargewicht in kDa zu einer Filtermaschenweite. Die Filtration natürlicher Wässer in Bezug auf die gemessenen REE-Konzentrationen im Filtrat zeigen in Tab. 8; DIA et al. (2000). Diese gestufte Filtration bis 5 kDa von DIA et al. (2000) lässt annahmen, dass die natürlichen REE-Komplexe Größen zwischen 5 -30 kDa haben. Ein Vergleich verschiedener Vergleichstabellen (SARTORIUS AG 2020) ordnet die Gd-Komplexe unter der angenommen mittleren Größe von 48 kDa (ZHONG et al. 2006) in eine Größenklasse von 5 – 9 nm ein. Damit wären die Gd-Komplexe kleiner als die Filtermaschenweite von 20 nm in den beschriebenen eigenen Versuchen.

Trotz der angenommenen Größe der Gd-Komplexe, die auch eine 0,02 µm Maschenweite passieren können sollten, ist ein Einfluss der Filtration erkennbar. Welche Prozesse (Koagulation, Kolloidbildung, etc.) dazu führen können, ist nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Auf das generelle Umweltverhalten der Gd-haltigen MRT-Kontrastmittel bezogen (Abbau oder Fällung sowie Abwasserreinigung), sollten diese Prozesse weiter untersucht werden.

Bisher liegt keine systematische Auswertung der Gd-Messungen nach Filtermaschenweite vor. Der Forschungsschwerpunkt zur Umweltstabilität der MRT-Kontrastmittel bezieht sich auf die pH-Werte, Redoxbedingungen und Komplexbildnern für das Gd-Ion (NEUBERT 2008; CYRIS 2013). Daher wird in der vorliegenden Literatur mit den dargestellten Ausnahmen (Tab. 10) mit 0,45 µm filtriert und keine weitere Auswertung vorgenommen. Alle weiteren Analysen nutzen 0,45 µm Spritzenaufsatzfilter, um die Aliquoten der Wasserproben zu filtrieren. Dadurch bleibt die Vergleichbarkeit zu bisherigen Veröffentlichungen erhalten.

3.4.2 Vergleich der REE-Analytik zwischen dem FZJ und dem LfU Bayern

Wie beschrieben misst das LfU Bayern die REE-Konzentrationen ebenfalls direkt aus der Probenmatrix, vergleicht aber pro Untersuchungsgebiet einmal dieses Verfahren mit einer Messung aus einer angereicherten Probe (Kapitel 3). Dazu wird ein großes Probenvolumen genommen und die REE auf einer Trägersubstanz (Harz) angereichert sowie im Anschluss wieder mobilisiert (BAU & DULSKI 1996). Die Analyse, der auf diese Weise aufkonzentrierten Probe muss mit dem Ergebnis der Direktmessung übereinstimmen. Damit vereinfacht das LfU Bayern den Aufwand für die Probenaufbereitung bei gleicher Analysequalität.

Nach Rücksprache mit dem Zentrallabor des FZJ ist eine Direktmessung aus der Matrix der Wasserprobe zu empfehlen. Die Bestimmungsgrenzen bleiben gleich und Fehlerquellen aus der Probenaufbereitung werden minimiert. Das entspricht dem Standardverfahren am Labor des LfU Bayern. Zum Vergleich der beiden Analyselabore wurden 2017 sechs Wasserproben gemeinsam vor Ort am Standort Mittestreu genommen. Die Wasserproben wurden sowohl im Labor des LfU Bayern (Augsburg) als auch im Zentrallabor des FZJ auf REE analysiert, die Ergebnisse der gemessenen Gd-Konzentrationen verglichen und die prozentuale Abweichung der Messwerte berechnet.

$$Abweichung = \frac{(Gd_{FZJ} - Gd_{LfU})}{(Gd_{FZJ} + Gd_{LfU}) * 0,5} * 100 [\%]$$

Gd_{FZJ} : Durch das FZJ gemessene Gd-Konzentration

Gd_{LfU} : Durch das LfU Bayern gemessene Gd-Konzentration

Die von beiden Laboren gemessenen Gd-Konzentrationen und der Betrag der prozentualen Abweichung zwischen den Messwerten des FZJ und des LfU Bayern zeigen, dass die Labore vergleichbare Messwerte liefern (Tab. 11.).

Tab. 11: Vergleich der Gd-Konzentrationen (gesamt) der Vergleichsmessungen (n=6) der Labore des FZJ und des LfU Bayern im Jahr 2017 (BOESTER & RÜDE 2020). Die Abweichung der beiden Labore ist als Betrag der prozentualen Abweichung angegeben.

Probenahmepunkte	FZJ [ng/L]	LfU Bayern [ng/L]	Abweichung [%]
Wasserwerk, Rohwasser	17	22,8	29
Wasserwerk, Reinwasser	17	13,4	24
"Streu", Schluckloch	48	42,5	12
"Mittelmühlquelle"	16,9	15	12
"Lochmühlquelle"	18	15,7	14
"Wörthquelle"	17	16,3	4

Für die Fluss- und Quellwasserproben beträgt die Differenz der Gd-Konzentrationsmessungen im Mittel 10 % und für die Wasserwerksproben 26 %. Die Reproduzierbarkeit der Messwerte wird dadurch gewährleistet, dass die jeweilige Probe im Messgerät dreimal gemessen wurden und neben einem internen Standard nach jeder Probe Blindwerte gemessen wurden. Darüber hinaus sind in den gemessenen Gd-Konzentrationen der Labore des FZJ und LfU Bayern die unterschiedlichen Probengefäße, der Transport, die unterschiedlichen Analysegeräte (anderer Typ und leicht anderes Messverfahren) sowie der jeweilige Laborhintergrund als mögliche Fehlerquellen enthalten. Die Beträge der prozentualen Abweichung (Tab. 11) dokumentieren daher, dass trotz dieser Einflussfaktoren gleiche Werte gemessen werden. Der Laborvergleich dokumentiert, dass die verwendete REE-Analytik eine hohe Richtigkeit der Messerwerte aufweist und somit die Analysewerte richtig sind.

3.4.3 Gesteinsanalytik

Die Gesteinsproben wurden auf zwei Arten analysiert: Zunächst fand eine XRD-Messung statt. Nach der Probenahme wurden die sechs Proben 20 Minuten lang mit einer McCrone-Mühle gemahlen. Es wurde Ethanol als Kühlmittel verwendet. Zu 4 g Probenmaterial kam jeweils 1 g Korund als interner Standard. Nach dem Mühlvorgang wurde das Material nochmals mit einem Mörser aufgearbeitet (200 µm). Zur XRD-Analyse wurde ein Bruker

D8 Advance mit Cu-Anode ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$) verwendet und bei 40 kV und 40 mA betrieben. Neben einem zweiten Graphit-Monochromator wurde auch ein Scintillationszähler genutzt, der bei Messbedingungen von $2-92^\circ 2\Theta$, $0,02^\circ$ Schrittweite und 5 s Schritten arbeitet. Zur Auswertung des Signals wurde die Rietveld-Analyse mit dem Programm BGMN verwendet (BERGMANN & KLEEBERG 1998; TAUT et al. 1998). Zur Analyse der Elementzusammensetzung der Gesteinsproben wurden gemahlene Proben nach Kanada zu Activation Laboratories Ltd. geschickt, dort erneut gemahlen und nach dem Analyseschema „4B2-Res“ analysiert (ACTIVATION LABORATORIES LTD. 2019). Die Proben werden in diesem Verfahren geschmolzen, aufgelöst und mit einem Perkin Elmer Sciex ELAN 6000, 6100 oder 9000 ICP/MS gemessen. Zur Sicherstellung der Analysequalität wurden drei Blindproben und fünf Kontrollproben vor und nach jeder Probengruppe gemessen. Jeweils nach 40 Proben wurde das Messgerät kalibriert. Die Nachweisgrenze für die REE in diesem Analyseverfahren liegt im niedrigen ppm-Bereich (ACTIVATION LABORATORIES LTD. 2019).

3.4.4 Messung anthropogener Spurenstoffe

Insgesamt 36 Wasserproben analysierte das Labor SGS Fresenius auf die in Tab. 12 angegebenen Stoffe. Am Standort Mittelstreu sollten die genommenen Wasserproben es ermöglichen, dass eine im Vergleich zur REE-Analytik weitmaschigere Zeitreihe zum Abgleich der organischen Spurenstoffkonzentrationen sowie des anthropogenen Gd-Signals entsteht. Am Standort Brombachsee wurden 2018 an allen Probenahmepunkten zusätzliche Wasserproben zur Spurenstoffanalytik genommen. Des Weiteren sollten im Streuverlauf die Zulaufe der Kläranlagen im Schadstoffinventar des Streuwassers nachvollzogen werden können.

Tab. 12: Messumfang der anthropogenen Schadstoffe und Methode

Parameter	Acesulfam-K	Carbamazepin	Koffein	Diclofenac	Galaxolid
Einheit	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Bestimmungsgrenze	0,01	0,02	0,05	0,02	0,05
Methode	LC-MS/MS	LC-MS/MS	LC-MS/MS	LC-MS/MS	SPE-GCMS

In der Tabelle sind neben der Analysemethode die Bestimmungsgrenzen angegeben. Die Messung fand direkt aus der Matrix statt und die Proben wurden von der Probenahme bis zur Messung kontinuierlich gekühlt und lediglich direkt vor der Versendung der Proben ans Labor in Glasflaschen umgefüllt.

4 Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Der Mensch beeinflusst seit langer Zeit seine Umwelt und die Veränderung der chemischen Zusammensetzung von Umweltmedien sowie der anthropogene Einfluss auf die Verteilung von Elementen nehmen zu. Daher ist es wichtig als Referenz die ursprüngliche Ausgangssituation definieren zu können (MATSCHULLAT et al. 2000; HELLMANN 2001). Trotz dieser Notwendigkeit, einen vom Menschen unbeeinflussten Zustand zu kennen, um Veränderungen dieses Zustands genau zu erfassen und zu bewerten, gibt es verschiedene Begrifflichkeiten und Definitionen für die „natürliche“ Konzentration eines Elements oder eines Stoffes in der Umwelt (MATSCHULLAT et al. 2000). Im englischsprachigen Raum wird häufig der Begriff „background“ verwendet, der unverändert oder in der Bedeutung als „Hintergrund“ Eingang in die deutschsprachige Literatur gefunden hat (HELLMANN 1972). Des Weiteren wird im Englischen auch oft der Begriff „geochemical background“ verwendet (MATSCHULLAT et al. 2001; GAŁUSZKA 2007; GAŁUSZKA & MIGASZEWSKI 2011). Jedoch gibt es für diesen Begriff unterschiedlich umfangreiche Definitionen (PFANNKUCH 1990; PORTEOUS 1996). Darüber hinaus wird auch von „natural background values“ (WALTER et al. 2008), „natural background concentrations“ (OSTE et al. 2011) oder „background reference concentrations“ (PETERS et al. 2012) geschrieben.

In der deutschen Literatur findet man seit den 70er Jahren eine vergleichbare Begriffsvielfalt, die sich von Background (HELLMANN 1972) über geogene Hintergrundkonzentration (GREIF & KLEMM 2010) bis hin zur natürlichen geogenen Grundwasserbeschaffenheit (WUTZKE & MÜLLER 1976) erstreckt. Besonders der Begriff „geogen“ zielt darauf ab, dass die Konzentrationsverteilung in den Umweltmedien auf Elementkonzentrationen in Gesteinen zurückgeht, die in Bezug zu Referenzkonzentrationen der Erdkruste (CONDIE 1993; TAYLOR & MCLENNAN 1995), Chondriten (KALLEMEYN et al. 1989) oder Gesteinsstandards (bspw. PAAS oder NASC) (TAYLOR & MCLENNAN 1985) definiert werden.

Je nach Untersuchungsstandort, gewählten Stoffen oder Elementen und deren Emissionsspezifikationen kann es schwer sein, den an natürliche Prozesse gebundenen Zustand zu definieren, der frei von anthropogenen Einflüssen ist (HELLMANN 1972; WUTZKE & MÜLLER 1976; HELLMANN 2001; HUCH & GELDMACHER 2001). Seit der Antike gibt es anthropogene

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Einflüsse aus Bergbau und Landwirtschaft auf die Umwelt, teilweise im globalen Maßstab (SHOTYK et al. 1996; SHOTYK et al. 2001; SHOTYK 2002; TRIEBSKORN 2016), die insbesondere in alten Bergbauregionen, aber auch in Sedimentarchiven anthropogene Änderungen der Element- und Stoffkonzentrationen verursachten. Deren Quellen sind heute nicht mehr sichtbar, beeinflussen aber, was als „geogen“ angesehen wird (Shotyk et al. 1996; Shotyk et al. 2001; SHOTYK 2002). Dies kann bedeuten, dass lokal oder regional kein als „ursprünglich“ angenommener Wert mehr ermittelt werden kann und dieser aus der aktuell bekannten Verteilung berechnet werden muss (MATSCHULLAT et al. 2000; REIMANN & GARRETT 2005; GAŁUSZKA 2007; GAŁUSZKA & MIGASZEWSKI 2011; PETERS et al. 2012). Insbesondere auch in Bezug auf die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration wird zumindest in Oberflächengewässern bereits hinterfragt, ob die Werte überhaupt noch die natürliche Elementkonzentrationen abbilden (KULAKSIZ & BAU 2013).

Hier wird von natürlicher Gd-Hintergrundkonzentration bzw. natürlichem Hintergrund gesprochen, die sich inhaltlich an der Definition des geochemischen Hintergrunds von Matschullat, Ottenstein und Reiman (2000) orientiert. Dabei setzt die Bestimmung des natürlichen Hintergrunds auf die Abtrennung von verschiedenen Konzentrationsverteilungen in der Messwertverteilung (LEPELTIER 1969; ERHARDT et al. 1996; MATSCHULLAT et al. 2000). Grundsätzlich können Stoff- und Elementkonzentrationen natürlich oder anthropogen signifikant erhöht sein (HONG et al. 1996; MATSCHULLAT et al. 2000). Deutliche Abweichungen der Stoffkonzentrationen in einzelnen Umweltkompartimenten in Bezug auf den zu bestimmenden natürlichen Hintergrund können entweder auf natürliche Anreicherungsprozesse in der Umwelt, wie beispielsweise bei Rohstofflagerstätten, oder auf eine menschliche Veränderung der Stoffkonzentrationen zurückgehen (ALLOWAY et al. 1996; BGR & GD DER BRD 1998).

Verfahren zur Berechnung geogener Hintergrundkonzentrationen bestimmter Elemente kommen beispielsweise aus der Exploration von Rohstofflagerstätten. Diese versucht geochemische Anomalien zu finden und muss dazu die Hintergrundkonzentrationen in einem Medium von den Konzentrationsanomalien trennen, die eine ökonomische Rohstoffgewinnung ermöglichen (LEPELTIER 1969; SINCLAIR 1976). Im Grunde stellt dieser Ansatz den reziproken Fall zur Betrachtung des geogenen Hintergrunds in der Umweltgeochemie dar.

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Beide Herangehensweisen nutzen dieselbe Methodik, weil es darum geht, eine Referenz für die Anreicherung zu finden (REIMANN & GARRETT 2005; GAŁUSZKA & MIGASZEWSKI 2011; SCHUSTER & ULLMANN 2017). In der Explorationsgeochemie entspricht der Begriff des geochemischen Hintergrundes dem hier genutzten natürlichen Hintergrund. Als geochemischer Hintergrund wird dabei die zu erwartende Elementkonzentration eines spezifischen Elements in einem geochemisch einheitlichen Gebiet bezeichnet. Liegen die gemessenen Anomalien deutlich oberhalb der Hintergrundkonzentration, hat das Verfahren eine gewinnbare Lagerstätte detektiert (LEPELTIER 1969; SINCLAIR 1976; REIMANN & GARRETT 2005; GAŁUSZKA & MIGASZEWSKI 2011).

Um zu erkennen, ob es sich bei den gemessenen Gd-Konzentrationen um anthropogene Veränderungen handelt und diese Anomalie als Umwelttracer genutzt werden kann, ist es notwendig die natürliche Konzentration in Niederschlag, Oberflächenwasser und Grundwasser zu kennen. Der natürliche Konzentrationsanteil ergibt sich aus der Wechselwirkung der Oberflächen- und Grundwässer mit den anstehenden Böden und Gesteinen (SCHUSTER & ULLMANN 2017). Aufgrund der Quellenspezifität des anthropogenen Gd (MRT-Kontrastmittel) kann in Untersuchungsgebieten ohne Einleitung von (Siedlungs-)Abwässern und/oder Besiedlung von einem hydrologisch-hydrogeologischen System von unveränderten Verhältnissen ausgegangen werden.

Unabhängig von der Betrachtung der Gd-Anomalie gibt es verschiedene Ansätze, die natürliche Hintergrundkonzentration von hydrochemischen Parametern (Hauptionen, Spurenelemente, etc.) zu bestimmen und somit den Einfluss des Menschen auf die aquatische Umwelt zu quantifizieren (MATSCHULLAT et al. 2000; HELLMANN 2001; SCHUSTER & ULLMANN 2017). Um grundlegend die Hydrochemie bestimmter hydrogeologischer Referenzkörper zu kennen, haben die Landesämter und Wasserbehörden in Deutschland in den letzten Jahren umfangreiche Mess- und Auswertuntersuchungen durchgeführt (WAGNER et al. 2003; KUNKEL et al. 2004; GREIF & KLEMM 2010; BIRNER et al. 2015; BORRMAN et al. 2017; SCHUSTER & ULLMANN 2017).

Aus den zur Verfügung stehenden Methoden zur Abtrennung des Hintergrunds können je nach Anforderung und lokalen/regionalen Messdaten sowie den geologischen Gegebenheiten verschiedene Verfahren genutzt werden. Aus den vielen verschiedenen Möglichkeiten,

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

die in der Literatur beschrieben sind (ERHARDT et al. 1996; SCHNEIDER et al. 2003; KUNKEL et al. 2004; WALTER et al. 2008; WAGNER et al. 2011; PETERS et al. 2012; TETZLAFF et al. 2013; BORRMAN et al. 2017; SCHUSTER & ULLMANN 2017), wurden zwei Verfahren ausgewählt.

4.1 Methoden zur Bestimmung natürlicher Hintergrundkonzentrationen

Grundsätzlich wird bei der Ermittlung natürlicher Hintergrundkonzentration zwischen direkten, indirekten und integrierenden Bestimmungsverfahren unterschieden. Über die Qualität der Auswertung von Basisdaten mit diesen Verfahrenstypen entscheidet die Datenqualität (Anzahl der Messwerte, räumliche Verteilung) (SCHUSTER & ULLMANN 2017). Direkte Methoden nutzen besondere Eingangsdaten, die nachweislich oder gut begründet aus anthropogen nicht beeinflussten Gebieten stammen (BORRMAN et al. 2017; SCHUSTER & ULLMANN 2019). Die Annahme ist, dass die Messungen an sich bereits die natürlichen Konzentrationen wiedergeben. Dadurch entfällt die umfangreiche Datenauswertung, der Median oder Mittelwert kann direkt als Hintergrundwert angenommen werden (KUNKEL et al. 2004; SCHUSTER & ULLMANN 2017). Die methodischen Grenzen beziehen sich auf den Einfluss der Schadstoffemissionspfade oder darauf wie viele bzw. wie umfangreich diffuse Quellen betrachtet werden müssen (GAŁUSZKA 2007; GAŁUSZKA & MIGASZEWSKI 2011; OSTE et al. 2011).

Bei ausreichend großer Datenbasis finden oftmals indirekte, statistische Verfahren Anwendung (SCHUSTER & ULLMANN 2017). Zudem kann aus den beschriebenen, methodischen Gründen oder aufgrund der Probenahme die Nutzung eines direkten Verfahrens erfolgversprechend sein (SCHUSTER & ULLMANN 2017, 2019). Grundsätzlich können beide Ansätze und Expertenwissen verbunden werden und als integrierte Methode zur Anwendung kommen. Daher wurde die Auswahl auf zwei Methoden beschränkt, die explizit für die Ermittlung/Abtrennung natürlicher Hintergrundwerte entwickelt wurden (ERHARDT et al. 1996; WAGNER et al. 2011). Diese beiden Verfahren stützen sich jeweils auf die Häufigkeitsverteilung eines Parameters und die Ermittlung statistischer Verteilungskennwerte (LEPELTIER 1969; ERHARDT et al. 1996; WALTER et al. 2008).

Deren Umsetzung als integrierte Methoden beschreibt eine Kombination aus indirekten, statistischen Auswerteverfahren mit bekannten Messpunkten, die keinen anthropogenen

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Einfluss auf die Gd-Konzentration aufweisen können (GALUSZKA 2007; SCHUSTER & ULLMANN 2017). Diese Verbindung der Auswahl möglichst anthropogen unbeeinflusster Messungen mit statistischen Verfahren hat den Vorteil, dass Aspekte, die im Rahmen dieser Vorauswahl nicht erfasst werden, durch die statistische Auswertung separiert werden.

4.2 Die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration

Insgesamt stehen zur Bestimmung des natürlichen Hintergrunds für Gd 284 REE-Analysen an Wasserproben aller drei Untersuchungsgebiete zur Verfügung. Im Jahr 2018 wurden insgesamt 254 Analysen durchgeführt, die 2020 um weitere 30 Analysen erweitert wurden. Der Basisdatensatz enthält für alle drei Untersuchungsgebiete ausreichend viele REE-Analysen, um daraus die natürliche Hintergrundkonzentration des Gds bestimmen zu können (Mittelstreu: n=219, Esich: n=24, Brombachsee: n=41). Darüber hinaus wurden die Messdaten je nach Auswertungszielsetzung an den jeweiligen Standorten weiter unterteilt, um Spezifika der in den drei Untersuchungsgebieten untersuchten hydrologisch-hydrogeologischen Systeme darstellen zu können. Aufgrund der Anzahl an Analysen und der Komplexität des betrachteten Systems wurde die Mittelstreu am kleinteiligsten untersucht. An der Esich war kein anthropogener Gd-Eintrag ins Grundwasser festzustellen und am Brombachsee stellen die Analysen zwei g Messreihen der Jahre 2018 (n=16) und 2020 (n=25) dar.

4.2.1 Rückblick auf die bisher verwendete Methode

Die als anthropogener Anteil definierte Gd-Anomalie wird in der Literatur vielfach als Konzentrationsunterschied zwischen Gd und seinen Nachbar-elementen definiert (BAU & DULSKI 1996; BICHLER et al. 2016; BRÜNJES et al. 2016). Dazu werden die gemessenen Elementkonzentrationen auf ein Referenzmaterial bezogen (BAU & DULSKI 1996). Standardmaterialien bilden ein bestimmtes Gestein bzw. dessen Elementkonzentrationen an REE ab (NANCE & TAYLOR 1976; MCLENNAN & TAYLOR 1980; TAYLOR & MCLENNAN 1985; WEDEPOHL & SIMON 2012). Diese Normierung sorgt dafür, dass die Konzentrationsunterschiede (vgl. Abb. 2) der REE aus einem Sägezahnmuster zu einer für den Wassertyp und die Umweltbedingungen der Probe typischen REE-Verteilung werden (NANCE & TAYLOR 1976; MCLENNAN & TAYLOR 1980; TAYLOR & MCLENNAN 1985; WEDEPOHL & SIMON 2012). Um

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

die Gd-Anomalie in solch einem Muster zu quantifizieren, wird ein gleichbleibendes Konzentrationsverhältnis der REE untereinander vorausgesetzt. Dann kann aus Elementkonzentrationen beidseitig von Gd in der Reihe der REE (Terbium, Tb und Samarium, Sm) die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration berechnet werden. Dies setzt voraus, dass die die Elementkonzentrationen in der REE-Gruppe ohne anthropogenen Einfluss zueinander im Verhältnis gleichbleiben. Dieses Abtrennungsverfahren der beiden Signalteile zeigen die schwarzen Pfeile und Bezugsniveaulinien in Abb. 19.

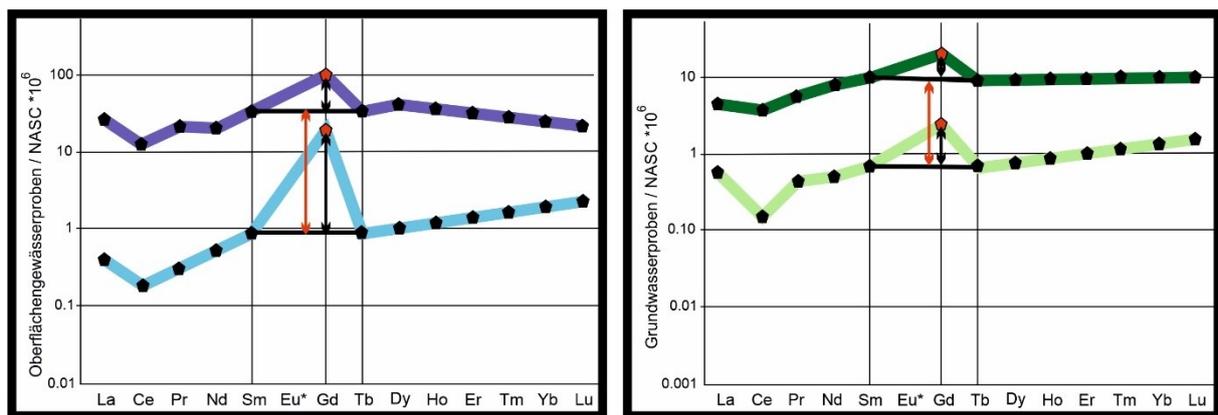


Abb. 19: Einhüllende Kurven der hoch und niedrig konzentrierten REE-Verteilung der Oberflächengewässerproben (links) und der Grundwasserproben (rechts) und Bestimmung der Gd-Anomalie zu einem Hintergrundkonzentrationsniveau (schwarze Pfeile) und Variation des Bezugsniveaus (roter Pfeil) (Boester & Rüde 2020).

Hier wurde als Referenz der NASC („north american shale composite“) gewählt (Gromet et al. 1984). Dieses Material repräsentiert die mittlere REE-Konzentration der Erdkruste anhand einer festgelegten Tonsteinmischung (NANCE & TAYLOR 1976; GROMET et al. 1984; PIPER & BAU 2013). Die Auswertung der REE-Analysen der beiden hauptsächlich beprobten Gewässertypen zeigen jedoch, dass insgesamt die Bezugsniveaus variieren (Abb. 19). Daraus folgt, dass sich die angenommenen natürlichen Hintergrundkonzentrationen für Gd ebenfalls verändern würden. Oberflächengewässer- und Grundwasserproben zeigen dieselben Effekte, die REE-Konzentrationen liegen in den Oberflächengewässern eine Größenordnung oberhalb der REE-Konzentrationen in den Grundwasserproben.

Die Einhüllenden (Abb. 19) geben beispielhaft über alle Proben und Standorte hinweg Maximum und Minimum der Verteilungsmuster an. Da sich nach den gängigen Bestimmungsmethoden für den natürlichen Anteil des anthropogenen Gd-Signals die Abgren-

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

zung der beiden Signalteile mitverändert, können die üblichen Verfahren (BAU & DULSKI 1996; BICHLER et al. 2016; BRÜNJES et al. 2016) hier keine Anwendung finden. Zudem ist Europium (Eu) nicht berücksichtigt (Abb. 19), weil Eu im Grundwasser ebenfalls eine deutlich positive Anomalie aufweist, die nicht untypisch ist (HE et al. 2011; YUAN et al. 2014; GILL et al. 2018). Im vorliegenden Fall basiert die Eu-Anomalie darauf, dass Barium bzw. Bariumhydroxid eine mit Gd vergleichbare Massenzahl haben und daher analytisch miterfasst werden. Die Bariumkonzentration für Grundwasser im Muschelkalk wie am Standort Mittelstreu beträgt im Mittel 106 $\mu\text{g/L}$ sowie 128 $\mu\text{g/L}$ im Buntsandstein (WAGNER et al. 2003). Am Standort Brombachsee liegt die mittlere Bariumkonzentration im Grundwasser des Mittleren Buntsandsteins mit vergleichbarer Ausprägung bei 238 $\mu\text{g/L}$ liegt (WAGNER et al. 2003). Durch die Messinterferenz ist die Eu-Anomalie erklärbar. Zur Berechnung der genauen Ba-Konzentration in der Analytik hätte diese bestimmt werden müssen. Da ohne Referenzmessung die Ba-Konzentrationen nicht bestimmt werden konnten, wurde Eu aus der Betrachtung genommen (TELGEMANN et al. 2016).

Um zu prüfen, ob die Messwerte voneinander abhängig sind, wurden die REE mit relevantem Bezug zur Berechnung des natürlichen Gd-Bezugsniveaus (Tab. 13) auf Korrelationen hin untersucht. Die Grundannahme ist, dass nur die Gd-Konzentration aufgrund anthropogener Einträge variieren sollte. Wie die Korrelationskoeffizienten nach Pearson und Spearman zeigen, liegen zwischen Nd, Sm und Tb Korrelationen vor (Tab. 13 und Tab. 14). Das sind die Nachbarelemente, die üblicherweise zur Bestimmung des anthropogenen Gd-Anteils im Signal herangezogen werden (BAU & DULSKI 1996; BICHLER et al. 2016; BRÜNJES et al. 2016).

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Tab. 13: Korrelationskoeffizienten nach Pearson (n=254) mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,01.

Pearson	Nd	Sm	Gd	Tb
Nd	1	,979**	,721**	,975**
Sm	,979**	1	,695**	,975**
Eu	,564**	,598**	,324**	,545**
Gd	,721**	,695**	1	,717**
Tb	,975**	,975**	,717**	1

Die Korrelationswerte dokumentieren, dass Gadolinium und die beiden für die Berechnung des natürlichen Anteils verwendeten Elemente Sm und Tb korrelieren ($r_{Gd/Sm} = 0,695$ und $r_{Gd/Tb} = 0,717$). Darüber hinaus bestätigt eine ähnliche, berechnete Korrelation zwischen Nd und Gd, dass auch die übernächsten Nachbareremente für die Berechnung genutzt werden können, solange die REE-Verteilung sich nicht ändert. Die Korrelation der Vergleichselemente nach Pearson erklärt den parallelen Anstieg des Bezugsniveaus (Abb. 19). Um diese Auswertung zu stützen, wurde ein weiteres Verfahren der Korrelationsermittlung genutzt (Tab. 14).

Tab. 14: Korrelationskoeffizienten nach Spearman (n=254) mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 0,01.

Spearman	Nd	Sm	Gd	Tb
Nd	1,000	,873**	,743**	,925**
Sm	,873**	1,000	,645**	,854**
Eu	,463**	,575**	,293**	,457**
Gd	,743**	,645**	1,000	,728**
Tb	,925**	,854**	,728**	1,000

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Auch nach Spearman korrelieren die genannten Elemente und es besteht zwischen Gadolinium und den für die Berechnung des anthropogenen Gd-Signals relevanten Elementen Sm und Tb (BAU & DULSKI 1996) eine Korrelation. Die Werte von $r_{Gd/Sm} = 0,645$ und $r_{Gd/Tb} = 0,728$ geben für Sm und Tb eine mittel bis stark positive Korrelation an. Nd korreliert noch stärker mit Gd.

Grundsätzlich wäre es möglich, dass die Korrelation von Gd, Sm und Tb auf weiteren Einträgen oder auf geochemischen Besonderheiten der Untersuchungsgebiete beruht. Sowohl an den Standorten als auch darüber hinaus sind allerdings keine weiteren REE-Einträge bekannt, insbesondere nicht für REE ohne Gd, weil über die MRT-Kontrastmittel nur Gd emittiert wird. Die fraglichen Medikamente enthalten ausschließlich Gd-Komplexe und dürfen keine Verunreinigungen mit anderen REE aufweisen (Telefonauskunft eines Herstellers, 2018). Veränderungen in der Wechselwirkung zwischen Aquifer und Grundwasser sind ebenso wenig bekannt wie weitere Einträge in die Oberflächengewässer und müssten zum Gd-Eintrag entgegengesetzt korreliert sein.

Dieses Problem führt dazu, dass die in der Literatur beschriebenen Berechnungsvarianten für den anthropogenen Anteil der gemessenen Gd-Konzentration nicht genutzt werden können. Stattdessen gibt es die Möglichkeit, rein aus den Gd-Konzentrationen der Wasserproben an den Standorten mittels statistischer Verfahren eine Hintergrundverteilung bzw. einen Normalwert für Gd zu berechnen. Dazu ist nur die Gd-Konzentration als Parameter nötig und auf diesen Wert ist auch die Analytik optimiert (Kapitel 3.4.1), sodass hier von einer sicheren Bestimmung des natürlichen Hintergrunds ausgegangen wird.

4.2.2 Integrierende Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Es stehen mehrere Verfahren zur statistischen Berechnung natürlicher Hintergrundgehalte in Umweltmedien zur Verfügung. Hier wurden zwei Verfahren ausgewählt und für beide Standorte genutzt. Zum einen handelt es sich um ein iteratives Reduktionsverfahren und zum anderen um die Verwendung von Wahrscheinlichkeitsnetzen zur Abgrenzung einer natürlichen Hintergrundverteilung von einer Messwertverteilung. Beide Verfahren ermöglichen es, die natürlichen Gd-Konzentrationen an den Untersuchungsstandorten aus den Gd-Analysen zu bestimmen und unter Berücksichtigung der lokalen Geologie sowie Hyd-

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

rogeologie diese jeweils zu einem integrierenden Verfahren zu erweitern (BOESTER & RÜDE 2020).

Das erste Verfahren wurde zur Trennung von natürlichen Schwermetallgehalten und erhöhten Konzentrationen in Grassaaten erarbeitet (ERHARDT et al. 1996). Es beruht auf einer klassisch-statistischen Bestimmung des Normalwerts, oberhalb dessen von einer Anomalie ausgegangen wird. Grundlegend geht das Verfahren von einer Normalverteilung der Messwerte aus. In der Praxis wird der Datensatz vom Mittelwert ausgehend mit Hilfe eines Vielfachen der Standardabweichung iterativ reduziert. Der zweite Schritt basiert auf der Annahme, dass 97,5 % der Messwerte innerhalb der Summe aus Mittelwert und der 1,96-fachen Standardabweichung liegen (ERHARDT et al. 1996). Alle Messwerte oberhalb dieser Grenze gelten als Anomalien. Die Anomalien werden dann aus der Grundgesamtheit entnommen (Reduktion) und Mittelwert sowie Standardabweichung neu berechnet (iterativ). Dieses Vorgehen wiederholt sich, bis alle verbliebenen Messwerte unterhalb der Summe aus Mittelwert und 1,96-fachen Standardabweichung liegen. Der Mittelwert, für den dieses Kriterium zutrifft, wird „Normalwert“ genannt und stellt den Bezugspunkt für die Unterscheidung zwischen Anomalie und Hintergrundkonzentration dar (ERHARDT et al. 1996).

Ein weiteres Verfahren zur statistischen Auswertung nutzt den Ausgangsdatsatz bzw. definierte Teildatsätze, die eine hydrologisch-hydrogeologische Einheit umfassen und trennt aus dem Messwertdatsatz mehrere normalverteilte Signale voneinander ab. Durch die Nutzung von Wahrscheinlichkeitsnetzen ist es möglich, sowohl geologische als auch hydrogeologische Informationen zum Aquifer etc. in die Auswertung einfließen zu lassen (integrierendes Verfahren). Das geht über die rein statistische Auswertung hinaus und ermöglicht die Detektion verschiedener Signale (Prozesse, Herkunft des Wassers) sowie deren Zuordnung zu den Messtellen. Die Mischung verschiedener Messwertpopulationen stellt das Wahrscheinlichkeitsnetz als Teilgeraden unterschiedlicher Länge und Steigung dar. Steigungsunterschiede charakterisieren höhere Standardabweichungen und definieren für die jeweilige Population charakteristische Geradenabschnitte und Übergangsbereiche (SINCLAIR 1976; VAN DEN BOOM 1981).

Aus der optischen Auswertung kann bereits eine Abschätzung der Datenheterogenität erfolgen und es ist meist klar erkennbar (ausreichende Probenzahl), wie viele Verteilungen

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

bzw. Einflussparameter den Gesamtdatensatz aufbauen (WALTER et al. 2008). Der normalverteilte, natürliche Hintergrundwert repräsentiert neben der natürlichen Wechselwirkung zwischen Grundwasser und Gestein auch anthropogene Einflüsse. Zudem kann die Veränderung der Hydrochemie die Interaktion zwischen Oberflächengewässern und Grundwasser darstellen (WAGNER et al. 2011). Insbesondere in sehr großen Untersuchungsgebieten kann das statistisch zu mehreren Teilpopulationen führen (WALTER et al. 2008; WAGNER et al. 2011; WALTER et al. 2013).

Im Verfahren wird der Datensatz in ein Histogramm überführt. Dann wird die Summenkurve des Datensatzes in einem semilogarithmischen Graphen dargestellt. Im Wahrscheinlichkeitsnetz erscheint die Verteilung der Messwerte als Gerade (Normalverteilung). Weist der Graph eine oder mehrere Steigungsänderungen auf, so überlagern sich Teilpopulationen, die natürliche Unterschiede (Gewässertypen, hydrochemische Prozesse, etc.) oder anthropogene Einflüsse abbilden (Stoffeintrag). Dann wird versucht über eine Bestgerade der niedrigen Werte eine Verteilung des natürlichen Hintergrunds abzubilden, die zur gemessenen Verteilung passt (WAGNER et al. 2011). Nach Festlegung des für die angenommene natürliche Hintergrundwertverteilung charakteristischen Geradenabschnitts (unterste Teilpopulation) werden unter Annahme einer Normalverteilung für diesen Geradenabschnitt Mittelwert und Standardabweichung ermittelt. Die Abgrenzung der theoretisch angenommenen (Hintergrund-)Verteilung geschieht über das 90. oder 95. Perzentil. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, die Abtrennung direkt optisch am Punkt der Steigerungsänderung im Diagramm festzulegen (WALTER et al. 2008). Durch die Berechnung der theoretischen Verteilung können auch Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze oder das prognostizierte 90. bzw. 95. Perzentil dieser Verteilung einbezogen werden (WAGNER et al. 2011). Das beschriebene Verfahren nutzen die geologischen Landesämter und Umweltämter in Deutschland bei der Bestimmung der Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in Oberflächengewässern und Grundwasser (KUNKEL et al. 2004; GREIF & KLEMM 2010; BIRNER et al. 2015; BORRMAN et al. 2017; SCHUSTER & ULLMANN 2019). Eine einfache Auswertung von Messergebnissen ermöglicht die semiautomatische Excel-Programmierung „Probnat“. Dieses Verfahren wurde von den Ämtern entwickelt und wird hier genutzt, um die natürlichen Hintergrundkonzentrationen für Gd zu bestimmen (WALTER et al. 2008; WAGNER et al. 2011; WALTER et al. 2013).

4.2.3 Konzentrationsverteilungen auswerten: „Probnet“

„Probnet“ stellt eine Excel-Programmierung dar, die die Auswertung von Konzentrationsverteilungen mittels Wahrscheinlichkeitsnetzen vereinfacht. So kann eine Exceldatei mit den entsprechenden Messwerten direkt eingelesen und verarbeitet werden. Die automatisch eingelesenen Werte stellt das Programm als Datenpunkte in einem semilogarithmischen Diagramm dar (Abb. 20) (WALTER et al. 2008; WAGNER et al. 2011). Zudem verfügt die Anwendung über die Möglichkeit mit verschiedenen statistischen Tests die eingelesenen Daten zu prüfen. So kann beispielsweise ermittelt werden, ob eine Normalverteilung oder log-normale Verteilung der Messwerte vorliegt (WALTER et al. 2013).

Darüber hinaus können Ausreißer entfernt bzw. aus der Betrachtung ausgenommen werden. Die Geradenanpassung des Verfahrens auf einzelne Teilabschnitte des Graphen ist möglich. Darüber hinaus werden die üblichen Streuungsmaße (Mittelwert, Standardabweichung, etc.) der ermittelten Verteilung eines Geradenabschnitts automatisch berechnet und bei Veränderungen im berücksichtigten Teildatensatz angepasst. Des Weiteren ermöglicht es das Programm, unterhalb der Bestimmungsgrenze normalverteilte Werte hinzuzufügen. Durch diese Ergänzung von Datenpunkten ist oftmals eine genauere Bestimmung der Hintergrundverteilungen möglich, da sonst die Werte unterhalb der Bestimmungsgrenze nicht berücksichtigt werden. Standardmäßig legt „Probnet“ entweder das 90. oder 95. Perzentil als Grenze zur Abtrennung von Anomalien fest (WALTER et al. 2008; WAGNER et al. 2011; WALTER et al. 2013).

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

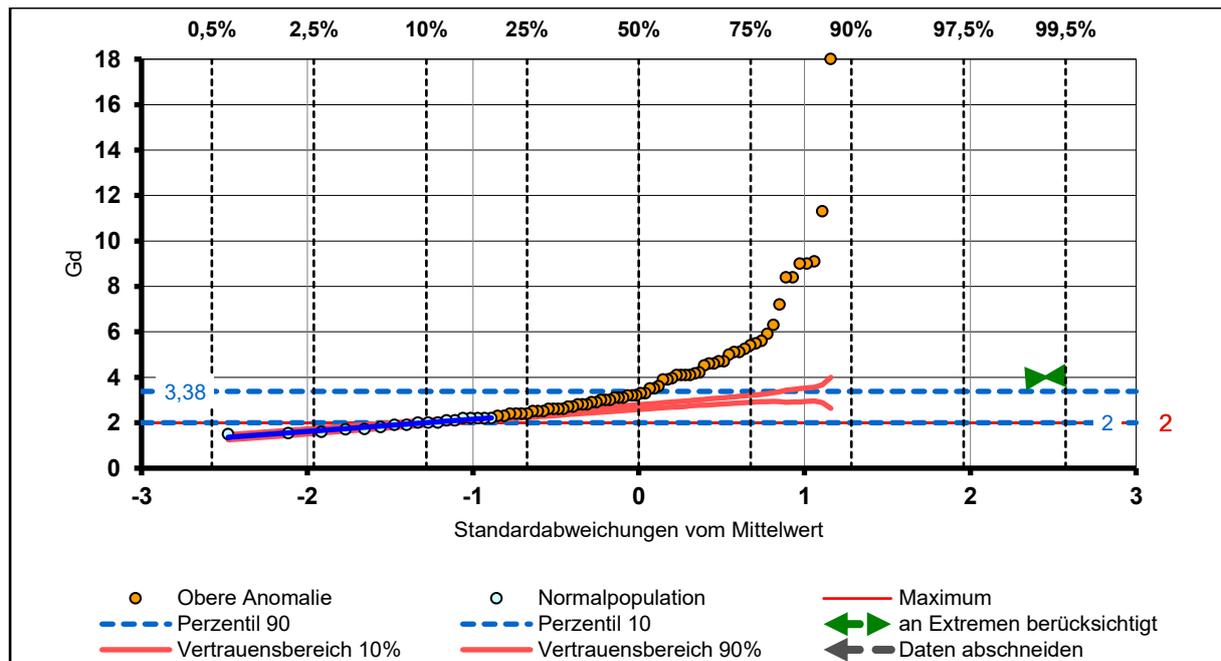


Abb. 20: Wahrscheinlichkeitsnetzauswertung Mittelstreu Flächenbeobachtung mit Hilfe von „Probnets“

Eine Korrelationsanalyse und Überprüfung der Annahmen mittels d’Agostino-Pearson-Test wird ebenfalls immer durchgeführt. Grundlage für eine gesicherte statistische Auswertung ist eine Mindestanzahl von zehn Werten in der Normalpopulation. Das gilt insbesondere, wenn die Anzahl der berücksichtigten Werte im Verfahren nochmals reduziert wird (WAGNER et al. 2011; WALTER et al. 2013). Ein großer Vorteil der graphischen Auswertung besteht darin, dass weitere Kenntnisse zu den einzelnen Messpunkten bzw. der Geologie und Hydrogeologie der einzelnen GWM direkt in die Auswertung einfließen können. Dadurch wird aus der Auswertung mit „Probnets“ ein integrierendes Verfahren.

Das dargestellte Beispiel (Abb. 20) zeigt, wie eine graphische Auswertung mit Probnets aussieht. Auf das Hinzufügen virtueller Datenpunkte wurde verzichtet und statt der Perzentil-Werte (90 oder 95 %) wurden als natürliche Hintergrundwerte hier meist die höchsten Werte der Hintergrundverteilung festgelegt (letzter hellblauer Punkt im Diagramm). Damit liegen die mit dem Verfahren bestimmten Hintergrundwerte aufgrund der optischen Abgrenzung unterhalb der berechneten Werte für das 90. Perzentil. Die Trennung zwischen natürlicher Hintergrundverteilung und anthropogen beeinflussten Messwerten liegt demnach bereits bei 2,15 ng/L Gd. Im Gegensatz dazu ermittelt die automatische Berechnung das 90. Perzentil am Wasserwerk Mittelstreu mit 3,38 ng/L. Die nicht mehr zur Hinter-

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

grundverteilung gehörenden Datenpunkte sind orange markiert. Der Verteilungstrend (blaue Gerade) könnte auch in den Bereich unter der Bestimmungsgrenze extrapoliert werden (Abb. 20). Im Anhang ist jeweils markiert, wann die optische Abgrenzung und wann das 90. Perzentil genutzt wurde.

Die Vorteile des Verfahrens und des Programms bestehen darin, dass die Abtrennung der Anomalien auf verschiedene Arten möglich ist, sehr große Datensätze schnell verarbeitet werden können und die Verteilungsparameter sowie statistische Tests dargestellt werden. Darüber hinaus wenden die Landesämter diese Methode an (WAGNER et al. 2011; WALTER et al. 2013; SCHUSTER & ULLMANN 2017). Aktuell untersuchen die in dem jeweiligen Bundesland zuständigen Landesämter die Oberflächengewässer auf natürliche Hintergrundwerte von Hauptionen und Spurenelementen (GREIF & KLEMM 2010; BORRMAN et al. 2017; SCHUSTER & ULLMANN 2017). Diese Arbeit setzt frühere Analysen von Elementgehalten in Grundwässern typischer lithostratigraphischer Einheiten (bspw. Muschelkalk und Buntsandstein) fort (WAGNER et al. 2003; KUNKEL et al. 2004).

Es ist zu erwarten, dass diese Analysen sich auf natürliche Hintergrundwerte der Elemente im Grundwasser ausdehnen werden und dann auch REE-Hintergrundkonzentrationen in Zukunft bestimmt werden. Durch die Verwendung der gleichen Bestimmungsverfahren (WAGNER et al. 2011; WALTER et al. 2013; SCHUSTER & ULLMANN 2017) des natürlichen Gd-Hintergrunds sollen sich die hier vorgestellten Ergebnisse nahtlos in zukünftige Landesuntersuchungen einfügen oder diese ergänzen. Schließlich liegen nach dieser Auswertung natürliche Gd-Hintergründe für den Buntsandstein und Muschelkalk sowie den mittleren Burgsandstein in Bayern vor.

4.2.4 Natürlicher Gd-Hintergrund in den Untersuchungsgebiete

Zum Vergleich wurden mit beiden beschriebenen Methoden (ERHARDT et al. 1996; WALTER et al. 2013) natürliche Hintergrundwerte für die drei Standorte berechnet. Der Datensatz des Untersuchungsgebiets Mittestreu bot die Möglichkeit einer im Vergleich zu Eisch und Brombachsee kleinteiligeren Auswertung (Anzahl an REE-Analysen und verschiedene Probenahmevarianten). Es zeigt sich für die drei Untersuchungsstandorte, dass die beiden Methoden je nach Betrachtungsrahmen ähnliche bis gleiche natürliche Hintergrundwerte

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

liefern. Je spezieller die Auswertung zugeschnitten wird und zusätzliche Interpretationen eingearbeitet werden (Geologie, Wassertyp, etc.) desto stärker sind die Unterschiede (Tab. 15).

Im Folgenden wird das integrierende Verfahren der Wahrscheinlichkeitsnetze für Teildatensätze bzw. Standorte mit größerem Probenumfang verwendet. Zum einen, weil mehr Einflussmöglichkeiten für geologische Interpretationen bestehen, und zum anderen, weil die graphische Auswertung bei geringer Probenanzahl in der Berechnung einen besseren Überblick über die Verteilung ermöglicht (Tab. 15: „Verwendete Analysen“). Alle Teildatensätze außer der des „Muschelkalks“ und Luxemburgs weisen eine ausreichend große Anzahl an Analysen auf, die zur Berechnung genutzt werden, um diese Vorgabe zu erfüllen. Aber gerade diese beiden Datensätze zeigen nur geringe Unterschiede in beiden Verfahren.

Für das Untersuchungsgebiet Mittelstreu liegen nach Aquifergeologie im iterativen Berechnungsverfahren (Muschelkalk: 2,2 ng/L; Buntsandstein: 4,1 ng/L) zwei unterschiedliche natürliche Gd-Hintergrundkonzentrationen vor (Tab. 15). Diese beiden Werte basieren auf der Flächenbeprobung im Jahr 2018. Den Unterschied zwischen dem Gd-Hintergrund der Streu und der natürlichen Hintergrundkonzentration im Wasserwerk (Mittelstreuer Quellen) dokumentieren die auf Basis der Autosamplernanalysen und deren statistischer Auswertung im Wahrscheinlichkeitsnetz (Mittelstreu WW: 2,15 ng/L; Mittelstreu Streu: 2,95 ng/L) ermittelten natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen (Tab. 15). Aufgrund der verwendeten Methode variieren die berechneten, natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen. Die Variation zwischen den Verfahren bei gleichem Bezugsdatensatz ist allerdings kleiner als die Variation der Gd-Hintergrundkonzentrationen zwischen den gewählten Datensätzen (BOESTER & RÜDE 2020).

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Tab. 15: Zusammenfassung der statistisch berechneten natürlichen Hintergrundkonzentrationen von Gd an den Standorten Mittelstreu (BOESTER & RÜDE 2020), Brombachsee und Luxemburg; Auswertung auf Basis der Daten von 2018. Die Wahrscheinlichkeitsnetze für die Auswertungen sind im Anhang 9.4 zu finden. Für die iterative Reduktion standen die Gd-Konzentrationen aus den REE-Analysen zur Verfügung, die im digitalen Anhang für die einzelnen Untersuchungsgebiete einsehbar sind.

Iteratives Reduktionsverfahren			
Bezugseinheit	Hintergrundwert [ng/L]	Verwendete Analysen	Gesamtanalysezahl
Gesamtdatensatz	2,4 ± 0,5	84	254
Luxemburg	1,5 ± 0,4	5	24
Brombachsee, 2018	2,3 ± 0,2	3	16
Mittelstreu WW	2,5 ± 0,5	56	94
Mittelstreu Einzugsgebiet	5,4 ± 3	26	38
Mittelstreu Streu	5,2 ± 2,8	24	75
„Buntsandstein“	4,1 ± 1,2	13	15
„Muschelkalk“	2,2 ± 0,3	6	7
Wahrscheinlichkeitsnetz			
Gesamtdatensatz	3,8 ± 1,3	56	254
Luxemburg	2,1 ± 0,03	5	13
Brombachsee, 2018	2,6 ± 1	10	16
Brombachsee, Grundwasser 2020	2,7 ± 0,7	5	30
Brombachsee, Oberflächenwasser 2020	7,1 ± 2,3	6	11
Mittelstreu WW	2,15 ± 0,5	15	83
Mittelstreu Einzugsgebiet	3,38 ± 0,5	13	48
Mittelstreu Streu	2,95 ± 0,5	9	76
„Buntsandstein“	6,66 ± 1,6	13	15
„Muschelkalk“	2,15 ± 0,1	3	7

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

Der Unterschied von 1,4 ng/L in der Berechnung des natürlichen Hintergrunds von Gd zwischen den beiden Verfahren (Tab. 15: Gesamtdatensatz) liegt an den unterschiedlichen methodischen Ansätzen. Zudem ist die Auswertung über alle Proben und Standorte hinweg als Generalisierung zu verstehen, die nachfolgend präzisiert wird. Grundsätzlich ergibt der Überblick eine Einschätzung dafür, in welchem Wertebereich sich die natürliche Hintergrundkonzentration bewegt. Im Folgenden wird beschrieben, welches Verfahren für welche Auswertung genutzt wurde. Innerhalb der Auswertung mit Wahrscheinlichkeitsnetzen wurde entweder das 90. Perzentil zur Festlegung des Gd-Hintergrunds herangezogen oder der Punkt des Steigungswechsels genutzt. Dazu sind im Anhang 9.4 bei Abweichung vom Wert des 90. Perzentils die Ablesepunkte mit einem roten Punkt markiert (BOESTER & RÜDE 2020).

Zur Festlegung des natürlichen Hintergrunds für Gd an der Mittestreu ergeben beide Verfahren für die Proben am Wasserwerk (WW) und dem Schluckloch (Streu) ähnliche Konzentrationen (Tab. 15). Die drei Quellen, die im Wasserwerk (Rohwasser) zusammengefasst sind, entsprechen in der Auswertung aufgrund der Stabilität der Gd-Komplexe dem Wert im Reinwasser (BOESTER & RÜDE 2020). Der Unterschied in den berechneten Hintergrundkonzentrationen ergibt sich aus dem Einfluss des Oberflächenwassers bzw. der Siedlungswassereinleitung in die Streu. Daher zeigen die Streu am Schluckloch und die Proben aus dem Einzugsgebiet bzw. den beiden Aquifereinheiten andere Hintergrundwerte. Der im Untersuchungsgebiet für die Karstverbindung zwischen Schluckloch und Quellen relevante Aquifer (Muschelkalk) weist, wie zu erwarten, den gleichen Hintergrundwert wie die Quellenbeprobung auf (BOESTER & RÜDE 2020).

Im Fall der Quellen (WW) und des Schlucklochs (Streu) stellen die berechneten Hintergrundkonzentrationen (Tab. 15) die Trennung zwischen der natürlichen Gd-Hintergrundkonzentration und dem anthropogenen Anteil an der gemessenen Gd-Konzentration in den Proben dar. Diese Zeitreihen wurden jeweils am selben Ort zu unterschiedlichen Zeiten genommen und dadurch standen viele Messwerte zur Hintergrundbestimmung zur Verfügung, allerdings sind es auch zwei stark integrierende Punktinformationen. Der Unterschied zwischen Oberflächenwasser (2,95 ng/L) und Grundwasser

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

(2,15 ng/L) von 0,8 ng/L zeigt die stärkere anthropogene Überprägung des Strehintergrunds im Vergleich zu dem der Mittelstreuer Quellen (BOESTER & RÜDE 2020).

Insgesamt bestätigt das Untersuchungsgebiet Mittelstreu und dort besonders die höhere, natürliche Gd-Hintergrundkonzentration in der Streu im Verhältnis zum Quellwasser der Mittelstreuer Quellen, dass der Einfluss des Siedlungsabwassers über die lange Emissionszeit bereits den berechneten Gd-Hintergrundwert verändert hat. Zudem findet kontinuierlich eine weitere Anwendung der gadoliniumhaltigen MRT-Kontrastmittel statt (EBRAHIMI & BARBIERI 2019) und die Nutzungs- bzw. Analysefälle nehmen seit der Einführung stetig zu (KÜMMERER 2001; IDÉE et al. 2006; EBRAHIMI & BARBIERI 2019; KLAUER et al. 2019). In einzelnen Fällen kann sich bei einem nahezu geschlossenen Wasserkreislauf (TEPE et al. 2014) oder abflussarmen Meeresbuchten (HATJE et al. 2016) und Seen (AMORIM et al. 2019) das anthropogene Gd-Signal über einen längeren Zeitraum in dem Umweltmedium anreichern. Dadurch verändert sich ohne unbeeinflusste Referenz die berechnete natürliche Gd-Hintergrundkonzentration. Das weist die Auswertung der natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen an der Mittelstreu nach (BOESTER & RÜDE 2020).

Für die flächenhafte Beprobung im Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen liefern beide Verfahren deutlich höhere Gd-Hintergrundkonzentrationen. Der 38 Wasserproben umfassende Datensatz kann geologisch in zwei Teilgruppen aufgeteilt werden (Muschelkalk und Buntsandstein). Diese Unterscheidung bezieht sich auf den Austritt der jeweiligen Quelle aus dem Muschelkalk oder Buntsandstein. Insgesamt trägt die flächenhafte Beprobung dazu bei, einen Eindruck über die natürlichen Hintergrundkonzentrationen und Messwertverteilungen der Gd-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet zu haben. Zudem führt diese Beprobungsvariante dazu, dass es für Oberflächengewässer und Grundwasser direkte Messungen von anthropogen nicht beeinflussten Messpunkten gibt (direkte Methode).

Neben dem Konzentrationsunterschied im natürlichen Gd-Hintergrund zwischen der Streu als hauptsächlich betrachtetem Oberflächengewässer und dem Grundwasser unterscheiden sich auch die beiden geologischen Einheiten, die als Aquifere im Untersuchungsgebiet bekannt sind. Aufgrund der geringen Probenanzahl, die den beiden Einheiten jeweils sicher zugeordnet werden kann, wird für deren Hintergrundbestimmung die iterative Reduktionsmethode herangezogen. Deshalb stehen sich die natürlichen Hintergrundkonzentrationen

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

nen für Gd von 4,1 ng/L im Buntsandstein und 2,2 ng/L im Muschelkalk gegenüber. Da der Muschelkalk an die Mittelstreuer Quellen angeschlossen ist, passt dieser Wert gut zu dem im Rohwasser des Wasserwerks ermittelten Hintergrundwert für die Quelfassungen (BOESTER & RÜDE 2020).

Die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration an der Eisch liegt nach beiden Bestimmungsverfahren bei ca. 2 ng/L (Mittelwert unter Berücksichtigung der Standardabweichungen; Tab. 15). Der Probenumfang dort war nicht so groß und es konnte keine Interaktion zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser festgestellt werden. Die gemessenen Gd-Konzentrationen im Grundwasser lagen an der Eisch im Bereich der Hintergrundkonzentration. Deshalb stellt der natürliche Gd-Hintergrund an der Eisch eine etwas andere Situation dar als die anderen Hintergrundwerte. Dort ist der Einfluss eher, dass mit dem Grundwasserübertritt in die Eisch die Gd-Konzentration verdünnt wird.

Ebenso liegen die berechneten, natürlichen Hintergrundkonzentrationen von Gd für den Standort Brombachsee nah beieinander. Aufgrund der 10 verbliebenen Messwerte und der integrierten Auswertung der Wahrscheinlichkeitsnetze wurde 2018 der natürliche Hintergrund mit 2, ng/L bestimmt. Aufgrund des größeren Probenumfangs im Jahr 2020 aus allen Proben für eine Auswertung im Wahrscheinlichkeitsnetz wird am Brombachsee dieses Ergebnis als natürliche Hintergrundkonzentration von Gd im lokalen Grundwasser mit 2,7 ng/L angewendet.

Die kontinuierliche Gd-Emission durch Siedlungsabwasser in Oberflächengewässer sorgt dafür, dass über lange Zeiträume eine Rückkehr der Konzentration auf den möglicherweise ursprünglichen Hintergrundwert des Grundwassers nicht mehr stattfindet (KULAKSIZ & BAU 2013). Wie oben beschrieben, gilt das nicht nur für die Streu, sondern darüber hinaus (KULAKSIZ & BAU 2013; THOMSEN 2017; AMORIM et al. 2019; EBRAHIMI & BARBIERI 2019). Im Quellwasser im Untersuchungsgebiet und insbesondere in den Mittelstreuer Quellen ist diese Entwicklung des natürlichen Gd-Hintergrunds noch nicht feststellbar. An der Eisch zeigt sich, dass zufließendes Grundwasser ohne anthropogenes Gd-Signal über Verdünnungseffekte Einfluss nehmen kann. Das Untersuchungsgebiet Brombachsee hat im Mittleren Buntsandstein ebenfalls eine anscheinend unbeeinflusste natürliche Gd-Hintergrundkonzentration. Allerdings zeigen auch dort die Oberflächengewässer der Alt-

Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds

mühlüberleitung und des Kleinen sowie Großen Brombachsees deutlich anthropogen beeinflusste Gd-Konzentrationen. International ist die anthropogene Veränderung der Gd-Konzentration in Oberflächengewässern bekannt (KULAKSIZ & BAU 2013; HATJE et al. 2016; THOMSEN 2017; AMORIM et al. 2019; KIM et al. 2020) und das macht insgesamt die Unterscheidung zwischen natürlichem Signal und Hintergrund aus Daten der Oberflächengewässer zunehmend schwieriger. Durch die längeren Fließzeiten und die stärkere Verdünnung über das Sickerwasser scheint diese Entwicklung im Grundwasser noch nicht überall angekommen zu sein (KULAKSIZ & BAU 2013; HATJE et al. 2016; THOMSEN 2017; AMORIM et al. 2019; KIM et al. 2020). So ist der Einfluss des Streuwassers auf die Mittelstreuer Quellen durch die Grundwasserneubildung begrenzt und in Phasen mit viel Grundwasserneubildung, stellt sich der natürliche Gd-Hintergrund wieder ein. Ebenso ist es noch möglich, die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration am Brombachsee zu bestimmen und das anthropogene Signal nachzuverfolgen (BOESTER & RÜDE 2020).

5 Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

An allen drei Standorten wurden Hydrochemie (Hauptionen und VOP) und REE-Konzentrationen gemessen. Die Analysen fanden an Wasserproben statt, die zwischen 2017 und 2020 genommen wurden, wobei der Schwerpunkt der Analysen und auch der Auswertung auf den Kampagnen aus dem Jahr 2018 liegt. Das Untersuchungsgebiet Mittelstreu verfügt über die umfangreichste Beprobung. Das gilt sowohl für die Anzahl der genommenen Wasserproben als auch für darüberhinausgehende Analysen. An den Wasserproben von dort wurde der Einfluss der Filtermaschenweite (Spritzenaufsatzfilter) bei der Probenahme auf die Messergebnisse der REE-Analytik getestet. Darüber hinaus zeigte die Bestimmung der REE-Konzentrationen im Aquifergestein, ob eine lokale Referenz für das REE-Verteilungsmuster deren Form bzw. Interpretation verändert. Schließlich zeigt die flächenhafte Verbreitung der natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen, wie sich diese zwischen Oberflächen- und Quellwasser verändert. Am Standort Luxemburg fällt die Auswertung kurz aus, da dort keine Verbindung zwischen Oberflächengewässern und Grundwasser mittels Gd nachweisbar war. Sie umfasst dort nur die Gd-Konzentrationsverteilung, mit der im Untersuchungsgebiet Grundwasserzutritte in die Eisch detektiert wurden. Am Brombachsee wurde 2020 eine zweite Probenahmekampagne durchgeführt, sodass dort ein Vergleich der beiden Jahre möglich ist. Auf dieser Datenbasis sind umfangreiche Auswertungen und Interpretationen zur Nutzbarkeit von Gd als Umwelttracer möglich.

5.1 Vor-Ort-Parameter

Die Vor-Ort-Parameter wurden nur für die beiden Standorte Mittelstreu und Brombachsee ausgewertet. Ziel der Analyse war es herauszufinden, ob die Gewässertypen der beiden umfangreicher untersuchten Standorte vergleichbar sind. Ein Einfluss auf den Umwelttracer Gd sollte untersucht und wenn möglich ausgeschlossen werden. Es zeigt sich, dass die Umwelt- und hydrochemischen Bedingungen in Oberflächen- und Grundwasser an den Untersuchungsstandorten ähnlich sind und sich daraus kein unterschiedlicher Einfluss auf das Umweltverhalten der anthropogenen Gd-Anomalie gibt.

5.1.1 Mittelstreu

Am Standort Mittelstreu wurden an den beiden Probenahmepunkten an der Schwinde und im Wasserwerk im Jahr 2017 und bei der Aufstellung der Probenahmeinfrastruktur die VOP gemessen. Die Zeitreihenanalysen umfassen keine VOP-Messungen, im Gegensatz zur Flächenbeprobung, die für alle Probenahmepunkte VOP umfasst. Insgesamt handelt es sich bei den genommenen Wasserproben um Oberflächenwasser- und Grundwasserproben aus Flüssen (Streu, Sulz, Bahra, etc.), Seen, Dorfbrunnen, Quellen und Hausbrunnen (Hainhof).

Im Sommer 2017 und im Februar 2018 wurden Wasserproben an den drei Mittelstreuer Quellen, dem Wasserwerk und der Streu genommen. Die im Zug der Vorbeprobung und der Winterzeitreihenkampagne genommenen Proben erweitern mit ihren Analysen den VOP-Datensatz (Tab. 16 und Tab. 17). Bei der Temperatur fällt auf, dass drei Werte der Oberflächenwasserproben deutlich höhere Werte haben als die restlichen Messwerte. Den Grund dafür liefern die gewählten Probenahmepunkte. Der Bach „Grüne“ am Grundablass eines Stausees im Osten des Gebiets und der Frickenhauser See sind mehr oder weniger stehende Gewässer, die nah an der Oberfläche beprobt wurden. Dadurch sind die Temperaturen im Mai bereits recht hoch (20,3 und 18,4 °C). Den Ausreißer nach unten stellt eine Probe der Streu vom Februar 2018 dar, die mit 2,6 °C die Wintertemperatur des Streuwassers abbildet. Im Mittel zeigen die Streu und ihre Nebenflüsse Temperaturen um 13 °C (Tab. 16). Die Leitfähigkeiten decken einen breiten Wertebereich ab, der für Oberflächengewässer nicht untypisch ist (Tab. 16).

Tab. 16: VOP der 16 Oberflächengewässerproben am Untersuchungsstandort Mittelstreu zur chemischen Einordnung der Proben mit den Verteilungsparametern dieses Datensatzes (n=16): Mittelwert, Median, Maximum, Minimum und Standardabweichung; 1 Oberflächengewässerprobe entspricht dem Röt-Grundwasser (*).

Probennummer	Probenbezeichnung	Datum	T	Lf	E _H	O ₂	pH
			° C	µS/cm	mV	mg/L	-
11	Streu Schwinde	Jul 17	14,7	436	400	7	8
-	Streu Schwinde	Feb 18	2,6	438	480	10	8,9
275	Frickenhauser See	Mai 18	20,3	392	300	8	8,8
278*	Streu Salzbrunnen*	Mai 18	12,5*	397*	270*	7*	5,5*
280	Streu KA Nordheim	Mai 18	11,7	459	280	8	8,6
281	Streu Nordheim Nebenstrom	Mai 18	12,5	406	380	9	8,6
282	Streu Nordheim Hauptstrom	Mai 18	12,8	833	360	8	8,1
283	Mühlkanal Streu	Mai 18	12,4	480	340	9	8,5
289	Streu KA Mellrichstadt, unter	Mai 18	13,9	552	320	7	8,3
290	Streu KA Mellrichstadt, ober	Mai 18	14,5	543	330	8	8,3
291	Bahra	Mai 18	13,9	914	230	7	8,4
293	Roßriether Bach	Mai 18	11,5	765	290	8	8,6
294	Grüne Stausee am Grundablass	Mai 18	18,4	816	310	8	8,6
295	Streu Schwinde	Mai 18	12,6	469	390	8	8,4
296	Streu Unsleben	Mai 18	14,6	625	360	8	8,1
298	Streu Teufelsquelle	Mai 18	14,3	616	350	8	8,1
Mittelwert			13,3	571,3	340	7,9	8,2
Median			13,4	511,5	330	7,8	8,4
Max			20,3	914	480	10,1	8,9
Min			2,6	392	230	6,7	5,5
Standardabweichung			3,6	167,1	60	0,8	0,7

Die pH-Werte liegen ausschließlich zwischen 8 und 9 mit einem deutlichen Ausreißer nach unten. In der Nähe des Zulaufs der Salzbrunnenquelle weist die Streu einen pH-Wert von 5,5 auf. Im Auftrag des Redoxpotentials gegen den pH-Wert ist diese Probe als Oberflächenwasserprobe verzeichnet. Sie wurde allerdings in direkter Nähe zu einem Quellaustritt (Quelle Salzbrunnen) genommen wurde und scheint hydrochemisch dem Rötgrundwasser anzugehören (Abb. 21). Die restlichen VOP der Probe sind unauffällig. Diese einzelne Abweichung des pH-Wertes der Streu ist nicht erklärbar und wird im Folgenden nicht berücksichtigt.

Vergleichbar zum Brombachsee gibt der Mittelwert der Wassertemperatur an der Mittelstreu mit ca. 10 °C die langjährige mittlere Jahrestemperatur an (Luft). Die Abweichung

Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

nach oben mit bis zu 14,4 °C ergibt sich aus der Messung sowie Probenahme an verschiedenen Dorfbrunnen, deren Leitungen sich im Sommer teilweise aufheizen. Am Dorfbrunnen in Hendungen war die Probenahme bspw. erst nach längerer Fließstrecke möglich und das Wasser bereits erwärmt (Tab. 17).

Tab. 17: VOP der 34 dem Grundwasser zuzuordnenden Proben am Untersuchungsstandort Mittelstreu zur chemischen Einordnung der Proben mit Verteilungsparametern dieses Datensatzes (n=34): Mittelwert, Median, Maximum, Minimum und Standardabweichung; 2 Proben aus dem Röt-Aquifer (*).

Probennummer	Probenbezeichnung	Datum	T	Lf	E _H	O ₂	pH
			° C	µS/cm	mV	mg/L	-
6	Wasserwerk Mittelstreu (extern)	Jul 17	13,6	612	670	8	7,4
7	Wasserwerk Mittelstreu	Jul 17	11,5	613	530	5	7,3
8	Mittelmühlquelle	Jul 17	10,6	612	460	4	7,3
9	Lochmühlquelle	Jul 17	10,5	616	430	4	7,3
10	Wörthquelle	Jul 17	10,5	614	450	4	7,4
-	Wasserwerk Mittelstreu (extern)	Feb 18	9,4	711	530	8	7,3
-	Wasserwerk Mittelstreu	Feb 18	9,2	706	540	9	7,3
-	Mittelmühlquelle	Feb 18	8,8	684	480	6	7,1
-	Lochmühlquelle	Feb 18	8,9	718	480	6	7,2
-	Wörthquelle	Feb 18	8,8	691	490	6	7,1
261	alte Wasserversorgung Unsleben	Mai 18	11,6	744	250	1	7,7
262	Dorfbrunnen Wechterswinkel	Mai 18	13,9	721	280	7	7,5
263	Dorfbrunnen Bastheim	Mai 18	11,3	774	310	7	7,1
264	Quelle Ostheim Sportplatz	Mai 18	10,4	704	310	6	7,3
265	Quelle Ostheim Sportplatz 2	Mai 18	10,6	625	300	7	7,8
266	Quelle Ostheim Sportplatz 3	Mai 18	10,8	707	330	5	7,2
267	Dorfbrunnen Völkershausen	Mai 18	12,6	610	320	8	7,6
268	Dorfbrunnen Wilmars	Mai 18	12,3	496	350	5	7,2
269 ^x	Wasserwerk Wilmars ^x	Mai 18	10,2 ^x	535 ^x	350 ^x	7 ^x	6,4 ^x
270 ^x	Rappacher Quelle ^x	Mai 18	9,7 ^x	142,5 ^x	420 ^x	9 ^x	5,9 ^x
271	Quelle Eussenhausen neu	Mai 18	9,8	756	360	7	7,4
272	Quelle Eussenhausen alt	Mai 18	10,3	745	350	8	7,5
273	Quelle Großenberg Mellrichstadt	Mai 18	10,8	906	340	5	7,3
274	Quelle Frickenhausen	Mai 18	11,6	1108	340	4	7,3
276	Quelle Riedbrunnen	Mai 18	10,2	781	470	8	7,7
277	Quelle Salzbrunnen	Mai 18	11,3	1335	330	6	7,5
279	Quelle Forstteiche	Mai 18	9,7	710	320	6	8
284	Hof Fam. Stumpf	Mai 18	13,8	872	350	8	7,5
285	Dorfbrunnen Unterwaldbehrungen	Mai 18	12,4	682	330	7	7,6
286	Quelle Hofholz/Hainhof	Mai 18	10,1	954	360	6	7,4

Probennummer	Probenbezeichnung	Datum	T	Lf	E _H	O ₂	pH
			° C	µS/cm	mV	mg/L	-
287	Quelle Frickenhausen alt	Mai 18	10	947	360	7	7,3
288	Dorfbrunnen Oberwaldbehrun- gen	Mai 18	11,7	750	340	8	7,8
292	Dorfbrunnen Hendungen	Mai 18	14,4	545	270	9	8,6
297	Teufelsquelle	Mai 18	11,4	860	360	4	7,7
Mittelwert			11	723	390	6	7,4
Median			10,6	709	350	7	7,3
Max			14,4	1335	670	9	8,6
Min			8,8	143	250	1	5,9
Standardabweichung			1,5	192	90	2	0,4

Die mittlere Leitfähigkeit liegt oberhalb der der Oberflächengewässer, deckt aber eine ähnliche Messwertbandbreite ab. Drei Proben weisen deutlich höhere Leitfähigkeiten auf: der Salzbrunnen, die Quelle in Frickenhausen und die Rappacher Quelle. Die ersten beiden Wasserproben können geologisch dem Röt zugeordnet werden. Der Gehalt an Gips und Salz dieser Formation erklärt die höheren Lösungsfrachten, die die Leitfähigkeit anzeigt. Die Rappacher Quelle weist hingegen das Minimum der Messungen auf. Dort kommt die Probe wahrscheinlich aus einem Bereich des Buntsandsteins, der kaum lösliche Minerale enthält.

Das E_H-pH-Diagramm der Wasserproben (Abb. 21) zeigt, dass die Proben insgesamt in einem für Grundwasser und Oberflächenwasser typischen Bereich des Diagramms liegen. Drei Proben liegen mit ihren pH-Werten deutlich unter dem Mittelwert der restlichen Proben. Der Vergleich zwischen pH-Werten und Probennahmepunkten legt nahe, dass diese Wasserproben aus tieferen Bereichen des Buntsandsteins stammen. Die Unterschiede im Redoxniveau der Proben geben die Einteilung in Oberflächen- und Grundwasserproben wieder (HÖLTING & COLDEWEY 2013: 157), wobei die Oberflächengewässer zu höheren pH-Werten tendieren.

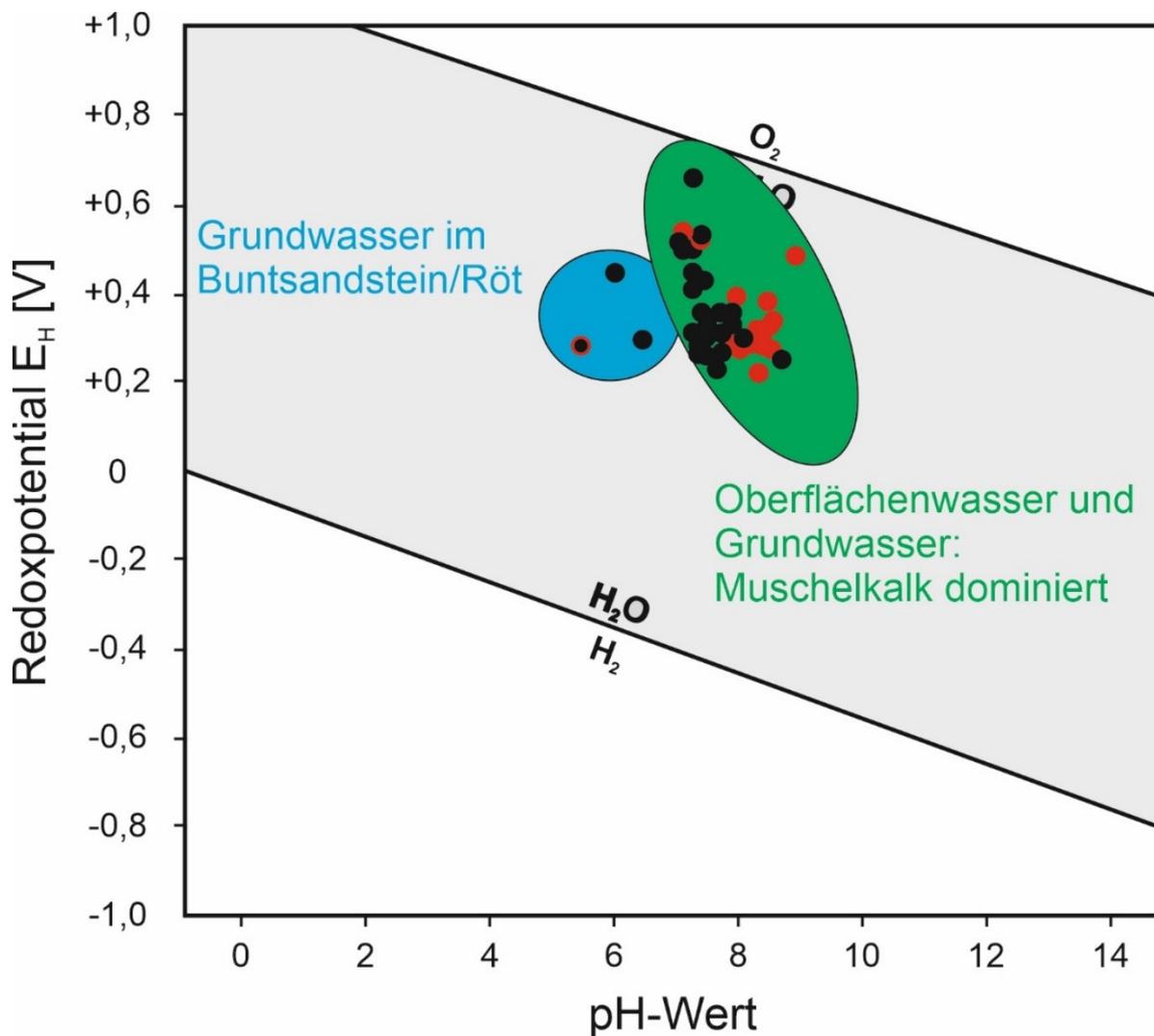


Abb. 21: Verteilung der Oberflächenwasser- (rot) und Grundwasserproben (schwarz) (n=50) in einem E_H -pH-Diagramm, Mittelstreu. Der Punkt Streu Salzbrunnen ist im Diagramm dem Rötgrundwasser zuzuordnen, wurde aber als Oberflächengewässer beprobt (rot und schwarz).

5.1.2 Brombachsee

Am Brombachsee teilen sich die Wasserproben auf Oberflächengewässer und Grundwasser auf. Von den insgesamt 16 Wasserproben wurden 2018 drei an den Seen und eine an der Altmühlüberleitung genommen (Tab. 18). Die Wassertemperatur der vier Proben zeigt, dass die Probenahme Ende April an der Oberfläche erwärmte Wasserkörper vorfand und sowohl die Temperatur (HÖLTING & COLDEWEY 2013) als auch die Leitfähigkeit (HÖLTING & COLDEWEY 2013: 165) der Proben liegen in einem für Oberflächengewässer typischen Bereich. Die gemessene Temperatur variiert zwischen Oberflächenwasserproben und

Grundwasserproben deutlich. Im Grundwasser ist die Temperatur im Mittel 5 °C niedriger (Tab. 18 und Tab. 19).

Tab. 18: VOP der vier Oberflächengewässerproben am Untersuchungsstandort Brombachsee zur chemischen Einordnung der Proben mit Verteilungsparametern: Mittelwert, Median, Maximum, Minimum und Standardabweichung.

Probennummer	Probenbezeichnung	T	Lf	E _H	O ₂	pH
		° C	µS/cm	mV	mg/L	-
247	Kleiner Brombachsee	19,6	398	320	11	9,3
252	Großer Brombachsee	15,7	500	340	11	9,3
254	Altmühlüberleitung	17,3	632	140	12	9,0
260	Igelsbachsee	14,2	551	100	8	8,7
Mittelwert		16,7	520	220	11	9,1
Median		16,5	526	230	11	9,1
Max.		19,6	632	340	12	9,3
Min.		14,2	398	100	8	8,7
Standardabweichung		2,0	85	110	2	0,3

Die zwölf Grundwasserproben, die zwischen Kleinem Brombachsee und Igelsbachsee sowie am Nordrand des Großen Brombachsees genommenen wurden, zeigen deutlich geringere Leitfähigkeiten als die Oberflächengewässerproben (Tab. 19). Das gilt ebenso für die Sauerstoffkonzentration im Grundwasser (Aquifer: Mittlerer Burgsandstein). Alle VOP weisen im Oberflächenwasser höhere VOP-Messwerte auf. Die einzige Ausnahme stellt das Redoxniveau dar (E_H). Insgesamt zeigen die Messergebnisse die für beide Probentypen erwartbaren Unterschiede. Die Grundwassertemperatur entsprechen dem langjährigen Jahresmittelwert der Lufttemperatur am Standort (Abb. 7) und die Oberflächengewässer sind deutlich stärker von der aktuellen Lufttemperatur bei der Beprobung geprägt (Abb. 7: dem Beprobungsmonat entsprechend). Sauerstoffgehalt (HÖLTING & COLDEWEY 2013: 157) und spezifische elektrische Leitfähigkeit (HÖLTING & COLDEWEY 2013: 165) liegen für beide Wassertypen in plausiblen Bereichen und zeigen keine Auffälligkeiten.

Tab. 19: VOP Grundwasserproben am Untersuchungsstandort Brombachsee zur chemischen Einordnung der Proben mit Verteilungsparametern: Mittelwert, Median, Maximum, Minimum und Standardabweichung.

Probennummer	Probenbezeichnung	T	Lf	E _H	O ₂	pH
		° C	µS/cm	mV	mg/L	-
245	BH 121/84	10,5	262	410	8	6,3
246	BH 371/95	12,6	256	380	10	6,7
248	BH 127/85	11	469	420	4	6,6
250	BV 6952	10,9	555	480	9	7,1
251	BI 64/85	10	470	460	8	6,7
253	BV 214/86	10,5	452	406	9	6,8
249	BV 238/86	12,2	205	360	10	8,9
255	BH 146/85	10,8	373	340	1	6,6
256	BH 261/88	10,9	420	340	0	7,0
257	BH 6622	11	200	410	1	7,3
258	BH 262/88	10,8	375	440	9	6,5
259	BH 276/88	10,3	166	490	8	6,0
Mittelwert		11,0	350	400	6	6,9
Median		10,9	374	400	8	6,7
Max.		12,6	555	490	10	8,9
Min.		10,0	166	340	0	6,0
Standardabweichung		0,7	123	100	4	0,7

Die Darstellung der Proben in einem E_H-pH-Diagramm zeigt, dass beide Probengruppen im Diagramm voneinander unterscheidbare Cluster bilden. Diese gehen im Wesentlichen auf Unterschiede im pH-Wert zurück. Die Probe BV238/86 ist zwar in einer GWM genommen, scheint aber einen deutlichen Oberflächenwassereinfluss zu haben (Abb. 22).

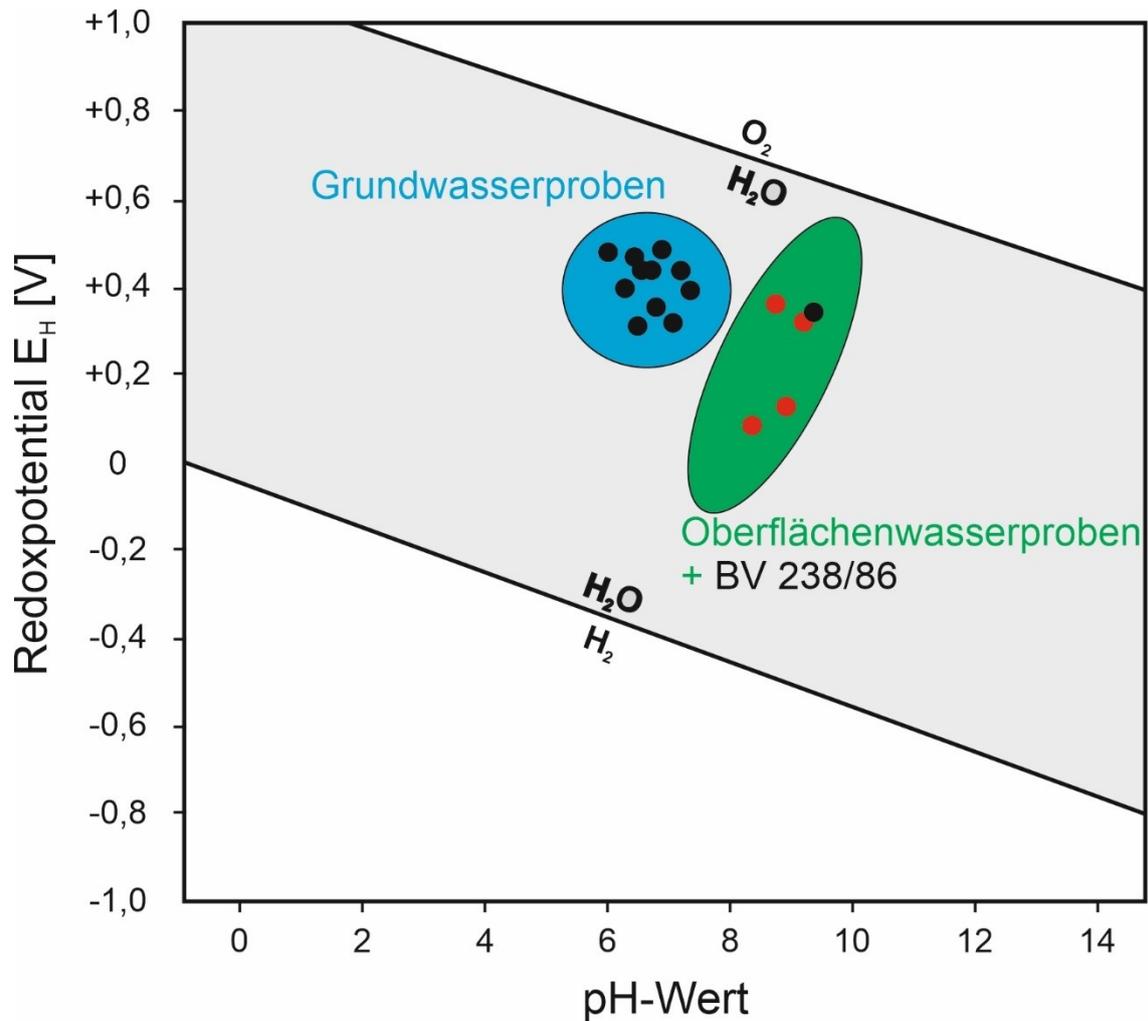


Abb. 22: Verteilung der Oberflächenwasser- (rot) und Grundwasserproben (schwarz) in einem Eh-pH-Diagramm, Brombachsee.

Deshalb sind im grünen Bereich fünf Wasserproben geplottet. Die Messtelle BV 238/86 liegt genau im Staudamm zwischen dem Kleinen und dem Großen Brombachsee, sodass der direkte Oberflächenwassereinfluss nicht verwundert. Beide Punktwolken umfassen typische Wertebereiche der beprobten Wassertypen (Abb. 22) (HÖLTING & COLDEWEY 2013: 157).

Im Jahr 2020 wurden ebenfalls die VOP erfasst, unterscheiden sich aber nicht wesentlich von den Messergebnissen aus dem Jahr 2018. Deshalb wird auf eine Darstellung der 2020er VOP hier verzichtet, die Ergebnisse sind in der Auflistung aller Proben und Messungen im Projekt einsehbar (digitaler Anhang 10).

5.2 Ergebnisse der Hauptionenanalysen

Zur Einteilung der Wasserproben in Wassertypen an Brombachsee und Mittelstreu wurden die Hauptionenkonzentrationen gemessen und ausgewertet. Durch die Einordnung der Proben ist es möglich zu zeigen, welche Wasserproben aus demselben Grundwasserleiter stammen bzw. eine vergleichbare Hydrochemie aufweisen und wie die hydrogeologische Modellvorstellung der Standorte zu den Ergebnissen passt. Die Hauptionenkonzentrationen geben die Herkunft sowie Interaktion der Grundwässer mit dem Grundwasserleitergestein wieder.

5.2.1 Mittelstreu

Die Analyse der Hauptionen fand an den Wasserproben der Flächenbeprobung und den zur REE-Analytik aufbereiteten Proben statt (Anhang 9.3). Die Ergebnisse geben einen mit der lokalen Geologie übereinstimmenden Zusammenhang zwischen Grundwasserleiter und Wasserzusammensetzung wieder (Abb. 23). Die Udluft-Diagramme repräsentieren jeweils auch die nicht dargestellten Messpunkte in ihrer direkten Umgebung. Zur übersichtlicheren Darstellung wurde auf die Abbildung aller Diagramme aufgrund sehr ähnlicher Ionenkonzentrationen verzichtet. Bei den Wasserproben handelt es sich um verschiedene Wassertypen und durch unterschiedliche Geologien geprägte Wässer.

Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

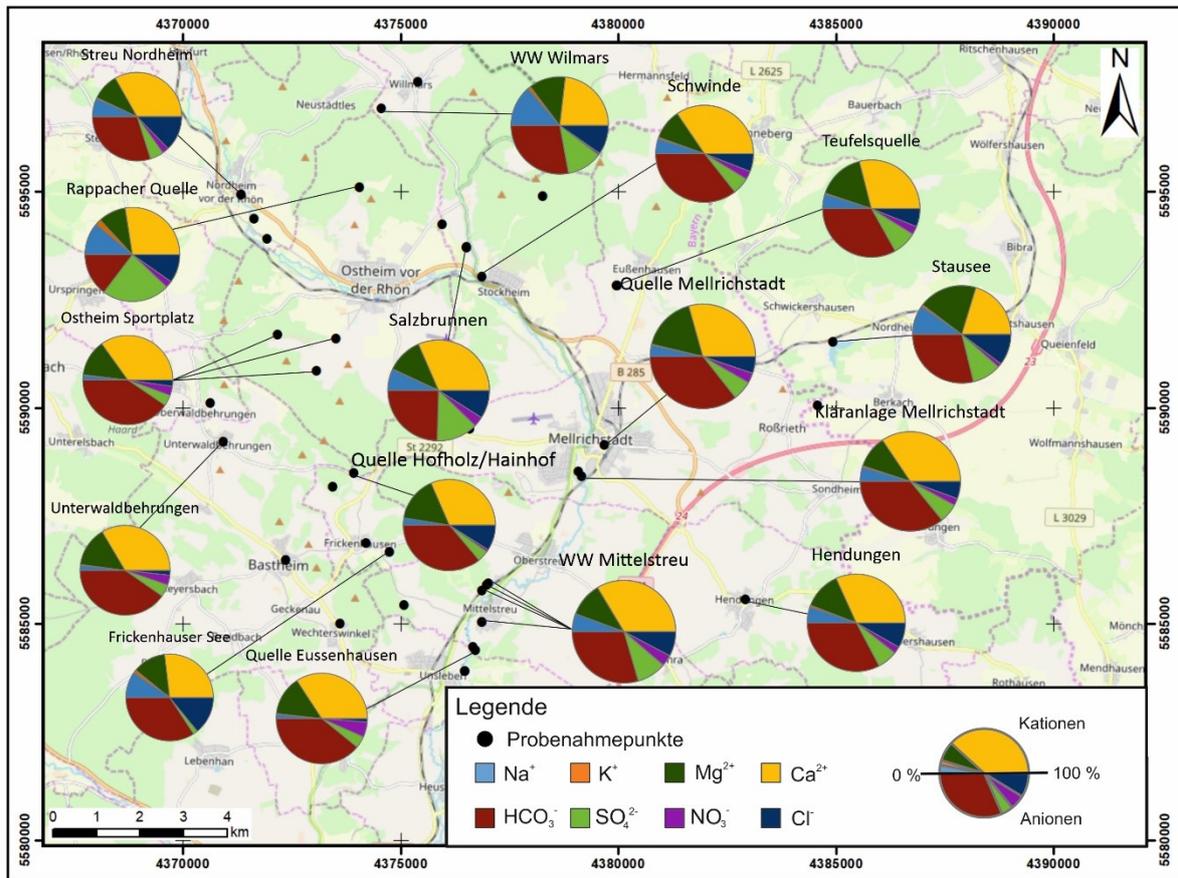


Abb. 23: Darstellung einer repräsentativen Auswahl an Udluft-Diagrammen (FURTAK & LANGGUTH 1967; HÖLTING & COLDEWEY 2013) zur Hauptionenverteilung in den Wasserproben der Flächenbeprobung des Untersuchungsgebiets.

Die Mehrzahl der genommenen Proben lässt sich geologisch dem Muschelkalk zuordnen und ist überwiegend hydrogencarbonatisch. Sie befinden sich im Zentrum der Kartendarstellung und im Westen. Diese Wasserproben umfassen im Wesentlichen den Bereich des Muschelkalkplateaus zwischen Mellrichstadt im Osten und Unterwaldbehörungen im Westen. Überwiegend hydrogencarbonatisch-sulfatische bis sulfatische Wasserproben liegen im Osten und Norden vor, also genau in den Gebieten, in denen der Buntsandstein ansteht und das Röt die Hydrochemie prägt. Insbesondere im Norden und Südwesten grenzen diese Analysen die Herkunft der Proben aus dem Buntsandstein/Röt und dem Muschelkalk ab (WW Wilmars, Rappacher Quelle, Salzbrunnen, Frickenhauser See). Die Proben dieser Messpunkte weisen höhere Sulfat- und Chloridgehalte (Frickenhauser See) auf. Die Ionenkonzentrationen der Wasserproben sind im Anhang 9.3 angegeben.

5.2.2 Brombachsee

Schwerpunkt der Betrachtung am Großen Brombachsees ist der Grundwasserleiter im mittleren Burgsandstein (kmBm). Durch den Einstau des Sees infiltriert Seewasser in den Aquifer. Neben diesem Grundwasserleiter wird in Gutachten ein schwebendes Grundwasserstockwerk angenommen; das Unterlager des kmBm, das durch Basisletten von diesem Grundwasserleiter getrennt ist, führt ebenfalls Wassern (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Die Auswertung der Hauptionenkonzentrationen durch Udluft-Diagramme (Abb. 24) und die Zuordnung des Wassertyps ergeben, dass die genommenen Proben alle aus einem Aquifer stammen (FURTAK & LANGGUTH 1967; HÖLTING & COLDEWEY 2013). Es prägen Calcium- und Hydrogenkarbonationen die Hydrochemie im Untersuchungsgebiet. Darüber hinaus zeigen Proben mit erhöhtem Natrium- und Chloridgehalten, dass es an diesen GWM auch einen Oberflächeneinfluss gibt, den die Proben aus dem kmBm nicht aufweisen. Die Sulfatkonzentrationen unterstreichen dies. Insgesamt sind die Wasserproben als überwiegend hydrogencarbonatisch und hydrogencarbonatisch-sulfatisch zu bezeichnen. Die gemessenen Ionenkonzentrationen sind im Anhang 9.2 angegeben.

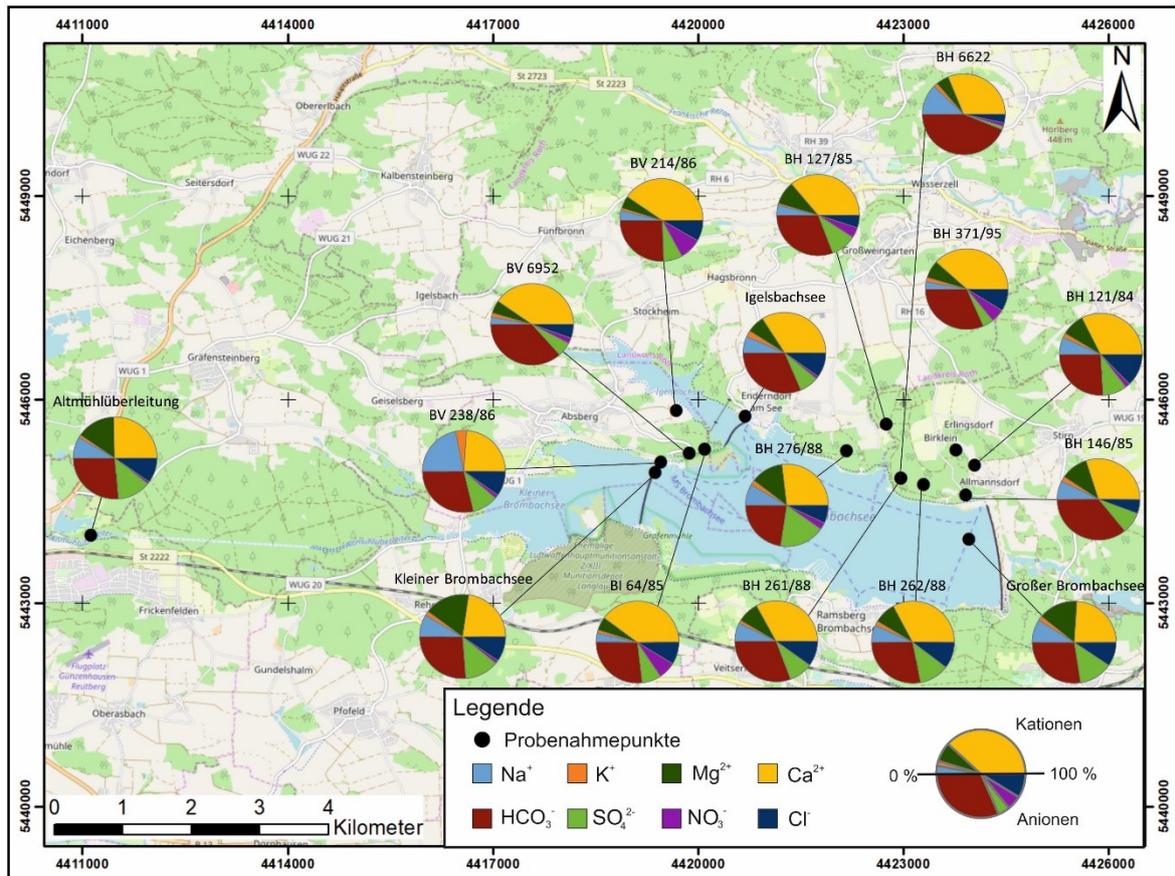


Abb. 24: Hauptionenverteilungen an den Probenahmepunkten der Wasserproben, mit Udluft-Diagrammen (FURTAK & LANGGUTH 1967; HÖLTING & COLDEWEY 2013) dargestellt und räumlich zugeordnet, Brombachsee.

Es ist zu erkennen (Abb. 24), dass der Wasserzufluss über die Altmühl ein sulfatreicheres Wasser in die Seen bringt. Dessen Einfluss wird in den ufernahen Grundwassermessstellen nachgewiesen. Insgesamt ist festzustellen, dass die Proben eine sehr ähnliche Hydrochemie besitzen und insbesondere in den Grundwasserproben am Nordrand davon auszugehen ist, dass die Proben hydrochemisch vergleichbare Bedingungen abbilden. Das unterstützt die Auswahl der Messstellen nach ihrer Verfilterung im kmBm und stützt die Annahme, dass die Wasserproben die Charakteristika des lokalen Grundwassers am Nordrand des Großen Brombachsees darstellen.

Die 2020 gemessenen Hauptionenkonzentrationen entsprechen denen von 2018 und abgesehen von der Hinzunahme von vier weiteren Messpunkten, die aber den gleichen Grundwasserleiter abbilden, wurde auf eine Darstellung dieser Messergebnisse verzichtet. Die Messwerte sind im Anhang angegeben.

5.3 Nutzung der Gd-Anomalien als Umwelttracer

Die drei Untersuchungsstandorte sollten den Übergang von anthropogen beeinflussten Oberflächenwässern ins Grundwasser auf verschiedenen Zeitachsen mit unterschiedlichen Grundwassergeschwindigkeiten abbilden. Dabei bilden die Untersuchungsgebiete Mittelstreu und Brombachsee jeweils einen Endpunkt in Bezug auf Fließgeschwindigkeit und Gd-Konzentration in den Wasserproben.

Die Mittelstreuer Quellen zeigen in zwei kontinuierlichen Messreihen im Winter und im Sommer 2018, dass die Gd-Anomalie einen zyklischen Wochengang aufweist (schnelles Fließregime im Grundwasser; Karst). Durch die flächenhafte Beprobung im Umfeld entsteht ein guter Überblick zur Verteilung der Gd-Anomalie im Untersuchungsgebiet und zwischen den Aquiferen.

Insgesamt ermöglicht es die Berechnung der Gd-Hintergrundkonzentrationen, die Gd-Anomalie genauer zu betrachten und diese als konservativen Tracer zu nutzen. Zukünftig kann an den Standorten Gd einzeln gemessen und als Umwelttracer eingesetzt werden.

Obwohl im Untersuchungsgebiet Eisch entgegen der ursprünglichen Annahme keine Oberflächenwasserinfiltration ins Grundwasser bei Brunnenbetrieb stattfindet, liefert dieses Gebiet dennoch wichtige Informationen zur Nutzbarkeit des anthropogenen Gd-Signals als Umwelttracer. Die Besonderheit an der Eisch ist, dass im Flussverlauf das Gd-Signal in seinem konservativen Umweltverhalten bestätigt wird und es auch verwendet werden kann, um Grundwasserzutritte in die Eisch zu detektieren. Damit bildet dieses Untersuchungsgebiet den umgekehrten Fall zur anthropogenen Gd-Anomalie als Umwelttracer für den Einfluss von Oberflächenwasser auf Grundwasser ab.

Am Brombachsee stellen die Wasserproben eine Stichtagsmessung jeweils in den Jahren 2018 und 2020 dar. Die räumliche Verteilung der Probenahmepunkte ermöglicht die Beschreibung des Fortschreitens einer Infiltrationsfront des Seewassers im Grundwasserleiter.

5.3.1 Mittelstreu

Am Untersuchungsstandort Mittelstreu steht der umfangreichste Datensatz zur Verfügung. Dieser umfasst neben den VOP, Hauptionen, organischen Schadstoffen und REE-Analysen auch eine Gesteinsanalytik des Aquifermaterials. Aufgrund des großen Analyseumfangs der REE-Konzentrationen ist es möglich, zwei Messreihen (Februar und Mai 2018) sowie eine flächenhafte Beprobung mit zwei unterschiedlichen Geologien (Muschelkalk und Buntsandstein) in Bezug auf die REE-Konzentrationen und insbesondere die Gd-Anomalie hin zu unterscheiden. Messschwerpunkte waren eine bisher nicht beprobte Schwinde am Streuufer und ein Rohwasserbecken des Wasserwerks der Mittelstreuer Quellen (Mischwasser aus den drei Quelfassungen Lochmühlquelle, Mittelmühlquelle und Wörthquelle).

5.3.1.1 Gd-Gehalte im Mittleren Muschelkalk

Wie oben beschrieben ist die REE-Verteilung in Gesteinen über die Wasser-Gestein-Interaktion für die natürlichen REE-Gehalte in Wasserproben entscheidend. Darüber hinaus stellen die REE-Konzentrationen in Standardmaterialien (GROMET et al. 1984; TAYLOR & MCLENNAN 1985; Wedepohl 1995) und definierten Gesteinszusammensetzungen den Bezugspunkt für Normierungen dar. Diese Normierungen ermöglichen die Interpretation der REE-Muster in den verschiedenen Medien (BAU & DULSKI 1996; BICHLER et al. 2016).

Es stellt sich daher die Frage, wie bzw. ob die lokale Geologie einen Einfluss auf die Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds und auf die gemessene Gesamtkonzentration an Gd im Grundwasser hat. Dazu wird die Abweichung der REE-Gehalte im Aquifergestein (Muschelkalk) in Bezug auf üblicherweise genutzte Standardmaterialien bestimmt. Mineralogisch zeigt sich in den genommenen Proben, dass der Muschelkalk zu über 90 % aus Kalzit besteht und Beimengungen von Quarz und Muskovit enthält (Tab. 20). Weitere Minerale, die für ihre natürlich hohen REE-Gehalte bekannt sind, wie Bastnäsit, Monazit und Xenotim (ANGERER et al. 2009; WALL 2014) oder auch Feldspäte, Allanit, Sphen oder Fluorit (REIMANN et al. 2011), wurden in den Proben nicht festgestellt. Demnach sind keine hohen REE-Konzentrationen im Gestein in Relation zu den Standardmaterialien zu erwarten (Tab. 20).

Tab. 20: Mineralgehalte der sechs Gesteinsproben aus dem Mittleren Muschelkalk im Untersuchungsgebiet in % (ACTIVATION LABORATORIES LTD. 2019).

Probe	A1-1	A1-2	A2	A3	A4	A5
Quarz	1,99	2,31	1,43	1,75	1,55	1,55
Kalzit	93,04	92,93	94,40	94,62	92,93	92,97
Ankerit	-	-	-	-	-	0,88
Muskovit	4,97	4,76	4,17	3,62	5,52	4,60
Albit	-	-	-	-	-	-
Mikroclin	-	-	-	-	-	-
Smektit	-	-	-	-	-	-
Hämatit	-	-	-	-	-	-
Kaolinit	-	-	-	-	-	-
Summe	100	100	100	100	100	100

Der Vergleich zwischen den im Muschelkalk gemessenen REE-Konzentrationen und häufig genutzten Standardmaterialien bestätigt diese Einschätzung. So zeigt sich, dass die REE-Konzentrationen im Muschelkalk mit Ausnahme des Neodyms gegenüber den Vergleichsmaterialien ungefähr eine Größenordnung niedriger sind (Abb. 25). Deshalb plotten die Quotientenlinien (Abb. 25) zwischen Vergleichsmaterialien und den Messwerten um 0,1. Die Schweren REE sind im Muschelkalk sogar noch geringer konzentriert als die leichten REE in Bezug auf die Standards.

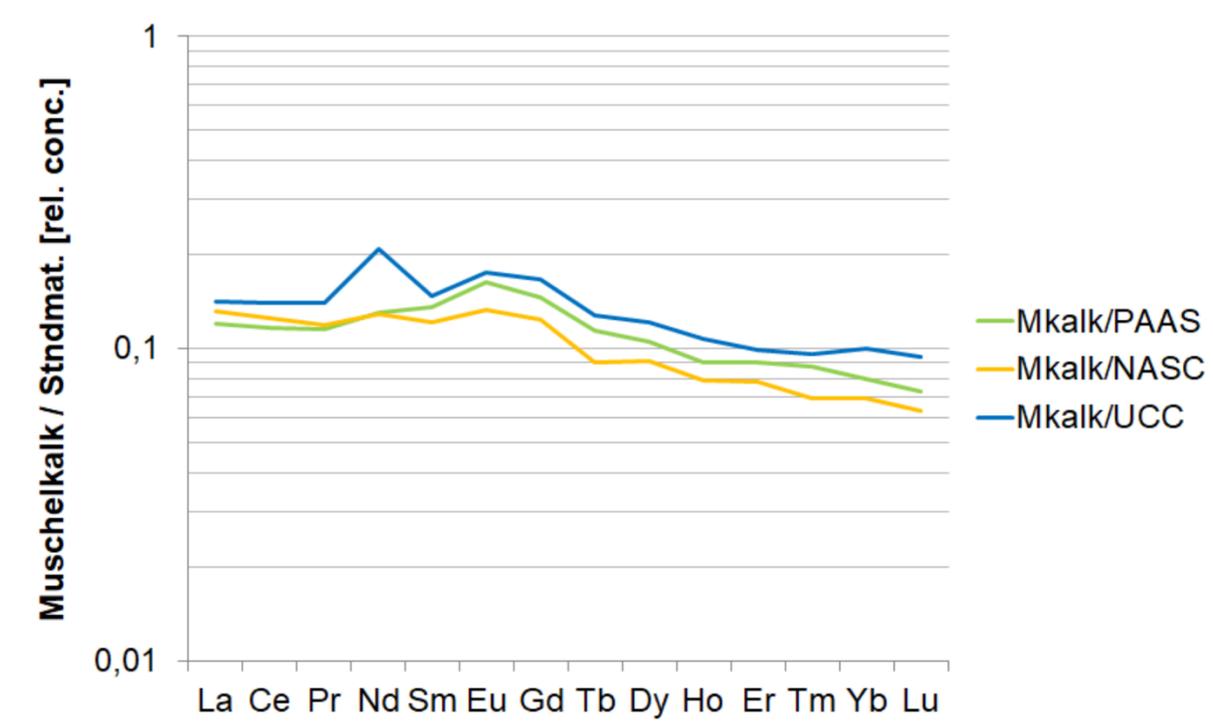


Abb. 25: Relative Konzentration der REE im Muschelkalk bezogen auf übliche Standardmaterialien: Post-Archean Australian Shale (PAAS), North American Shale Composite (NASC) und Upper Continental Crust (UCC).

Die Auswertung dokumentiert, dass Standardmaterialien, die im Wesentlichen aus Tongesteinsmischungen bestehen (NANCE & TAYLOR 1976; GROMET et al. 1984; CONDIE 1991; CONDIE 1993), deutlich höhere REE-Gehalte haben als der Muschelkalk im Untersuchungsgebiet. Der Verwitterungseinfluss von Gesteinen, der ebenfalls zu höheren REE-Konzentrationen in Sedimentgesteinen führen kann (LAVEUF & CORNU 2009; LAVEUF et al. 2012), scheint ebenfalls im Muschelkalk nicht ausgeprägt zu sein.

5.3.1.2 Gd-Analyseergebnisse der Flächenbeprobung

In der Fläche umfasst die Probenahmekampagne 2018 viele unterschiedliche Probenahmepunkte mit verschiedenen Gegebenheiten in der näheren Umgebung (Quellaustritte im Wald, in Dorfbrunnen gefasste Quellen, Wasserwerk, Flusswasserproben, etc.). Es ist in der Gd-Gesamtkonzentrationsverteilung der gewonnenen Wasserproben erkennbar, dass die Oberflächengewässer, die Grundwässer und die verschiedenen Geologien jeweils eigene Werteverteilungen haben (Abb. 26).

Von den insgesamt 38 in der Fläche genommenen Proben konnten 37 % (14) Oberflächengewässern und 63 % (24) Grundwasser (Dorfbrunnen und Quellaustritte) zugeordnet werden. Aufgrund der größeren Probenanzahl fallen die Balken im Histogramm für die rote Messwertverteilung höher aus (Abb. 26). Es ist klar erkennbar, dass die Oberflächengewässerproben zwar je nach beprobtem Gewässer auch Gd-Konzentrationen zwischen 4-10 ng/L aufweisen. Allerdings verteilen sich die Messwerte eher in Richtung deutlich höherer Konzentrationen, sodass Werte im Bereich des natürlichen Gd-Hintergrunds (Tab. 15) eher selten sind (Abb. 26).

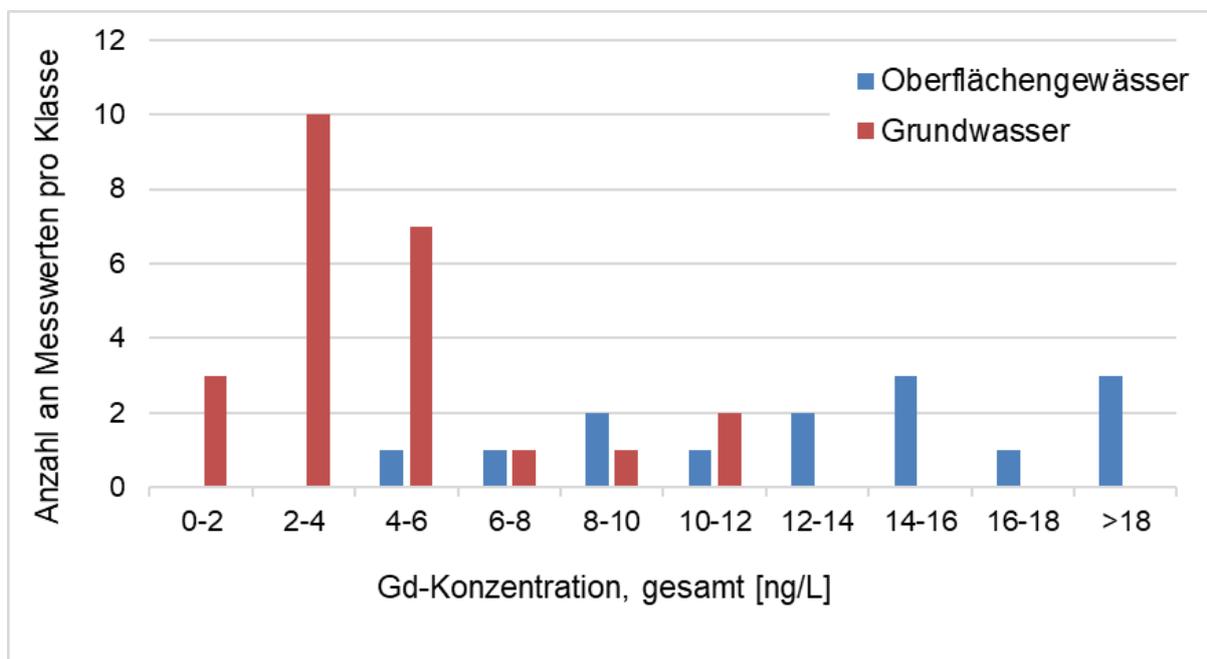


Abb. 26: Gemeinsame Histogrammdarstellung der Gd-Konzentrationen der Oberflächengewässerproben (n=14) und der Grundwasserproben (n=24) der Flächenbeprobung an der Mittestreu im Jahr 2018.

Im Gegensatz dazu liegt der Schwerpunkt der gemessenen Gd-Konzentrationen der Grundwasserproben zwischen 2 und 6 ng/L. Demnach entsprechen die Konzentrationen im Grundwasser dem natürlichen Gd-Hintergrund, wie er für das Untersuchungsgebiet bestimmt wurde (Tab. 15). Es gibt jedoch auch Grundwasserproben mit deutlich höheren Gd-Konzentrationen (Abb. 26). Ein Auftrag der Wasserproben, die aus Quellen, Dorfbrunnen und Brunnen entnommen wurden und die das lokale Grundwasser repräsentieren, zeigt, dass es zwei voneinander unterscheidbare Signale gibt (Abb. 27). Diese lassen sich mit der lithostratigraphischen Zuordnung der Probenahmepunkte zum Muschelkalkaquifer oder dem ebenfalls wasserführenden Buntsandstein (Röt) zählen (Abb. 27).

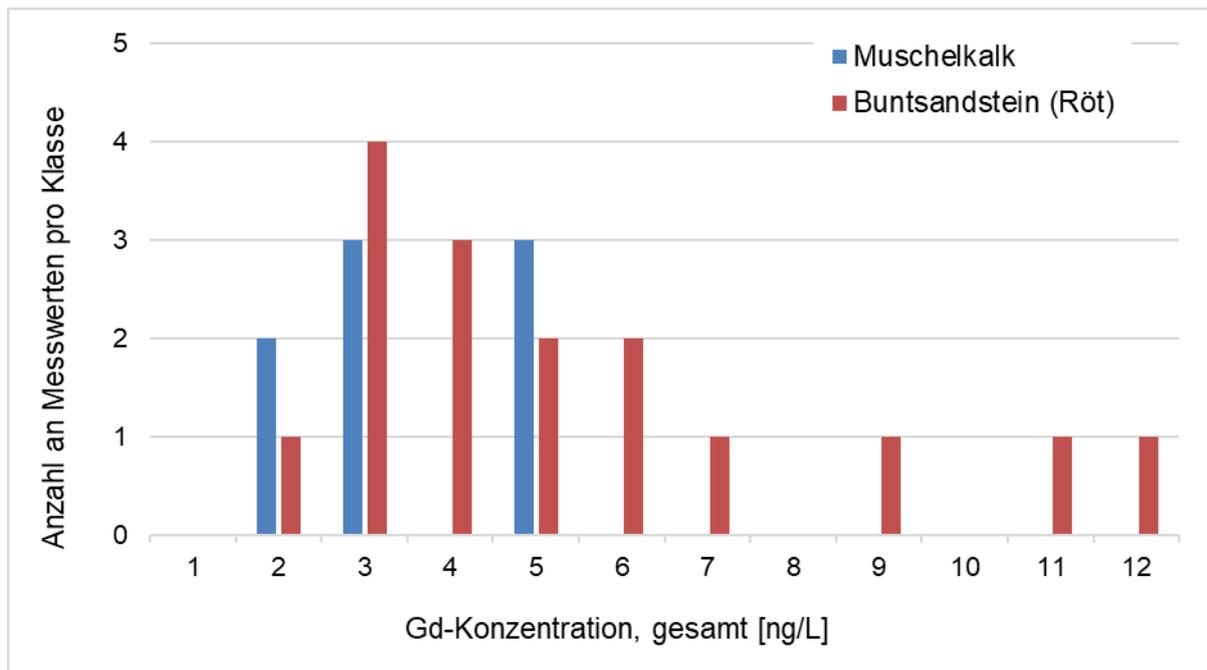


Abb. 27: Gemeinsame Histogrammdarstellung der Grundwasserproben (n=24). Dieser Datensatz unterteilt sich erneut in Proben aus dem Muschelkalkaquifer (n=8) und aus dem Buntsandsteinaquifer (Röt) (n=16). Die getrennte Auftragung zeugt die Unterschiede in den Gd-Konzentrationen zwischen beiden Teildatensätzen.

Zwar liegt die Mehrzahl an Messwerten für beide Verteilungen im unteren Gd-Konzentrationsbereich nahe am natürlichen Hintergrund, jedoch weichen die Analysen aus dem Röt auch deutlich nach oben ab (Abb. 27). Daher liegt der natürliche Gd-Hintergrund für den Buntsandstein an der Mittelstreu auch bei 4,1 bzw. 6,66 ng/L und im Muschelkalk bei 2,2 bzw. 2,15 ng/L.

In einer Kartendarstellung der Flächenbeprobung zeigt sich, dass sich die Gd-Konzentrationen entlang der Streu überwiegend aufgrund von Emissionen (Kläranlagen (KA); KA Nordheim im Nordosten und zentral KA Mellrichstadt) und längeren Abschnitten ohne Siedlungswassereinträge und Verdünnung durch Nebenflüsse verändern (Abb. 28). Zudem liegen die Messwerte deutlich oberhalb des natürlichen Gd-Hintergrunds (Tab. 15). Im gesamten Einzugsgebiet scheinen die Oberflächengewässer in ihren Gd-Konzentrationen ganz grundsätzlich anthropogen beeinflusst.

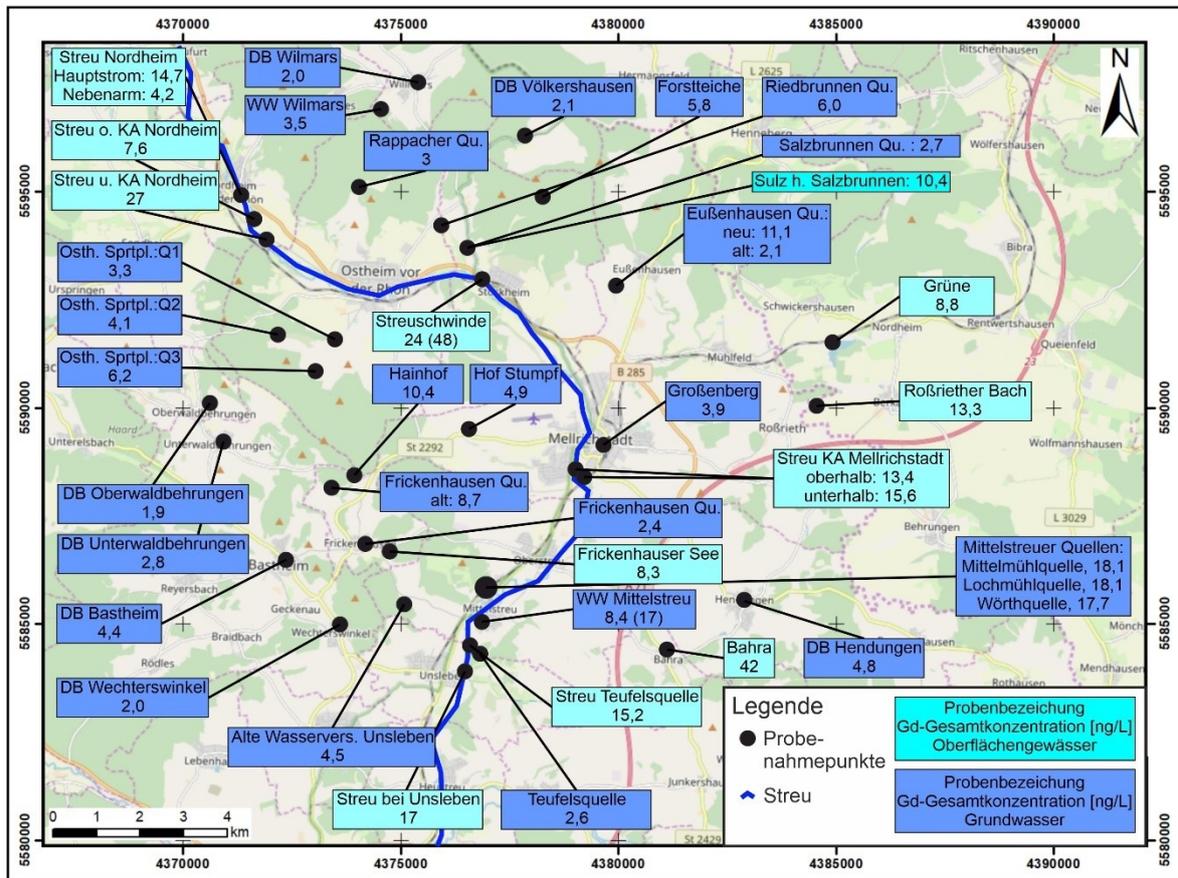


Abb. 28: Kartendarstellung der Probenahmepunkte der Flächenbeprobungskampagne 2018 im Untersuchungsgebiet Mittelstreu. Die Gd-Messwerte in Klammern beziehen sich auf die Beprobung im Jahr 2017 ebenso wie die Einzelanalysen der drei Mittelstreuer Quellen. Eine Zuordnung der Proben zu Oberflächengewässern (cyan) und Grundwasser (dunkelblau) liefert die Färbung der Beschriftungskästen.

Die Streu weist ein deutliches anthropogenes Gd-Signal (Anomalie) mit Gesamtkonzentrationen an Gd zwischen 7,6 und 48 ng/L auf. Des Weiteren dokumentiert der Vergleich der Messwerte der Jahre 2018 und 2017, dass zwischen beiden Messungen deutliche Unterschiede in der Gd-Konzentration (Faktor zwei) zu erkennen sind. Diese sind in den im Jahresverlauf unterschiedlichen Abflussvolumina der Streu begründet (INTERGEO INGENIEURGESELLSCHAFT MBH MELLRICHSTADT 2011, PARCHWITZ 2013). Nebenflüsse der Streu weisen vergleichbare Gd-Konzentrationen auf, wie die Sulz im Norden mit 10, ng/L oder die zentral südlich die Bahra mit 42 ng/L (Abb. 28). Insgesamt liegt der Mittelwert der Gd-Konzentrationen der Oberflächengewässer ($15,8 \pm 9,4$ ng L, n=14) deutlich oberhalb des Mittelwerts der Gd-Konzentrationen im Quell- und Grundwasser ($4,4 \pm 2,5$ ng/L, n=24).

Dieser Unterschied zeigt, dass die Quell- und Grundwasserproben im Wesentlichen nicht anthropogen beeinflusst sind und Messwerte nahe dem natürlichen Gd-Hintergrund aufweisen (Abb. 28 und Tab. 15). Im Gegensatz dazu zeigen alle beprobten Oberflächengewässern anthropogen erhöhte Gd-Konzentrationen. Das belegt die Vermutung, dass die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration in Oberflächengewässern durch die langjährigen Gd-Emissionen bereits so weitgehend verändert ist, dass sich die natürliche Gd-Konzentration nicht mehr einstellt (KULAKSIZ & BAU 2013; NOACK et al. 2014).

Innerhalb der Gruppe der Grundwasserproben liegen zwei Gruppen vor, die unterschiedliche Gd-Konzentrationen aufweisen (Abb. 27). Der Grund dafür können unterschiedliche REE-Gehalte und somit auch Gd-Konzentrationen in den Aquifergesteinen sein. So zeigt die Auswertung der Gesteinsanalysen in Kapitel 5.3.1.1, dass der Muschelkalk deutlich geringere REE-Konzentrationen aufweist (Abb. 25) als häufig genutzte Standards, die auf Tongesteinsmischungen basieren. Die Triassischen Sandsteine des Röt kommen diesen Standards in ihrer Zusammensetzung näher (SCHMITT 1982; HENDERSON 1986; JOHANNESSEN & HENDRY 2000). Die Wechselwirkung zwischen Gestein und Wasser führt daher im Muschelkalk zu geringeren Gd-Konzentrationen (MÖLLER et al. 1980; NOTHDURFT et al. 2004; RONGEMAILLE et al. 2011) als im Buntsandstein (MCLENNAN et al. 1980; TAYLOR & MCLENNAN 1985; WEDEPOHL & SIMON 2012). Je nach Probenahmepunkt können auch pedogene Prozesse einen Einfluss auf die gemessene Gd-Konzentration haben (AUBERT et al. 2002; AUBERT et al. 2004; LAVEUF & CORNU 2009; STILLE et al. 2009; LAVEUF et al. 2012).

Die flächenhafte Betrachtung unterstreicht das Auseinanderfallen der Grundwasserproben nach der Aquiferlithologie des jeweiligen Probenahmepunktes (Abb. 29). Nördlich und östlich der Streu sowie westlich der Muschelkalkhöhe gibt es Bereiche, in denen die Gd-Konzentrationen höher sind als an Quellaustritten, die ihr Wasser aus dem Muschelkalk bekommen (Abb. 29). Die gelb markierten Proben fördern entweder aus einer Tiefe, in der der Buntsandstein (Röt) als Beprobungspunkt angenommen werden muss, oder befinden sich in Bereichen, in denen der Obere Buntsandstein ansteht.

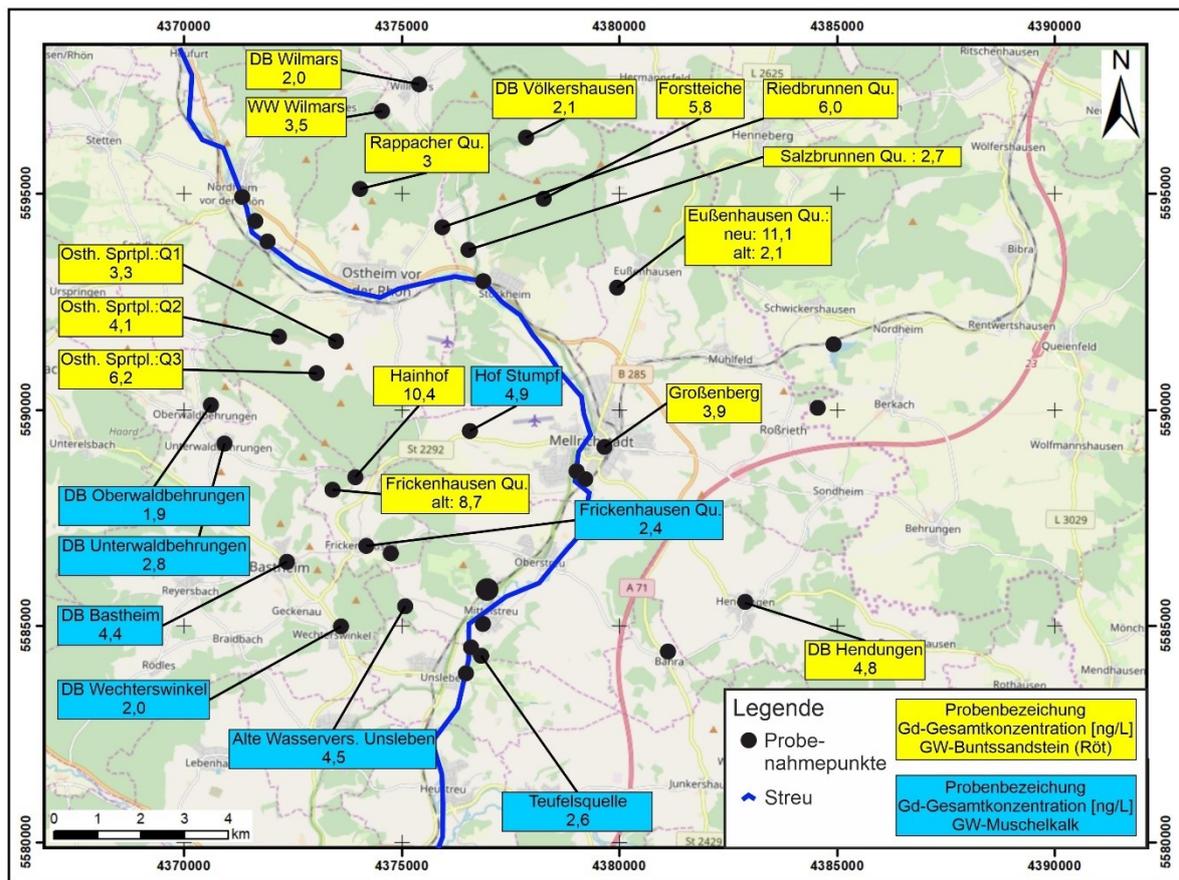


Abb. 29: Gd-Konzentrationen an den jeweiligen Beprobungspunkten im Untersuchungsgebiet in ng/L.

Die Probenahmepunkte, deren Wasserproben als Muschelkalkgrundwasser ausgewiesen sind, scheinen teilweise recht weit vom Muschelkalkplateau entfernt zu liegen (Abb. 29). Dies ist eine Folge davon, dass die Dorfbrunnen oder ehemaligen Wasserversorgungen über Leitungen eine nicht zugängliche Quelle im Hang des Plateaus fassen. Die Mittelwerte für den Muschelkalk ($3,2 \pm 1,1$ ng/L) und den Buntsandstein ($5 \pm 2,8$ ng/L) fallen entsprechend der Histogramme (Abb. 27) und der natürlichen Gd-Hintergrundwerte (Tab. 15) trotz Überlappungen der Wertebereiche auseinander.

Dieses Ergebnis passt zum Verhältnis der REE-Konzentrationen im Muschelkalk und den Standardmaterialien (Abb. 25). Zusätzlich zeigen die Gesteinsanalysen des Muschelkalks (Tab. 20), dass dieser zu über 90 % aus Kalzit besteht. Tonminerale kommen im Gestein nicht vor und daher ist die REE-Konzentration deutlich geringer als in den Tongesteinsreferenzmaterialien. Warum Tonminerale höhere REE-Konzentrationen aufweisen als der

Muschelkalk und das auch für den Oberen Buntsandstein anzunehmen ist, zeigt Vergleich mit dem REE-Lagerstättentyp der Ionenadsorbierenden Tone.

In tropischen Regionen setzt die Verwitterung REE-haltige Minerale (1.1) magmatischer Gesteine in der Regel die REE als REE^{3+} -Ionen frei (YARAGHI et al. 2019). Diese adsorbieren dann die ebenfalls als Verwitterungsprodukte vorliegenden Tonminerale (VAHIDI et al. 2016; BORST et al. 2020). Dabei werden die REE sowohl als Komplexe an den Oberflächen als auch in den Zwischenschichten der Tonminerale adsorbiert (BORST et al. 2020). Die REE reichern sich während der Verwitterung magmatischer Gesteine im Saprolith und im Pedolith an. Die komplexierten REE sowie der REE^{3+} -Ionen in der Verwitterungszone adsorbieren an Tonminerale wie Kaolin, Halloysit und Illit (ZHANG et al. 2016; RAM et al. 2019; BORST et al. 2020), die durch Verwitterung aus den Feldspäten und Glimmern der Ausgangsgesteine entstehen. Für die Konzentration der REE im Grundwasser ist entscheidend, dass die bspw. an Kaolin und Halloysit gebundenen REE in Abhängigkeit von pH-Wert und Ionenstärke desorbieren können und in einem Lösungsgleichgewicht im Grundwasser stehen (YANG et al. 2019).

Im Untersuchungsgebiet wurden keine Gesteinsproben des Oberen Buntsandsteins genommen, sodass keine mit dem Muschelkalk zu vergleichenden Analysen bestehen und auch die REE-Konzentration nicht bekannt ist. Die Literatur gibt den Oberen Buntsandstein in Bayern bzw. im Grabfeld als Ton-, Schluff- und Sandsteinfolge an (Schmitt 1982; Wagner et al. 2003). Entsprechend dieser Beschreibung und der angenommenen Genese als kontinentale Schwemmfächer (Wagner et al. 2003), liegt der Vergleich mit rezenten REE-Lagerstätten nahe (VAHIDI et al. 2016; YARAGHI et al. 2019). Demnach geht der höhere natürliche Gd-Hintergrund im Oberen Buntsandstein auf die höheren REE-Gehalte in den Tonmineralen im Vergleich zum Muschelkalk zurück. Hinzu kommt, dass die adsorbierten REE auch desorbieren können, woraus eine höhere REE-Konzentration im Grundwasser resultiert. Auch wenn die Gd-Konzentrationen in den natürlichen Grundwässern des Muschelkalks und des Oberen Buntsandsteins nicht bekannt sind, kann Lanthan (La) als Referenz für die REE-Konzentration betrachtet werden. Die Konzentrationsverhältnisse der einzelnen REE zwischen zwei Grundwässern aus den genannten Gesteinsformationen sollten sich ähnlich verhalten. Der Median der La-Konzentration in natürlichen Grundwässern

des Muschelkalks liegt mit $0,006 \mu\text{g/L}$ deutlich unterhalb der im Oberen Buntsandstein von $0,047 \mu\text{g/L}$ (WAGNER et al. 2003). Diese Beobachtung bestätigt die beschriebenen Ergebnisse und die angenommenen Prozesse der Bindung und Freisetzung der REE in der Grundwasser-Gesteins-Interaktion.

5.3.1.3 Analyse der Gd-Konzentrationszeitreihen an der Streuschwinde und den Mittelstreuer Quellen

Die Zeitreihenmessungen an der Schwinde und im Rohmischwasser des Wasserwerks (Mittelstreuer Quellen) zeichnen im Februar und Mai/Juni 2018 bei winterlicher und sommerlicher Witterung und hohen sowie niedrigen Abflussbedingungen im System den Gd-Konzentrationsverlauf auf. Ziel dieser Probenahme war es, das zyklische Wochensignal, das aus anderen Untersuchungen bekannt war (MASSMANN et al. 2008; BRÜNJES et al. 2016), auch im Karstgrundwasserleiter nachzuweisen. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob auch kürzere Zyklen detektierbar sind und welche Unterschiede zwischen Sommer- und Wintersituation bestehen. Aufgrund der starken Schwankungen im Abfluss der Streu (INTERGEO INGENIEURGESELLSCHAFT MBH MELLRICHSTADT 2011; PARCHWITZ 2013) im Jahresverlauf wurde erwartet, dass unterschiedliche Verdünnungseffekte einen Einfluss auf die Gd-Konzentrationen im System haben können.

Im Sommer 2018 wurde über 22 Tage hinweg jeweils eine Probe pro Tag genommen und deren Gd-Konzentration bestimmt. Es zeigt sich, dass das wöchentliche Signal als Konzentrationspeak sowohl an der Schwinde im Streuwasser als auch im Grundwasser der Mittelstreuer Quellen nachweisbar ist (Abb. 30). Die Schwinde weist vier Konzentrationsspitzen auf und die Quellen drei, wobei der Beprobungszeitraum kurz hinter dem vierten Peak aufhört (Abb. 30). Die Gd-Anomalie ist im Karstgrundwassersystem nachgewiesen (BOESTER & RÜDE 2020) und das wöchentliche Signal findet sich gedämpfter und zeitversetzt im Grundwasser wieder (Abb. 30).

Für die Gd-Konzentrationen der Wasserproben der Schwinde und der Quellen sind jeweils zwei Kurven dargestellt (Abb. 30). Das liegt daran, dass der obere Graph sich auf die gemessene Gesamtkonzentration des Gadoliniums bezieht und die jeweils untere Kurve nur den anthropogenen Anteil darstellt. Die Differenz beträgt entsprechend der berechneten

natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen für die beiden Probenahmepunkte (Tab. 15) 2,95 ng/L an der Schwinde und 2,15 ng/L an den Quellen. Um diese Werte sind jeweils die unteren Graphen nach unten verschoben (Abb. 30). An der Interpretation der Konzentrationsverläufe ändert sich dadurch nichts (BOESTER & RÜDE 2020).

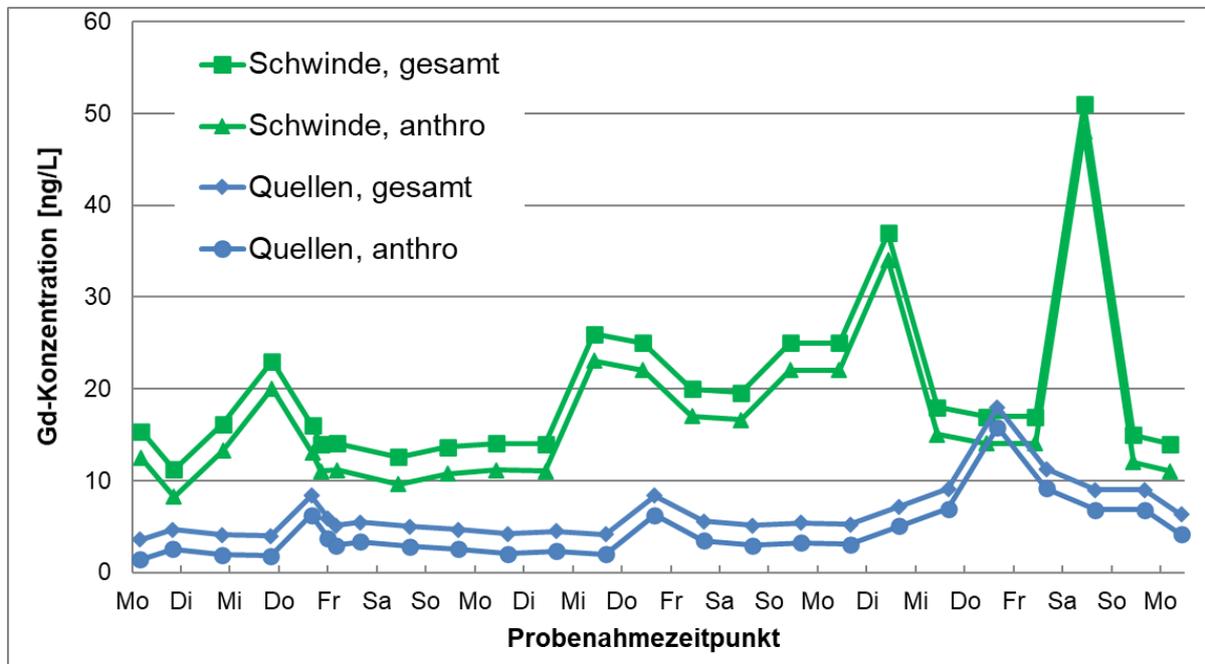


Abb. 30: Auftrag der Gd-Konzentrationen an Schwinde und Quellen (Rohmischwasser WW Mittelstreu) im Sommer 2018 über einen Zeitraum von 22 Tagen. Sowohl die Gd-Konzentration [ng/L] der Schwinden als auch der Quellen ist einmal als Gesamtkonzentration dargestellt und dann als anthropogener Anteil nach Subtraktion der jeweiligen natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen an den Probenahmepunkten (Tab. 15): Schwinde: 2,95 ng/L, Quellen: 2,15 ng/L.

Während der Probenahme im Februar 2018 wurde alle vier Stunden eine Probe genommen, sodass die vorhandenen Probenflaschensätze der Autosampler eine neuntägige Beprobung zuließen. Die Zeitschritte für die Probenahme zur Gd-Analytik waren ausreichend zur Detektion des erwarteten wöchentlichen Eintragssignals (BOESTER & RÜDE 2020). Allerdings ergab sich, dass die zeitlich höhere Auflösung keine täglichen Zyklen wiedergab und das anthropogene Eintragssignal aus der Siedlungsabwassereinleitung in höherer Probenauflösung nicht genauer zu erfassen war. Daher ist im Oberflächenwasser (Streu) ein Konzentrationsdurchgang erkennbar (Abb. 31). Aufgrund der Wetterbedingungen war der Autosampler an der Schwinde zwischen Dienstag und Donnerstag eingefroren, was zum teilweisen Probenverlust in diesem Zeitraum führte.

Auch von den Gd-Konzentrationsverläufe der Wintermessungen wurden die beiden berechneten natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen abgezogen, sodass auch hier eine Kurve des jeweiligen anthropogenen Signalanteils entstand (Abb. 31) (BOESTER & RÜDE 2020).

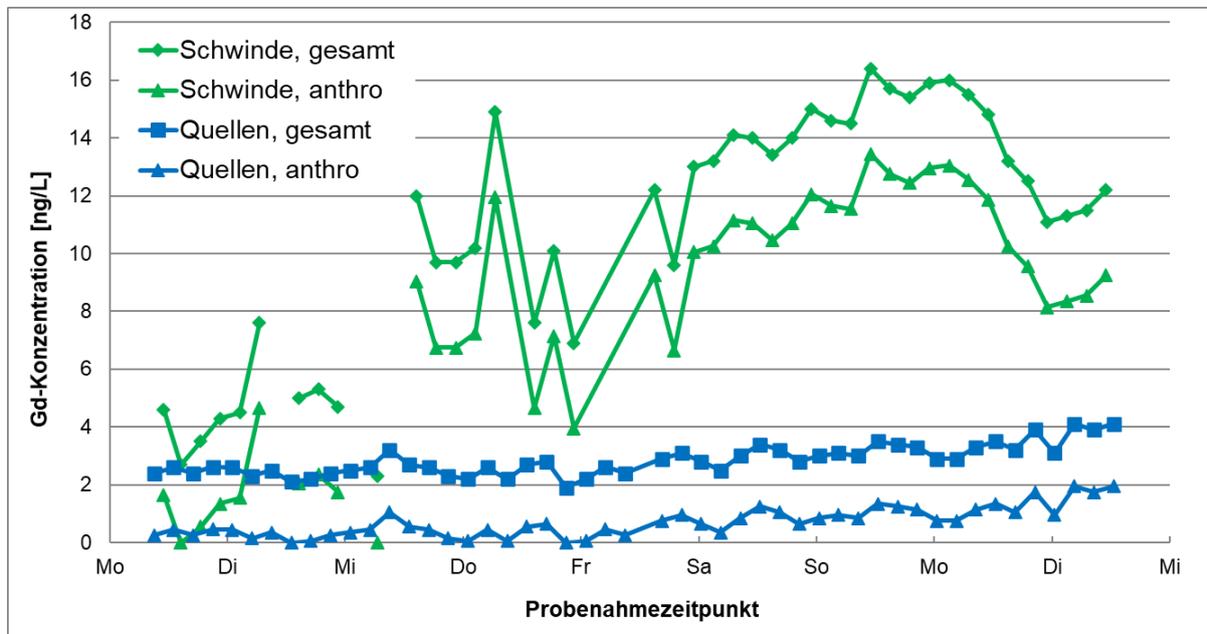


Abb. 31: Auftrag der Gd-Konzentrationen an Schwinde und Quellen (Rohmischwasser WW Mittelstreu) im Winter 2018 über einen Zeitraum von 9 Tagen. Sowohl die Gd-Konzentration [ng/L] der Schwinden als auch der Quellen ist einmal als Gesamtkonzentration dargestellt und dann als anthropogener Anteil nach Subtraktion der jeweiligen natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen an den Probenahmezeitpunkten (Tab. 15): Schwinde: 2,95 ng/L, Quellen: 2,15 ng/L (BOESTER & RÜDE 2020).

Der Gd-Konzentrationsverlauf im Winter zeigt einen Peak-Durchgang an der Schwinde und in den Quellen einen langsamen Anstieg der Konzentration über den Messzeitraum hinweg (Abb. 31). Ein wöchentliches Signal ist im Grundwasser während der Probenahme im Februar 2018 nicht zu erkennen (Abb. 31) (BOESTER & RÜDE 2020).

Für die weiteren Auswertungen wurden die anthropogenen Signalanteile betrachtet. Diese lagen in der Sommerprobenahme an der Schwinde zwischen 8,2 und 48 ng/L (Mittelwert: $16,8 \pm 8,7$ ng/L) und an den Quellen zwischen 1,45 und 15,85 ng/L (Mittelwert: $4,4 \pm 3$ ng/L) (Abb. 31). Während der Winterprobenahme wurden deutlich geringere Gd-Konzentrationen gemessen. An der Schwinde lagen die Messwerte für den anthropogenen Anteil zwischen 0 und 13,45 ng/L (Mittelwert: $7,9 \pm 4,2$ ng/L) sowie an den Quellen

zwischen 0 und 1,95 ng/L (Mittelwert: $0,7 \pm 0,5$ ng/L) (Abb. 31). Damit liegen im Sommer wie im Winter die Gd-Konzentrationen oberhalb des natürlichen Hintergrunds (BOESTER & RÜDE 2020). Darüber hinaus ist der wöchentliche Peak in beiden Zeitreihen im Oberflächengewässer erkennbar. Das Grundwassersignal ist gegenüber dem Inputsignal der Schwinde stets gedämpft (Abb. 31).

Dies dokumentiert, dass neben der Dämpfung im System um Faktor drei zwischen Schwinde und Quellen eine ebenso starke Dämpfung zwischen den Jahreszeiten stattfindet (BOESTER & RÜDE 2020). Da die Konzentration des Gd stark vom Abfluss der Streu und der Quellschüttung abhängig ist, bezieht sich die intertemporale Verringerung der gemessenen Konzentration im Winter darauf, dass durch den stärkeren Niederschlag im Winter und die Schneeschmelze mehr Wasser im System ist (BOESTER & RÜDE 2020). Um den Einfluss variierender Wasserführung in der Streu sowie der Quellschüttung an den Mittelstreuer Quellen zu korrigieren, wurden die jeweiligen Konzentrationen auf Fracht (ng/s) und Gesamtmasse (g) für den jeweiligen Probenahmezeitraum umgerechnet. Dabei beziehen sich Fracht und Masse auf den anthropogenen Teil der gemessenen Gd-Konzentrationen (BOESTER & RÜDE 2020).

Der Wechsel in der Betrachtung von Konzentration auf Fracht lässt im etwas mehr als dreiwöchigen Sommerdatensatz die vier Gd-Durchgangsmaxima deutlich präziser erkennen (Abb. 32). Zeitlich weisen die Peaks Abstände von sechs, sechs und vier Tagen auf. Die Signalabfolge scheint nicht periodisch zu sein und das Frachtmaximum variiert in der Amplitude, wodurch sich in der Gesamtbetrachtung eine Zyklizität in Zeit und Konzentration andeutet (BOESTER & RÜDE 2020).

Im Grundwasser sind die Peaks ebenfalls besser aufgelöst und die Quellen reagieren gedämpft und zeitlich versetzt auf das Eintragssignal der Schwinde. Zeitlich kommen die Frachtpeaks regelmäßiger als im Oberflächengewässer jeweils an einem Freitag und sind um ein bis drei Tage versetzt zu den Frachtpeaks der Schwinde (Abb. 32) (BOESTER & RÜDE 2020). Allerdings steigt die Amplitude der Frachtspitzen im Verlauf des Untersuchungszeitraums an. Dabei ist die Fracht insgesamt um die Verdünnung aus dem Einzugsgebiet geringer als in der Streu (BOESTER & RÜDE 2020).

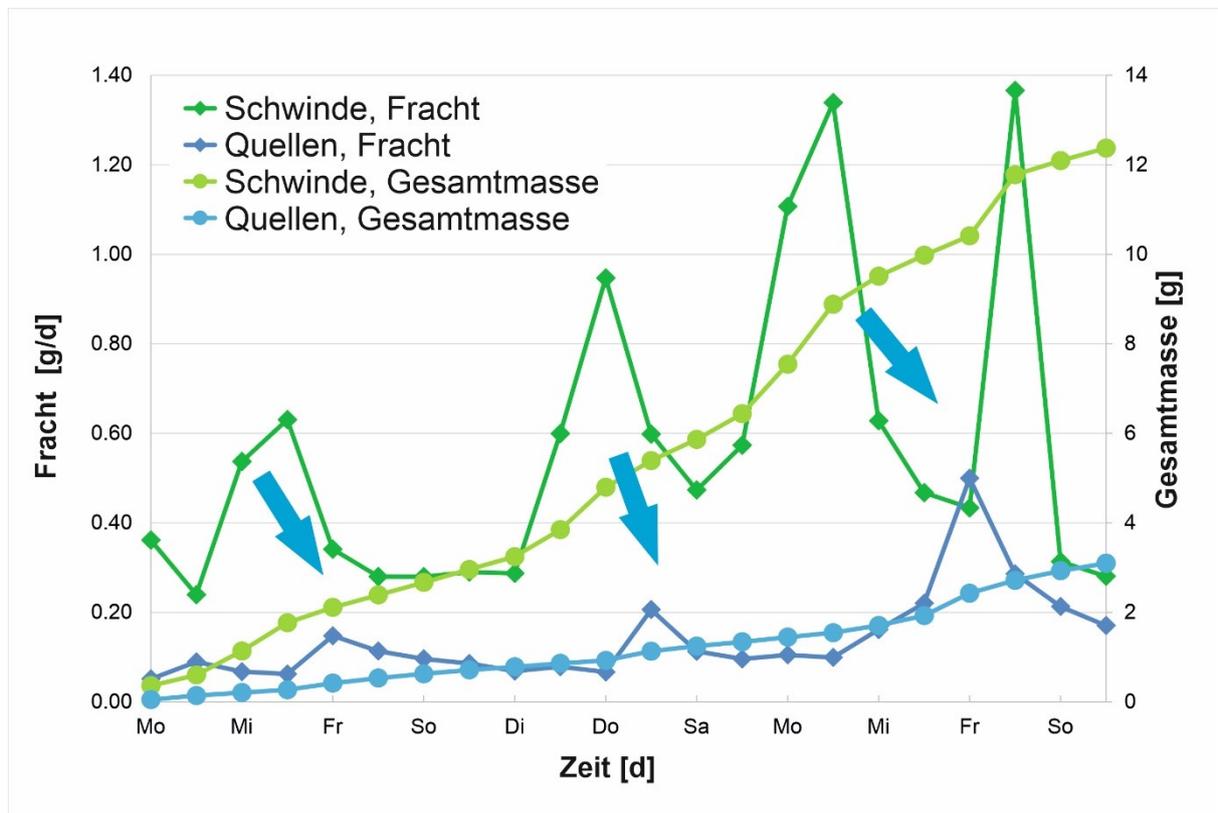


Abb. 32: Gd-Fracht und Massentransport an Streu (Schwinde) und den Mittelstreuer Quellen (Quellen) über den Probenahmezeitraum von 22 Tagen in Mai/Juni 2018 (BOESTER & RÜDE 2020).

Vergleicht man die Gesamtmassen der Streu an der Schwinde und der Mittelstreuer Quellen über den dreiwöchigen Zeitraum im Mai/Juni 2018, so belaufen sich die Summen der transportierten Gd-Masse auf 12,4 g in der Streu und 3,1 g Gd an den Quellen (Abb. 32). Das entspricht einem Verdünnungsverhältnis von ca. 1:4 mit einem Streuwasseranteil in den Quellen von 20 % (BOESTER & RÜDE 2020). Dieser Anteil an schnellfließendem Infiltrationswasser aus der Streu entspricht bisherigen Untersuchungsergebnissen (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996; PARCHWITZ 2013; REDER 2018). In der abflussarmen Situation im Sommer wird das Streuwasser weniger stark durch Neubildung aus dem Einzugsgebiet der Quellen verdünnt und macht einen deutlich höheren Anteil aus (20 % statt 5 - 6 %) (BOESTER & RÜDE 2020).

Die Peaks an der Schwinde und in den Quellen folgen in leicht unregelmäßigen Zeitabständen aufeinander und korrespondieren in der Entwicklung ihrer Amplitude (Abb. 32).

Bisher waren zwei gemessene Abstandsgeschwindigkeiten im System zwischen 125 m/d und ca. 3.000 m/d aus früheren Tracerversuchen bekannt (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996). Eine mittlere Abstandsgeschwindigkeiten außerhalb der Karstdrainage wird mit 7 bis 165 m/d angegeben (PARCHWITZ 2013). Der Mittelwert des zeitlichen Versatzes zwischen den drei im Beprobungszeitraum liegenden Peaks ergibt eine Abstandsgeschwindigkeit von ca. 2.500 m/d (BOESTER & RÜDE 2020). Damit liegt die hier gemessene Abstandsgeschwindigkeit am oberen Ende der bekannten Messwertbandbreite zwischen 125 m/d und 3.000 m/d (HOFMANN et al. 1991; UDLUFT 1996). Als einziger Einfluss auf das Gd-Signal wurde Verdünnung aus dem Einzugsgebiet der Quellen angenommen, weil bisher keine Informationen zum Rückhalt des Gd-Signals in Oberflächengewässern oder Grundwasserleitern vorliegen (EBRAHIMI & BARBIERI 2019).

Die Auswertung nach Fracht und Masse zeigt auch für die Winterprobenahme ein klareres Bild des anthropogenen Gd-Signals (Abb. 33). Demnach gibt es an der Streu bzw. Schwinde im Untersuchungszeitraum nur ein Fracht-Maximum, und das ist am Sonntag. Dieses Maximum bezieht sich nur auf die Streu. Im Quellwasser verläuft das Fracht-Signal linear ansteigend (Abb. 33). Die Abflussschwankungen sind in der Quellwasserschüttung deutlich geringer als in der Streu (BOESTER & RÜDE 2020). Folglich sind die Konzentrations- und Frachtkurven ähnlicher. Zusätzlich zur Fracht dokumentiert die Massensumme des Gd über den Probenahmezeitraum hinweg, dass einem Transport von 4,6 g Gd in der Streu ein Durchfluss von 0,3 g Gd im Quellwasser gegenübersteht (Abb. 33). Das entspricht einem Verhältnis von ca. 1:15 Flusswasser zu Grundwasser. Die betrachtete Situation mit sehr hohen Abflüssen im hydrologisch-hydrogeologischen System zeigt, dass eine sehr hohe Verdünnung zwischen der Versickerung an Schwinden und dem austretenden Quellwasser stattfindet (BOESTER & RÜDE 2020).

Unter der Annahme, dass die Wasserführung der Streu am Messpunkt, die zwischen zwei Abflussmesspunkten unter anderen Niederschlagsbedingungen interpoliert wurde, etwas überschätzt sein könnte, ist dennoch von einer Verdünnung von ca. 1:15 auszugehen (BOESTER & RÜDE 2020).

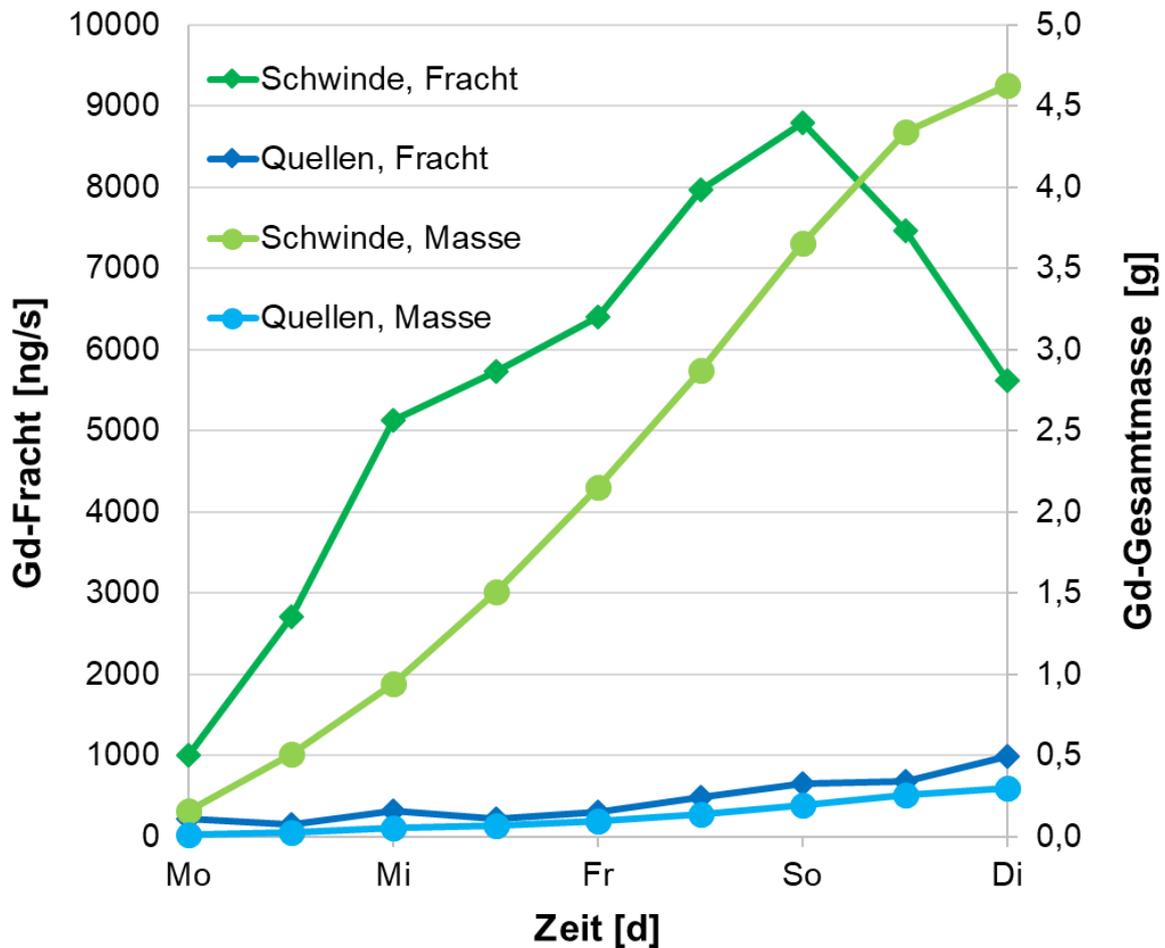


Abb. 33: Gd- Fracht und im Streu- und Quellwasser transportierte Gesamtmasse (Massensumme) über den Probenahmezeitraum von neun Tagen im Februar 2018 hinweg (BOESTER & RÜDE 2020).

Aus den Ergebnissen der Winterbeprobung entstand ein Konzeptmodell zu den Inputfaktoren der Quellschüttung an den Mittelstreuer Quellen. Insbesondere Wettersituationen mit hohen Niederschlägen wie im Februar 2018 zeigen, dass der Anteil des Einzugsgebiets der Mittelstreuer Quellen, das die Muschelkalkhochflächen umfasst, in Relation zum Schwindenanteil an der Grundwasserneubildung größer wird (Abb. 34). Die Karströhre, die die Schwinde mit einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 2.500 m/d mit den Quellen verbindet, ist demnach in ihrem Fassungsvermögen begrenzt und in der Wintersituation nimmt der Wasseranteil zu, der den drei Mittelstreuer Quellen aus der Grundwasserneubildung auf der Muschelkalkhochfläche zufließt (Abb. 34) (BOESTER & RÜDE 2020). Dies bestätigt, dass die drei Quellen miteinander und mit der Schwinde in direkter Verbindung stehen und die Quellen ihr Wasser aus diesen beiden Teilen des hydrologisch-hydrogeologischen Systems beziehen. Dabei variiert nach Jahreszeit bzw. Niederschlags-

tuation der Anteil des Sickerwassers auf der Hochfläche und der Versickerungsanteil aus Schwinden am Quellwasser der Mittelstreuer Quellen (PARCHWITZ 2013; REDER 2018; BOESTER & RÜDE 2020).

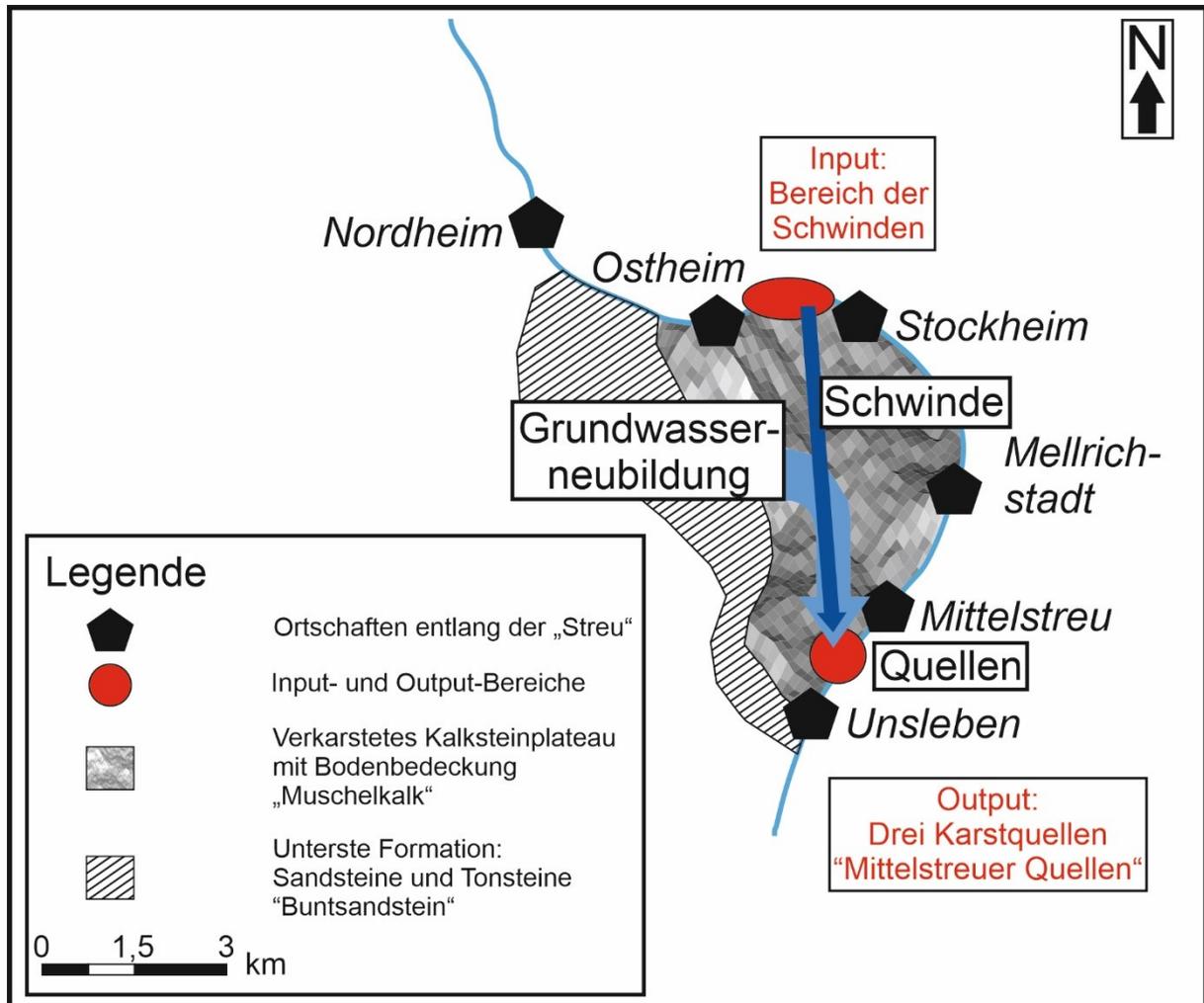


Abb. 34: Konzeptmodell zur Verdünnung des Gd-Signals der Schwinde auf der Fließstrecke zu den Mittelstreuer Quellen.

Zur abschließenden Beurteilung der beiden Fracht- und Masseauswertungen in Sommer und Winter gehört, dass aufgrund der Erfahrungen aus der Probenahme im Februar die Wasserprobenahme an beiden Untersuchungspunkten im Sommer 2018 so angepasst wurde, dass die Autosampler jeweils eine Probe pro Tag nahmen und so der Untersuchungszeitraum auf 22 Tage erweitert werden konnte. Das sollte ermöglichen, dass mehrere Konzentrationsdurchgänge detektiert werden und insbesondere die Datenlage an den Quellen verbessert wird. Dadurch sieht es so aus, dass die Gesamtmasse, die die Messpunkte passiert, im Winter deutlich geringer ist. Extrapoliert man die kumulierte Gesamtmasse der

Winterprobenahme auf 22 Tage, so ergibt sich an der Schwinde ebenfalls eine Masse von 15,3 g Gd. Im Untersuchungszeitraum blieb die anthropogene Gesamtemission an Gd in die Streu also stabil (BOESTER & RÜDE 2020).

Für die Nutzung des anthropogenen Gd-Konzentrationsanteils als Umwelttracer sind die abflussärmeren Sommermonate besser geeignet als die abflussreichen Wintermonate. Im Sommer führt der geringere Abfluss der Streu und der geringere Grundwasseranteil an der Quellschüttung zu einer höheren Gd-Konzentration (BOESTER & RÜDE 2020). Die geringere Verdünnung im System bedingt, dass nach Abzug der natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen in Oberflächenwasser und Grundwasser die Peaks der Frachten besser zu erkennen sind. Hinzu kommt, dass über den längeren Zeitraum auch eine größere Gd-Masse die Messpunkte passiert (BOESTER & RÜDE 2020).

5.3.1.4 Gd-Inventar der Mittelstreuer Quellen

In der näheren Umgebung (50 km Umkreis) des Untersuchungsgebietes gibt es nach eigener Recherche ca. 43 Krankenhäuser und Arztpraxen, die MRT-Untersuchungen durchführen. Im direkten Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen leben ca. 15.000 Personen. Diesen 15.000 Personen entsprechen bei 32 MRT-Untersuchungen pro 1.000 Einwohner und Jahr in etwa 480 MRT-Untersuchungen im Jahr. Die Gd-Emission im Einzugsgebiet liegt demnach bei 576 g/a.

Die beiden Zeitreihen umfassen einen Zeitraum von 31 Tagen des Jahres 2018. Im Datensatz sind Hochwasser- und Niedrigwassersituationen abgebildet. Die monatliche Emission, die mit den gemessenen Frachten verglichen wird, liegt bei 48 g Gd. Die insgesamt im Winter und Sommer gemessenen Massensummen an Schwinde und Wasserwerk ergeben eine monatliche Massensumme von 18,6 g Gd. Das entspricht 39 % der erwartbaren Emission und ungefähr 15 MRT-Untersuchungen. Das zeigt, dass die gemessenen Größenordnungen durchaus realistisch sind. Verschiedene Einflüsse im Einzugsgebiet oder die statistisch am Standort überschätzte Anzahl an MRT-Untersuchungen sorgen dafür, dass die statistisch ermittelte Gd-Emission nur zu ca. 40 % getroffen wird.

5.3.2 Gd-Analyseergebnisse Untersuchungsgebiet Eisch

Die im Vorfeld eines Pumpversuchs an der Eisch in Luxemburg genommenen Proben zeigen bei der Gd-Analytik eine anthropogene Gd-Anomalie in der Eisch. Während eines Pumpversuchs sollten die Tracereigenschaften von Gd getestet werden. Die Hypothese war, dass das Wasser der Eisch in den Grundwasserleiter infiltriert, wenn die Tiefenbrunnen des Wasserversorgers angeschaltet werden. Leider besteht die angenommene Verbindung zwischen den Grundwasserleitern nicht, sodass nur die Stichtagsanalysen der Eisch und der GWM des Umfelds vorliegen. Der postulierte Wechsel von effluenten zu influenten Verhältnissen fand nicht statt.

Sowohl die oberhalb des Eischpegels liegenden Quellen, die ein Signal zeigen, das nicht durch Siedlungsabwässer beeinträchtigt ist, als auch die Messpunkte im erwarteten Infiltrationsbereich während des Pumpenbetriebs lieferten Gd-Konzentrationen unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,9 ng/L. Es ist daher anzunehmen, dass der Grundwasserleiter entweder kaum Gadolinium enthält oder die Verweilzeit des Wassers zu kurz ist, um eine höhere Konzentration zu erreichen. Brunnen P2 weist mit 2,3 ng/L einen höheren Wert auf, der aber bei einem Hintergrundwert von 1,5 ng/L noch in einem als natürlich anzunehmenden Konzentrationsbereich liegt (Abb. 35).

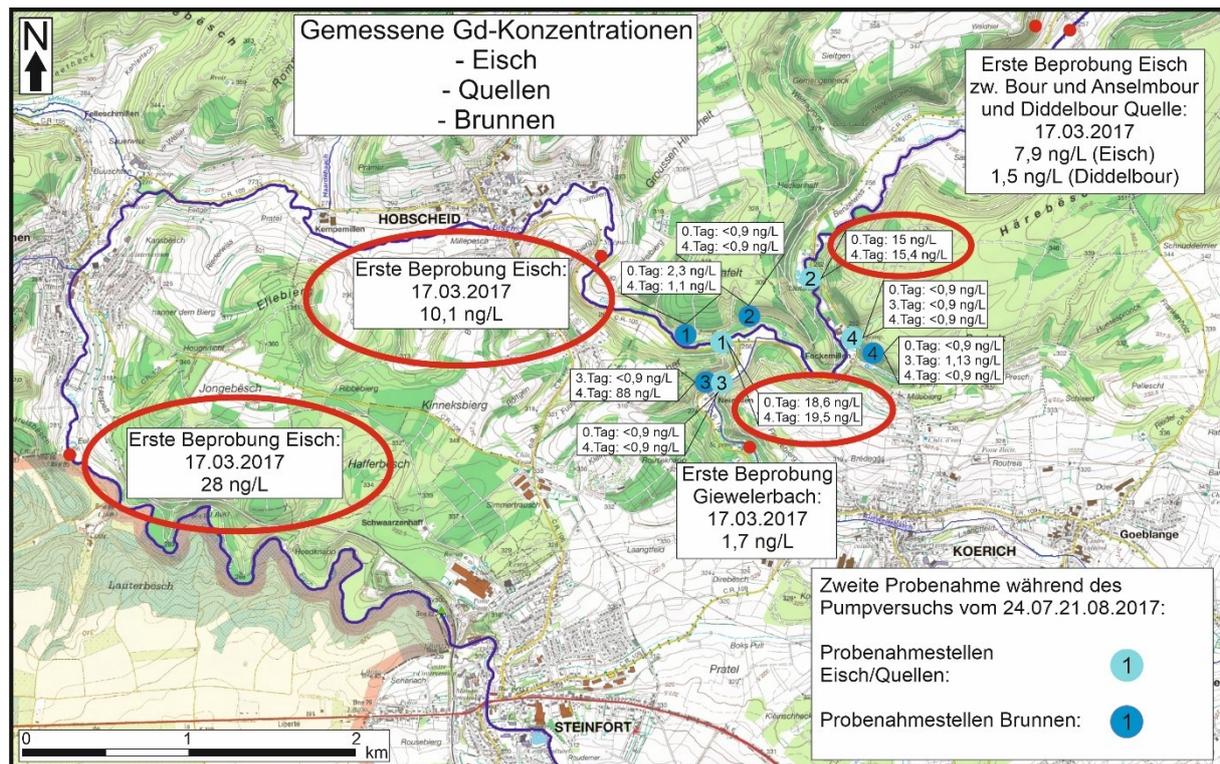


Abb. 35: Gemessene Gd-Konzentrationen im Untersuchungsgebiet Eisch. Die Probenahmepunkte vom 17.03.2017 sind rot markiert. Die Oberflächenwasserproben aus der Eisch sind zudem durch rote Ellipsen markiert.

Die Eisch weist in der direkten Umgebung des Brunnens P2 Gd-Konzentrationen zwischen 18,6 und 19,5 ng/L auf. Damit hat sie ungefähr zehnfach höhere Gd-Konzentrationen als das örtliche Grundwasser auf. Ein Messwerttrend, der eine Infiltration vermuten ließe, liegt am Brunnen P2 nicht vor. Der Brunnen P3 zeigt ebenfalls keine Gd-Konzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze während der Beprobungszeit. Berechnet man die Fließgeschwindigkeiten in der Gesteinsmatrix des Luxemburger Sandsteins, ergeben sich ca. 0,5 m/h, sodass das Eischwasser bei einem Abstand von ca. 33 m zwischen Fluss und Brunnen nach 65 h dort hätte ankommen müssen. In der Literatur sind Grundwassergeschwindigkeiten von 100 m/h bekannt (Klüfte) (COLBACH 2005). Da die Versuche über vier Tage liefen, hätte bei influenten Verhältnissen im Grundwasser ein Gd-Signal ankommen müssen.

Die Eisch hat im nordöstlichen Bereich des Tals einen Grundwasserzutritt (Abflussmessungen). Dieser Grundwasserzutritt steht im Zusammenhang mit der Quelle Lauterbour (THIELLEN 2017). Neben den bekannten Abflussmessungen ist es durch die Gd-Analytik möglich,

die zutretende Wassermenge zu quantifizieren. Die Quelle Lauterbour weist kein Gd-Signal auf und so wird das Grundwasser als verdünnende Komponente ohne Gd-Fracht angesehen. Insgesamt zeigt sich im Tal der Eisch, dass der Fluss ein klares Gd-Signal hat, die Quelfassungen hingegen nicht (Abb. 36).

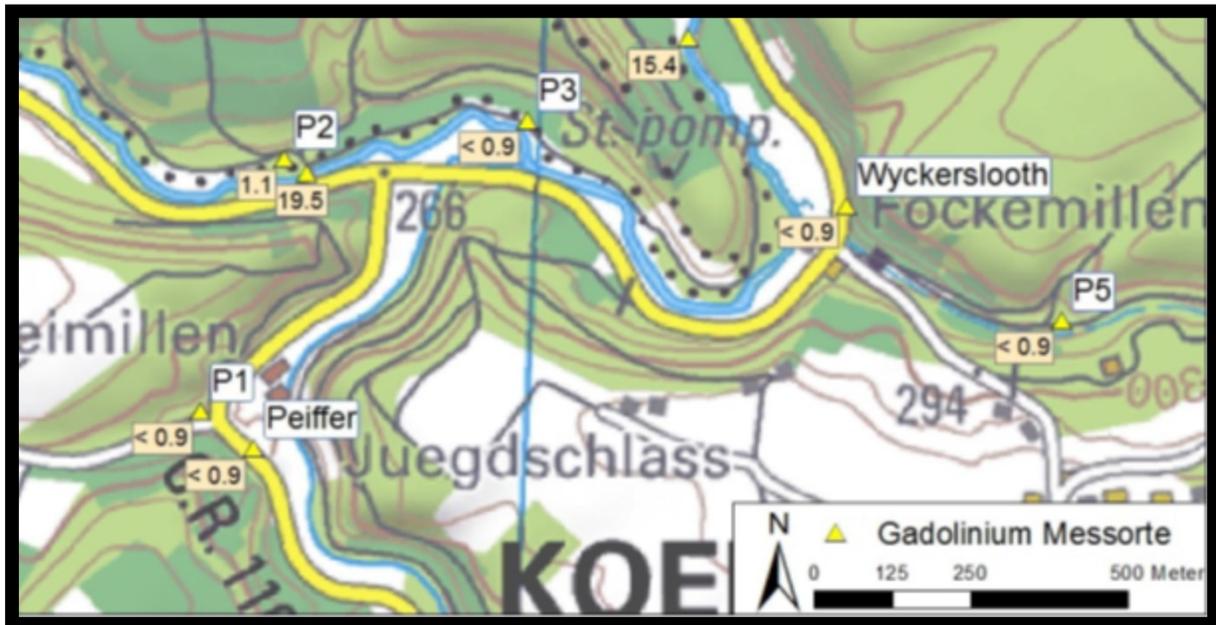


Abb. 36: Karte mit den eingetragenen Messpunkten und den sich ergebenden Konzentrationen in ng/L an Gadolinium (Werte kleiner als 0,9 ng/L liegen unterhalb der Nachweisgrenze), dargestellt auf der topographischen Karte 1:50000 (ACT 2007); unverändert: (THIELEN 2017).

Zur Quantifizierung der Gd-Konzentration wird die Gadoliniumfracht ($Fracht_{Gd}$) in der Eisch berechnet. Die Fracht ist das Produkt aus Abfluss (A) und Konzentration (C_{Gd}). Daraus ergibt sich am jeweiligen Betrachtungspunkt (P2, Giewelerbach, Fockemillen) an der Eisch die Gd-Fracht:

$$Fracht_{Gd} = A * C_{Gd}$$

Aus der Gesamtfracht des Gd am jeweiligen Betrachtungspunkt (Tab. 21) und den Wasserzutritten ergibt sich ein Mischungsdefizit des Eingangssignals der Oberflächengewässer, das durch die Verdünnung mit Grundwasser stammen muss. Die Berechnung ergibt, dass ca. 42,5 L/s an Grundwasser der Eisch zuströmen (GW in Tab. 21), um die gemessenen Gd-Konzentrationen zu erklären. Dies belegt die Grundwassereffluenz im östlichen Flusstal.

Diese Auswertung zeigt zudem, dass sich die Gd-Konzentration und damit auch die anthropogene Gd-Anomalie in der Eisch konservativ verhalten. Es findet auf dem betrachteten Flussabschnitt nur bei Zutritt von Nebengewässern oder Grundwasser Verdünnung statt. Die gemessene Konzentration der Eisch auf Höhe Lauterbour ist nur durch einen Wasserzutritt erklärbar und weicht von einer Berechnung ohne Zutritt deutlich ab (Tab. 21).

Tab. 21: Messung und Berechnung der Gd-Frachten und Konzentrationen in Abhängigkeit vom gemessenen Abfluss (THIELEN 2017) zum Nachweis des konservativen Verhaltens der Gd-Anomalie.

Beprobungspunkte	Gd-Konzentration (C_{Gd})	Abfluss (A)	Gadoliniumfracht ($Fracht_{Gd}$)
	ng/L		ng/s
Brücke	19,5	300	5850
Zulauf Gieweler Bach	1,7	39,4	67
Bach Fockermillen	0	1,3	0
GW	0	42,5	0
Konzentration ohne GW (ber.)	17,4	340,7	5917
Konzentration mit GW (ber.)	15,4	383,2	5917
Höhe Lauterbour (gemessen)	15,4	383	

Eine Konzentrationsänderung aufgrund von Wasserverlusten der Eisch durch Evaporation wird wegen der gemäßigten Temperaturen während der Versuche und der kurzen Fließstrecke als unbedeutend angesehen.

5.3.3 Gd-Analyseergebnisse Untersuchungsgebiet Brombachsee

Wie Abb. 37 zeigt, bildet die Auswahl der Probenahmestellen (Altmühlüberleiter, Seen und GWM) den gedachten Eintragspfad des Gd in den Grundwasserleiter am Nordrand des Großen Brombachsees ab (türkise und blaue Pfeile). Die generelle Annahme ist, dass dort Seewasser des Großen Brombachsees in den Grundwasserleiter des Mittleren Burgsandsteins infiltriert. Die Infiltration in das anstehende Grundwasser seit Einstau des Sees ist im Süden bereits bekannt, am Nordrand allerdings bisher nur in Modellen berechnet (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Insgesamt zeigen die Gd-Konzentrationen beider Stichtagsmessungen aus den Jahren 2018 und 2020, dass die Gd-Konzentrationen im Jahr

Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

2020 unter denen aus 2018 liegen (Abb. 37). Zwei Ausnahmen bilden die GWM rund um Enderndorf in der Mitte des Nordufers. Zwei weitere Proben sind mit roten Kreisen markiert (Abb. 37), die anzeigen, dass die gemessenen Gd-Konzentrationen deutliche Ausreißer darstellen. Diese werden in der Auswertung nicht betrachtet und es wird davon ausgegangen, dass Matrixeffekte in der Analytik dazu führten, dass die Messungen zu hoch ausfielen. Zudem wurde eine GWM im Jahr 2018 und im Jahr 2020 in der gleichen Größenordnung gemessen, sodass es nicht nur eine einzelne fehlerhafte Messung ist und möglicherweise eine Besonderheit an mindestens einer der beiden GWM besteht, die hier nicht aufgelöst werden konnte.

Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

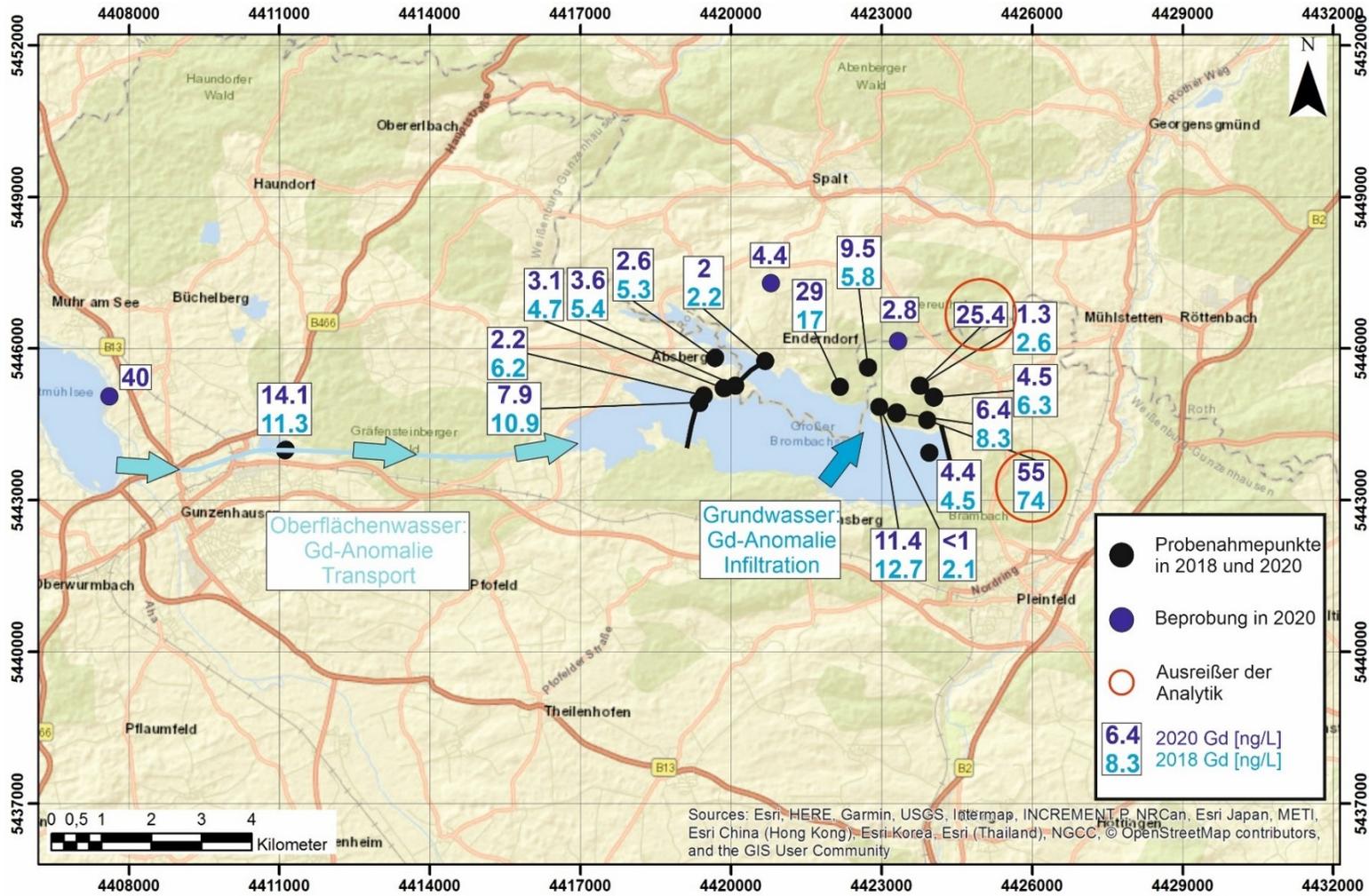


Abb. 37: Gemessene Gd-Konzentrationen der Wasserproben aus dem Jahr 2018 und dem Jahr 2020; Ausreißer sind rot markiert und werden in der Auswertung nicht berücksichtigt.

Eine GWM direkt am Seeufer weist zudem Gd-Konzentrationen im Bereich des natürlichen Hintergrunds auf. Hier ist davon auszugehen, dass die GWM nicht mit dem Grundwasserleiter im Burgsandstein im Austausch steht, sondern eher Zwischenabfluss und Niederschlagswasser enthält. Dies hat der Wasserstand in der GWM bei der Beprobung bereits vermuten lassen.

Die beiden Messkampagnen zeigen, dass der Igelsbachsee und dessen direkte Umgebung den natürlichen Hintergrund widerspiegeln (Abb. 37). Weil es nach Auskunft des Wasserwirtschaftsamts Ansbach nur einen Gd-Eintrag über die Wasserüberleitung aus der Altmühl geben kann und keine Siedlungswassereinleitungen in das Seesystem bestehen, war dies auch zu erwarten.

Im Gegensatz dazu steht der Kleine Brombachsee, der als Vorsperre des Großen Brombachsees am Beginn der Wassereinleitung über den Altmühlüberleiter steht und nur über diesen eine Wasserzuleitung erfährt. Demnach variieren die Gd-Konzentrationen in diesem See und im Altmühlüberleiter in einem vergleichbaren Messwertbereich. Dieses Eingangssignal der Gd-Konzentration für den Großen Brombachsee entspricht weitgehend den gemessenen Gd-Konzentrationen am Nordrand des Großen Brombachsees (Abb. 37). Dieser weist selbst jedoch eine Gd-Konzentration auf, die nur 1,5 ng/L oberhalb der natürlichen Hintergrundkonzentration liegt, obwohl das Altmühlwasser zwischen 8 und 40 ng/L als Inputkonzentration liefert. Die Abnahme der Gd-Konzentration im Großen Brombachsee entspricht nicht der Annahme, dass sich Gd in der Wassersäule konservativ verhält. Im Jahr 2020 wurde der Große Brombachsee in drei Tiefenstufen an der tiefsten Stelle des Sees beprobt (HANAUER & LENZ 2006) und wies keine Tiefendifferenzierung auf (4.4 ng/L bei 7 m, 4 ng/L bei 12 m und 4.2 ng/L bei 21 m Tiefe).

Prozesse, die zu einer chemischen Veränderung der MRT-Kontrastmittel oder Sedimentation mit Kolloiden des Gd im Großen Brombachsee führen, waren nicht Bestandteil der Untersuchung. Die Ergebnisse aus der Bewertung der Probenfiltration mit unterschiedlichen Aufsatzfiltermaschenweiten (0,45 μm und 0,02 μm) weisen darauf hin (Kapitel 3.4.1.1), dass die gemessene Gd-Konzentration einen Anteil an kolloidal oder an kleinste Partikel gebundenem Gd miteinschließt. Erfolge bei der Gd-Elimination im Abwasserstrom von Umkehrosmosenanlagen unterstützen diese Annahme (LAWRENCE et al. 2010; EBRAHIMI & BARBIERI

2019). Bisher sind jedenfalls keine Beispiele einer derart starken Abnahme der Gd-Konzentration in Seen bzw. abflussarmen Systemen bekannt, sondern eher das Gegenteil (HATJE et al. 2016; AMORIM et al. 2019). Grundsätzlich wird eher von einer Konzentrationszunahme mit der Zeit ausgegangen, die auf der Stabilität der Kontrastmittel und der mit der Zeit zunehmenden Einleitung der MRT-Kontrastmittel über Siedlungsabwasser beruht (BAU et al. 2006; CYRIS 2013; LINDNER 2017; KIM et al. 2020). Einer steigenden Gd-Konzentration in Buchten (HATJE et al. 2016) oder auch im Uferfiltrat (MASSMANN et al. 2007) stehen einzelne Bericht von stagnierenden Konzentrationen in Seen gegenüber (AMORIM et al. 2019). Auch wenn Adsorptions- und Sedimentationsprozesse als Erklärungsvarianten naheliegen (MERSCHERL et al. 2015), gibt es dazu bisher keine umfassenden Untersuchungen.

Die Analysen des LfU Bayern und des FZJ an den Oberflächengewässern, deren Wasser letztlich in den Großen Brombachsee gelangt, zeigen, dass die beiden Labore ähnliche Messergebnisse liefern und diese die Annahme zum Eintragspfad stützen. Es weisen die Altmühl in der weiteren Umgebung des fränkischen Seenlands (31.07.2017 bei Markt Berolsheim: 31,8 ng/L Gd) und der Altmühlsee die höchsten Konzentrationen auf, die sich dann in Richtung des Seensystems verringern (Tab. 22).

Tab. 22: Gd-Konzentrationen der beprobten Oberflächengewässer im Umfeld des Großen Brombachsees, die vom LfU Bayern in 2017 (HANAUER et al. 2017) sowie in den Jahren 2018 und 2020 vom LFH beprobt wurden.

ng/L	LfU	FZJ	
	2017	2018	2020
Großer Brombachsee	3,4	4,48	4,4
Kleiner Brombachsee	10,1	10,9	7,9
Igelsbachsee	1	2,2	2
Altmühlüberleiter	-	11,3	14,9
Altmühlsee	4,5	-	40
Altmühl bei Markt Berolsheim	31,8	-	-
BH 257/88	4,6	-	4,4
BH 258/88	-	-	2,8

Die Informationen zu den Gd-Konzentrationen der drei Seen und den GWM werden unter der Annahme, dass die Seen und das Grundwasser im kmBm hydraulisch verbunden sind, als kontinuierliche Verteilung der Gd-Konzentrationen im Grundwasserleiter dargestellt.

Dazu wird zwischen dem Kleinen Brombachsee und dem Igelsbachsee sowie am Nordufer des Großen Brombachsees eine einfache Triangulation verwendet.

Die Messwerte der Probenahmekampagne des Jahres 2018 zeigen, dass das anthropogene Eintragungssignal über den kleinen Brombachsee 10,9 ng/L betrug. Im Vergleich dazu stellt der Igelsbachsee die Hintergrundkonzentration des Grundwassers in Bezug auf Gd dar (Abb. 38). Die Halbinsel zwischen den beiden Seen zeigt bereits einen Einfluss des anthropogen überprägten Wassers aus dem Kleinen Brombachsee mit Ausprägung einer eigenen Infiltrationsfront im Grundwasser der Halbinsel. Eine Gd-Konzentration von 6,2 ng/L im Umströmungsbereich des Staudamms unterstreicht, dass Wasser über die Untergrundpassage sich am Sperrbauwerk vorbeidrückt und damit auch das Gd-Signal ins Grundwasser überträgt. An der Ostseite der Halbinsel findet ebenfalls eine Seewasserinfiltration statt, die dort allerdings auf die Versickerung des Großen Brombachsees zurückzuführen ist und auch nur ca. 1 ng/L oberhalb dessen Gd-Konzentration liegt. Eine Erklärungsmöglichkeit wäre, dass der Seewasserspiegel auch hier höher liegt als der Grundwasserstand und über Klüfte ein Eindringen des Sickerwassers weit in den Aquifer der Halbinsel möglich sein könnte. Die Infiltration kann zudem durch einen bei Einleitung erhöhten Wasserspiegel erklärt werden, wenn der Seewasserspiegel schneller steigt, als der Grundwasserstand folgen kann (Abb. 38).

Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

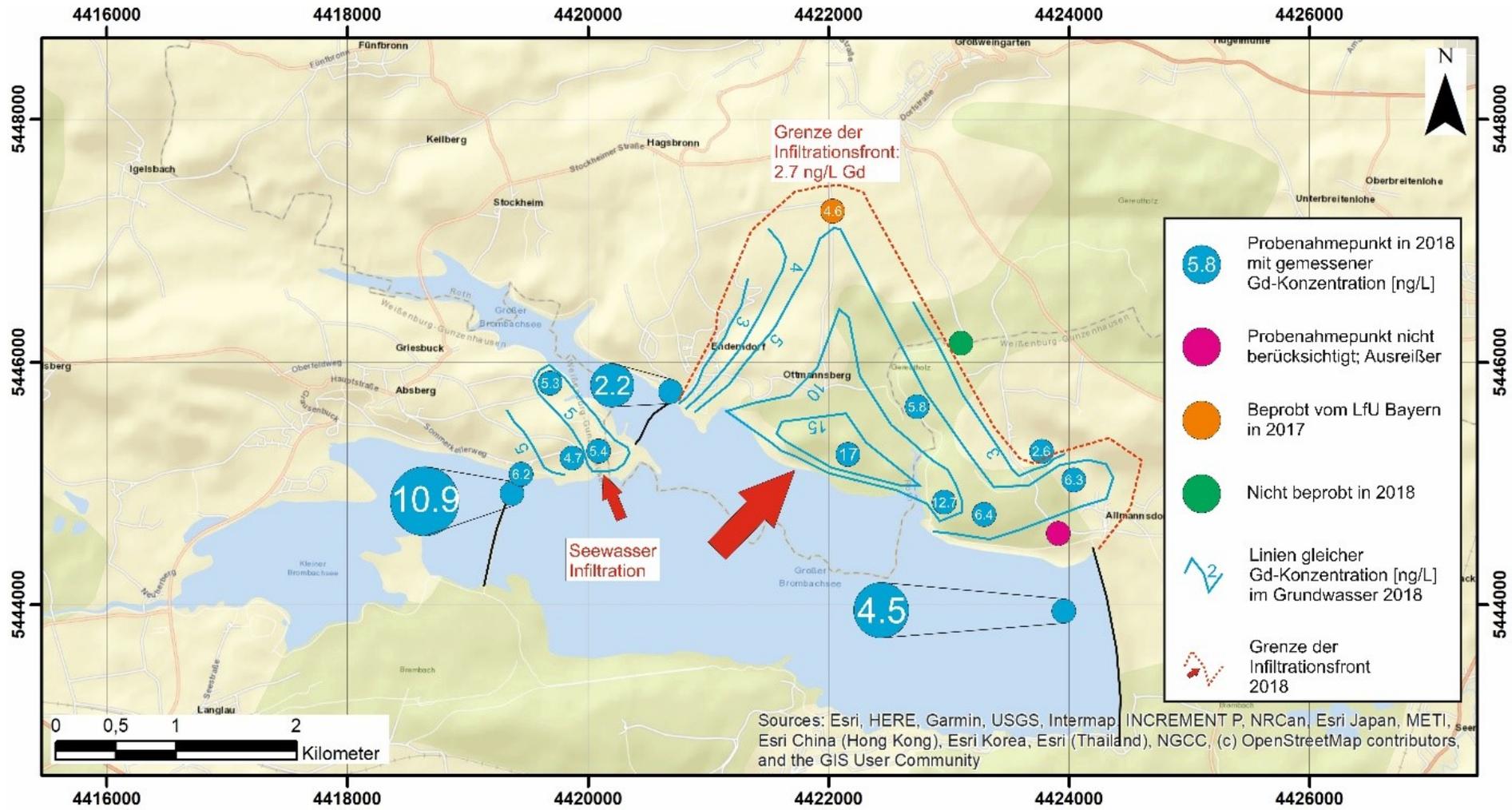


Abb. 38: Verteilung der Gd-Konzentration in Oberflächenwasser und Grundwasser im Jahr 2018.

Am Nordufer des Großen Brombachsees sickert Seewasser in den Aquifer ein. Ein Beleg dafür ist die anthropogen erhöhte Gd-Konzentration im Grundwasserleiter (kmBm). Die Darstellung der Gd-Konzentrationsverteilungen stützt diese Annahme (Abb. 38). Die gestrichelte rote Linie zeigt, wie weit die Seewasserinfiltrationsfront im Jahr 2018 bereits in die Formation vorgedrungen ist. Als äußere Grenze ist die natürliche Hintergrundkonzentration von 2,7 ng/L (siehe oben) festgelegt. Nördlich der GWM BH 257/88 kann aufgrund der Datenlage nur angenommen werden, dass sich die Front nicht viel weiter in die Formation vorgearbeitet hat. Bereits früher wurde die Grundwassergeschwindigkeit im kmBM auf Basis von Feldversuchsdaten modelliert (HANAUER & LENZ 2006). Nach dieser Geschwindigkeit könnte die Infiltrationsfront auch noch nicht so weit in den Aquifer vorgedrungen sein. Das bestätigt die Tatsache, dass die GWM BH 258/88 kein anthropogenes Gd-Signal aufweist.

Das Zentrum der Seewasserinfiltration befindet sich in der Mitte des Nordufers im Bereich der GWM 276/88, die eine besonders hohe Gd-Konzentration von 17 ng/L aufweist und damit deutlich oberhalb des in der Messkampagne festgestellten Eintragungssignals liegt. Die Form der Infiltrationsfront geht wahrscheinlich auf unterschiedliche Durchlässigkeiten in der Formation zurück, die die Grundwassergleichen bereits anzeigen. Da das Gd-Signal mit dem Sickerwasser transportiert wird, erklärt sich die weitere Ausbreitung im westlichen Teil des Nordufers am Großen Brombachsee. Das anthropogene Gd-Signal hat sich im Jahr 2018 bereits ca. 1 km in den Grundwasserleiter vorgearbeitet. Des Weiteren ist auch am Sperrbauwerk des Großen Brombachsees eine Randumläufigkeit zu erkennen, die die erhöhten Gd-Konzentrationen in diesem Bereich anzeigt (Abb. 38).

Wie im Jahr 2018 so ist auch im Jahr 2020 der Eintragungspfad von Gd durch die gemessenen Gd-Konzentrationen entlang des Eintragungswegs des Altmühlwassers sichtbar. Mit 7,9 ng/L im Kleinen Brombachsee ist die Eingangskonzentration etwas geringer, passt aber zum übergeordneten Lagebild. Mit Ausnahme der gemessenen Gd-Konzentrationen der GWM BH276/88 und BH 127/85 liegen die Gd-Konzentrationen unterhalb der im Jahr 2018 gemessenen. Trotzdem ergeben sich aus der Gd-Konzentrationsverteilung dieselben Muster wie zwei Jahre zuvor (Abb. 39).

So zeigt die Halbinsel zwischen Kleinem Brombachsee und Igelsbachsee im Westen, dass es zwar keine Umläufigkeiten im Grundwasser um das Sperrbauwerk des Kleinen Brombach-

sees herum bestehen und die Infiltrationsfront generell deutlich kleiner ausfällt, sie ist aber mit Gd-Konzentrationen von 0,4 – 0,9 ng/L oberhalb des natürlichen Hintergrunds in den GWM noch zu erkennen. Beide Effekte lassen sich mit dem Zeitpunkt der Probenahme der beiden Messkampagnen erklären. Im Jahr 2018 fand die Beprobung im April statt und 2020 im Juni. Da die Überleitung des Altmühlwasser in das Seesystem an Hochwassersituationen in der Altmühl gebunden ist, konnten sich die hydraulischen Gradienten zwischen den Seen im Jahr 2020 bereits ausgleichen. Im Regelfall ab März, spätestens ab April (in 2018) findet keine Wasserüberleitung größerer Volumina mehr statt (GEWÄSSERKUNDLICHER DIENST BAYERN 2021). Hinzu kommt, dass sich die Gd-Konzentration in den Seewasserkörpern bei längerer Standzeit ohne Zuleitung verringert. Beide Effekte zusammen führen zu den geringeren Gd-Konzentrationen insgesamt in den ufernahen Bereichen und dem Fehlen der Randumläufigkeit am Damm des Kleinen Brombachsees.

Des Weiteren waren die Gd-Konzentrationen im Jahr 2020 nördlich des Großen Brombachsees in der Formation ebenfalls geringer. Allerdings wies die GWM BH 276/88 mit 29 ng/L eine noch höhere Gd-Konzentration auf als 2018. Dadurch sind die Konzentrationsunterschiede zu den Nachbarmessstellen größer und erscheinen auf der Gd-Verteilung der Karte (Abb. 39) steiler. An der Gesamtausbreitung der Seewasserinfiltrationsfront, die der als konservativ angenommenen Tracer Gd anzeigt, hat sich wenig verändert. Erneut erstreckt sich der dreieckige Infiltrationsbereich bis zur GWM BH 257/88, während die BH 258/88 eine Gd-Konzentration im Bereich der natürlich Hintergrundkonzentration von Gd zeigt. Demnach bleibt die maximale Ausbreitung des Seewassers im Grundwasser bei ca. 1 km seit erstem Erreichen des Stauziels 1998. Die Umläufigkeit am Staudamm des Großen Brombachsees ist ebenfalls noch vorhanden, wenn auch deutlich weniger ausgeprägt. Weil Gd als konservativer (Umwelt-)Tracer anzusehen ist, liegt mit dieser Auswertung ein chemischer Beweis für die Seewasserinfiltrationsfront nördlich des Großen Brombachsees vor.

Die Gd-Konzentrationsverteilung in und um die See-Kaskade stützte die Ergebnisse von Bohrungen, Probenahmen, Pumpversuchen und Modellierungen im Untersuchungsgebiet (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Im Vergleich dazu liefert das Ergebnis der Gd-Analysen eine kosteneffiziente und schnelle Einschätzung zur Oberflächenwasser-Grundwasser-Interaktion am Großen Brombachsee. Werden die bestehenden Gutachten und das regionale Grundwassermodell sowie die hier präsentierten Ergebnisse gemeinsam betrachtet, ergeben sich potenziell neue Grundwasserressourcen im nördlich anschließenden Gereutgraben. Zudem zeigt sich hier zum ersten Mal, dass die umweltstabilen MRT-Kontrastmittel nicht nur lange Distanzen in Oberflächengewässern, sondern auch eine Untergrundpassage von 20 Jahren überstehen (VERPLANCK et al. 2005; BAU et al. 2006; MERSCHER et al. 2015; KIM et al. 2020).

Darüber hinaus konnte Gd bereits zum Monitoring von Uferfiltrationen sowie der zeitlich eng aufgelösten Interaktion zwischen Sickerwasser und Grundwasser in Lockergesteinsaquiferen und Karst mit hohen Fließgeschwindigkeiten genutzt werden (MASSMANN et al. 2009; BICHLER et al. 2016; BRÜNJES et al. 2016; BOESTER & RÜDE 2020; BRÜNJES & HOFMANN 2020). Hier wird zum ersten Mal dargelegt, dass Gd in einem geringdurchlässigen, geklüfteten Sandsteingrundwasserleiter mit geringen Grundwasserfließgeschwindigkeiten ebenfalls

erfolgreich als Umweltracer anwendbar ist. Die bisherigen Untersuchungen, die sich auf längere Zeiträume bzw. Entfernungen in Oberflächengewässern beziehen (NOACK et al. 2014; HATJE et al. 2016; AMORIM et al. 2019), betrachten potenzielle Einflüsse auf Grundwasser nicht. Mit Gd als Umweltracer ist die Kartierung anthropogener Siedlungswassereinflüsse auf das lokale Grundwasser über einen Zeitraum von 20 Jahren hinweg qualitativ möglich.

Der Profilschnitt vom Nordufer des Großen Brombachsees ca. 500 m westlich des Staudamms durch den Stirner Sattel nach Nordosten bis zum Gereutgraben auf der anderen Seite des Höhenzugs visualisiert den lokalen geologischen Aufbau (Abb. 8). Die Schichtformationen des Keupers bilden sowohl die Hochlagen als auch den tieferen Untergrund der Täler. Die wesentlichen Einheiten mit den zugehörigen geologischen Kurzbezeichnungen gehören zum Keuper (Abb. 40). Der Grundwasserleiter, um den es am Großen Brombachsee geht, ist der kmBm mit Anbindung an den See über die wasserbedeckte ehemalige Talsohle. Aufgrund der Überdeckung zeigt sich, dass das Niederschlagssickerwasser diesen Grundwasserleiter nicht bzw. erst nach langer Sickerzeit erreichen (Abb. 40). Die geringdurchlässigen Tonschichten (Basisletten), die die einzelnen Einheiten voneinander trennen (HANAUER & LENZ 2006), sorgen dafür, dass die Seewasserinfiltrationsfront im Wesentlichen durch Grundwasser im Aquifer und durch Infiltration verdünnt wird (HANAUER et al. 2017). In den vorliegenden Gutachten wiesen Tritiummessungen diesen Zusammenhang nach (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017). Das infiltrierte Wasser mischt sich im Mittleren Burgsandstein mit Grundwasser und der Neubildung bzw. dem Sickerwasser (HANAUER & LENZ 2006). Der Grundwasserstand gibt die Situation während der Probenahme im Jahr 2020 wieder und wird durch ältere Daten außerhalb des Untersuchungsbereichs ergänzt (Abb. 40). Bereits bei Messung des Grundwasserstands zeigt sich, dass das Seeniveau des Großen Brombachsees über dem Grundwasserstand vor dem Einstau liegt und sich seit Erreichen des Stauziels 1998 eine Art Infiltrationswelle durch den kmBm zu ziehen scheint. Das Seewasser infiltriert aufgrund des Potenzialunterschieds in den Grundwasserleiter.

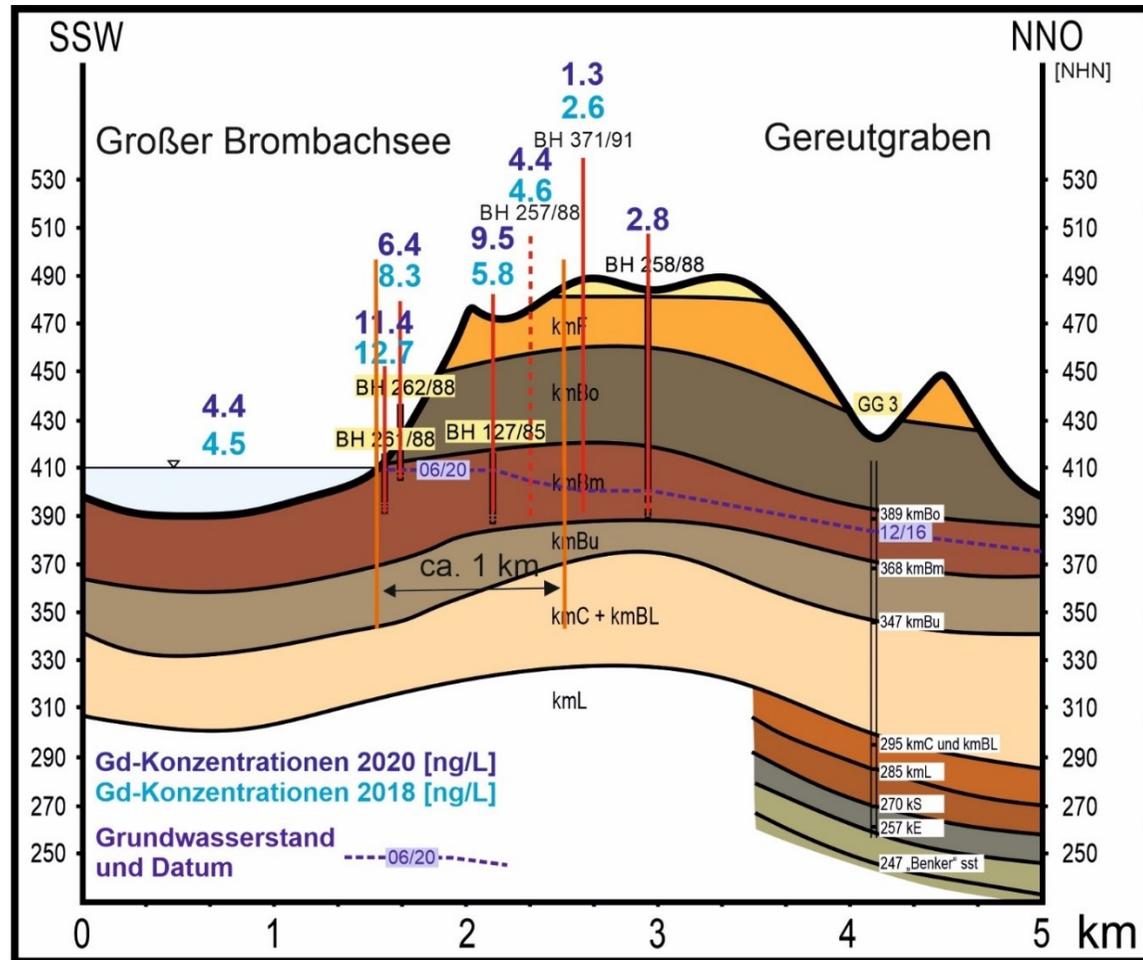


Abb. 40: Profilschnitt durch den Stirner Sattel von Südwest nach Nordost. Das Profil ist zur besseren Darstellung der geologischen Situation überhöht. Diese Situation beinhaltet die Gd-Konzentrationen, die an den entsprechenden Messstellen 2018 und 2020 gemessen wurden. Die GWM sind auf das Profil projiziert worden. Die Darstellung wurde auf Basis vorhandener Bohrdaten (HANAUER et al. 2017) für den Bereich des Profilschnitts neu erstellt (Legende siehe Abb. 8).

Diese Interpretation des Grundwasserstands im Juni 2020 unterstützt die beiden Stichtagsmessungen. Es gibt eine Korrelation zwischen der Entfernung zum Seeufer und der Gd-Konzentration, wie im Schnitt dargestellt (Abb. 40). Allerdings weisen die ufernahen GWM höhere Gd-Konzentrationen als das Eingangssignal auf und an der GWM BH 127/85 wurde 2020 ebenfalls eine höhere Gd-Konzentration gemessen als 2018. Eine Erklärung für diese Datenlage ist, dass die jeweiligen Messungen spezifische Infiltrationskonzentrationen darstellen, die als zeitliches Signal durch den Grundwasserleiter transportiert werden, wenn sich also im Hochwasserfall an der Altmühl die Situation ergibt, dass große Mengen Wasser übergeleitet werden und den Großen Brombachsee erreichen. Dadurch könnten kurzfristig deutlich höhere Gd-Konzentration infiltrieren, weil das Altmühlwasser aus der Überleitung eine wesentlich höhere Gd-Konzentration ausweist (eine Größenordnung). Diese Signale werden dann als Langzeit-Durchgangskurve beprobt. Um diese Zeitlichkeit analytisch zu erfassen, wäre weitere Forschung mit zeitlich aufgelöster Probenahme notwendig.

Zweifelsfrei ist feststellbar, dass die Infiltrationsfront des Seewassers auch im Profil ungefähr einen Kilometer seit 1998 zurückgelegt hat. Kurz vor der GWM BH 371/91 erreicht die Gd-Konzentration im GW den Wert der natürlichen Gd-Hintergrundkonzentration. Die Änderung der Gd-Konzentration als Funktion der Entfernung zum See ist allerdings nicht konstant. So verringert sich die Gd-Konzentration zunächst mit einer Rate von 0,044 ng/m um dann nur noch mit 0,006 ng/m abzunehmen. Diese Kontinuität kann nur für 2018 angegeben werden, da zur Beschreibung der Situation im Jahr 2020 eher die Hypothese des zeitlich variierenden anthropogenen Gd-Signals geeignet ist. In Bezug auf die Ermittlung der Grundwassergeschwindigkeit passen die ermittelten Abstände des weitesten Punkts der Gd-Anomalie im Aquifer zum Großen Brombachsee von 2018 und 2020 gut zusammen. Die betrachtete Zeitspanne beträgt 20 bzw. 22 Jahre und bei 1 km Entfernung zum See entspricht das einer Abstandsgeschwindigkeit im Grundwasser von ca. 50 m/a. Dieser Wert stimmt mit den Ergebnissen aus dem lokalen Grundwassermodell überein, dass diese Abstandsgeschwindigkeit im Grundwasser bestimmt hat (HANAUER & LENZ 2006).

Der natürliche Gd-Hintergrundwert liegt bei 2,7 ng/L (Tab. 15). Daraus ergibt sich, dass die angenommene Infiltrationsfront des Seewassers im kmBm seit 1998 eine Entfernung von 1 km zurückgelegt hat. Das ist im Profilschnitt (Abb. 40) ein Punkt zwischen den Messstellen

BH 257/88 und BH 371/91. Daraus lässt sich als Quotient aus Strecke und Zeit die Abstandsgeschwindigkeit im Grundwasser aus dem Profil mit Hilfe des Gd-Signals ablesen (Abb. 40) oder im Grundwassermodell berechnen.

Die Abstandsgeschwindigkeit im Grundwasserleiter (v_a) von 50 m/a ergibt sich aus einer Fließzeit (t) von 20 Jahren und der Entfernung (s) von 1 km der Seewasserinfiltrationsfront zum Ufer des Großen Brombachsees ($v_a=s/t$). Das ist eine Maximalgeschwindigkeit im Mittleren Burgsandstein, weil es die weiteste Infiltration beschreibt. Diese ist aber nicht gleichmäßig entlang des Nordufers verteilt (Abb. 38 und Abb. 39). Dieser Wert entspricht den Berechnungen der vorliegenden Gutachten, die anhand von Bohrungen und Pumpversuche die hydrogeologischen Eigenschaften des Grundwasserleiters im Mittleren Burgsandstein ermittelten. Zusätzlich ermöglicht die überschlägige Berechnung der Abstandsgeschwindigkeiten eine Prognose zum weiteren Voranschreiten der Infiltrationsfront (Tab. 23).

Tab. 23: Abstandsgeschwindigkeiten aus der Infiltrationsfrontauswertung und dem Grundwassermodell des Großen Brombachsees (HANAUER & LENZ 2006; HANAUER et al. 2017) und prognostizierte Fließzeiten des Grundwassers vom Großen Brombachsee bis zur Messstelle BH 371/91 und dem Gereutgraben auf Basis der angegebenen Abstandsgeschwindigkeiten. Alle anderen Angaben wurden einem Gutachten entnommen und wurden dort als Ausgangsdaten für das Grundwassermodell bestimmt (HANAUER & LENZ 2006).

Parameter	Gd-Signal	GW-Modell
Abstandsgeschwindigkeit		
v_a [m/a]	50	42
Durchlässigkeitsbeiwert		
k_f [m/s]; (HANAUER & LENZ 2006)	-	10^{-5}
Porosität		
(HANAUER & LENZ 2006)	-	0,05
Gradient		
i [-]; (GW-GI 2018)	-	0,007
Abstand bis ... [a]		
BH 371/91: 1800 m	36	43
Gereutgraben: 2700 m	54	64

Die Übereinstimmung der Berechnung mittels Aquifereigenschaften und Grundwasserständen sowie den Gd-Konzentrationen der Wasserproben bestätigen frühere Annahmen. Die

Fließzeit (t) der Infiltrationsfront bis zu einer bestimmten GWM ist abhängig von der Entfernung der GWM zum Brombachsee und ist der Quotient aus dieser Entfernung und der Abstandsgeschwindigkeit ($t=s/v_a$) (Tab. 23). Es ist davon auszugehen, dass Wasser des Großen Brombachsees den Gereutgraben erreichen wird, wenn auch erst gegen Mitte des 21. Jahrhunderts. Eine mögliche Überwachungsmessstelle für den Fortschritt der Infiltrationsfront könnte die BH 258/88 sein. Dort sollte mittelfristig eine Gd-Konzentration oberhalb des natürlichen Hintergrundwertes messbar sein. Dies würde zusätzlich bestätigen, dass sich Gd als konservativer Umweltracer wie erwartet im Grundwasser ausbreitet.

5.3.3.1 Gd-Inventar des Seesystems

Für das Untersuchungsgebiet kann anhand der gemessenen Gd-Konzentrationen und der Seevolumina sowie des Überleitungsvolumens aus der Altmühl die Gd-Masse in den Wasserkörpern berechnet werden. Als Gd-Hintergrund werden 2,7 ng/L Gd angenommen, die von den Gesamtkonzentrationen abzuziehen sind. Die in Tab. 24 dargestellten Daten beziehen sich für den Altmühlüberleiter auf den 7.2.2020 als Tag mit mittlerem Überleitungsvolumen. Die Messung der Gd-Konzentration fand im April 2018 statt. Außerdem wird angenommen, dass pro MRT-Untersuchung 1,2 g Gd (M_{Gd-MRT}) verabreicht werden (1.1.2).

Tab. 24: Datengrundlage zur Berechnung des Gd-Inventars der Seen im fränkischen Seenland: Seesystem Brombachsee.

	Volumen (V)	Gd-Konzentration-ges. (C_{Gd})	Gd-Masse _{anthrop.} (M)	MRT-Untersuchungen (n)
			$M = ((V * 1000) * C_{Gd}) / 10^9$	$n = M / M_{Gd-MRT}$
	[$10^6 * m^3$]	[ng/L]	[g]	[Anzahl]
Igelsbachsee	4,4	2,2	0	0
Kleiner Brombachsee	13	10,9	108	90
Großen Brombachsee	140	4,48	263	220
Altmühlüberleitung	0,98	11,3	8,5	7

Diese Auswertung zeigt, dass im Kleinen Brombachsee 13 Tagesinventare einer mittleren Überleitung zwischengespeichert sind. Im Großen Brombachsee wären das bereits 31. Ob

diese Zeiträume mit den Wasseraustauschraten korrelieren, kann aufgrund fehlender Daten nicht geklärt werden. Rein aus den vorliegenden Daten ergäbe sich ein Zwischenspeicherzeitraum von zwei Wochen für den Kleinen Brombachsee und einem Monat für den Großen Brombachsee. Eine Hochrechnung aus den Gd-Inventaren der Wasserkörper ergibt, dass bei ca. 32 MRT-Untersuchungen pro 1.000 Einwohner und Jahr (BARMER GEK 2011) die gemessenen Masseninventare an Gd ca. 10.000 Einwohnerwerten entsprechen.

5.4 Organische anthropogene Spurenstoffe

Zum Vergleich mit der anthropogenen Gd-Anomalie wurden an der Mittelstreu 20 und am Brombachsee 16 Wasserproben genommen, die auf Acesulfam-K, Diclofenac, Carbamazepin, Koffein und Galaxolid analysiert wurden. An der Mittelstreu dokumentieren die Wasserproben zur Spurenstoffanalytik vor und nach Einleitungen von Kläranlagen sowie an der Schwinde und im Rohmischwasser der Quellen, ob die anthropogenen, organischen Spurenstoffe sich im hydrologisch-hydrogeologischen System ähnlich wie Gd verhalten. Dabei soll gezeigt werden, ob eine Korrelation mit Gd besteht, weil die Fließzeiten zwischen Schwinde und Quellen sowie in der Streu recht kurz sind und sowohl Gd als auch die gemessenen Spurenstoffe über Siedlungsabwasser eingeleitet werden. Am Brombachsee wurden die 16 Stichtagsproben (2018) um die Probenahme zur Analyse dieser fünf organischen Spurenstoffe erweitert. Im Untersuchungsgebiet Brombachsee sind die Fließzeiten deutlich länger, der Eintragspfad bleibt aber gleich (Siedlungsabwassereinfluss über den Altmühlüberleiter) und es sollte geprüft werden, ob es einen Zusammenhang im Umweltverhalten zwischen dem Gd-Signal und den anthropogenen, organischen Spurenstoffen gibt.

5.4.1 Organische, anthropogene Spurenstoffe an der Mittelstreu

Neben den REE-Analysen wurden als Vergleich fünf organische, anthropogene Schadstoffe/Spurenstoffe analysiert. Dazu gab es eine zusätzliche Wasserprobenahme an bestimmten Messpunkten. Es handelt sich bei den organischen Spurenstoffen um Acesulfam (SCHEURER et al. 2011), Koffein (PRIEGNITZ 2007), Carbamazepin (SCHEURER 2012; CARY et al. 2013), Diclofenac (TIXIER et al. 2003) und Galaxolid (SCHWARZBAUER & RICKING 2010; GUVEN et al. 2015). Diese Stoffe stehen jeweils für eine bestimmte Gruppe an Spurenstoffen, die mit dem Siedlungsabwasser in die Umwelt gelangen und so den gleichen Eintragspfad wie Gd auf-

weisen. Folglich sollten sich die Stoffe bei vergleichbarer Umweltstabilität auch ähnlich in der Umwelt verhalten.

Koffein, Carbamazepin und Galaxolid konnten am Untersuchungsstandort Mittelstreu nicht nachgewiesen werden und lagen für alle 20 Analysen unterhalb der Nachweisgrenze. Diclofenac trat nur in sehr geringen Konzentrationen in den Oberflächenwasserproben auf. Im Gegensatz dazu zeigen alle 20 Messpunkte aus dem Sommer 2018 signifikante Acesulfamkonzentrationen. Es wurden sieben Wasserproben an der Schwinde, acht am gemeinsamen Messpunkt der Quellen und fünf entlang der Streu genommen. Obwohl die genommenen Proben nur stichpunktartig vorliegen und nur 20 Beprobungen durchgeführt wurden, zeigen 15 Analysen an Schwinde und Quellen, dass die Acesulfam- und Gd-Konzentrationen sich ähnlich verhalten. Im Oberflächenwasser weisen beide Stoffe ähnliche Konzentrationsveränderungen auf, auch wenn Acesulfam deutlich höher konzentriert vorliegt ($\mu\text{g/L}$). Im Grundwasser entspricht die Entwicklung der Acesulfamkonzentrationen dem Gd-Trend und stützt damit die Hypothese, dass beide Stoffe über Siedlungsabwässer in die Umwelt und die Mittelstreuer Quellen eingetragen werden.

Die 15 Acesulfam-Einzelproben legen nahe, dass der Spurenstoff ebenso wie Gd am Standort als Umwelttracer verwendet werden kann. Damit ist es der Einzige der fünf betrachteten organischen Spurenstoffe, die hier als geeignet erscheint. Zudem wurde Acesulfam bereits als Vergleichstracer zu Gd genutzt (BICHLER et al. 2016). Allerdings zeigen die Abbaubarkeit (KAHL et al. 2018) sowie die umfassenderen Eintragspfade aus Nahrungsmitteln, dass Gd als Umwelttracer umweltstabiler zu sein scheint. Das macht den Vergleich bzw. die Korrelation zwischen beiden Signalen schwierig (Abb. 41).

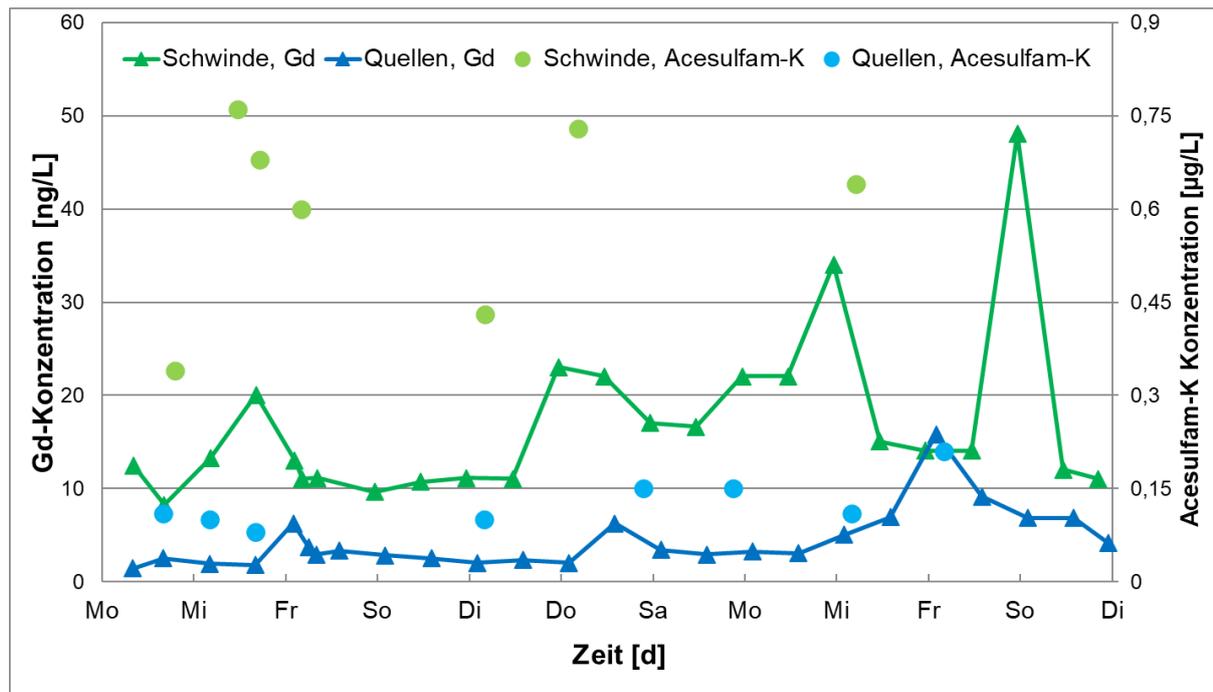


Abb. 41: Vergleich von 15 Messungen der organischen Spurenstoffe mit nachgewiesenen Konzentrationen an Acesulfam-K mit den Gd-Konzentrationen der Schwinde und der Quellen im Mai/Juni 2018.

Dennoch legen insbesondere die ersten fünf Proben in an Schwinde und Quellen nahe, dass ein Zusammenhang zwischen der Acesulfam- und der Gd-Emission besteht (Abb. 41). Die Konzentrationspeaks des Gd ähneln denen des Acesulfams und die Acesulfamkonzentration zeigt ebenfalls einen zyklischen, vielleicht sogar wöchentlichen Konzentrationsverlauf (Abb. 41).

Der Auftrag von Acesulfam gegen Gd in einem Streudiagramm zeigt, dass die Punkte nicht auf einer Geraden liegen (Abb. 42). Allerdings zeigen einzelne Punktcluster einen Zusammenhang der gemessenen Konzentrationen. Das liegt daran, dass beispielsweise die Proben mit geringeren Stoffkonzentrationen an den Quellen gemessen wurden und der Probenahmepunkt fürs Grundwasser immer der gleiche war und zur selben Zeit beprobt wurde (Abb. 42). Proben mit höheren Konzentrationen kommen von der Schwinde. Zeitlich lagen dort die Probenahmen des Samplers und die spezielle Probenahme für die anthropogenen, organischen Spurenstoffe weiter auseinander (Abb. 42). Entsprechend nimmt mit höheren Konzentrationen die Streuung im Diagramm zu (Abb. 41).

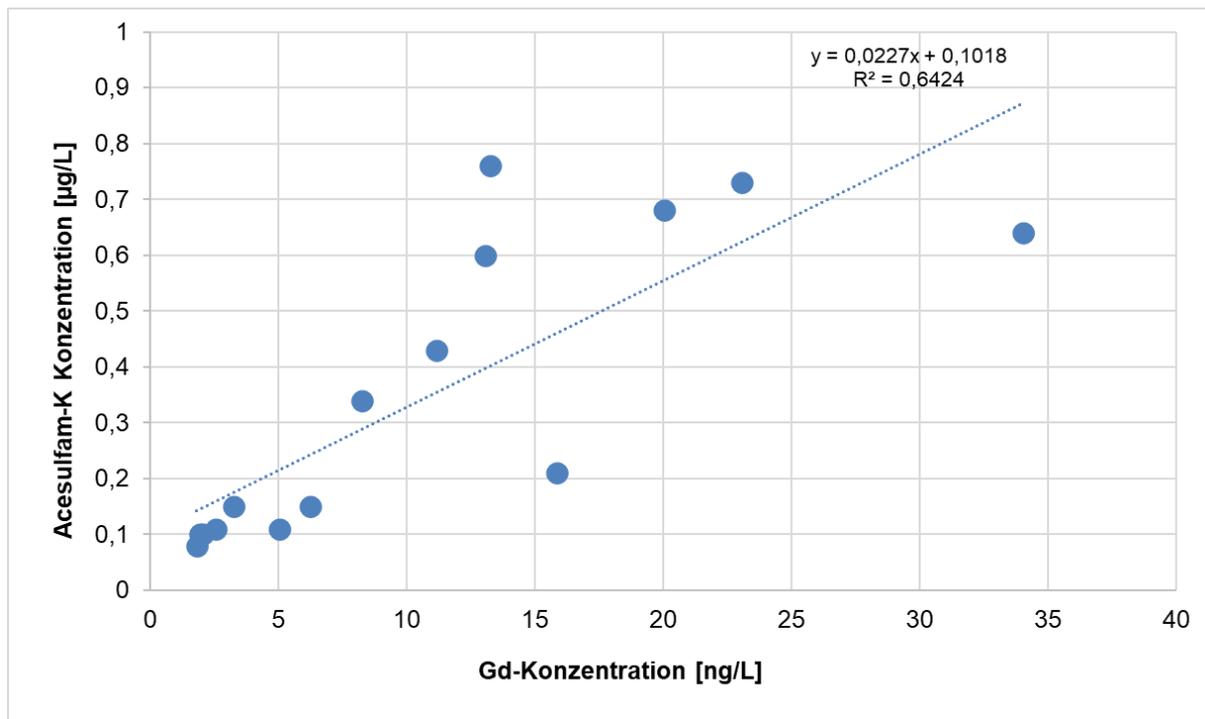


Abb. 42: Auftrag der Acesulfam-K Konzentration gegen die zugehörige Gd-Konzentration der Proben, die an Schwinde und Quellen genommen wurden (n=15).

Unter der Berücksichtigung, dass die gemessenen Konzentrationen sich um mehr als eine Größenordnung unterscheiden, das Acesulfam-Signal ein anderes Umweltverhalten (Abbau) (KAHL et al. 2018) zeigt als Gd und teilweise nicht zeitgleich beprobt werden konnte, ist eine teilweise Korrelation zwischen Acesulfam und Gd anzunehmen. Diese geht auf den gleichen Inputpfad zurück und so konnten beide Indikatoren für den Siedlungsabwassereinfluss in den Quellen nachgewiesen werden. Für eine quantitative Korrelation der beiden Stoffe reicht die Datengrundlage (n=15) nicht aus. Aufgrund der hohen Umweltstabilität der Gd-Komplexe aus den MRT-Kontrastmitteln und deren konservativem Umweltverhalten sind viele organische Spurenstoffe entweder bereits abgebaut oder sorbiert, wenn das anthropogene Gd-Signal noch gut nachweisbar ist.

5.4.2 Organische, anthropogene Spurenstoffe am Brombachsee

Mit den 16 Messungen der fünf betrachteten organischen Schadstoffe im Jahr 2018 am Standort Brombachsee konnten zwei der Schadstoffe an manchen Probenahmepunkten nachgewiesen werden. Carbamazepin (SCHEURER et al. 2011; CARY et al. 2013), Diclofenac (TIXIER et al. 2003) und Galaxolid (SCHWARZBAUER & RICKING 2010; GUVEN et al. 2015) wur-

den in keiner der Wasserproben gemessen, obwohl diese Stoffe in anderen Studien durchaus als stabile Umwelttracer genutzt werden (SCHÜSSLER & NITSCHKE 1998; FENZ et al. 2005; SCHEURER et al. 2011). In der beschriebenen Situation mit einem langen Transportweg und einer Zwischenspeicherung in den Seen kommen, wie das Beispiel Diclofenac zeigt (BUSER et al. 1998), die Stoffe anscheinend an die Grenze ihrer Umweltstabilität. Die beiden gemessenen Stoffe Acesulfam und Koffein konnten von den 16 Probenahmepunkte nur an sieben nachgewiesen werden (Abb. 43).

Koffein ist zwar im Gegensatz zu manchen der anderen organischen Schadstoffe für seine gute Abbaubarkeit in der Umwelt bekannt (PRIEGNITZ 2007), weist allerdings auch eine hohe Eintragskonzentration auf ($\mu\text{g/L}$). Der Kleine Brombachsee beinhaltet die höchste Koffeinkonzentration, die entlang des weiteren Eintragspfads (gestrichelte gelbe Linie) abnimmt (Abb. 43). Das spräche für einen zusätzlichen Koffeieintrag in den Kleinen Brombachsee. Von den lokal zuständigen Stellen (Wasserwirtschaftsamt und Seemeisterstelle) heißt es, dass keine weiteren Einleitungen stattfinden (mündliche Auskunft April 2018 und Juni 2020). Da es nur an drei Probenahmepunkten nachgewiesen wurde und sich nicht in den Grundwasserleiter hinein verfolgen lässt, wird Koffein nicht weiter betrachtet (Abb. 43).

Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

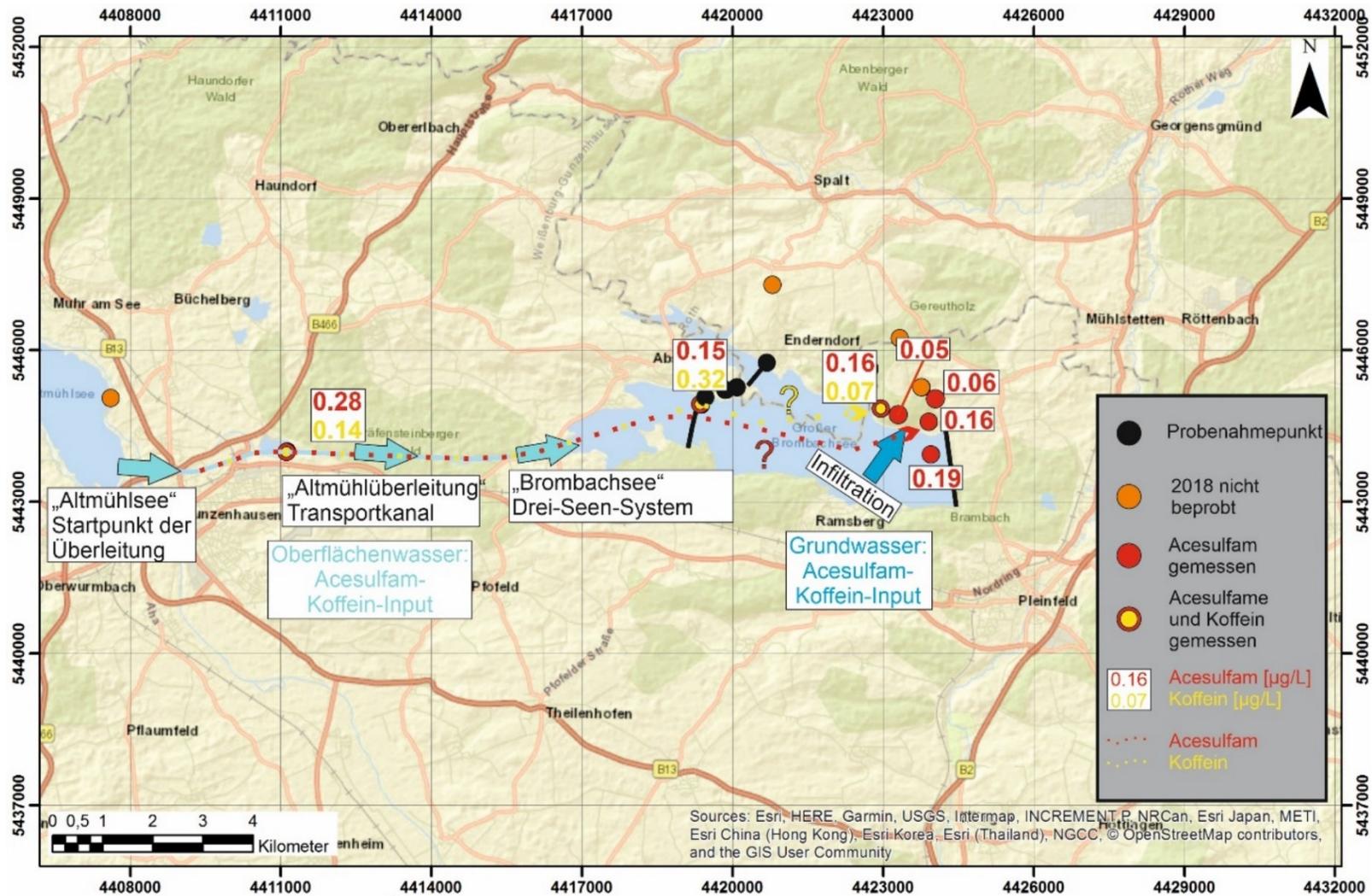


Abb. 43: Verteilung der Acesulfam-K- und Koffein-Konzentrationen an den Wasserprobenahmeorten des Untersuchungsgebiets am Brombachsees.

Auswertung und Interpretation der Untersuchungsergebnisse

Die Acesulfam-Konzentration liegt entlang des rot gestrichelten Eintragspfades deutlich oberhalb der Nachweisgrenze (Abb. 43) und die auf drei Beprobungspunkte gestützte Abnahme der Konzentration entlang des Transportwegs entspricht der Gd-Konzentrationsentwicklung (Abb. 38 und Abb. 39). Wie erwartet nehmen die Konzentrationen im Infiltrationsbereich am Nordufer des Großen Brombachsees weiter ab. Verdünnung (ENGELHARDT et al. 2014) und Abbau (KAHL et al. 2018) sind anzunehmen und wurden in früheren Studien, die Acesulfam als Tracer (SCHEURER 2012) nutzen, bereits dargelegt.

Acesulfam ist als einziger der gemessenen Spurenstoffe bis in den Grundwasserleiter am Nordufer des Großen Brombachsees nachweisbar (Abb. 43). Bei Acesulfam ergänzen sich die hohe Umweltstabilität sowie ein deutliches Eintragssignal über Nahrungsmittel (SCHEURER et al. 2011; SCHEURER 2012). Für den Nachweis der langen Fließzeiten und das Voranschreiten der Seewasser-Infiltrationsfront am Nordrand des Großen Brombachsees sind, wie aus den beschriebenen Ergebnissen hervorgeht, die betrachteten organischen Spurenstoffe aufgrund fehlender Langzeitstabilität in der Umwelt nicht geeignet und das anthropogene Gd-Signal erweist sich als langzeitstabiler und als noch nach Jahrzehnten nachweisbar.

6 Gadolinium als Umweltracer

Hydrologie und Hydrogeologie nutzen vielfältig und vielfältige Markierungsstoffe bzw. Tracer für unterschiedliche Anwendungen (KÄSS 1992). Es geht meist darum, ein definiertes Wasservolumen zu markieren, sodass es in zeitlicher und räumlicher Entfernung vom Eingabe- oder Eintragungspunkt identifiziert werden kann (COOK & HERCZEG 2000). Ist eine Detektion qualitativ und quantitativ möglich, bestimmt sie Fließ-/ Abstandsgeschwindigkeiten, Abbauraten, Sorption sowie das Rückhaltevermögen durchströmter Medien (KÄSS 1992; COOK & HERCZEG 2000). Gadolinium hat als Umweltracer verschiedene Vorteile wie eine nachgewiesene hohe Umweltstabilität, die zu weitreichenden Anwendungsmöglichkeiten führt. Entlang der in Kapitel 1 aufgeführten Fragestellungen werden die Umweltracereigenschaften von Gd in Festgesteinsaquiferen zur Detektion von Oberflächenwasser-Grundwasser-Interaktionen umfassend dargelegt.

In diesem Kapitel werden zunächst die Eingangsfragen beantwortet (1.1). Dann folgt eine Einordnung der anthropogenen Gd-Emissionen vor dem Hintergrund einer möglichen Anreicherung von Gd in der Hydrosphäre. Schließlich folgt eine steckbriefartige Zusammenstellung zur Nutzung des anthropogenen Gd-Signals als Umweltracer am Beispiel der beiden Untersuchungsstandorte Mittelstreu und Brombachsee.

6.1 Nutzbarkeit von Gd als Umweltracer

- 1) Die drei Untersuchungsgebiete werden entsprechend der angenommenen Grundwasserfließgeschwindigkeiten und Gd-Konzentrationen ausgewählt (Abb. 1). In Bezug auf die Bevölkerungsdichte (eher gering), klimatische Ausgangsbedingungen und Landnutzung ähneln sich die Gebiete (Kapitel 2.1 und 2.2). Des Weiteren sind sie auch in Bezug auf die Hydrochemie der Wasserproben vergleichbar (VOP und Hauptionen), sodass aus diesen Betrachtungen keine unterschiedlichen Einflüsse auf das Umweltverhalten des Gd zu erwarten sind (Kapitel 5.1 und 5.2). Geologisch befinden sich die Untersuchungsgebiete in Schichtstufenlandschaften mit vergleichbaren Grundwassersystemen (Kapitel 2.3). Die Unterschiede bestehen hauptsächlich in der lithologischen Ausprägung der Grundwasserleiter und möglichen präferenziellen

Fließwegen, die sich auf die Grundwasserfließgeschwindigkeiten auswirken (Kapitel 2.3).

An allen drei Standorten ist geprüft worden (2017), ob eine Gd-Anomalie in den Oberflächengewässern und teilweise im Grundwasser (Mittelstreu: Quellen; Brombachsee: GWM) vorliegt (Kapitel 3). Die Eintragspfade für die anthropogene Gd-Anomalie, die ihre Quelle in der Emission von gadoliniumhaltigen MRT-Kontrastmitteln über Siedlungsabwässer hat, existieren in allen Untersuchungsgebieten (Kapitel 2). Darüber hinaus besteht jeweils eine Anbindung des Grundwassers an die Oberflächengewässer (Streu, Eisch und Großer Brombachsee), sodass Gd als Umwelttracer Anwendung findet.

- 2) Gd wurde bereits in Oberflächengewässern und Porengrundwasserleitern als Tracer für den anthropogenen Einfluss auf Wasserkörper eingesetzt (BAU & DULSKI 1996; MÖLLER et al. 2000; MASSMANN et al. 2008; MERSCHER et al. 2015; BRÜNJES et al. 2016; LINDNER 2017). Daher war bekannt, dass die Probenahme aus den verschiedenen Gewässertypen keine besonderen Anforderungen hat und REE-Konzentrationen und insbesondere die des Gd mit ausreichender Analysegenauigkeit (BG = 1 ng/L) direkt aus den Wasserproben gemessen werden können (CYRIS 2013; LINDNER 2017). Lediglich die Filtration als Probenaufbereitung hat gezeigt, dass die gemessene Gd-Konzentration deutlich abnimmt, wenn mit 0,02 µm statt 0,45 µm Spritzenaufsatzfiltern filtriert wird (Kapitel 3.4.1). Aufgrund der Vergleichbarkeit mit bestehenden und künftigen Veröffentlichungen wurden alle Analysen außer denen, die der Prüfung des Filtrationseinflusses dienen, mit 0,45 µm Filtern vorbereitet.
- 3) Des Weiteren wurden aus den Forschungsprogrammen zur Bestimmung geogener Hauptionen- und Spurenelementkonzentrationen in Oberflächengewässern und Grundwasser bekannte statistische Verfahren zur Bestimmung des unbeeinflussten Hintergrunds (WAGNER et al. 2011; WALTER et al. 2013; BORRMAN et al. 2017; SCHUSTER & ULLMANN 2017) auf Gd angewendet. Durch die Bestimmung des natürlichen Gd-Hintergrunds mit integrierenden, statistischen Verfahren ist es möglich, den natürlichen Gd-Hintergrund als notwendigen Bezugspunkt für die anthropogene Gd-Anomalie zu bestimmen. Zudem wird die Aufbereitung für die Analytik vereinfacht (keine Aufkonzentration der Probe). Die klare Begrenzung des Verfahrens auf die Gd-Konzentration ist notwendig, um aus den Gd-Konzentrationsmessungen ein ein-

faches analytisches Instrument zu machen, das als Einzelstoffmessung ohne Vergleich mit REE-Verteilungsmustern als Umwelttracer einsetzbar ist (25 % geringere Kosten).

- 4) Als Karstsystem mit hohen Fließgeschwindigkeiten und ausgeprägter Oberflächenwasser-Grundwasser-Interaktion zeigt das Untersuchungsgebiet Mittelstreu, wie sich der natürliche Gd-Hintergrund in unterschiedlichen Aquifermaterialien ausprägt, und dass die Gd-Hintergrundkonzentration in Oberflächengewässern nicht mehr den natürlichen Gd-Hintergrund annimmt (Kapitel 5.3). Dazu ist es unerlässlich, die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration für den jeweiligen Aquifer bzw. dessen Geologie/ Hydrogeologie zu bestimmen. Die integrierte Bestimmung des natürlichen Hintergrunds von Gd am Standort verbindet die Nutzung von Wahrscheinlichkeitsnetzen, die die Messwertverteilung statistisch auswerten, und die direkte Bestimmung an unveränderten Wasserproben mit dem hydrogeologischen Wissen über den Standort (Kapitel 4 und 5.3). In Aquiferen mit geringer Probenanzahl wurde ein interaktives Reduktionsverfahren genutzt, das mit den Wahrscheinlichkeitsnetzen eine Abgrenzung der Hintergrundkonzentrationen ermöglichte. Damit konnten am Standort Wassertyp, Geologie und aquiferspezifische Hintergrundkonzentrationen für Gd ermittelt werden.

Die flächenhafte Probenahme im Einzugsgebiet der Mittelstreuer Quellen dokumentiert, dass es in der Fläche an unbeeinflussten Probenahmepunkten im Grundwasser Direktmessungen gibt, die der Verteilung des natürlichen Gd-Hintergrunds entsprechen. Diese unterscheiden sich deutlich von den Gd-Konzentrationen der Oberflächengewässer (Abb. 26), die auch in den Nebenflüssen der Streu hohe Gd-Konzentrationen aufweisen (bspw. die Bahra: 42 ng/L; Abb. 28). Ebenso zeigt sich, dass in Bereichen des Muschelkalks geringere Hintergrundwerte (2,2 ng/L, Tab. 15) vorliegen als in Bereichen mit Grundwasseraustritten aus dem Oberen Buntsandstein (Röt) (6,6 ng/L, Tab. 15) (Abb. 27 und Abb. 28). Der Obere Buntsandstein weist Evaporitablagerungen auf, die eine höhere Konzentration an REE im Gestein und auch gelöst im Grundwasser dokumentieren (MW: 5 ng/L). Gd als Umwelttracer kann somit nicht nur als Referenz an zeitlich konstanten Messpunkten, sondern auch als flächendeckender Umwelttracer bei Kenntnis der entsprechenden Hintergrundkonzentrationen genutzt werden. Er zeigt darüber hinaus auch bei hohen Gd-

Anomalien den Siedlungswassereinfluss der Oberflächengewässer an und kann zur Herkunftsbestimmung von Grundwasser hilfreich sein.

Die beiden Zeitreihen der Gd-Konzentrationsverläufe im Sommer und Winter 2018 werden aufgrund der hohen Analysenzahl ($n=161$) und der Fokussierung auf die Schwinde an der Streu und das Quellwasser im Wasserwerk Mittelstreu getrennt betrachtet. Die Bestimmung der natürlichen Gd-Hintergrundkonzentrationen ergibt, dass an der Schwinde (Streu) ein Gd-Hintergrund von $2,95 \pm 0,5$ ng/L einen um $0,8$ ng/L höheren Gd-Hintergrundwert aufweist als das Grundwasser mit $2,15 \pm 0,5$ ng/L. Nach Abzug dieser beiden natürlichen Hintergrundkonzentrationen liegen Gd-Konzentrationsverläufe des anthropogenen Gd-Signals vor. Letztlich ist diese Abtrennung der Umwelttracer. Das ermöglicht die Quantifizierung des anthropogenen Anteils an der gemessenen Gd-Konzentration von Zeitreihendaten an zwei automatisierten Wasserprobenahmepunkten im Karstsystem. Da der Konzentrationsverlauf stark von den jeweiligen Abflussbedingungen abhängt, wurden in einem zweiten Schritt Gd-Fracht und Gd-Masse betrachtet (Kapitel 5.3.1).

- 5) (und 7) Zunächst dokumentieren die beiden Konzentrationszeitreihen im Sommer 2018, dass sich wie erwartet (BRÜNJES et al. 2016) ein wöchentliches, zyklisches Signal über die Schwinde zu den Quellen fortsetzt. Im 22-tägigen Betrachtungszeitraum sind an der Schwinde vier und im Quellwasser drei Peak-Durchgänge zu erkennen. Gd kann als Tracer im Karst angewendet werden und liefert gut miteinander zu verbindende Frachtpeaks an der Schwinde und in den Quellen (Kapitel 5.3.1.3). Die Frachtbetrachtung ermöglicht eine in Bezug auf die Konzentration deutlichere Zuordnung der Peaks. Dabei sind die Gd-Konzentrationspeaks im Grundwasser regelmäßiger und kommen am Probenahmepunkt zwischen einem und drei Tagen versetzt zu denen an der Schwinde an. Die Auswertung der Massensumme ergibt, dass ungefähr ein Fünftel der Gd-Masse, die in den 22 Tagen die Schwinde und die Quellen passiert, über das Grundwasser den Quellen zufließt (Gd-Masse Schwinde: $12,3$ g; Gd-Masse Quellen: $3,1$ g).

Neben der Berechnung des Mischungsanteils können die Frachtspitzen der Sommerzeitreihe zur Bestimmung von Abstands- bzw. Fließgeschwindigkeiten im Grundwasser genutzt werden. Der Untersuchungsstandort Mittelstreu stellt ein Grundwassersystem mit hohen Fließgeschwindigkeiten dar. Die drei Karstquellen sind über

Schwinden direkt an die Streu als Vorflut angebunden. Die Fließgeschwindigkeiten liegen zwischen 125 m/d und 3.000 m/d im Bereich der Versickerungsstellen, wie aus Tracerversuchen in den 90er Jahren bekannt ist. Die zeitliche Korrelation zwischen den Streu- und Quellwasserpeaks ergibt eine Abstandsgeschwindigkeit zwischen den Messpunkten von ca. 2.500 m/d (Kapitel 5.3.1).

Die Winterzeitreihen sind im Vergleich zum Sommer durch die Verdünnung aufgrund eines höheren Streuabflusses und höheren Quellschüttungen insgesamt gedämpft. Über den kurzen Beprobungszeitraum von neun Tagen ist nur ein Gd-Durchgang an der Schwinde und eine kontinuierlich ansteigende Gd-Konzentration im Quellwasser auf sehr niedrigem Konzentrationsniveau leicht oberhalb des natürlichen Gd-Hintergrunds vorhanden. Die Frachtauswertung ergibt eine klarere zeitliche Zuordnung des Peak-Durchgangs an der Schwinde und zeigt die kontinuierlich steigende Gd-Fracht im Grundwasser an. Die Massenbetrachtung legt nahe, dass im Winter das Mischungsverhältnis zwischen Streuwasser- und Grundwasseranteil an der Quellschüttung 1:15 beträgt und nicht wie im Sommer 1:4. Zudem erscheint die Massensumme im Winter deutlich geringer. Extrapoliert man die Massensummenkurve aber ebenfalls auf 22 Tage, ist die Gd-Emission aus dem Siedlungsabwasser in Sommer (15,4 g) und Winter (15,3 g) gleich groß.

Aus dem Vergleich der beiden Zeitreihen ist erkennbar, dass der Siedlungswasseranteil an der Quellschüttung im Winter 5-6 % und im Sommer 20 % beträgt. Demnach gibt es im Quellwasser neben dem wöchentlichen Emissionssignal auch eine jahreszeitliche Komponente, die vom hydrogeologischen System geprägt wird. Die Ergebnisse belegen, dass die direkte Verbindung zwischen Schwinde und Quellen über eine Karströhre hohe Fließgeschwindigkeiten erlaubt, im Fassungsvermögen aber begrenzt ist (Abb. 34). Dadurch sinkt der Streuanteil am Quellwasser bei Bedingungen mit hohen Abflüssen in der Streu und viel Grundwasserneubildung aufgrund hoher Niederschläge bzw. bei Schneeschmelze. Damit ist die Verdünnung des Signals der einzige Einfluss auf das anthropogene Gd-Signal, der hier festgestellt werden konnte. Für einen Abbau oder eine Sorption ans Aquifermaterial gibt es in der Zeitreihenbewertung keine Hinweise. Damit bestätigt die vorliegende Untersuchung die bisher veröffentlichten Ergebnisse und Annahmen zum Umweltverhalten von Gd in Lockergesteinsgrundwasserleitern (EBRAHIMI & BARBIERI 2019).

- 6) Am Standort Mittelstreu zeigt sich, dass Gd ein starkes Werkzeug zur Aufklärung, Analyse und Bewertung von Oberflächenwasser-Grundwasser-Interaktionen ist und so der Siedlungswassereinfluss auf Wasserkörper mit den entsprechenden Vorkenntnissen und ICP-MS-Analytik schnell und kosteneffizient untersucht werden kann. Zudem können Mischungsverhältnisse und Abstandsgeschwindigkeiten im Karstsystem aufgeklärt und das Umweltverhalten der Gd-Anomalie im Untersuchungsgebiet eingeordnet werden, sodass sich Gd als Umweltracer für schnelle Grundwasserfließsysteme mit hohen Gd-Konzentrationen anbietet.

Das Untersuchungsgebiet Eisch umfasst keine Infiltration des Oberflächengewässers ins Grundwasser. Jedoch bestätigt sich dort das konservative Verhalten der anthropogenen Gd-Anomalie in Oberflächengewässern (BAU & DULSKI 1996; VERPLANCK et al. 2005; VERPLANCK et al. 2010). An der Eisch kann das Gd-Signal daher umgekehrt als Anzeiger für den Zufluss an Grundwasser in den Fluss dienen, das nicht durch Siedlungsabwasser beeinflusst ist (Kapitel 5.3.2). Diese Anwendung entspricht dem entgegengesetzten Fall der beiden anderen Standorte und kann in der Praxis ebenfalls Anwendung finden, weil eine Kartierung der Emissionsquellen (Kläranlagen) und Verdünnungen entlang des jeweiligen Flusses möglich ist. Im Untersuchungsgebiet konnten keine Einflüsse auf das Gd-Signal neben der Verdünnung bzw. dem Emissionseffekt (Eintragspfad) wie Fällung, Sorption an Schwebstoffen oder Abbau festgestellt werden. In Oberflächengewässern ist Gd als konservativer Umweltracer anzusehen. Aufgrund dieser Eigenschaft wurde Gd bereits zur Quantifizierung sowie für den qualitativen Nachweis von Uferfiltrat in Wassergewinnungsanlagen an Flüssen genutzt (Rhein, Spree/Havel, etc.) (BAU & DULSKI 1996; PEKDEGER et al. 2003; MASSMANN et al. 2009; KLAVER et al. 2014). Ebenso konnte bei der Eisch sowohl die Wassermenge der ins Gewässer strömenden Nebenflüsse als auch die Grundwassereffluenz quantifiziert werden.

- 8) Die Untersuchungsergebnisse am Standort Brombachsee zeigen, dass Gd auch in einem geringdurchlässigen Sandsteinaquifer als Umweltracer Anwendung finden kann. Hier zeigt sich, dass die Interaktion zwischen Oberflächengewässern und Grundwasser auch über lange Zeiträume überwacht- und verfolgbar ist. Die besondere Situation am Seesystem um den Großen Brombachsee ist, dass als Gd-Eintragsweg nur die Hochwasserüberleitung aus der Altmühl in das Stauseesystem in Frage

kommt. Zudem zeigen die Seen seit den 90er Jahren, dass die Seewasserinfiltration ins Grundwasser eine relevante Komponente im hydrologisch-hydrogeologischen System vor Ort ist (Kapitel 5.3.3).

Das Untersuchungsgebiet Brombachsee belegt, dass Gd als Umweltracer auch in langsam fließenden hydrogeologischen Systemen (50 m/a) genutzt werden kann, um sehr langfristige Einflüsse von Oberflächengewässern bzw. Siedlungsabwasser auf Grundwasserkörper zu ermitteln und zu beobachten. Neben den hydrogeologischen Rahmenbedingungen ist auch der Eintragspfad am Brombachsee von dem an der Mittelstreu zu unterscheiden. Die beiden Stichtagsmessungen in den Jahren 2018 und 2020 zeigen jeweils eine Momentaufnahme, die auf der Einleitung von Altmühlwasser in das Seesystem bei Hochwasserereignissen beruhen. Diese Überleitung findet nahezu ausschließlich im Winterhalbjahr statt, sodass ein saisonaler Gd-Input besteht. Diese Differenz dokumentieren die unterschiedlichen Gd-Konzentrationen im ufernahen Bereich der beiden Messzeitpunkte in Bezug auf einige GWM nahe am Seeufer.

Der Eintrag für das anthropogene Gd-Signal in den Großen Brombachsee erfolgt entsprechend stoßweise. Bei Hochwasser wird das Altmühlwasser mit Siedlungsabwassereinflüssen aus dem Altmühlsee über den Altmühlüberleiter und den Kleinen Brombachsee schließlich in den Großen Brombachsee geleitet. Dort infiltriert das Seewasser langsam an dessen Nordufer in den Aquifer (kmBm). Die Ergebnisse der Probenahmen 2018 und 2020 belegen, dass während der Überleitung das zugeleitete Wasser schubweise ins Seesystem kommt. Dann staut es sich zunächst im Kleinen Brombachsee. Das führt zu einem hydraulischen Gradienten zwischen Kleinem Brombachsee, Igelsbachsee und Großem Brombachsee. Daraus resultiert die Seewasserinfiltration ins Grundwasser der Halbinsel zwischen den beiden Stauseen der Vorsperren. Das Altmühlwasser gelangt dann in den Großen Brombachsee und infiltriert an dessen Nordufer in den Grundwasserleiter, weil der Seewasserstand (Ziel: 410 m + NHN) höher ist als der ursprüngliche Grundwasserstand im Mittleren Burgsandstein (Abb. 40).

Dieses anthropogene Gd-Signal aus der Seewasserinfiltration bewegt sich dann mit konstanter Geschwindigkeit durch den Aquifer und so entstehen über die Überleitungszyklen Gd-Signalfrenten, die in den GWM im kmBm gemessen werden können.

Über die langen Fließzeiten werden diese Signale gedämpft und aufgrund der begrenzten Anzahl an GWM und potenziell notwendigen Überwachungszeiträume ist es nur möglich, die Sickerwasserfront seit Erreichen des Stauziels 1998 zu kartieren. Referenz für die Ausbreitung des anthropogenen Gd-Signals im Grundwasserleiter ist die natürliche Gd-Hintergrundkonzentration im Mittleren Burgsandstein von $2,7 \pm 0,7$ ng/L (Tab. 15).

- 9) Der Umwelttracer Gd belegt im Untersuchungsgebiet Brombachsee Seewasserinfiltrationen in den Aquifer und zeigt eine hohe Umweltstabilität, weil die Infiltrationsfront im Grundwasser seit 1998 kartiert werden kann. Es wurde ein Gd-Signal in den GWM gemessen, das in der weitesten Entfernung zum Großen Brombachsee 20 Jahre alt ist und in dieser Zeit eine Strecke von einem Kilometer im Mittleren Burgsandstein zurückgelegt hat. Diese Langzeitstabilität des Gd-Signals bestätigt die Umweltstabilität der anthropogenen Gd-Anomalie und führt dazu, dass mit diesem Tracer sogar geringe Fließgeschwindigkeiten von 50 m/a über Jahrzehnte hinweg im Festgestein nachvollzogen werden können. Gd hat als Umwelttracer das Potenzial die Oberflächenwasser-Grundwasser-Interaktion des Seesystems vollumfänglich aufzuklären und dazu bei bekanntem natürlichem Gd-Hintergrund nur die Gd-Konzentration als Parameter zu verwenden.
- 10) Sowohl an der Mittelstreu als auch am Brombachsee erweist sich von den fünf ebenfalls gemessenen anthropogenen organischen Spurenstoffen nur Acesulfam als mit Gd vergleichbarer Umwelttracer. So kann im Untersuchungsgebiet Mittelstreu Acesulfam mit dem Gd-Signal korreliert werden. Am Brombachsee bestätigt Acesulfam nur den Eintragspfad, weist aber im Grundwasserleiter keine ausreichende Umweltstabilität auf, die notwendig wäre, um das Infiltrationssignal des Seewassers über Jahre und Jahrzehnte nachzuverfolgen. Im Ergebnis ist Gd in beiden hydrologisch-hydrogeologischen Systemen den anthropogenen organischen Spurenstoffen als Umwelttracer überlegen, weil es bestimmbar ist, sich als konservativer Tracer bestätigt hat und neben den Systemen mit hohen Fließgeschwindigkeiten auch langzeitstabil über mehrere Jahre und Jahrzehnte genutzt werden kann.

6.2 Gd-Anreicherung in der Hydrosphäre?

Bereits 1996 kamen BAU & DULSKI zu dem Ergebnis, dass in Mündungsgebieten von Flüssen, die dicht oder sehr dicht besiedelte Gebiete entwässern anthropogen erhöhte Gd-Konzentrationen auftreten. Für dünn besiedelte Regionen konnten sie das Signal nicht nachweisen (BAU & DULSKI 1996). Dennoch ergab sich für die Autoren, dass in Küstengewässern und halb geschlossenen Buchten oder Meeresbecken Gd nicht mehr als natürlicher, geochemischer Indikator verwendet werden kann (BAU & DULSKI 1996). Die vorliegende Arbeit zeigt, dass heute auch an kleinen Fließgewässern und Seen das anthropogene Gd-Signal aus Siedlungsabwasser nachweisbar ist. Liegt eine Interaktion von Oberflächengewässern mit Abwasseranteilen und Grundwasser vor, kann das anthropogene Gd-Signal auch im Grundwasser über lange Strecken und Zeiträume als Tracer nachverfolgt werden. Diese Entwicklung liegt sicherlich zu einem gewissen Teil an der stetigen Zunahme der anthropogenen Gd-Emissionen aufgrund der stärkeren Nutzung der MRT-Diagnostik (EBRAHIMI & BARBIERI 2019). Hinzu kommt, dass es bisher nahezu keine Elimination der MRT-Kontrastmittel in der Abwasserbehandlung oder Wasseraufbereitung gibt (KÜMMERER & HELMERS 2000; CYRIS 2013; RÖDEL et al. 2017; BRÜNJES & HOFMANN 2020). Da der anthropogene Eintrag technisch nicht entfernt wird und die Emissionen steigen, stellt sich die Frage, ob sich Gd in der Hydrosphäre anreichert und was das für die Nutzung von Gd als Umwelttracer bedeutet.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser sowie verschiedenen Ausgangssystemen unterschieden werden sollte. Zwar ist die anthropogene Anreicherung der Gd-Konzentration in Fließgewässern weltweit feststellbar (Tab. 4), es kommt aber nicht überall zur kontinuierlichen Anreicherung. Das Beispiel Mittelstreu zeigt, dass die anthropogene Anomalie in der Streu deutlich zu detektieren ist und sich im Wochengang nicht mehr die natürliche Hintergrundkonzentration der Streu einstellt (Abb. 29). Das liegt daran, dass eine kontinuierliche Einleitung von MRT-Kontrastmitteln über das Siedlungsabwasser stattfindet. Durch die Verdünnung des Oberflächenwasser im Karstgrundwasserleiter im Winter lässt sich zeigen, dass das Signal nicht mehr nachgewiesen werden kann. Es ist anzunehmen, dass sich auch die Gd-Konzentration der Streu wieder dem natürlichen Gehalt annähert, wenn kein Gd mehr eingeleitet wird. Es gibt im betrachte-

ten System durch Niederschlag ohne erhöhte Gd-Konzentration eine Verdünnung (Sickerwasser: Mittelstreuer Quellen im Winter) bzw. ein Abfließen des Gd-Signals in der Streu. In Luxemburg an der Eisch demonstriert der Grundwasserzustrom ohne Gd-Gehalt, das die Eisch ohne Einleitung von Siedlungsabwässern wieder den natürlichen Gd-Gehalt, aus dem sie speisenden Grundwasser und kleinen Nebenflüssen hätte. Im Grundwasser, Teil der Hydrosphäre, ist demnach nur durch Interaktion mit anthropogen beeinflussten Oberflächengewässern ein Gd-Signal über dem natürlichen Hintergrund erkennbar. Entsprechend ist nicht von einer stetigen Gd-Anreicherung im gesamten Wasserkreislauf auszugehen.

In geschlossenen oder Teilweise geschlossenen Wasserkreisläufen kann sich die anthropogene Gd-Konzentration über längere Zeiträume hinweg anreichern. Neben den Mündungsgebieten großer Flüsse (BAU & DULSKI 1996), Seen (MERSCHERL et al. 2015) und Buchten (HATJE et al. 2016) stellen bestimmte Wasserversorgungssituationen großer Städte ein hohes Gd-Anreicherungspotenzial dar (TEPE et al. 2014). Insbesondere das Beispiel Berlin demonstriert, dass ein zu ca. 75 % geschlossener Wasserkreislauf aus Uferfiltration, Regenwasserversickerung und erneuter Förderung die Gd-Konzentration in Abwasser, Uferfiltrat und Trinkwasser über die Zeit deutlich aufkonzentriert (MASSMANN et al. 2007, 2009; TEPE et al. 2014). In geschlossenen Systemen entsprechen die Gd-Gehalte der genutzten Wasserkörper nicht mehr den natürlichen Konzentrationen (NOACK et al. 2014). Die Anreicherung kann über lange Zeiträume geschehen (HATJE et al. 2016). Obwohl gerade in marinen Bereichen der Abbau von bis zu 15 % der Gd-Komplexe aus den MRT-Kontrastmitteln diskutiert wird (SCHIIF & CHRISTY 2022).

Die beiden angesprochenen Effekte, die Destabilisierung der Gd-Komplexe (SCHIIF & CHRISTY 2022) und die zeitliche Anreicherung in einem geschlossenen Wasserkreislauf mangels Elimination der MRT-Kontrastmittel in der Aufbereitung (TEPE et al. 2014) führen dazu, dass die Toxizität des Gadoliniums betrachtet werden sollte. Direkt toxisch ist Gd als Ion. Als MRT-Kontrastmittel liegt Gd in einem stabilen, nicht giftigen Komplex vor und im Wasser wird das Ion ebenfalls durch natürliche Liganden komplexiert (NEUBERT 2008; BRÜNJES & HOFMANN 2020). Eine weitere Betrachtung ist die Ökotoxizität, die nicht abschließend bewertet ist, aber gerade aufgrund steigender Gehalte in Sedimenten (ROGOWSKA et al. 2018) und der Anreicherung der Gd-Konzentrationen beispielsweise an Flussmündungen (BAU &

DULSKI 1996) und in Meeresbuchten (HATJE et al. 2016) zu betrachten sein wird. Berlin demonstriert zudem, dass auch die angereicherte Gd-Konzentration im ng/L-Bereich von einer direkten Toxizität weit entfernt ist (NEUBERT 2008). Aufgrund einer bisher nicht absehbaren Dauer der Konzentrationsanreicherung aufgrund der Zunahme von MRT-Untersuchungen (EBRAHIMI & BARBIERI 2019) sowie unklarer Auswirkungen einer noch zu etablierenden 4. Reinigungsstufe (RÖDEL et al. 2017), sollte in geschlossenen Wasserkreisläufen regelmäßig die Konzentrationsveränderung erfasst und bewertet werden (BRÜNJES & HOFMANN 2020). Dabei ist es heute auch möglich schneller und günstiger als zuvor eine Speziesanalyse des Gd bzw. der MRT-Kontrastmittel durchzuführen (MACKE et al. 2021)

Abschließend lässt sich feststellen, dass in Teilen der Hydrosphäre aufgrund kontinuierlicher Emissionen (Siedlungsabwasser führende Oberflächengewässer) und deren Anreicherung in angebundenen geschlossenen Wasserkreisläufen oder Wasserkörpern eine anthropogene Überprägung der Gd-Konzentration vorliegt. Dies gilt allerdings nicht für Teilbereiche ohne anthropogenen Einfluss und insbesondere für das Grundwasser. Daher eignet sich Gd als Umwelttracer für die Interaktion von Oberflächenwasser und Grundwasser. In Zukunft wird sich zeigen, ob verbesserte Abwasserreinigungstechnik die MRT-Kontrastmittel zuverlässig aus dem Abwasser entfernen kann. Zudem ist fraglich, wie schnell eine flächendeckende Verbesserung der Abwasserreinigung umgesetzt sein wird. Im Gegensatz dazu würde eine weitere Emissionssteigerung dazu führen können, dass mehr anthropogenes Gd in die Umwelt gelangt. Daher wird hier angenommen, dass Gd auf absehbare Zeit als Umwelttracer für die Interaktion von Oberflächengewässern und Grundwasser nutzbar sein wird.

6.3 Gd als Umwelttracer nutzen

Die Nutzung von Gd als Tracer in Fließgewässern und kurzen Uferpassagen bei der Uferfiltration zur Trinkwassergewinnung wird als Standardanwendung angesehen (BRÜNJES & HOFMANN 2020). Darüber hinaus sind die weltweite Nutzung und verschiedenartige Anwendung der anthropogenen Gd-Anomalie bereits dargelegt worden (Tab. 4). Über die überwiegend in Lockergestein und für kurze Fließwege durchgeführten Untersuchungen, können aus den Untersuchungen zur Interaktion zwischen Oberflächengewässern und

Gadolinium als Umwelttracer

Grundwasser in Festgestein für die Mittelstreu als System mit hohen Fließgeschwindigkeiten und den Brombachsee als Langzeitbetrachtungsempfehlungen abgeleitet werden.

Mittelstreu:

- Tägliche Beprobung reicht aus, um den Wochenzyklus zu detektieren, eine zeitlich kürzere Auflösung bringt keinen Erkenntnisgewinn
- Möglichst viele Zyklen an Input und Output beproben, um die Durchgangspeaks korrelieren zu können
- Beprobungsdauer an die Fließgeschwindigkeit des Systems anpassen (Zeitversetzt oder geeignete Beprobungsdauer)
- Sommer bzw. Niedrigwassersituationen zur Probenahme nutzen, um stärkere Gd-Signale zu detektieren

Brombachsee

- Möglichst viele Grundwassermessstellen entlang von Transsekten beproben
- Regelmäßige Probenahme zum gleichen Zeitpunkt im Jahr
- Probenahme einmal pro Jahr oder nach mehreren Jahren in Abhängigkeit der Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers
- Bestimmung des Eingangssignals
- Kartierung der Ausbreitung im Aquifer

Insgesamt bleibt festzustellen, dass in einem schnellen System der Fokus auf einer guten Unterscheidbarkeit der Peaks (wenig Abfluss) und der Korrelation derselben zwischen Input und Output beruht. Langsame Grundwasserfließsysteme beinhalten die Herausforderung möglichst viel aus der geringen Anzahl an Grundwassermessstellen und verfügbaren Daten abzuleiten. Das Beprobungsintervall ist deutlich länger und der Fokus liegt stärker auf Fragestellungen, wie der Verbreitung der Infiltrationsfront zu bestimmten Zeitpunkten.

Die vorgestellten drei Beispiele für die Anwendung von Gd als Umwelttracer demonstrieren die umfangreiche Anwendbarkeit des anthropogenen Gd-Signals. Eine Voraussetzung ist es, die Hintergrundkonzentration von Gd aus der Literatur, einzelnen unbeeinflussten Messpunkten/Proben oder einer statistischen Bestimmung zu kennen. Eine weitere Möglichkeit,

Gadolinium als Umwelttracer

den Eintrag über MRT-Kontrastmittel zu quantifizieren ist die Speziesanalyse in den Wässern (MACKE et al. 2021). Dennoch prägt das jeweils betrachtete System die Möglichkeiten und Begrenzungen der Anwendbarkeit des Umwelttracers Gd. Aufgrund der hohen Stabilität und je nach Untersuchungsgegenstand zeigt sich, dass Gd als Tracer umfangreiche eingesetzt werden kann.

7 Zusammenfassung

Aktuell werden weltweit mehr als 100.000 verschiedene, künstlich hergestellte chemische Verbindungen genutzt und emittiert. Diese Freisetzung von zuvor nicht natürlich vorkommenden Stoffen insbesondere auch über die Abwassereinleitung kann neben den möglicherweise negativen Auswirkungen auf die Wasserqualität für die Bewirtschaftung von Grundwasserressourcen genutzt werden. Umfangreiche Veröffentlichungen verwenden verschiedene anthropogen in die Umwelt eingetragene Stoffe, um den Einfluss von Siedlungsabwasser auf Organismen, in der Wassergewinnung oder generell zur Aufklärung von Interaktionen zwischen Wasserkörpern zu quantifizieren bzw. qualitativ nachzuweisen. Seit den 90er Jahren ist eine anthropogene Veränderung der REE-Verteilungsmuster in Wasserproben bekannt. Diese Anomalie hat das Potenzial, ein Proxy für einen bestimmten Eintragspfad von Schadstoffen in die Umwelt zu sein und das weltweit.

Die Seltenen Erden sind eine Stoffgruppe im Periodensystem der Elemente, in der aufgrund sehr ähnlicher Eigenschaften die einzelnen Elemente nur schwer voneinander zu trennen sind. Entgegen ihres Namens kommen sie ubiquitär in allen Umweltkompartimenten vor. Im Regelfall spiegeln die Verteilungsmuster der REE spezielle Umweltbedingungen wider, wodurch sie als Marker-Elementgruppe in der Lagerstättenlehre (hydrothermale Fluide, Magmendifferenzierung) oder der Kosmochemie (Chondrite, Mondgesteine) genutzt werden. Ihre Gehalte in terrestrischen Gesteinen variieren im Regelfall nicht sehr stark. Durch die Wechselwirkung zwischen Wasser und Gestein weisen Wasserproben spezifische REE-Muster entsprechend ihrer Herkunft auf. Dabei wird meist das unterschiedliche Verhalten zwischen schweren und leichten REE oder die besonderen Eigenschaften des Cers und Europiums ausgewertet.

Seit Mitte der 90er Jahre des letzten Jahrtausends ist bekannt, dass viele Oberflächengewässer eine Gd-Anomalie besitzen. Die erhöhte Konzentration des Gd im Verhältnis zu den benachbarten REE kann nicht mit natürlichen Prozessen erklärt werden. Daher liegt es nahe, einen anthropogenen Eintrag zu vermuten. Es stellte sich heraus, dass seit den 80er Jahren Gd-haltige MRT-Kontrastmittel zur Bildgebung bei MRT-Untersuchungen eingesetzt werden und diese Kontrastmittel sehr umweltstabil sind. Durch ihre Eigenschaften können die meis-

Zusammenfassung

ten Abwasserreinigungsanlagen die Kontrastmittel nicht aus dem Abwasser entfernen. In der Umwelt bauen sich die zur MRT-Bildgebung genutzten Gd-Komplexe ebenfalls nicht ab. Für die Trinkwasseraufbereitung gilt das Gleiche wie für die Abwasserreinigung, sodass der anthropogene Gd-Eintrag das REE-Muster verändert. Das macht Gd zu einem Umwelttracer, der auf verschiedene Weise Anwendung finden kann. Bisher konnten der Uferfiltratanteil bei Wassergewinnungen, Abstandsgeschwindigkeiten, die Anreicherung im Uferfiltrat, der anthropogene Einfluss auf Oberflächengewässer und Grundwasser sowie eine zeitliche Anreicherung nachgewiesen werden. Eine Anreicherung des Gd ubiquitär in der Hydrosphäre zeigt sich bisher nicht, liegt allerdings in geschlossenen und teilgeschlossenen Systemen bereits vor.

All diese Anwendungen nutzen Gd allerdings entweder als qualitative Referenz für andere Tracer oder haben generell einen geringen Beprobungsumfang und definieren den lokalen, natürlichen Hintergrund anhand der relativen Gd-Konzentrationen zu den anderen REE. Darüber hinaus betrachten die bisherigen Veröffentlichungen einzelne Teilbereiche der Umwelttracereigenschaft der Gd-Anomalie, allerdings keine zusammenhängenden Wasserkörper bzw. Grundwassersysteme. Deshalb soll eine Bestimmung der natürlichen Hintergrundkonzentration von Gd in Wasserproben auf lokaler Basis und angepasst an die Geologie zusammen mit statistischen Auswerteverfahren der Messungen (großer Probenumfang) zu einer generalisierbaren Methodik führen, mit der Gd in Abhängigkeit seiner Hintergrundkonzentrationen einfacher als Umwelttracer genutzt werden kann. Ist der natürliche Gd-Hintergrund bekannt, kann Gd als einfaches Analyseinstrument generelle Anwendung finden.

Um diese bisher verschiedenen Betrachtungsweisen und die auf jeweils verhältnismäßig geringem Probenumfang beruhenden Forschungsergebnisse zusammenzubringen, wurden drei Untersuchungsstandorte ausgewählt. Die Untersuchungsgebiete repräsentieren in Bezug auf die Grundwasserfließgeschwindigkeit im Verhältnis zu den zu erwartenden Gd-Konzentrationen im hydrologisch-hydrogeologischen System in den Wasserproben ein schnelles hochkonzentriertes (Mittelstreu), ein mittleres (Eisch) und ein langsames System mit eher geringen Konzentrationen (Brombachsee). Alle drei Gebiete liegen im Festgestein und schließen so eine Datenlücke/ Wissenslücke, da die meisten bisher publizierten Untersu-

Zusammenfassung

chungen im Lockergestein stattfanden. Darüber hinaus wurden gezielt die räumliche und zeitliche Stabilität der Gd-Anomalie geprüft und die bisherigen Ergebnisse zur Umweltstabilität, Sorption und Verdünnung bestätigt. Damit ist es möglich, Gd als umfassenden Umwelttracer bei Kenntnis der Hintergrundkonzentrationen vor Ort einzusetzen und die Interaktion zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser zu beschreiben.

Die Probenahme umfasste eine Test-Beprobungen in den Untersuchungsgebieten Mittelstreu und Eisch zur Methodenverifizierung im Jahr 2017. Danach fanden an der Mittelstreu zwei Zeitreihenbeprobungen an jeweils einem Messpunkt inklusive einer flächenhaften Beprobung des Einzugsgebietes der Mittelstreuer Quellen in Februar und Mai/Juni 2018 statt. Das Untersuchungsgebiet Eisch wurde 2017 im Umfeld des Flusses und an Nebenflussmündungen beprobt. Am Brombachsee gab es zwei flächenhafte Beprobungen (Stichtagsmessungen) am Nordrand des Großen Brombachsees in den Jahren 2018 und 2020. Neben den Vor-Ort-Parametern wurde die Hydrochemie der Proben bestimmt (je nach Untersuchungsgebiet unterschiedlich ausgewählt) und der Einfluss der Probenaufbereitung auf die Messergebnisse geprüft. Am Standort Mittelstreu wurden zusätzlich die REE-Gehalte des Aquifermaterials gemessen (XRD). Insgesamt wurden 284 Analysen der REE-Konzentrationen in den genommenen Wasserproben durchgeführt. Die Analysen verteilen sich auf die drei Standorte, wobei für die Mittelstreu der umfangreichste Probensatz zur Verfügung steht. Um Gd mit anderen anthropogenen Spurenstoffen, die als Tracer verwendet werden, zu vergleichen, liegen für die Standorte Brombachsee und Mittelstreu insgesamt 36 Messungen von fünf organischen Spurenstoffen vor (Acesulfam, Carbamazepin, Diclofenac, Galaxolid und Koffein).

Beim Untersuchungsgebiet an der Mittelstreu liegt eine direkte Verbindung der Karstquellen (Mittelstreuer Quellen) und des Vorfluters (Streu) über Schwinden im Uferbereich vor. Das an der Schwinde mit Autosamplern beprobte Streuwasser versickert dort und fließt im Karstgrundwasserleiter mit hoher Geschwindigkeit (ca. 2.500 m/d; Korrelation der Gd-Frachtpeaks) den Mittelstreuer Quellen zu, die für die Trinkwasserversorgung genutzt werden. Der zweite Probenahmepunkt für die automatisierte Probenahme war ein Rohmischwasserbecken im Wasserwerk, an dem das Wasser der drei Quellen zusammenkommt. Die Gd-Anomalie ist in den Zeitreihen als wöchentliches, zyklisches Signal der Schwinde ge-

Zusammenfassung

dämpft im Grund- bzw. Quellwasser nachweisbar. Im Sommer kann von einem ca. 20 %-igen Streuwasseranteil und im Winter von einem 5 - 6 %-igen Streuwasseranteil im Quellwasser ausgegangen werden. Dies ist neben der Abstandsgeschwindigkeit Ergebnis der Auswertung der Gd-Konzentrationen, Gd-Frachten und Gd-Massensummen der Zeitreihenmessungen. Die flächenhafte Beprobung ergab spezifische Hintergrundkonzentrationen für Gd im Buntsandstein und Muschelkalk (6,6 ng/L und 2,2 ng/L). Der Streuhintergrund ist durch die permanente Einleitung von Gd bereits etwas erhöht (5,2 ng/L) und es scheint so zu sein, dass in den Oberflächengewässern mit Siedlungsabwasseranteilen der natürliche Hintergrund nicht mehr erreicht wird.

Im Untersuchungsgebiet Eisch lagen grundwassereffluente Bedingungen vor, sodass die genommenen Wasserproben im Grundwasser kein Gd-Signal zeigten, die Oberflächenwasserproben das konservative Verhalten der Gd-Anomalie allerdings bestätigten und einen Grundwasserzutritt quantifizierbar machten. Das Signal veränderte sich im Lauf der Eisch nur durch Verdünnung aufgrund von einmündenden Nebengewässern und dem Grundwasserzutritt.

Der Große Brombachsee weist seit Erreichen seines Stauziels im Jahr 1998 eine Infiltration von Seewasser in die umliegenden Grundwasserleiter auf. Am Nordrand führt das dazu, dass eine Infiltrationsfront, die seit 20 Jahren unterwegs ist, durch die Gd-Anomalie nachverfolgt und in ihrer räumlichen Ausdehnung quantifiziert werden kann. Damit ist das Signal auch über weite Strecken in geringer durchlässigen Festgesteinen (Burgsandstein) nachweisbar und Gd umfangreich als Umwelttracer anwendbar.

Die Vergleichsanalysen weiterer anthropogener Schadstoffe zeigen, dass nur Acesulfam (beide Standorte), Diclofenac (Mittelstreu) und Koffein (Brombachsee) überhaupt nachgewiesen wurden. Nur Acesulfam ist ausreichend stabil und in einem entsprechend großen Peak bestimmbar, sodass ein Vergleich mit Gd möglich ist. Aufgrund desselben Eintragspfads verhält sich das Acesulfam ähnlich wie Gd. An der Mittelstreu besteht auch eine Korrelation der beiden Umwelttracer, die allerdings nicht quantifiziert wurde. Am Brombachsee zeigt sich, dass die Langezeitstabilität von Acesulfam nicht gegeben ist. Deshalb ist nach diesem Vergleich die Gd-Anomalie der am sichersten zu bestimmende und räumlich wie zeitlich am besten aufgelöste Umwelttracer unter den betrachteten Stoffen.

Zusammenfassung

Ein Umwelttracer muss verschiedene Eigenschaften mitbringen. Er muss quellenspezifisch, gut nachweisbar auch in geringen Konzentrationen und weit verbreitet sein. All diese Eigenschaften bringt die Gd-Anomalie mit. Sind der lokale Gd-Hintergrund und die geologische Situation bekannt, kann auf die Messung weiterer REE verzichtet werden und das Element Gd in absoluter Konzentration bereits einen anthropogenen Einfluss anzeigen. Zudem ist die Anomalie räumlich und zeitlich stabil, sodass direkte Interaktionen zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser (Karst, Uferfiltrat, etc.) genauso abgebildet sind wie eine sehr langsame Infiltration über mehrere Jahrzehnte (Seeinfiltration, Verbindung von Grundwasserstockwerken, etc.). Ebenso ist es möglich, das Signal als Referenz bzw. quantitative oder qualitative Bestätigung anderer Verfahren zu nutzen. Im Vergleich mit anderen Umwelttracern zeigt sich zudem, dass das konservative Gd-Signal zeitlich stabiler, weniger anfällig für Umwelteinflüsse und einfacher messbar ist. Insgesamt muss die anthropogene Gd-Anomalie in Wasserproben daher als aussagekräftiger Umwelttracer angesehen werden und bei zusätzlicher Ortskenntnis sind umfangreiche quantitative Auswertungen möglich.

8 Literaturverzeichnis

- ACT, 2007. *Topographische Karte von Luxemburg, Massstab 1:50000* [online] [Zugriff am: 20. Oktober 2017]. Verfügbar unter: <http://map.geoportail.lu>.
- ACTIVATION LABORATORIES LTD., 2019. *Litho geochemistry - 4B2 Research - Lithium Metaborate/Tetraborate Fusion ICP/MS* [online] [Zugriff am: 29. November 2019]. Verfügbar unter: <https://actlabs.com/geochemistry/litho geochemistry-and-whole-rock-analysis/litho geochemistry>.
- ADMINISTRATION DE LA GESTION DE L'EAU, 2021. *Wetterstation Koerich-AGE (AGE)* [online] [Zugriff am: 13. Juni 2021]. Verfügbar unter: [https://www.agrimeteo.lu/Internet/AM/NotesLUAM.nsf/\(XP_StationABC\)/d22fe1c90c4bcd49c1257d9d00326df9?OpenDocument&TableRow=3.7#3](https://www.agrimeteo.lu/Internet/AM/NotesLUAM.nsf/(XP_StationABC)/d22fe1c90c4bcd49c1257d9d00326df9?OpenDocument&TableRow=3.7#3).
- ALBALAT, E., J. BLICHERT-TOFT, P. TELOUK & F. ALBARÈDE, 2015. The lunar neutron energy spectrum inferred from the isotope compositions of rare-earth elements and hafnium in Apollo samples. *Earth and Planetary Science Letters*, 429, 147-156.
- ALLOWAY, B.J., D.C. AYRES & U. FÖRSTNER, 1996. *Schadstoffe in der Umwelt. Chemische Grundlagen zur Beurteilung von Luft-, Wasser- und Bodenverschmutzungen*. Heidelberg: Spektrum Akad. Verl. Spektrum-Lehrbuch. ISBN 9783860253618.
- ALONSO, E., A.M. SHERMAN, T.J. WALLINGTON, M.P. EVERSON, F.R. FIELD, R. ROTH & R.E. KIRCHAIN, 2012. Evaluating rare earth element availability: a case with revolutionary demand from clean technologies. *Environmental Science & Technology*, 46(6), 3406-3414.
- ALVARADO, J.C., R. PURTSCHERT, K. HINSBY, L. TROLDORG, M. HOFER, R. KIPFER, W. AESCHBACH-HERTIG & H. ARNO-SYNAL, 2005. ^{36}Cl in modern groundwater dated by a multi-tracer approach ($^3\text{H}/^3\text{He}$, SF_6 , CFC-12 and ^{85}Kr): a case study in quaternary sand aquifers in the Odense Pilot River Basin, Denmark. *Applied Geochemistry*, 20(3), 599-609.

Literaturverzeichnis

- AMORIM, A.M., F.F. SODRÉ, T.C.C. ROUSSEAU & P.D. MAIA, 2019. Assessing rare-earth elements and anthropogenic gadolinium in water samples from an urban artificial lake and its tributaries in the Brazilian Federal District. *Microchemical Journal*, **148**, 27-34.
- ANGERER, G., L. ERDMANN, F. MARSCHIEDER-WEIDEMANN, M. SCHARP & A. LÜLLMANN, 2009. *Rohstoffe für Zukunftstechnologien. Einfluss des branchenspezifischen Rohstoffbedarfs in rohstoffintensiven Zukunftstechnologien auf die zukünftige Rohstoffnachfrage*. 2., überarb. Aufl. Stuttgart: Fraunhofer Verl. ISI-Schriftenreihe Innovationspotenziale. ISBN 9783839600146.
- ANTONINA, A.N., N.A.M. SHAZILI, B.Y. KAMARUZZAMAN, M.C. ONG, Y. ROSNAN & F.N. SHARIFAH, 2013. Geochemistry of the Rare Earth Elements (REE) Distribution in Terengganu Coastal Waters: A Study Case from Redang Island Marine Sediment. *Open Journal of Marine Science*, **03**(03), 154-159.
- AUBERT, D., P. STILLE & A. PROBST, 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(3), 387-406.
- AUBERT, D., P. STILLE, A. PROBST, F. GAUTHIER-LAFAYE, L. POURCELOT & M. DEL NERO, 2002. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **66**(19), 3339-3350.
- AUBERT, D., A. PROBST & P. STILLE, 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Applied Geochemistry*, **19**(6), 899-916.
- BARBER, L.B., S.F. MURPHY, P.L. VERPLANCK, M.W. SANDSTROM, H.E. TAYLOR & E.T. FURLONG, 2006. Chemical loading into surface water along a hydrological, biogeochemical, and land use gradient: a holistic watershed approach. *Environmental science & technology*, **40**(2), 475-486.
- BARMER GEK, Hg., 2011. *BARMER GEK Arztreport 2011. Pressekonferenz der BARMER GEK*. Berlin.

Literaturverzeichnis

- BAU, M. & P. DULSKI, 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, **143**, 245-255.
- BAU, M., A. KNAPPE & P. DULSKI, 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Geochemistry*, **66**(2), 143-152.
- BERGLUND, J.L., L. TORAN & E.K. HERMAN, 2019. Deducing flow path mixing by storm-induced bulk chemistry and REE variations in two karst springs: With trends like these who needs anomalies?. *Journal of Hydrology*, **571**, 349-364.
- BERGMANN, J. & R. KLEEBERG, 1998. Rietveld Analysis of Disordered Layer Silicates. *Materials Science Forum*, **278-281**, 300-305.
- BFARM, 2017. *Gadoliniumhaltige Kontrastmittel: Gadoliniumablagerungen im Gehirn und anderen Geweben* [online]. [Zugriff am: 13. Januar 2020]. Verfügbar unter: https://www.bfarm.de/SharedDocs/Risikoinformationen/Pharmakovigilanz/DE/RV_STP/g-l/gadolinium-kernspin-neu.html.
- BGR & GD DER BRD, Hg., 1998. *UAG „Hintergrundwerte“ der Ad-hoc-AG Geochemie Statusbericht Dezember 1996*. Hannover. Geologisches Jahrbuch. 6.
- BICHLER, A., C. MUELLEGGER, R. BRÜNJES & T. HOFMANN, 2016. Quantification of river water infiltration in shallow aquifers using acesulfame and anthropogenic gadolinium. *Hydrological Processes*, **30**(11), 1742-1756.
- BIRKA, M., C.A. WEHE, L. TELGMANN, M. SPERLING & U. KARST, 2013. Sensitive quantification of gadolinium-based magnetic resonance imaging contrast agents in surface waters using hydrophilic interaction liquid chromatography and inductively coupled plasma sector field mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, **1308**, 125-131.
- BIRKA, M., C.A. WEHE, O. HACHMÖLLER, M. SPERLING & U. KARST, 2016. Tracing gadolinium-based contrast agents from surface water to drinking water by means of speciation analysis. *Journal of chromatography. A*, **1440**, 105-111.

Literaturverzeichnis

- BIRNER, T., A. OELZE, U. VON DAACKE, A. HERMSDORF & J. KONZE, 2015. *Bericht zur Grundwasserbeschaffenheit im Land Brandenburg 2006 – 2012*. LfU Brandenburg. Potsdam.
- BITTERSOHL, J., 1980. *Versickerung und Grundwasserneubildung in den quartären Deckschichten der Bayerischen Rhön*. Dissertation. München.
- BOESTER, U. & T.R. RÜDE, 2020. Utilize gadolinium as environmental tracer for surface water-groundwater interaction in Karst. *Journal of contaminant hydrology*, **235**, 1-11.
- BORRMAN, S., E. REJMAN-RASINSKA & S. HANNAPPEL, 2017. *Geogene Hintergrundwerte für das Grundwasser in Sachsen-Anhalt und Ableitung von Schwellenwerten*. Landesbetrieb für Hochwasserschutz und Wasserwirtschaft. Halle (Saale).
- BORST, A.M., M.P. SMITH, A.A. FINCH, G. ESTRADE, C. VILLANOVA-DE-BENAVENT, P. NASON, E. MARQUIS, N.J. HORSBURGH, K.M. GOODENOUGH, C. XU, J. KYNICKÝ & K. GERAKI, 2020. Adsorption of rare earth elements in regolith-hosted clay deposits. *Nature communications*, **11**(1), 4386.
- BRÜCKNER, I.A., 2021. *Evaluierung der Auswirkungen einer Ozonanlage und Quantifizierung des Nutzens für das Gewässer*. Dissertation. Aachen.
- BRÜNJES, R., A. BICHLER, P. HOEHN, F.T. LANGE, H.-J. BRAUCH & T. HOFMANN, 2016. Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *The Science of the total environment*, **571**, 1432-1440.
- BRÜNJES, R. & T. HOFMANN, 2020. Anthropogenic gadolinium in freshwater and drinking water systems. *Water research*, **182**, 115966.
- BUSER, H.-R., T. POIGER & M.D. MÜLLER, 1998. Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science & Technology*, **32**(22), 3449-3456.
- CAMPOS, F.F. DE & J. ENZWEILER, 2016. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. *Environmental monitoring and assessment*, **188**(5), 1-18.

Literaturverzeichnis

- CARAVAN, P., J.J. ELLISON, T.J. MCMURRY & R.B. LAUFFER, 1999. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chemical reviews*, **99**(9), 2293-2352.
- CARY, L., J. CASANOVA, N. GAALOUL & C. GUERROT, 2013. Combining boron isotopes and carbamazepine to trace sewage in salinized groundwater: A case study in Cap Bon, Tunisia. *Applied Geochemistry*, **34**, 126-139.
- CHARALAMPIDES, G., K.I. VATALIS, B. APOSTOLOS & B. PLOUTARCH-NIKOLAS, 2015. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Economics and Finance*, **24**, 126-135.
- CHUDAIEV, O.V., G.A. CHELNOKOV, I.V. BRAGIN, N.A. KHARITONOVA, S.N. RYCHAGOV, A.A. NUZHDAEV & I.A. NUZHDAEV, 2017. Rare Earth and Major Elements Geochemistry of Geothermal Waters from Mutnovsky Volcano, Kamchatka. *Procedia Earth and Planetary Science*, **17**, 92-95.
- CIDU, R. & R. BIDDAU, 2007. Transport of trace elements under different seasonal conditions: Effects on the quality of river water in a Mediterranean area. *Applied Geochemistry*, **22**(12), 2777-2794.
- CIDU, R., L. VITTORI ANTISARI, R. BIDDAU, A. BUSCAROLI, S. CARBONE, S. DA PELO, E. DINELLI, G. VIANELLO & D. ZANNONI, 2013. Dynamics of rare earth elements in water–soil systems: The case study of the Pineta San Vitale (Ravenna, Italy). *Geoderma*, **193-194**, 52-67.
- CLAYTON, T., J.E. FRANCIS, S.J. HILLIER, F. HODSON, R.A. SAUNDERS & J. STONE, 1996. The Implications of Reworking on the Mineralogy and Chemistry of Lower Carboniferous K-Bentonites. *Clay Minerals*, **31**, 377-390.
- COLBACH, R., 2005. Overview of the geology of the Luxembourg Sandstone(s). *Ferrantia*, **44**, 155-160.
- CONDIE, K.C., 1991. Another look at rare earth elements in shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 2527-2531.

Literaturverzeichnis

- CONDIE, K.C., 1993. Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chemical Geology*, **104**, 1-37.
- COOK, P.G. & J.-K. BÖHLKE, 2000. Determining Timescales for Groundwater Flow and Solute Transport. In: P.G. Cook und A.L. Herczeg, Hg. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Boston, MA: Springer US, S. 1-30. ISBN 978-1-4613-7057-4.
- COOK, P.G. & A.L. HERCZEG, Hg., 2000. *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. Boston, MA: Springer US. ISBN 978-1-4613-7057-4.
- CYRIS, M., 2013. *Behavior of Gadolinium-based Diagnostics in Water Treatment*. Dissertation. Duisburg.
- DIA, A., G. GRUAU, G. OLIVIÉ-LAUQUET, C. RIOU, J. MOLÉNAT & P. CURMI, 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(24), 4131-4151.
- DIN. 38409-7:2005, *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität (H 7)*. Berlin: Beuth.
- DIN, EN/ISO. 10304-1:2009, *Wasserbeschaffenheit-Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie-Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1: 2007)*.
- DITTRICH, D., 1984. *Erläuterungen zur geologischen Karte von Luxemburg - Blatt Nr.8 Mersch*. Pub. du Service géologique de Lux. Luxemburg.
- DU, X. & T.E. GRAEDEL, 2011. Uncovering the global life cycles of the rare earth elements. *Scientific reports*, **1**(145), 1-4.
- DU, X. & T.E. GRAEDEL, 2013. Uncovering the end uses of the rare earth elements. *The Science of the total environment*, **461-462**, 781-784.

Literaturverzeichnis

- DUVERT, C., D.I. CENDÓN, M. RAIBER, J.-L. SEIDEL & M.E. COX, 2015. Seasonal and spatial variations in rare earth elements to identify inter-aquifer linkages and recharge processes in an Australian catchment. *Chemical Geology*, **396**, 83-97.
- DWD CLIMATE DATA CENTER, 2019a. *Aktuelle tägliche Stationsbeobachtungen (Temperatur, Druck, Niederschlag, Sonnenscheindauer, etc.) für Deutschland Station Meiningen* [online]. Deutscher Wetterdienst. Offenbach am Main [Zugriff am: 22. Mai 2019]. Verfügbar unter: https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/.
- DWD Climate Data Center, 2019b. *Aktuelle tägliche Stationsbeobachtungen (Temperatur, Druck, Niederschlag, Sonnenscheindauer, etc.) für Deutschland Station Weißensee*, [online]. Deutscher Wetterdienst. Offenbach am Main [Zugriff am: 22. Mai 2019]. Verfügbar unter: https://opendata.dwd.de/climate_environment/CDC/.
- EBRAHIMI, P. & M. BARBIERI, 2019. Gadolinium as an Emerging Microcontaminant in Water Resources: Threats and Opportunities. *Geosciences*, **9**(2), 93.
- ELBAZ-POULICHET, F., J.-L. SEIDEL & C. OTHONIEL, 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water research*, **36**, 1102-1105.
- ENGELHARDT, I., M. PIEPENBRINK, N. TRAUTH, S. STADLER, C. KLUDT, M. SCHULZ, C. SCHÜTH & T.A. TERNES, 2011. Comparison of tracer methods to quantify hydrodynamic exchange within the hyporheic zone. *Journal of Hydrology*, **400**(1-2), 255-266.
- ENGELHARDT, I., J.A.C. BARTH, R. BOL, M. SCHULZ, T.A. TERNES, C. SCHÜTH & R. VAN GELDERN, 2014. Quantification of long-term wastewater fluxes at the surface water/groundwater-interface: an integrative model perspective using stable isotopes and acesulfame. *The Science of the total environment*, **466-467**, 16-25.
- ERHARDT, W., K.A. HÖPKER & I. FISCHER, 1996. Bewertungsverfahren. Verfahren zur Bewertung von immissionsbedingten Stoffanreicherungen in standardisierten Graskulturen. *Z. Umweltchem. Ökotox.*, **8**(4), 237-240.

Literaturverzeichnis

- EUROPÄISCHE KOMMISSION, 2020. *Widerstandsfähigkeit der EU bei kritischen Rohstoffen: Einen Pfad hin zu größerer Sicherheit und Nachhaltigkeit abstecken*. Brüssel. COM (2020) 474 final.
- EUROPEAN MEDICINES AGENCY, 2017. *EMA's final opinion confirms restrictions on use of linear gadolinium agents in body scans. Recommendations conclude EMA's scientific review of gadolinium deposition in brain and other tissues*. London.
- EVENSEN, N.M., P.J. HAMILTON & R.K. O'NIONS, 1978. Rare-earth abundances in chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1199-1212.
- FENG, X., O. ONEL, M. COUNCIL-TROCHE, A. NOBLE, R.-H. YOON & J.R. MORRIS, 2021. A study of rare earth ion-adsorption clays: The speciation of rare earth elements on kaolinite at basic pH. *Applied Clay Science*, **201**, 105920.
- FENZ, R., A.P. BLASCHKE, M. CLARA, H. KROISS, D. MASCHER & M. ZESSNER, 2005. Monitoring of carbamazepine concentrations in wastewater and groundwater to quantify sewer leakage. *Water Science & Tehcnology*, **52**(5), 205-213.
- FURTAK, H. & R. LANGGUTH, 1967. Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwassertypen mittels Kennzahlen. *Memoires IAH-Congress 1965*, **7**, 89-96. Memoires IAH-Congress 1965.
- GALUSZKA, A., 2007. A review of geochemical background concepts and an example using data from Poland. *Environ Geol*, **52**(5), 861-870.
- GALUSZKA, A. & Z.M. MIGASZEWSKI, 2011. Geochemical background - an environmental perspective. *Mineralogica*, **42**(1), 7-17.
- GASCHNIG, R.M., R.L. RUDNICK, W.F. McDONOUGH, A.J. KAUFMAN, J.W. VALLEY, Z. HU, S. GAO & M.L. BECK, 2016. Compositional evolution of the upper continental crust through time, as constrained by ancient glacial diamictites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **186**, 316-343.
- GASSER, G., M. RONA, A. VOLOSHENKO, R. SHELKOV, O. LEV, S. ELHANANY, F.T. LANGE, M. SCHEURER & I. PANKRATOV, 2011. Evaluation of micropollutant tracers. II. Carbamaze-

Literaturverzeichnis

- pine tracer for wastewater contamination from a nearby water recharge system and from non-specific sources. *Desalination*, **273**(2-3), 398-404.
- GAWEL, E., 2015. Finanzierung der vierten Reinigungsstufe aus Mitteln der Abwasserabgabe: das Leipziger Modell zur Finanzierung des Ausbaus der vierten Reinigungsstufe in Deutschland. *UFZ Discussion Papers*, (4), 1-14.
- GEWÄSSERKUNDLICHER DIENST BAYERN, 2021. *Gunzenhausen/Altmühlüberleiter* [online] [Zugriff am: 31. März 2021]. Verfügbar unter: <https://www.gkd.bayern.de/de/fluesse/abfluss/kelheim/gunzenhausen-13404799/jahreswerte>.
- GILL, L.W., M.G. BABECHUK, B.S. KAMBER, T. MCCORMACK & C. MURPHY, 2018. Use of trace and rare earth elements to quantify autogenic and allogenic inputs within a lowland karst network. *Applied Geochemistry*, **90**, 101-114.
- GÖB, S., A. LOGES, N. NOLDE, M. BAU, D.E. JACOB & G. MARKL, 2013. Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water–rock interaction. *Applied Geochemistry*, **33**, 127-152.
- GOLDSTEIN, S.J. & S.B. JACOBSEN, 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, **89**, 35-47.
- GOODENOUGH, K.M., J. SCHILLING, E. JONSSON, P. KALVIG, N. CHARLES, J. TUDURI, E.A. DEADY, M. SADEGHI, H. SCHIELLERUP, A. MÜLLER, G. BERTRAND, N. ARVANITIDIS, D.G. ELIOPOULOS, R.A. SHAW, K. THRANE & N. KEULEN, 2016. Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geology Reviews*, **72**, 838-856.
- GRAEDEL, T.E. & L. ERDMANN, 2012. Will metal scarcity impede routine industrial use? *MRS Bulletin*, **37**(4), 325-331.
- GREIF, A. & W. KLEMM, 2010. *Geogene Hintergrundbelastungen. Oberflächenwassergenaue Ableitung von Referenzwerten geogener Hintergrundbelastungen für Schwermetalle und Arsen in der Wasserphase sowie im schwebstoffbürtigen Sediment sächsischer Fließgewässer im Ein-*

Literaturverzeichnis

- zugsgebiet des Erzgebirges/Vogtlandes. LfULG Sachsen. Dresden. Schriftenreihe des LfULG, Heft 10.
- GROMET, L.P., R.F. DYMEK, L.A. HASKIN & R.L. KOROTEV, 1984. The "North American shale composite": Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2469-2482.
- GUVEN, K.C., B. COBAN & H. ERDUGAN, 2015. Galaxolide® pollution of *Gracilaria bursa-pastoris* collected in Dardanelles: An ecotoxicological marker of Danube River water route to Aegean Sea. *International Research Journal of Public and Environmental Health*, **2**(9), 122-126.
- HALLIS, L.J., M. ANAND & S. STREKOPYTOV, 2014. Trace-element modelling of mare basalt parental melts: Implications for a heterogeneous lunar mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **134**, 289-316.
- HANAUER, B. & W. LENZ, 2006. *Detailuntersuchungen zur Trinkwassererschließung am Brombachsee - Modellgestützte Untersuchungen 2005 (unveröffentlicht)*. Hydrogeologisches Gutachten, Modellbericht. ZW WV Reckenberg-Gruppe. Gunzenhausen.
- HANAUER, B., W. LENZ & C. MÖBUS, 2017. *Sicherung der Trinkwasserversorgung des ZV WV Reckenberg-Gruppe Neuerschließung im Gereutgraben (unveröffentlicht)*. Erkundungsmaßnahmen 2016/2017, Hydrogeologischer Bericht und Fortschreibung des numerischen Grundwassermodells. ZW WV Reckenberg-Gruppe. Gunzenhausen.
- HATJE, V., K.W. BRULAND & A.R. FLEGAL, 2014. Determination of rare earth elements after pre-concentration using NOBIAS-chelate PA-1®resin: Method development and application in the San Francisco Bay plume. *Marine Chemistry*, **160**, 34-41.
- HATJE, V., K.W. BRULAND & A.R. FLEGAL, 2016. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environmental science & technology*, **50**(8), 4159-4168.

Literaturverzeichnis

- HAXEL, G.B., J.B. HEDRICK & G.J. ORRIS, 2002. *Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology* [online]. U. S. Geological Survey. Fact Sheet. 087-02. Verfügbar unter: <http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>.
- HE, S., L. ZHU, R. YANG, Z. SHEN & X. YU, 2011. The geochemical characteristics of aqueous rare-earth elements in shallow karst groundwater in Guiyang City, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, **30**(1), 114-124.
- HELLMANN, H., 1972. Definition und Bedeutung des backgrounds für umweltschutzbezogene gewässerkundliche Untersuchungen. *Dtsch. Gewässerkd. Mitt.*, **16**(6), 17-174.
- HELLMANN, H., 2001. Definition der Hintergrund- bzw. Background-Konzentration – eine Übersicht. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **29**(6-7), 391.
- HENDERSON, P., 1986. *Rare earth element geochemistry*. Amsterdam: Elsevier. Developments in geochemistry. 2. ISBN 0-444-42148-3.
- HILBERG, S., 2015. *Umweltgeologie*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-662-46947-7.
- HISLER, C., P. STILLE, C. GUIGNARD, J.F. IFFLY & L. PFISTER, 2014. Rare Earth Elements as Hydrological Tracers of Anthropogenic and Critical Zone Contributions: A Case Study at the Alzette River Basin Scale. *Procedia Earth and Planetary Science*, **10**, 349-352.
- HOFMANN, A.W., 1988. Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth and Planetary Science Letters*, **90**, 297-314.
- HOFMANN, M., P. UDLUFT & H.-C. KRZEMIN, 1991. Hydrogeologische Untersuchung zur Einzugsgebietsbestimmung der Mittelstreuer Quelle (Unterfranken). *Hydrogeologie und Umwelt*, (2), 1-31.
- HOLDGATE, M.W., 1980. *A perspective of environmental pollution*. Cambridge: Cambridge Univ. Press. ISBN 0521221978.

Literaturverzeichnis

- HÖLTING, B. & W.G. COLDEWEY, 2013. *Hydrogeologie*. Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag. ISBN 978-3-8274-2353-5.
- HONG, S., J.-P. CANDELONE, C. TURETTA & C.F. BOUTRON, 1996. Changes in natural lead, copper, zinc and cadmium concentrations in central Greenland ice from 8250 to 149,100 years ago: their association with climatic changes and resultant variations of dominant source contributions. *Earth and Planetary Science Letters*, **143**, 233-244.
- HOYER, M. V., 1971. *Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen im Luxemburger Sandstein*. Publ. Serv. Géol. Lux. und SES. Koerich.
- HUCH, M. & H. GELDMACHER, 2001. *Umweltgeochemie in Wasser, Boden und Luft. Geogener Hintergrund und anthropogene Einflüsse*. Berlin: Springer. Geowissenschaften + Umwelt. ISBN 978-3-540-67440-5.
- IDÉE, J.-M., M. PORT, I. RAYNAL, M. SCHAEFER, S. LE GRENEUR & C. COROT, 2006. Clinical and biological consequences of transmetallation induced by contrast agents for magnetic resonance imaging: a review. *Fundamental & clinical pharmacology*, **20**(6), 563-576.
- INTERGEO INGENIEURGESELLSCHAFT MBH MELLRICHSTADT, Hg., 2011. *Abflussmessungen an der Streu (unveröffentlicht)*. Mellrichstadt.
- JOHANNESSON, K.H., K.J. STETZENBACH & V.F. HODGE, 1997. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(17), 3605-3618.
- JOHANNESSON, K.H. & M.J. HENDRY, 2000. Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(9), 1493-1509.
- JONES, O.A., J.N. LESTER & N. VOULVOULIS, 2005. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in biotechnology*, **23**(4), 163-167.
- JURADO, A., E. VÁZQUEZ-SUÑÉ, J. CARRERA, M. LÓPEZ DE ALDA, E. PUJADES & D. BARCELÓ, 2012. Emerging organic contaminants in groundwater in Spain: a review of sources, re-

- cent occurrence and fate in a European context. *The Science of the total environment*, **440**, 82-94.
- KAHL, S., S. KLEINSTEUBER, J. NIVALA, M. VAN AFFERDEN & T. REEMTSMA, 2018. Emerging Biodegradation of the Previously Persistent Artificial Sweetener Acesulfame in Biological Wastewater Treatment. *Environmental science & technology*, **52**(5), 2717-2725.
- KALBUS, E., F. REINSTORF & M. SCHIRMER, 2006. Measuring methods for groundwater – surface water interactions: a review. *Hydrol. Earth. Syst. Sci.*, **10**, 873-887.
- KALLEMEYN, G.W., A.E. RUBIN, D. WANG & J.T. WASSON, 1989. Ordinary chondrites: Bulk compositions, classification, lithophile-element fractionations, and composition-petrographic type relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 2747-2767.
- KÄSS, W., 1992. *Geohydrologische Markierungstechnik*. Berlin: Gebr. Borntraeger. Lehrbuch der Hydrogeologie. 9. ISBN 3-443-01013-X.
- KATZ, B.G., T.B. COPLEN, T.D. BULLEN & J.H. DAVIS, 1997. Use of Chemical and Isotopic Tracers to Characterize the Interactions Between Ground Water and Surface Water in Mantled Karst. *Groundwater*, **35**(6), 1014-1028.
- KAWASAKI, A., R. KIMURA & S. ARAI, 1998. Rare earth elements and other trace elements in wastewater treatment sludges. *Soil Science and Plant Nutrition*, **44**(3), 433-441.
- KIM, I., S.H. KIM & G. KIM, 2020. Anthropogenic gadolinium in lakes and rivers near metrocities in Korea. *Environmental science. Processes & impacts*, **22**(1), 144-151.
- KLAUER, B., C. AICHER, T. BRATAN, U. EBERLE, T. HILLENBRAND, K. KÜMMERER, W. REUTER, J. SCHILLER, N. SCHULTE-RÖMER, E. SCHRAMM, F. TETTENBORN, C. VÖLKER & A. WALZ, 2019. *Arzneimittel in Trinkwasser und Gewässern - Mengenanalyse, Risikobewertung und Vorsorgemaßnahmen*. Büro für Technikfolgen-Abschätzung beim Deutschen Bundestag. Berlin. 183.
- KLAVER, G., M. VERHEUL, I. BAKKER, E. PETELET-GIRAUD & P. NÉGREL, 2014. Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: Gadolinium and lanthanum. Partitioning between the

Literaturverzeichnis

- dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). *Applied Geochemistry*, **47**, 186-197.
- KÖLLING, M. & T. FESEKER, 2022. *Marine Geochemistry - Laboratory Methods* [online] [Zugriff am: 20. März 2022]. Verfügbar unter: <https://www.sedgeochem.uni-bremen.de/dalton.html>.
- KÖPPEN, W. & R. GEIGER, Hg., 1936. *Handbuch der Klimatologie*. Berlin: Gebr. Borntraeger. 1 Teil C.
- KÖPPEN, W., 1936. Das geographische System der Klimate. In: W. KÖPPEN & R. GEIGER, Hg. *Handbuch der Klimatologie*. Berlin: Gebr. Borntraeger.
- KOLISCH, G., Y. TAUDIEN & H. KNERR, 2022. Kosten-Nutzen-Bewertung der Einführung 4. Reinigungsstufen auf kommunalen Kläranlagen. In: M. PORTH & H. SCHÜTTRUMPF, Hg. *Wasser, Energie und Umwelt*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden. ISBN 978-3-658-35606-4.
- KÜHN, S., T. STRUPPE, H. KERNDORFF & H. OSTER, 2009. FCKW als Tracer für die Ausbreitung von Altablagerungsemissionen im Grundwasser. *Grundwasser*, **14**(2), 113-125.
- KULAKSIZ, S. & M. BAU, 2007. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth and Planetary Science Letters*, **260**(1-2), 361-371.
- KULAKSIZ, S. & M. BAU, 2011a. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Applied Geochemistry*, **26**(11), 1877-1885.
- KULAKSIZ, S. & M. BAU, 2011b. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment international*, **37**(5), 973-979.
- KULAKSIZ, S. & M. BAU, 2013. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction

Literaturverzeichnis

- of the natural rare earth element distribution in rivers. *Earth and Planetary Science Letters*, **362**, 43-50.
- KÜMMERER, K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere*, **45**, 957-969.
- KÜMMERER, K., 2010. Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources*, **35**(1), 57-75.
- KÜMMERER, K. & E. HELMERS, 2000. Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*, **34**(4), 573-577.
- KUNKEL, R., F. WENDLAND, H.J. VOIGT & S. HANNAPPEL, Hg., 2004. *Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland*. Jülich: Forschungszentrum Jülich. Schriften des Forschungszentrums Jülich - Reihe Umwelt. 47. ISBN 3-89336-353-X.
- KÜNNEMEYER, J., L. TERBORG, B. MEERMANN, C. BRAUCKMANN, I. MÖLLER, A. SCHEFFER & U. KARST, 2009. Speciation analysis of gadolinium chelates in hospital effluents and wastewater treatment plant sewage by a novel HILIC/ICP-MS method. *Environmental Science & Technology*, **43**(8), 2884-2890.
- KRIEG, G., M. VOLLMER, O. HAPPEL, F. JUNGINGER, M. PAULI, J. HOINKIES & BOUHADJAR S. I., 2017. *Online-Erfassung von Spurenstoffen im Ablauf von Klärwerken zur Regelung entsprechender Schadstoff-Eliminierungsprozesse für die vierte Reinigungsstufe. Abschlussbericht über ein Entwicklungs-/Forschungsvorhaben gefördert unter dem Az: 33269/01-21 Deutsche Bundesstiftung Umwelt*. Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU). Karlsruhe.
- LAVEUF, C. & S. CORNU, 2009. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, **154**(1-2), 1-12.
- LAVEUF, C., S. CORNU, L.R.G. GUILHERME, A. GUERIN & F. JUILLOT, 2012. The impact of redox conditions on the rare earth element signature of redoximorphic features in a soil sequence developed from limestone. *Geoderma*, **170**, 25-38.

Literaturverzeichnis

- LAWRENCE, M. G., C. ORT & J. KELLER, 2009. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water research*, **43**(14), 3534-3540.
- LAWRENCE, M. G., 2010. Detection of anthropogenic gadolinium in the Brisbane River plume in Moreton Bay, Queensland, Australia. *Marine pollution bulletin*, **60**(7), 1113-1116.
- LAWRENCE, M.G. & D.G. BARIEL, 2010. Tracing treated wastewater in an inland catchment using anthropogenic gadolinium. *Chemosphere*, **80**(7), 794-799.
- LAWRENCE, M.G., J. KELLER & Y. POUSSADE, 2010. Removal of magnetic resonance imaging contrast agents through advanced water treatment plants. *Environmental Research Letters*, **61**(3), 685-692.
- LÉCUYER, C., B. REYNARD & P. GRANDJEAN, 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chemical Geology*, **204**(1-2), 63-102.
- LEPELTIER, C., 1969. A Simplified Statistical Treatment of Geochemical Data by Graphical Representation. *Economic Geology*, **64**, 538-550.
- LEYBOURNE, M.I. & K.H. JOHANNESSON, 2008. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**(24), 5962-5983.
- LIN, C., S. LIU, M. HE & R. LI, 2013. Distribution of rare earth elements in the estuarine and coastal sediments of the Daliao River System, China. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **298**(1), 627-634.
- LINDNER, U., 2017. *Speziation von Gadolinium-MRT-Kontrastmitteln in Umweltmatrizes*. Dissertation. Berlin.
- LIU, H., H. GUO & L. WU, 2017. Rare Earth Elements as Indicators of Groundwater Mixing in the North China Plain: A Case Study in the Area of Hengshui City, China. *Procedia Earth and Planetary Science*, **17**, 396-399.

Literaturverzeichnis

- LUCIUS, M., 1948. *Das Gutland - Erläuterungen zu der geologischen Spezialkarte Luxemburgs*. Pub. du Service géologique de Lux. Luxemburg.
- LUCIUS, M., 1952. Übersicht über die Geologie Luxemburgs. *Z. dt. Geol. Ges.*, **103**, 178-208.
- LUGMAIR, G.W. & K. MARTI, 1971. Neutron Capture Effects in Lunar Gadolinium and the Irradiation Histories of some Lunar Rocks. *Earth and Planetary Science Letters*, **13**, 32-42.
- MACKE, M., C.D. QUARLES, M. SPERLING & U. KARST, 2021. Fast and automated monitoring of gadolinium-based contrast agents in surface waters. *Water research*, **207**, 117836.
- MAHLER, H. & J. SELL, 2015. Profile im Oberen Buntsandstein (Röt 4-Subformation) von Unterfranken und Südhüringen. *Naturwissenschaftliches Jahrbuch Schweinfurt*, **27**, 27-93.
- MASSMANN, G., A. KNAPPE, D. RICHTER & A. PEKDEGER, 2004. Investigating the Influence of Treated Sewage on Groundwater and Surface Water Using Wastewater Indicators in Berlin, Germany. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **32**(4-5), 336-350.
- MASSMANN, G., A. PEKDEGER, T. HEBERER, G. GRÜTZMACHER, U. DÜNNBIER, A. KNAPPE, H. MEYER & A. MECHLINSKI, 2007. Drinking-Water Production in Urban Environments – Bank Filtration in Berlin. *Grundwasser*, **12**(3), 232-245.
- MASSMANN, G., J. SÜLTENFUß, U. DÜNNBIER, A. KNAPPE, T. TAUTE & A. PEKDEGER, 2008. Investigation of groundwater residence times during bank filtration in Berlin: a multi-tracer approach. *Hydrological Processes*, **22**(6), 788-801.
- MASSMANN, G., A. PEKDEGER, U. DÜNNBIER, T. HEBERER, D. RICHTER, J. SÜLTENFUß & Y. TOSAKI, 2009. Hydrodynamische und hydrochemische Aspekte der anthropogen und natürlich induzierten Uferfiltration am Beispiel von Berlin/Brandenburg. *Grundwasser*, **14**(3), 163-177.
- MASUDA, A. & N. NAKAMURA, 1973. Fine pictures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**, 239-248.

Literaturverzeichnis

- MATSCHULLAT, J., R. OTTENSTEIN & C. REIMANN, 2000. Geochemical background – can we calculate it? *Environmental Geology*, **39**(9), 990-1000.
- MCLENNAN, S.M., W.B. NANCE & S.R. TAYLOR, 1980. Rare earth element-thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **44**, 1833-1839.
- MCLENNAN, S.M. & S.R. TAYLOR, 1980. Geochemical Standards for Sedimentary Rocks: Trace Element Data for U.S.G.S. Standards SCo-1, MAG-1 AND SGR-1. *Chemical Geology*, **29**, 333-343.
- MEADOWS, D.H., D.L. MEADOWS & J. RANDERS, 1992. *Beyond the limits. Global collapse or a sustainable future*. London: Earthscan Publications. ISBN 185383131X.
- MEIER, J.F., U. AUSTERMANN-HAUN, K. ALT & S. KUHLMANN, 2016. Pilotprojekt zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung auf der ZKA Detmold. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, **63**(1), 28-36.
- MERSCHEL, G., M. BAU, L. BALDEWEIN, E.L. DANTAS, D. WALDE & B. BÜHN, 2015. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia. *Comptes Rendus Geoscience*, **347**(5-6), 284-293.
- MICHARD, A. & F. ALBARÈDE, 1986. The REE Content of Some Hydrothermal Fluids. *Chemical Geology*, **55**, 51-60.
- MICHARD, A., 1989. Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 745-750.
- MIGASZEWSKI, Z.M. & A. GALUSZKA, 2016. The use of gadolinium and europium concentrations as contaminant tracers in the Nida River watershed in south-central Poland. *Geological Quarterly*, **60**(2), 67-76.
- MÖLLER, P., G. MORTEANIS & F. SCHLEY, 1980. Discussion of REE distribution patterns of carbonatites and alkalic rocks. *Lithos*, **13**, 171-179.

Literaturverzeichnis

- MÖLLER, P., P. DULSKI, M. BAU, A. KNAPPE, A. PEKDEGER & C. SOMMER-VON JARMERSTED, 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *Journal of Geochemical Exploration*, **69-70**, 409-414.
- MÖLLER, P., T. PACES, P. DULSKI & G. MORTEANI, 2002. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environmental science & technology*, **36**(11), 2387-2394.
- MÖLLER, P., G. MORTEANI & P. DULSKI, 2003. Anomalous Gadolinium, Cerium, and Yttrium Contents in the Adige and Isarco River Waters and in the Water of Their Tributaries (Provinces Trento and Bolzano/Bozen, NE Italy). *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **31**(3), 225-239.
- MORTEANI, G., P. MÖLLER, A. FUGANTI & T. PACES, 2006. Input and fate of anthropogenic estrogens and gadolinium in surface water and sewage plants in the hydrological basin of Prague (Czech Republic). *Environmental geochemistry and health*, **28**(3), 257-264.
- MÜLLER, B., T. SCHEYTT, M. ASBRAND & A.M. DE CASAS, 2012. Pharmaceuticals as indicators of sewage-influenced groundwater. *Hydrogeology Journal*, **20**(6), 1117-1129.
- MUNEMOTO, T., K. OHMORI & T. IWATSUKI, 2015. Rare earth elements (REE) in deep groundwater from granite and fracture-filling calcite in the Tono area, central Japan: Prediction of REE fractionation in paleo- to present-day groundwater. *Chemical Geology*, **417**, 58-67.
- MURTHY, V.R. & R.A. SCHMITT, 1963. Isotope Abundances of Rare Earth Elements in Meteorites 1. Implications of Samarium, Europium, and Gadolinium to the Early History of the Solar System. *Journal of Geophysical Research*, **68**(3), 911-917.
- NAKAMURA, N. & A. MASUDA, 1973. Chondrites With Peculiar Rare-Earth Patterns. *Earth and Planetary Science Letters*, **19**, 429-437.
- NAKAMURA, N., 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **38**, 757-775.

Literaturverzeichnis

- NANCE, W.B. & S.R. TAYLOR, 1976. Rare earth element patterns and crustal evolution-I. Australian post-Archean sedimentary rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 1539-1551.
- NANCE, W.B. & S.R. TAYLOR, 1977. Rare earth element patterns and crustal evolution-II. Archean sedimentary rocks from Kalgoorlie, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **41**, 225-231.
- NAUMOV, A.V., 2008. Review of the World Market of Rare-Earth Metals. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **49**(1), 14-22.
- NELSON, B.J., S.A. WOOD & J.L. OSIENSKY, 2003. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. *Journal of Solid State Chemistry*, **171**(1-2), 51-56.
- NEUBERT, C., 2008. *Umweltverhalten und Ökotoxikologie von gadoliniumhaltigen Magnetresonanztomographie-Kontrastmitteln*. Dissertation. Berlin.
- NOACK, C.W., D.A. DZOMBAK & A.K. KARAMALIDIS, 2014. Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental science & technology*, **48**(8), 4317-4326.
- NOTHDURFT, L.D., G.E. WEBB & B.S. KAMBER, 2004. Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning Basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(2), 263-283.
- NOZAKI, Y., D. LERCHE, D.S. ALIBO & M. TSUTSUMI, 2000. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: Evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**(23), 3975-3982.
- OGATA, T. & Y. TERAOKA, 2006. Rare earth element abundances in some seawaters and related river waters from the Osaka Bay area, Japan: Significance of anthropogenic Gd. *Geochemical Journal*, **40**, 463-474.

Literaturverzeichnis

- OSTE, L., G.J. ZWOLSMAN & J. KLEIN, 2011. *Methods to derive natural background concentrations of metals in surface water and application of two methods in a case study*. Utrecht. Deltares report. 1206111-005-BGS-0006-vj.
- PARCHWITZ, S., 2013. *Antrag mit Erläuterung auf Festsetzung eines Wasserschutzgebietes für die Mittelstreuer Quellen (unveröffentlicht)*. Mellrichstadt.
- PEKDEGER, A., G. MASSMANN & B. OHM, 2003. *Investigation of hydrogeological and hydrochemical processes accompanying bank filtration in Berlin using different tracers*. Berlin: Kompetenzzentrum Wasser, 2003. Conference Wasser.
- PETELET-GIRAUD, E., G. KLAVER & P. NEGREL, 2009. Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. *Journal of Hydrology*, **369**(3-4), 336-349.
- PETERS, A., G. MERRINGTON & M. CRANE, 2012. *Estimation of background reference concentrations for metals in UK freshwaters*. Water Framework Directive. Edinburgh.
- PFANNKUCH, H.-O., 1990. *Elsevier's dictionary of environmental hydrogeology. In English, French and German*. Amsterdam: Elsevier. ISBN 978-0444872692.
- PIPER, D.Z., 1974. Rare Earth Elements in the Sedimentary Cycle: A Summary. *Chemical Geology*, **14**, 285-304.
- PIPER, D.Z. & M. BAU, 2013. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *American Journal of Analytical Chemistry*, **04**(10), 69-83.
- PORTEOUS, A., 1996. *Dictionary of environmental science and technology*. 2. ed. Chichester: Wiley. ISBN 0471960756.
- PORTH, M. & H. SCHÜTTRUMPF, Hg. *Wasser, Energie und Umwelt*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden. ISBN 978-3-658-35606-4.

Literaturverzeichnis

- PRIEGNITZ, J., 2007. *Analyse von Koffein als Abwassermarker in Fließgewässern*. Dissertation. Os-nabrück.
- RABIET, M., F. BRISSAUD, J.L. SEIDEL, S. PISTRE & F. ELBAZ-POULICHET, 2009. Positive gadolini-um anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere*, **75**(8), 1057-1064.
- REDER, K., 2018. *Antrag mit Erläuterung auf Festsetzung eines Wasserschutzgebietes für die Ge-meinde Bastheim (unveröffentlicht)*. Mellrichstadt.
- REIMANN, C. & R.G. GARRETT, 2005. Geochemical background-concept and reality [online]. *The Science of the total environment*, **350**(1-3), 12-27.
- REIMANN, C., P. DE CARITAT & REIMANN-CARITAT, 2011. *Chemical elements in the environment. Factsheets for the geochemist and environmental scientist*. Berlin: Springer. ISBN 978-3-642-72016-1.
- RENBERG, I., R. BINDLER & M.-L. BRÄNNVALL, 2001. Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Ho-locene*, **11**(5), 511-416.
- RÖDEL, S., F.W. GÜNTHER, C. SCHAUM, V. REHBEIN, R. SCHATZ, T. ZECH, M. SENGL, M. FIORET-TI, M. EßLINGER & M. HUNZE, 2017. Pilotprojekt „Vierte Reinigungsstufe“ in Weißen-burg. Erfahrungen bei der Planung und wissenschaftlichen Begleitung. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, **64**(7), 606-615.
- ROGOWSKA, J., E. OLKOWSKA, W. RATAJCZYK & L. WOLSKA, 2018. Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environments. *Environmental toxicology and chemistry*, **37**(6), 1523-1534.
- RONGEMAILLE, E., G. BAYON, C. PIERRE, C. BOLLINGER, N.C. CHU, Y. FOUQUET, V. RIBOULOT & M. VOISSET, 2011. Rare earth elements in cold seep carbonates from the Niger delta. *Chemical Geology*, **286**, 196-206.

Literaturverzeichnis

- RUNGE, V.M., T. AI, D. HAO & X. HU, 2011. The Developmental History of the Gadolinium Chelates as Intravenous Contrast Media for Magnetic Resonance. *Investigative Radiology*, **46**(12), 807-816.
- RUNGE, V.M., 2017. Critical Questions Regarding Gadolinium Deposition in the Brain and Body After Injections of the Gadolinium-Based Contrast Agents, Safety, and Clinical Recommendations in Consideration of the EMA's Pharmacovigilance and Risk Assessment Committee Recommendation for Suspension of the Marketing Authorizations for 4 Linear Agents. *Investigative Radiology*, **52**(6), 317-323.
- RUTTE, E., 1957. *Einführung in die Geologie von Unterfranken*. Würzburg: Laborarztverlag.
- SADEGHI, M., G.A. MORRIS, E.J.M. CARRANZA, A. LADENBERGER & M. ANDERSSON, 2013. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, **133**, 160-175.
- Sartorius AG. *Laboratory Ultrafiltration: Frequently Asked Questions* [online] [Zugriff am: 20. März 2022]. Verfügbar unter: <https://www.sartorius.com/download/438150/laboratory-ultrafiltration-faq-2020-1-13-20-pdf-data.pdf>.
- SCHEURER, M., F.R. STORCK, C. GRAF, H.-J. BRAUCH, W. RUCK, O. LEV & F.T. LANGE, 2011. Correlation of six anthropogenic markers in wastewater, surface water, bank filtrate, and soil aquifer treatment. *Journal of environmental monitoring : JEM*, **13**(4), 966-973.
- SCHEURER, M., 2012. *Artificial sweeteners. Studies of their environmental fate, drinking water relevance, use as anthropogenic markers, and ozonation products*. Dissertation. Lüneburg.
- SCHIJF, J. & I.J. CHRISTY, 2018. Effect of Mg and Ca on the Stability of the MRI Contrast Agent Gd-DTPA in Seawater. *Frontiers in Marine Science*, **5**, 1-17.
- SCHMITT, P., 1982. *Herkunft und Beschaffenheit oberflächennaher Grundwässer und mineralstoffreicher Tiefenwässer im Muschelkalk-Keupergebiet des Grabfeldgaues (Ufr.)*. Dissertation. München.

Literaturverzeichnis

- SCHNEIDER, P., P.L. NEITZEL, M. SCHAFFRATH & H. SCHLUMPRECHT, 2003. *Leibildorientierte physikalisch-chemische Gewässerbewertung - Referenzbedingungen und Qualitätsziele*. UBA. Berlin. UBA-Texte. 15/03.
- SCHUBERT, A., 2015. *Grundwasserressourcen im östlichen Eischtal in Luxemburg: Quantifizierung des verfügbaren Grundwassers und die Systematik seiner Quellsagen*. (unveröffentlicht). Bachelorarbeit. Aachen.
- SCHÜSSLER, W. & L. NITSCHKE, 1998. Determination of trace amounts of Galaxolide® (HHCB) by HPLC. *Fresenius J Anal Chem*, **361**, 220-221.
- SCHUSTER, H. & A. ULLMANN, 2017. *Zwischenbericht zum Projekt Natürliche Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens*. Geologischer Dienst NRW. Krefeld.
- SCHUSTER, H. & A. ULLMANN, 2019. *Natürliche Hintergrundkonzentrationen in Oberflächengewässern Nordrhein-Westfalens. Abschlussbericht*. Krefeld.
- SCHWARZBAUER, J. & M. RICKING, 2010. Non-target screening analysis of river water as compound-related base for monitoring measures. *Environmental science and pollution research international*, **17**(4), 934-947.
- SCHWESIG, D. & A. BERGMANN, 2011. Use of anthropogenic gadolinium as a tracer for bank filtrate in drinking water wells. *Water Science and Technology: Water Supply*, **11**(6), 654-658.
- SHIELDS, G.A. & G.E. WEBB, 2004. Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chemical Geology*, **204**(1-2), 103-107.
- SHOLKOVITZ, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, **114**, 77-84.

Literaturverzeichnis

- SHOLKOVITZ, E.R., W.M. LANDING & B.L. LEWIS, 1994. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**(6), 1567-1579.
- SHOTYK, W., A.K. CHEBURKIN, P.G. APPLEBY, A. FANKHAUSER & J.D. KRAMERS, 1996. Two thousand years of atmospheric arsenic, antimony, and lead deposition recorded in an ombrotrophic peat bog profile, Jura Mountains, Switzerland. *Earth and Planetary Science Letters*, **145**, E1-E7.
- SHOTYK, W., D. WEISS, J.D. KRAMERS, R. FREI, A.K. CHEBURKIN, M. GLOOR & S. REESE, 2001. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Grue`re, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 14CyrBP. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65**(14), 2337-2360.
- SHOTYK, W., 2002. The chronology of anthropogenic, atmospheric Pb deposition recorded by peat cores in three minerogenic peat deposits from Switzerland. *The Science of the total environment*, **292**, 19-31.
- SINCLAIR, A.J., 1976. Applications of probability graphs in mineral exploration. *Assoc. Explor. Geochem. Spec*, **4**(9), 1-5.
- SMEDLEY, P., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 2767-2779.
- STILLE, P., M.-C. PIERRET, M. STEINMANN, F. CHABAUX, R. BOUTIN, D. AUBERT, L. POURCELOT & G. MORVAN, 2009. Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). *Chemical Geology*, **264**(1-4), 173-186.
- STRUFFERT, F.J., 1994. *Hydrogeologische Detailuntersuchung im Rahmen der solution de recharge (Ersatzlösung) in Luxemburg*. Publ. Serv. Géol. Lux. Luxembourg. 18.
- STUART, M., D. LAPWORTH, E. CRANE & A. HART, 2012. Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater [online]. *The Science of the total environment*, **416**, 1-21.

Literaturverzeichnis

- SUN, S.-S., R.W. NESBIT & A. SHARASKIN, 1979. Geochemical Characteristics of Mid-Ocean Ridge Basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, **44**, 119-138.
- TAUT, T., R. KLEEBERG & J. BERGMANN, 1998. The New Seifert Rietfeld Program BGMN and its Application to Quantitative Phase Analysis. *Materials Structure*, **5**(1), 57-66.
- TAYLOR, S.R. & S.M. MCLENNAN, 1985. *The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochem. record preserved in sedimentary rocks*. Oxford: Blackwell. Geoscience texts. 6.
- TAYLOR, S.R. & S.M. MCLENNAN, 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, **33**(2), 241-265.
- TELGEMANN, L., C.A. WEHE, M. BIRKA, J. KÜNNEMEYER, S. NOWAK, M. SPERLING & U. KARST, 2012. Speciation and isotope dilution analysis of gadolinium-based contrast agents in wastewater [online]. *Environmental Science & Technology*, **46**(21), 11929-11936.
- TELGEMANN, L., M. SPERLING & U. KARST, 2013. Determination of gadolinium-based MRI contrast agents in biological and environmental samples: a review. *Analytica chimica acta*, **764**, 1-16.
- TELGEMANN, L., U. LINDNER, J. LINGOTT & N. JAKUBOWSKI, 2016. Analysis and Speciation of Lanthanoides by ICP-MS. *Physical Sciences Reviews*, **1**(11), 1-14.
- TEPE, N., M. ROMERO & M. BAU, 2014. High-technology metals as emerging contaminants: Strong increase of anthropogenic gadolinium levels in tap water of Berlin, Germany, from 2009 to 2012. *Applied Geochemistry*, **45**, 191-197.
- TEZLAFF, B., S. CHEN, P. ELISON, R. KONOPKA & P. KUHR, 2013. *Schwermetalle aus landwirtschaftlicher Flächennutzung? Ursachenanalyse von Kupfer- und Zinkeinträgen im Einzugsgebiet der Ems (NRW). Abschlussbericht. IBG-3: Agrosphäre. Jülich*.
- THIELEN, C., 2017. *Untersuchung des Einflusses einer Brunnenförderung auf Quellschüttung und die Fluss-Grundwasser-Interaktion im Eischtal bei Koerich (Luxemburg) als Grundlage für ein Monitoring (unveröffentlicht)*. Masterarbeit. Aachen.

Literaturverzeichnis

- THOMSEN, H.S., 2017. Are the increasing amounts of gadolinium in surface and tap water dangerous? *Acta radiologica (Stockholm, Sweden: 1987)*, **58**(3), 259-263.
- TIXIER, C., H.P. SINGER, S. OELLERS & S.R. MÜLLER, 2003. Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters. *Environmental science & technology*, **37**(6), 1061-1068.
- TOSTEVIN, R., G.A. SHIELDS, G.M. TARBUCK, T. HE, M.O. CLARKSON & R.A. WOOD, 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology*, **438**, 146-162.
- TRIEBSKORN, R. & J. WERTHEIMER, Hg., 2016. *Wasser als Quelle des Lebens*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. ISBN 978-3-662-46267-6.
- TRIEBSKORN, R., 2016. Der Fußabdruck des Menschen im Wasser: Spurenstoffe als Risiko für Mensch und Umwelt? In: R. Triebkorn und J. Wertheimer, Hg. *Wasser als Quelle des Lebens*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, S. 207-223.
- UDLUFT, P., 1996. *Hydrogeologisches Gutachten zur Abgrenzung des Grundwassereinzugsgebietes der Mittelstreuer Quellen und Vorschlag zur Ausweisung eines Wasserschutzgebietes Zweckverband Mellrichstädter Gruppe*. Würzburg.
- USGS, 2019. *Mineral Commodity Summaries 2019* [online]. Reston, Virginia. Verfügbar unter: <https://doi.org/10.3133/70202434>.
- VAHIDI, E., J. NAVARRO & F. ZHAO, 2016. An initial life cycle assessment of rare earth oxides production from ion-adsorption clays. *Resources, Conservation and Recycling*, **113**(6), 1-11.
- VAN DEN BOOM, G., 1981. Geochemische Prospektionsmethoden. In: F. Bender und F. Barthel, Hg. *Geologische Geländeaufnahme, Strukturgeologie, Gefügekunde, Bodenkunde, Mineralogie, Petrographie Geochemie, Paläontologie, Meeresgeologie, Fernerkundung, Wirtschaftsgeologie*. Stuttgart: Enke, S. 327-357.

- VÁZQUEZ-ORTEGA, A., J. PERDRIAL, A. HARPOLD, X. ZAPATA-RÍOS, C. RASMUSSEN, J. MCINTOSH, M. SCHAAP, J. D. PELLETIER, P. D. BROOKS, M.K. AMISTADI & J. CHOROVER, 2015. Rare earth elements as reactive tracers of biogeochemical weathering in forested rhyolitic terrain. *Chemical Geology*, **391**, 19-32.
- VERPLANCK, P.L., H.E. TAYLOR, D.K. NORDSTROM & L.B. BARBER, 2005. Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado. *Environmental Science & Technology*, **39**(18), 6923-6929.
- VERPLANCK, P.L., E.T. FURLONG, J.L. GRAY, P.J. PHILLIPS, R.E. WOLF & K. ESPOSITO, 2010. Evaluating the behavior of gadolinium and other rare earth elements through large metropolitan sewage treatment plants. *Environmental Science & Technology*, **44**(10), 3876-3882.
- WAGNER, B., C. TÖPFNER, G. LISCHIED, M. SCHOLZ, R. KLINGER & P. KLAAS, 2003. *Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Bayerns*. München. GLA Fachberichte. 21.
- WAGNER, B., T. WALTER, T. HIMMELSBACH, P. CLOS, A. BEER, D. BUDZIAK, T. DREHER, H.-G. FRITSCHKE, M. HÜBSCHMANN, S. MARCZINEK, A. PETERS, H. POESER, H. SCHUSTER, A. STEINEL, F. WAGNER & G. WIRSING, 2011. Hydrogeochemische Hintergrundwerte der Grundwässer Deutschlands als Web Map Service. *Grundwasser*, **16**(3), 155-162.
- Wall, F., 2014. 13. Rare earth elements. In: G. Gunn, Hg. *Critical metals handbook*. Chichester: Wiley, S. 312-339. ISBN 9781118755266.
- WALTER, T., A. BEER, D. BROSE, D. BUDZIAK, P. CLOS, T. DREHER, H.-G. FRITSCHKE, M. HÜBSCHMANN, S. MARCZINEK, A. PETERS, H. POESER, H. SCHUSTER, B. WAGNER, F. WAGNER, G. WIRSING & R. WOLTER, 2008. Determining natural background values with probability plots. *EU Groundwater Policy Development*, **80**, 1-9.
- WALTER, T., A. BEER, D. BROSE, D. BUDZIAK, P. CLOS, T. DREHER, H.-G. FRITSCHKE, M. HÜBSCHMANN, S. MARCZINEK, A. PETERS, H. POESER, H. SCHUSTER, B. WAGNER, F. WAGNER, G. WIRSING & R. WOLTER, 2013. Determining natural background values with probability plots. CRC Press., 331-341.

Literaturverzeichnis

- WASSERWIRTSCHAFTSAMT ANSBACH, 2019. *Der Altmühlüberleiter* [online] [Zugriff am: 18. November 2019]. Verfügbar unter: https://www.wwa-an.bayern.de/ueberleitung/fraenkische_seen/altmuehlsee/ueberleiter/index.htm.
- WEDEPOHL, K.H., 1995. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(7), 1217-1232.
- WEDEPOHL, K.H. & K. SIMON, 2012. Chemical characteristics (REE, etc.) of Paleozoic and Mesozoic graywackes and sandstones from Central Europe. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **164**(4), 693-696.
- WENK, O., 2019. *Unser Seenland* [online] [Zugriff am: 18. November 2019]. Verfügbar unter: <https://www.unser-seenland.de/kleiner-und-grosser-brombachsee/>.
- WILLIS, S.S. & K.H. JOHANNESSON, 2011. Controls on the geochemistry of rare earth elements in sediments and groundwaters of the Aquia aquifer, Maryland, USA. *Chemical Geology*, **285**(1-4), 32-49.
- WUTZKE, U. & G. MÜLLER, 1976. Schwermetalle in Flüssen und Seen als Ausdruck der Umweltverschmutzung. Berlin, Heidelberg, New York, Springer-Verlag, 1974, 225 S., 83 Abb., 59 Tab. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*, **4**(4), 396-397.
- WZV MELLRICHSTÄDTER GRUPPE, 2018. *Jahres-, Monats- und Tagesberichte der Quellschüttungen der drei Mittelstreuer Quellen und an Probenahmetagen deren Vor-Ort-Parameter von 2015-2018 (unveröffentlicht)*. Mellrichstadt.
- XIAO, Y.-D., R. PAUDEL, J. LIU, C. MA, Z.-S. ZHANG & S.-K. ZHOU, 2016. MRI contrast agents: Classification and application (Review). *International journal of molecular medicine*, **38**(5), 1319-1326.
- YANG, M., X. LIANG, L. MA, J. HUANG, H. HE & J. ZHU, 2019. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite. *Chemical Geology*, **525**(3-4), 210-217.

Literaturverzeichnis

- YARAGHI, A., K.S. ARIFFIN & N. BAHARUN, 2019. A Short Review on REE Recovery from Ion-Adsorption Clays. *Aspects in Mining & Mineral Science*, **2**(5), 1-3.
- YUAN, J., X. MAO, Y. WANG, Z. DENG & L. HUANG, 2014. Geochemistry of rare-earth elements in shallow groundwater, northeastern Guangdong Province, China. *Chinese Journal of Geochemistry*, **33**(1), 53-64.
- ZHANG, Z., G. ZHENG, Y. TAKAHASHI, C. WU, C. ZHENG, J. YAO & C. XIAO, 2016. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource. *Ore Geology Reviews*, **72**(3-4), 191-212.
- ZHU, Y., M. HOSHINO, H. YAMADA, A. ITOH & H. HARAGUCHI, 2004. Gadolinium Anomaly in the Distributions of Rare Earth Elements Observed for Coastal Seawater and River Waters around Nagoya City. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **77**(10), 1835-1842.
- ZWIENER, C., 2007. Das Verhalten von Gadolinium-Spezies in der Trinkwasseraufbereitung. *GIT-Labor*. GIT-Labor.

9 Anhang

9.1 Vergleichsmessung zwischen Sektorfeld-ICP-MS und ICP-MS

Tabelle: Vergleich von Kontrollmessungen an fünf Proben (Nummer 495 und 495-1 beziehen sich auf dieselbe Probe), die 2020 genommen wurden und zeigen sollten, ob die Sektorfeldanalytik (SF-ICP-MS) oder die Massenspektrometrie mit gekoppeltem Plasma für die Anwendung bessere Werte liefert. Es zeigt sich, dass die Standardabweichung und Bestimmungsgrenzen der SF-ICP-MS nicht zu große sind, und zwar beide Verfahren vergleichbare Messwerte liefern, das verwendete ICP-MS-Verfahren genauer ist und im Laborvergleich zwischen LfU und FZJ richtige Werte liefert. Die Abweichung beschreibt die berechneten Abweichungsbeträge zwischen SF-ICP-MS (x) und ICP-MS (y) in Prozent und gibt den Mittelwert (MW) und die Standardabweichung (Stdabw.) für die Analysenanzahl (n=6) an.

SF-ICP-MS			ICP-MS		Abweichung
Probe	Gd		Gd		$\frac{(x-y)}{(x+y)}/2$
	MW [ng/L]	SD [ng/L]	MW [ng/L]	SD [ng/L]	MW: 4% Stdabw.:1,4%
490	10	3	9,5	1,2	1,28%
495	63	10	55	3	3,39%
495-1	63	7	54	3	3,85%
496	14	3	11,4	1,1	5,12%
498	8	3	6,4	1,1	5,56%
502	31	5	25,4	1,5	4,96%

9.2 Hauptionenkonzentrationen Brombachsee

Parametergruppe	Probenbez	Hauptionen								Wassertyp
Parametergruppe		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	
Einheit		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
Nummer										
245	18_BRMBSEE_121/84	7,5	3,4	5,3	31,5	23,2	5,9	23,1	80,3	Ca-HCO3-Cl
246	18_BRMBSEE_371/95	3,1	3,2	4,0	35,9	14,8	15,7	9,7	90,9	Ca-HCO3
247	18_BRMBSEE_kl_Bombachsee	14,9	5,1	16,1	35,1	26,5	6,1	47,6	103,0	Ca-Mg-HCO3-Cl-SO4
248	18_BRMBSEE_127/85	8,8	2,8	11,1	71,4	18,3	25,8	48,8	190,2	Ca-HCO3-SO4
249	18_BRMBSEE_238/86	18,7	6,3		18,0	12,4	3,3	17,2	62,6	Na-Ca-HCO3-SO4
250	18_BRMBSEE_6952	7,3	7,2	6,9	90,0	21,7	15,2	30,5	247,5	Ca-HCO3
251	18_BRMBSEE_64/85	7,2	4,4	5,6	70,4	28,5	39,1	33,0	149,5	Ca-HCO3
252	18_BRMBSEE_gr_Brombachsee	18,6	6,2	16,5	42,9	28,8		53,6	133,3	Ca-Mg-HCO3-SO4
253	18_BRMBSEE_214/86	7,0	3,6	5,1	68,9	26,1	47,3	31,2	140,4	Ca-HCO3
254	18_BRMBSEE_ALtM_ÜB	21,5	5,2	20,5	57,7	39,9	6,3	70,4	182,1	Ca-Mg-HCO3-SO4
255	18_BRMBSEE_146/85	12,1	5,4	9,2	42,3	14,0		28,5	113,2	Ca-Mg-HCO3
256	18_BRMBSEE_261/88	13,8	3,7	8,3	53,1	28,3		35,7	148,7	Ca-HCO3-Cl
257	18_BRMBSEE_6622	1,8	2,7	2,6	26,4	5,2	3,9	2,7	104,9	Ca-HCO3
258	18_BRMBSEE_262/88	11,0	5,1	7,4	46,8	26,0		39,5	120,2	Ca-HCO3-Cl-SO4
259	18_BRMBSEE_276/88	3,0	2,4	4,9	16,9	7,7	5,4	26,2	42,4	Ca-Mg-HCO3-SO4
260	18_BRMBSEE_Igelsbachsee	11,1	6,9	6,1	49,2	24,7	4,9	25,5	135,0	Ca-HCO3

9.3 Hauptionenkonzentrationen Mittelstreu

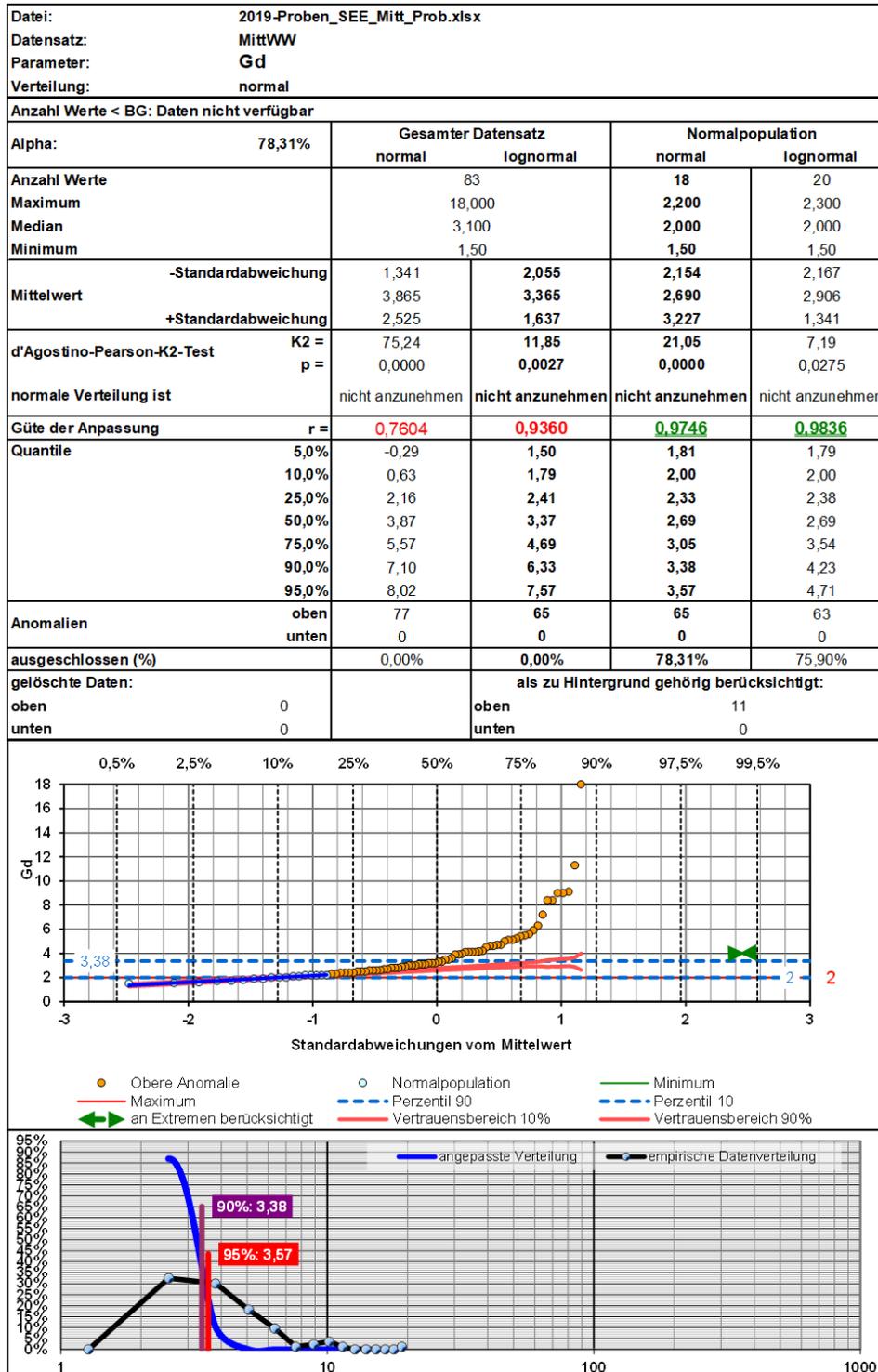
Tabelle: Hauptionenkonzentrationen und Wassertypen Flächenbeprobung Mittelstreu; unterstrichene Werte sind aus der Ionenbilanz berechnet.

Parametergruppe Parametergruppe Einheit Nummer	Ortsbezeichnung	Hauptionen							Wassertyp	
		Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻		HCO ₃ ⁻
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		mg/L
6	Wasserwerk Mittelstreu	14,5		14,6	75,0	32,1	25,7	51,7	210,1	Ca-Mg-HCO3
7	Wasserwerk Mittelstreu	14,2		14,5	70,6	31,9	25,9	49,6	193,7	Ca-Mg-HCO3
8	Mittelmühlquelle	14,3		14,4	73,1	31,9	25,9	49,9	205,7	Ca-Mg-HCO3
9	Lochmühlquelle	14,3		14,5	74,1	30,9	25,6	49,3	208,1	Ca-Mg-HCO3
10	Wörthquelle	14,7		14,2	71,8	32,3	25,2	50,4	204,5	Ca-Mg-HCO3
11	Streu Schwinde	14,1	5,2	10,9	82,8	25,9	22,8	31,3	227,4	Ca-HCO3
131	Wasserwerk Mittelstreu	12,1	<5	14,0	108,8	27,0	39,2	34,2	323,1	Ca-Mg-HCO3
139	Wasserwerk Mittelstreu	12,4	<5	14,3	108,1	27,4	39,5	34,2	315,3	Ca-Mg-HCO3
141	Streu Schwinde	10,4	<5	8,9	62,8	22,9	14,6	20,6	204,5	Ca-HCO3
143	Streu Schwinde	11,5	<5	10,3	67,2	22,0	14,5	19,8	205,9	Ca-HCO3
150	Streu Schwinde	10,5	<5	9,9	68,6	23,3	14,7	19,6	213,3	Ca-HCO3
155	Streu Schwinde	11,4	<5	11,0	72,4	20,0	15,4	21,1	217,2	Ca-HCO3
162	Streu Schwinde	10,0	<5	10,2	71,6	20,3	15,9	22,9	223,5	Ca-HCO3
168	Streu Schwinde	9,1	<5	11,2	72,6	19,1	194,0	21,0	58,1	Ca-HCO3
170	Streu Schwinde	10,9	<5	10,5	70,8	18,9	16,5	23,7	227,4	Ca-HCO3
175	Streu Schwinde	9,1	<5	10,6	72,0	18,7	15,3	22,9	227,9	Ca-Mg-HCO3
185	Streu Schwinde	10,2	<5	11,1	73,1	21,6	16,4	24,2	227,9	Ca-Mg-HCO3
187	Streu Schwinde	11,5	<5	10,8	75,1	23,7	15,7	24,0	232,8	Ca-Mg-HCO3
194	Wasserwerk Mittelstreu	12,0	<5	14,7	111,6	30,2	40,0	35,6	322,6	Ca-Mg-HCO3
202	Wasserwerk Mittelstreu	11,9	<5	14,4	100,9	28,0	40,8	34,3	293,3	Ca-Mg-HCO3
210	Wasserwerk Mittelstreu	11,8	<5	14,5	100,3	27,8	40,9	35,6	287,4	Ca-Mg-HCO3
219	Wasserwerk Mittelstreu	13,3	<5	14,9	114,5	27,0	45,9	37,1	322,6	Ca-Mg-HCO3
226	Wasserwerk Mittelstreu	13,0	<5	14,8	116,1	27,2	42,1	37,5	320,6	Ca-Mg-HCO3
230	Wasserwerk Mittelstreu	11,4	<5	13,8	109,3	26,9	40,3	40,8	313,3	Ca-Mg-HCO3
235	Wasserwerk Mittelstreu	11,8	<5	14,2	108,8	31,2	39,9	37,2	311,3	Ca-Mg-HCO3
239	Teufelsquelle	16,5	<5	30,9	114,4	39,0	35,1	64,5	364,5	Ca-Mg-HCO3
240	Streu höhe Teufelsquelle	15,8	<5	17,4	94,6	51,9	24,6	37,3	268,2	Ca-Mg-HCO3
261	alte Wasserversorgung Unsleben	6,3	2,9	20,4	110,1	18,0	52,1	37,7	367,5	Ca-Mg-HCO3
262	Dorfbrunnen Wechterswinkel	6,4	2,7	21,7	108,1	23,1	19,8	25,7	394,4	Ca-Mg-HCO3
263	Dorfbrunnen Bastheim	5,8	0,5	13,0	130,4	16,7	39,1	31,6	404,8	Ca-HCO3
264	Quelle Ostheim Sportplatz	5,1	1,9	22,9	99,5	11,2	28,7	26,5	343,3	Ca-Mg-HCO3
265	Quelle Ostheim Sportplatz 2	4,8	1,9	23,9	65,6	10,2	0,5	26,6	360,4	Ca-Mg-HCO3
266	Quelle Ostheim Sportplatz 3	3,7	2,5	13,2	95,9	6,6	29,7	33,3	395,5	Ca-HCO3
267	Dorfbrunnen Völkershäuser	3,0	1,6	23,9	55,9	3,5	15,3	20,7	348,9	Ca-Mg-HCO3
268	Dorfbrunnen Wilmars	5,8	2,4	18,6	57,6	11,2	8,4	32,8	248,4	Ca-Mg-HCO3
269	Wasserwerk Wilmars	30,1	4,2	14,2	44,7	34,7	3,8	57,1	171,5	Ca-Na-Mg-HCO3-SO4
270	Rappacher Quelle	6,1	1,9	2,7	13,2	8,3	3,4	26,6	21,5	Na-Ca-Cl-HCO3-SO4
271	Quelle Eussenhausen neu	4,2	2,2	23,3	93,2	7,2	52,9	32,6	378,7	Ca-Mg-HCO3
272	Quelle Eussenhausen alt	4,0	1,8	24,3	89,0	8,8	51,0	58,4	347,7	Ca-Mg-HCO3
273	Quelle Grpßenberg Mellrichstadt	11,8	2,6	31,4	90,0	34,0	35,4	53,5	397,5	Ca-Mg-HCO3
274	Quelle Frickenhausen	23,7	48,1	33,4	103,6	89,4	59,0	37,9	413,1	Ca-Mg-HCO3-Cl
275	Frickenhauser See	14,6	3,2	9,7	35,1	38,0	0,5	6,1	159,1	Ca-Mg-HCO3-Cl
276	Quelle Riedbrunnen	10,7	2,2	6,1	128,3	19,5	69,1	47,1	331,1	Ca-HCO3
277	Quelle Salzbrunnen	12,8	6,4	50,8	194,9	30,1	30,9	452,8	282,8	Ca-Mg-SO4-HCO3
278	Streu Salzbrunnen	11,7	0,6	10,5	47,2	22,1	13,8	43,7	103,5	Ca-Mg-HCO3-SO4
279	Quelle Forstteiche	3,5	2,7	28,6	85,2	2,9	1,1	26,3	400,4	Ca-Mg-HCO3
280	Streu unmittelbar oberstromig Kläranlage Nordheim	8,2	1,5	12,1	65,1	17,5	10,5	18,4	209,6	Ca-Mg-HCO3
281	Streu Nordheim Nebenstrom	9,2	1,9	10,0	36,8	9,1	4,2	9,4	177,6	Ca-Mg-HCO3
282	Streu Nordheim Hauptstrom	23,1	3,4	18,1	102,0	66,1	22,0	34,4	265,9	Ca-Mg-HCO3-Cl
283	Mühikanal Streu unterstromig Kläranlage	10,6	1,7	11,4	64,4	20,8	13,0	20,3	216,4	Ca-HCO3
284	Hof Fam. Stumpf	11,5	1,1	21,6	91,5	38,1	48,9	33,2	397,7	Ca-Mg-HCO3
285	Dorfbrunnen Unterwaldbehörungen	5,5	2,5	25,0	95,6	9,0	32,4	31,3	359,4	Ca-Mg-HCO3
286	Quelle Hoffholz/Hainhof	9,4	2,1	34,9	112,6	74,9	6,5	27,9	429,2	Ca-Mg-HCO3-Cl
287	Quelle Frickenhausen alt	9,3	1,9	33,3	105,4	75,6	6,2	28,0	316,5	Ca-Mg-HCO3-Cl
288	Dorfbrunnen Oberwaldbehörungen	8,2	1,4	13,4	92,9	20,4	26,1	23,9	358,9	Ca-HCO3
289	Streu unterstromig Kläranlage Mellrichstadt	11,8	2,5	14,5	78,1	22,0	15,7	33,0	240,6	Ca-Mg-HCO3
290	Streu oberstromig Kläranlage Mellrichstadt	9,7	1,6	14,1	79,5	19,9	15,6	32,5	247,9	Ca-Mg-HCO3
291	Bahra	28,0	6,2	42,2	48,4	54,9	22,9	38,0	429,9	Mg-Ca-HCO3
292	Dorfbrunnen Hendungen	11,7	2,6	14,7	62,1	27,7	13,4	30,3	187,4	Ca-Mg-HCO3
293	Roßriether Bach	7,3	0,5	36,8	79,5	15,9	36,8	52,5	375,8	Ca-Mg-HCO3
294	Grüne unterhalb Stausee am Grundablass	33,6	4,2	35,5	61,7	60,9	13,4	76,4	292,8	Ca-Mg-HCO3-Cl-SO4
295	Streu Schwinde	10,6	2,3	11,3	64,3	19,9	16,3	25,9	205,2	Ca-HCO3
296	Streu bei Unsleben	12,1	2,8	16,6	67,0	25,4	21,9	37,4	195,2	Ca-Mg-HCO3
297	Teufelsquelle	16,3	2,6	28,7	86,4	38,7	31,4	69,6	366,0	Ca-Mg-HCO3
298	Streu höhe Teufelsquelle	11,8	1,8	15,9	76,7	25,8	22,0	37,7	276,2	Ca-Mg-HCO3
396	Streu Schwinde	10,4	1,9	9,5	62,4	19,8	15,3	26,5	183,0	Ca-HCO3
316	Streu Schwinde	11,4	3,1	9,9	57,7	21,0	14,3	21,5	181,4	Ca-HCO3
416	Streu Schwinde	11,4	2,5	11,2	50,2	20,6	14,2	22,1	164,3	Ca-HCO3
436	Streu Schwinde	9,5	2,4	13,4	58,2	19,6	13,9	30,6	184,7	Ca-HCO3
396	Streu Schwinde	10,6	2,0	11,5	70,8	19,9	15,5	26,6	219,1	Ca-HCO3
348	Streu Schwinde	9,7	2,1	12,4	54,1	19,9	15,4	29,9	165,7	Ca-HCO3
352	Streu Schwinde	9,4	2,3	12,8	62,7	19,7	10,4	31,0	197,5	Ca-HCO3
484	Wasserwerk Mittelstreu	11,5	2,5	15,0	77,3	27,0	31,3	40,9	212,5	Ca-Mg-HCO3
464	Wasserwerk Mittelstreu	11,5	1,8	14,5	84,2	26,6	32,2	39,5	234,0	Ca-Mg-HCO3
436	Streu Schwinde	9,4	2,0	12,6	66,9	20,1	14,2	31,6	204,3	Ca-HCO3
484	Wasserwerk Mittelstreu	11,6	2,0	15,3	92,3	27,7	32,4	40,6	258,9	Ca-Mg-HCO3
464	Wasserwerk Mittelstreu	11,6	2,6	14,8	85,8	27,2	32,5	38,2	240,2	Ca-Mg-HCO3
352	Streu Schwinde	9,4	1,9	12,8	64,2	20,2	10,5	31,4	202,0	Ca-HCO3
303	Streu Schwinde	8,6	2,1	12,5	59,0	19,2	13,9	30,2	181,3	Ca-HCO3
315	Streu Schwinde	10,4	2,2	11,8	54,5	21,0	16,8	26,4	167,5	Ca-HCO3
325	Wasserwerk Mittelstreu	11,4	2,1	14,8	58,1	27,3	34,0	38,7	152,8	Ca-Mg-HCO3
337	Wasserwerk Mittelstreu	11,4	2,5	15,4	57,8	27,7	34,3	40,9	153,4	Ca-Mg-HCO3

9.4 Gd-Hintergrundberechnungen Probnert

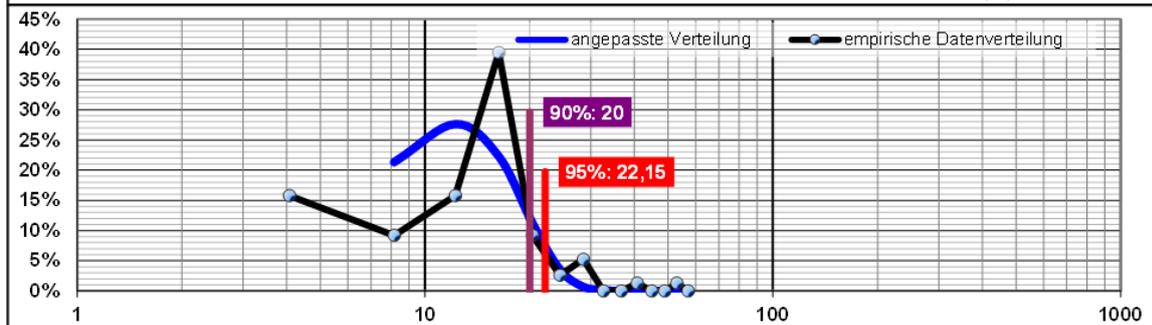
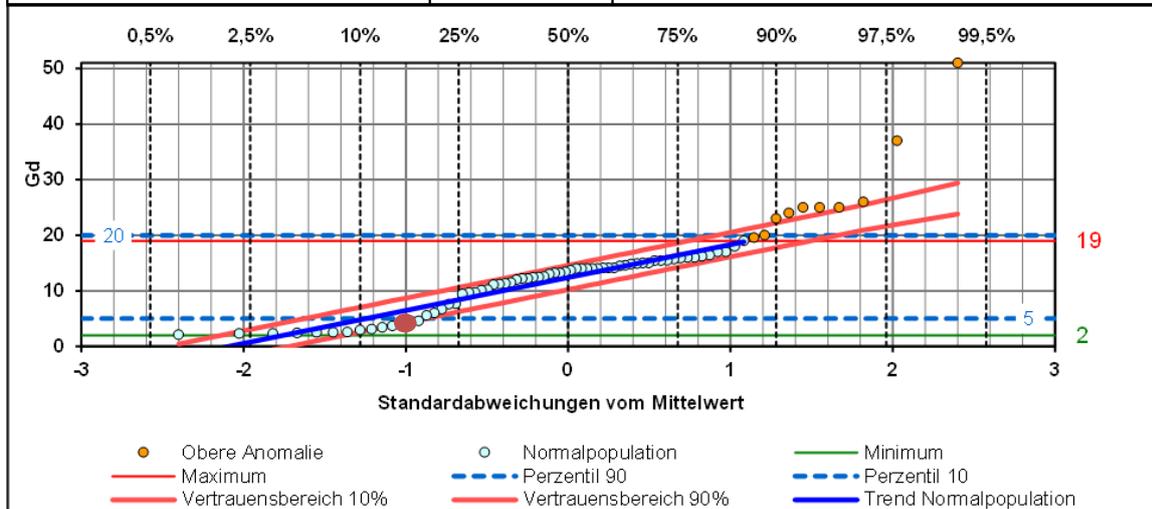
Abweichungen vom 90. Perzentil sind mit einem roten Punkt markiert (vgl. Tab. 15).

9.4.1 Mittelstreu: Fläche, Schwinde, Quellen, Buntsandstein und Muschelkalk



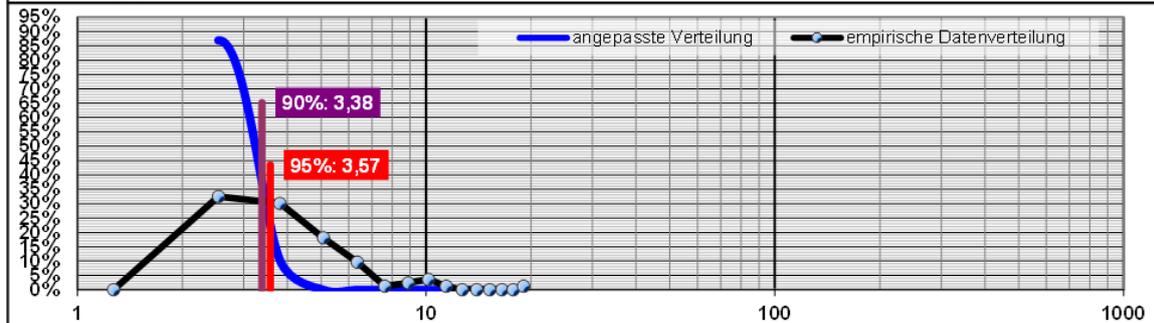
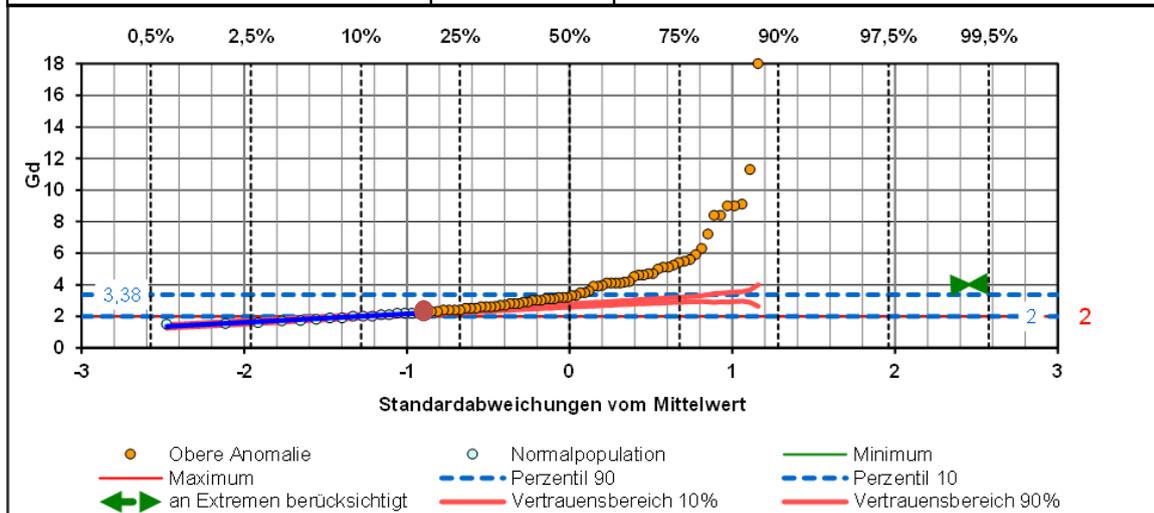
Anhang

Datei: Datensatz: Parameter: Verteilung:	2019-Proben_SEE_Mitt_Prob.xlsx MittSchwin Gd normal				
Anzahl Werte < BG: 0					
Alpha:	13,16%	Gesamter Datensatz		Normalpopulation	
		normal	lognormal	normal	lognormal
Anzahl Werte		76		66	69
Maximum		51,00		19,00	23,00
Median		13,55		12,55	13,00
Minimum		2,10		2,10	2,10
Mittelwert	-Standardabweichung	5,17	5,23	6,49	5,28
		13,17	10,69	12,41	11,00
	+Standardabweichung	8,00	2,04	18,33	2,08
d'Agostino-Pearson-K2-Test	K2 =	40,44	8,51	51,02	9,38
	p =	0,0000	0,0142	0,0000	0,0092
normale Verteilung ist		nicht anzunehmen	nicht anzunehmen	nicht anzunehmen	nicht anzunehmen
Güte der Anpassung	r =	0,9238	0,9418	0,9657	0,9335
Quantile	5,0%	0,02	3,30	2,68	3,29
	10,0%	2,92	4,28	4,83	4,29
	25,0%	7,77	6,60	8,42	6,70
	50,0%	13,17	10,69	12,41	12,41
	75,0%	18,56	17,32	16,41	18,06
	90,0%	23,42	26,73	20,00	28,20
Anomalien	oben	8	7	10	3
	unten	0	0	0	0
ausgeschlossen (%)		0,00%	0,00%	13,16%	3,95%
gelöschte Daten:		an Extremen zu löschende Daten:			
oben	0			oben	0
unten	0			unten	0



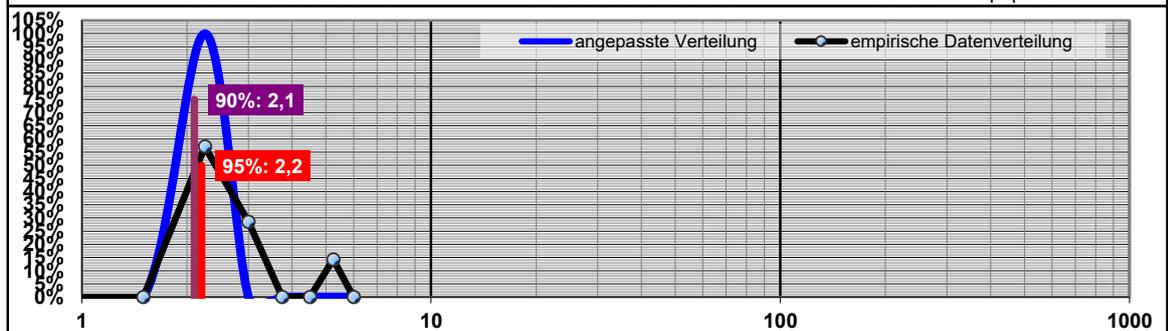
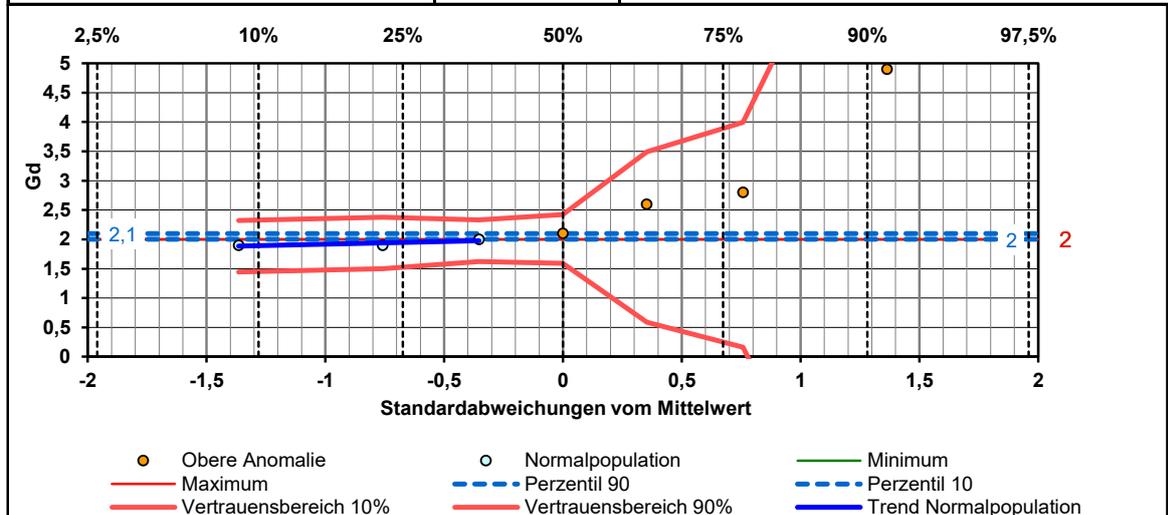
Anhang

Datei: 2019-Proben_SEE_Mitt_Prob.xlsx Datensatz: MittWW Parameter: Gd Verteilung: normal	Anzahl Werte < BG: Daten nicht verfügbar			
Alpha: 78,31%	Gesamter Datensatz		Normalpopulation	
	normal	lognormal	normal	lognormal
Anzahl Werte	83		18	20
Maximum	18,000		2,200	2,300
Median	3,100		2,000	2,000
Minimum	1,50		1,50	1,50
Mittelwert	-Standardabweichung	1,341	2,055	2,154
		3,865	3,365	2,690
	+Standardabweichung	2,525	1,637	3,227
d'Agostino-Pearson-K2-Test	K2 =	75,24	11,85	21,05
	p =	0,0000	0,0027	0,0000
normale Verteilung ist	nicht anzunehmen	nicht anzunehmen	nicht anzunehmen	nicht anzunehmen
Güte der Anpassung	r =	0,7604	0,9360	0,9746
Quantile	5,0%	-0,29	1,50	1,81
	10,0%	0,63	1,79	2,00
	25,0%	2,16	2,41	2,33
	50,0%	3,87	3,37	2,69
	75,0%	5,57	4,69	3,05
	90,0%	7,10	6,33	3,38
	95,0%	8,02	7,57	3,57
Anomalien	oben	77	65	65
	unten	0	0	0
ausgeschlossen (%)		0,00%	0,00%	78,31%
gelöschte Daten:		als zu Hintergrund gehörig berücksichtigt:		
	oben	0	oben	11
	unten	0	unten	0



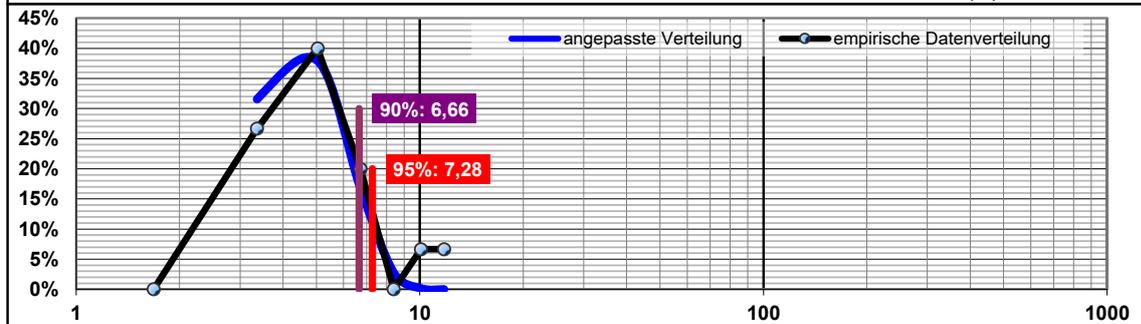
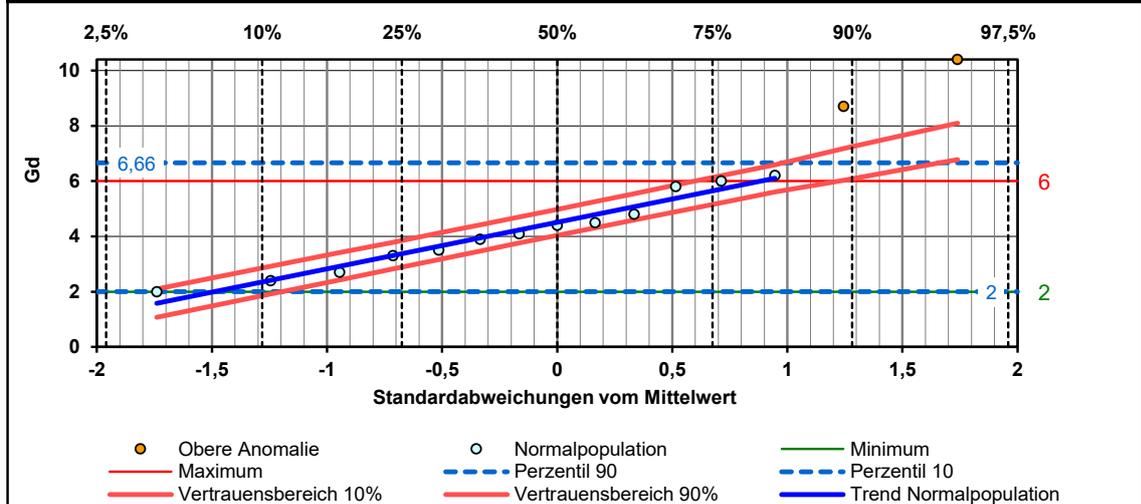
Anhang

Datei:	2020-Auswertung_Gesteine_MITT.xlsx				
Datensatz:	Muschelkalk				
Parameter:	Gd				
Verteilung:	normal				
Anzahl Werte < BG: 0					
Alpha:	42,86%	Gesamter Datensatz		Normalpopulation	
		normal	lognormal	normal	lognormal
Anzahl Werte		7		3	3
Maximum		4,900		2,000	2,000
Median		2,100		1,900	1,900
Minimum		1,90		1,90	1,90
Mittelwert	-Standardabweichung	1,526	1,748	1,917	1,917
		2,600	2,457	2,009	2,009
	+Standardabweichung	1,074	1,406	2,100	1,048
d'Agostino-Pearson-K2-Test	K2 =	#DIV/0!	#DIV/0!	#ZAHL!	#ZAHL!
	p =	#DIV/0!	#DIV/0!	#ZAHL!	#ZAHL!
normale Verteilung ist		#DIV/0!	#DIV/0!	#ZAHL!	#ZAHL!
Güte der Anpassung	r =	0,8377	0,8894	0,8034	0,8034
Quantile	5,0%	0,83	1,40	1,86	1,86
	10,0%	1,22	1,59	1,89	1,89
	25,0%	1,88	1,95	1,95	1,95
	50,0%	2,60	2,46	2,01	2,01
	75,0%	3,32	3,09	2,07	2,07
	95,0%	3,98	3,80	2,13	2,13
	95,0%	4,37	4,30	2,16	2,17
Anomalien	oben	2	2	4	4
	unten	0	0	0	0
ausgeschlossen (%)		0,00%	0,00%	57,14%	57,14%
gelöschte Daten:		an Extremen zu löschende Daten:			
oben	0			oben	0
unten	0			unten	0

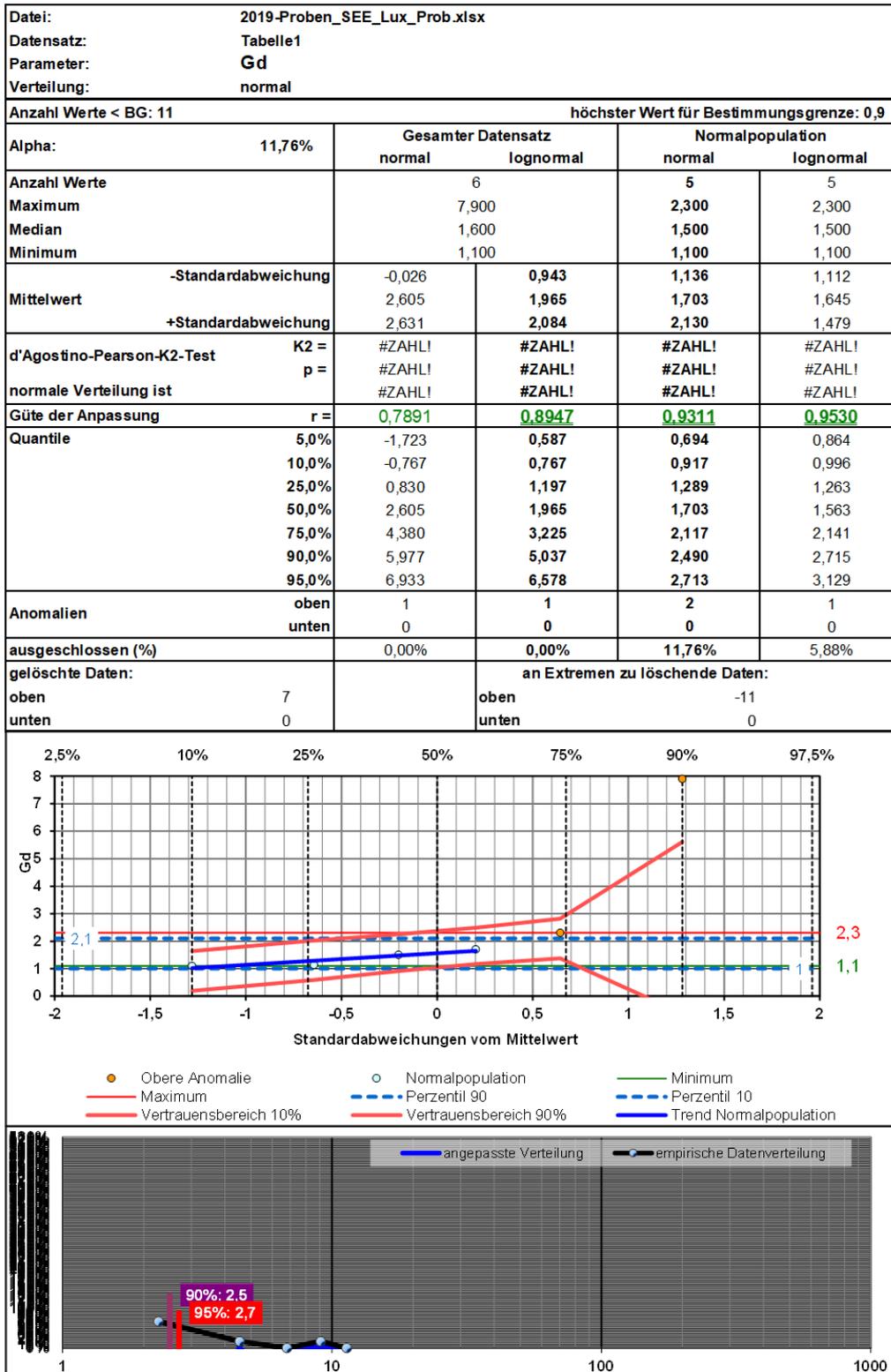


Anhang

Datei:	2020-Auswertung_Gesteine_MITT.xlsx				
Datensatz:	Buntsandstein				
Parameter:	Gd				
Verteilung:	normal				
Anzahl Werte < BG: 0					
Alpha:	13,33%	Gesamter Datensatz		Normalpopulation	
		normal	lognormal	normal	lognormal
Anzahl Werte		15		13	13
Maximum		10,400		6,200	6,200
Median		4,400		4,100	4,100
Minimum		2,00		2,00	2,00
Mittelwert	-Standardabweichung	2,541	2,793	2,827	2,775
		4,847	4,397	4,509	4,323
	+Standardabweichung	2,306	1,575	6,191	1,558
d'Agostino-Pearson-K2-Test	K2 =	5,63	0,25	6,00	0,94
	p =	0,0600	0,8813	0,0499	0,6251
normale Verteilung ist		anzunehmen	anzunehmen	nicht anzunehmen	anzunehmen
Güte der Anpassung	r =	<u>0,9486</u>	<u>0,9933</u>	<u>0,9838</u>	<u>0,9933</u>
Quantile	5,0%	1,05	2,08	1,74	2,09
	10,0%	1,89	2,46	2,35	2,45
	25,0%	3,29	3,24	3,37	3,21
	50,0%	4,85	4,40	4,51	4,51
	75,0%	6,40	5,97	5,64	5,83
	90,0%	7,80	7,87	6,66	7,63
Anomalien	oben	2	2	2	2
	unten	0	0	0	0
ausgeschlossen (%)		0,00%	0,00%	13,33%	13,33%
gelöschte Daten:		an Extremen zu löschende Daten:			
oben	0			oben	0
unten	0			unten	0



9.4.2 Eisch

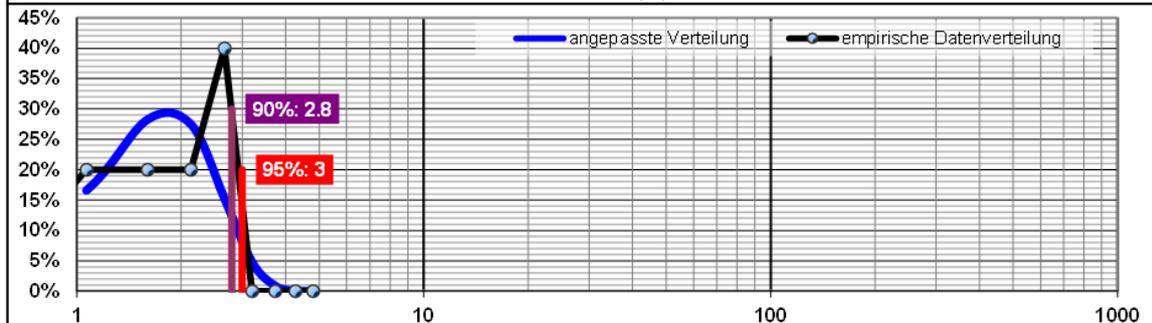
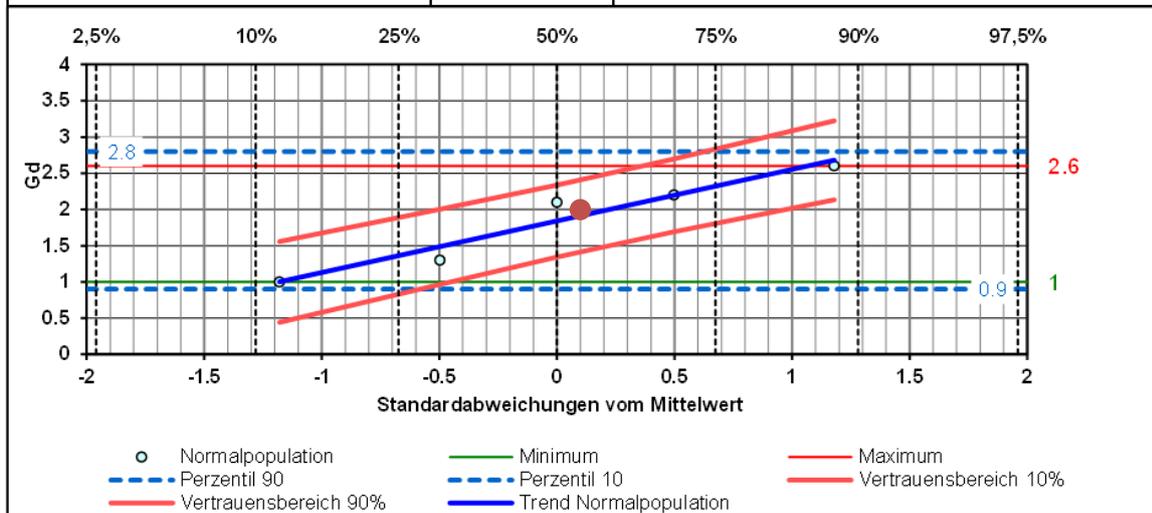


9.4.3 Brombachsee

Datei:		2019-Proben_SEE_BRMB.xlsx			
Datensatz:		Tabelle1			
Parameter:		Gd			
Verteilung:		normal			
Anzahl Werte < BG: 0					
Alpha:	0,00%	Gesamter Datensatz		Normalpopulation	
		normal	lognormal	normal	lognormal
Anzahl Werte		10		10	10
Maximum		6,300		6,300	6,300
Median		5,000		5,000	5,000
Minimum		2,10		2,10	2,10
Mittelwert	-Standardabweichung	2,876	2,715	2,872	2,747
		4,508	4,183	4,508	4,183
	+Standardabweichung	1,632	1,541	6,144	1,523
d'Agostino-Pearson-K2-Test	K2 =	2,02	2,55	2,02	2,55
	p =	0,3640	0,2798	0,3640	0,2798
normale Verteilung ist		anzunehmen	anzunehmen	anzunehmen	anzunehmen
Güte der Anpassung	r =	<u>0,9423</u>	<u>0,9145</u>	<u>0,9423</u>	<u>0,9145</u>
Quantile	5,0%	1,82	2,05	1,82	2,09
	10,0%	2,42	2,40	2,41	2,44
	25,0%	3,41	3,12	3,40	3,15
	50,0%	4,51	4,18	4,51	4,51
	75,0%	5,61	5,60	5,61	5,55
	90,0%	6,60	7,28	6,60	7,17
	95,0%	7,19	8,52	7,20	8,35
Anomalien	oben	0	0	0	0
	unten	0	0	0	0
ausgeschlossen (%)		0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
gelöschte Daten:		an Extremen zu löschende Daten:			
oben	6			oben	6
unten	0			unten	0

Anhang

Datei: 2021-BRMB_SEE_Mitt.xlsx Datensatz: GW Parameter: Gd Verteilung: normal	Anzahl Werte < BG: 0			
Alpha: 5,00%	Gesamter Datensatz		Normalpopulation	
	normal	lognormal	normal	lognormal
Anzahl Werte	5		5	5
Maximum	2,600		2,600	2,600
Median	2,100		2,100	2,100
Minimum	1,000		1,000	1,000
Mittelwert	-Standardabweichung	1,174	1,160	1,128
		1,840	1,733	1,840
	+Standardabweichung	0,666	1,493	2,552
d'Agostino-Pearson-K2-Test	K2 =	#ZAHL!	#ZAHL!	#ZAHL!
	p =	#ZAHL!	#ZAHL!	#ZAHL!
	normale Verteilung ist	#ZAHL!	#ZAHL!	#ZAHL!
Güte der Anpassung	r =	0,9689	0,9563	0,9689
Quantile	5,0%	0,745	0,896	0,668
	10,0%	0,987	1,036	0,927
	25,0%	1,391	1,322	1,360
	50,0%	1,840	1,733	1,840
	75,0%	2,289	2,271	2,320
	90,0%	2,693	2,897	2,753
	95,0%	2,935	3,351	3,012
Anomalien	oben	0	0	0
	unten	0	0	0
ausgeschlossen (%)		0,00%	0,00%	0,00%
gelöschte Daten:		an Extremen zu löschende Daten:		
oben	27	oben	0	
unten	0	unten	0	



10 Digitaler Anhang

10.1 Digitale Version der Arbeit

10.2 Flächenbeprobung an der Mittelstreu

10.3 Zeitreihenbeprobung an der Mittelstreu

10.4 Umfeldbeprobung an der Eisch

10.5 Probenahme am Brombachsee im Jahr 2018 und im Jahr 2020

10.6 Nachmessung 2020: Mittelstreu und Brombachsee