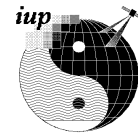


✉ Universität Bremen | Fachbereich 1 | Postfach 33 04 40 | 28334 Bremen

**Sächsisches Landesamt für Umwelt,
Landwirtschaft und Geologie
Dr. Anna Katharina Böhm
Oberflächen- und Grundwasser
Zur Wetterwarte 11
01109 Dresden**



Institut für Umweltphysik
Abt. Ozeanographie

Fachbereich 01
Physik/Elektrotechnik

Dr.
Jürgen Sültenfuß

04.11.2014
Otto Hahn Allee
28359 Bremen

Telefon (0421) 218 - 4317
Fax (0421) 218 - 7018
eMail suelten@uni-bremen.de
www www.noblegas.uni-bremen.de

**Beurteilung der Heliumisotopenanalyse
von Grundwasserproben aus dem Zittauer Gebirge und der
Sächsischen Schweiz 2014**

Sehr geehrte Damen und Herren,

gemäß des Vertrages vom Dezember 2013 haben wir an Wasserproben Heliumisotopenanalysen durchgeführt. Diese hatten die Aufgabe in Kombination mit zuvor durchgeführten Tritiumanalysen eine Altersbestimmung zu ermöglichen. Das Messverfahren und die Methodik der Auswertung werden hier kurz skizziert und sind im Detail bei Sültenfuß & Massmann 2004 und Sültenfuß et al. 2009 beschrieben.

Bankverbindungen:
Bremer Landesbank
BLZ 290 500 00
Konto 1070 500 007

Zusammenfassung:

Die ^3He -Tritium-Methode eignet sich ausgezeichnet für die Datierung von Grundwasser. Sie basiert auf der Messung von radioaktivem Tritium (^3H) und seinem Zerfallsprodukt Helium (^3He). Die Vor- und Nachteile der Methode werden diskutiert. Eine methodische Herausforderung liegt auf der Abtrennung des tritiogenen ^3He von anderen Heliumquellen.

Die Messfehler haben jedoch keinen signifikanten Einfluss auf die Interpretation der Daten im Hinblick auf die Altersbestimmung der Probenwässer. Duplikate unterscheiden sich in den Gasgehalten nicht. Die Fehler für die ermittelten Tritium-Helium-Alter resultieren auch aus der Trennung verschiedener Quellen für ^3He . Die hier durchgeführte Aufspaltung von ^3He ergibt für die Alter einen Messfehler von 1,0 Jahren, für die Proben mit jungen Wässern mit einem Altern unter 5 Jahren beträgt der Fehler 0,5 Jahre. Die Unsicherheiten der Tritiumwerte führen zu einer weiteren Unsicherheit der Alter in Höhe von 10%.

Die Einflüsse von langen Filterstrecken der Entnahmestelle und die Anteile der Zuflüsse aus verschiedenen Tiefenhorizonten des Grundwasserleiters auf das ^3He -T-Alter können nicht quantifiziert werden. Die ^3He -T-Alter für solche Brunnensysteme entsprechen dann nicht unbedingt den mittleren Verweilzeiten des Grundwassers.

Eine erhöhte Konzentration von radiogenem ^4He als Indikator für alte Wässer ist nur bei Probe 12 (MKZG: 51546004) gefunden worden. Die Abweichung der Neon-Konzentration vom Lösungsgleichgewicht gibt an wie groß zusätzliche atmosphärische Gaseinschlüsse der Proben sind.

Für 6 Proben liegen die Konzentrationen von initialem Tritium (Summe von Tritium und tritiogenem ^3He) unterhalb der Werte der Tritiumkonzentration im Niederschlag zum Infiltrationszeitraum. Daraus lässt sich ableiten, dass diese 6 Proben Wasser aus dem Zeitraum von vor 1955 enthalten.

Zeitlicher Ablauf Kooperation mit Universität Bremen:

Beginn Teilprojekt mit Universität Bremen:	9.12.2013
Versand Probenbehälter:	23.1.2014
Probennahme:	17.3. – 20.3. & 25.3.2014
Rückkehr der Probenbehälter:	4.4.2014
Gasseparation:	16.4. – 6.5.2014
Analyse:	2.7.- 23.7.2014
Kalibration:	23.7. – 28.7.2014
GRACE Tagung in Zittau:	2.10.2014

Daten Sächsische Schweiz

Probenbezeichnung	MP1/ Brunnen	Proben Nr	Tritium 8- 2013	error-T	He3/He4	Delta-Ne	rad. He4 in Nml/kg	trit.3He in TU	Alter in Jahre	Tempera- tur in °C	GW spiegel (muGK)	FOK GOK	FUK GOK	O2 mg/L
50516003	MP1	1	6,75	0,66	2,50E-06	12,0	0,0E+00	12,3	26,6	10,1	46	74	80	8,92
50516006	Br	2	5,19	0,61	1,80E-06	71,9	6,4E-06	19,8	28,0	8,3		70	140	5,88
50516024	MP1	3	7,27	0,61	2,05E-06	16,6	0,0E+00	14,5	19,7	8,9	11	23	28	10,26
P10	MP1	4	6,61	0,61	1,58E-06	13,1	0,0E+00	4,5	9,3	8,6	17	?	22	7,88
K8A2	Br	5	2,14	0,43	1,49E-06	23,5	1,4E-07	3,3	16,4	9,9	23	44	86	9,27
V5A	Br	6	2,73	0,47	1,46E-06	13,5	0,0E+00	2,3	11,0	9,4	16	44	114	7,94
RY-1	Br	7	5,47	0,55	2,55E-06	21,7	0,0E+00	27,0	31,7	8,5	?	117	147	9,31
K-2-T	Br	8	2,00	0,42						7,2	?	?	165	8,59
J1	Br	9	3,20	0,46	2,05E-06	29,6	0,0E+00	16,9	32,6	8,8		?	80	8,56

Daten Zittauer Gebirge

Probenbezeichnung	MP1/ Brunnen	Proben Nr	Tritium 8- 2013	Fehler in TU	He3/He4	Delta- Ne in %	rad. He4 in Nml/kg	trit.3He in TU	Alter in Jahre	Tempera- tur in °C	GW spiegel (muGK)	FOK mGOK	FUK mGOK	O2 mg/L
51546006	MP1	10	7,90	0,75	1,42E-06	217,4	1,6E-05	12,2	16,6	8,3	24	30	60	10,5
5154W0003	Br	11	5,37	0,60	2,34E-06	44,4	1,0E-20	27,0	31,9	6,8	?	?	?	10,24
51546004	Br	12	2,38	0,48	1,57E-06	31,0	5,9E-06	9,0	27,8	9,2	?	101	225	9,19
Br 1 - WF Bürgerallee	Br	13	7,35	0,63	1,46E-06	35,0	0,0E+00	2,4	5,0	6,6	?	?	?	7,95
Br 2 - WF Teufelsmühle	Br	14	2,33	0,43	1,57E-06	39,9	1,0E-07	5,6	21,8	8,4	?	?	?	10,66
PL-1	MP1	15	7,31	0,70	1,39E-06	35,0	0,0E+00	0,6	1,4	7,8	17	15	58	10,1
PL-2	MP1	16	7,03	0,67	1,37E-06	25,2	0,0E+00	0,2	0,6	8,5	13	15	50	9,08
RH-3	MP1	17	5,22	0,62	2,10E-06	21,1	0,0E+00	17,0	25,8	8,31	1	48	326	3,71
RH-5	MP1	18	10,90	0,83	1,80E-06	187,9	2,1E-05	40,9	27,7	8,7	3,5	50	202	6,82
RP-3/1	MP1	19	6,41	0,61	1,44E-06	17,2	0,0E+00	1,7	4,2	10,5	42	?	50	7,95
CK-1	Br	20	2,22	0,41	1,72E-06	17,7	0,0E+00	8,0	27,1	8,8	?	?	68	7,27
MA-1	Br	21	5,33	0,59	2,06E-06	68,7	1,5E-06	24,9	30,8	8,5	?	45	97	9,21
PE-1	Br	22	5,66	0,63						8,5		40	78	8,06
Tb-J2	Br	23	4,52	0,60	1,86E-06	64,3	0,0E+00	15,9	26,8	9	?	47	350	8,24

Einleitung

Für die Untersuchungen der Dynamik von Grundwassersystemen ist das Wissen über deren zeitliche Entwicklung von großer Bedeutung. Das Messen des Parameters Zeit mit einer internen Uhr ist für Studien des Grundwasseralters, der Neubildungsrate, des Infiltrationszeitpunktes, der Fließgeschwindigkeiten, der Dispersion oder auch der chemisch-biochemischen Umsatzraten erforderlich.

In der Hydrogeologie haben sich Studien mit Umwelttracern – besonders durch die Weiterentwicklung der Analysetechniken - als sehr wirkungsvoll erwiesen. Die Umwelttracer sollten im Idealfall definierte, zeitlich variierende Randbedingungen aufweisen und einer bekannten und überschaubaren Chemie unterliegen (bzw. nicht reaktiv sein). Diese Tracer können natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sein. Viele Tracer (z.B. ^{14}C , ^{36}Cl) enthalten Anteile beider Quellen. Klassische Tracer natürlichen Ursprungs sind u.a. ^2H und ^{18}O , die als Teil des Wassermoleküls einem konservativen Transport unterliegen. Die anthropogenen und relativ stabilen FCKWs und SF_6 haben viele Einsatzfelder erschließen können. Anthropogene Radioisotope, die aus Kernwaffentests und kerntechnischen Anlagen stammen wie ^{85}Kr und ^3H sind in den letzten Dekaden in vielen Studien untersucht worden. Natürliche Radioisotope wie ^{39}Ar , ^{222}Rn haben dagegen eine geringere Bedeutung. ^{14}C ist in vielen Studien betrachtet worden, jedoch ist die Berücksichtigung des Isotopenaustauschs in der Geochemie des Kohlenstoffs unverzichtbar. Einen guten Überblick über diese Tracer und ihre Anwendungen findet man in COOK & HERCZEG (2000).

Stark verbreitet ist die Untersuchung der Tritiumverteilung für hydrogeologische Forschungen. Die Gründe dafür sind sicher auch die günstigen Analysekosten und die Erfahrungen aus vier Jahrzehnten im Umgang mit diesem Tracer.

Tritium (radioaktiver Wasserstoff: T oder ^3H) wurde in den späten 50er und frühen 60er Jahren durch oberirdische Wasserstoffbombentests in großen Mengen in die Atmosphäre emittiert. Der größte Teil wurde in der Stratosphäre der Nordhemisphäre deponiert und gelangt in mittleren Breiten im Spätwinter in Form von $^3\text{H}^1\text{HO}$ in den hydrologischen Kreislauf der Troposphäre. Mit dem Niederschlag wird Tritium aus der Troposphäre ausgewaschen und im Ozean, in Flüssen und Seen, in der Biosphäre und im Grundwasser deponiert. Die breitenabhängige Tritium-Niederschlagskonzentration wird durch regional stark variierende Niederschlags- und Wiederverdampfungsraten beeinflusst. Da der Ozean für Tritium eine fast 100-prozentige Senke darstellt, sind Tritiumkonzentrationen des hier verdampften Wassers stark reduziert. Dieser Einfluss auf die Niederschlagskonzentrationen reicht je nach Klimatologie weit in kontinentale Regionen hinein (sog. Kontinentaleffekt).

Die Tritiumkonzentrationen lagen 1962 bis zu 3 Größenordnungen über der natürlichen Tritiumkonzentration. Die relative Abnahme weist für fast alle Stationen der Nordhemisphäre die gleiche Struktur auf. In ozeannahen Regionen sind die Konzentrationen heute fast auf die Werte vor den Bombentests abgeklungen.

Tritium zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12,32 Jahren zu ^3He , dem leichten und seltenen Heliumisotop. Das atmosphärische $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis beträgt $1,38 \cdot 10^{-6}$, die atmosphärische

Heliumkonzentration 5,24 ppm. Die Tritiumkonzentration im Wasser wird als das Verhältnis von Tritiumkernen zu ^1H -Wasserstoffkernen in Tritium Units [TU] angegeben: $1 \text{ TU} = 1/10^{18} \text{ } ^3\text{H}/^1\text{H}$ (oder auch als Aktivität pro Masse: $1 \text{ TU} = 8,38 \text{ Bq/kg}$). Der vollständige Zerfall von 1 TU Tritium erhöht die ^3He -Konzentration je kg Wasser um $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ Nml}$. Dies sind 3,9 % des ^3He -Löslichkeit-Gleichgewichtswertes für Süßwasser bei 10°C .

Die Methode

Abb. 1 zeigt die zerfallskorrigierte Tritiumkonzentration im Niederschlag aller Stationen in Deutschland, d.h. die Tritiumkonzentration, die man für damals genommene Proben erhielte, würde man sie am 1.1.2014 messen. Man erkennt die saisonale Variation. Für den Zeitraum 1953 – 1962 gibt es nur wenige Stationen, für die kontinuierliche Datensätze vorliegen. Die Tritium-Niederschlagskonzentrationen von vor 1953 werden in kontinentalen Regionen auf 2 – 5 TU geschätzt - entsprechend zerfallskorrigiert wären sie heute kleiner als 0,3 TU.

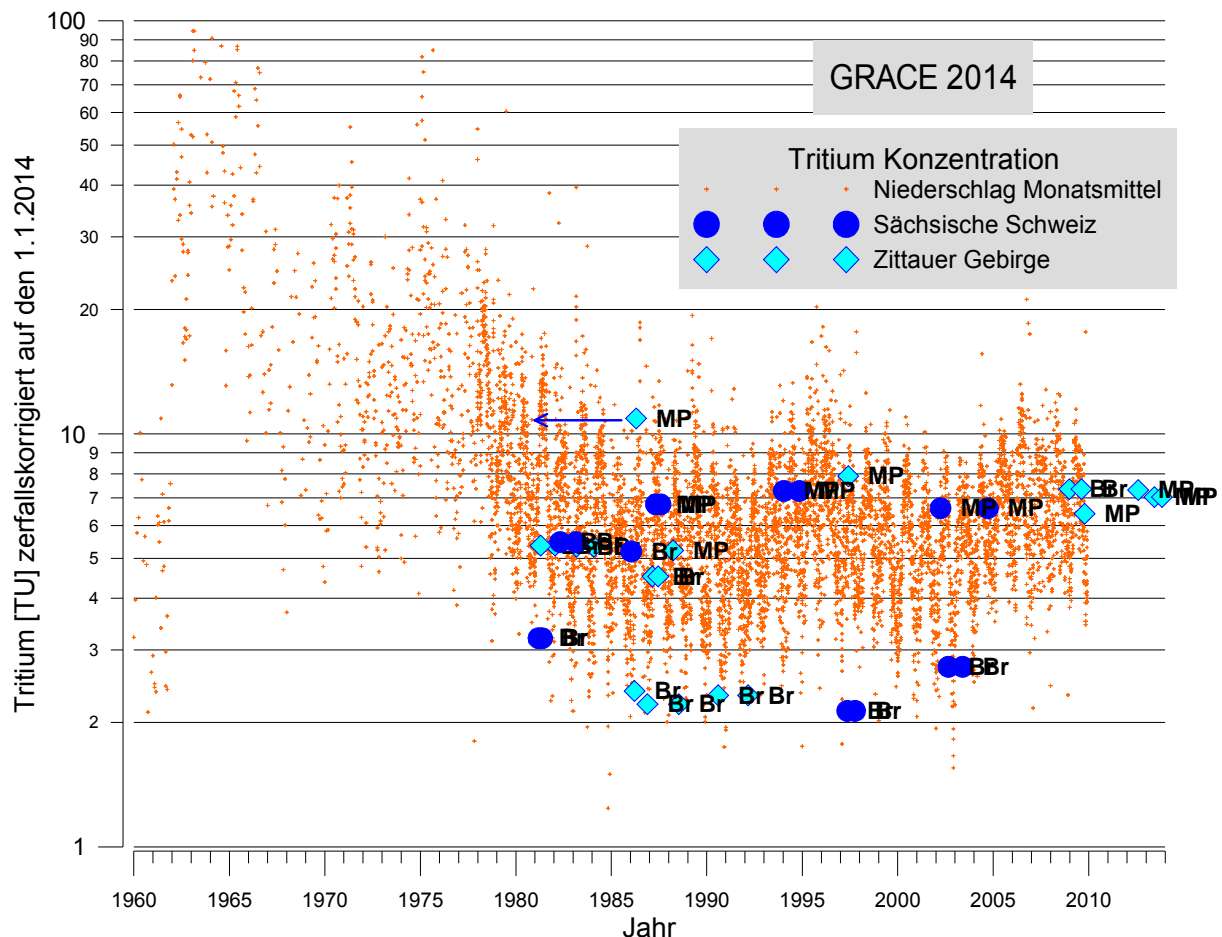


Abb. 1: Errechneter Infiltrationszeitraum der Grundwasserproben aus GRACE gegen die Tritiumkonzentration der Proben. Zum Vergleich: Tritiumkonzentrationen im Niederschlag (orange) aller Stationen in Deutschland, zerfallskorrigiert auf den 1.1.2014 (Daten: GNIP IAEA)

Für die Altersbestimmung mit Tritium ordnet man der gemessenen Tritiumkonzentration einer Grundwasserprobe durch den Vergleich mit den Konzentrationen im Niederschlag einen Infiltrationszeitraum zu. Die Daten der Niederschlagskonzentrationen sollten deshalb den Tritiumeintrag im Infiltrationsgebiet möglichst gut repräsentieren. In guter Näherung kann man

annehmen, dass die Tritiumkonzentration im neugebildeten Grundwasser der im Niederschlag entspricht. Anhand der Tritiumkonzentrationen kann man Grundwässer, die seit 1982 gebildet wurden, nicht voneinander unterscheiden. Gleiches gilt für Grundwässer, die im Zeitraum 1967 – 1979 infiltrierten. Gemittelte Tritium-Niederschlagskonzentrationen aus den Sommer- und Wintermonaten unterscheiden sich etwa um den Faktor zwei. Nimmt man an, dass auch die Grundwasserneubildungsrate saisonal variiert, so wird die Verlässlichkeit der Datierung weiter verringert. Wird in dem Grundwasserleiter junges, tritiumhaltiges Wasser mit altem, tritiumfreiem Wasser vermischt, so verlieren die Probandaten weiter an Aussagekraft.

Den oben aufgeführten Schwierigkeiten der Altersbestimmung kann man entgehen, wenn man zusätzlich zum Tritium noch das Tritium-Zerfallsprodukt ${}^3\text{He}$ misst (im Folgenden als tritiogenes ${}^3\text{He}$, ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$ bezeichnet). Tritium folgt in Form von HTO-Molekülen dem Fluss des Wassers. Helium bleibt im Wasser gelöst und ist chemisch inert.

$$(1) \tau = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left(1 + \frac{{}^3\text{He}_{\text{trit}}}{{}^3\text{H}} \right) \quad \text{Zerfallskonstante } \lambda = 0.05626 \text{ s}^{-1}$$

Aus der Relation der Tritiumkonzentration und der Konzentration des tritiogenen ${}^3\text{He}$ gewinnt man mit Gl. 1 einen Zeitparameter, der vom Eintrag unabhängig ist, d.h. völlig unabhängig von saisonalen oder regionalen Variationen oder lokalen Tritiumkontaminationen. Dieser Zeitparameter τ wird im Folgenden Helium-Tritium-Alter genannt.

Das ${}^3\text{H}$ - ${}^3\text{He}$ -Nuklidpaar stellt eine sog. radioaktive Uhr dar, die in dem Moment zu ticken beginnt, in dem das Wasser den Kontakt mit der Atmosphäre verliert und ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$ im Grundwasserleiter akkumuliert. Zusätzlich erhält man durch Bildung der Summe von ${}^3\text{H}$ und ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$ eine Abschätzung der Verdünnung mit ${}^3\text{H}$ -freiem Wasser, also Wasser, welches vor 1955 infiltriert wurde. Dazu vergleicht man die Summe (${}^3\text{He}_{\text{trit}} + {}^3\text{H}$) mit der für das Gebiet adäquaten Tritium-Niederschlagskonzentration zum ermittelten Infiltrationszeitraum.

Folgende Bedingungen müssen erfüllt sein, damit das Helium-Tritium-Alter als Zeitdifferenz zwischen der Probennahme und dem letzten Kontakt des Wassers mit der Atmosphäre betrachtet werden kann:

1. Alle weiteren Heliumquellen müssen gut quantifiziert werden können.
2. Das ${}^3\text{He}$ im Grundwasserleiter darf sich nach dem ${}^3\text{H}$ -Eintrag nicht weiter mit der Atmosphäre austauschen.
3. Der dispersive Transport im Grundwasserleiter muss verglichen mit dem advektiven Transport vernachlässigbar klein sein.

Zu Bedingung 1: Neben tritiogenem He gibt es vier weitere Quellen für ${}^3\text{He}$:

Helium, welches über den Austausch des Wassers mit der Atmosphäre eingetragen wird. Diese Quelle lässt sich in zwei Anteile zerlegen:

- i) einen Anteil entsprechend des Lösungsgleichgewichts: He_{equi} und
- ii) einem Überschussanteil Anteil: $\text{He}_{\text{excess}}$.

Zwei weitere Quellen für ${}^3\text{He}$ im Grundwasserleiter sind nicht atmosphärischer Art:

- iii) Helium, welches aus dem Zerfall von Uran und Thorium stammt: radiogenes Helium (He_{rad}),

iv) Helium, welches aus dem Erdmantel aufsteigt: primordiales Helium (He_{prim}). Helium aus den letzten beiden Quellen unterscheidet sich in den ${}^3He/{}^4He$ -Isotopenverhältnissen deutlich von dem atmosphärischen Helium.

Um das ${}^3He_{trit}$ zu bestimmen, ergibt sich aus Bedingung 1, dass die Gesamtmenge des gemessenen 3He (${}^3He_{sample}$) in fünf zu separierende Komponenten getrennt werden muss:

$$(2) \quad {}^3He_{sample} = {}^3He_{trit} + {}^3He_{equi} + {}^3He_{excess} + {}^3He_{rad} + {}^3He_{prim}$$

Dazu bedarf es neben der Messung des 3He weiterer vier zu erfassender Größen. In der Regel werden nur zwei dieser benötigten Größen messtechnisch erfasst. Über die verbleibenden zwei werden begründete Annahmen gemacht.

Die Gleichgewichtsanteile der im Wasser gelösten Heliumisotope (He_{equi}) sind durch die Temperatur (θ), den Salzgehalt (S) und den atmosphärischen Druck (p) zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung bestimmt. He_{equi} wird als Funktion von θ , S und p berechnet: $He_{equi} = f(\theta, S, p)$.

Die Wassertemperatur und der Salzgehalt können bei der Probennahme erfasst werden. Die Differenz des Atmosphärendrucks aufgrund der Höhendifferenz zwischen Infiltrationsgebiet und der Probennahmestelle berücksichtigt werden.

Bei einem Anstieg des Grundwasserstandes bei der Grundwasserneubildung kann Luft aus dem Porenraum der zuvor ungesättigten Zone in Lösung gehen. Der entsprechende Überschussanteil für Helium, He_{excess} , bleibt wegen des erhöhten hydrostatischen Drucks im Wasser gelöst. In erster Näherung geht man davon aus, dass die Luftblasen vollständig gelöst werden und somit die Gase entsprechend ihres atmosphärischen Verhältnisses eingetragen werden.

In dem hier beschriebenen Verfahren werden zusätzlich Neonisotope analysiert. Die einzige Quelle des im Wasser gelösten Neons ist die Atmosphäre: $Ne_{sample} = Ne_{equi} + Ne_{excess}$. Somit lässt sich der Luftüberschuss quantifizieren. Angenommen wird im Folgenden, dass die Edelgaskonzentrationsverhältnisse im Überschussanteil dem atmosphärischen Wert entsprechen.

$$(3) \quad He_{excess} = Ne_{excess} \cdot \left. \frac{He}{Ne} \right|_{atmos}$$

Die Separation der Komponenten des nicht-atmosphärischen Heliums (He_{rad} und He_{prim}) ist problematisch, wenn beide Quellen vorhanden sind. Primordiales Helium findet man im Grundwasser nur in geologisch aktiven Zonen. Wenn für eine Grundwasserprobe gezeigt werden kann, dass kein anthropogenes Tritium in dem Wasserkörper vorhanden ist, so lässt sich eine obere Grenze für das natürliche ${}^3He_{trit}$ abschätzen.

Den Anteil der ${}^3He_{rad}$ -Komponenten erhält man durch Bestimmung des ${}^4He_{rad}$. Die ${}^4He_{rad}$ -Konzentration wird aus der Differenz der gemessenen Konzentration (${}^4He_{sample}$) und der Summe von ${}^4He_{equi}$ und ${}^4He_{excess}$ ermittelt:

$$(4) \quad {}^4He_{rad} = {}^4He_{sample} - {}^4He_{equi} - {}^4He_{excess}$$

Den Anteil des $^4\text{He}_{\text{rad}}$ aus den Uran- und Thorium-Konzentrationen der Gesteinsarten und der Genese des Grundwasserleiters zu bestimmen, ist bisher nicht verlässlich gelungen. Dennoch kann $^4\text{He}_{\text{rad}}$ als qualitative Größe für Aussagen über das Alter von Grundwässern genutzt werden, da mit der Zeit der $^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Anteil in einem homogenen Grundwasserleiter zunimmt. Zur Methodik findet man genauere Ausführungen in Sültenfuß und Massmann 2004 und Sültenfuß et al. 2011.

Apparatives

Zur Edelgasanalyse wird eine Grundwasserprobe in ein Kupferrohr (Volumen ca. 40 ml) gefüllt. Durch einen transparenten Schlauch wird Wasser von einer Tauchpumpe durch das Rohr gepumpt. So kann kontrolliert werden, ob die Befüllung des Rohres blasenfrei stattfindet. Mit einer Klemme auf der Auslassseite des Rohres kann man den Fluss verringern und damit den Druck im Pumpsystem erhöhen, um die Gefahr des Entgasens des Wassers zu verringern. Das Kupferrohr wird beidseitig zugeklemmt und kann so mehrere Jahre gelagert werden. Im Labor wird dem Wasser das Gas vollständig entzogen, das dann in Glasampullen überführt wird. Die Glasampullen werden für die spätere Messung zugeschmolzen. Zur Messung der Edelgase Helium und Neon wird eine Ampulle in einem Hochvakuumsystem geöffnet. Alle Gase werden dann mit Hilfe von Wasserdampf auf Tieftemperaturfallen transferiert. Bei 25 K wird He und Ne von anderen Gasen getrennt. Ein Teil des He-Ne-Gasgemisches wird in einem Quadrupolmassenspektrometer (Pfeiffer QMG 112) auf ^4He , ^{20}Ne und ^{22}Ne analysiert. Mit einer weiteren Tieftemperaturfalle (14 K) wird das verbleibende He und Ne auf Aktivkohle gebunden. Nach dem Aufheizen auf 45 K desorbiert nur He, welches anschließend in einem Sektorfeldmassenspektrometer (MAP215-50) auf ^3He und ^4He analysiert wird. Das System wird mit atmosphärischer Luft kalibriert. Die Messgenauigkeit beträgt für $^3\text{He}/^4\text{He}$ - und $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnisse 0,4 % und für Isotopen-Konzentrationen 0,7 % (2 σ -Vertrauensbereich). Details über die Probennahme und Messungen sind in Sültenfuß et al. (2009) aufgeführt.

Die messtechnisch mögliche Auflösung für das Helium-Tritium-Alter bei gegebener Tritiumkonzentrationen von ca. 6 TU ohne Unsicherheit für Mitteleuropa würde ca. 3 Monate betragen.

Die Tritiumanalysen wurden durch das Labor für Radioökologie des VUV TGM, v.v.i. durchgeführt und sind ebenfalls in der Tabelle 1 aufgeführt.

Auswertungsverfahren

Die Auswertung von gemessenen Edelgasisotopenkonzentrationen wird an Daten aus dem Untersuchungsgebiet dargestellt.

Die Auflösung des Grundwasseralters wird durch die oben genannten Unsicherheiten für die Trennung der verschiedenen Komponenten des ^3He deutlich herabgesetzt.

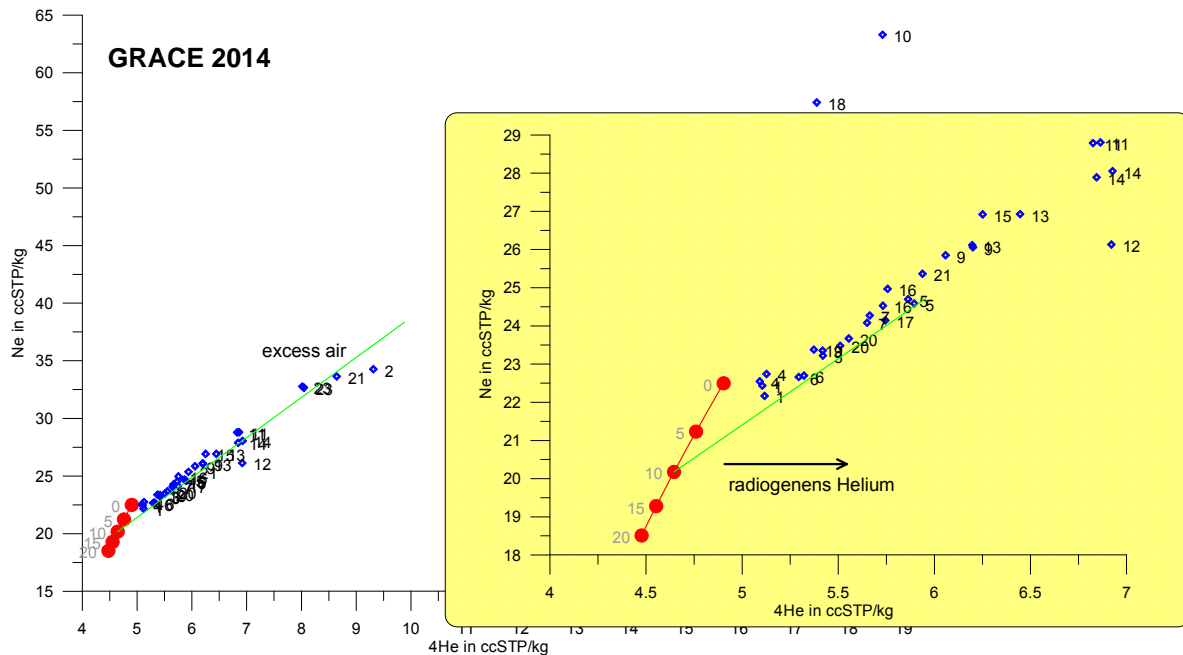


Abb. 2: He- und Ne-Konzentration der Grundwasserproben GRACE, Nr. sind Probennummern aus Tab.1. Duplikate sind hier auch aufgeführt.

Abb. 2 zeigt die ^4He - und Ne-Konzentrationen aus dem Untersuchungsgebiet. Die durchgezogene rote Linie gibt die Konzentrationen der Gase im Wasser im Lösungsgleichgewicht für verschiedene Temperaturen an (hier für den Salzgehalt = 0 und Atmosphärendruck $p = 1013 \text{ hPa}$). Für eine Probe, die bei 10°C mit der Atmosphäre äquilibriert wäre und zusätzlich Luftblasen eingeschlossen hätte, würden sich die Helium- und Neon-Konzentrationen entlang der grünen Linie bewegen. Die Verteilung der He- und Ne-Konzentrationen zeigt, dass die Infiltrationstemperatur unter 10°C und eher zwischen 5 und 9°C liegen sollte (Schnittpunkt gedachte grüner Linie mit roter Linie). Dies ist mit der Geländehöhe und damit der niedrigeren mittleren Jahrestemperatur im Untersuchungsgebiet verträglich.

Eine Entgasung ist für keine der Proben festzustellen. Der Luftüberschuss beträgt $10 - 60\%$. Anteile bis 40% sind in den meisten Grundwasserkörpern zu finden. 60% ist außergewöhnlich hoch und induziert einen größeren Fehler bei der $^3\text{He}_{\text{trit}}$ Bestimmung. Die beiden Proben 10 & 18 weisen extrem große Luft einschüsse auf. Möglicherweise sind die Bedingungen bei der Probennahme nicht geeignet kontaminationsfrei Wasserproben zur Gasanalyse zu entnehmen. Es sind aber auch extreme Schwankungen des Grundwasserspiegels denkbar, die zu diesen hohen Gasüberschüssen führen könnten.

Die $^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentration erhält man aus Gl. 4 und entspricht in Abb. 2 der Differenz zur grünen excess-air Linie. Nur für Probe 12 lässt sich ein signifikanter Anteil von radiogenem Helium ermitteln.

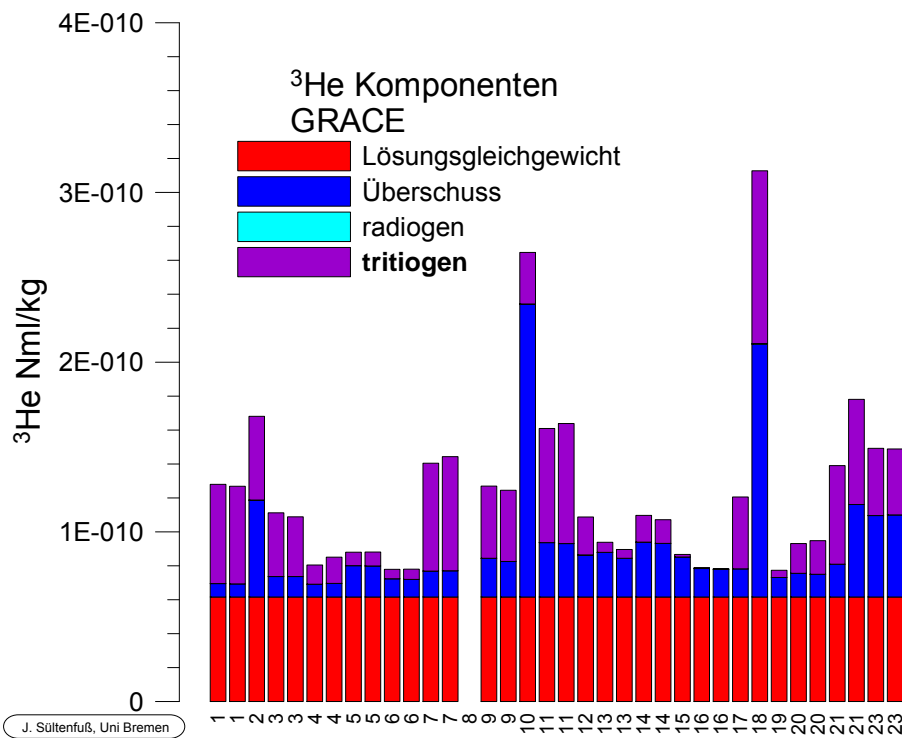


Abb. 3: Verteilung der ³He-Komponenten nach Herkunft der Grundwasserproben GRACE, Nr. sind Probennummern aus Tab.1. Duplikate sind hier auch aufgeführt.

Der Anteil von radiogenen ³He ist für Probe 12 vernachlässigbar. Eine Darstellung der ³He/⁴He-Verhältnisse gegen Ne/He-Verhältnisse der Proben zeigt (hier nicht dargestellt), dass kein primordiales Helium nachgewiesen werden kann. Eine Separation der ³He-Komponenten ist bis auf die Proben 10 & 18 unproblematisch. Die Fehler für die ³He_{trit}-Konzentrationen werden im Wesentlichen durch Unsicherheiten des Luftüberschusses und der Infiltrationstemperatur bestimmt und betragen für alle Proben (10 & 18 ausgenommen) 0,5 TU.

Abb. 3 zeigt für beide Standorte (1 - 9: Sächsische Schweiz; 10 - 23: Zittauer Gebirge) die Verteilung der verschiedenen ³He-Komponenten. Die Beiträge von ³He_{excess} sind aus den ⁴He_{excess}-Werten errechnet worden. Die Beträge von ³He_{rad} wurden aus den ⁴He_{rad}-Komponenten mit einem ³He/⁴He-Verhältnis von $2 \cdot 10^{-8}$ bestimmt und sind für alle Proben zu vernachlässigen. Die Beträge von ³He_{trit} zeigen starke Variationen.

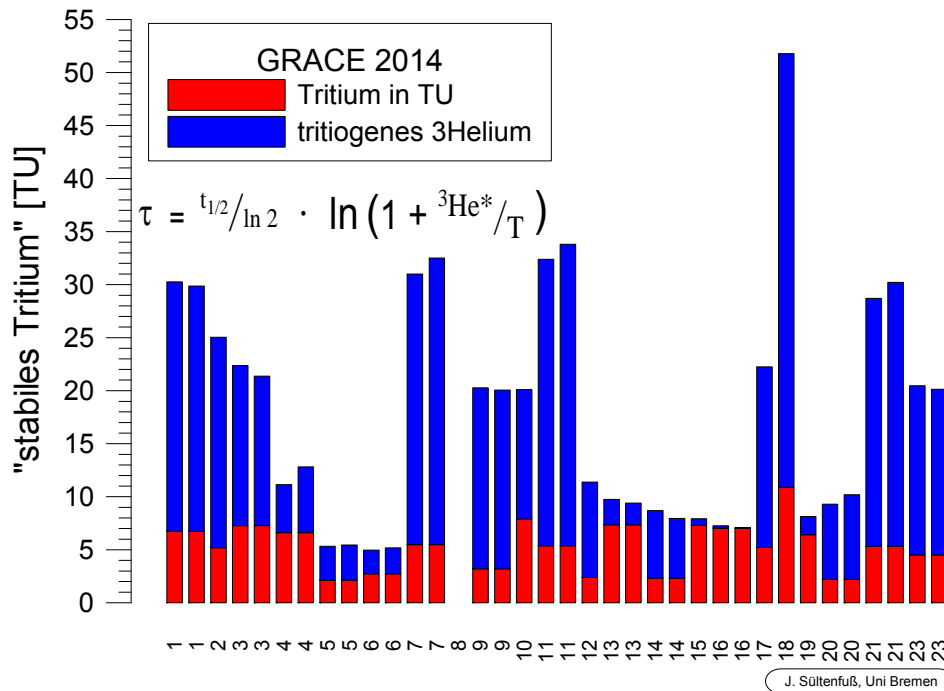


Abb. 4. Verteilung der Konzentration von tritiogenem ${}^3\text{He}$ und Tritium aller Grundwasserproben GRACE, Nr. sind Probennummern aus Tab.1 (1 - 9: Sächsische Schweiz; 10 - 23: Zittauer Gebirge.) Duplikate der Heliumisotopenanalysen sind hier auch aufgeführt.

Abb. 4 stellt die gemessenen ${}^3\text{H}$ -Konzentrationen und die mit dem oben beschriebenen Separationsverfahren ermittelten ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$ -Konzentrationen in TU dar. Die Summe beider Konzentrationen wird als „stables Tritium“ bezeichnet.

Es wird sehr deutlich, dass für Proben mit annähernd gleichen Tritiumkonzentrationen die ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$ -Konzentrationen stark variieren.

Aus den Verhältnissen der ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$ - und ${}^3\text{H}$ -Konzentrationen wurden nach Gl.1 die ${}^3\text{He}$ - ${}^3\text{H}$ -Alter errechnet. Subtrahiert man vom Probenahmezeitpunkt das ermittelte Alter so erhält man den Neubildungszeitpunkt. Die so ermittelten Neubildungs- oder Infiltrationszeitpunkte sind jeweils in Abb. 1 und Abb. 5 auf der x-Achse aufgetragen.

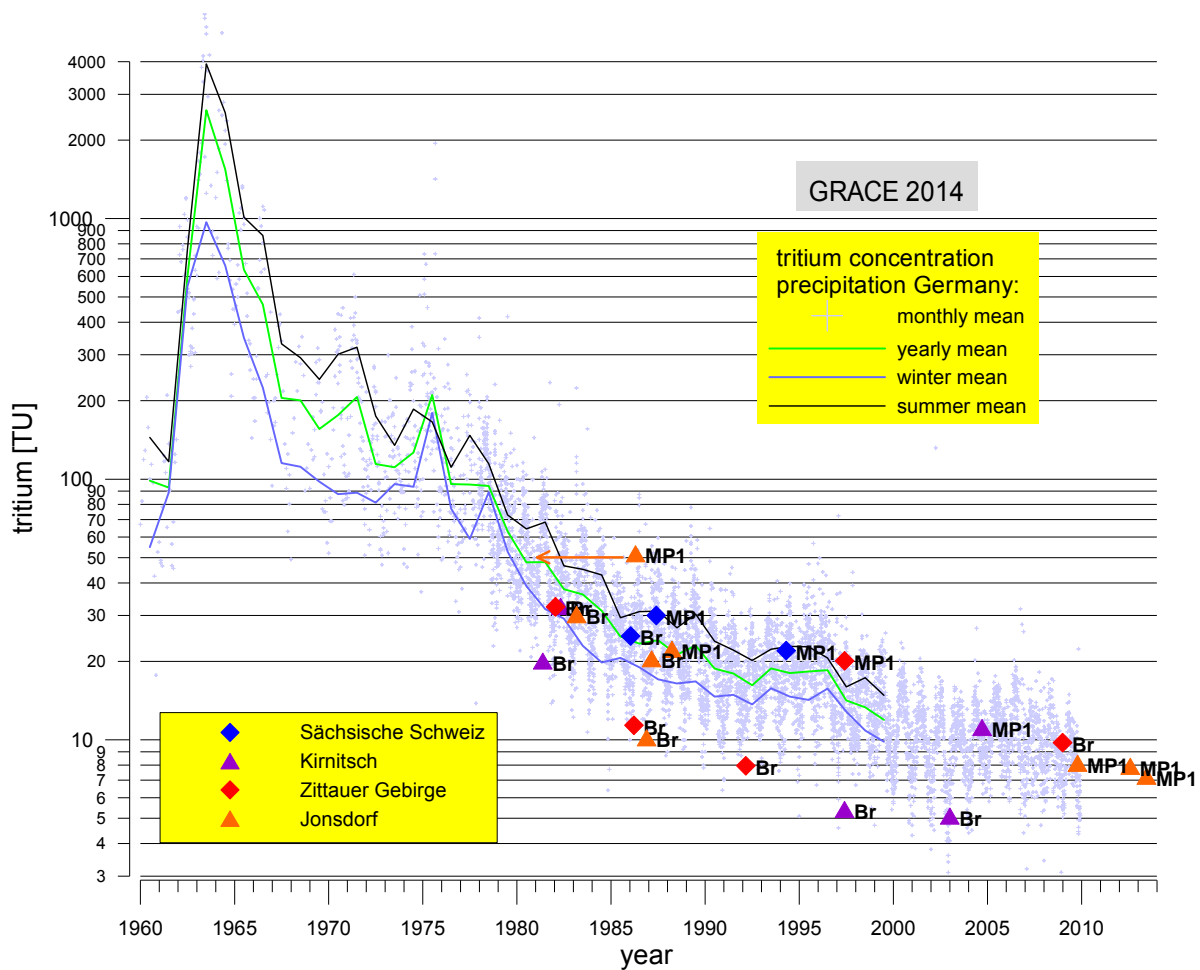


Abb. 5: Tritiumkonzentration im Niederschlag und Konzentrationen von initialem Tritium (s. Text) der Wasserproben zu den errechneten Neubildungszeitpunkten.

Die Abb.5 zeigt die errechneten Infiltrationszeitpunkte der Grundwasserproben und die Summe aus Tritium und tritiogenem ^3He („stabiles“ oder initiales Tritium). Viele Proben zeigen Werte von initialem Tritium, die der Tritiumkonzentration im Niederschlag zu dem errechneten Infiltrationszeitpunkt entsprechen. Die Proben weisen Alter von 1 bis 32 Jahre auf. Es finden sich im Untersuchungsgebiet jedoch 6 Proben, die geringere Konzentrationen von initialem Tritium aufweisen. Diese Proben müssen Anteile von Wasser enthalten, welches tritiumfrei ist und somit vor 1955 infiltriert wurde. Diese tritiumfreien Anteile betragen ca. 50% der Wasserprobenmasse. Alle diese Proben stammen aus Brunnen zur Trinkwasserversorgung, die wahrscheinlich große Filterstrecken aufweisen. Somit ist ein Szenario denkbar bei dem die Wasserprobe eine Mischung aus Wasser verschiedener Horizonte und Alter darstellt.

Eine Probe (Nr. 18) weist einen Wert für initiales Tritium auf, welcher oberhalb der Niederschlagskurve liegt. Lokale Kontaminationen sind möglich, jedoch in dieser Höhe unwahrscheinlich. Es wäre denkbar, dass das Neubildungsgebiet eine sehr mächtige ungesättigte Zone aufweist und das Niederschlagswasser ca. 5 Jahre benötigt, um in die gesättigte Zone zu gelangen. In dieser Zeit zerfällt Tritium, aber das neu gebildet ^3He kann nicht

im Wasser akkumuliert werden. Die sehr hohen Gasüberschüsse der Probe 18 wären damit konsistent.

Alle Proben unterhalb der Niederschlagslinie weisen Tritiumkonzentrationen geringer als 3TU auf. Für diese Proben mit Anteilen von tritiumfreien, älteren Wasser ist es ungewohnt kein radiogenes ^4He zu finden. Offensichtlich sind die Freisetzungsraten für die Mineralien des GWL zu gering.

Ausblick:

Es wurden für die Heliumisotopenanalysen nur Proben gewählt, die Tritiumkonzentrationen größer als 2TU aufwiesen. Die Nachweisgrenze des Analyseverfahrens Tritium vom Labor für Radioökologie des VUV TGM, v.v.i. betrug 0.6TU. Für diese Proben ist es sinnvoll mit genauerer Tritiumanalyse den Anteil von jüngerem Wasser auszuweisen. Für die tritiumarmen Wässer kann eine Quantifizierung des radiogenen ^4He eine Abschätzung über das Wasseralter liefern.

Für eine genauere Interpretation der Dynamik der Grundwasserleiter wäre es hilfreich die Filterstrecken der Brunnen bzw. Messstellen besser zu kennen. Im Idealfall ist das Untersuchungsgebiet mit Messstellen in den relevanten Profiltiefen ausgestattet.

Die Mächtigkeit und die Variabilität der ungesättigten Zone in den potentiellen Infiltrationsgebieten tragen zum Fehler in der Altersbestimmung bei und sollten abgeschätzt werden.

Bremen, den 28.10.2014

Jürgen Sültenfuß

Laborleitung



Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Hrsg.) (2000): *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. - 529 S.; Kluwer Academic Press, Boston/Dordrecht/London.

Sültenfuß, J., R. Purtschert, J. F. Führböter (2011), *Age structure and recharge conditions of a coastal aquifer investigated with ^{39}Ar , ^{14}C , ^3H , He isotopes and Ne*. Hydrogeology Journal, 19, 221-236.

Sültenfuß, J., M. Rhein, and W. Roether (2009), *The Bremen Mass Spectrometric Facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water*. Isotopes in Environmental and Health Studies, 45(2), 1-13.

Sültenfuß J., Massmann G., (2004) *Datierung mit der ^3He -Tritium-Methode am Beispiel der Uferfiltration im Oderbruch*, Grundwasser 9(4), S. 221 – 234