

# Gasaustausch in porösen Medien

## Bildung von excess air unter natürlichen Bedingungen

**Master Thesis**

**Author(s):**

Tomonaga, Yama

**Publication date:**

2004

**Permanent link:**

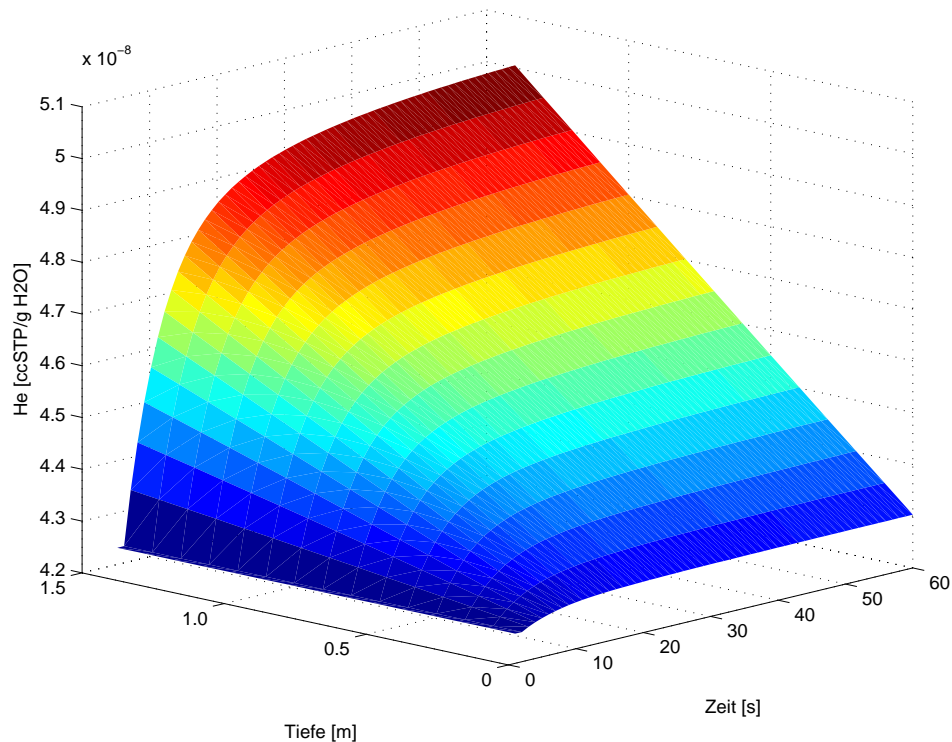
<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006157804>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

# Gasaustausch in porösen Medien:

## Bildung von excess air unter natürlichen Bedingungen



Diplomarbeit von  
Yama Tomonaga

ausgeführt an der  
Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und  
Gewässerschutz (EAWAG) in Dübendorf

betreut von  
Stephan Klump und Rolf Kipfer



Gasaustausch in porösen Medien:  
Bildung von *excess air* unter natürlichen  
Bedingungen

Diplomarbeit

Yama Tomonaga

ausgeführt an der  
Eidgenössischen Anstalt für Wasserversorgung,  
Abwasserreinigung und Gewässerschutz (EAWAG)  
in Dübendorf

betreut von  
Stephan Klump und Rolf Kipfer

Eidgenössische Technische Hochschule Zürich  
Departement Umweltwissenschaften

7. Oktober 2004

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich ganz herzlich allen Personen danken, die mich während der Diplomarbeit unterstützt haben:

- Stephan Klump und Rolf Kipfer für die engagierte Betreuung und die konstruktiven Diskussionen auf der ganzen Zeitspanne der Arbeit und für die spannenden Erfahrungen im Feld und im Edelgaslabor an der ETH.
- Peter Kienzler für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Feldexperiment und die nützlichen Informationen aus seinen Tracerversuchen.
- Markus Hofer für die Hilfe während der Durchführung des Beregnungsexperimentes, die Erfahrung bei der Messung von Freonen an der EAWAG und die Korrekturen meiner Diplomarbeit.
- Matthias Brennwald für die verschiedenen Überarbeitungen des Manuskripts.
- Der ganzen UI-Gruppe für die schöne Zeit an der EAWAG.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b>	<b>ix</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 <i>Excess air</i> . . . . .	3
2.2 KBD-Modell . . . . .	5
<b>3 Modellanpassung</b>	<b>9</b>
3.1 Untersuchungsgebiet . . . . .	9
3.2 Parameterbestimmung . . . . .	11
<b>4 Resultate der Referenzsimulation</b>	<b>29</b>
<b>5 Feldexperiment</b>	<b>35</b>
5.1 Motivation . . . . .	35
5.2 Durchführung . . . . .	35
5.3 Methoden . . . . .	36
5.4 Resultate . . . . .	36
<b>6 Vergleich der Datensätze</b>	<b>45</b>
6.1 Diskussion der Referenzparameter . . . . .	45
6.2 Multi-Parameter Fitting . . . . .	51
6.3 Zweite Simulation . . . . .	53
6.4 Zeitliche Verschiebung der Messpunkte . . . . .	53
6.5 Altes und junges Grundwasser . . . . .	56
<b>7 Schlussfolgerungen und Ausblick</b>	<b>57</b>
<b>Anhang</b>	<b>61</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Typische <i>excess air</i> Muster für die gewählten Modelle: <i>unfractionated excess air</i> (UA), <i>partial re-equilibration</i> (PR) und <i>closed system equilibration</i> (CE). . . . .	4
2.2	Sättigungsverlauf S [%] der Auflösung einer Blasenklasse in einer Zeitspanne von 28 Stunden. . . . .	8
3.1	Ausschnitt aus der Landeskarte 1112, 1:25000. . . . .	10
3.2	Testhang Schlüssberg in Grüningen (Kt. Zürich). Vorbereitung des Beregnungsexperimentes. . . . .	10
3.3	Schematische Darstellung des Testhanges. . . . .	11
3.4	Prozentualer Einfluss der Anfangskonzentration auf den Konzentrationsverlauf in einer Tiefe von 1.50 m für Ne (oben) und Xe (unten). $\Delta R_{\text{Ne}}$ und $\Delta R_{\text{Xe}}$ sind die prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von Referenzsimulation. . . . .	13
3.5	Sensitivitätsanalyse für variable Anfangskonzentrationen $C_0$ in einer Tiefe von 1.50 m. . . . .	14
3.6	Sensitivitätsanalyse für variable Blasendurchmesser $2 \cdot r_{\text{bubble}}$ gegenüber dem Referenzzustand in einer Tiefe von 1.50 m. . . . .	16
3.7	Sensitivitätsanalyse für variable Luft-Wasser-Verhältnisse in einer Tiefe von 1.50 m. . . . .	18
3.8	Sensitivitätsanalyse für variable Porositäten in einer Tiefe von 1.50 m. . . . .	19
3.9	Sensitivitätsanalyse für variable Filtergeschwindigkeiten in einer Tiefe von 1.50 m. . . . .	21
3.10	Sensitivitätsanalyse für variable Filtergeschwindigkeiten in einer Tiefe von 1.50 m. . . . .	22
3.11	Sensitivitätsanalyse für variable Luftdrücke $p_{\text{atm}}$ in einer Tiefe von 1.50 m. . . . .	23
3.12	Sensitivitätsanalyse für variable Tiefenvektoren an der tiefsten Stelle. . . . .	25
3.13	Zusammenfassung der Resultate der Sensitivitätsanalyse in einer Tiefe von 1.50 m. . . . .	26
4.1	Sättigungsverlauf S in einer Tiefe von 0.1 m berechnet auf einer Zeitspanne von 10 Stunden. . . . .	30
4.2	Sättigungsverlauf S in einer Tiefe von 1.0 m berechnet auf einer Zeitspanne von 10 Stunden. . . . .	31



4.3	Sättigungsverlauf in einer Tiefe von 1.5 m berechnet auf einer Zeitspanne von 10 Stunden. . . . .	32
5.1	Auslass unterhalb der Probenahmestelle. . . . .	36
5.2	Gemessene Temperatur und Sauerstoffkonzentration am untersten Auslass und an der Sammelstelle. . . . .	38
5.3	Zeitlicher Verlauf der Edelgaskonzentrationen aus dem Feldexperiment. . . . .	41
5.4	Gefittete und gemessene Temperaturen durch eine lineare Regression angenähert. . . . .	42
5.5	Übersättigungen $\Delta S$ und deren Fitting (lineare Regression). . . .	43
6.1	Gemessene und modellierte Konzentrationen aus der Referenzsimulation. . . . .	46
6.2	Gemessene und vorhergesagte Konzentrationen für Helium und Neon in einer Tiefe von 1.5 m. . . . .	48
6.3	Aufnahme der Sammelstelle während des Experimentes. . . . .	49
6.4	Resultate aus der Anpassung der Kurve für Ne mit der Variation des Tiefenvektors (0.04 m). . . . .	50
6.5	Zweidimensionales Schema zur Berechnung der Grösse einer in der Bodenmatrix eingeschlossenen Blase. . . . .	51
6.6	Simulation mit den zusätzlichen Informationen von Tabelle 6.2. . . .	54
6.7	Simulation mit der zeitlichen Verschiebung der Messpunkte. . . .	55

# Tabellenverzeichnis

3.1	Parameter für die Referenzsimulation. . . . .	12
3.2	Temperaturen und Übersättigungen aus Probenahmen im Piezo- meter. . . . .	15
4.1	Maximale Konzentrationen aus der Referenzsimulation in einer Tiefe von 1.5 m. . . . .	30
5.1	Gemessene Temperatur und Sauerstoffkonzentration am unter- sten Auslass und an der Sammelstelle. . . . .	37
5.2	Resultate aus der Messung und aus der Auswertung der Edelgase. . . . .	39
6.1	Neue Anfangsbedingungen für das Multi-Parameter Fitting. . . . .	52
6.2	Resultat des Multi-Parameter Fitting. . . . .	52
6.3	Resultat des zweiten Multi-Parameter Fitting. . . . .	53



# Kurzfassung

Das Phänomen der sogenannten *excess air* (eine Gasübersättigung) im Grundwasser ist für die Interpretation gelöster Edelgaskonzentrationen problematisch. Verschiedene theoretische Überlegungen versuchen die *excess air* Bildung physikalisch zu erklären. In dieser Arbeit wird das sog. KBD Modell Holocher (2002) an natürlichen Bedingungen angepasst und die *excess air* Bildung wird mithilfe einer künstlichen Beregnung an einem Testhang in Grüningen (Kanton Zürich) untersucht.

Die erste Anpassung des Modells diente als qualitative Vorhersage für den Sättigungsverlauf im durchzuführenden Experiment. Die Resultate aus der Messung der Edelgaskonzentrationen zeigten, dass während des Feldexperimentes ein Luftüberschuss erzeugt wurde. Das Modell wurde mithilfe der neu gesammelten Informationen durch ein Multi-Parameter Fitting (Minimierung des quadratischen Fehlers) weiter angepasst. Eine maximale Abweichung von ca. 4.5 % für die leichten Edelgase war nach der Anpassung vorhanden. Das Fitting des Modells und die Beobachtungen während des Feldversuches führen zur Schlussfolgerung, dass die *excess air* in einer Wasserschicht mit einer Mächtigkeit von wenigen Zentimetern ( $< 0.10$  m) generiert wird. Die Edelgastemperaturen und das Mischverhältnis zwischen altem und jungem Grundwasser in den Proben lassen vermuten, dass der Luftüberschuss durch eine Mischung von Beregnungs- und schon vorhandenem Grundwasser verursacht wird.

Die experimentelle Anordnung kann für die zukünftigen Versuche verbessert werden und Daten, wie die Höhe des Grundwasserspiegels und die Temperatur in der quasi-gesättigten Zone, müssen genauer gemessen werden. Eine Überarbeitung des KBD Modells für dynamische Verhältnisse (z.B. variabler Grundwasserspiegel oder variable Wassertemperatur) ist für weitere Feldexperimente denkbar.



# Kapitel 1

## Einleitung

Das Phänomen der “*excess air*” (“Luftüberschuss”) ist seit ungefähr fünfzig Jahren in der Wissenschaft bekannt (Oana, 1957). Es handelt sich dabei um Übersättigungen von atmosphärischen Gasen in gelöster Form im Grundwasser, d.h. die gemessenen Gaskonzentrationen sind grösser, als die der Wassertemperatur entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen. Der Mechanismus ihrer Entstehung ist noch nicht vollständig physikalisch geklärt, und verschiedene Modelle werden zur Zeit diskutiert.

Die im Wasser gelösten atmosphärischen Edelgase (He, Ne, Ar, Kr und Xe) können als *Umwelttracer* genutzt werden. Darunter versteht man bestimmte, aus natürlichen oder künstlichen Quellen stammende Stoffe, die meist in Spuren in der Umwelt vorliegen. Die Kenntnis ihrer Eintragungsgeschichte, Ausbreitungspfade und weiterer besonderer Eigenschaften erlaubt es, aus der Verteilung der Umwelttracer in natürlichen Systemen Rückschlüsse auf die Systemeigenschaften zu ziehen. Die Edelgase sind chemisch inert und ihre Konzentrationen im Grundwasser werden beim Gasaustausch zwischen Bodenluft und Grundwasser während der Infiltration eingestellt<sup>1</sup>. Somit können sie wichtige Informationen über die physikalischen Infiltrationsbedingungen — insbesondere die Infiltrationstemperatur — des Grundwassers lange Zeit konservieren.

Die zusätzliche *excess air* Komponente kann die Anwendung der Edelgase zur Bestimmung der Infiltrationstemperatur erschweren, da die Trennung zwischen den Gleichgewichtskonzentrationen und dem *excess air* Anteil vom betrachteten Modell des Gasaustausches abhängt (was nicht unbedingt die realen Verhältnisse widerspiegelt).

In dieser Diplomarbeit wird die Bildung von *excess air* im Übergangsbereich von ungesättigter zu gesättigter Bodenzone untersucht.

Die Diplomarbeit verfolgt im wesentlichen zwei Schwerpunkte:

- Erweiterung und Anpassung eines existierenden physikalischen Modells zur Bildung von *excess air* in Laborsandsäulen an natürliche Aquiferbedingungen (das KBD-Modell von Holocher (2002));
- Durchführung und Analyse eines Feldexperimentes, das den Vergleich zwischen der Theorie (Vorhersagen des Modells) und natürlichen Bedingungen (Messungen aus dem Feldexperiment) erlauben soll.

---

<sup>1</sup>Für Helium muss zusätzlich eine radiogene Komponente berücksichtigt werden.



## Kapitel 2

# Theoretische Grundlagen

### 2.1 *Excess air*

Der Begriff *excess air* bezeichnet die oft beobachtete Übersättigung an gelösten Gasen im Grundwasser, d.h. die gemessene Konzentrationen sind höher als die erwarteten Sättigungskonzentrationen. Der Name leitet sich von der “Luft-ähnlichen” Zusammensetzung des Gasüberschusses ab. *Excess air* scheint, als direkte Folge der Interaktion zwischen Bodenluft und Wasser nahe des Grundwasserspiegels erzeugt zu werden. Die *excess air* erschwert die Bestimmung von Grundwasseraufenthaltszeiten und Infiltrationsbedingungen durch Methoden, die auf der Messung von Edelgasekonzentrationen und der Kenntnis ihrer Gleichgewichtskonzentrationen beruhen.

Die favorisierte Hypothese für die *excess air* Bildung liegt in der Auflösung von kleinen Luftblasen, die in den Poren des Bodens gefangen sind. Bei Schwankungen des Grundwasserspiegels können diese Blasen (soweit die Kapillarkräfte im Vergleich zum Auftrieb und zu den viskosen Kräften gross genug sind) eingeschlossen werden. Der beim Anstieg des Grundwasserspiegels erzeugte hydrostatische Überdruck erzwingt neuerlich einen Gasaustausch, der zu einem sekundären Gleichgewicht zwischen Wasser und Blasen führt, wodurch ein Überschuss von gelösten Gasen im Grundwasser entstehen kann. Wenn starke Fluktuationen des Grundwasserspiegels das System beeinflussen, dann können vermutlich auch sehr grosse Übersättigungen erzeugt werden (Beyerle et al., 2003).

Drei Modelle für die *excess air* Bildung werden von Holocher (2002) in Zusammenhang mit dem Muster der Edelgaskonzentrationen (s. Abbildung 2.1) diskutiert. Alle beziehen sich auf die Auflösung von Blasen. Ein erstes Modell (*unfractionated excess air*, UA, (Heaton and Vogel, 1981)) beschreibt die vollständige Auflösung der Gasblasen und das *excess air* Signal zeigt eine Übersättigung, die genau atmosphärische Zusammensetzung hat. Ein zweites Modell (*partial re-equilibration*, PR, (Stute et al., 1995)) betrachtet den partiellen diffusiven Verlust von der zuvor vollständig gelösten Luft in die Bodenluft bzw. Atmosphäre. Die leichten Edelgase, die grössere Diffusionskoeffizienten besitzen, entgasen schneller, was eine deutlich kleinere Übersättigung der leichten Edelgase zur Folge hat. Das letzte Modell (*closed system equilibration*, CE, (Aeschbach-Hertig et al., 2000)) nimmt an, dass eine endliche Menge von Grundwasser mit einer endlichen Menge Luft (eine endliche Menge von *entrapped air*)



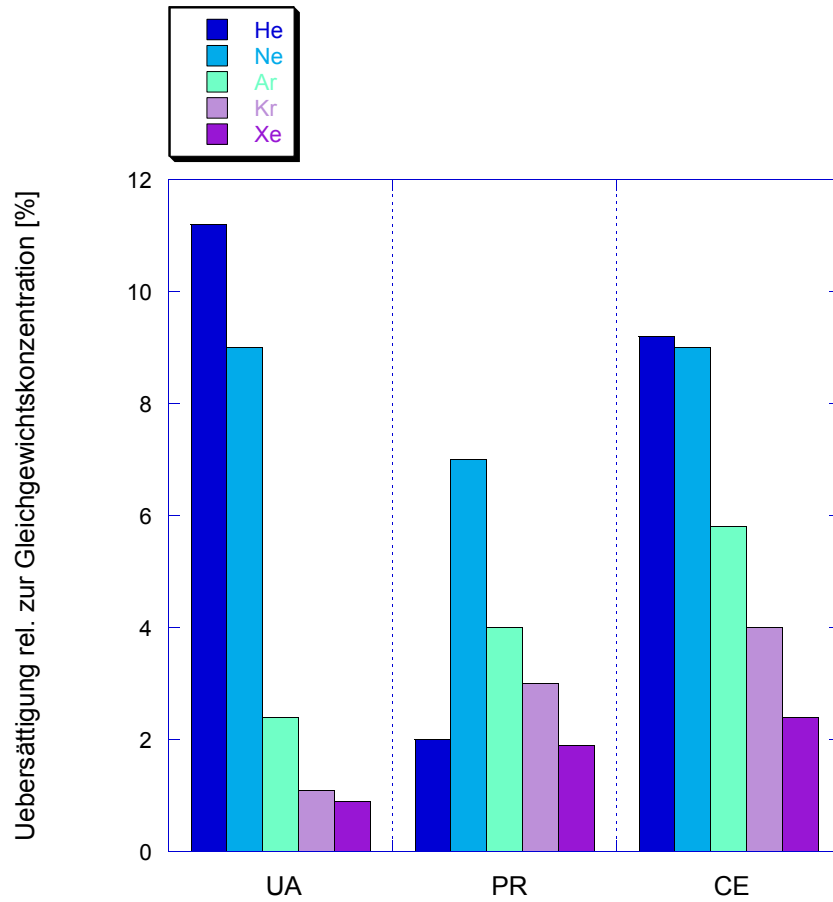


Abbildung 2.1: Typische *excess air* Muster für die gewählten Modelle: *unfractionated excess air* (UA), *partial re-equilibration* (PR) und *closed system equilibration* (CE).

im Gasaustausch steht, was sich auch hier in einem typischen Muster der Edelgasübersättigung ausdrückt. Das Luft-Wasser-Verhältnis  $r_{a-w}$  (s. Gleichung 2.1) und der Druck (durch hydrostatische Überlast) auf das System sind hier die bestimmenden Faktoren für das Ausmass und die Element-Fraktionierung der Edelgasüberschüsse.

## 2.2 KBD-Modell

Im betrachteten physikalisch/numerischen Modell (*kinetic bubble dissolution model* (Holocher, 2002), kurz KBD) wird angenommen, dass ein Teil des Gases (meist Luft), das sich in der quasi-gesättigten Zone<sup>1</sup> des Bodens befindet, mit der Erhöhung des Wasserspiegels als Gasblasen in der Bodenmatrix eingeschlossen werden kann. Diese Blasen tauschen das enthaltene Gas mit der Umgebung (Wasser) aus. Eine gewisse Menge des Gases in den Blasen diffundiert somit in Abhängigkeit von Gasdruck und Wassertemperatur ins Wasser und erzeugt somit eine Übersättigung gegenüber der zu erwartenden Gleichgewichtskonzentrationen.

Die Blasen werden als immobil betrachtet, soweit die Kapillarkräfte, die sie in den Poren festhalten, grösser als die Auftriebskraft sind. Es wird angenommen, dass die Gasblasen räumlich in einem repräsentativen Einheitsvolumen (REV) homogen verteilt sind. Eine weitere Annahme ist, dass die Blasen komplett von Wasser umgeben sind.

Das Porenvolumen ist:

$$V_{\text{pore}} = V_{\text{tot}} \cdot \theta = V_w + V_a = V_w(1 + r_{a-w}) \quad (2.1)$$

wobei  $V_{\text{tot}}$  das REV,  $\theta$  die Porosität,  $V_a$  das mit Luft gefüllte Volumen und  $V_w$  das mit Wasser gefüllte Volumen sind. Das Luft-Wasser-Verhältnis ist  $r_{a-w} = \frac{V_a}{V_w}$ . Es wird angenommen, dass alle Blasen dieselbe Grösse haben. Somit ist die Anzahl der Blasen im REV:

$$n_{\text{bubbles}} = \frac{V_a}{V_{\text{bubble}}} = V_a \cdot \left( \frac{4}{3} \pi r_{\text{bubble}}^3 \right)^{-1}$$

Falls Gasblasen in ein mit Luft gesättigtes Grundwasser eingebracht werden, dann wird ein Teil des Gases infolge des hydrostatischen und kapillaren Druckes aus den Blasen ins Wasser übertragen. Der Massenfluss zwischen den zwei Phasen (gasförmig und gelöst) ist dem Konzentrationsdefizit im Wasser gegenüber dem erhöhten hydrostatischen Druck proportional:

$$J_i = k_i \cdot (C_{w,i} - C_i^*) \quad (2.2)$$

wobei  $J_i$  der Massenfluss des Gases  $i$  von der Wasserphase in die Gasphase,  $k_i$  der Transferkoeffizient für die Masse [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $C_{w,i}$  die Konzentration im Wasser [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ] und  $C_i^*$  die Gleichgewichtskonzentration in der Wasserphase [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ] unter den neuen Bedingungen (d.h. nicht atmosphärisch) sind. Mit dem Henry'schen Gesetz kann (2.2) auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$J_i = k_i \left( C_{w,i} - \frac{p_i}{RTK_{H,i}} \right)$$

---

<sup>1</sup>Es handelt sich um die Zone im Boden, die normalerweise von den Grundwasserspiegelschwankungen erreicht wird.

$K_{H,i}$  ist der dimensionslose Henrykoeffizient,  $p_i$  der Partialdruck des Gases  $i$  in der Blase [Pa],  $R$  die universelle Gaskonstante [ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] und  $T$  die Temperatur [K]. Der Transferkoeffizient für die Spezies  $i$  muss der Dynamik des betrachteten Systems angepasst werden. Im KBD-Modell unterscheidet man zwei Fälle hinsichtlich des Fließverhaltens des Wassers, welche beide als Grenzfälle zu betrachten sind:

- Die Wasserphase stagniert (*no flow regime*):

$$k_i = \frac{D_{w,i}}{\delta_{\text{eff}}} = D_{w,i} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\delta} \right) \quad (2.3)$$

wobei  $D_{w,i}$  der spezifische Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ] und  $\delta$  die Dicke der Schicht rund um die Gasblase sind, wo der Gasaustausch durch Diffusion kontrolliert wird. Edelgase sind schlecht löslich (grosse Henry-Koeffizienten): entsprechend muss nur die wasserseitige Grenzschicht betrachtet werden. Da für kleine Blasenradien  $r^{-1} \gg \delta^{-1}$  gilt, kann  $k_i = D_{w,i} \cdot r^{-1}$  benutzt werden.

- Das Wasser strömt mit der Filtergeschwindigkeit  $\nu$ :

$$k_i = D_{w,i} \left( \frac{1}{r} + \frac{1}{\sqrt{\pi D_{w,i} \tau}} \right) = D_{w,i} \left( \frac{1}{r} + \sqrt{\frac{\nu}{2\pi r D_{w,i}}} \right) \quad (2.4)$$

$\tau$  ist die Kontaktzeit oder, anders ausgedrückt, die Zeit, die ein Wasserpaket benötigt, um eine Blase (Strecke von  $2r$ ) zu passieren ( $2r = \nu \cdot \tau \rightarrow \tau = \frac{2r}{\nu}$ ).

Die zeitliche Änderung der gelösten Masse des Gases  $i$  in jeder Gasblase kann wie folgt geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \frac{dn_i}{dt} &= -A_{\text{int}} \cdot J_i = -A_{\text{int}} k_i (C_{w,i} - C_i^*) = -A_{\text{int}} k_i \left( C_{w,i} - \frac{p_i}{RTK_{H,i}} \right) \\ &= -4\pi r^2 k_i \left( C_{w,i} - \frac{x_i}{S_i} \left( p_{\text{atm}} - p_w + \rho gh + \frac{2\sigma}{r} \right) \right) \end{aligned} \quad (2.5)$$

wobei  $n_i$  die übertragene Teilchenzahl [mol],  $A_{\text{int}}$  die Austauschfläche [ $\text{m}^2$ ],  $r$  der Radius der Blase [m],  $p_i$  der Partialdruck von Gas  $i$  [Pa],  $x_i$  der molare Anteil in der Atmosphäre [–],  $p_{\text{atm}}$  der Luftdruck [Pa],  $p_w$  der Partialdruck vom Wasserdampf in der Blase [Pa],  $\rho gh$  der hydrostatische Druck in der Tiefe  $h$  [Pa],  $2\sigma \cdot r^{-1}$  der kapillare Druck ( $\sigma$  ist die Oberflächenspannung [ $\text{Pa} \cdot \text{m}$ ] und  $S_i \equiv RTK_{H,i}$  die Löslichkeit des Gases  $i$  [ $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ] sind).

Im KBD-Modell werden die Gase He, Ne, Ar, Kr, Xe,  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  betrachtet. Die gesamte Menge des ausgetauschten Gases pro Zeiteinheit ist die Summe der Veränderungen der Massen der verschiedenen Gase pro Zeiteinheit:

$$\frac{dn_{\text{tot}}}{dt} = \sum_i \frac{dn_i}{dt} = -4\pi r^2 \sum_i k_i \left( C_{w,i} - \frac{x_i}{S_i} \left( p_{\text{atm}} - p_w + \rho gh + \frac{2\sigma}{r} \right) \right) \quad (2.6)$$

Folgende Gleichung beschreibt die Änderung des Radius der Gasblase (keine Herleitung, siehe Holocher (2002)):

$$\frac{dr}{dt} = \frac{3RT}{4\pi r} \left( \frac{1}{4\sigma + 3r(p_{\text{atm}} - p_w + \rho gh)} \right) \frac{dn_{\text{tot}}}{dt} \quad (2.7)$$

Der zeitliche Verlauf der Konzentration von Spezies  $i$  im Wasser für unterschiedliche Radien ist mit

$$\frac{dC_{w,i}}{dt} = \sum_r \frac{n_{\text{bubble},r} \cdot A_{\text{int},r}}{V_w} J_{i,r} = \sum_r \frac{n_{\text{bubble},r}}{\left(\frac{V_{\text{tot}}\theta}{1+r_{a-w}}\right)} \frac{dn_{i,r}}{dt} \quad (2.8)$$

gegeben, wobei  $C_{w,i}$  die Konzentration von Gas  $i$  [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $n_{\text{bubble},r}$  die Anzahl Blasen der Klasse  $r$ ,  $A_{\text{int},r}$  die Oberfläche der Gasblase der Klasse  $r$  [ $\text{m}^2$ ] und  $J_{i,r}$  der Massenfluss des Gases  $i$  in der Blasenklasse  $r$  sind. Der eindimensionale vertikale Fluss ist gegeben durch:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(\theta_w C_{w,i})}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \left( \theta_w D_z \frac{\partial C_{w,i}}{\partial z} - \theta_w \nu C_{w,i} \right) + B \\ &= \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta_{w,i} D_z \frac{\partial C_{w,i}}{\partial z} - q C_{w,i} \right) + B \end{aligned} \quad (2.9)$$

wobei  $\theta_w = \frac{V_w}{V_{\text{tot}}}$  die von Wasser gefüllte Porosität [-],  $C_{w,i}$  die gelöste Konzentration [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $D_z$  der hydrodynamische Dispersionskoeffizient [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$ ],  $\nu$  die Filtergeschwindigkeit [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ] und  $q$  der Wasserfluss (oder Abstandsgeschwindigkeit) [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ] sind.  $B$  ist ein Quellenterm, der aus dem Massentransfer zwischen Wasser und eingeschlossenen Blasen resultiert.

Die Formeln (2.6) bis (2.9) sind die grundlegenden Gleichungen, die den Massentransport von im Wasser gelösten Gasen in Gegenwart von eingeschlossenen Luftblasen in der Bodenmatrix beschreiben.

Um den Wasserfluss  $q_{\text{out}}$  [ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ] an der unteren Grenze bei der Lösung einer Luftblasenklasse konstant zu halten, wird der Input-Fluss  $q$  verändert (Kompensation):

$$q(t, z = 0) = q_{\text{out}} + \int_{z=L}^{z=0} \left( \frac{dq}{dz} \right) dz \quad (2.10)$$

Im Modell wird angenommen, dass die im Boden eingeschlossenen Gasblasen die Zusammensetzung von Luft haben. Normalerweise sind die initialen Konzentrationen im Wasser im Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre. Der Radius einer gewissen Klasse kann für eine bestimmte Tiefe  $h$  mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$r^3(h) = \frac{3NRT}{4\pi(p_{\text{atm}} - p_w + \rho gh + 2\sigma \cdot r(h)^{-1})} \quad (2.11)$$

wobei  $N = n_{\text{He}} + n_{\text{Ne}} + n_{\text{Ar}} + n_{\text{Kr}} + n_{\text{Xe}} + n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}$  die totale Menge an Gas in einer Luftblase der gegebenen Klasse unter atmosphärischem Druck ist.

Wenn die Masse eines Gases in der Blase verschwindet, dann wird sie komplett in Lösung gebracht (sog. *forcing*): in der Simulation können somit einige *peaks* entstehen, wo eine Luftblasenklasse verschwinden muss (s. Beispiel in Abbildung 2.2).

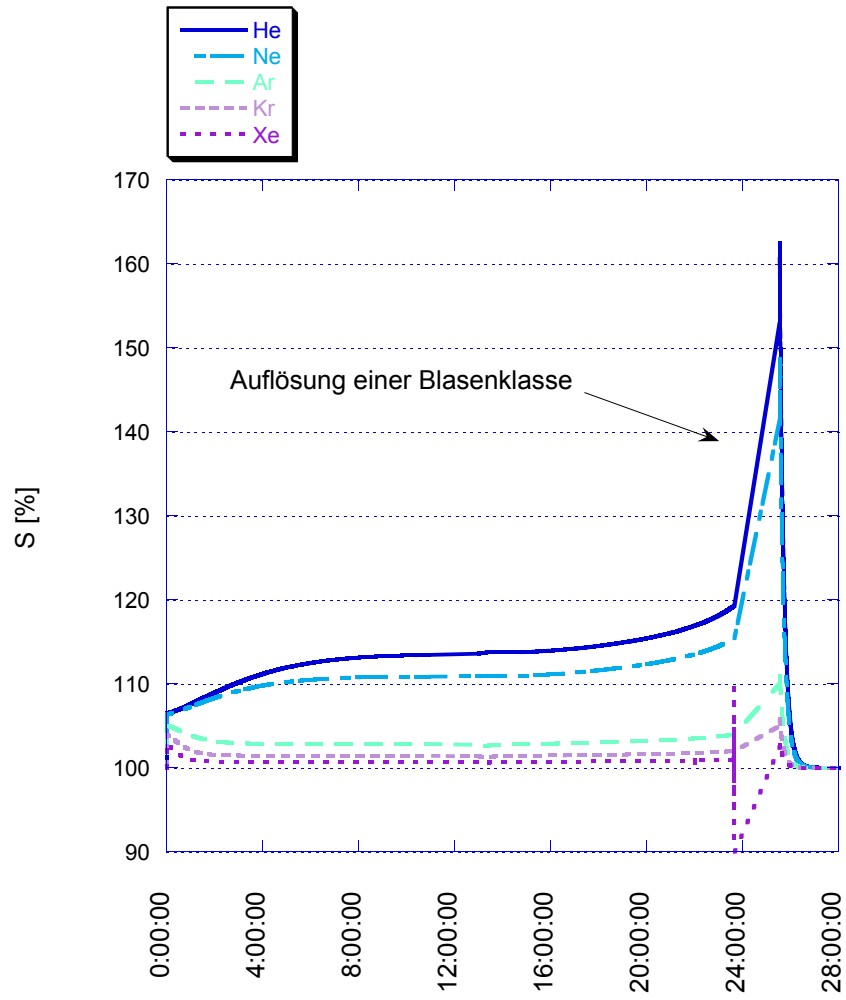


Abbildung 2.2: Sättigungsverlauf  $S$  [%] der Auflösung einer Blasenklasse in einer Zeitspanne von 28 Stunden.

# Kapitel 3

## Modellanpassung

### 3.1 Untersuchungsgebiet

Das Testgebiet — wo ein Beregnungsexperiment mitverfolgt wurde — befindet sich in der Nähe von Wetzikon in der Gemeinde Grüningen (Abbildung 3.1) im Kanton Zürich und wird vom Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft (IHW) im Rahmen einer Dissertation untersucht. Als eigentlicher Testhang (Abbildung 3.2) dient der Schlüssberg, westlich von Grüningen, dessen Hydrologie insbesondere der (unterirdischer) Abfluss untersucht wird.

Der Schlüssberg ist 554 m hoch und am nordöstlichen und nördlichen Hang bewaldet. Am südöstlichen Hang wird der Schlüssberg landwirtschaftlich als Schnittwiese genutzt (Oberrauch, 2003).

Auf dem Testfeld von ca. 10x20 m sind einige Piezometer, ein Pluviometer und zwei Tensiometer installiert. Das IHW erfasst kontinuierlich die Rn-Konzentration des im Drainageschlitz abfliessenden Grundwassers. Eine schematische Darstellung des Schlüssbergs und der installierten Probenahmeeinrichtungen zeigt Abbildung 3.3.

Es bot sich die Gelegenheit während eines vom IHW durchgeführten Beregnungsexperimentes die Edelgaskonzentrationen im stimulierten Grundwasserabfluss zeitlich zu erfassen. Durch künstliche, flächenhafte Beregnung wird im Testfeld ein Grundwasserfluss erzeugt. Der Abfluss wird in einem vertikalen Baggerschlitz durch eine undurchlässige Folie aufgefangen und der Abflussmessung zugeführt.

Das mit einer künstlichen Beregnung (mithilfe von zwei Sprinklern) ausgebrachte Wasser perkoliert durch die ungesättigte Bodenzone bis zum Grundwasserspiegel. Während der Beregnungsphase erhöht sich der Grundwasserspiegel und das Grundwasser beginnt, langsam und kontinuierlich aus der Kunststoffolie zu fließen. Der Abfluss wird in eine leicht trichterförmige Sammelstelle (Kunststoffwand, ca. 9 m breit und 1.6 m tief) am Ende des Hanges eingeleitet. An dieser Stelle, wo auch die Rn-Konzentration erfasst wird, wurden die Proben für die anschliessende Edelgasmessung in Kupferrohre abgefüllt.

**Hydrologische Informationen** Der durchschnittliche jährliche Niederschlag beträgt in Grüningen 1370 mm. Die Niederschlagsverteilung zeigt zwischen Mai und September ein leichtes Maximum und die Häufigkeit der Abflussspitzen ist

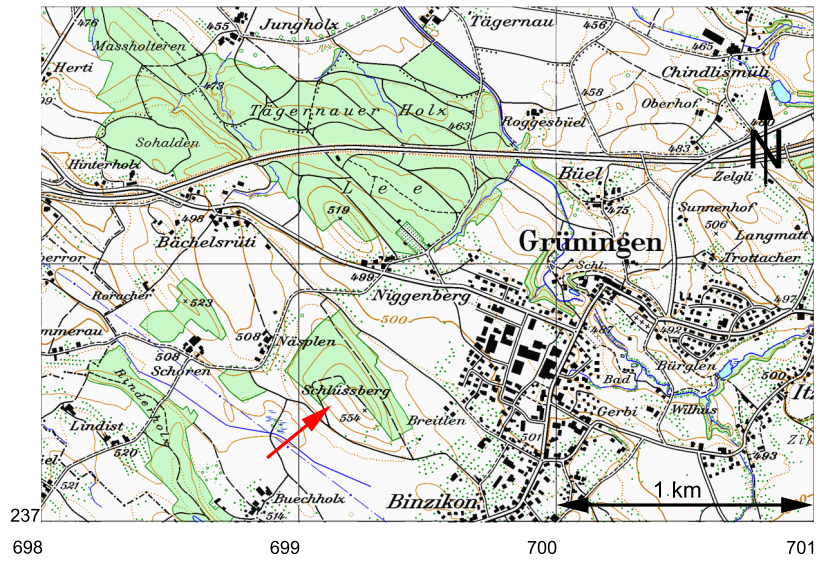


Abbildung 3.1: Ausschnitt aus der Landeskarte 1112, 1:25000.

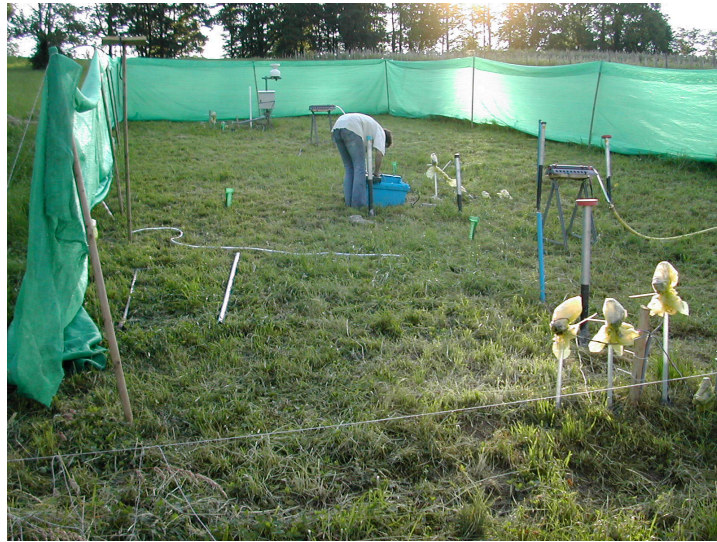


Abbildung 3.2: Testhang Schlüssberg in Grüningen (Kt. Zürich). Vorbereitung des Beregnungsexperimentes.

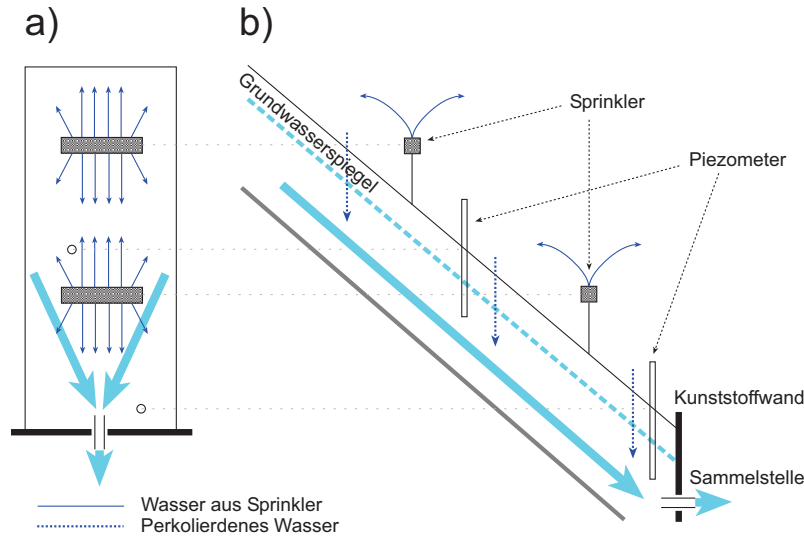


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Testhanges in Grüningen (Kt. Zürich). a) Aufsicht, b) Querschnitt.

in dieser Zeit am grössten. Die Evapotranspiration beträgt 40% des jährlichen Niederschlags und die mittlere Jahrestemperatur  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Oberrauch, 2003).

**Beschreibung des Bodens** Im Oberboden ist in den obersten 0.11 m ein Krümelgefüge<sup>1</sup> ausgebildet. In den Intraporen der Aggregate sind schnelle Abflüsse möglich. Der restliche A-Horizont besteht aus einem Kohärentgefüge<sup>2</sup>. Die Lagerungsdichte ist im Oberboden mit  $1.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  sehr gering, im B- und C-Horizont liegt sie mit  $1.6\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  geringfügig höher. Der Schlüssberg ist ein Drumlin<sup>3</sup> aus der Würm Eiszeit<sup>4</sup>. Der unterliegende Fels besteht aus tertiären Sandsteinen (Oberrauch, 2003).

## 3.2 Parameterbestimmung

Für die Anpassung des KBD Modells müssen verschiedene Parameter, die das hydraulische Verhalten des Bodens beschreiben, bekannt sein oder abgeschätzt

<sup>1</sup>Rundliche, kleine, stabile Aggregate; häufig biologischer Ursprung (Regenwurmkot), charakteristisch für Oberböden unter Grünland und Oberböden mit Mullhorizonten.

<sup>2</sup>Beim Kohärentgefüge sind die Primärteilchen durch Ko- und Adhäsionskräfte aller Arten zu einem zusammenhängenden (kohärenten) Gefüge in dichter Packung verklebt, ohne dass natürlich begrenzte Aggregate auftreten. Das Kohärentgefüge ist typisch für tonreiche Böden im permanent feuchten, gequollenem Zustand.

<sup>3</sup>Drumlins sind lang gestreckte Hügel, die systematisch angeordnet und gegenseitig versetzt sind. Sie bestehen aus Grundmoränen-ähnlichen Sedimenten und entstanden in Schmelzwasser-Rinnen unter dem Eis. Die besondere Materialzusammensetzung besteht aus grobem Schuttmaterial, in das feinsandigen Lagen eingeschaltet sind.

<sup>4</sup>Jüngste Eiszeit (Kaltzeit) des Pleistozäns im Alpengebiet (vor ca. 50'000 Jahren).



Tabelle 3.1: Parameter für die Referenzsimulation.

Parameter	Symbol	Wert
Anfangskonzentration	$C_0$	100% Sättigung
Blasenklassen	-	1
Radius der Blasen	$r_{\text{bubble}}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$ m
Luft-Wasser-Verhältnis	$r_{\text{a-w}}$	0.1
Porosität	$\theta$	0.431
Filtergeschwindigkeit	$\nu$	$9.37 \cdot 10^{-6}$ ms <sup>-1</sup>
Temperatur des Wassers	$T$	15.0 °C
Luftdruck	$p_{\text{atm}}$	0.9359 atm
Hydrostatische Überlast	-	0 atm
Tiefenvektor	$z$	1.5 m

werden. Die Wichtigsten sind: Anfangskonzentrationen der Edelgase im Grundwasser, Radius der Gasblasen in der quasi-gesättigten Zone, Luft-Wasser-Verhältnis, Porosität, Dispersionseigenschaften des Bodens, Filtergeschwindigkeit, Wassertemperatur, Luftdruck, hydrostatischer Druck bzw. hydraulische Überlast und eventuell Abbauraten von Sauerstoff. Weiter muss man die zeitliche und räumliche Diskretisierung der numerischen Implementierung des Modells so festlegen, dass die numerische Stabilität gewährleistet wird. Tabelle 3.1 fasst in einer Übersicht die gewählten Werte für die Referenzsimulation zusammen. Zweck der Referenzsimulation ist eine erste qualitative Übersicht des Konzentrationsverlaufes der Edelgase im Grundwasser während des vorgesehenen Beregnungsexperiment zu schaffen.

In den folgenden Abschnitten werden diese Parameter diskutiert. Eine einfache Sensitivitätsanalyse wurde durch Parametervariation in einem Bereich zwischen -50% und +50% jedes Wertes durchgeführt. Die mittlere prozentuale Veränderung der Edelgaskonzentrationen im Grundwasser wird jeweils als Graphik dargestellt.

**Anfangskonzentrationen** Die Edelgaskonzentrationen im Grundwasser vor einer Beregnung können direkt mit einer Probenahme im Feld bestimmt werden. Sie beeinflussen den Verlauf der Konzentrationskurven des Modells stark, wenn das Grundwasser unter- oder übersättigt ist: der Weg zum Gleichgewichtszustand kann sehr unterschiedlich aussehen (s. Abbildung 3.4). Auf dem 0% Niveau der Ordinate stehen die Gaskonzentrationen im Gleichgewicht mit den atmosphärischen Luftkonzentrationen (d.h. 100% Sättigung). Abbildung 3.4 zeigt, dass für Startwerte, die eine Übersättigung zeigen, im Endzustand leichte Untersättigungen auftreten. Das Gegenteil gilt für anfänglich untersättigtes Grundwasser.

Die Sensitivität des Modells auf die geänderte Anfangskonzentrationen ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Für He, Ne und Ar ergeben sich Konzentrationschwankungen von  $\pm 10$  %. Kr und Xe reagieren empfindlicher auf die Veränderung der Anfangskonzentration. Eine Begründung kann in den Löslichkeitsverhältnissen gefunden werden: die hohen bzw. niedrigen Anfangswerte für die schweren Edelgase bleiben "länger" erhalten, da die Diffusionskoeffizienten klei-

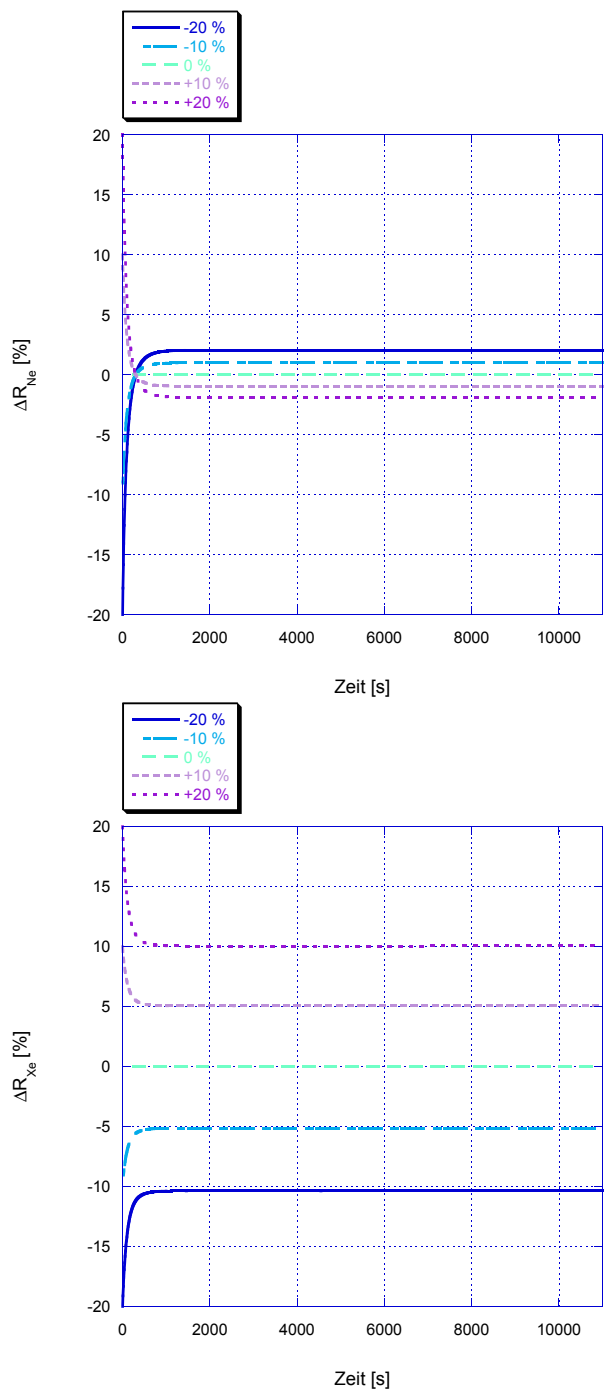


Abbildung 3.4: Prozentualer Einfluss der Anfangskonzentration auf den Konzentrationsverlauf in einer Tiefe von 1.50 m für Ne (oben) und Xe (unten).  $\Delta R_{Ne}$  und  $\Delta R_{Xe}$  sind die prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von Referenzsimulation.

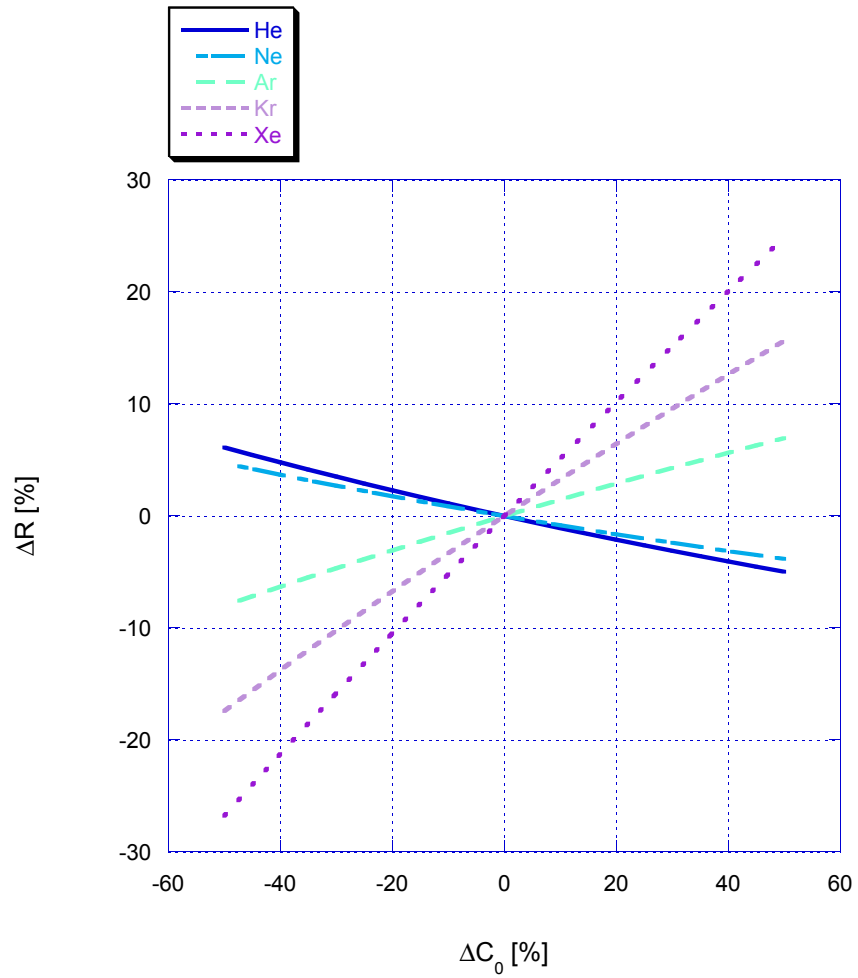


Abbildung 3.5: Sensitivitätsanalyse für variable Anfangskonzentrationen  $C_0$  in einer Tiefe von 1.50 m.  $\Delta C_0$  ist die prozentuale Abweichung vom Referenzparameter in Tabelle 3.1.  $\Delta R$  ist die mittlere prozentuale Abweichung der Edelgas-konzentrationen von der Referenzsimulation.

Tabelle 3.2: Temperaturen und Übersättigungen aus Probenahmen im Piezometer. Wobei  $T_g$  die gemessene Temperatur ( $\pm 0.1$  K),  $T$  die gefittete Temperatur und  $\Delta T$  der Fehler der gefitteten Temperatur sind.

Datum	$T_g$ [°C]	$T$ [°C]	$\Delta T$ [°C]	He [%]	Ne [%]	Ar [%]	Kr [%]	Xe [%]
03.05.04	10.8	15.0	0.2	-0.7	1.4	0.5	-1.5	0.6
11.05.04	11.8	10.7	0.2	-1.0	-1.4	-0.4	-1.1	0.4

ner sind (vgl. Gleichung 2.4), und eine Annäherung an den neuen *steady state* erfolgt langsamer.

Mit der Messung der Edelgaskonzentrationen in einer Grundwasserprobe aus einem Piezometer vor der (natürlichen / künstlichen) Berechnung werden die initialen Edelgaskonzentrationen bestimmt. Die Wasserproben wurden in gasdichte Kupferrohre abgefüllt und im Edelgaslabor an der ETH Zürich gemessen. Die analytische Methode wird ausführlich in Beyerle et al. (2000) beschrieben. Diese Messungen zeigen, dass vor der Berechnung keine *excess air* im lokalen Grundwasser vorhanden ist. Die Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Edelgaskonzentrationen, sowie die Infiltrationstemperatur wurden nach Aeschbach-Hertig et al. (1999) berechnet (s. Tabelle 3.2). Beide Proben liegen nahe am Gleichgewicht. Die leichten Untersättigungen können ein Probenahme-Artefakt sein, da das Wasser mit einer Handvakuumpumpe aus dem Piezometer angesaugt wurde. Eine “massive” Entgasung kann ausgeschlossen werden, da die Untersättigungen in diesem Fall in Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten auftreten müssten; ein solcher systematischer Trend kann jedoch nicht beobachtet werden. Da angenommen werden darf, dass die quasi-gesättigte Zone sich in der Nähe der Erdoberfläche befindet und der Gasaustausch praktisch unbehindert stattfinden kann, wurde bei der Simulation angenommen, dass sich das Grundwasser vor der Berechnung im atmosphärischen Gleichgewicht befindet und die Anfangskonzentrationen wurden den Gleichgewichtskonzentrationen gleichgesetzt (100 % Sättigung).

Die Sensitivitätsanalyse zeigt, dass die Anfangskonzentrationen eine wichtige Rolle spielen, insbesondere für die schweren Edelgase. Die Probenahme an den Piezometern legt experimentell die Anfangskonzentrationen fest, soweit eine homogene Verteilung des Grundwassers angenommen wird.

**Radius der Blasen** Für die Radien der Blasen ist eine Abschätzung unverzichtbar, da die Blasenrößen direkt nicht gemessen werden können. Je kleiner die Radien gewählt werden (d.h. die Oberflächenspannung wird grösser), desto schneller lösen sich die Gasblasen auf (was einer schnelleren *excess air* Antwort des Systems am Auslass entspricht). Unter der Annahme, dass das gesamte Luftvolumen der Blasen konstant bleibt, nehmen die Anzahl der Blasen und die Kontaktfläche zwischen Luft und Wasser zu, wenn kleinere Anfangsradien gewählt werden. Diese grössere Oberfläche fördert den Gasaustausch zwischen den Blasen und dem umgebenden Grundwasser. Beim Sensitivitätstest (Abbildung 3.6) werden ein Minimum von ca.  $-0.2$  % und ein Maximum von ca.  $0.6$  % für die Abweichung von der Referenzsimulation beobachtet. Generell sind

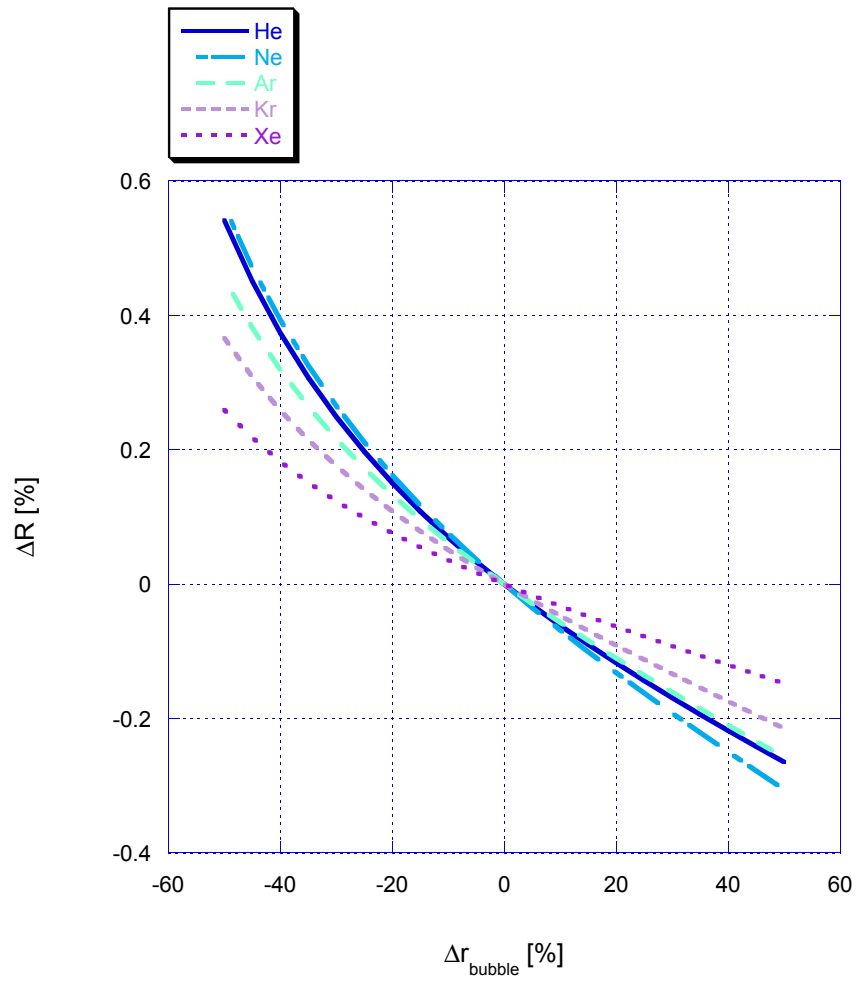


Abbildung 3.6: Sensitivitätsanalyse für variable Blasendurchmesser  $2 \cdot r_{\text{bubble}}$  gegenüber dem Referenzzustand in einer Tiefe von 1.50 m.  $\Delta r_{\text{bubble}}$  ist die prozentuale Abweichung vom Referenzparameter in Tabelle 3.1.  $\Delta R$  ist die mittlere prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von der Referenzsimulation.

die Abweichungen gegenüber dem Referenzzustand klein, insbesondere ändert sich die Zusammensetzung der Gase in einem Bereich, der nicht breiter als 0.2 % ist. Für diese erste Anwendung des Modells werden ein Radius von  $3.5 \cdot 10^{-4}$  m und ein Luft-Wasser-Verhältnis von 0.1 gewählt (d.h. ca. 9 % des betrachteten Porenraums ist mit Luft gefüllt, s. Gleichung 2.1). Die beobachtete Variation in der Sensitivitätsanalyse lässt vermuten, dass die Grösse der Blasen für die Gaskonzentrationen nicht ausschlaggebend ist.

**Luft-Wasser-Verhältnis** Das Luft-Wasser-Verhältnis ( $r_{a-w}$ ) charakterisiert die Menge von Luft, die in den Poren eingeschlossen ist. Je grösser das Luft-Wasser-Verhältnis  $r_{a-w}$  ist, desto länger dauert die Auflösung der Gasblasen. Auch hier ist das unterschiedliche Verhalten zwischen leichten (He, Ne) und schweren Edelgasen (Ar, Kr, Xe) bemerkbar: wenn ein grosses Luftreservoir vorhanden ist, bleiben die leichten Edelgase im Vergleich zu den schweren eher in der Gasphase. Schwankungen zwischen  $-2$  % und  $1.25$  % zeigen jedoch (Abbildung 3.7), dass das Luft-Wasser-Verhältnis nur einen schwachen Einfluss auf die mittleren gelösten Gaskonzentrationen hat.

**Porosität** Die Porosität (Anteil des Porenvolumens am Gesamtvolumen) kann direkt mit einem Gaspyknometer oder aus der Massendichte der festen Phase und der realen Dichte der Matrix bestimmt werden. Daten über die Porosität und die Korngrössenverteilung bis 1.50 m Tiefe sind in Oberrauch (2003) vorhanden. Für eine erste Simulation wurde ein Wert von 0.431 angenommen (Mittelwert der Porositäten der einzelnen Schichten gewichtet nach ihrer Mächtigkeit).

Der Fluss (Abstandsgeschwindigkeit)  $q$  ist das Produkt der Porosität und der Filtergeschwindigkeit  $\nu$  ( $q = \theta \cdot \nu$ ). Unter der Annahme, dass  $q$  konstant bleibt, muss  $\nu$  zunehmen, falls die Porosität  $\theta$  kleiner wird. Bei einer höheren Fliessgeschwindigkeit wird der Gasaustausch beschleunigt, da pro Zeiteinheit mehr Wasser den Boden durchquert. Somit lösen sich die Blasen früher auf. Die Sensitivitätsanalyse (Abbildung 3.8) zeigt, dass die Porosität nur einen vernachlässigbaren Einfluss auf die gelösten Edelgaskonzentrationen hat, die in einem Bereich zwischen  $-0.15$  % und  $0.25$  % variieren.

**Dispersionskoeffizient** Der effektive Dispersionskoeffizient im Grundwasser wird typischerweise in zwei Komponenten aufgespalten (als Folge unterschiedlicher Fliessgeschwindigkeiten): die mechanische Dispersion und die molekulare Diffusion (stoffspezifisch). Angenommen, dass die mechanische Dispersion dominiert, wird für alle Simulationen der Wert  $4.69 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  von Holocher (2002) angewendet und es wird keine Sensitivitätsanalyse durchgeführt.

**Filtergeschwindigkeit** Die Filtergeschwindigkeit kann aus dem Durchfluss  $Q$  und der durchflossenen Oberfläche  $A$  berechnet werden:

$$\nu = \frac{Q}{A} \quad (3.1)$$

Beide Grössen können aus der Versuchsanordnung — hier Geometrie des Versuchsfeldes — abgeleitet werden. Der Durchfluss wird am Auslass der Kunststoffwand bestimmt. In Oberrauch (2003) werden Werte für  $Q$  bestimmt, die

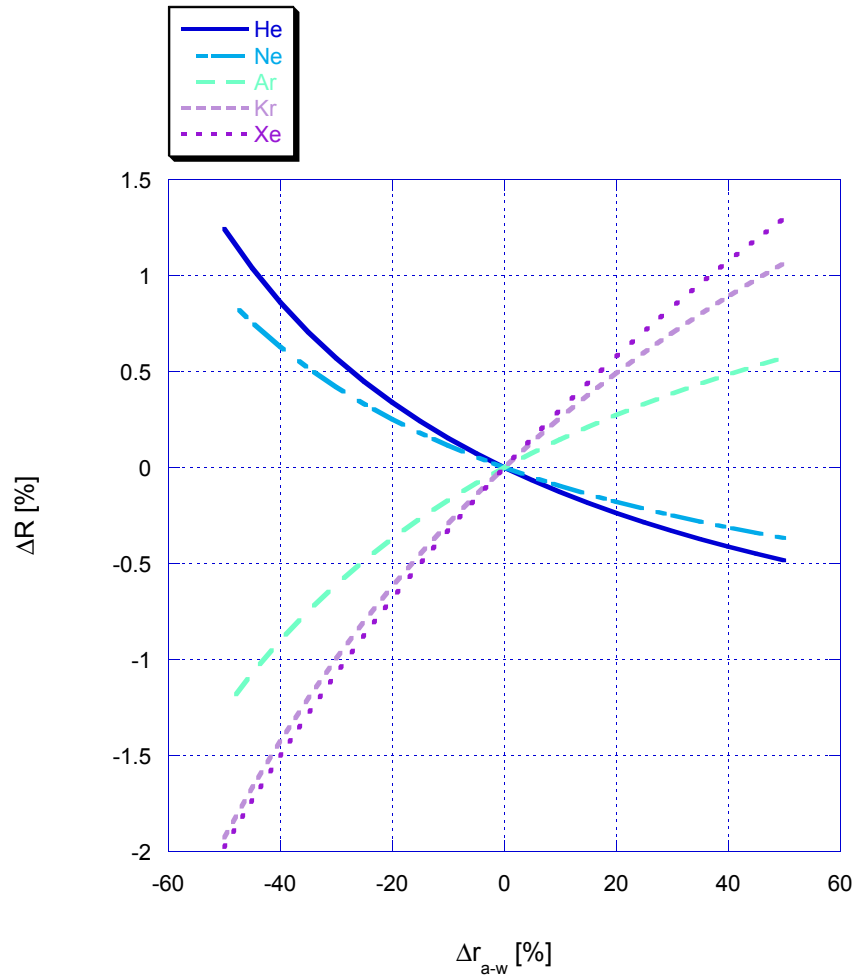


Abbildung 3.7: Sensitivitätsanalyse für variable Luft-Wasser-Verhältnisse in einer Tiefe von 1.50 m.  $\Delta r_{a-w}$  ist die prozentuale Abweichung vom Referenzparameter in Tabelle 3.1.  $\Delta R$  ist die mittlere prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von der Referenzsimulation.

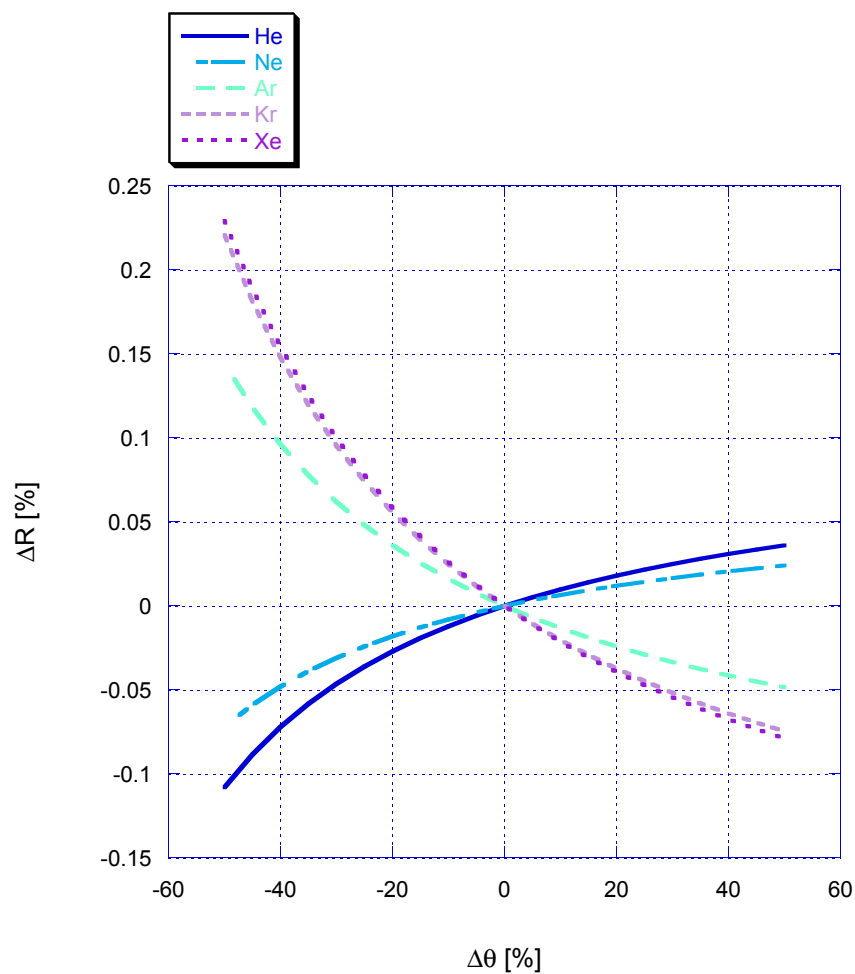


Abbildung 3.8: Sensitivitätsanalyse für variable Porositäten in einer Tiefe von 1.50 m.  $\Delta\theta$  ist die prozentuale Abweichung vom Referenzparameter in Tabelle 3.1.  $\Delta R$  ist die mittlere prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von der Referenzsimulation.



zwischen  $0.11 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  und  $0.2 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  liegen. Für die erste Simulation wird ein Wert von  $0.135 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  gewählt, was eine Abschätzung für eine Berechnung mittlerer Intensität (ca.  $3 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  auf einer Oberfläche von  $20 \times 9 \text{ m}^2$ ) entspricht. Die Kunststoffwand besitzt eine Oberfläche  $A$  von  $14.4 \text{ m}^2$ , es ergibt sich für  $\nu$  ein Wert von  $9.375 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Bei grösseren Filtergeschwindigkeiten wird der Gleichgewichtszustand schneller erreicht und die Blasen lösen sich früher vollständig auf. Abbildung 3.9 zeigt, dass die leichten Edelgase wieder wegen ihres grösseren Henrykoeffizienten verstärkt in der Gasphase bleiben. Die Abweichungen von der Referenzsimulation bleiben in einem Bereich von  $\pm 0.15 \%$ . Somit ist die Filtergeschwindigkeit kein relevanter Parameter. Es genügt den Fluss  $Q$  und die Oberfläche  $A$  grössenordnungsmässig zu kennen.

**Temperatur** Eine mittlere Wassertemperatur lässt sich aus den vorhandenen Daten (kontinuierliche Messungen in den Piezometern) oder direkt mit einer Temperatursonde im Abfluss der Kunststoffwand während des Experimentes bestimmen. Die Wassertemperatur bestimmt wesentlich die Gleichgewichtskonzentrationen der Gase im Wasser. Für die Referenzsimulation wurde eine Grundwassertemperatur von  $15.0 \text{ }^\circ\text{C}$  gewählt, was dem Mittelwert der Temperaturmessungen im Ausfluss während des Experimentes entspricht. Die Resultate der Sensitivitätsanalyse zeigen (Abbildung 3.10), dass die Modellierung sensitiv auf Veränderungen der Temperatur reagiert (Schwankungen von ca.  $\pm 20 \%$ ). Allerdings sind grosse Veränderungen in der Temperatur des Grundwassers unter natürlichen Bedingungen nicht zu erwarten: eine starke Sonneneinstrahlung während des Berechnungsexperimentes muss somit als künstlicher Faktor angenommen werden, da das infiltrierende Wasser mit einer deutlich höheren Temperatur im Vergleich zur Umgebung markiert ist. Die verursachte Temperaturänderung könnte quasi als Tracer für die Trennung zwischen altem und jungem Grundwasser benutzt werden.

**Luftdruck** Der Luftdruck lässt sich über die Barometerformel mit der topographischen Höhe berechnen:

$$p(h) = p_0 e^{-\frac{\rho_0 g h}{p_0}} \quad (3.2)$$

wobei  $\rho_0 = 1.29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  die Dichte der Luft und  $p_0 = 1.013 \text{ bar}$  ( $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ) der Druck an der Erdoberfläche auf Meeresniveau und  $g = 9.81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$  die mittlere Erdbeschleunigung sind. Für den Schlüssberg (550 m) ergibt sich ein Luftdruck von  $0.9395 \text{ atm}$ . Der Luftdruck bestimmt die gelösten Edelgaskonzentrationen direkt, da er nach dem Henry'schen Gesetz zu den Gleichgewichtskonzentrationen proportional ist: je höher der Luftdruck ist, desto grösser ist die Menge an Gas, die im Wasser gelöst werden kann. Im Vergleich zu den anderen Parametern beeinflusst der Luftdruck den Konzentrationsverlauf normalerweise nicht besonders stark, da in der Natur keine Schwankungen von mehr als  $\pm 6 \%$  zu erwarten sind (Pethe and Riemann, 2003). Der Luftdruck ändert sich kaum über den Zeitraum des Berechnungsexperimentes (wenige Stunden), entsprechend ist der Einfluss auf die Resultate zu vernachlässigen, obwohl eine direkte Kopplung (siehe Abbildung 3.11) zwischen Luftdruck und Gleichgewichtskonzentrationen gegeben ist.

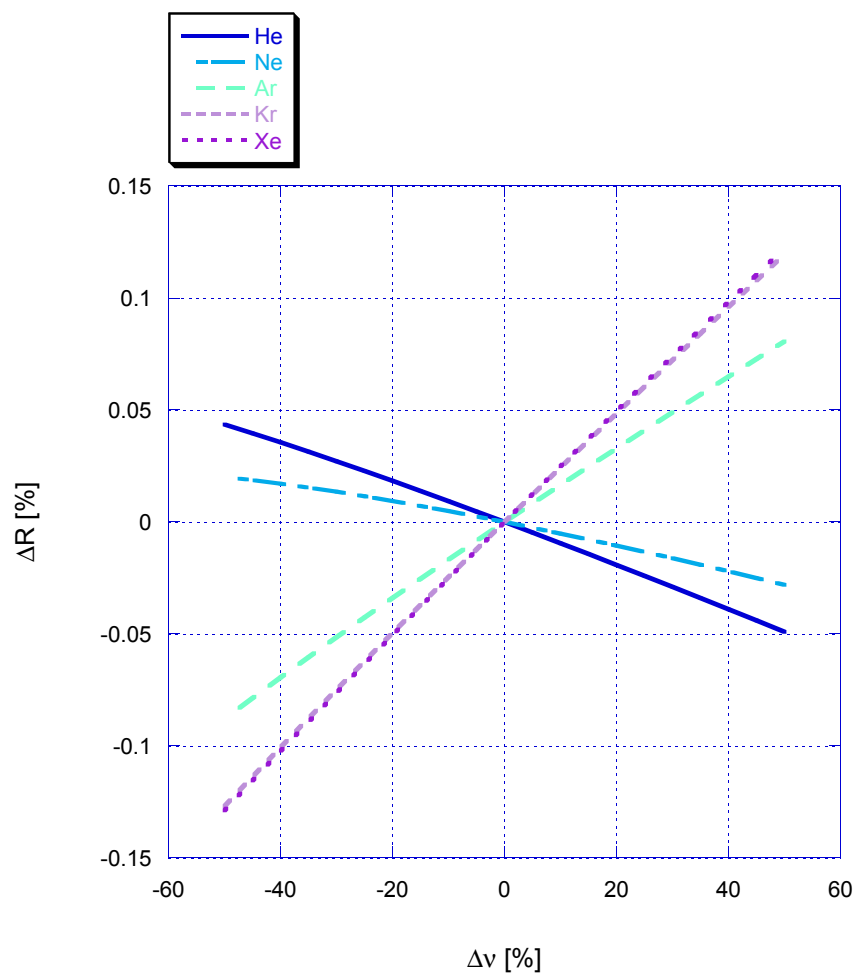


Abbildung 3.9: Sensitivitätsanalyse für variable Filtergeschwindigkeiten in einer Tiefe von 1.50 m.  $\Delta v$  ist die prozentuale Abweichung vom Referenzparameter in Tabelle 3.1.  $\Delta R$  ist die mittlere prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von der Referenzsimulation.

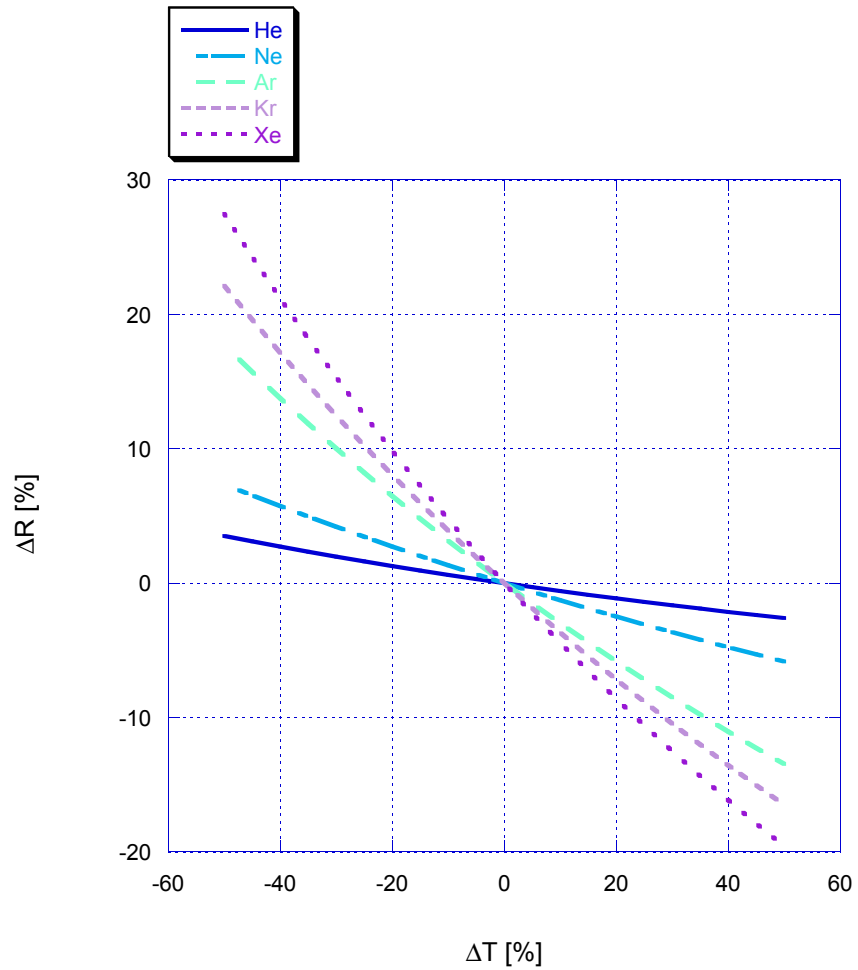


Abbildung 3.10: Sensitivitätsanalyse für variable Filtergeschwindigkeiten in einer Tiefe von 1.50 m.  $\Delta T$  ist die prozentuale Abweichung vom Referenzparameter in Tabelle 3.1.  $\Delta R$  ist die mittlere prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von der Referenzsimulation.

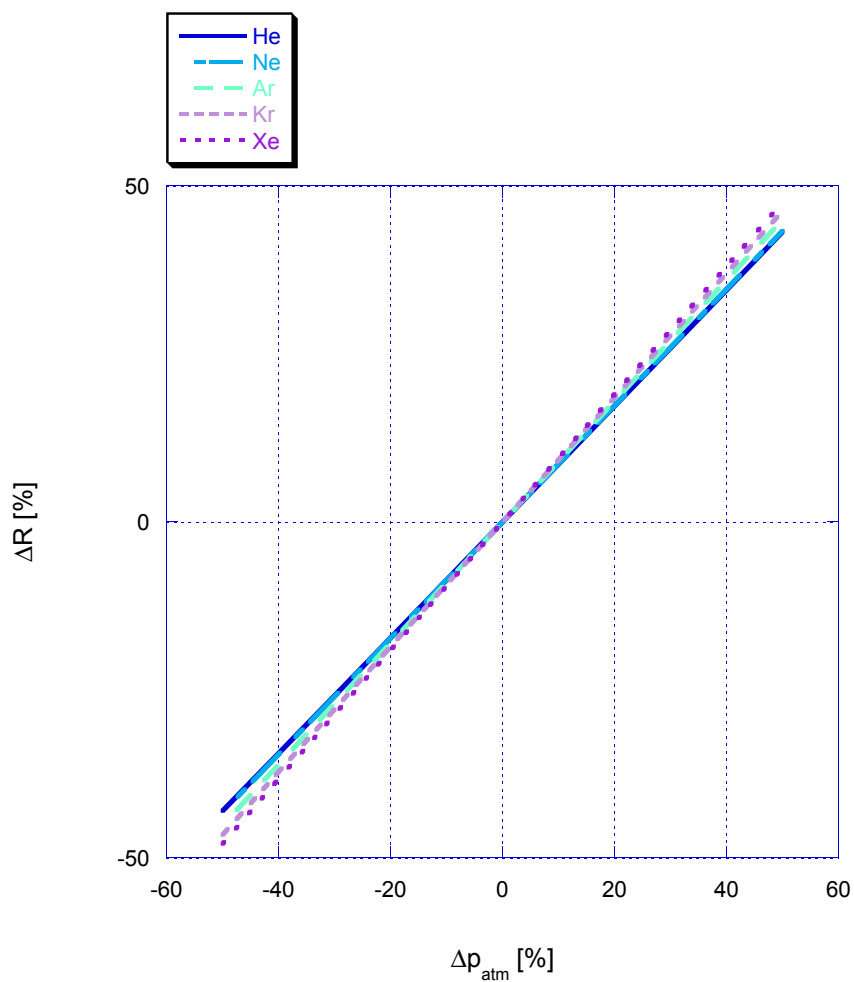


Abbildung 3.11: Sensitivitätsanalyse für variable Luftdrücke  $p_{\text{atm}}$  in einer Tiefe von 1.50 m.  $\Delta p_{\text{atm}}$  ist die prozentuale Abweichung vom Referenzparameter in Tabelle 3.1.  $\Delta R$  ist die mittlere prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von der Referenzsimulation.

**Hydrostatischer Überdruck** Hier ist als “hydrostatischer Überdruck” der zusätzlicher Druck gemeint, der sich aus der hydraulischen Last des Grundwassers ergibt. In der folgenden Referenzmodellierung wird angenommen, dass kein hydrostatischer Überdruck vorhanden ist, d.h. dass kein Überstau in der ungesättigte Zone oberhalb des Grundwasserspiegels vorhanden ist. Eine hydrostatische Überlast kann in gewissen Fällen sehr relevant sein, da diese im Vergleich zum Luftdruck einen viel grösseren Spielraum hat (z.B. fluktuierender Wasserspiegel auf der betrachteten Grundwasserkolonne).

**Abbau von Sauerstoff** Da keine Daten über mögliche Abbauprozesse von Sauerstoff ( $O_2$ ) vorhanden sind, wird keine biologische oder chemische Umwandlung betrachtet, d.h. Sauerstoff wird als chemisch inerte Spezies behandelt.

**Tiefe der simulierten Grundwassersäule** Die Mächtigkeit der relevanten Bodenzone wird — vereinfacht — durch die Differenz zwischen dem mittleren Wasserstandes in den Piezometern und der Tiefe des Auslasses an der Kunststoffwand abgeschätzt. Diese Differenz beträgt 1.5 m. Die Bodenzone wird mit einer Auflösung von 0.1 m diskretisiert: der Rechenaufwand für die Simulation bleibt so akzeptabel und die Dynamik in der Wassersäule und zwischen den Grundwasserschichten kann dennoch eindeutig sichtbar behalten werden. Die Wahl der Tiefe der simulierten Grundwassersäule und ihrer diskreten Unterteilung (in einem “Tiefenvektor” zusammengefasst) ist ein sehr relevanter Schritt: je mächtiger die austauschende Bodensäule ist, desto grösser ist die gelöste Gasmenge. Eine maximale Konzentrationsänderung von  $\pm 8\%$  kann in der Sensitivitätsanalyse (Abbildung 3.12) beobachtet werden. Der Tiefenvektor hat möglicherweise den grössten Einfluss auf die Modellierung, da er nur ungenau bekannt ist und das Modell im Vergleich zu den anderen Parametern stark davon abhängt.

**Diskretisierung der Zeitkoordinate** Das durchgeführte Beregnungsexperiment dauerte ungefähr einen halben Tag. Aus einem früheren Experiment war zu vermuten, dass etwa nach 4 Stunden das ausgebrachte Wasser am Auslass der Kunststoffolie durchbrechen würde. Entsprechend wurde eine Zeitdauer von 10 Stunden für die Referenzsimulation gewählt. Die Differentialgleichungen werden in Intervallen von 10 Sekunden numerisch integriert. Diese Diskretisierung ist genügend, um das Phänomen der *excess air* Bildung zu quantifizieren, da die Reaktionszeit des Systems nach Holocher (2002) nicht grösser als dieser Wert ist (ein “quasi” Gleichgewicht stellt sich zwischen Blasen und Wasser im Bereich von Minuten ein).

**Weitere Annahmen** Es wird angenommen, dass die ungesättigte Zone den Tracertransport in der Gasphase nicht behindert, d.h. dass die Partialdrucke jener in der Luft entsprechen. Diese Annahme ist realistisch solange die Mächtigkeit der ungesättigten Zone nicht ausgesprochen gross ist ( $> 10$  m, (Cook and Solomon, 1995)).

**Zusammenfassung** Eine Übersicht der Resultate der Sensitivitätsanalyse ist in Abbildung 3.13 gegeben. Wie schon diskutiert, ist der Einfluss des Luftdruckes zu relativieren: in der Natur sind seine Schwankungen minimal. Die Temperatur

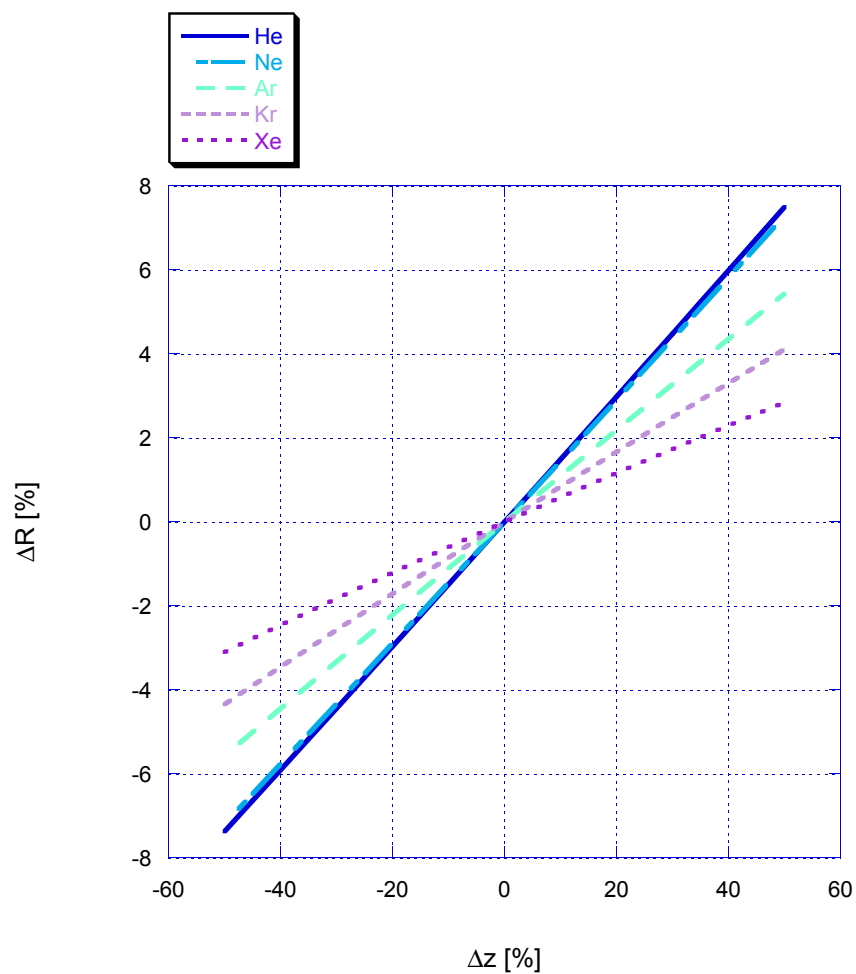


Abbildung 3.12: Sensitivitätsanalyse für variable Tiefenvektoren an der tiefsten Stelle.  $\Delta z$  ist die prozentuale Abweichung vom Referenzparameter in Tabelle 3.1.  $\Delta R$  ist die mittlere prozentuale Abweichung der Edelgaskonzentrationen von der Referenzsimulation.

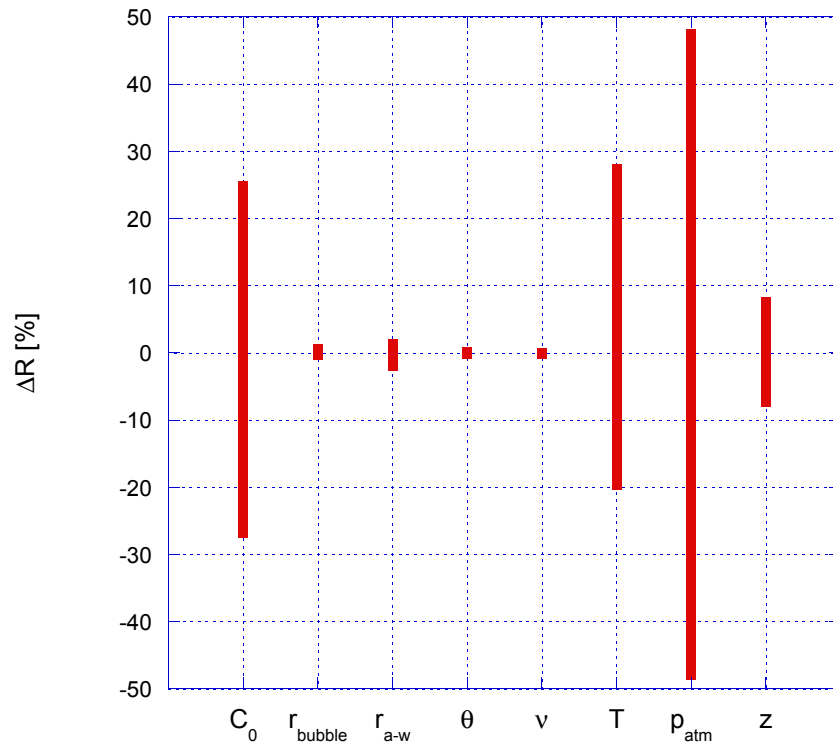


Abbildung 3.13: Zusammenfassung der Resultate der Sensitivitätsanalyse in einer Tiefe von 1.50 m: die Minima und die Maxima für  $\Delta R$  für die acht variierten Modellparametern.  $C_0$ : Anfangskonzentration;  $r_{\text{bubble}}$ : Radius der Blasen;  $r_{\text{a-w}}$ : Luft-Wasser-Verhältnis;  $\theta$ : Porosität;  $\nu$ : Filtergeschwindigkeit;  $T$ : Temperatur;  $p_{\text{atm}}$ : Luftdruck;  $z$ : Tiefenvektor.

des Grundwassers ändert sich normalerweise kaum und kann in einer realen Situation relativ einfach gemessen werden.

Die Anfangskonzentrationen, der Tiefenvektor und das Luft-Wasser-Verhältnis sind dagegen weit problematischer: räumlich/geometrische Inhomogenitäten und prinzipielle Unsicherheiten (z.B. Geometrie und Eignung der angewendete Methoden für die Probenahme) bei deren Bestimmung sind systeminhärent für die Bodenmatrix. Zum Beispiel können vereinzelte, von einander getrennte, gesättigte Wasserbereiche ("hängende Grundwasserlinsen") unterschiedliche Mächtigkeiten und auch verschiedene Anfangskonzentrationen zeigen (stagnierende Situation vor der künstlichen Beregnung). Bei einer künstlichen Beregnung können diese Bereiche in Verbindung (Vernetzung) treten, sich zum Grundwasserfluss zusammen schliessen und zu spezifischen Mischverhältnissen führen. Die Wahl der Länge des Tiefenvektors ist kritisch, da die Messungen des Grundwasserspiegels bei den Piezometern nicht immer den Anordnungen im experimentellen Setup der Laborsandsäule entsprechen (z.B. an den Systemgrenzen, wie der Kunststoffwand). Formal entspricht der Tiefenvektor einer hydraulischen Überlast, welche an der Obergrenze der betrachteten Wassersäule verschwindet.





## Kapitel 4

# Resultate der Referenzsimulation

Die wichtigsten Daten für die Festlegung der Modellparameter zur Implementierung der Referenzsimulation stammen aus Oberrauch (2003). Es ist zu beachten, dass diese Informationen nur aus Stichproben entstammen und nicht in Hinsicht auf die Anwendung des KBD Modells erfasst wurden. Tabelle 3.1 fasst die gewählten Parameter der Referenzsimulation zusammen; Die Sensitivität des Modells gegenüber diesen Parametern ist in der Figur 3.13 gezeigt. Die Entwicklung der Gaskonzentrationen wird als Prozent der Gleichgewichtskonzentration in verschiedenen Tiefen dargestellt.

Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf für die “oberste” Zelle (bis 0.1 m Tiefe) der simulierten Grundwasserkolonne. Die räumliche Diskretisierung erfolgt mit einem Tiefenvektor, der eine Länge von 1.5 m und eine Auflösung von 0.10 m hat. Die maximale Übersättigung (He) ist nicht höher als 1.6 %.

Neunzig Zentimeter tiefer (Abb. 4.2) ist sie deutlich grösser: Helium zeigt nach zehn Stunden einen Überschuss von ungefähr 12 %. Dieser deutliche Unterschied ist der hydrostatischen Überlast innerhalb der Wassersäule zuzuschreiben. Das entspricht den Erwartungen aus der Sensitivitätsanalyse. Wird die hydraulische Überlast um 30 % verringert (Abbildung 3.12), ergibt sich gegenüber der Referenzsimulation eine relative Abnahme von 5 %, die ebenfalls durch die Differenz zwischen den He-Kurven in Abb. 4.2 und Abb. 4.3 wiedergegeben wird.

Die Simulation mit einem Tiefenvektor von 1.5 m (Abb. 4.3) dient als Referenzsimulation für die weiteren Interpretationen. Die Referenzsimulation liefert folgende Maxima von S: 118 % für Helium, 117 % für Neon, 113 % für Argon, 110 % für Krypton und 107 % für Xenon. Diese Werte entsprechen den Konzentrationen in Tabelle 4.1.

Unmittelbar nach dem Beginn der Simulation steigen die Konzentrationen stark an. Dieser starke Anstieg kommt dadurch zustande, dass das anfänglich mit der Atmosphäre equilibrierten Wasser schnell den ungesättigten Bodenbereich füllt, und so die eingeschlossenen Luftblasen einem höheren hydrostatischen Druck aussetzt. Dadurch entsteht ein Ungleichgewicht zwischen Gasblasen und umgebenden Wasser. Diese erste Phase entspricht der initialen Druckanpassung und ist in gewisser Hinsicht als Artefakt der Initialisierung der Simulation

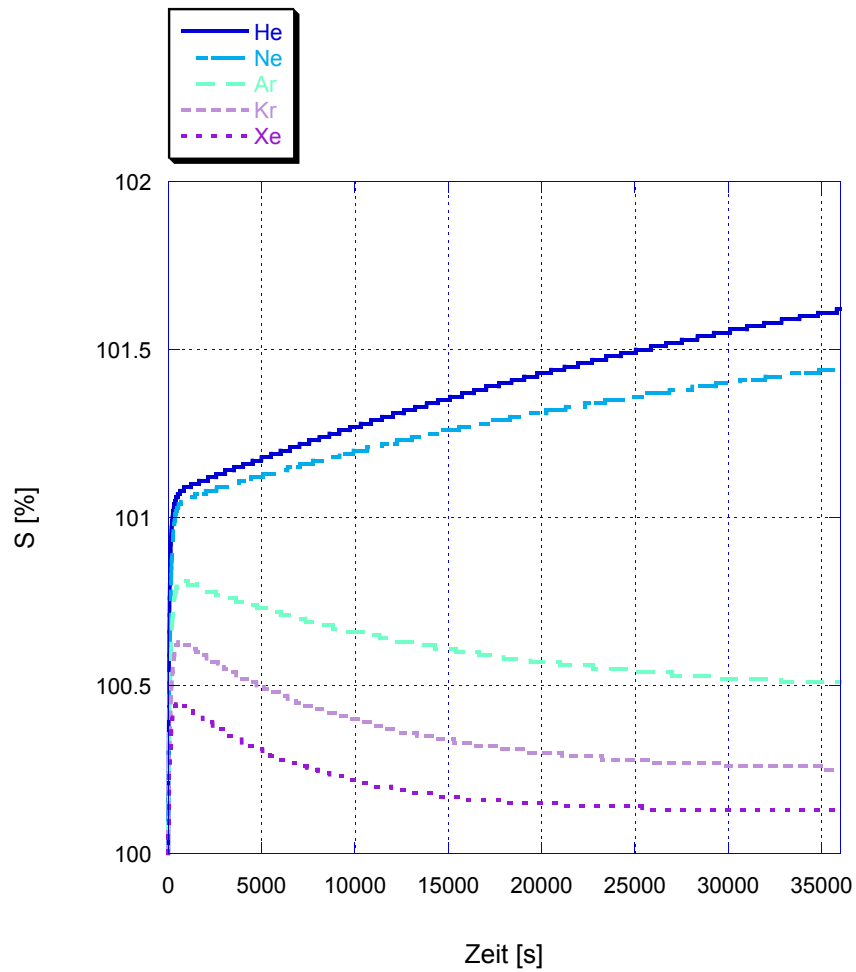


Abbildung 4.1: Sättigungsverlauf  $S$  in einer Tiefe von 0.1 m berechnet auf einer Zeitspanne von 10 Stunden.

Tabelle 4.1: Maximale Konzentrationen aus der Referenzsimulation in einer Tiefe von 1.5 m.

Edelgas	Maximale Konzentration
He	$5.34 \cdot 10^{-8} \text{ ccSTP} \cdot \text{g}^{-1}$
Ne	$2.25 \cdot 10^{-7} \text{ ccSTP} \cdot \text{g}^{-1}$
Ar	$3.90 \cdot 10^{-4} \text{ ccSTP} \cdot \text{g}^{-1}$
Kr	$8.75 \cdot 10^{-8} \text{ ccSTP} \cdot \text{g}^{-1}$
Xe	$1.20 \cdot 10^{-8} \text{ ccSTP} \cdot \text{g}^{-1}$

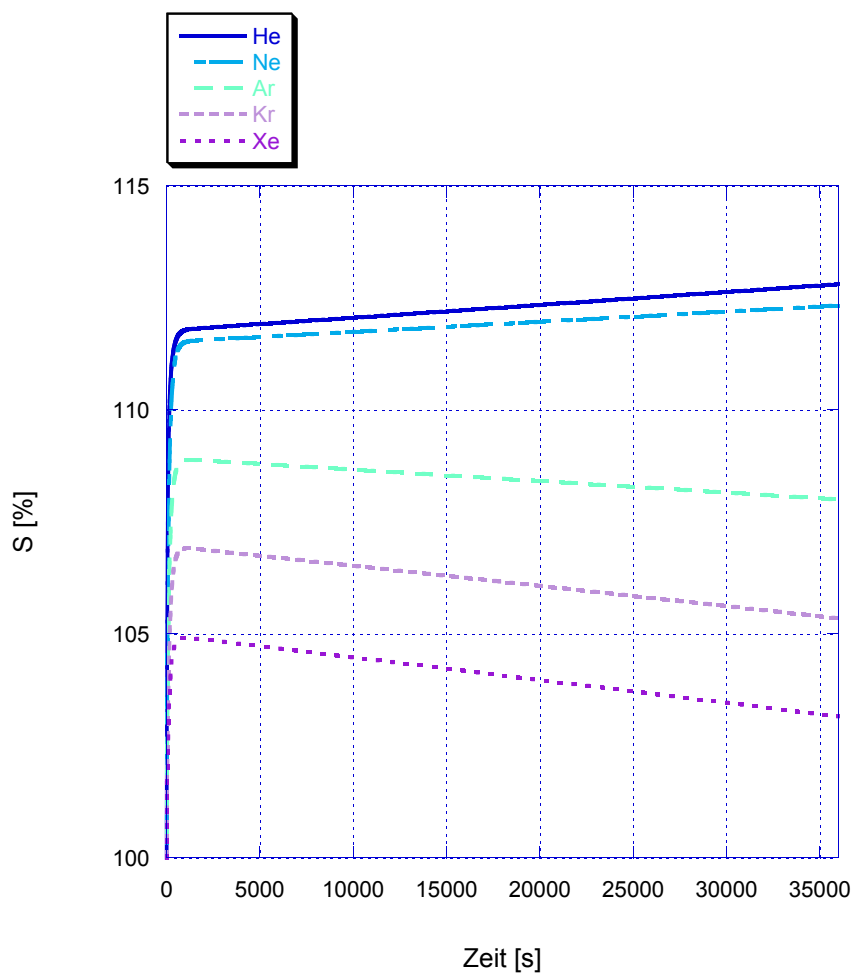


Abbildung 4.2: Sättigungsverlauf  $S$  in einer Tiefe von 1.0 m berechnet auf einer Zeitspanne von 10 Stunden.

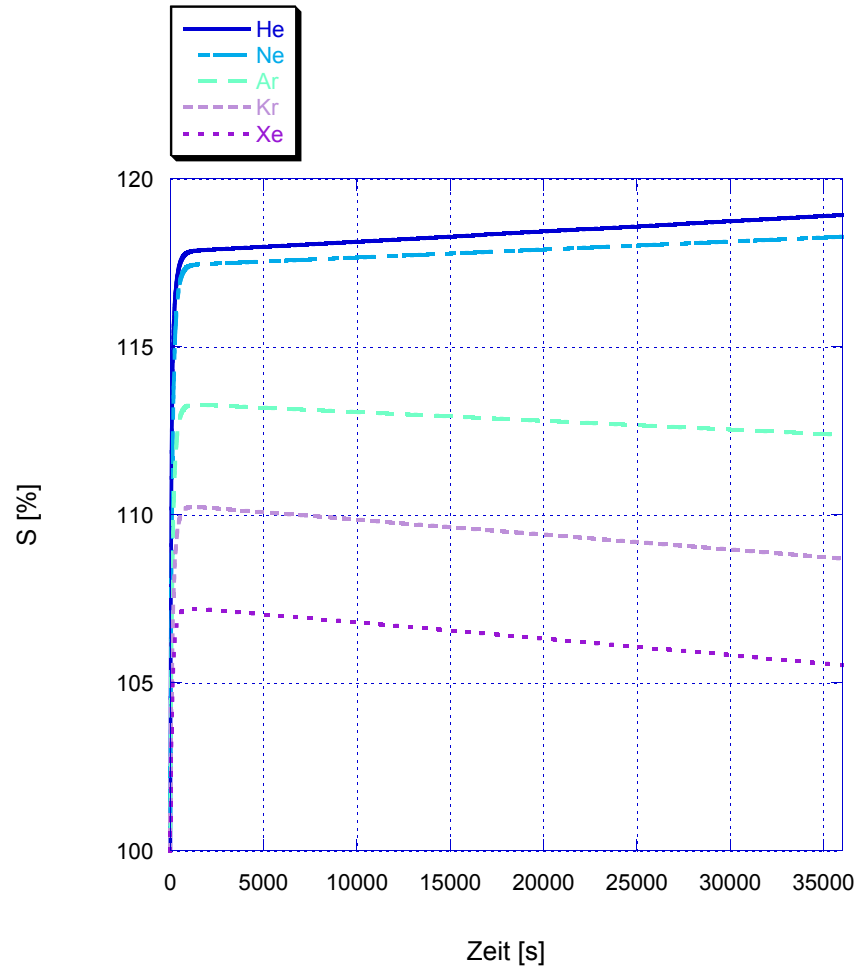


Abbildung 4.3: Sättigungsverlauf in einer Tiefe von 1.5 m berechnet auf einer Zeitspanne von 10 Stunden.

zu betrachten. Obwohl das Beregnungsexperiment konzeptuell ähnlich verlief, dürfte es kaum möglich sein, Proben aus dieser kurzen Einschwingphase zu schöpfen. Nach dem initialen Anstieg ändern sich die Gaskonzentrationen nur noch wenig. Die Kurven in Abbildung 4.3 erreichen nach weniger als einer Stunde einen quasi stationären Zustand.



# Kapitel 5

## Feldexperiment

### 5.1 Motivation

Der zweite Teil dieser Diplomarbeit beschreibt das Beregnungsexperiment, in dem die Bildung von *excess air* unter “natürlichen” Bedingungen untersucht wurde. Vor dem Experiment waren nur experimentelle Daten aus Laborsandsäulen vorhanden (Holoher, 2002). Natürliche Böden sind aber meist viel heterogener als der Sand dieser Laborstudien weniger gut bekannt und kontrollierbar.

### 5.2 Durchführung

Das Experiment wurde am 10. Juni 2004 in der Nähe von Grüningen (Kanton Zürich) durchgeführt. Detaillierte Angaben über die geographische Lage und die verschiedenen experimentellen Einrichtungen sind im Kapitel 3 zu finden.

Die Vorbereitung und die Durchführung des Experimentes erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Hydromechanik und Wasserwirtschaft (IHW) der ETH Zürich. Das IHW führte Tracerversuche mit Uranin und Natriumnaphthionat durch und erfasste kontinuierlich die Radonkonzentration des abfließenden Grundwassers.

Vor der Beregnung wurde ein Piezometer und das zur Beregnung eingesetzte Wasser beprobt, um die jeweiligen Edelgaskonzentrationen vor dem Experiment bestimmen zu können. Gegen 09:00 Uhr startete das Experiment. Nach ungefähr vier Stunden brach das Grundwasser an der Sammelstelle in der Folie durch und die erste Probe konnte genommen werden. Am Auslass (genauer: 10 m unterhalb der Sammelstelle, die in der Abbildung 3.3 beschrieben wird) wurden vier Stunden nach Beginn der Beregnung Temperatur, elektrische Leitfähigkeit<sup>1</sup> und Sauerstoffkonzentration aufgezeichnet (Abbildung 5.1 zeigt den Auslass). Das Experiment dauerte ungefähr acht Stunden, und es wurden insgesamt 13 Proben für die anschließende Edelgasanalyse genommen.

---

<sup>1</sup>Die Leitfähigkeit wird in dieser Diplomarbeit nicht weiter diskutiert, da sie durch die eingesetzte Tracer (Uranin, Natriumnaphthionat, Bromid, Rhodamin B und Chlorid) stark beeinflusst wurde.





Abbildung 5.1: Auslass unterhalb der Probenahmestelle, wo kontinuierlich (alle 15 Minuten) Temperatur, Leitfähigkeit und Sauerstoff gemessen wurden.

### 5.3 Methoden

Temperatur und Leitfähigkeit wurden mit einem Gerät LF330 / SET von WTW gemessen. Die Sauerstoffkonzentration wurde mit einem WTW Multimeter P3 pH/Oxi SET und teilweise auch mittels Winklertitration bestimmt.

Das abfließende Grundwasser, das sich hinter der Kunststoffolie sammelte, wurde in Kupferrohre abgefüllt, die gasdicht verschlossen wurden (Beyerle et al., 2000). Eine Probe vor dem Beregnungsexperiment wurde mithilfe einer Schlauchpumpe — Saugpumpe / Stosspumpe — von einem Piezometer gesammelt. Die Messung der Edelgase wurde im Edelgaslabor der ETH Zürich durchgeführt (genauere Angaben über diese Methode befinden sich in Beyerle et al. (2000)). Die Interpretation der Daten aus der Edelgasmessung erfolgte in Anlehnung an Aeschbach-Hertig et al. (1999) und Aeschbach-Hertig et al. (2000). Die gemessenen Edelgaskonzentrationen wurden mit Hilfe des *closed system* Modells (vgl. Kapitel 2) ausgewertet.

### 5.4 Resultate

Die Messungen der Temperatur und der Sauerstoffkonzentration sind in Tabelle 5.1 gegeben. Tendenziell nimmt die gemessene Temperatur mit der Zeit zu. Die einzige Temperaturmessung direkt am Wasserport der Kunststoffolie zeigt einen Wert, der ca. 0.7 °C tiefer als die gemessene Temperatur am Auslass ist. Diese Differenz lässt sich entweder aus systematischen Abweichungen des benutzten Thermometers oder mit der experimentellen Anordnung erklären: die starke

Tabelle 5.1: Gemessene Temperatur und Sauerstoffkonzentration am Auslass und an der Sammelstelle.  $T_A$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] ist die Temperatur am Auslass und  $T_S$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] ist die Temperatur an der Sammelstelle.

Zeit	$T_A$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$T_S$ [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$\text{O}_2$ [ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ]	$\text{O}_2$ Winkler [ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ]
13:15	13.9		7.00	
13:40	14.6		7.80	
13:50				8.084
14:05	14.4		7.86	
14:25	14.9		7.78	
14:40	15.0		7.75	
15:05	15.1		7.65	
15:15				8.001
15:20	15.3		7.69	
15:35	15.3		7.75	
15:40	15.2		7.69	
15:53	15.4		7.65	
16:25	15.4		7.62	
16:40	15.1		7.61	
16:45		14.5		
17:15	15.4		7.56	

Sonneneinstrahlung könnte durchaus die Temperatur am Becken am untersten Auslass, wo die Sonden eingetaucht waren, erhöht haben.

Die Sauerstoffmessungen zeigen ebenfalls einen Trend: von einer Anfangskonzentration von  $7.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  steigen sie bis  $7.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  und dann nehmen sie bis am Ende der Messreihe ab. Der zeitliche Verlauf von Temperatur und Sauerstoffkonzentration ist in Abbildung 5.2 wiedergegeben. Die mit der Methode von Winkler bestimmten Konzentrationen sind höher als die Konzentrationen, die mit dem Multimeter gemessen wurden. Die Differenz beträgt gegenüber der zeitlich nächsten Multimetermessung  $0.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  bis  $0.35 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Die Gerade zwischen den zwei nach Winkler gemessenen Konzentrationen läuft praktisch parallel zu den Daten des Multimeters. Im Folgenden werden nur die  $\text{O}_2$ -Messungen des Multimeters berücksichtigt, da die Abweichung gegenüber der Winkler Messung klein sind, und der zeitliche Verlauf durch diese Abweichung kaum beeinflusst wird.

Die gemessenen Edelgaskonzentrationen sind in Tabelle 5.2 und in Abbildung 5.3 dargestellt. Die erste Probe (Piezometer, s. Tabelle 5.2) zeigt eine hohe Übersättigung an leichten Edelgasen. Für das He ergibt sich eine Übersättigung von  $S \sim 80 \%$ .

Für das zur Berechnung eingesetzte Wasser wird ein atmosphärisches Lösungsgleichgewicht angenommen. Unabhängig vom ursprünglichen Gasgehalt des Wassers kann davon ausgegangen werden, dass das Wasser nach Austritt aus dem Sprinkler im Gleichgewicht mit der umgebenden Atmosphäre steht. Diese Hypothese kann durch einem diffusiven Gasaustausch zwischen Wasser und Luft begründet werden: mit einem typischen Diffusionskoeffizient von Edelgasen in Wasser  $D$  von  $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (Jähne et al., 1987) und einem angenom-

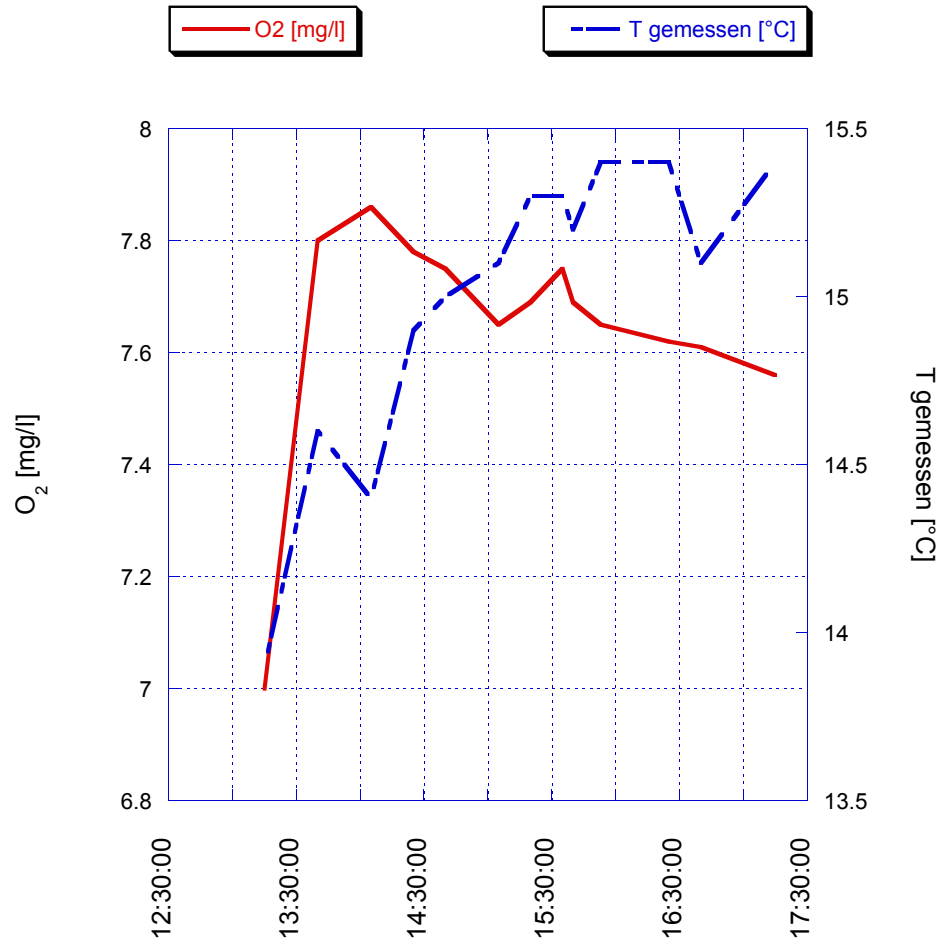


Abbildung 5.2: Gemessene Temperatur und Sauerstoffkonzentration am untersten Auslass und an der Sammelstelle.

Tabelle 5.2: Resultate aus der Messung und aus der Auswertung der Edelgase.

Zeit	LabCode	T [°C]	$\Delta\text{He}$ [%]	$\Delta\text{Ne}$ [%]	$\Delta\text{Ar}$ [%]	$\Delta\text{Kr}$ [%]	$\Delta\text{Xe}$ [%]
13:00	WA,268,251	13.14 ± 3.40	3.2	3.6	4.1	2.9	2.0
13:20	WA,268,370	15.55 ± 3.20	4.6	5.7	5.3	4.0	3.1
13:40	WA,268,156	13.50 ± 1.11	4.3	4.8	3.8	2.5	2.0
14:20	WA,268,363	15.18 ± 3.64	4.9	5.1	6.2	4.0	2.9
14:50	WA,268,117	15.44 ± 0.93	4.4	5.8	4.2	2.6	2.3
15:45	WA,268,491	16.45 ± 2.86	5.3	5.9	5.7	4.1	3.3
16:10	WA,268,544	16.16 ± 0.87	6.8	7.6	5.5	3.7	2.8
16:40	WA,268,542	14.47 ± 0.55	5.3	5.7	4.0	1.6	2.3
17:15	WA,268,2	17.29 ± 1.95	7.2	9.5	8.9	8.5	7.4
Piezometer							
08:10	WA,268,168	12.64 ± 0.60	80	12	7.0	4.5	3.0
Beregnungswasser							
08:50	WA,268,311	7.61 ± 0.30	13	9.4	2.2	1.1	1.3
Ausreisser							
13:30	WA,268,452	15.03 ± 0.41	27	20	8.5	5.3	2.6
14:00	WA,268,25	15.57 ± 0.00	0.038	0.86	2.8	1.3	-9.4

Zeit	He [ccSTP/gH <sub>2</sub> O] Fehler: 0.7 %	Ne [ccSTP/gH <sub>2</sub> O] Fehler: 1.1 %	Ar [ccSTP/gH <sub>2</sub> O] Fehler: 0.5 %	Kr [ccSTP/gH <sub>2</sub> O] Fehler: 0.6 %	Xe [ccSTP/gH <sub>2</sub> O] Fehler: 1.0 %
13:00	4.417 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.19 · 10 <sup>-10</sup>	1.894 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.142 · 10 <sup>-9</sup>	3.494 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.658 · 10 <sup>-6</sup>	7.999 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.966 · 10 <sup>-10</sup>	1.126 · 10 <sup>-8</sup> ± 1.120 · 10 <sup>-10</sup>
13:20	4.435 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.21 · 10 <sup>-10</sup>	1.893 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.140 · 10 <sup>-9</sup>	3.356 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.591 · 10 <sup>-6</sup>	7.577 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.712 · 10 <sup>-10</sup>	1.051 · 10 <sup>-8</sup> ± 1.025 · 10 <sup>-10</sup>
13:40	4.458 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.28 · 10 <sup>-10</sup>	1.910 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.159 · 10 <sup>-9</sup>	3.455 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.637 · 10 <sup>-6</sup>	7.894 · 10 <sup>-8</sup> ± 5.192 · 10 <sup>-10</sup>	1.113 · 10 <sup>-8</sup> ± 9.885 · 10 <sup>-11</sup>
14:20	4.452 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.22 · 10 <sup>-10</sup>	1.888 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.134 · 10 <sup>-9</sup>	3.408 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.617 · 10 <sup>-6</sup>	7.653 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.593 · 10 <sup>-10</sup>	1.061 · 10 <sup>-8</sup> ± 1.216 · 10 <sup>-10</sup>
14:50	4.427 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.20 · 10 <sup>-10</sup>	1.897 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.144 · 10 <sup>-9</sup>	3.328 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.579 · 10 <sup>-6</sup>	7.498 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.559 · 10 <sup>-10</sup>	1.047 · 10 <sup>-8</sup> ± 1.157 · 10 <sup>-10</sup>
15:45	4.452 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.22 · 10 <sup>-10</sup>	1.883 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.128 · 10 <sup>-9</sup>	3.304 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.565 · 10 <sup>-6</sup>	7.408 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.474 · 10 <sup>-10</sup>	1.023 · 10 <sup>-8</sup> ± 9.033 · 10 <sup>-11</sup>
16:10	4.517 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.26 · 10 <sup>-10</sup>	1.917 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.166 · 10 <sup>-9</sup>	3.318 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.570 · 10 <sup>-6</sup>	7.434 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.266 · 10 <sup>-10</sup>	1.028 · 10 <sup>-8</sup> ± 8.820 · 10 <sup>-11</sup>
16:40	4.484 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.22 · 10 <sup>-10</sup>	1.910 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.159 · 10 <sup>-9</sup>	3.389 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.605 · 10 <sup>-6</sup>	7.614 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.493 · 10 <sup>-10</sup>	1.080 · 10 <sup>-8</sup> ± 9.684 · 10 <sup>-11</sup>
17:15	4.517 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.25 · 10 <sup>-10</sup>	1.932 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.184 · 10 <sup>-9</sup>	3.345 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.587 · 10 <sup>-6</sup>	7.552 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.718 · 10 <sup>-10</sup>	1.036 · 10 <sup>-8</sup> ± 1.018 · 10 <sup>-10</sup>
Piezometer					
08:10	7.730 · 10 <sup>-8</sup> ± 5.55 · 10 <sup>-10</sup>	2.050 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.317 · 10 <sup>-9</sup>	3.631 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.718 · 10 <sup>-6</sup>	8.239 · 10 <sup>-8</sup> ± 5.227 · 10 <sup>-10</sup>	1.156 · 10 <sup>-8</sup> ± 1.140 · 10 <sup>-10</sup>
Beregnungswasser					
08:50	4.946 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.56 · 10 <sup>-10</sup>	2.109 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.385 · 10 <sup>-9</sup>	3.899 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.851 · 10 <sup>-6</sup>	9.207 · 10 <sup>-8</sup> ± 5.779 · 10 <sup>-10</sup>	1.356 · 10 <sup>-8</sup> ± 1.420 · 10 <sup>-10</sup>
Ausreisser					
13:30	5.383 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.90 · 10 <sup>-10</sup>	2.160 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.442 · 10 <sup>-9</sup>	3.495 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.657 · 10 <sup>-6</sup>	7.778 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.668 · 10 <sup>-10</sup>	1.064 · 10 <sup>-8</sup> ± 1.054 · 10 <sup>-10</sup>
14:00	4.242 · 10 <sup>-8</sup> ± 3.05 · 10 <sup>-10</sup>	1.806 · 10 <sup>-7</sup> ± 2.038 · 10 <sup>-9</sup>	3.275 · 10 <sup>-4</sup> ± 1.538 · 10 <sup>-6</sup>	7.376 · 10 <sup>-8</sup> ± 4.495 · 10 <sup>-10</sup>	9.236 · 10 <sup>-9</sup> ± 9.479 · 10 <sup>-11</sup>

menen Tropfendurchmesser  $x$  von 0.1 cm kann nach Gleichung 5.1 (Einstein-Smoluchowski) die charakteristische Zeit  $t$  von 500 s abgeschätzt werden, innerhalb welcher ein Gleichgewicht zwischen Tropfen und Luft eingestellt wird.

$$t = \frac{x^2}{2D} \quad (5.1)$$

Da die versprinkelte Wassertropfen sicher länger als 10 Minuten auf dem Boden oder in der ungesättigten Zone verweilen dürften, ist die Annahme des Lösungsgleichgewichtes gerechtfertigt.

Gegen 13:00 Uhr begann der Hang zu entwässern, die erste Edelgasprobe wurde um 13:15 genommen. Im zeitlichen Verlauf zeigen die Proben bei 13:30 und 14:00 Uhr Edelgaskonzentrationen, welche sich klar von den anderen Proben unterschieden. Die erhöhten Konzentrationen der ersten Probe sind wohl als Mischung von “altem”, stark übersättigten Grundwasser und “neuem” wenig übersättigten Grundwasser zu verstehen. Entlang von präferentiellen Fließpfaden (oder auch erst in der Sammelstelle des Schachts) könnten sich neues und altes Wasser im Untergrund gemischt haben. Die erniedrigten Konzentrationen der schweren Edelgase (Ar, Kr, Xe) in der Probe von 14:00 Uhr, sind auf einen experimentellen Fehler im Labor zurückzuführen: beim Auftauen einer Kühlfalle wurden die schweren Edelgase bei einer zu niedrigen Temperatur unvollständig freigesetzt, was zu tieferen Ar, Kr, Xe Konzentrationen bei der Messung im Massenspektrometer geführt hat.

Die aus den atmosphärischen Edelgasen errechneten Infiltrationstemperaturen sind den gemessenen Temperaturen sehr ähnlich, auch wenn die Fehler der Edelgastemperaturen ziemlich gross sind (s. Abbildung. 5.4). Die Übersättigungen der Proben ab 13:00 Uhr zeigen eine leichte Tendenz, mit der Zeit anzuwachsen. Eine lineare Regression (unter Ausschluss der bereits angesprochenen Ausreisser) unterschreitet in Abbildung 5.5 den leicht ansteigenden Trend.

Aus dem Verlauf in Abbildung 5.5 können keine direkten Aussagen über die Kinetik der Gaslösung gemacht werden (schon gar nicht kann beurteilt werden, ob das KBD Modell die beobachtete Daten wiedergibt) — ein *excess air* Signal ist jedoch eindeutig vorhanden: im Mittel beträgt  $\Delta\text{Ne}$   $6 \pm 2$  %. Der Mittelwert des He/Ne Verhältnis im Gasüberschuss ist 0.251 (im Vergleich zum Wert für die Luft: 0.288), Dies zeigt, dass die gemessenen Edelgasüberschüsse im Vergleich zu Luft fraktioniert sind.

Die über die Zeit ansteigende Edelgastemperatur lässt vermuten, dass das “versprinkelte” Wasser zur Bildung von *excess air* beiträgt: im Laufe der Zeit wurde das zur Beregnung eingesetzte Wasser immer wärmer und hat dadurch seinerseits bei der Infiltration den Boden erwärmt. Trägt das infiltrierende Wasser zur Bildung von *excess air* bei, dann müssten sich im Laufe der Zeit höhere Edelgastemperaturen ergeben, und genau das wird beobachtet. Leider lässt sich diese Hypothese nur schwer von sich im Laufe der Zeit verändernden Mischverhältnissen zwischen “neuem” und “altem” Wasser unterscheiden. Die Übersättigung könnte auch nur von altem Grundwasser mit *excess air* kommen, dem mehr oder weniger Beregnungswasser ohne Luftüberschuss gemischt wurde. Jedoch scheint das zweite Szenario weniger einsichtig, da die Temperatur mit der Zeit abnehmen müsste: es ist kaum zu verstehen, warum der Anteil des “alten” Grundwassers mit der Zeit stetig zunehmen sollte. Intuitiv wäre eher das Gegenteil zu erwarten. In diesem zweiten Fall hätte das “neue” Beregnungswasser dazu geführt, den Abfluss von älteren Grundwasser zu modulieren.

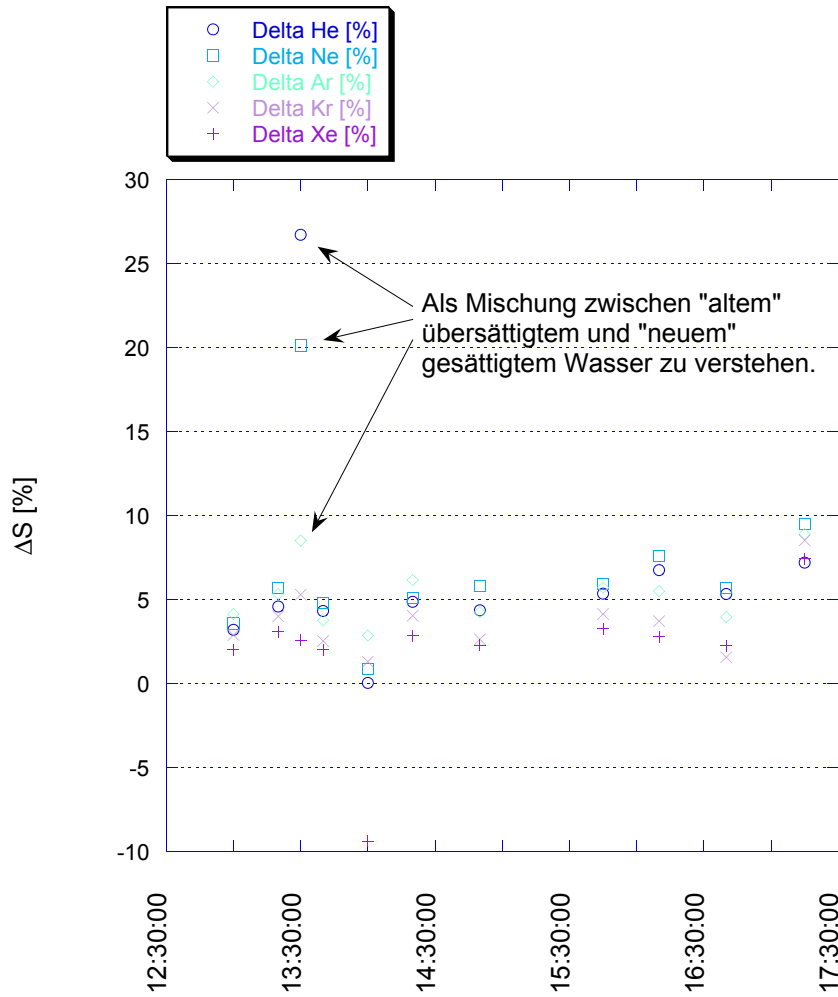


Abbildung 5.3: Zeitlicher Verlauf der Edelgaskonzentrationen aus dem Feldexperiment.  $\Delta S$  ist die Übersättigung gegenüber der atmosphärischen Gleichgewichtskonzentration. Eine vergrößerte Darstellung ist in Abbildung 5.5 zu finden.

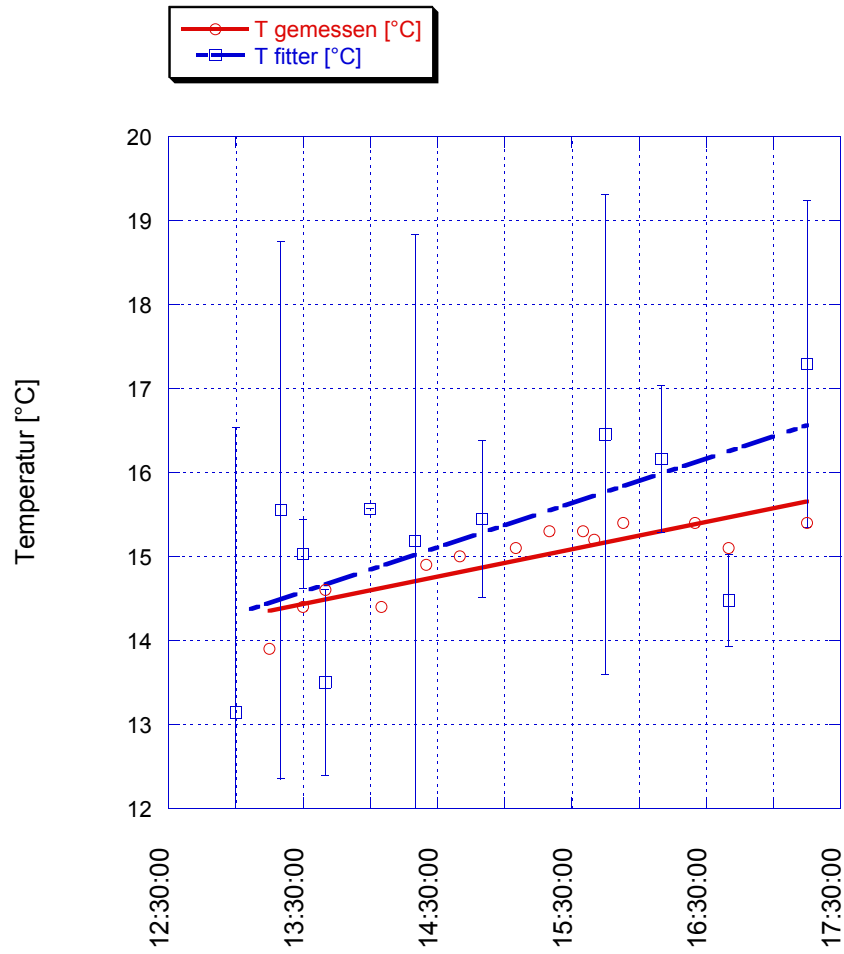
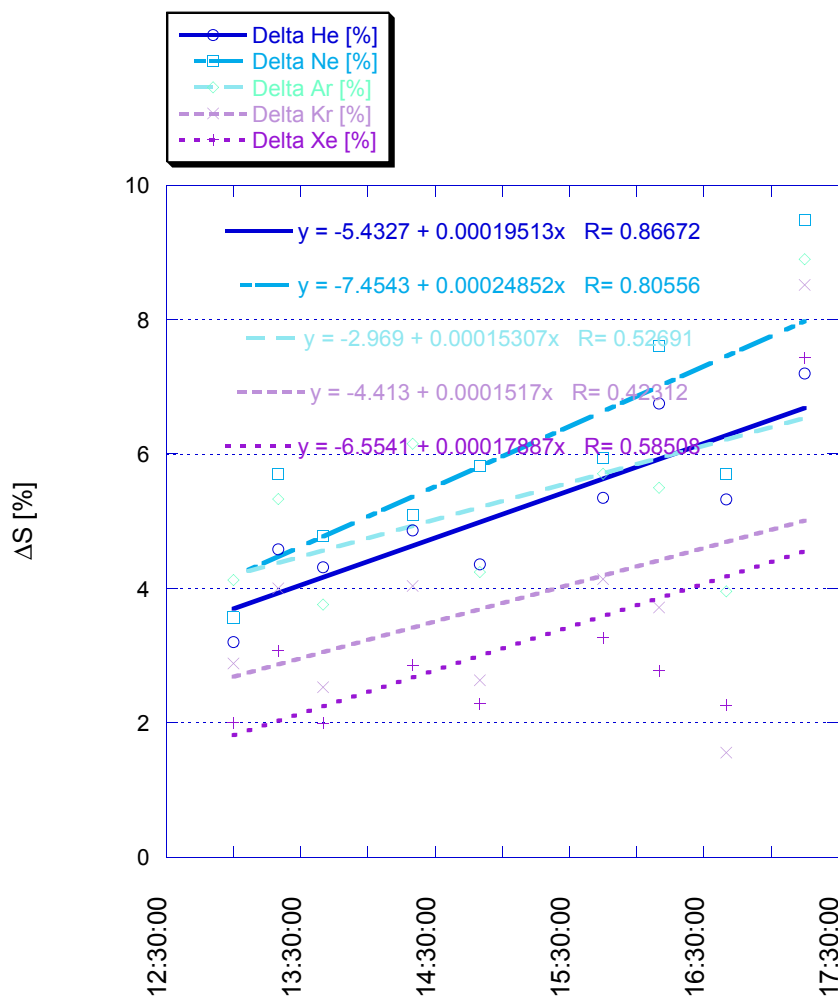


Abbildung 5.4: Gefittete und gemessene Temperaturen durch eine lineare Regression angenähert.

Abbildung 5.5: Übersättigungen  $\Delta S$  und deren Fitting (lineare Regression).





# Kapitel 6

## Vergleich der Datensätze

Die Daten aus dem vorherigen Kapitel zeigen, dass die gemessenen Übersättigungen (Abbildung 5.5) deutlich kleiner als die modellierten Werte der Referenzsimulation (Abbildung 4.3) sind. Abbildung 6.1 zeigt den direkten Vergleich der Konzentrationen der Messung und der Referenzmodellierung, wobei nicht die Überschüsse, sondern die absoluten Werte aufgetragen sind. Die zwei erwähnten Ausreisser (um 13:30 und 14:00) werden sowohl bei der Modellanpassung als auch bei der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt.

Aus der Überlegung heraus, dass bereits während der Perkulation des Bewegungswassers durch die ungesättigte Zone *excess air* erzeugt wird, wurde der Beginn der Simulation mehr oder weniger willkürlich auf dem Startzeitpunkt des Feldexperimentes gelegt. In den graphischen Darstellungen von Abbildung 6.1 ist die Zeit 0:00:00 die Startzeit der künstlichen Beregnung (10. Juni 2004, ca. 09:00 Uhr) sowie die Startzeit der Simulation. Ab Stunde 4:00:00 (10. Juni 2004, 13:00) beginnt die Probenahme.

Die Steigungen der linearen Regressionen der Messdaten stimmen qualitativ gut mit den Steigungen der linearen Regressionen der simulierten Gaskonzentrationen überein. Sie sind aber allgemein steiler (d.h. positiver für die leichte Edelgase bzw. negativer für die schwere Edelgase). Die gemessenen Konzentrationen sind 10 – 20 % kleiner als die berechneten Konzentrationen. Je leichter das Edelgas ist, desto grösser ist der relative Unterschied zwischen Messungen und Vorhersage der Referenzsimulation.

### 6.1 Diskussion der Referenzparameter

Es ist offensichtlich, dass die Wahl der Parameter in der Referenzsimulation den natürlichen Bedingungen im Beregnungsexperiment nicht entsprechen. Aus Abbildung 6.1 ist auch erkennbar, dass die relative Abweichung zwischen Simulation und Messungen für He am grössten ist und mit steigender Atommasse systematisch abnimmt. Aufgrund der durchgeführten Sensitivitätsanalyse ist es möglich, begründbare Aussagen zu treffen, welcher der Parameter wohl am ehesten für die beobachtete Abweichung verantwortlich ist. Das Augenmerk ist besonders auf jene Parameter zu richten, auf deren Veränderung die leichten Edelgase besonders sensitiv (ca. –20 %) reagieren und deren Einfluss auf die Übersättigung mit steigender Atommasse abnimmt.

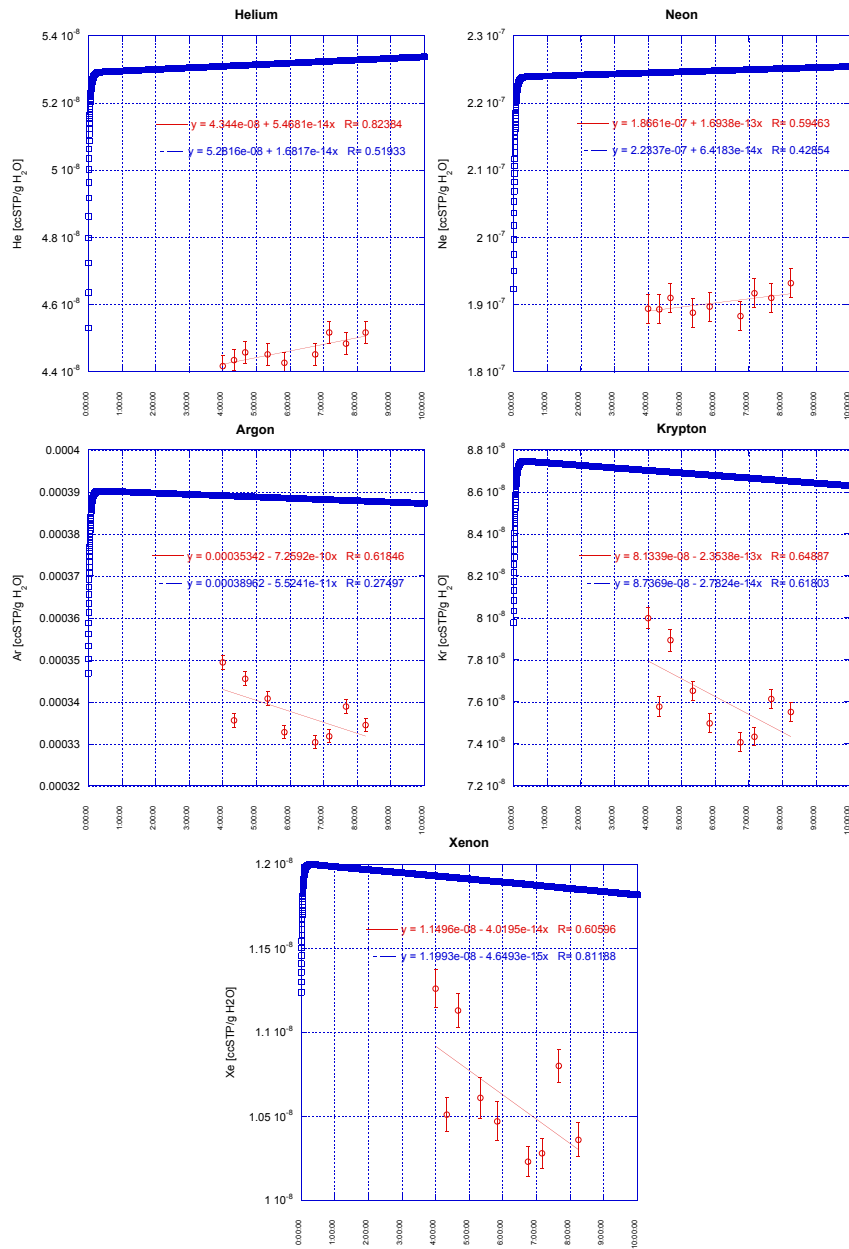


Abbildung 6.1: Gemessene und modellierte Konzentrationen aus der Referenzsimulation.

**Anfangskonzentrationen** Die erste Probe aus dem Piezometer vom 10. Juni 2004 ist an Edelgasen übersättigt (s. Tabelle 5.2, Probe von 08:10 Uhr), d.h. das Grundwasser vor dem Beregnungsexperiment enthielt schon einen Luftüberschuss. Wird das Modell mit dieser Probe als Anfangsbedingung durchgerechnet (Abbildung 6.2), werden die Abweichungen zwischen Daten und Simulation grösser. Abbildung 3.5 ist hier hilfreich: für die schweren Edelgase wäre es noch möglich durch Änderung der Anfangskonzentrationen die gemessenen Werte zu erreichen. Die dazu notwendige Verkleinerung der Anfangskonzentrationen führt bei den leichten Edelgasen jedoch zu einer weiteren Zunahme der modellierten Werte und damit zu einer noch grösseren Diskrepanz zwischen Simulation und experimentell bestimmten Daten. Selbst wenn angenommen wird, dass die initiale Sättigungskonzentration - unrealistischerweise - mehr als doppelt so gross gewählt würde, könnten die vorhergesagten Konzentrationen von He und Ne nicht an die Messung angepasst werden. Auch das Mischungsverhältnis zwischen altem und jungem Grundwasser (s. Kapitel "Altes und junges Grundwasser") bestätigt die Hypothese, dass die Luftüberschüsse im Piezometer bei der Anpassung der Modellparameter nicht angewendet werden können, da die Übersättigungen in den Proben ab 13:00 deutlich kleiner als erwartet sind.

**Temperatur** Die maximale Abweichung zwischen den linear interpolierten Werten der gemessenen Temperatur und der durch Edelgase rekonstruierten Edelgastemperaturen beträgt ca.  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Abbildung 5.4). Sie entspricht einer Abweichung von  $+7\%$  (Abbildung 3.10) gegenüber der Referenzparameter (s. Tabelle 3.1) und entspricht einer Konzentrationsänderung von  $-5\%$ . Bezieht man die Simulation statt auf die Edelgastemperaturen auf die gemessene Temperatur am Wasserport ( $14.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , s. Tabelle 5.1), werden vergleichbare Abweichungen gefunden ( $+5\%$ ). Damit kann - wie bereits die Sensitivitätsanalyse zeigte (Abbildung 3.10) - die Temperatur nicht alleine die Abweichungen zwischen den vorhergesagten und gemessenen Edelgaskonzentrationen verursachen. Eine Änderung der Temperatur führt zu einem "falschen" Muster der Edelgaskonzentrationen: die leichte Edelgase sind im Vergleich zu den schweren "untersättigt". Wird die Ne Konzentration als Temperatur interpretiert, ergibt sich eine Infiltrationstemperatur von  $21.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , die schweren Edelgase liefern alle  $\sim 17\text{ }^{\circ}\text{C}$ , was klar besser zu den direkt gemessenen Daten passt. Diese werden auch durch die Edelgastemperaturen bestätigt, welche nach dem Fitting-Algorithmus von Aeschbach-Hertig et al. (1999) erhalten wurden (vgl. Tabelle 5.2).

**Höhe der Bodensäule (Tiefenvektor)** In der Sensitivitätsanalyse wurden Werte zwischen  $0.75\text{ m}$  und  $2.25\text{ m}$  für den Tiefenvektor untersucht. Die respektiven Veränderungen betragen  $\mp 8\%$ . Leider liegt keine direkte Messung über die tatsächliche Höhe der Grundwassersäule vor: mit dem gemessenen Wasserstand in den vorhandenen Piezometer (praktisch an der Bodenoberfläche) hätte man einen Oberflächenabfluss beobachten sollen, was während des Beregnungsexperimentes nicht der Fall war. Aus der Beobachtung während des Experimentes lassen sich aber einige indirekte Rückschlüsse auf die Höhe der relevanten Wassersäule ziehen. Da am 'geplanten' Auslass kein Wasser abfloss, war das Wasser an der Sammelstelle nicht höher als  $0.20 - 0.30\text{ m}$  (s. Abbildung 6.3). Wird das KBD Modell lediglich auf die Ne Konzentration abgestimmt, wird die Übereinstimmung zwischen Modell und Messungen deutlich

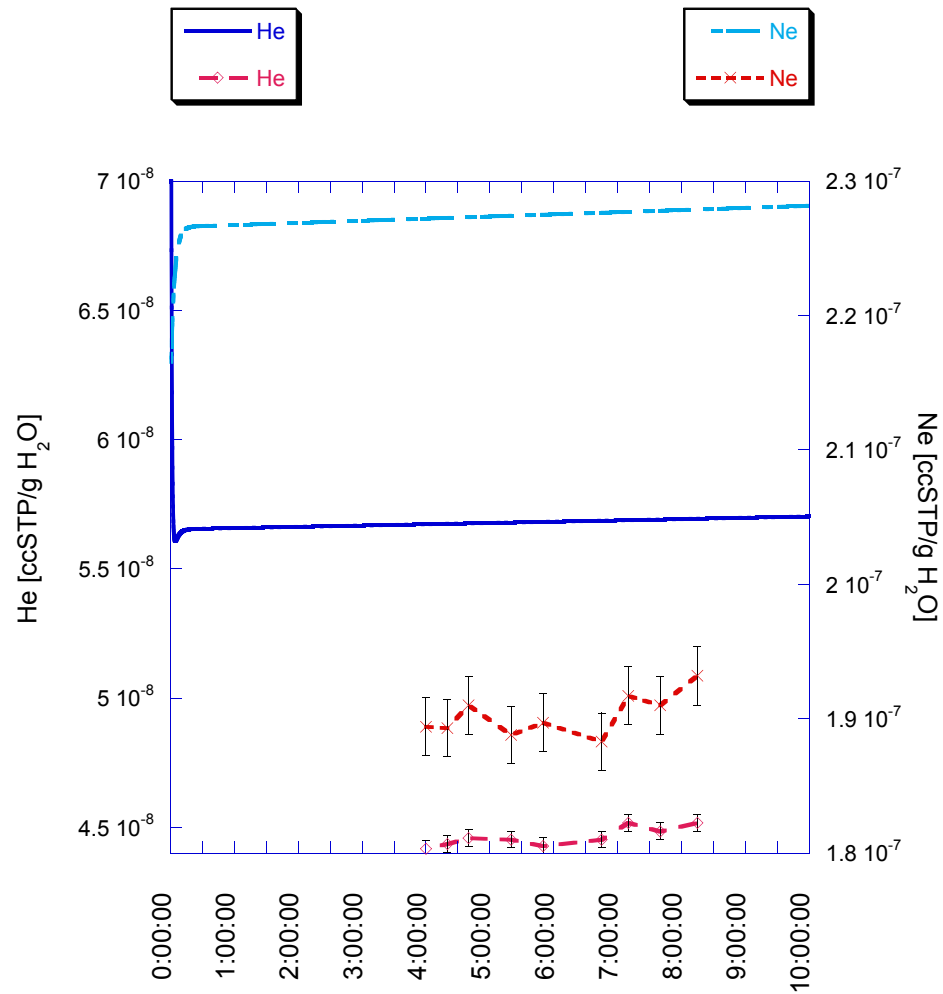


Abbildung 6.2: Gemessene und vorhergesagte Konzentrationen für Helium und Neon in einer Tiefe von 1.5 m. Zur Festlegung der Anfangsbedingungen wurden die Luftüberschüsse der Probe von 08:10 Uhr berücksichtigt.



Abbildung 6.3: Aufnahme der Sammelstelle während des Experimentes: aus dem ‘geplanten’ Auslass (der Rohr mit einer Verzweigung) floss kein Wasser. Das Wasser enthält hier den Tracer Uranin.

besser (Abbildung 6.4). Hierzu musste lediglich die Auflösung (0.01 m) und die Länge des Tiefenvektors (0.5 m) geändert werden. Die Beste Übereinstimmung mit den Messdaten ergibt sich mit einer simulierten Wassersäulenmächtigkeit von 0.04 m. Dieser Wert stimmt mit der indirekten Abschätzung der Höhe der Wasserkolonne  $h$  aus dem Durchfluss  $Q$ , der Zeitspanne des Experimentes  $\Delta t$ , der berechneten Oberfläche  $A_b$  und Porosität  $\theta$ .

$$h = \frac{Q \cdot \Delta t}{A_b} \theta$$

Mit  $7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  für  $Q$ , 8 h für  $\Delta t$ ,  $200 \text{ m}^2$  für  $A_b$  und 0.4 für  $\theta$  ergibt sich für  $h$  ein Wert von 0.042 m.

**Filtergeschwindigkeit** Die gemessenen Werte für die Filtergeschwindigkeit lassen sich aus den Berechnungsdaten ableiten. Es wurden zwischen  $0 - 7 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$  Wasser über die Sprinkleranlage ausgebracht, das entspricht einer Filtergeschwindigkeit von weniger als  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . Falls noch eine Oberfläche  $A$  nach Formel 3.1 von  $14.4 \text{ m}^2$  (was der gesamten Oberfläche der Kunststoffwand entspricht) benutzt wird, ergibt sich als Filtergeschwindigkeit  $8.1 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Dieser Wert unterscheidet sich kaum vom Referenzwert ( $-16 \%$ ). Dieser Unterschied kann maximal eine Abweichung von  $0.05 \%$  verursachen. Die Beobachtungen im Feld und die vorherige Anpassung des Tiefenvektors zeigen aber eindeutig, dass die gewählte, vom Grundwasser “durchflossene” Oberfläche zu gross ist. Wenn man eine Höhe von 0.20 m und dieselbe Breite (9 m) annimmt, ist die Filtergeschwindigkeit  $6.5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , was ungefähr sieben mal grösser ist.

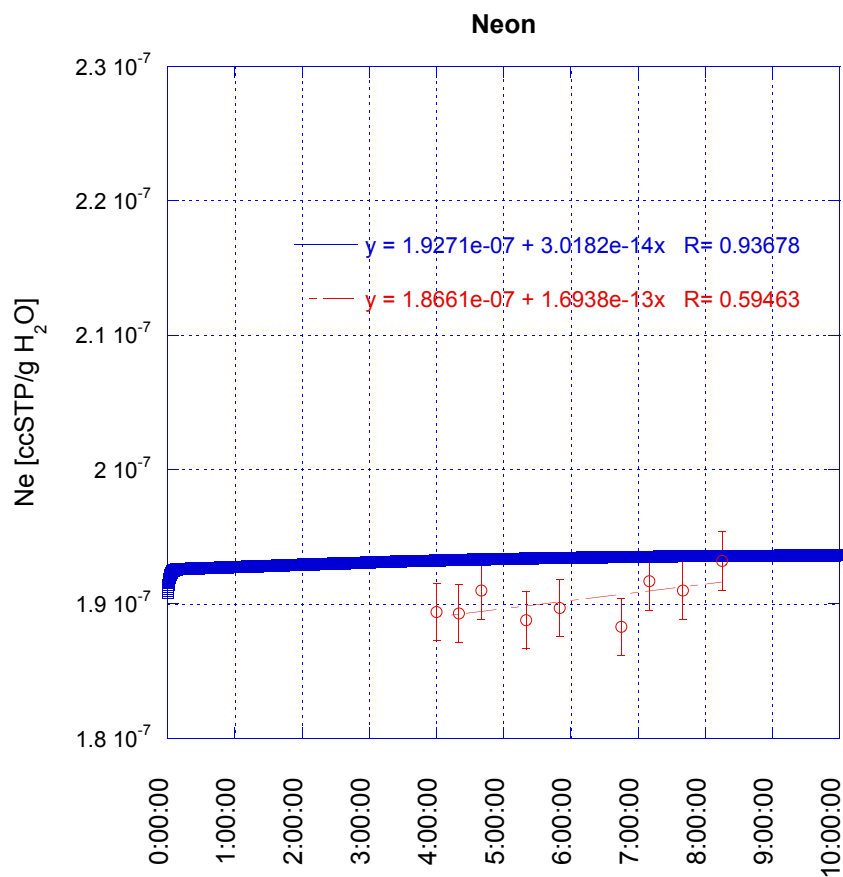


Abbildung 6.4: Resultate aus der Anpassung der Kurve für Ne mit der Variation des Tiefenvektors (0.04 m).

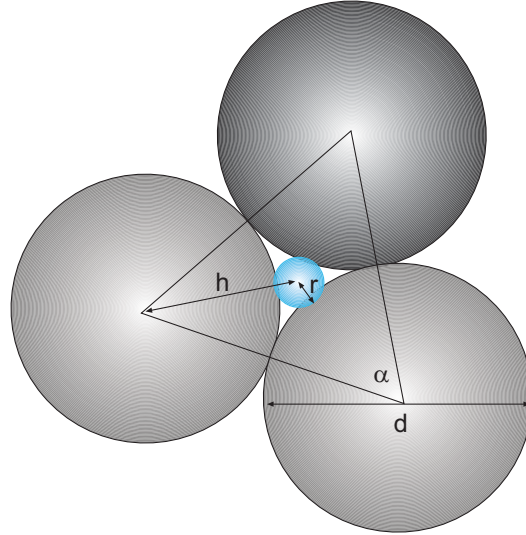


Abbildung 6.5: Zweidimensionales Schema zur Berechnung der Grösse einer in der Bodenmatrix eingeschlossenen Blase.

**Radius der Blasen** Aus der Korngrößenverteilung von Oberrauch (2003) kann eine mittlere Korngrösse abgeleitet werden. Der mittlere Korndurchmesser (bis zu 1.6 m Tiefe) ergibt sich zu  $6.7 \cdot 10^{-4}$  m und ist damit grösser als in der Referenzsimulation angenommen. Wird der ‘berechnete’ Blasendurchmesser eingesetzt, reagiert das System träger als vorher (siehe Abbildung 3.6) und die Blasen lösen sich langsamer auf. Wenn man den maximalen Radius  $r$  von einem Kreis berechnet, der im Raum zwischen drei anderen Kreisen der Radiengrösse  $d/2$  von  $\frac{1}{2} \cdot 6.7 \cdot 10^{-4}$  m gezeichnet werden kann (siehe Abbildung 6.5), dann findet man nach Formel (6.1) einen Wert von  $5.2 \cdot 10^{-5}$  m.

$$r = h - \frac{d}{2} = \frac{\frac{d}{2}}{\cos \frac{\alpha}{2}} - \frac{d}{2} = \frac{d}{2} \left[ \cos^{-1} \left( \frac{\alpha}{2} \right) - 1 \right] \quad (6.1)$$

Die Anpassung aller Gase durch die Variation der Grösse des Blasenradius liefert einen Wert von  $3.6 \cdot 10^{-5}$  m. Wird das Modell mit den diskutierten Startwerten (Tabelle 6.1) und unter Fitten des Blasenradius an die Neon Konzentrationen angepasst, ergibt sich ein Blasenradius von 0.0011 m. Dieser Wert ist deutlich grösser als erwartet. In einem nächsten Schritt werden alle Parameter, vor allem jene, auf die das Modell am sensibelsten reagiert, mit Hilfe eines Multi-Parameter Fittings gleichzeitig angepasst.

## 6.2 Multi-Parameter Fitting

Das vorliegende KBD Modell wurde so erweitert, dass innerhalb einer Simulation gleichzeitig mehrere “freie” Modellparameter an die gemessenen Edelgaskonzentrationen angepasst werden können. Zusammen mit den neuen Anfangsbedingungen (Tabelle 6.1) konnten so die verbleibenden freien Parameter simultan eingegrenzt werden. Die Fitting-Prozedur variiert folgende sieben



Tabelle 6.1: Neue Anfangsbedingungen für das Multi-Parameter Fitting.

Parameter	Symbol	Wert
Radius der Blasen	$r_{\text{bubble}}$	$3.5619 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Filtergeschwindigkeit	$\nu$	$6.4815 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$
Temperatur des Wassers	$T$	$17.1 \text{ }^\circ\text{C}$
Tiefenvektor	$z$	$0.1 \text{ m}$

Tabelle 6.2: Resultat des Multi-Parameter Fitting.

Parameter	Symbol	Wert
Anfangskonzentration	$C_0$	100% Sättigung
Blasenklassen	-	1
Radius der Blasen	$r_{\text{bubble}}$	$3.5019 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Luft-Wasser-Verhältnis	$r_{\text{a-w}}$	0.1
Porosität	$\theta$	0.431
Filtergeschwindigkeit	$\nu$	$2.8388 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$
Temperatur des Wassers	$T$	$18.0122 \text{ }^\circ\text{C}$
Luftdruck	$p_{\text{atm}}$	$0.9926 \text{ atm}$
Hydrostatische Überlast	-	$0 \text{ atm}$
Tiefenvektor	$z$	$0.1 \text{ m}$

Parameter schrittweise um 0.1 %: Temperatur, Filtergeschwindigkeit, Radius der Blasen, Luft-Wasser-Anteil, Porosität, Anfangskonzentrationen und atmosphärischer Druck. Die Resultate aus dem Fitting-Prozess sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt. Die schweren Edelgase sind besser als die leichten Edelgase für die Bestimmung der Infiltrationstemperatur geeignet, da deren Löslichkeiten wesentlich stärker Temperatur-abhängig sind, als die der leichten Edelgase (He, Ne). Wenn man die Kurve von Argon<sup>1</sup> mit dem Fitter an den Daten anpasst, findet man, dass die Temperatur ungefähr 17.2 °C betragen sollte. Die anderen Parameter verändern sich kaum.

Mit den Angaben von Tabelle 6.2 und der über Ar abgeleiteten Temperatur wird nochmals der beste Tiefenvektor nur für Neon mit einer Auflösung von 0.03 m gesucht<sup>2</sup>. Als Resultat findet man eine Tiefe von 0.06 m.

<sup>1</sup>Die allgemein höheren Konzentrationen von Ar im Grundwasser ergeben einen grösseren quadratischen Fehler der Abweichungen. Die Anpassung der Ar-Kurve führt zu einer stärkeren Reduktion dieses Fehlers und wird weniger von den Abweichungen der anderen Edelgase beeinflusst.

<sup>2</sup>Eine kleinere Auflösung mit den schon vorhandenen Einstellungen führt zur Instabilität des numerischen Verfahrens.

Tabelle 6.3: Resultat des zweiten Multi-Parameter Fitting.

Parameter	Symbol	Wert
Radius der Blasen	$r_{\text{bubble}}$	$2.853 \cdot 10^{-5} \text{ m}$
Filtergeschwindigkeit	$\nu$	$1.315 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1}$
Temperatur des Wassers	$T$	$15.4114 \text{ }^\circ\text{C}$
Luftdruck	$p_{\text{atm}}$	$0.9322 \text{ atm}$
Tiefenvektor	$z$	$0.1 \text{ m}$

### 6.3 Zweite Simulation

Mit den durch das Multi-Parameter-Fitting neu angepassten Parametern wurde eine zweite Simulation durchgeführt (Abbildung 6.6). Die berechneten Konzentrationen der schweren Edelgase stimmen gut mit den gemessenen Daten überein. Die leichten Edelgase zeigen eine Abweichung von ungefähr 8 %. Die Steigungen der linearen Regression stimmen trotzdem gut mit den experimentell bestimmten Daten überein.

### 6.4 Zeitliche Verschiebung der Messpunkte

In den vorherigen Kapiteln wird angenommen, dass eine zeitliche Verschiebung von vier Stunden zwischen den simulierten und den gemessenen Daten vorhanden ist. Aus den Abbildungen 6.1 und 6.6 scheint es aber zulässig den Startpunkt der Messreihe auch als Startpunkt für die Simulation anzunehmen: die Steigungen der Regressionen lassen vermuten, dass die beobachteten Konzentrationen noch keine Gleichgewichtssituation erreicht haben. Die zwei Kurven werden somit näher gebracht und der quadratische Fehler vor dem Fitting wird automatisch kleiner.

Falls das Multi-Parameter Fitting mit dieser neuen zeitlichen Verschiebung und den Anfangswerten von Tabelle 6.1 wieder angewendet wird, findet man für die beste Anpassung die Werte, die in Tabelle 6.3 gezeigt werden. Beim Fitting wurden die Anfangskonzentrationen, das Luft-Wasser-Verhältnis und die Porosität nicht variiert. Die hydrostatische Überlast wurde nicht berücksichtigt. Da für kleine Wasserschichten (zu hohe Auflösung des Tiefenvektors) schon in kurzer Zeit die Auflösung der Blasen eintreten kann, wird eine Tiefe von 0.1 m gewählt. Die Resultate der Simulation mit den Parametern von Tabelle 6.3 werden in Abbildung 6.7 gezeigt.

Die Temperatur und die Filtergeschwindigkeit haben die grössten Veränderungen erfahren. Eine maximale Abweichung von ungefähr 4.5 % zwischen der Simulation und der linearen Regression der Messpunkte kann noch beobachtet werden.

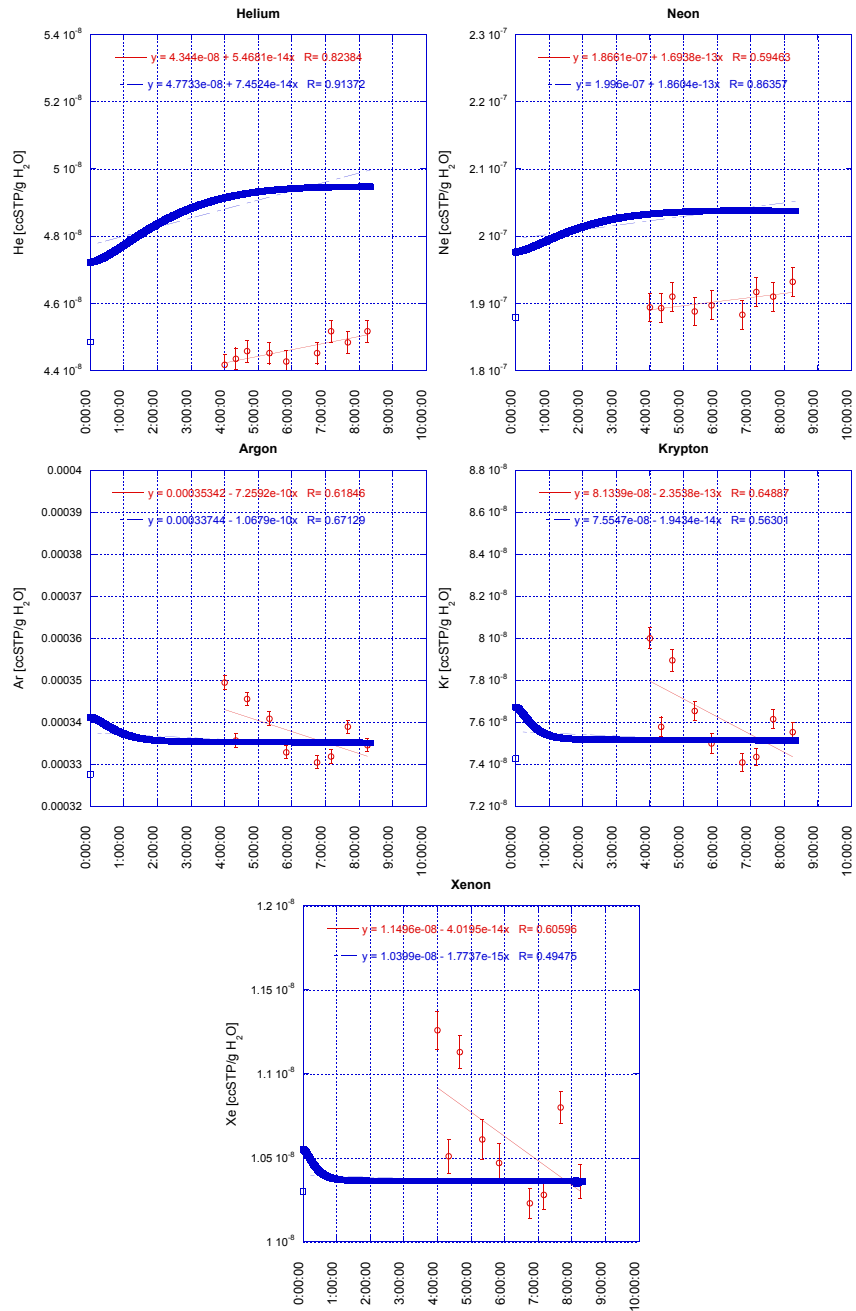


Abbildung 6.6: Simulation mit den zusätzlichen Informationen von Tabelle 6.2.

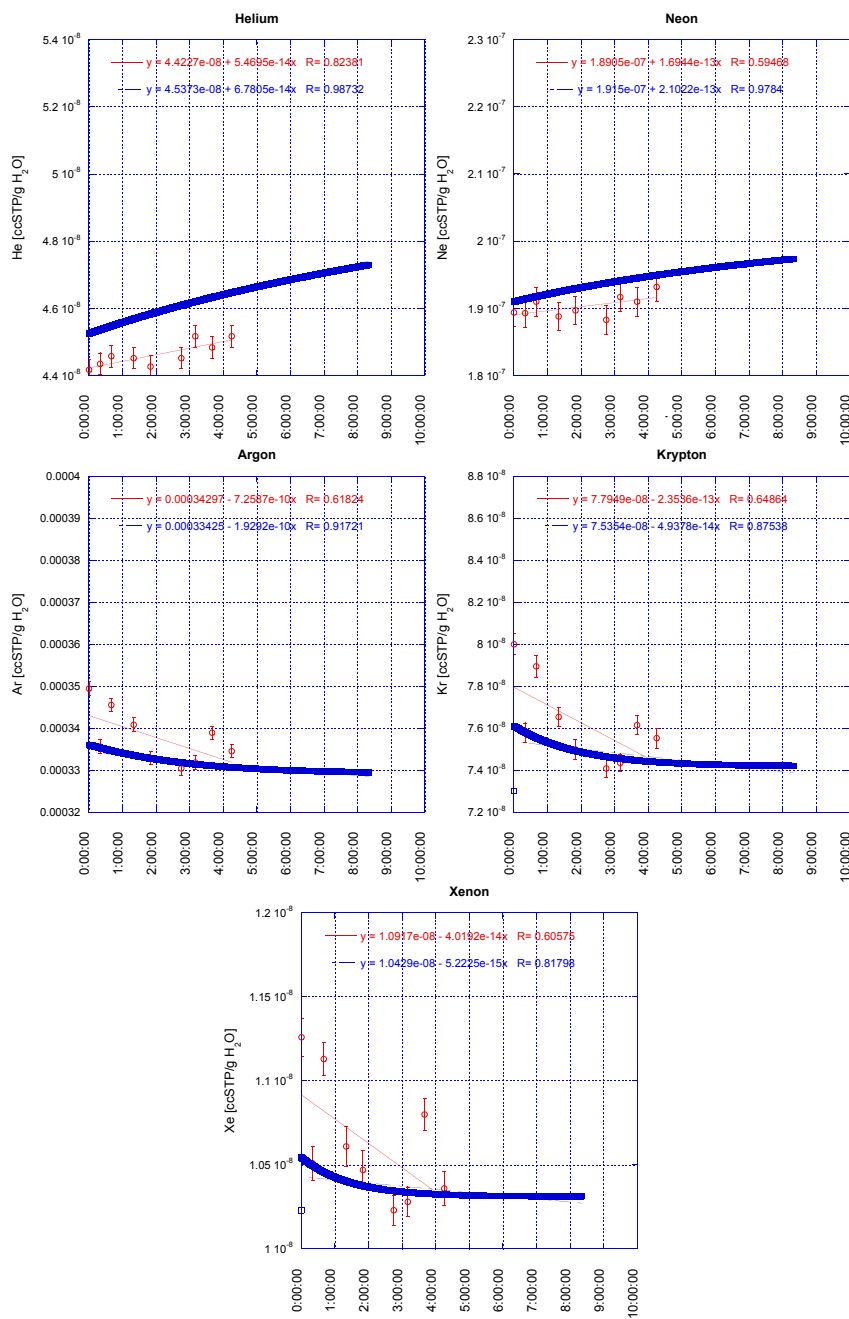


Abbildung 6.7: Simulation mit der zeitlichen Verschiebung der Messpunkte.

## 6.5 Altes und junges Grundwasser

Falls man annimmt, dass im Boden vor dem Experiment die Temperatur des Wassers  $12.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>3</sup> war und während der künstlichen Beregnung die mittlere Temperatur der Proben  $15.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>4</sup> war, dann hätte das Infiltrationswasser, mit einer Temperatur von  $20.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>5</sup>, einen Anteil von ca. 25 % an der Sammelstelle gehabt. Aus den Beobachtungen des IHW ist es ebenfalls möglich, eine Trennung zwischen altem bzw. jungem Grundwasser vorzunehmen. Das Experiment mit Natriumnaphtionat als Tracer lässt vermuten, dass das alte Wasser anteilmässig ca. 55 – 60 % ausmacht (mdl. Mitteilung P. Kienzler, IHW).

Das Verhältnis aus dem Tracerversuch weicht um 15 – 20 % von dem aus den Temperaturen berechneten Wert ab. Diese Differenz ist keine exakte Angabe, da die Temperatur des Infiltrationswassers im Moment, wo der Grundwasserspiegel erreicht wird, nicht bekannt ist.

Es kommt in Frage, ob für die Parameteranpassung die gemessenen Konzentrationen bezüglich dem Mischungsverhältnis korrigiert werden sollen: hat das neue bzw. alte Wasser alleine oder eine Mischung von Wasser die Luftüberschüsse verursacht?

Im ersten Fall würde man annehmen, dass das neu infiltrierte Wasser erst die Luftüberschüsse gebildet hat und dann mit dem schon vorhandenen Grundwasser sich gemischt hat. Die gemessenen Überschüsse wären dann nur im 55 – 75 % des gesammelten Wassers gebildet und eine Korrektur wäre sinnvoll. Es ist aber schwierig zu vermuten, dass nur die junge bzw. alte Wasserkomponente den Luftüberschuss gebildet hat, da kaum zu verstehen ist, wieso eine so starke Trennung stattgefunden hätte. Im zweiten Fall hätte das Infiltrationswasser durch präferentiellen Fliesswege den Grundwasserspiegel erhöht und das alte Grundwasser hätte zur *excess air* Bildung geführt. Auch hier wäre eine Anpassung der Gaskonzentrationen denkbar. Die Infiltrationstemperaturen sind aber deutlich höher und sprechen dieser Hypothese dagegen. Im dritten Fall wäre eine Korrektur der Gaskonzentrationen nicht nötig, da nur “ein Wasser” (wie im KBD Modell) mit einer mittleren Temperatur von  $15.4\text{ }^{\circ}\text{C}$  das *excess air* generiert hätte.

Die Edelgastemperaturen zeigen, dass für diesen Prozess eine Mischung von Wasser verantwortlich ist. Da die Dynamik des Grundwassers nicht bekannt ist, kann es sein, dass das neu durch preferentielle Fliesspfade infiltrierte Wasser eine allgemeine Erhöhung des Grundwasserspiegels verursacht hat, die dann zur *excess air* Bildung geführt hat.

Leider kann in dieser Arbeit eine Trennung des *excess air* Signals nicht weiter diskutiert werden: die Anfangskonzentrationen der Edelgase im Grundwasser vor der Beregnung sind nur ungenau bekannt und auch wenn die vorhandenen Werte aus dem Piezometer angewendet werden, würde ein Anteil von 76 % von altem Grundwasser die beobachteten Übersättigungen quantitativ nicht erklären.

Für weiteren Untersuchungen im Feld wäre empfehlenswert eine direkte Messung der Temperaturen im Boden in verschiedenen Tiefen in Zusammenhang mit der Fluktuation des Grundwasserspiegels durchzuführen.

---

<sup>3</sup>Tabelle 5.2, Probe von 08:10 Uhr.

<sup>4</sup>Tabelle 5.2, Mittelwert der Infiltrationstemperaturen von 13:00 Uhr bis 17:15 Uhr ohne Ausreisser.

<sup>5</sup>Messung am Ende des Schlauches für die künstliche Beregnung (vor den Sprinkler).

## Kapitel 7

# Schlussfolgerungen und Ausblick

Während des Beregnungsexperimentes am Schlüssberg in Grüningen konnte die Bildung von *excess air* unter natürlichen Bedingungen beobachtet werden. In diesem Sinne war das Experiment ein Erfolg.

Das KBD Modell konnte an die gemessenen Daten mit einer maximalen Diskrepanz von 4.5 % sinnvoll angepasst werden und die gemessenen Edelgaskonzentrationen lassen vermuten, dass der Luftüberschuss in der quasi-gesättigten Zone bzw. in einer dünnen Bodenschicht (kleiner als 0.1 m) auf der gesättigten Zone generiert wird. Diese Hypothese wird einerseits von den tatsächlichen Beobachtungen im Feld und andererseits von der Anpassung der Modellparameter bestätigt.

Die Vielzahl von Parametern im KBD Modell und die Ungewissheiten über die Bedingungen während des Feldversuches in Grüningen lassen aber viel Spielraum für mögliche Parameteranpassungen. Für zukünftige Versuche unter natürlichen Bedingungen muss dieser Spielraum enger eingegrenzt werden, sodass beim Fitting möglichst wenige Parameter frei gelassen werden müssen.

Die Resultate der Sensitivitätsanalyse zeigen, dass die gelösten Edelgaskonzentrationen stark von der Wahl der Temperatur des Wassers im Boden und der Höhe der Wasserkolonne abhängen. In einem Variationsbereich von  $\pm 50\%$  verursachen diese wichtigen Parameter Konzentrationsschwankungen von ca.  $\mp 20\%$  bzw.  $\pm 8\%$ . Bei zukünftigen Feldexperimenten muss versucht werden, diese Parameter in der quasi-gesättigten Bodenzone besser zu bestimmen.

Ein Hang mit einer schnelleren Antwortzeit könnte das Problem der zeitlichen Verzögerung des Signals vermeiden (z.B. sandiger Boden). Die Neigung des Feldes muss aber vorsichtig in Zusammenhang mit der hydraulischen Leitfähigkeit gewählt werden, sodass die Filtergeschwindigkeit nicht zu hohe Werte erreichen kann und trotzdem eine sensible Schwankung des Grundwasserspiegels beobachtet wird. Zu hohe Werte für  $\nu$  führen im KBD Modell zu einer schnellen Auflösung der Blasen, was in gewissen Fällen zur Instabilität des numerischen Verfahrens führen kann.

Die Grösse des berechneten Feldes könnte auch verkleinert werden, da für die Bildung der Übersättigungen nur der Höhenunterschied des Grundwasserspiegels verantwortlich ist.

Eine Variante zur benutzten Anordnung wäre die Anwendung von Mini-Piezometern für die Probenahme in verschiedenen Tiefen (z.B. mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe, die einen möglichst kleinen Unterdruck erzeugt) und für die Bestimmung von Parametern wie Temperatur, Tiefenvektor (durch Interpolation) und Filtergeschwindigkeit (angenommen, dass an einem Sammelpunkt der Wasserfluss messbar sei). Eine solche Versuchsanordnung würde die grossräumige Zerstörung der natürlichen Bodenstruktur ausschliessen, wie sie beispielsweise durch die Anlage eines Baggerschlitzes verursacht wird.

Die erwähnte Anordnung wäre auch für ein Experiment unter stagnierenden Bedingungen (was im KBD Modell als *no flow condition* bezeichnet wird) denkbar. In Abwesenheit eines Ablasses werden die Edelgaskonzentrationen nach einer bestimmten Zeit ein Gleichgewichtszustand mit dem umgebenden Grundwasser erreichen. Mit weiteren Variationen der Höhe des Grundwasserspiegels könnten die im KBD Modell betrachteten physikalischen Vorgänge untersucht werden.

Eine Erweiterung der aktuellen Implementierung des KBD Modells für dynamischen Bedingungen (z.B. steigende Temperatur im Laufe der Zeit und variierender Tiefenvektor) ist für weitere Feldversuche sinnvoll.

# Literaturverzeichnis

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., and Kipfer, R. (1999). Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.*, 35 (9):2779–2792.
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., and Kipfer, R. (2000). Paleotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, 405:1040–1044.
- Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D., Baur, H., Graf, T., and Kipfer, R. (2000). A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Environ. Sci. Technol.*, 34:2042–2050.
- Beyerle, U., Rueedi, J., Leuenberger, M., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., and Kipfer, R. (2003). Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr BP derived from groundwater. *Geophysical Research Letters*, 30,4:1173.
- Cook, P. and Solomon, D. (1995). Transport of atmospheric trace gases to the water table: Implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and krypton 85. *Water Resour. Res.*, 31 (2):263–270.
- Heaton, T. and Vogel, J. (1981). “Excess air” in groundwater. *J. Hydrol.*, 50:201–216.
- Holocher, J. (2002). *Investigations of gas exchange in quasi-saturated porous media using noble gases as conservative tracers*. PhD thesis, ETH Zürich.
- Jähne, B., Heinz, G., and Dietrich, W. (1987). Measurement of the diffusion coefficient of sparingly soluble gases in water. *Journal of Geophysical Research*, 92,C10:10,767–10,776.
- Oana, S. (1957). Bestimmung von Argon in besonderem Hinblick auf gelöste Gase in natürlichen Gewässern. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 5:103–105.
- Oberrauch, F. (2003). Experimentelle Quantifizierung von Pre-Event Water. Master’s thesis, Universität für Bodenkultur Wien.
- Pethe, H. and Riemann, J. (2003). Zur Relevanz der Extremwerte meteorologischer Größen. In Chmielewski, F.-M. and Foken, T., editors, *Beiträge zur Klima- und Meeresforschung*, pages 33–38. Eigenverlag Chmielewski und Foken, Berlin und Bayreuth.



- Stute, M., Clark, J., Schlosser, P., and Broecker, W. (1995). A 30'000 yr continental paleotemperature record derived from noble gases dissolved in groundwater from the San Juan Basin, New Mexico. *Quatern. Res.*, 43:209–220.

# Anhang

## KBD-Modell in MATLAB®

Die praktische Anwendung des Modells von Holocher (2002) befindet sich in einem MATLAB®-Programm, das in fünf Dateien geteilt ist:

- `Start_KBD.m`: Startbefehl für das ganze Modell;
- `bubble_exchange_velocity.m`: verschiedene Transferkoeffizienten  $k_i$ , Modell nach Auswahl im Parameter-File (z.B. unendliche Schicht oder Epstein und Plesset);
- `kbd_combine.m`: die Differentialgleichungen an Solver von Matlab angepasst;
- `kbd_driver.m`: Hauptmodul der Matlab-Anwendung, enthält auch Funktionen für die Bestimmung der Anfangsradien der Blasen, die Löslichkeit der Gase, die Dichte des Wassers und eine Prozedur für eine Interpolation;
- `kbd_parameter.m`: enthält die Parameter, die an den Versuch angepasst werden müssen.

Zusätzlich sind weitere Skripts während der Diplomarbeit entwickelt worden:

- `Norm_Gases.m`: für die graphische Darstellung der verschiedenen simulierten Gase in einer gewissen Tiefe. Die Werte sind auf die Gleichgewichtskonzentration (Startwert) normiert.
- `Konz_Gases.m`: generiert eine Matrix mit den simulierten Edelgaskonzentrationen aus einer gewissen Tiefe.
- `Fitdepth.m`: findet die Parzelle im Tiefenvektor, die am besten zu den gemessenen Daten für ein Gas passt.
- `Superfitter.m`: Startbefehl für eine sehr einfache Anpassung des Modells an die Daten aus dem Feld durch eine Minimierung der Summe der Fehlerquadrate ( $\chi$ ).

$$\chi = \sum \Delta x^2 \quad (1)$$

Dieses File enthält die Einstellungen des iterativen Verfahrens. Für die Anpassung können einige Parameter auch konstant gehalten werden.

- `FitOneGas.m`: hat dieselbe Funktion wie `Superfitter.m`, aber führt die Anpassung nur für ein Edelgas durch.

- `UpgradeParameter.m`: Funktion für die Speicherung der Zwischendaten der Fitting Prozedur in einer Matrix.
- `KBD_fit_data.m`: hier müssen die Daten aus dem Feld, die Priorität der Parameter und die zu fittende Tiefe eingetragen werden.
- `Start_KBD_sensitivity.m`: Kurzer Skript für eine vereinfachte Sensitivitätsanalyse eines bestimmten Parameters.

## Wichtige Symbole

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A$	Durchgeflossene Oberfläche	$[\text{m}^2]$
$A_b$	Beregnete Oberfläche	$[\text{m}^2]$
$A_{\text{int}}$	Austauschfläche	$[\text{m}^2]$
$A_{\text{int},r}$	Kontaktfläche der Gasblase der Klasse $r$	$[\text{m}^2]$
$C_0$	Anfangssättigung	$[\%]$
$C_{w,i}$	Konzentration des Spezies $i$ im Wasser	$[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}]$
$C_i^*$	Gleichgewichtskonzentration des Spezies $i$ in der Wasserphase	$[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}]$
$D_{w,i}$	Spezifische Diffusionskoeffizient im Wasser	$[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}]$
$D_z$	Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient	$[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}]$
$\delta$	Dicke der Schicht rund um die Gasblase, wo die Diffusion dominiert	$[\text{m}]$
$\Delta r_{\text{bubble}}$	Abweichung des Blasenradius vom Referenzwert	$[\%]$
$\Delta r_{\text{a-w}}$	Abweichung des Luft-Wasser-Verhältnis vom Referenzwert	$[\%]$
$\Delta \nu$	Abweichung der Filtergeschwindigkeit vom Referenzwert	$[\%]$
$\Delta p_{\text{atm}}$	Abweichung des Druckes vom Referenzwert	$[\%]$
$\Delta \theta$	Abweichung der Porosität vom Referenzwert	$[\%]$
$\Delta R$	Mittlere prozentuale Abweichung von der Referenzsimulation	$[\%]$
$\Delta R_{\text{Ne}}$	Prozentuale Abweichung von Neon von der Referenzsimulation	$[\%]$
$\Delta R_{\text{Xe}}$	Prozentuale Abweichung von Xenon von der Referenzsimulation	$[\%]$
$\Delta S$	Abweichung von der Gleichgewichtskonzentration	$[\%]$
$\Delta t$	Zeitspanne des Experimentes	$[\text{s}]$
$\Delta T$	Abweichung der Temperatur vom Referenzwert	$[\%]$
$\Delta z$	Abweichung des Tiefenvektors vom Referenzwert	$[\%]$
$g$	Mittlere Erdbeschleunigung	$[\frac{\text{m}}{\text{s}^2}]$
$h$	Höhe der Wasserkolonne	$[\text{m}]$
$J_i$	Massenfluss des Gases $i$ von der Wasserphase in die Gasphase	$[\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}]$
$J_{i,r}$	Massenfluss des Gases $i$ in der Blasenklasse $r$	$[\frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}]$
$k_i$	Transferkoeffizient für die Masse	$[\frac{\text{m}}{\text{s}}]$
$K_{H,i}$	Henrykoeffizient	$[-]$
$n_{\text{bubbles}}$	Anzahl Blasen im REV ( $V_{\text{tot}}$ )	$[-]$
$n_{\text{bubbles},r}$	Anzahl Blasen der Klasse $r$ im REV ( $V_{\text{tot}}$ )	$[-]$
$n_i$	Übertragene Teilchenzahl	$[\text{mol}]$
$n_{\text{tot}}$	Gesamte Menge des ausgetauschten Gases	$[\text{mol}]$
$\nu$	Filtergeschwindigkeit	$[\frac{\text{m}}{\text{s}}]$
$N$	Totale Menge an Gas in einer Luftblase	$[\text{mol}]$
$p_0$	Atmosphärischer Druck auf Meeresniveau	$[\text{Pa}]$
$p_{\text{atm}}$	Luftdruck	$[\text{Pa}]$
$p_i$	Partialdruck des Gases $i$	$[\text{Pa}]$
$p_w$	Partialdruck vom Wasserdampf in der Blase	$[\text{Pa}]$

Symbol	Bedeutung	Einheit
$q$	Abstandsgewindigkeit	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
$q_{\text{out}}$	Abstandsgewindigkeit an der unteren Grenze	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$
$Q$	Durchfluss	$\left[\frac{\text{m}^3}{\text{s}}\right]$
$r$	Blasenradius	[m]
$r_{\text{a-w}}$	Luft-Wasser-Verhältnis	[-]
$r_{\text{bubble}}$	Radius der eingeschlossenen Luftblase	[m]
$R$	Universelle Gaskonstante	$\left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}}\right]$
$\rho$	Dichte des Wassers	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
$S$	Sättigung	[%]
$S_i$	Löslichkeit des Gases $i$	$\left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol}}\right]$
$\sigma$	Oberflächenspannung des Wassers	[Pa · m]
$T$	Wassertemperatur	[K][°C]
$\tau$	Kontaktzeit	[s]
$\theta$	Porosität	[-]
$\theta_{\text{w}}$	Von Wasser gefüllte Porosität	[-]
$V_{\text{a}}$	Mit Luft gefüllte Volumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{bubble}}$	Volumen der eingeschlossenen Luftblase	[m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{pore}}$	Porenvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{tot}}$	Representative Einheitsvolumen (REV)	[m <sup>3</sup> ]
$V_{\text{w}}$	Mit Wasser gefüllte Porenvolumen	[m <sup>3</sup> ]
$x_i$	Molarer Anteil in der Atmosphäre	[-]
$z$	Tiefenvektor	[m]