Verteilung anthropogener eingetragener Stoffe im Grundwasser: Ein Fallbeispiel aus der Nordschweiz

Spatial distribution of anthropogenic inputs into groundwater: A case study

Kurztitel: Verteilung anthropogener Stoffeinträge im Grundwasser

Christian Moeck¹; Dirk Radny^{1,2}; Peter Huggenberger³; Annette Affolter³; Adrian Auckenthaler⁴; Juliane Hollender^{1,5}; Michael Berg¹; Mario Schirmer^{1,6}

Christian.moeck@eawag.ch

¹Eawag, Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, Dübendorf, Schweiz

²BfG, Bundesanstalt für Gewässerkunde, Koblenz, Deutschland

³Angewandte und Umweltgeologie (AUG), Universität Basel, Basel, Schweiz

⁴Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft, Liestal, Schweiz

⁵Institut für Biogeochemie und Schadstoffdynamik, ETH Zürich, Schweiz

⁶Centre d'Hydrogéologie et de Géothermie (CHYN), Université de Neuchâtel, Neuchâtel, Schweiz

Kurzfassung

Im Wassergewinnungsgebiet Hardwald werden rund 15 Mio. m³a⁻¹ Trinkwasser produziert. Es finden sich jedoch Spuren von chlorierten organischen Verbindungen im Grundwasser. Als Fallstudie werden hier die Ergebnisse von Feld- und Laborarbeiten zur Bestimmung der räumlichen Verteilung der chlorierten organischen Verbindungen, der stabilen Wasserisotope ($\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{D}$), der Hauptkat- und Anionen und ausgewählter Spurenstoffe, welche über ein Rheinfiltrat eingetragen werden, vorgestellt. Als Ergebnis der Untersuchungen zeigte sich, dass die künstliche Rheinwasserinfiltration ganz entscheidend zur Trinkwassersicherheit beiträgt und das entnommene Grundwasser vorwiegend die chemische Signatur des infiltrierten Rheinwassers entspricht. Jedoch zeigt sich auch, dass durch die über die Fläche ungleichmäßig verteilte Infiltration vor allem eine Beimischung von Muschelkalkwasser in süd-westlichen Bereichen des Untersuchungsgebiet wahrscheinlich ist. Diese Interpretation wird durch die Verteilung der chlorierten organischen Verbindungen, Hauptkat- und Anionen, stabilen Wasserisotopen und Spurenstoffen gestützt. Trotz der hier vorhandenen komplexen Randbedingungen wird durch das Zusammenspiel von künstlicher Infiltration und Entnahme eine sichere Trinkwasserversorgung ermöglicht.

Abstract

At the study site Hardwald 15 Mio. m³a⁻¹ drinking water is abstracted. However, chlorinated compounds can be measured in the groundwater. We present results from field sampling and lab analyses to determine the spatial distribution of chlorinated organic compounds, stable water isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{D}$), main cat- and anions as well as selected micropollutants, which enter the groundwater by artificial recharge. We demonstrate that the artificial groundwater recharge is essential for the water security and that the abstracted groundwater has predominately the recharged river water chemistry. However, due to the unbalanced infiltration, (Muschelkalk-) water from regional flow is mixed with the recent infiltrated water in the south-west. This interpretation is based on the spatial distribution of chlorinated organic compounds, stable water isotopes, cat- and anions as well as selected micropollutants. Despite the complex boundary conditions, the interaction between artificial recharge and abstraction allows a secured drinking water supply.

Keywords: stable water isotopes, organic micropollutants, chlorinated solvents, artificial groundwater recharge, urban hydrogeology, Switzerland

Einführung

Eine effektive und nachhaltige Wasserversorgung in urban geprägten Gebieten ist eine große Herausforderung (Fletcher et al. 2013; Minnig et al. 2017). Zunehmender Wasserbedarf geht oft einher mit abnehmender Grundwasserqualität und veränderten Fließpfaden (Martín del Campo et al. 2014; Grischek et al. 1996). Die Ressource Grundwasser ist einer Vielzahl von sowohl geogenen als auch anthropogenen Stoffeinträgen ausgesetzt, die die Grundwasserqualität mindern (Diamond and Hodge 2007; Schirmer et al. 2013; Baillieux et al. 2015). In urbanen Gebieten mit langer Industriegeschichte sind häufig zahlreiche potentiell öko- und humantoxikologisch relevante anorganische und organische Stoffe aufzufinden (Vázquez-Suñé et al. 2005; Howard and Israfilov 2012; Grischek et al. 1996).

Eine Möglichkeit, den Wasserbedarf zu decken und die Grundwasserressourcen zu schützen, ist die künstliche Grundwasseranreicherung (Clark et al. 2004; Dillon 2005). Aufgrund der erhöhten lokalen Infiltration kann ein Wasserüberschuss erreicht werden und vorhandene anthropogenen Verunreinigungen werden verringert (Asano and Cotruvo 2004; Grünheid et al. 2005). Physikalische, chemische und biologische Rückhalt- und Abbauprozesse erhöhen die Qualität des infiltrierten Wassers während der Versickerung durch die ungesättigte Zone und auf dem Grundwasserfließpfad (Henzler et al. 2014; Greskowiak et al. 2005). Bei einer höheren Infiltrations- als Entnahmerate kann zusätzlich ein „Grundwasserberg“ gebildet werden. Dieser kann als hydraulische Barriere gegenüber Grundwasser, welches anthropogene Verunreinigungen aufweist genutzt werden (Moeck et al. 2016; Auckenthaler et al. 2010; Hendricks Franssen et al. 2011). Es ist hierbei jedoch wesentlich, die genaue räumliche Verteilung der Grundwasseranreicherung zu kennen und Bereiche, in denen die Schutzfunktion reduziert ist, zu identifizieren. Ein gutes Systemverständnis ist hierbei unumgänglich. Die Verteilung natürlicher und anthropogener Stoffe im Grundwasser kann dabei genutzt werden, um das Systemverständnis zu erhöhen und Strategien für Optimierungen im Grundwasserressourcenmanagement zu entwickeln. Jedoch sollten verschiedene Markierstoffe

mit unterschiedlichen Eigenschaften genutzt werden, um verschiedene Fließ- und Transportprozesse aufgrund der Heterogenität im Untergrund bestmöglich qualitativ und quantitativ beschreiben zu können (Massmann et al. 2008; Moeck et al. 2017c; Gasser et al. 2014).

Im hier beschriebenen Fallbeispiel Hardwald präsentieren wir Ergebnisse von Feld- und Laborarbeiten zur Bestimmung der räumlichen Verteilung von chlorierten organischen Verbindungen, von stabilen Wasserisotopen und ausgewählten Spurenstoffen, welche über das Rheinfiltrat im Bereich eines Wassergewinnungsgebiets in der Nordschweiz eingetragen werden. Das Gebiet ist tektonisch beansprucht und hydrogeologisch komplex. Zudem gibt es diverse Industriestandorte in direkter Nähe. Im Bereich des Untersuchungsgebiets treten ein Karstgrundwasserleiter und ein darüberliegender Lockergesteinsgrundwasserleiter auf, in welchem doppelt so viel Rheinwasser künstlich infiltriert, wie entnommen wird (Moeck et al., 2016). Aufgrund der hohen Infiltrationsrate wird ein Grundwasserberg erzeugt, der das Gebiet vor Einflüssen aus den umgebenden Industriestandorten schützen soll. Es finden sich jedoch Spuren von chlorierten organischen Verbindungen im Grundwasser.

Ziel dieser Studie war es, das Systemverständnis für das Wassergewinnungsgebiet Hardwald weiter zu entwickeln und Bereiche zu identifizieren, an denen die Schutzfunktion des Grundwasserbergs vermindert ist. Informationen von Feld- und Laborstudien wurden hierfür genutzt. Anionen und Kationen sowie Spurenstoffe mit einer eindeutigen Quellenzuordnung erlauben es, aus der Stoffverteilung und -konzentration Grundwasserfließpfade zu bestimmen. Variationen in den stabilen Wasserisotopen ($\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{D}$) können genutzt werden, um einen Zusammenhang zwischen beprobtem Grundwasser und dem Neubildungsgebiet des Wassers herzustellen (Demlie et al. 2008; Penckwitt et al. 2016). Chlorierte organische Verbindungen können weitere wichtige Informationen über Fließ- und Transportprozesse liefern (Moeck et al. 2016; Moeck et al. 2017c; Grischek et al. 1996) und somit zu einem besseren Grundwasserressourcenmanagement beitragen.

Standort

Das Untersuchungsgebiet Hardwald (Abbildung 1) wird seit Mitte der 1950iger Jahre als Wassergewinnungsgebiet genutzt. Es zeigten sich jedoch direkt starke Belastungen des Grundwassers durch die umliegenden Industriebetriebe und Deponien. Seit 1958 erfolgt deshalb eine kontinuierliche künstliche Grundwasseranreicherung mit filtriertem Rheinwasser im Gebiet des Hardwald. Das filtrierte Rheinwasser wird über Infiltrationsgräben und Weiher im Hardwald verteilt. Nach der Infiltration folgt eine Bodenpassage. Hierbei werden ca. die Hälfte der (Spuren-) Stoffe abgebaut (Auckenthaler und von Gunten, 2016). Seit 2013 wird zur Beseitigung von Mikroverunreinigungen das entnommene Grundwasser über Aktivkohle aufbereitet und mittels einer nachgeschalteten UV-Anlage behandelt (Gabriel und Maier 2014). Es wird heute doppelt so viel Grundwasser angereichert wie entnommen, wobei die jährliche Entnahme bei 14,2 Mio. m³ Grundwasser liegt. Aufgrund der hohen Infiltrationsraten entsteht im Bereich der Anreicherungszone ein „Grundwasserberg“ (Abbildung 1b), der die natürliche Grundwasserfließrichtung von Süden nach Norden stark beeinflusst. Der Grundwasserberg wirkt als hydraulische Barriere gegenüber Grundwasser, welches anthropogene Verunreinigungen aufweist (Moeck et al. 2016; Auckenthaler et al. 2010). Im Wesentlichen sind hier folgende

potenzielle Eintragsorte zu nennen: Der Auhafen im Nordosten des Hardwald, das Industriegebiet bei Schweizerhalle mit Pharma- und weiterer chemischer Industrie im Südosten, die ehemalige Deponie Feldreben im Südwesten und der Birsfelder Hafen im Nordwesten des Hardwald. Im näheren Umfeld des Hardwald finden sich zudem ehemalige Deponien auf schweizer und deutscher Seite. Neben den zahlreichen, aus dem Rhein stammenden organischen Verbindungen (Ruff et al. 2015), die im Grundwasser nachgewiesen werden, finden sich Spuren der chlorierten Kohlenwasserstoffen Hexachlorbutadien (HeCBD) und 1,1,4,4-Tetrachlorbutadien (TeCBD) sowie Tri- und Tetrachlorethen (TRI und PER) (Moeck et al. 2016; Moeck et al. 2017d).

Abbildung 1: a) Lage des Untersuchungsgebiets Hardwald nahe Basel in der Nordschweiz; b) Lage der Brunnen, Versickerungsanlage, Grundwassermessstellen mit Grundwasser Isohypsen; c) Lage der Pegel in den Versickerungsgräben. Der Höhenbereich liegt zwischen 290 mNHM (Süden) und 250 mNHM in der Nähe des Rheins. Die durchschnittliche Niederschlagsmenge beträgt 730 mm·a⁻¹ und die mittlere Temperatur liegt bei 11.5°C; d) Geologische Karte der Felsoberfläche im Untersuchungsgebiet, gelb=tertiäre Sedimente des Oberrheingrabens, rosa=Felsoberfläche der Flexurzone (tertiäre und mesozoische Einheiten), grau=Sulfatzone der Anhydritgruppe des Mittleren Muschelkalkes, blau= Oberer Muschelkalk (Hauptmuschelkalk und Trigonodus Dolomit) und Dolomitzone der Anhydritgruppe, grün=Keuper, Lias und Dogger, schwarz=Bruchstrukturen). Als rote Dreiecke sind die Entnahmehbrunnen dargestellt. Abbildung verändert nach Moeck et al. (2017a).

Geologie

Das Untersuchungsgebiet liegt auf der östlichen Schulter des Oberrheingrabens im Bereich des Grabenrandes (Flexurzone). Die Flexurzone stellt einen kleinräumig tektonisch gestörten Bereich dar, in welchem die geologischen Einheiten des Felsuntergrundes flexurartig zum Graben hin verstellt sind (Birstal und westlicher Hardwald) (Spottke et al. 2005; Gechter 2008).

Östlich der Flexurzone befindet sich der sogenannte Tafeljura, dessen geologische Formationen des Felsuntergrundes meist nach O bis SSO geneigt sind und durch dominante Horst- und Grabenstrukturen, welche nach NNO streichen, gegliedert sind. Die im Untersuchungsgebiet relevanten geologischen Schichten beinhalten die mesozoischen Formationen vom Muschelkalk bis zum Oberen Dogger, Teile der tertiären Sedimente des Oberrheingrabens und quartäre Lockergesteine, die der Felsoberfläche aufliegen (Abbildung 1d). Die hydrogeologisch wichtigsten Formationen sind der Hauptmuschelkalk und die quartären Lockergesteine (Moeck et al. 2017a). Der Hauptmuschelkalk besteht aus gut gebankten, meist grauen Kalken und zeigt zusammen mit dem Trigonodus-Dolomit oft starke Auslaugungserscheinungen. Gemeinsam mit der Dolomitzone (Anhydritgruppe) stellt der Obere Muschelkalk den wichtigsten Felsgrundwasserleiter im Untersuchungsgebiet dar und ist von regionaler Bedeutung (Moeck et al. 2017b). Die hydraulische Leitfähigkeit liegt bei $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$, kann jedoch räumlich zwischen $1 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ und $2 \cdot 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ variieren. Die Mächtigkeit des Muschelkalkgrundwasserleiters liegt bei ca. 80 m (Moeck et al. 2017a; Gürler et al. 1987). Die quartären Lockergesteine bestehen im Untersuchungsgebiet in erster Linie aus Schottern der Niederterrasse. Die Mächtigkeit der Niederterrassenschotter schwankt im Untersuchungsgebiet stark zwischen 0 m und 50 m. Aufgrund der guten hydraulischen Durchlässigkeit von $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$ stellen sie einen wichtigen regionalen Grundwasserleiter dar (AUG 2010). Das Festgestein ist stark tektonisch beeinflusst, wodurch ein vertikaler Grundwasseraustausch zwischen dem Festgesteinsgrundwasserleiter und dem Lockergesteinsgrundwasserleiter über Klüfte stattfinden kann (Moeck et al. 2016; Moeck et al. 2017c; Gürler et al. 1987; Pearson et al. 1991).

Methoden

Infiltration Versickerungsgräben und Weiher

Das Fließfeld im Bereich des Hardwald ist wesentlich durch die künstliche Grundwasseranreicherung gesteuert (Moeck et al. 2017b; Auckenthaler et al. 2010). Neben dem Volumenstrom, der durch den Wasserversorger in das Infiltrationssystem aus Weihern und Versickerungsgräben geleitet und summarisch erfasst wird, ist für das Verständnis des geohydraulischen Systems eine genauere Kenntnis der quantitativen räumlichen Verteilung der Infiltrationsmengen in einzelnen Abschnitten von Bedeutung. Hierfür wurden an ausgewählten Punkten des Grabensystems Messungen der Wasserstände und des Abflusses durchgeführt (Lage der ausgewählten Punkte siehe Abbildung 1c), um eine Beziehung (h-Q) zwischen Wasserstand (h) und Abfluss (Q) zu erfassen. Für die Messung der Wasserstände in den Versickerungsgräben wurden die vorhandenen Pegellatten genutzt. Die Messung des Abflusses erfolgte mittels eines magnetisch-induktiven Strömungsmessgeräts (MF pro, Fa. Ott). Die Aufnahme der Pegel und die Messung des Abflusses wurde wiederkehrend (jeweils 14 Messungen pro Pegel über 3 Monate) umgesetzt, so dass verschiedene Systemzustände in die erstellten h-Q-Beziehungen einfließen. Zusätzlich wurden seitens des Wasserversorgers kontinuierliche Pegelmessungen für die Zeit 2008 bis 2013 zur Verfügung gestellt. Aus den h-Q-Beziehungen wurden Infiltrationsraten für diskrete Abschnitte zwischen den einzelnen Pegeln basierend auf einer Massenbilanz abgeleitet. Auf Basis der kontinuierlichen Pegelmessungen in Verbindung mit den ermittelten h-Q-Beziehungen konnten Infiltrations-Zeitreihen gebildet werden, mit denen die räumliche wie auch die zeitliche Variabilität der Infiltration bestimmt werden konnte.

Grundwasserprobennahmen

Im November 2014 und März 2015 erfolgten Stichtagsbeprobungen zur Bestimmung der räumlichen Verteilung ausgewählter Wasserinhaltsstoffe. Insgesamt wurden bei beiden Kampagnen 80 Proben genommen (Tab. 1). Grundsätzlich unterscheiden sich beide Kampagnen bezüglich der hydraulischen Randbedingungen: Die Kampagne im November 2014 erfolgte bei abgeschalteter Infiltration, die Kampagne vom März 2015 dagegen bei Normalbetrieb mit 95,000 m³d⁻¹ Infiltration. Eine Mittelung von den erhaltenen Messergebnissen von der durchgeführten Probennahmen, welche zu verschiedenen Zeitpunkten gewonnen wurden, ist akzeptabel, da die räumliche Variabilität einer Konzentration im Hardwald deutlich größer ist als die zeitliche Variabilität (Moeck et al. 2016).

Die Brunnen konnten unter Nutzung der vorhandenen Infrastruktur, d.h. unter Nutzung der fest installierten Pumpen beprobt werden. Die Beprobung erfolgte bei Parameterkonstanz für die physiko-chemischen Parameter Temperatur, spezifische elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert (HQ40 mit entsprechenden Sonden, Fa. Hach). Für eine Beprobung der Piezometer wurde eine Unterwassermotorpumpe (MP1, Fa. Grundfos) genutzt und so lange Grundwasser ohne Luftkontakt in eine Durchflussmesszelle geleitet, bis die physiko-chemischen Parameter konstant waren. Die Beprobung von Piezometern mit Ausbautiefen >40 m (6 Standorte) wurde durch eine akkreditierte Firma durchgeführt. Alle Proben wurden kühl und dunkel gelagert. Die Analytik umfasste Hauptkationen und -anionen, volatile organische Verbindungen (VOC), ausgewählte Spurenstoffe und stabile Isotope ¹⁸O und ²H. Die chemische Analyse erfolgte basierend auf Verfahren mit den Geräten Metrohm 761 Compact IC (Kat- und Anionen), Q-Exactive Plus (Spurenstoffe), und Picarro L1102-I (Isotope) in den Laboren der Eawag (Dübendorf, Schweiz). Die chlorierten organischen Verbindungen wurden in akkreditierten kantonalen Laboren gemessen.

Tabelle 1: Beprobten Messstellen mit Ausbautiefe (relative und absolute Tiefe), Koordinaten und aufgenommenen geologischen Schicht im Bereich der Endteufe der Brunnen und Piezometer.

Name	Relative Tiefe (Endteufe)	Absolute Tiefe	Stratigraphie am Boden der Piezometer	Koordinaten	
[-]	[m]	[m]	[-]	Y	X
21,A,105	68,3	206,7	Muschelkalk	616448	265095
21,A,12	38,9	233,2	Muschelkalk	615357	266192
21,A,13	38,5	234,5	quartären Lockergesteine	615407	266156
21,A,17	41,3	231,3	quartären Lockergesteine	615665	266022
21,A,21	37,1	237,1	quartären Lockergesteine	615835	265894
21,A,23	35,2	238,9	Opalinuston	615926	265829
21,A,26	37,7	236,4	Kalkstein des Juras	616116	265815
21,A,27	40,5	234,3	Kalkstein des Juras	616180	265732
21,A,29	37,3	237,5	Muschelkalk	616314	265628
21,A,33	40,2	232,2	Muschelkalk	615110	266190
21,A,4	39,7	231,7	Muschelkalk	614947	266357
21,A,5	29,2	241,3	Muschelkalk	614995	266339

21,A,7	26,1	243,9	quartären Lockergesteine	615114	266466
21,C,16	25,3	241,1	Sulfat Zone	615639	266422
21,C,18	38,7	227,5	Sulfat Zone	615364	266584
21,C,206	29,0	243,2	Muschelkalk	614700	266215
21,C,21	44,3	228,6	Sulfat Zone	615310	266450
21,C,210	30,2	241,5	Mittlerer Muschelkalk	615540	265905
21,C,211	-	-	Keine Informationen	614636	265802
21,C,215	27,5	244,3	Hauptmuschelkalk	615250	265850
21,C,219	20,0	253,7	Muschelkalk	615500	265667
21,C,222	19,5	254,1	Muschelkalk	615173	265527
21,C,223	26,0	247,3	quartären Lockergesteine	615500	265440
21,C,228	28,0	248,7	quartären Lockergesteine	615833	265138
21,C,229	27,8	250,0	Muschelkalk	616207	265050
21,C,234	30,3	243,4	Muschelkalk	615681	265735
21,C,235	31,5	242,9	quartären Lockergesteine	616170	265451
21,C,36	24,3	238,5	Mittlerer Muschelkalk	615208	266660
21,C,43	33,0	240,9	Kalkstein des Juras	615925	265692
21,C,71	40,6	229,4	Muschelkalk	614969	266481
21,C,80	25,7	247,5	Muschelkalk	614860	265590
21,J,100,hoch	21,8	253,0	Muschelkalk	614515	265341
21,J,100,mitte	45,2	229,6	Muschelkalk	614515	265341
21,J,100,tief	76,2	198,6	Mittlerer Muschelkalk	614515	265341
21,J,101,hoch	19,0	253,9	quartären Lockergesteine	614665	265901
21,J,101,mitte	45,2	227,7	Muschelkalk	614665	265901
21,J,101,tief	76,2	196,7	Muschelkalk	614665	265901
21,J,102,hoch	22,7	249,7	Muschelkalk	615109	265944
21,J,102,mitte	37,0	235,4	Mittlerer Muschelkalk	615109	265944
21,J,102,tief	47,5	224,9	Sulfat Zone	615109	265944
21,J,103,hoch	20,0	254,1	Muschelkalk	614885	265397
21,J,103,mitte	39,0	235,1	Muschelkalk	614885	265397
21,J,103,tief	54,0	220,1	Mittlerer Muschelkalk	614885	265397
21,J,104,hoch	27,0	248,5	Muschelkalk	615125	265237
21,J,104,mitte	50,5	225,0	Muschelkalk	615125	265237
21,J,104,tief	68,0	207,5	Mittlerer Muschelkalk	615125	265237
21,J,89	70,0	209,1	Keuper	614365	264925
21,J,98,hoch	29,0	239,8	Muschelkalk	616643	264826
21,J,98,mitte	63,5	205,3	Muschelkalk	616643	264826
21,J,98,tief	80,0	188,8	Mittlerer Muschelkalk	616643	264826

217

218 Ergebnisse und Interpretation

219 Räumliche Verteilung der Infiltration

220 Das Ergebnis der Massenbilanzrechnung ist in Tabelle 2 dargestellt. Die höchsten
221 Infiltrationsraten finden sich im Bereich von Weiher 6 (Streckenabschnitt: Graben 2EZ und
222 Weiher 6), und vom Weiher 5 (Streckenabschnitt: Graben ESC und Weiher 5). Diese beiden

eher östlich gelegenen Weiher (Abbildung 1c) dominieren klar das Infiltrationsregime. Im westlichen Teil der künstlichen Versickerungsgräben und Weiher ist die Infiltrationsrate deutlich geringer. Die Infiltrationsraten sind relativ stabil, obwohl kleinere zeitliche Variationen in den einzelnen Gräben und Weihern auftreten. Basierend auf dem langjährigen Durchschnitt infiltriert der Grossteil des eingeleiteten Oberflächenwassers im östlichen Abschnitt (bis zum Abschnitt Weiher 6 - ESC+ESD) und nur ein sehr geringer Anteil im westlichen Abschnitt.

Tabelle 2: Durchschnittliche Infiltrationsraten als Ergebnis der Massenbilanzierung für die einzelnen Abschnitte.

Räumliche Einteilung	Kanal/Weiher-Abschnitt	Mittelwert [m ³ Jahr ⁻¹]	Mittelwert [m Jahr ⁻¹]	Prozentualer Anteil [%]
Infiltrationsrate (gesamt)	vorgereinigtes Rheinwasser	126031	351	100
Versickerung pro Abschnitt	ESA -Weiher 1	9367	63,72	18,11
	Weiher 1- ASA	3100	2,65	0,75
	1EZ - 1AZ	3629	9,41	2,68
	Ost ESB - ASB	7517	19,27	5,48
	2EZ -Weiher 6	59841	97,31	27,66
	Weiher 6 - ESC+ESD	3516	15,63	4,44
	ESC - Weiher 5	26836	127,79	36,32
	Weiher 5 - ASC	125	0,07	0,02
	ESD - ASD	2784	3,64	1,03
	West ESE- Weiher 3	5530	6,15	1,75
	Weiher 3 - vor Weiher 4	346	1,36	0,39
	vor Weiher 4 - Weiher 4	278	0,32	0,09
	ESF - Weiher 7	3162	4,53	1,29

Räumliche Verteilung der Hauptkationen und -anionen

Abbildung 2a zeigt die Verteilung von Calcium und Hydrogencarbonat im Untersuchungsgebiet. In der Nähe der Infiltrationsgräben sind Konzentrationsbereiche gemessen worden, die in etwa dem Rheinwasser entsprechen (Moeck et al. 2016). Eher junges infiltriertes Rheinwasser wurde hier beprobt. Höhere Konzentrationen von den angesprochenen Ionen sind vor allem im Süden und Westen gemessen worden. In diesem Bereich scheint eher Muschelkalkwasser aufzutreten, was auch gemäß geologischem Model zu erwarten ist (Spotke et al. 2005). Eine gute räumliche Korelation zwischen Calcium und Hydrogencarbonat kann mit einer Wert von 0,84 beobachtet werden. Basierend auf die räumliche Verteilung der Konzentrationen breitet sich das infiltrierte Wasser in nördlicher, südwestlicher und südöstlicher Richtung aus. Die Konzentrationen nehmen gegen die Randbereiche des Hardwald zu, insbesondere gegen den (süd-) westlichen und nördlichen Rand. Die Konzentrationszunahme dieser Stoffe ist höchstwahrscheinlich auf eine Mischung mit Muschelkalkwasser zu erklären. Das Infiltrat breitet sich jedoch nur in geringerem Ausmaß in Richtung Westen aus.

Zusätzlich zeigt sich auch, dass das beprobte Grundwasser eine große Streuung bei Sulfat- und Chlorid-Ionen (Abbildung 2b), sowie bei den Natrium-Ionen, aufweist. Das deutet darauf hin, dass zwei verschiedene Grundwassertypen zu unterscheiden sind. Einerseits das durch die Rheinwasserinfiltration gebildete junge Grundwasser, das praktisch ausschließlich der Rheinwassersignatur entspricht, und andererseits das regionale Muschelkalkgrundwasser.

Abbildung 2: a) Räumliche Verteilung von Ca^{2+} und HCO_3^{2-} im Hardwald in mgL^{-1} ; b) Piper-Diagramm für die beprobten Messstellen.

Räumliche Verteilung der chlorierten organischen Verbindungen

Im folgenden Abschnitt werden die räumlichen Verteilungen für PER, TRI, TeCBD und HeCBD dargestellt. Der Konzentrationsbereich im Grundwasser liegt für PER zwischen $<1000 \text{ ngL}^{-1}$ in der Nähe der Infiltrationsanlage bis - lokal im Bereich der ehemaligen Deponie im Süden - 3850 ngL^{-1} sowie für TRI bei <100 bis 395 ngL^{-1} (Abbildung 3). Die Nachweisgrenze ist für TRI und PER 10 ngL^{-1} . Die höchsten Konzentrationen im Untersuchungsgebiet liegen im Süden und Westen vor. Die niedrigsten Konzentrationen sind direkt im Hardwald zwischen den Versickerungsgräben und der Brunnengalerie zu finden. Eine ähnliche Verteilung tritt für HeCBD auf, wobei die Konzentrationen insgesamt deutlich geringer sind als für PER und TRI. Für HeCBD treten die höchsten Konzentrationen ebenfalls im Süden und Süd-Westen auf. Die räumliche Verteilung der TeCBD Konzentration ist identisch zu der des HeCBD. Für TeCBD und HeCBD liegt eine Nachweisgrenze von 50 ngL^{-1} vor. Die gute räumliche Übereinstimmung

zwischen den oben genannten vier Stoffen spiegelt sich auch in den berechneten Korrelationskoeffizienten wider. Eine hohe Korrelation von 0,84 tritt für PER und TRI auf. Unterschiede sind vor allem im südwestlichen Teil des Untersuchungsgebiets zu finden. Für PER und HeCBD wurde eine Korrelation von 0,67 berechnet und die höchste Korrelation von 0,88 tritt zwischen HeCBD und TeCBD auf. Im Trinkwasser nach der Aktivkohleinfiltration können die chlorierten Verbindungen jedoch nicht mehr nachgewiesen werden.

Abbildung 3: Räumliche Verteilung von TRI, PER, HeCBD und TeCBD im Hardwald in ngL^{-1} .

Räumliche Verteilung ausgewählter Spurenstoffe

Abbildung 4 zeigt die Konzentrationen der Spurenstoffe Carbamazepin, 5-Methyl-Benzotriazol, Sucralose und Atrazin. Die drei ersten erwähnten Stoffe kommen im Abwasser vor, sind typischerweise mit höheren Konzentrationen im Oberflächengewässer und somit im Rhein-Infiltrat im Vergleich zum Grundwasser vorhanden und können daher als geeignete chemische Marker für die Verteilung des (Rhein-) Infiltrats im Grundwasser genutzt werden (Hollender et al. 2009; Musloff et al. 2009; Huntscha et al. 2012). Atrazin, ein Pestizid welches seit 2008 in der Schweiz verboten ist, ist nur noch vereinzelt im Rheinwasser nachweisbar (Ruff et al. 2013), jedoch kann es noch häufig im Grundwasser nachgewiesen werden (Epting et al. 2018; Moeck et al. 2017b; Huntscha et al. 2012).

Für die ersten drei erwähnten Substanzen erkennt man die Einmischung des Infiltrats über den gesamten Hardwald. Im Bereich der höchsten Infiltrationsraten (Bereich Weiher 5 und 6) sind auch die Konzentrationen der Substanzen am höchsten und entsprechen in etwa jener des Rheinwassers (Moeck et al. 2016; Moeck et al. 2017c). Die Daten zeigen an, dass sich das infiltrierte Rheinwasser in nördlicher, südwestlicher und südöstlicher Richtung ausbreitet, in geringerem Ausmaß in Richtung Westen. Die Konzentrationen nehmen gegen die Randbereiche des Hardwald ab, insbesondere gegen den (süd-) westlichen und nördlichen Rand. Die Konzentrationsabnahme dieser Stoffe im Westen und Norden ist höchstwahrscheinlich auf eine Mischung mit Karstgrundwasser zu erklären, da Abbau bei diesen mehrheitlich persistenten Substanzen nicht stattfindet (Huntscha et al. 2012). Das Karstgrundwasser hat keine bzw. nur geringe Konzentrationen in den angesprochenen Substanzen (Moeck et al., 2016). Eine Beimischung von Muschelkalkwasser in diesen Bereichen wird auch durch numerische Modellierungsergebnisse bestätigt (Moeck et al. 2017a) sowie durch einen Langzeit-Pumpversuch mit einhergehender Analyse von sieben verschiedenen Markierstoffen (Moeck et al. 2017c). Für Atrazin zeigt sich der umgekehrte Fall. Hier liegen niedrige Konzentrationen im Bereich der Infiltration vor und im Westen nehmen diese zu. Das wahrscheinlich ältere Muschelkalkwasser enthält höhere Konzentrationen an Atrazin als das mehrheitlich junge Rhein-Infiltrat im quartären Grundwasserleiter.

Abbildung 4: Interpolierte Konzentrationsisolinien [ng/L] für Carbamazepin, 5-Methyl-Benzotriazol, Sucralose und Atrazin.

311

312 Räumliche Verteilung der stabilen Wasserisotope

313 Als weitere Marker wurden Verhältnisse der stabilen Wasserisotope ($\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{D}$) genutzt
 314 (Abbildung 5). Die räumliche Verteilung von $\delta^{18}\text{O}$ zeigt, dass nahe der Infiltration mehrheitlich
 315 Messwerte im Bereich kleiner als -10.8‰ auftreten, wohingegen in den Randbereichen - vor
 316 allem im Westen und Süden - höhere Werte gemessen worden sind (Abbildung 5a). Dies deutet
 317 auf eine weitere Wasserkomponente hin. Im Bereich der ehemaligen Deponie im Süden sind
 318 angereicherte Werte grösser als -9.29 zu finden. Der Wertebereich der Isotopen liegt bei -11.33
 319 bis -8.68‰ ($\delta^{18}\text{O}$) und -81.52 bis -63.97‰ ($\delta^2\text{D}$) (Abbildung 5b). Die Isotopenzusammensetzung
 320 folgt dabei allgemein der lokalen meteorischen Wasser-Linie (LMWL).

321

322

323 *Abbildung 5: a) Räumliche Verteilung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Hardwald. Die farblichen Kreise zeigen*
 324 *die Beprobungsstellen, wobei rote Farben einen niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert aufzeigen und blaue*
 325 *Farben höhere $\delta^{18}\text{O}$ -Werte darstellen. Die Signatur im Rheinwasser entspricht -11.24 für ^{18}O*
 326 *und -80.73 für ^2D . b) $\delta^{18}\text{O}$ - $\delta^2\text{D}$ Diagramm für die Beprobungsstellen. Die schwarze Linie stellt*
 327 *die globale meteorische Wasserlinie (GWML) dar und die blaue Linie die lokale meteorische*
 328 *Wasserlinie (LMWL). Der blaue Punkt stellt das Isotopenverhältnis Rheinwasser zum Zeitpunkt*
 329 *der Probenahme dar. Der langjährige Wertebereich für den Rhein (2009-2015) liegt zwischen*
 330 *-11.4 und -10.3‰ für $\delta^{18}\text{O}$ sowie zwischen -81.8 und -74.1‰ für $\delta^2\text{H}$. Der maximale*
 331 *Messfehler für $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{D}$ beträgt 0.09 bzw. 0.75‰ .*

332

Diskussion

Der „Grundwasserberg“ der als hydraulische Barriere gegenüber Grundwasser, welches anthropogene Verunreinigungen aufweist genutzt wird, ist vorhanden. Jedoch infiltriert der größte Anteil des infiltrierten Rheinwassers im östlichen Abschnitt und nur ein kleinerer Anteil im westlichen Abschnitt, was zu einer ungleichmäßigen räumlichen Verteilung des Infiltrats führt. Dadurch ist die Schutzfunktion des Grundwasserberg nicht überall gleich optimal vorhanden. Grundsätzlich ist im Untersuchungsgebiet zwischen zwei verschiedenen Grundwassertypen zu unterscheiden: Einerseits das durch die Rheinwasserinfiltration gebildete junge Grundwasser, das praktisch ausschließlich der Rheinwassersignatur entspricht, und andererseits das regionale (Muschelkalk-) Grundwasser. Durch die ungleichmäßige Infiltration ist vor allem eine Beimischung von Muschelkalkwasser in (süd-) westlichen Bereichen des Untersuchungsgebiets wahrscheinlich. Der gebildete Grundwasserberg kann hier das regionale Grundwasser nicht vollständig verdrängen, sodass Einmischungen möglich sind. Die beschriebene räumliche Verteilung des Grundwasserbergs deckt sich mit der Verteilung der chlorierten organischen Verbindungen. Die erhöhten Konzentrationen von PER und TRI im Untersuchungsgebiet können wahrscheinlich auf eine relativ langsame Mobilisierung ehemals aus Richtung der Deponie im Süden eingetragener Belastungen zurückgeführt werden. Dass die Konzentrationen in diesem Bereich höher als in anderen Bereichen des Hardwald sind, wird auf die geringere Durchströmung mit Rheinwasserinfiltrat zurückgeführt. PER and TRI finden sich praktisch überall im Grundwasser des Hardwald, wobei die Konzentrationen um die Versickerungsstellen am geringsten sind. Erhöhte PER-Konzentrationen im Grundwasser wurden vorwiegend entlang des Westrands des Hardwald gefunden. Auch TRI findet sich vornehmlich in diesem Bereich. Die Butadiene (TeCBD und HeCBD) konnten vorwiegend im süd-westlichen Bereich des Hardwald festgestellt werden. HeCBD zeigt eine sehr ähnliche Verteilung wie TeCBD mit einer maximalen Konzentration im westlichen Bereich. Aufgrund der Konzentrationen von TeCBD in Bereichen des Grundwassers, das mit einer hohen Wahrscheinlichkeit aus infiltriertem Rheinwasser besteht, muss davon ausgegangen werden, dass sich diese Stoffe von der Matrix rücklösen oder aus feinkörnigeren Lagen rückdiffundieren. Das Rheinwasser ist heute nahezu frei von diesen Stoffen (Ruff et al. 2013), weshalb ein aktueller Eintrag über die Infiltration als unwahrscheinlich angesehen wird. Im Westen des Hardwald scheint hingegen eher die Beimischung von mit PER, TRI und TeCBD belastetem Muschelkalkwasser zur Beeinträchtigung des Lockergesteinsgrundwassers beizutragen.

Diese Interpretation wird auch durch die Verteilung der Spurenstoffe und stabiler Wasserisotope gestützt. An $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{D}$ angereichertes Grundwasser tritt vor allem am West- und Südrand des Hardwald auf, wohingegen nahe der Infiltration und den Brunnen die Rheinsignatur gemessen werden kann. Die Spurenstoffe Carbamazepin, 5-Methyl-Benzotriazol und Sucralose aus dem Rhein zeigen im Bereich der höchsten Infiltration auch die höchsten Konzentrationen. Im West- und Südrand des Hardwald nehmen die Konzentrationen deutlich ab, was auf eine Beimischung mit für diese Stoffe abgereichertem Muschelkalkgrundwasser zu erklären ist. Für Atrazin, welches im Rhein nicht mehr oder nur in sehr geringen Konzentrationen auftritt (Ruff et al. 2013), liegen die niedrigsten Konzentrationen im Bereich der Infiltration vor und im Westen nehmen diese zu. Da die mehrheitlich schlecht abbaubaren Spurenstoffe sowie die stabilen Wasserisotope die gleiche räumliche Verteilung aufweisen, wie die Kat- und Anionen sowie die chlorierten organischen Verbindungen, scheinen Abbau- oder Lösungsprozesse nicht

entscheidend zu Konzentrationsänderungen zu führen, sondern Mischungsprozesse zwischen dem jungen Grundwasser und dem regionalen (Muschelkalk-) Grundwasser.

Bei einer gleichmäßigeren Infiltration mit einer in etwa gleichen Menge an Infiltrat im Osten und Westen des Infiltrationssystems könnten diese lokalen Effekte - vor allem am Westrand - jedoch reduziert werden (Moeck et al. 2017a). Maßnahmen, die zu einer deutlich gleichmäßigeren räumlichen Infiltration führen, wurden bereits eingeleitet. Durch die Versiegelung eines Versickerungsgrabens im östlichen Bereich des Infiltrationssystems wird mehr Wasser in den westlichen Bereich transportiert. Dadurch soll sichergestellt werden, dass eine gleichmäßigere verteilte Infiltration stattfindet.

Neben der Gefährdung des Grundwassers aufgrund eines möglichen Eintrags unerwünschter Stoffe über das Rheinfiltrat stellt der Ausfall der künstlichen Infiltration eine weitere relevante Gefährdung dar. Die Folge eines längeren Ausfalls (mehr als 4 Tage) der Infiltration wäre eine sukzessive Absenkung des „Grundwasserbergs“ und eine Durchströmung des Hardwalds von Süd nach Nord in Richtung Rhein, wie in vorherigen Studien beschrieben (Auckenthaler et al. 2010; AUG 2010; Moeck et al. 2017a). Hierdurch könnte Grundwasser aus dem Bereich der ehemaligen Deponien in den Hardwald gelangen.

Auch wenn die Rheinwasserinfiltration ganz entscheidend zur Trinkwassersicherheit beiträgt und über den beschriebenen «Grundwasserberg» vor äußeren Einflüssen weitgehend schützt, stellt sie gleichzeitig auch eine gewisse Gefährdung für die Trinkwasserproduktion dar. Erhöhte Konzentrationen persistenter Stoffe aus z.B. Pflanzenschutzmitteln und Industriechemikalien können im Rhein auftreten (Ruff et al. 2015; Ruff et al. 2013) und über die Versickerung in den Hardwald eingetragen werden (Moeck et al. 2017a). Durch die tägliche Überwachung der Wasserqualität des Rheins durch die Rheinüberwachungsstation und Austausch mit dem Wasserwerken können Einträge zwar nicht gänzlich vermieden, jedoch rasch unterbrochen werden. Sollten eingetragene Stoffe gleichwohl bis zu den Brunnen gelangen, ist die Aktivkohlefiltration im Trinkwasseraufbereitungsprozess eine zusätzliche wichtige Barriere.

Trotz der oben beschriebenen Gefährdungen, der die Trinkwassergewinnung in diesem stark anthropogen beeinflussten Gebiet des Hardwalds ausgesetzt ist, ermöglicht das Zusammenspiel von künstlicher Infiltration in Kombination mit einer angepassten Entnahmerate eine sichere Trinkwasserversorgung. Eine Schlüsselfunktion kommt zudem dem Monitoring der Geohydraulik zur schnellen Identifizierung von Änderungen der äußeren Randbedingungen und der Anreicherung und Entnahme im Untersuchungsgebiet zu.

Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Für ein Wassergewinnungsgebiet in der Nordschweiz wurden die räumliche Verteilung von chlorierten organischen Verbindungen, Hauptkationen und -anionen, stabiler Wasserisotope und ausgewählter Spurenstoffe, welche über das Rheinfiltrat eingetragen werden, bestimmt.

Grundsätzlich ist zwischen zwei verschiedenen Grundwassertypen zu unterscheiden. Einerseits gibt es das durch die Rheinwasserinfiltration gebildete junge Grundwasser, und andererseits das regionale Grundwasser, welches eher eine Muschelkalksignatur aufweist. Durch die über die Fläche ungleichmäßig verteilte Infiltration ist vor allem eine Beimischung von Muschelkalkwasser in (süd-) westlichen Bereichen des Untersuchungsgebietes wahrscheinlich. Diese Interpretation wird durch die Verteilung der chlorierten organischen Verbindungen, Hauptkationen und -anionen, stabile Wasserisotope und ausgewählte Spurenstoffe gestützt.

Die durchgeführten Untersuchungen stellen einen Beitrag zum besseren Systemverständnis dar und eröffnen Optimierungsmöglichkeiten für die Wassergewinnung im Hardwald. Eine Schlüsselfunktion kommt dabei dem Monitoring der Grundwasserströmungsverhältnisse zur schnellen Identifizierung von Änderungen der Randbedingungen im Untersuchungsgebiet sowie dem Beschaffenheits-Monitoring des Infiltrats zu, um im Fall einer Gefährdung durch verunreinigtes Rheinwasser rechtzeitig Maßnahmen (z.B. Infiltrationsunterbrechung) einzuleiten. Auch eine gleichmäßig verteilte Infiltration würde die beschriebenen Gefährdungen vermindern. Selbst wenn das beschriebene Untersuchungsgebiet aufgrund der komplexen Geologie, Wasser- und anthropogenen Nutzungen sehr spezifisch ist, so kann doch aufgezeigt werden, wie die Kombination verschiedener Markierstoffe dazu beitragen kann, das Systemverständnis zu erhöhen. Es zeigt sich generell, dass verschiedene Markierstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften genutzt werden sollten um bestmöglich qualitativ und quantitativ Fließ- und Transportprozesse im Untergrund beschreiben zu können.

Danksagung

Diese Studie wurde im Rahmen des Projekts «Regionale Wasserversorgung Basel-Landschaft 21» durchgeführt. Wir bedanken uns beim Amt für Umweltschutz und Energie Basel-Landschaft und der Hardwasser AG für die Bereitstellung von Daten und Infrastruktur und für die angenehme Zusammenarbeit. Wir danken Judith Rothardt, Heinz Singer, Paul Borer, Sebastian Stoll, Reto Britt (Eawag) und Marcel Beck (Amt für Lebensmittelsicherheit und Veterinärwesen) für Unterstützung während der Feldarbeit, chemische Analysen und Diskussion der Ergebnisse.

Literatur

- Asano, T., Cotruvo J. A.: Groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater: health and regulatory considerations. *Water Res* **38**(8), 1941-1951 (2004)
- Auckenthaler, A., Baenninger, D., Affolter, A., Zechner, E., Huggenberger, P.: Drinking water production close to contaminant sites: a case study from the region of Basel, Switzerland. *Proc 7th Groundwater Quality Zurich, Switzerland, 13-18 June 2010 IAHS Publ. 342* 167-170 (2010)
- Auckenthaler, A., von Gunten, U.: Gesamtsynthese – Regionale Wasserversorgung Basel-Landschaft 21, Liestal, Dübendorf (2016)
- AUG (Angewandte und Umweltgeologie der Universität Basel): Grundwassermodell Unteres Birstal - Rhein - Muttentz: Evaluation der Zuströmbereiche der Trinkwasserfassungen Muttentz und Hardwasser AG. Report BGA BL-155, AUG, Basel, Switzerland (2010)
- Baillieux, A., Moeck, C., Perrochet, P., Hunkeler, D.: Assessing groundwater quality trends in pumping wells using spatially varying transfer functions. *Hydrogeol J* **23**(7), 1449-1463 doi:10.1007/s10040-015-1279-5 (2015)
- Clark, J. F., Hudson, G. B., Davisson, M. L., Woodside, G., Herndon, R.: Geochemical Imaging of Flow Near an Artificial Recharge Facility, Orange County, California. *Ground Water* **42**(2), 167-174 doi:10.1111/j.1745-6584.2004.tb02665.x. (2004)
- Demlie, M., Wohnlich, S., Ayenew, T.: Major ion hydrochemistry and environmental isotope signatures as a tool in assessing groundwater occurrence and its dynamics in a fractured volcanic aquifer system located within a heavily urbanized catchment, central Ethiopia. *J Hydrol* **353**(1-2), 175-188 doi:10.1016/j.jhydrol.2008.02.009 (2008)

- Diamond, M. L., Hodge, E.: Urban Contaminant Dynamics: From Source to Effect. *Environ Sci Technol* **41**(11), 3796-3800 doi:10.1021/es072542n (2007)
- Dillon, P.: Future management of aquifer recharge. *Hydrogeol J* **13**(1), 313-316 doi:10.1007/s10040-004-0413-6 (2005)
- Epting, J., Huggenberger, P., Radny, D., Hammes, F., Hollender, J., Page, R. M., Weber, S., Bänninger, D., Auckenthaler, A.: Spatiotemporal scales of river-groundwater interaction – The role of local interaction processes and regional groundwater regimes. *Science of the Total Environment* **618**, 1224-1243 doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.219 (2018)
- Fletcher, T. D., Andrieu, H., Hamel, P.: Understanding, management and modelling of urban hydrology and its consequences for receiving waters: A state of the art. *Adv Water Resour* **51**, 261-279 doi:10.1016/j.advwatres.2012.09.001 (2013)
- Gabriel, T., Meier, T.: Infobroschüre Herausforderung der Trinkwassergewinnung aus Flussinfiltraten Hardwasser AG, Muttenz (2014)
- Gasser, G., Pankratov, I., Elhanany, S., Glazman, H., Lev, O.: Calculation of wastewater effluent leakage to pristine water sources by the weighted average of multiple tracer approach. *Water Resour Res* **50**(5), 4269-4282 doi:10.1002/2013wr014377 (2014)
- Gechter, D.: Genesis and shapes of salt and gypsum solution cavities created by density-driven groundwater flow. *Diss Phil-Nat Univ Basel*:134 (2008)
- Greskowiak, J., Prommer, H., Massmann, G., Johnston, C. D., Nützmann, G., Pekdeger, A.: The impact of variably saturated conditions on hydrogeochemical changes during artificial recharge of groundwater. *Appl Geochem* **20**(7), 1409-1426 doi:10.1016/j.apgeochem.2005.03.002 (2005)
- Grischek, T., Nestler, W., Piechniczek, D., Fischer, T.: Urban Groundwater In Dresden, Germany. *Hydrogeol J* **4**(1), 48-63 doi:10.1007/s100400050088 (1996)
- Grünheid, S., Amy, G., Jekel, M.: Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Res* **39**(14), 3219-3228 (2005)
- Gürler, B., Hauber, L., Schwander M.: Die Geologie der Umgebung von Basel mit Hinweisen über die Nutzungsmöglichkeiten der Erdwärme. *Beiträge zur Geologischen Karte der Schweiz* (1987)
- Hendricks Franssen, H. J., Kaiser, H. P., Kuhlmann, U., Bauser, G., Stauffer, F., Müller, R., Kinzelbach, W. : Operational real-time modeling with ensemble Kalman filter of variably saturated subsurface flow including stream-aquifer interaction and parameter updating. *Water Resour Res* **47**(2), doi:10.1029/2010WR009480 (2011)
- Henzler, A. F., Greskowiak, J., Massmann, G.: Modeling the fate of organic micropollutants during river bank filtration (Berlin, Germany). *J Contam Hydrol* **156**, 78-92 doi:10.1016/j.jconhyd.2013.10.005 (2014)
- Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., Ort, C., Singer, H., von Gunten, U., Siegrist, H.: Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environ Sci Technol* **43**(20), 7862-7869 doi:10.1021/es9014629 (2009)
- Howard, K. W., Israfilov, R. G.: Current problems of hydrogeology in urban areas, urban agglomerates and industrial centres. Vol 8. Springer Science & Business Media (2012)
- Huntscha, S., Singer, H. P., McArdell, C. S., Frank, C. E., Hollender, J.: Multiresidue analysis of 88 polar organic micropollutants in ground, surface and wastewater using online mixed-bed multilayer solid-phase extraction coupled to high performance liquid chromatography–tandem mass

spectrometry. J Chromatogr A **1268**, 74-83 doi:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.10.032> (2012)

Martín del Campo, M. A., Esteller, M. V., Expósito, J. L., Hirata, R.: Impacts of urbanization on groundwater hydrodynamics and hydrochemistry of the Toluca Valley aquifer (Mexico). Environ Monit Assess **186**(5), 2979-2999 doi:10.1007/s10661-013-3595-3 (2014)

Massmann, G., Sultenfuss, J., Dunnbier, U., Knappe, A., Taute, T., Pekdeger, A.: Investigation of groundwater a residence times during bank filtration in Berlin: multi-tracer approach. Hydrol Process **22**(6), 788-801 doi:10.1002/hyp.6649 (2008)

Minnig, M., Moeck, C., Radny, D., Schirmer, M.: Impact of urbanization on groundwater recharge rates in Dübendorf, Switzerland. J Hydrol doi:<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.09.058> (2017)

Moeck, C., Affolter, A., Radny, D., Dressmann, H., Auckenthaler, A., Huggenberger, P., Schirmer, M.: Improved water resource management for a highly complex environment using three-dimensional groundwater modelling. Hydrogeol J doi:10.1007/s10040-017-1640-y (2017a)

Moeck, C., Radny, D., Auckenthaler, A., Berg, M., Hollender, J., Schirmer, M.: Estimating the spatial distribution of artificial groundwater recharge using multiple tracers. Isot Environ Health S **53**(5), 484-499 doi:10.1080/10256016.2017.1334651 (2017b)

Moeck, C., Radny, D., Borer, P., Rothardt, J., Auckenthaler, A., Berg, M., Schirmer, M.: Multicomponent statistical analysis to identify flow and transport processes in a highly-complex environment. J Hydrol **542**, 437-449 doi:10.1016/j.jhydrol.2016.09.023 (2016)

Moeck, C., Radny, R., Popp, A., Brennwald, M., Stoll, S., Auckenthaler, A., Berg, M., Schirmer, M.: Characterization of a managed aquifer recharge system using multiple tracers. Science of The Total Environment **609**, 701-714 doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.211> (2017c)

Moeck, C., Radny, D., Stoll, S., Rothardt, J., Affolter, A., Hugenberger, P., Auckenthaler, A., Hollender, J., Berg, M., Schirmer, M.: Multivariate Statistik zur Optimierung des Wasserressourcenmanagements im Hardwald. Aqua & Gas **(2)**,14-20 (2017d)

Musolff, A., Leschik, S., Möder, M., Strauch, G., Reinstorf, F., Schirmer, M.: Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters. Environ Pollut **157**(11), 3069-3077 doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.037> (2009)

Pearson, J., Balderer, F. J., Loosli, W., Lehmann, H. H., Matter, B. E., Peters, A., Schmassmann, T., Gautschi, H.: Applied isotope hydrogeology - A case study in northern Switzerland. Studies in Environmental Sciences 43, Elsevier, Amsterdam (1991)

Penckwitt, J., Van Geldern, R., Hagspiel, B., Packebusch, B., Mahr, A., Burkhardt, K., Barth, J. A. C.: Quantification of groundwater infiltration into urban sewer systems using stable isotopes. Grundwasser **21**(3), 217-225 doi:10.1007/s00767-015-0310-z (2016)

Ruff, M., Mueller, M.S., Loos, M., Singer, H.P.: Quantitative target and systematic non-target analysis of polar organic micro-pollutants along the river Rhine using high-resolution mass-spectrometry – Identification of unknown sources and compounds. Water Res **87**, 145-154 doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.017> (2015)

Ruff, M., Singer, Ruppe, H. S., Mazacek, J., Dolf, R., Leu C.: 20 Jahre Rheinüberwachung. Erfolge und analytische Neuausrichtung in Weil am Rhein. Aqua & Gas **5**,16-25 (2013)

Schirmer, M., Leschik, S., Musolff, A.: Current research in urban hydrogeology - A review. Adv Water Resour **51**, 280-291 doi:10.1016/j.advwatres.2012.06.015 (2013)

546 Spottke, I., E. Zechner, E., Huggenberger, P.: The southeastern border of the Upper Rhine Graben: a 3D
 547 geological model and its importance for tectonics and groundwater flow. *Int J Earth Sci* **94**(4),
 548 580-593 doi:10.1007/s00531-005-0501-4. (2005)
 549 van Geldern, R., Kolb, A., Baier, A., Barth, J. A. C.: Stabile Isotope als Tracer zur Bestimmung der
 550 Abstandsgeschwindigkeit in Trinkwassergewinnungsbrunnen aus Uferfiltrat. *Grundwasser* **20**(3),
 551 169-179 doi:10.1007/s00767-015-0296-6 (2015)
 552 Vázquez-Suñé, E., Sánchez-Vila, X., Carrera, J.: Introductory review of specific factors influencing urban
 553 groundwater, an emerging branch of hydrogeology, with reference to Barcelona, Spain.
 554 *Hydrogeol J* **13**(3), 522-533. (2005)