

Hydrochemie und Tracermethoden

Markus Weiler

Inhalt

- Einführung
- Künstliche Tracer
 - Grundlagen
 - Fluoreszenzfarbstoffe
 - **Salze**
 - Anwendungen und Versuchsdurchführung
- Natürliche Tracer
 - Geogene Tracer

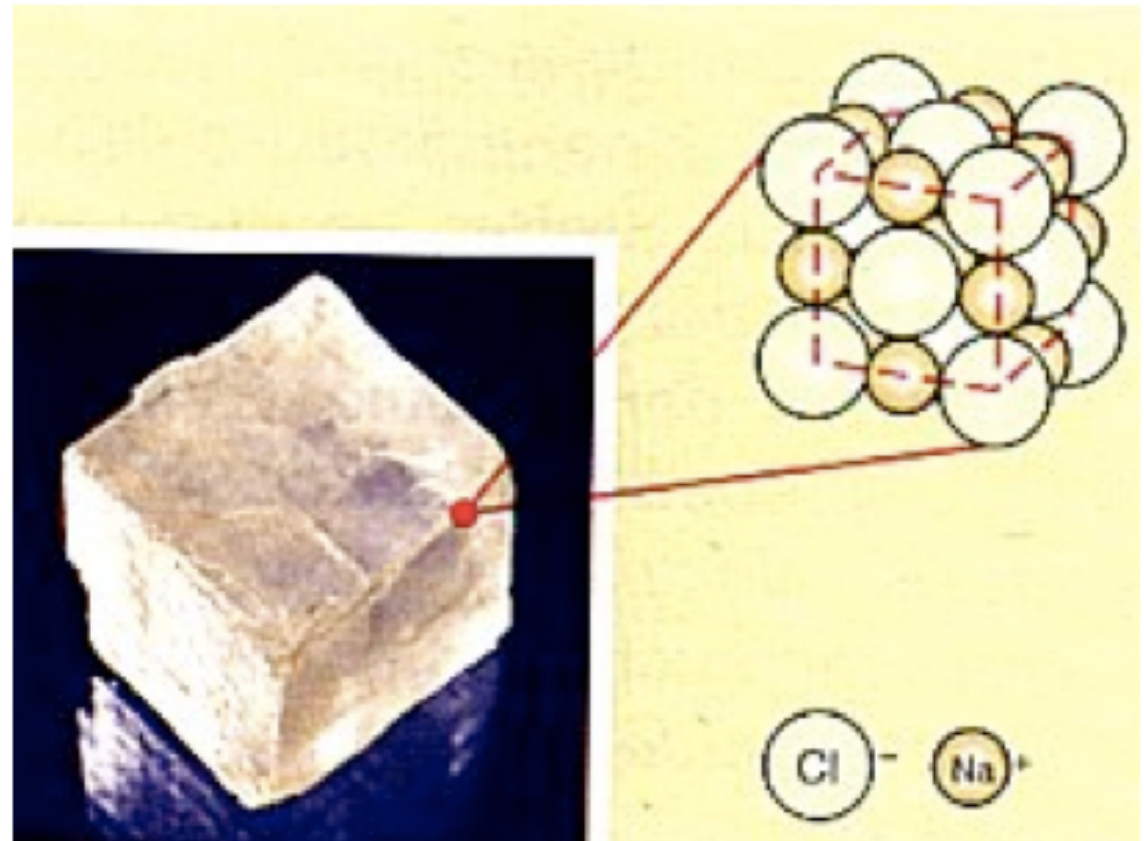
Anorganische Ionen

Salze = Ionenverbindungen

typische Eigenschaften von Salzen/Ionen:

- Festkörper mit hohem Schmelzpunkt
- meist spröde
- in polaren Lösungsmitteln löslich (bewegliche Ionen)
- in Lösung / Schmelze elektrisch leitend
- schwerflüchtig wegen hohen Gitterkräften

Eigenschaften von Salzen



Vor- und Nachteile

- Vorteile

- einfache Handhabung
- einfacher Nachweis
- farblos und unauffällig
- gute Verfügbarkeit
- in den meisten Fällen toxisch unbedenklich

Wegen nicht-konservativem Verhalten der Kationen hauptsächlich Nutzung der Anionen als Tracer (pH<7)

- Nachteile

- natürlicher Untergrund und Pollution (u.a. Wintersalzung)
- hohe Nachweisgrenze \Rightarrow große Mengen nötig \Rightarrow evtl. Veränderung der hydraulischen Bedingungen
- Transportproblem
- Reaktion mit Substrat: Ionenaustausch und Sorption

Ionenaustausch

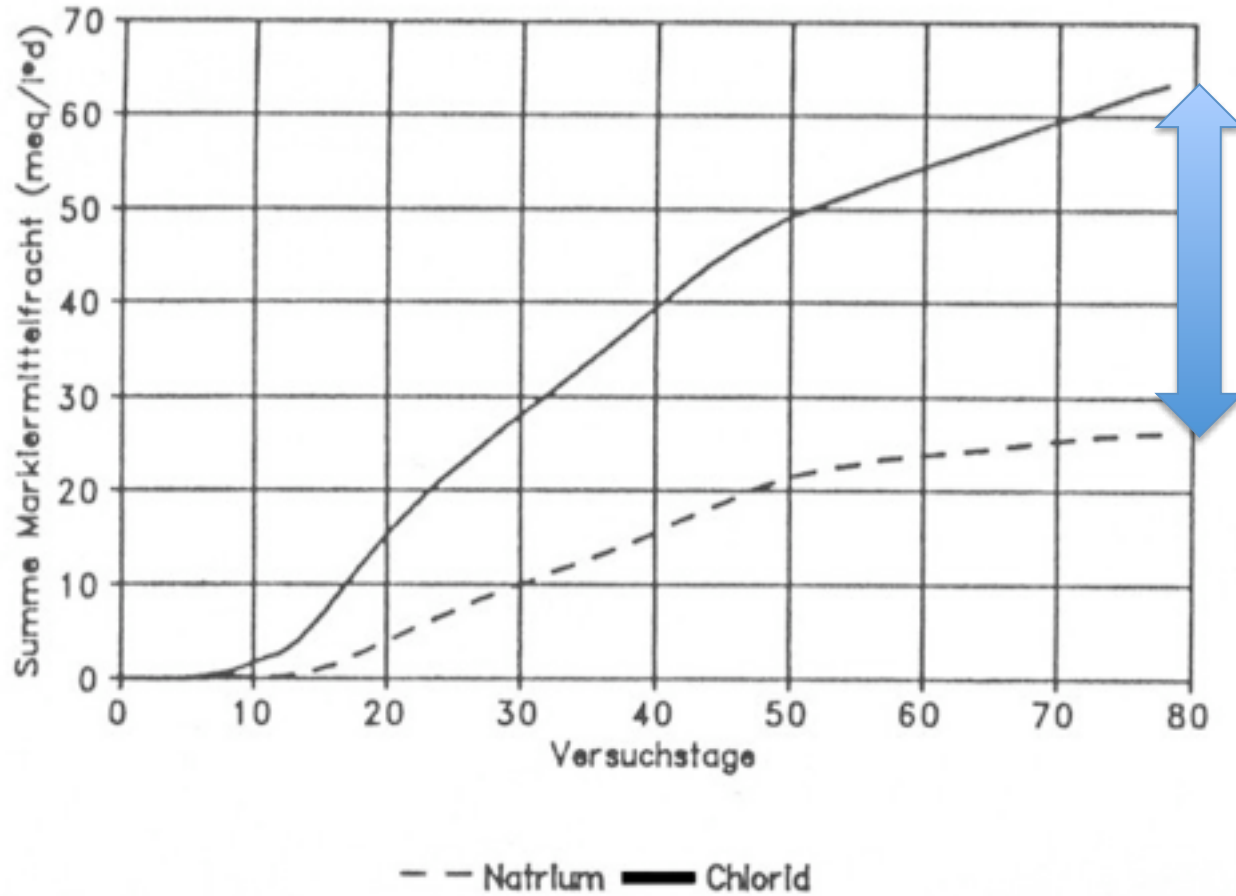
Austauscher	Spezifische Oberfläche (m ² /g)	Kationenaustauschkapazität (mval/g)
Kaolinite u. Halloysite	10 – 150	0,03 – 0,15
Illite	50 – 200	0,2 – 0,5
Vermiculite	600 – 700	1,5 – 2,0
Smectite	600 – 800	0,7 – 1,3
Chlorite	–	0,1 – 0,4
Allophane	700 – 1100	0,1 – 0,5
Huminstoffe	800 – 1000	1,8 – 3,0

Kationen sind an den Austauschern im Boden unterschiedlich verteilt.

Ca- und Mg-Ionen stärker von organischen Austauschern adsorbiert.

Haftfestigkeit der wichtigsten austauschbaren Kationen in folgender Reihenfolge ab:
 $Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ = H^+ > Na^+$.

Ionenaustausch

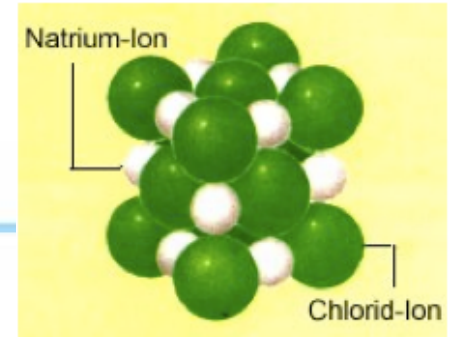


Tracerdurchgang im Porengrundwasser, Fließstecke: 180 m

Die wichtigsten Anionen-Tracer

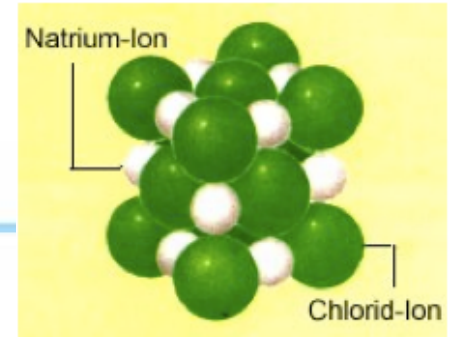
- Chlorid (Cl^-)
 - Natriumchlorid, Kochsalz (NaCl)
 - Kaliumchlorid (KCl)
 - Lithiumchlorid, -hydroxid
- Bromid (Br^-)
- Iodid (I^-)
- Borax, Meta-Borsäure (HBO_2)

NaCl



- Löslichkeit: 350 g/l
- Toxizität:
 - nicht toxisch (Warm-blooded 3000 mg kg⁻¹ weight, Fish 10,000 mg l⁻¹)
 - Organoleptische Empfindlichkeitsgrenze: 0,5 g NaCl/l
- Analyse und Nachweisgrenze:
 - Cl und Na: Ionenchromatographie, Na: 0,1 ppm, Cl: 0,5 ppm
 - Cl: Ionen-selektive Elektrode: 1 ppm
 - Empfehlung: Analyse für beide Elemente durchführen, besonders im Boden und GW
 - Im Gelände auch Leitfähigkeits-Messung möglich

NaCl



- Probleme: Menge (Berechnung!), Versalzung, Dichteänderung, Ionenaustausch Na
- Verfügbarkeit:
 - Festform: techn. Natriumchlorid (ca. 250g NaCl/l Wasser)
 - flüssig: Salzsole von den Salinen mit 300 g/l vorzuziehen (zeitlich, finanziell) wegen nötigen großen Mengen
- Preis: € 15-25/100 kg Salz; € 39,-/m³ Salzsole
- Anwendungsgebiete:
 - Bodenwasser, Karst- und Porengrundwasser
 - Salzverdünnungsmethode (Abfluss)
 - Geo-electric

NaCl

- Vorteile

- gute Analyseempfindlichkeit
- gute Rückgewinnung (Cl und Na)
- keine Wechselwirkung mit anderen Tracern (Br - ISE)
- günstig im Einkauf
- stabile Lagerfähigkeit
- nicht toxisch
- Chlorid (Anion): kaum Ionenaustauscheffekte

- Nachteile

- schwach auf große Entfernungen, besonders im Porengrundwasser (spez. Na)
- Transportkosten ev. hoch
- Ionenaustausch bei Natrium
- schlechtes Verhältnis: Empfindlichkeit/Preis

Kaliumchlorid - KCl

- Vorteile gegenüber NaCl:
 - weniger Background
 - tiefere Nachweisgrenze (bessere Analytik)
 - deshalb geringere Mengen nötig
 - leichter löslich

- Nachteile gegenüber NaCl:
 - höhere Austauschbereitschaft

Eigenschaften und Verhalten als Tracer +/- gleich wie NaCl

Bromid (LiBr, NaBr, KBr, NH₄Br)

- Analytik:
 - Mit ionensensitiver Elektrode: einfachste Bromidanalyse. Nachweisgrenze aber hoch bei 0.05 g/l
 - Ionenchromatographie, empfindlicher 0.01 - 0.02 mg/L
 - Isotopenverdünnungsanalyse, sehr empfindlich (Heumann et al. 1985), 0.04 ppb
- Preis (~€30 / kg LiBr)
- Anwendung:
 - Ungesättigte Zone
 - Hillslope hydrology
- Geringe Toxizität (bis 1 mg l⁻¹ in grundwasser)
 - ORAL LD₅₀: > 500 mg/kg (rat)
 - 96 hr. LC₅₀ = 438 mg/L (rainbow trout)

Bromid

- Vorteile

- nur spurenhafte Vorkommen im Grundwasser (Chlorid:Bromid bei 300:1)
- fehlende Neigung zur Sorption
- Stabilität gegenüber mikrobiologischen Aktivitäten
- gute Wasserlöslichkeit (850 g/l bei 10o C)

- Nachteile

- Hohe Kosten
- aufwendige Analytik
- Retardation gegenüber Chlorid in Säulenversuchen

Iodid (KI)

- Analytik:
 - Versetzen mit Natriumsulfid, Iodid mit Spezialelektrode durch Vergleich mit Standard-proben Nachweisgrenze: 10 ppb
 - Ionenchromatographie, 0.5 ppb
 - Isotopenverdünnungsanalyse, 0.01 ppb
- Löslichkeit: 1,2 kg/l kaltem Wasser (sehr hoch)
- Anwendung:
 - Anwendungsgebiete:
 - Kluftwasser
 - Porengrundwasser
 - Bodenwasser
- Toxizität
 - nicht toxisch in „Tracerkonzentrationen.“

Iodid (KI)

- Vorteile

- niedriger natürlicher Iodidgehalt der Gewässer
- niedrige Nachweisgrenze
- geringe reversible Sorption durch den Grundwasserleiter
- nicht toxisch

- Nachteile

- chemisch relativ instabil (Zeit, Licht)
- Iodid kann im Wasser unangenehmen Geschmack nach Arzneimitteln verursachen
- Interaktionen mit anderen Tracern
- nat. Störfaktoren: S, Cd, Br, Cl (von stark zu schwach)

Zusammenfassung - Ionen

- Cl^- and Br^- sind fast ideale Tracer
 - Geringe Sorption
 - Transport manchmal schneller als Wassermoleküle (Abstossung der Anionen von negativ geladenen Teilchen)
- Andere Anionen sorbieren stark an der Matrix (PO_3^{3-} and F^- oder werden chemisch umgebaut (NO_3^-))
- Cl^- oft in hohen Konzentrationen im Boden und Aquifer + anthropogener Eintrag
- Br^- Konzentrationen sind ~ 300 mal kleiner als Cl^-
 - ➔ Bromide scheint generell am besten geeignet.

Salztracer

Tracer	Sodium chloride	Kalium chloride	Lithium hydroxid	Borax	Kaliumiodid
Chemical	NaCl	KCl	LiOH·H ₂ O	NaB ₄ O ₇ ·10 H ₂ O	KJ
Solubility [g l ⁻¹]	350	350	200	200	1200
Detection limit [ug l ⁻¹]	Cl 1000 Na 100	1	1000	10	10 000
Advantages	keine Stör. stabil	keine Stör. stabil	keine Stör. Blindw. kl.	n. sorptiv	wenig sorp. Blindw. kl.
Disadvantages	n. konserv. Kosten	n. konserv. Kosten	sorptivKosten	Blindw. gr.	instabilKosten