

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Tim Schneider
aus Celle

Tag der mündl. Prüfung: 10. 12. 2014

**Eine Paläoklimastudie
an einem Grundwasseraquifersystem
in der Nordchinesischen Ebene**

Gutachter: Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig
Prof. Dr. Norbert Frank

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Grundwasserproben aus 43 Brunnen in der Nordchinesischen Ebene mit der ^3H - ^3He -Methode sowie anhand der gelösten anorganischen Carbonate mit der ^{14}C -Methode datiert und ihre Infiltrationstemperaturen mittels gelöster Edelgaskonzentrationen bestimmt. Aus diesen Daten wurden die Temperaturdifferenz zwischen der letzten Kaltzeit im Jungpleistozän und dem Holozän, sowie die durchschnittliche Temperatur im letzten glazialen Maximum bestimmt. Eine Kombination mehrerer gelöster anthropogener Spurengase – SF_6 und vier FCKWs – wurden als Vergleichstracer zur ^3H - ^3He -Methode genutzt, um Mischungskomponenten bei jungem Grundwasser zu identifizieren, sowie vorhandene lokale Kontaminationen oder terrigene SF_6 -Komponenten zu erkennen. Die gesammelten Daten aus diesem Projekt erweitern einen bestehenden Datensatz aus einer vorangegangenen Paläoklima- und Grundwasserneubildungsstudie in der Nordchinesischen Ebene. Die Brunnen befinden sich auf zwei Transekten nördlich und südlich der Transekte des Vorgängerprojektes. Während die bestimmten Temperaturdifferenzen zwischen der letzten Kaltzeit und dem Holozän die Ergebnisse des Vorgängerprojektes bestätigen, zeigen sich Unterschiede beim terrigenen SF_6 , das in der südlichen Transekte und der des Vorgängerprojektes in ähnlichem Maße, nicht aber in der nördlichen Transekte nachgewiesen werden konnte.

Abstract

In the thesis at hand, groundwater samples from 43 wells in the North China Plain have been dated using the ^3H - ^3He -method as well as the ^{14}C -method for dissolved inorganic carbonates and their infiltration temperatures have been determined by dissolved noble gas concentrations. From these data, the temperature difference between the last glacial period in the Upper Pleistocene and the Holocene have been determined, as well as the average temperature during the last glacial maximum. A combination of dissolved anthropogenic trace gases – SF_6 and four CFCs – have been used as comparative tracers to the ^3H - ^3He -method in order to identify mixing components of young groundwater and to differentiate local contamination or SF_6 from terrigenous sources. The obtained data from this project adds to an existing data set from a previous paleoclimate and groundwater recharge study in the North China Plain. The wells are located on two transects north and south of the transect from the previous project. While the determined temperature difference between the last glacial and the Holocene confirm the results from the previous project, there are differences concerning the terrigenous SF_6 , which can be found both in the southern transect and the one from the previous project to a similar magnitude, but not in the northern transect.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	3
Inhaltsverzeichnis	4
1 Einleitung	11
1.1 Das Vorgängerprojekt	12
2 Theorie	13
2.1 Hydrologie des Grundwassers	13
2.1.1 Porosität	13
2.1.2 Die ungesättigte Bodenzone	14
2.1.3 Die gesättigte Bodenzone	14
2.1.4 Grundwasser- und Bodentemperatur	15
2.1.5 Grundwassertransport	15
2.2 Das Edelgasthermometer	17
2.2.1 Löslichkeit von Gasen in Wasser	17
2.2.2 Gelöste Edelgase	18
2.2.3 Excess-Air	19
2.2.4 Bestimmung des Lösungsgleichgewichtes	26

2.3	Stabile Isotope: ^2H und ^{18}O	28
2.3.1	Isotopenverhältnisse: Die δ -Notation	28
2.3.2	Isotopenfraktionierung	29
2.3.3	Stabile Isotope im Niederschlag	30
2.4	Datierung	32
2.4.1	Tritium - ^3He	32
2.4.2	^{14}C	35
2.4.3	Gelöste anthropogene Spurengase	39
3	Probenahme	45
3.1	Probenahmegebiet	45
3.1.1	Die Nordchinesische Ebene	45
3.1.2	Die Transekten	47
3.1.3	Probenahmekampagnen	50
3.2	Techniken	51
3.2.1	Anschluss am Brunnen	51
3.2.2	Ablauf der Probenahme	54
4	Methoden	57
4.1	Massenspektrometrische Edelgasmessung	57
4.1.1	Aufbau	57
4.1.2	Kalibrierung	59
4.1.3	Probeneinlass und Messung	60
4.1.4	Datenverarbeitung	61
4.2	Kohlenstoff-Messung	65

4.2.1	Kohlenstoffextraktion	65
4.2.2	Messung	67
4.3	Radiometrische Tritiummessung	68
4.4	Gaschromatographische SF ₆ /FCKW-Messung	71
4.4.1	Gaschromatographie	73
4.4.2	Funktionsweise des μ -ECD	73
4.4.3	Probenvorbereitung	74
4.4.4	Probeneinlass und Messung	75
4.4.5	Datenverarbeitung	76
5	Ergebnisse	81
5.1	Ergebnisse der im Feld gemessenen Parameter	81
5.2	Datierung	82
5.2.1	Datierung mit der ³ H- ³ He- und ¹⁴ C-Methode	83
5.2.2	Ergebnisse der gelösten anthropogenen Spurengase	87
5.3	Edelgastemperaturen	90
6	Interpretation	93
6.1	Mischungskomponenten	93
6.1.1	Lokale Eintragskurven der anthropogenen Spurengase	94
6.1.2	Dehalogenierung und Kontaminationen der anthropogenen Spurengase	95
6.1.3	Mischung	98
6.2	Edelgastemperaturen	100
6.3	Vergleich mit dem Vorgängerprojekt	103

7	Abschließende Zusammenfassung	105
A	Anhang	107
A.1	Kapitel 1	107
A.2	Kapitel 2	109
A.2.1	Parameter zu Gleichung 2.7	109
A.2.2	Volumenanteil der Edelgase an der Atmosphäre	109
A.2.3	Edelgasisotope	110
A.2.4	Parameter zu Gleichung 2.54 zu den Löslichkeiten der anthropogenen Spurengase	111
A.3	Kapitel 3	112
A.3.1	Probenahmeorte	112
A.3.2	Brunnen	114
A.3.3	Technische Daten WTW Multi 340i	115
A.3.4	Übersicht der Nordtransekte	116
A.3.5	Übersicht der Südtransekte	117
A.4	Kapitel 4	118
A.4.1	Bestimmung des Tritiumanteils und seines Fehlers	118
A.4.2	Konzentrationen im NOAA-Standard	119
A.4.3	Probenschleifenvolumina	119
A.4.4	Berechnung der Konzentrationen der anthropogenen Spurengase	120
A.5	Kapitel 5	122
A.5.1	Im Feld gemessene Parameter	122
A.5.2	Temperaturplots	124
A.5.3	Leitfähigkeitsplots	126

A.5.4	Sauerstoffplots	128
A.5.5	pH-Plots	130
A.5.6	Nitratplots	132
A.5.7	^3H und ^{14}C gegen Distanz	134
A.5.8	Ergebnisse der Tritium-Messungen	135
A.5.9	Ergebnisse der SF_6 - und FCKW-Messungen	137
A.5.10	Ergebnisse der Tracer zur Datierung junger Wässer	149
A.5.11	Ergebnisse Kohlenstoff	151
A.5.12	Kombinierte Traceralter	155
A.5.13	Altersplots	157
A.5.14	Tiefenplots anthropogene Spurengase	172
A.5.15	Edelgaskonzentrationen	177
A.5.16	Edelgastemperaturen und Excess-Air-Parameter	180
A.5.17	Plots Edelgastemperatur	182
A.6	Kapitel 6	185
A.6.1	Vergleich der Tracer zur Datierung junger Wässer	185
	Abbildungsverzeichnis	200
	Tabellenverzeichnis	205
	Literaturverzeichnis	208
	Danksagung	223
	Erklärung	225

Kapitel 1

Einleitung

Das komplexe System des Klimas der Erde unterliegt im Laufe der Erdgeschichte einem stetigen Wandel. Neben den natürlichen Prozessen, die sich auf das Klima auswirken, hat auch die Zivilisation einen wachsenden Einfluss. Umgekehrt wirkt eine Änderung des Klimas auch auf die Zivilisation ein. Für die Untersuchung der gegenwärtigen natürlichen und anthropogen beeinflussten Klimaänderungen ist nicht nur eine genaue Beobachtung der aktuellen Entwicklung wichtig, sondern auch eine möglichst gute Kenntnis der Klimageschichte, um Modelle kalibrieren und testen zu können und damit Prognosen zu erstellen. Insbesondere sind Epochen, die starke klimatische Änderungen aufweisen von Interesse, wie beispielsweise der Übergang von der Kaltzeit des späten Jungpleistozän zur Warmzeit des Holozän.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist, an einem Grundwasseraquifersystem mit Hilfe gelöster Edelgase als Temperaturproxy die Differenz der Durchschnittstemperaturen zwischen Jungpleistozän und Holozän in der Nordchinesischen Ebene zu bestimmen. Die Durchführung erfolgte im Rahmen eines deutsch-chinesischen Kooperationsprojektes mit der Arbeitsgruppe von Professor Chunmiao Zheng vom Center for Water Research des College of Engineering der Peking University, das Teil eines übergeordneten, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der National Science Foundation of China (NSFC) finanzierten Rahmenprojektes mit dem Titel *Land Use and Water Resources Management under Rapidly Changing Environmental Conditions* ist, in dem sieben Einzelprojekte zusammengefasst sind (siehe Tabelle A.1 auf Seite 107 im Anhang). Für dieses Kooperationsprojekt wurden gemeinsame Probenahmekampagnen durchgeführt und von Heidelberger Seite Grundwasseralter bestimmt, die das bestehende Grundwasserflussmodell [Cao et al., 2013] der chinesischen Kollegen verfeinern sollen. Da aus einem vorangegangenen Projekt in der Nordchinesischen Ebene bereits Daten über Edelgastemperaturen vorliegen, wurde dieses Projekt dazu genutzt, den Datenbestand zu erweitern.

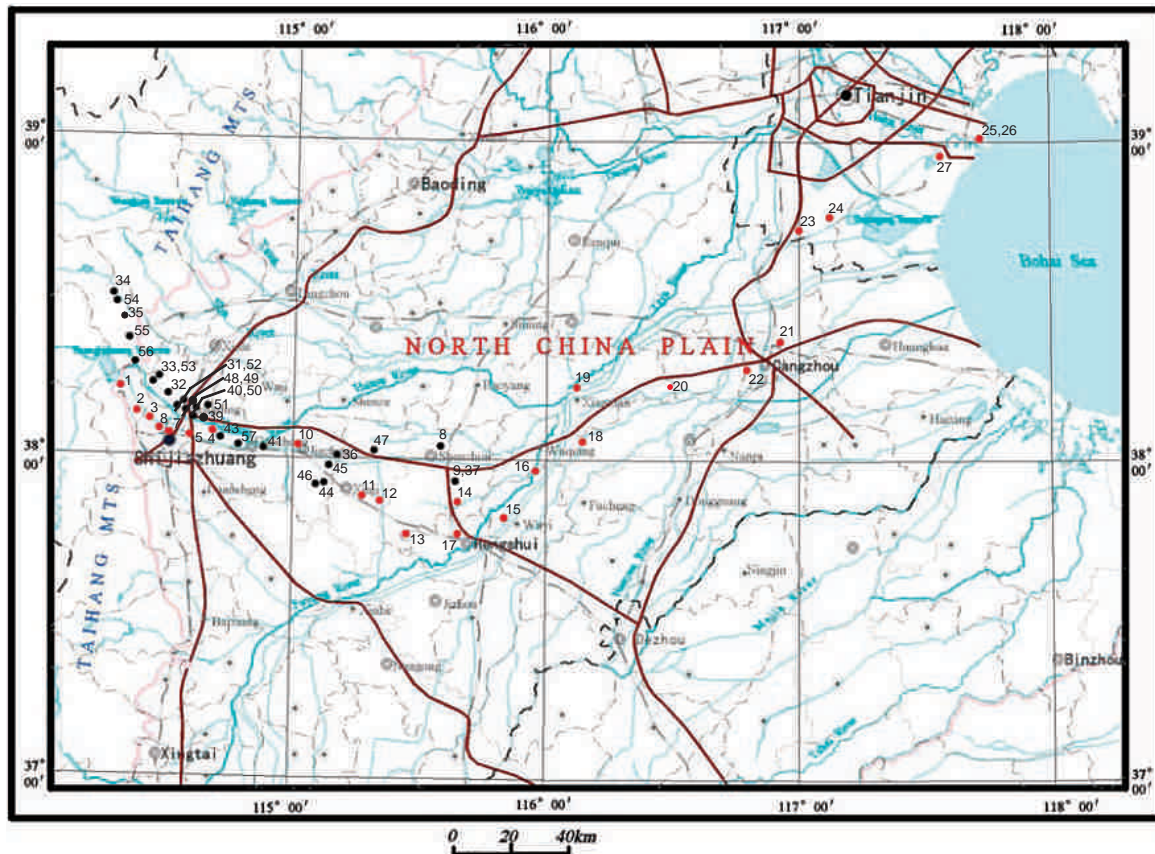


Abbildung 1.1: Die Transekte des Vorgängerprojektes. Abbildung aus Kreuzer [2007].

1.1 Das Vorgängerprojekt

Das Vorgängerprojekt wurde von Kreuzer [2007] in Kooperation mit dem Institute of Hydrogeology and Environmental Geology in Shijiazhuang zwischen 2004 und 2007 durchgeführt. Auf zwei Probenahmekampagnen in den Jahren 2004 und 2005 wurden auf einer etwa 380 km langen Transekte von Shijiazhuang nach Tianjin 52 Brunnen beprobt. Zusätzlich zu den Tracern Tritium, Schwefelhexafluorid und ^{14}C zur Datierung sowie gelöster Edelgase und den stabilen Isotopen ^2H und ^{18}O als Klimaproxy, die im Vorgängerprojekt verwendet wurden, kommen im aktuellen Projekt gelöste Fluorchlorkohlenwasserstoffe als Ergänzung zum Schwefelhexafluorid zum Einsatz. Das Probenahmegebiet wird in dieser Arbeit in nördlicher und südlicher Richtung erweitert.

Kapitel 2

Theorie

2.1 Hydrologie des Grundwassers

Als Grundwasser wird Wasser bezeichnet, das sich in Hohlräumen – dem Porenraum der Bodenmatrix oder Rissen, Spalten und Höhlen in Gestein – geologischer Formationen befindet. Im Unterschied zum Bodenwasser der ungesättigten Bodenzone füllt das Grundwasser den Porenraum der gesättigten Zone vollständig aus. Es wird aus versickerndem Regen- und Oberflächenwasser gebildet.

2.1.1 Porosität

Eine wichtige Eigenschaft für die Fähigkeit von Böden, Wasser aufzunehmen und zu leiten, ist das Vorhandensein von freiem Volumen, in das Wasser eindringen kann. Diese Eigenschaft wird durch die Porosität

$$n_{\text{tot}} = \frac{V_{\text{por}}}{V_{\text{tot}}} \quad (2.1)$$

beschrieben, die das Verhältnis von Porenvolumen zu gesamtem Bodenvolumen angibt [Mook, 2000a]. Durch Kapillarkräfte wird Wasser – besonders in sehr feinen Poren – festgehalten, sodass nur ein Teil des Porenraumes effektiv für den Transport von Wasser zur Verfügung steht. Sowohl die Porosität als auch die effektive Porosität hängen von der Korngröße des Materials ab, aus dem sich die Bodenmatrix zusammensetzt. Die Porosität nimmt dabei mit abnehmender Korngröße zwar insgesamt zu, unterhalb von etwa

1 μm (entspricht z. B. grobem Sand) nimmt die effektive Porosität allerdings aufgrund der zunehmenden Kapillarkräfte in den feineren Poren wieder ab [Mook, 2000a]. Die Verteilung von gut wasserleitenden Schichten (Aquifere, z. B. Kies, Sand) und schlecht wasserleitenden Schichten (Aquitarde, z. B. Lehm, Fels) im Boden ist maßgeblich für den Transport von Grundwasser.

2.1.2 Die ungesättigte Bodenzone

Zwischen der Erdoberfläche und dem Grundwasserspiegel befindet sich die ungesättigte Bodenzone, in der der Porenraum der Bodenmatrix sowohl Luft als auch Wasser enthält. Die Bodenluft ist über den zusammenhängenden Porenraum des Bodens mit der Atmosphäre verbunden. Durch biologische Prozesse weicht die Zusammensetzung der Bodenluft von jener der Atmosphäre ab. In aeroben und anaeroben Prozessen wird Biomasse umgesetzt, sodass der Sauerstoffanteil im Boden geringer und die Anteile an CO_2 , CH_4 und H_2S höher sind als in der Atmosphäre [Boynton und Compton, 1944; Schachtschabel et al., 1982]. Während das Wasser bei der Grundwasserbildung durch die ungesättigte Zone versickert, stellt sich entsprechend der Bodentemperatur ein Lösungsgleichgewicht zwischen Bodenluft und Bodenwasser ein, das die Grundlage für die Anwendung des Edelgasthermometers und der Datierung mittels gelöster anthropogener Spurengase darstellt (siehe Abschnitt 2.2 und 2.4.3).

2.1.3 Die gesättigte Bodenzone

Unterhalb des Grundwasserspiegels, an dem der hydrostatische Druck dem Luftdruck entspricht, beginnt die gesättigte Bodenzone, in der der gesamte Porenraum mit Wasser gefüllt ist. Hier ist das Wasser von der Atmosphäre getrennt und wird bedingt durch die Schwerkraft entlang der durch die Aquitarde begrenzten Aquifere transportiert.

Im Bereich direkt unterhalb des Grundwasserspiegels kann es durch Grundwasserspiegelschwankungen zu Lufteinschlüssen im Porenraum und deren teilweise bis vollständige Auflösung kommen. Die Auswirkungen dieses Prozesses werden in Abschnitt 2.2.3 genauer diskutiert.

Ein bedeutender Unterschied ergibt sich für Aquifere aus ihrer oberen Begrenzung. Ist ein Aquifer nach oben nicht durch einen Aquitard begrenzt, entspricht der hydrostatische Druck an der oberen Grenze dem Atmosphärendruck. Diese Aquifere werden als ungespannte Aquifere bezeichnet. In einem Brunnen steigt das Wasser nur so hoch wie der Grundwasserspiegel liegt. Die Grundwasserneubildung kann überall von oben stattfinden, sodass sich in horizontalen geologischen Strukturen oft vertikale Altersprofile ergeben.

Im Gegensatz dazu stehen gespannte Aquifere, die nach oben durch einen Aquitard begrenzt sind. Sie stehen an ihrer oberen Begrenzung unter einem höheren hydrostatischen Druck als dem Atmosphärendruck, sodass der Wasserspiegel in einem Brunnen höher liegt, als der Grundwasserspiegel im Aquifer. Die Höhendifferenz zwischen Wasserspiegel im Brunnen und dem Grundwasserspiegel wird als Piezometerhöhe bezeichnet. Im Extremfall kann das Wasser durch den hydrostatischen Druck im Aquifer bis an die Erdoberfläche getrieben werden, man spricht dann von einem artesischen Brunnen. Ein gespannter Aquifer kann bedingt durch den darüber liegenden Aquitard nicht von oben mit neuem Wasser gespeist werden. Das Grundwasserneubildungsgebiet liegt in einem Bereich, in dem die Begrenzung durch den Aquitard unterbrochen ist, beispielsweise in einer Bergregion, in der die geologischen Strukturen aufgefaltet sind. Im weiteren Verlauf des Aquifers durch eine Ebene liegen die begrenzenden Schichten primär horizontal, sodass das Wasser mit zunehmender Entfernung vom Neubildungsgebiet älter wird.

2.1.4 Grundwasser- und Bodentemperatur

Die täglichen und saisonalen Schwankungen der atmosphärischen Temperatur werden mit zunehmender Tiefe im Boden gedämpft, sodass bereits in einigen Metern Tiefe die Boden- und Grundwassertemperatur idealerweise der mittleren atmosphärischen Jahrestemperatur entsprechen [Stute und Schlosser, 1993]. Es kann jedoch durch Prozesse, die sensible oder latente Wärme in den Boden eintragen (z. B. Sonneneinstrahlung, Evaporation, stark saisonal schwankende Niederschläge) oder den Boden gegen die Atmosphäre isolieren (Schneebedeckung) zu systematischen Abweichungen zwischen Bodentemperatur und mittlerer atmosphärischer Jahrestemperatur kommen [Lin et al., 2003; Pollack et al., 2005; Zhang, 2005; Cey, 2009].

2.1.5 Grundwassertransport

Die Filtrationsgeschwindigkeit des Grundwassers in den Poren des Aquifer kann durch das empirische Darcy-Gesetz

$$v = \frac{Q}{A} = K \cdot \frac{\partial h}{\partial z} \quad (2.2)$$

mit der Flussrate Q durch die Querschnittsfläche A , der hydraulischen Leitfähigkeit K und dem hydraulischen Gradienten $\frac{\partial h}{\partial z}$ abgeschätzt werden [Darcy, 1856]. Da das Wasser jedoch entlang der von den Poren vorgegebenen Wege fließen muss, ist die Filtrationsge-

schwindigkeit aus dem Darcy-Gesetz höher als die eigentliche Transportgeschwindigkeit für größere Längenskalen. Man erhält

$$v_{\text{trac}} = \frac{v}{n_{\text{tot}}} \quad (2.3)$$

mit der Porosität n_{tot} (Gleichung 2.1) als Zusammenhang zwischen der Filtrationsgeschwindigkeit v und der Tracergeschwindigkeit v_{trac} [Mook, 2000a].

Ein sehr einfaches Grundwassertransportmodell, das den Fluss im Aquifer entsprechend dem Darcy-Gesetz wie einen laminaren Fluss durch eine Röhre behandelt, ist das Piston-Flow-Modell. Nach diesem Modell bleibt eine Tracerinformation in Form eines δ -Peaks während des Transportes entlang des Aquifers erhalten. Aufgrund der vielen unterschiedlichen Wege, auf denen ein Wasserpaket durch die Porenmatrix des Aquifers transportiert werden kann, wird klar, dass dieses Modell die tatsächlichen Sachverhalte stark vereinfacht.

Das Dispersions-Modell ist eine Erweiterung des Piston-Flow-Modells. Es erlaubt verschiedene Transportwege und Durchmischung benachbarter Wasserpakete, wodurch eine δ -Peak-förmige Tracerverteilung mit zunehmendem Transportweg durch Vermischung verbreitert wird.

2.2 Das Edelgasthermometer

Die Eignung der Edelgase als Temperaturproxy beruht auf ihrer Eigenschaft, sich chemisch inert zu verhalten, sowie auf der Temperaturabhängigkeit ihrer Löslichkeit in Wasser [Mazor, 1972].

2.2.1 Löslichkeit von Gasen in Wasser

Die Löslichkeit von Gasen in Wasser ist abhängig von Temperatur und Salinität und wird durch das Henry Gesetz [Henry, 1803] beschrieben:

$$C_i^g = H_i(T, S) \cdot C_i^w \quad (2.4)$$

Die Konzentration C_i^g des Gases i in der Gasphase ist über den gasspezifischen Henry-Koeffizienten $H_i(T, S)$ mit der Konzentration C_i^w in der Wasserphase verknüpft. Je höher Temperatur und Salinität sind, desto schlechter sind Gase in Wasser löslich. Anstatt der Konzentration C_i^g in der Gasphase wird häufig der Partialdruck p_i verwendet. Diesen erhält man aus dem Gesamtdruck p und dem atmosphärischen Mischungsverhältnis z_i des Gases i , wobei in feuchter Luft zusätzlich der temperaturabhängige Wasserdampfdruck $e(T)$ vom Gesamtdruck abgezogen werden muss:

$$p_i = z_i \cdot [p - e(T)] \quad (2.5)$$

Der Henry-Koeffizient verknüpft nun diesen Partialdruck mit der Gleichgewichtskonzentration $C_i^{\text{eq}}(T, S, P)$:

$$p_i = C_i^{\text{eq}}(T, S, P) \cdot H_i(T, S) \quad (2.6)$$

Der Kehrwert des Henry-Koeffizienten wird als Ostwald'sche Löslichkeit $L(T, S) = \frac{1}{H(T, S)}$ bezeichnet.

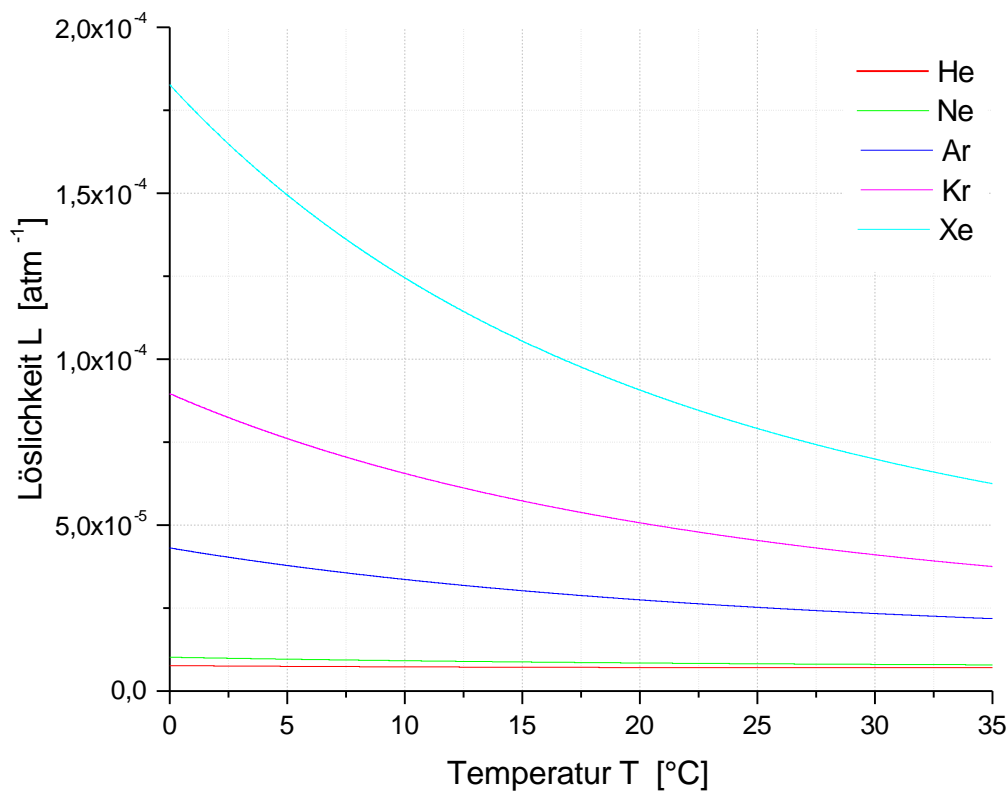


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Edelgase nach Benson und Krause [1976]

2.2.2 Gelöste Edelgase

Für die Temperaturabhängigkeit des Henry-Koeffizienten bei Salinität $S = 0\text{‰}$ geben Benson und Krause [1976] die numerische Näherung

$$\ln \left(\frac{1}{H_i(T, 0)} \right) = A_1 + A_2 \cdot \frac{1}{T} + A_3 \cdot \frac{1}{T^2} \quad (2.7)$$

an. Die Parameter A_i für die verschiedenen Edelgase sind in Tabelle A.2 auf Seite 109 im Anhang aufgelistet.

Für die schwereren Edelgase ist sowohl die Löslichkeit allgemein, als auch ihre Änderung mit der Temperatur höher als für die leichteren (siehe Abbildung 2.1). Auch für die verschiedenen Isotope eines Elementes findet man geringe Unterschiede in der Löslichkeit,

die bedingt durch die größeren relativen Massendifferenzen bei den leichteren Edelgasen stärker ausgeprägt sind. Die Löslichkeit von ^3He ist im Vergleich zu ^4He zwischen 1,6 % und 1,8 % geringer [Benson und Krause, 1980], für $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ und $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ liegen die Werte nur noch bei etwa $-2,0\%$ bzw. $-1,3\%$ [Beyerle et al., 2000].

Zusätzlich zu den gelösten atmosphärischen Edelgasen können radioaktive Prozesse Edelgase ins Grundwasser eintragen. Diese radiogene Komponente ist besonders beim Helium ausgeprägt, da beim radioaktiven α -Zerfall ^4He -Kerne entstehen. In den Zerfallsreihen von Uran und Thorium zu Blei entstehen so sechs bis acht Heliumatome, die im Grundwasser akkumulieren. So lassen sich über eine Bestimmung des radiogenen ^4He Informationen über Grundwasserverweildauern gewinnen [Andrews und Lee, 1979; Marine, 1979]. Eine Bestimmung der Akkumulationsrate ist über eine Messung der Aktivität von ^{222}Rn , das ein Glied der Uran-Radium-Reihe ist, möglich [Torgersen, 1980].

Das beim Tritiumzerfall entstehende ^3He wird aufgrund seiner Herkunft als tritiogenes ^3He bezeichnet. Auf die Anwendung des tritiogenen ^3He zum Datieren wird in Abschnitt 2.4.1 auf Seite 34 eingegangen.

Eine weitere Quelle, die Helium ins Grundwasser eintragen kann, ist Diffusion aus dem Erdmantel, in dem sowohl Helium durch radiogene Prozesse produziert wird als auch primordiales Helium enthalten ist. Die Heliumquellen aus den verschiedenen Reservoirs im Erdinneren können anhand ihrer Heliumisotopensignatur unterschieden werden. Oxburgh und O'Nions [1987] geben für die Erdkruste ein Verhältnis von $^3\text{He}/^4\text{He} \leq 5 \cdot 10^{-8}$ und $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 1,2 \cdot 10^{-5}$ für den Erdmantel an.

Neben Helium weist nur Argon eine nennenswerte radiogene Produktionsrate auf. Das Isotop ^{40}Ar entsteht durch radioaktiven β^+ -Zerfall oder Elektroneneinfang aus ^{40}K . Die weiteren Edelgase haben nur sehr geringe Produktionsraten aus sekundären Kernreaktionen [Kipfer et al., 2002].

2.2.3 Excess-Air

Im Allgemeinen findet man in Grundwasserproben höhere Edelgaskonzentrationen, als sich durch das Lösungsgleichgewicht erklären lassen [Andrews und Lee, 1979; Heaton und Vogel, 1979; Herzberg und Mazor, 1979; Stute et al., 1995; Aeschbach-Hertig et al., 2000; Hall et al., 2005]. Dieser Luftüberschuss, der atmosphärische Isotopenverhältnisse aufweist, wird als Excess-Air bezeichnet.

Als Ursache für die Entstehung von Excess-Air gelten Lufteinschlüsse im Porenraum der Bodenmatrix, die bei einem Grundwasserspiegelanstieg gelöst werden [Andrews und Lee, 1979; Heaton und Vogel, 1981], wobei die Bildung von Excess-Air durch kleinere Poren und größere Grundwasserspiegelschwankungen begünstigt wird.

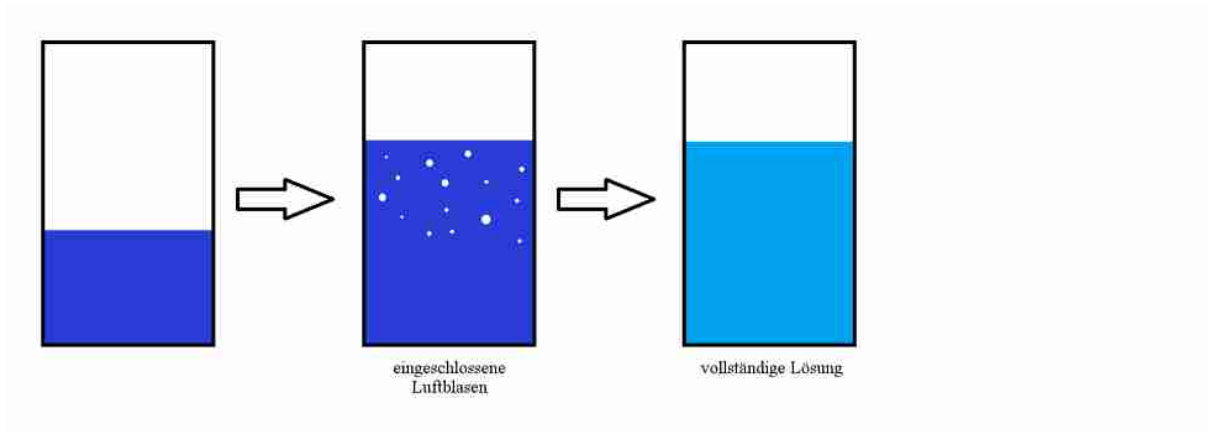


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des UA-Modells nach Kipfer et al. [2002].

Im Folgenden wird eine kurze Übersicht der wichtigsten Excess-Air-Modelle gegeben.

Das UA-Modell

Das einfachste Excess-Air-Modell ist das von Andrews und Lee [1979] vorgestellte **Unfractionated Excess-Air** Modell. Es geht von einer vollständigen Lösung der eingeschlossenen Gasblasen aus, sodass sich eine Excess-Air-Komponente mit atmosphärischer Zusammensetzung ergibt.

Die beschreibende Gleichung des UA-Modells lautet:

$$C_i^{\text{UA}} = C_i^{\text{eq}} + A_d \cdot z_i, \quad (2.8)$$

beziehungsweise, mit dem Henry-Gesetz in seiner Form aus Gleichung 2.4

$$C_i^{\text{UA}} = C_i^{\text{eq}} \cdot [1 + A \cdot H_i(T, S)]. \quad (2.9)$$

Dabei gibt $A_d = \frac{V_g}{\rho_w(T, S)V_w}$ das Volumen an zusätzlich vollständig gelöster Luft pro Masseneinheit Wasser an und $A = \frac{V_g}{V_w}$ das Volumenverhältnis zwischen Gas und Wasser. Häufig findet man im Widerspruch zum UA-Modell anstatt der atmosphärischen Zusammensetzung der Excess-Air eine Anreicherung der schweren Edelgase [Stute et al., 1995; Aeschbach-Hertig et al., 2000].

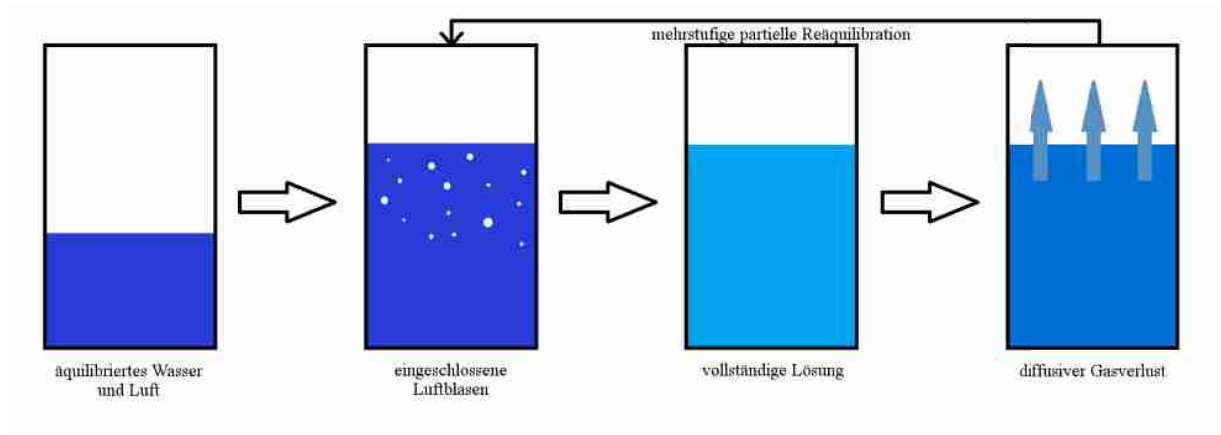


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des PR-Modells nach Kipfer et al. [2002].

Das PR-Modell

Das **P**artial **R**e-equilibration Modell wurde von Stute et al. [1995] als Erweiterung des UA-Modells vorgestellt. Wie auch beim UA-Modell wird zunächst von einer vollständigen Lösung der Luftblasen ausgegangen. Anschließend tritt ein teilweiser, diffusiver Gasverlust ein, bei dem es bedingt durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der verschiedenen Edelgase zu einer Fraktionierung kommt.

Der exponentielle Gasverlust wird durch einen Parameter $F_{PR} = -\ln \left(C_{Ne}^{ex} / C_{Ne(0)}^{ex} \right)$, mit $C_{Ne(0)}^{ex}$ als anfänglich gelöster Konzentration und C_{Ne}^{ex} als Endkonzentration des Neonüberschusses, beschrieben. Die Verwendung von Neon zur Quantifizierung der Excess-Air-Komponente beruht auf seiner nahezu vollständig atmosphärischen Herkunft. Auch die Diffusionskoeffizienten werden auf Neon normiert.

Als beschreibende Gleichung erhält man für das PR-Modell:

$$C_i^{PR} = C_i^{eq} + A_d \cdot z_i \cdot e^{-F_{PR} \cdot \frac{D_i}{D_{Ne}}} \quad (2.10)$$

beziehungsweise in einer alternativen Schreibweise

$$C_i^{PR} = C_i^{eq} \cdot \left[1 + A \cdot H_i(T, S) \cdot e^{-F_{PR} \cdot \frac{D_i}{D_{Ne}}} \right] . \quad (2.11)$$

Eine Abwandlung des Modells führt einen Parameter β ein, der Werte zwischen 0,5 und 1 annehmen kann, um unterschiedlichen Modellen des Gasaustausches Rechnung zu tragen

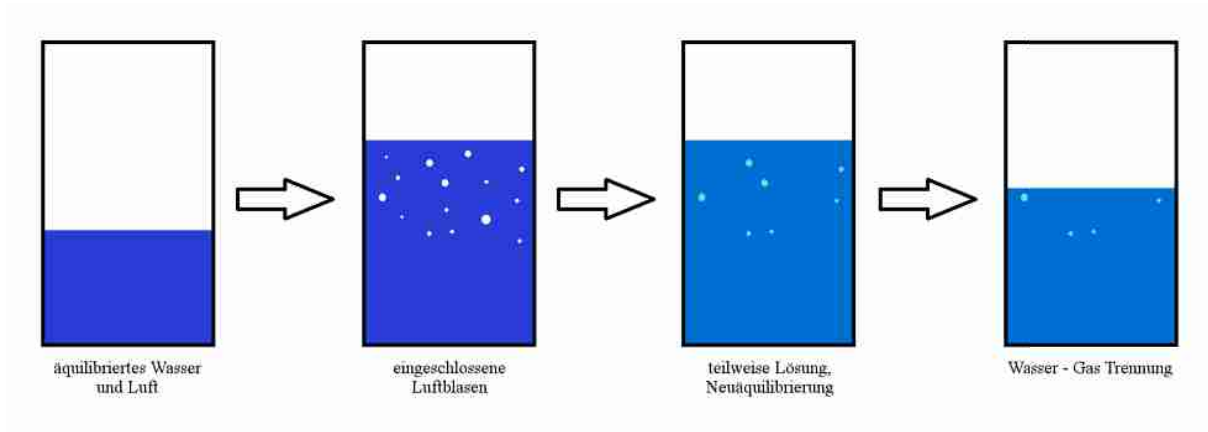


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des CE-Modells nach Kipfer et al. [2002].

[Aeschbach-Hertig et al., 2008]:

$$C_i^{\text{PR}} = C_i^{\text{eq}} \cdot \left[1 + A \cdot H_i(T, S) \cdot e^{-F_{\text{PR}} \cdot \left(\frac{D_i}{D_{\text{Ne}}}\right)^\beta} \right]. \quad (2.12)$$

In einer Erweiterung des Modells, dem **M**ultistep **P**artial-**R**e-equilibration Modell, wird der Vorgang von Lufteinschluss bis Gasverlust mehrfach durchlaufen.

Neben einer Bevorzugung der schweren Edelgase im Excess-Air-Muster müsste sich allerdings nach dem PR-Modell auch eine Isotopenfraktionierung bemerkbar machen, die allerdings in der Realität nicht beobachtet wird [Peeters et al., 2003].

Ein dem PR-Modell ähnliches Modell, das den Fall der Entgasung beschreibt, ist das **P**artial **D**egasing Modell [Aeschbach-Hertig et al., 2008]:

$$C_i^{\text{PD}} = C_i^{\text{eq}} \cdot [1 + A \cdot H_i(T, S)] \cdot e^{-F_{\text{PD}} \cdot \left(\frac{D_i}{D_{\text{Ne}}}\right)^\beta}. \quad (2.13)$$

Das CE-Modell

Der Ansatz des von Aeschbach-Hertig et al. [2000] entwickelten **C**losed **S**ystem **E**quilibration Modells ist ein anderer (Herleitung nach Aeschbach-Hertig et al. [2000]): In einem geschlossenen System mit einem Wasservolumen V_w ist ein Luftvolumen V_g^0 eingeschlossen. Das Luftvolumen steht unter einem konstanten Druck $p_g = p + p_h$, der sich als Summe des atmosphärischen und des hydrostatischen Druckes ergibt. Die im Wasser gelösten Gaskonzentrationen im Anfangszustand ergeben sich aus dem Henry-Gesetz (Gleichung

2.6 mit 2.5) zu

$$C_i^{\text{eq}}(T, S, P) = \frac{z_i \cdot [p - e(T)]}{H_i(T, S)} \quad (2.14)$$

Das Volumen der Luftblasen bei Standardbedingungen bezogen auf die Masse des Wassers beträgt

$$A_e = \frac{V_g^0}{\rho_w(T, S) \cdot V_w} \cdot \frac{[p_g - e(T)]}{P_0} \quad (2.15)$$

mit der Dichte des Wassers ρ_w und Normaldruck p_g .

Nun werden die Luftblasen teilweise gelöst und es stellt sich gemäß dem Henry-Gesetz ein neues Gleichgewicht ein. Das Gasvolumen im Endstadium sei V_g . Analog zum Anfangszustand lässt sich die Konzentration der gelösten Gase im Wasser als

$$C_i^{\text{CE}}(T, S, P) = \frac{z_i \cdot [p_g - e(T)]}{H_i(T, S)} \quad (2.16)$$

und das Volumen der Gasblasen bezogen auf die Masse des Wassers als

$$A_e^* = \frac{V_g}{\rho_w(T, S) \cdot V_w} \cdot \frac{[p_g - e(T)]}{P_0} \quad (2.17)$$

schreiben. Da es sich um ein geschlossenes System handelt, muss die Gesamtgasmenge erhalten bleiben:

$$n_{i,w}^0 + n_{i,g}^0 = n_{i,w} + n_{i,g} \quad (2.18)$$

Mit 2.14, 2.15, 2.16 und 2.17 in 2.18 erhält man

$$\begin{aligned} C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i &= C_i^{\text{CE}} + A_e^* \cdot z_i \\ \Leftrightarrow C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i &= C_i^{\text{CE}} + \frac{V_g \cdot (p_g - e) \cdot z_i}{\rho_w \cdot V_w \cdot P_0} \\ \Leftrightarrow C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i &= C_i^{\text{CE}} + \frac{V_g \cdot (p_g - e) \cdot z_i}{\rho_w \cdot V_w \cdot P_0} \cdot \frac{(p - e)}{(p - e)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Leftrightarrow \quad C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i &= C_i^{\text{CE}} + \frac{V_g \cdot (p - e) \cdot z_i}{\rho_w \cdot V_w \cdot P_0} \cdot \frac{(p_g - e)}{(p - e)} \\
\Leftrightarrow \quad C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i &= C_i^{\text{CE}} + \frac{V_g \cdot (p - e) \cdot z_i}{\rho_w \cdot V_w \cdot P_0} \cdot \frac{C_i^{\text{CE}}}{C_i^{\text{eq}}} \\
\Leftrightarrow \quad C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i &= C_i^{\text{CE}} \cdot \left(1 + \frac{V_g \cdot (p - e) \cdot z_i}{\rho_w \cdot V_w \cdot P_0 \cdot C_i^{\text{eq}}} \right) \quad (2.19)
\end{aligned}$$

Mit dem Verhältnis aus End- und Anfangsgasvolumen $v = \frac{V_g}{V_g^0}$ und dem Verhältnis aus Gesamt- und Atmosphärendruck $q = \frac{p_g - e}{p - e}$ wird

$$F = \frac{v}{q} = \frac{V_g \cdot (p - e)}{V_g^0 \cdot (p_g - e)} \quad (2.20)$$

definiert und in 2.19 eingesetzt:

$$\begin{aligned}
C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i &= C_i^{\text{CE}} \cdot \left(1 + \frac{F \cdot V_g^0 \cdot (p_g - e) \cdot z_i}{\rho_w \cdot V_w \cdot P_0 \cdot C_i^{\text{eq}}} \right) \\
\Leftrightarrow \quad C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i &= C_i^{\text{CE}} \cdot \left(1 + \frac{F \cdot A_e \cdot z_i}{C_i^{\text{eq}}} \right) \\
\Leftrightarrow \quad C_i^{\text{CE}} &= \frac{C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i}{1 + F \cdot A_e \cdot z_i / C_i^{\text{eq}}} \\
\Leftrightarrow \quad C_i^{\text{CE}} &= \frac{C_i^{\text{eq}} + A_e \cdot z_i + F \cdot A_e \cdot z_i - F \cdot A_e \cdot z_i}{1 + F \cdot A_e \cdot z_i / C_i^{\text{eq}}} \\
\Leftrightarrow \quad C_i^{\text{CE}} &= \frac{C_i^{\text{eq}} \cdot (1 + F \cdot A_e \cdot z_i / C_i^{\text{eq}}) + (1 - F) \cdot A_e \cdot z_i}{1 + F \cdot A_e \cdot z_i / C_i^{\text{eq}}} \\
\Leftrightarrow \quad C_i^{\text{CE}}(T, S, P, A_e, F) &= C_i^{\text{eq}}(T, S, P) + \frac{(1 - F) \cdot A_e \cdot z_i}{1 + F \cdot A_e \cdot z_i / C_i^{\text{eq}}} \quad (2.21)
\end{aligned}$$

Der Parameter F gibt an, welcher Anteil der eingeschlossenen Luft A_e gelöst wird, und kann Werte zwischen Null (vollständige Lösung der eingeschlossenen Blasen) und Eins (keine Excess-Air) annehmen. Durch das endliche Volumen der Gaseinschlüsse kommt es bedingt durch deren bessere Löslichkeit zu einer Anreicherung der schwereren Edelgase

im Excess-Air-Muster, ohne dass es zu einer Isotopenfraktionierung kommt.

Die Schreibweise der Modellgleichung wurde von Aeschbach-Hertig et al. [2008] modifiziert, um den Fall einer Entgasung beschreiben zu können, ohne die Anfangsparameter ändern zu müssen. Es werden nun die Parameter $A = \frac{V^a}{V^w}$ als Verhältnis von anfänglichem Gasvolumen pro Wasservolumen und $B = \frac{V^b}{V^w}$ als Verhältnis zwischen Gas- und Wasservolumen im Endzustand verwendet. Im Gesamtsystem aus Wasser und Luftblasen befindet sich so im Anfangszustand die auf das Wasservolumen bezogene Gasmenge

$$\begin{aligned} \frac{n_i}{V^w} &= C_i^{\text{eq}} + A \cdot C_{\text{ia}} \\ \Leftrightarrow \frac{n_i}{V^w} &= C_i^{\text{eq}} \cdot [1 + A \cdot H_i(T, S)] \end{aligned} \quad (2.22)$$

und im Endzustand, da es sich um ein geschlossenes System handelt, die identische Gasmenge

$$\begin{aligned} \frac{n_i}{V^w} &= C_i^{\text{CE}} + B \cdot C_{\text{ib}} \\ \Leftrightarrow \frac{n_i}{V^w} &= C_i^{\text{CE}} \cdot [1 + B \cdot H_i(T, S)] . \end{aligned} \quad (2.23)$$

Für die Konzentration in der Wasserphase im Endzustand ergibt sich so die Modellgleichung:

$$\begin{aligned} C_i^{\text{eq}} \cdot [1 + A \cdot H_i(T, S)] &= C_i^{\text{CE}} \cdot [1 + B \cdot H_i(T, S)] \\ \Leftrightarrow C_i^{\text{CE}} &= C_i^{\text{eq}} \cdot \left[\frac{1 + A \cdot H_i(T, S)}{1 + B \cdot H_i(T, S)} \right] . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Das OD-Modell

Im von Hall et al. [2005] vorgeschlagenen **O**xxygen **D**epletion Modell werden erhöhte Partialdrücke der Edelgase in der Bodenluft als Ursache für die höheren Edelgaskonzentrationen im Grundwasser angenommen. Durch biologische Prozesse wird Sauerstoff in der

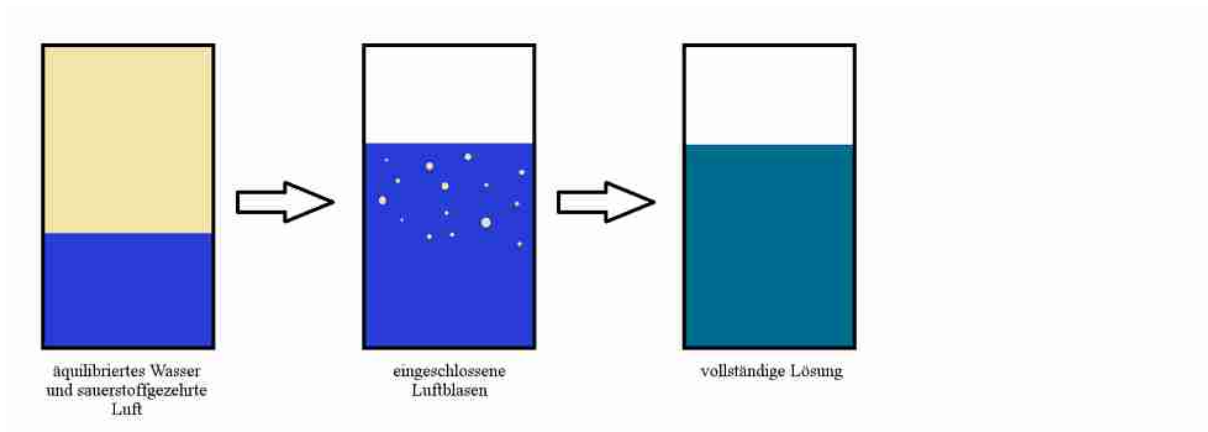


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung des OD-Modells, adaptiert von Kipfer et al. [2002].

Bodenluft verbraucht. Wird dieser Sauerstoff nicht durch eine gleiche Menge CO_2 ersetzt, so steigen die Partialdrücke der anderen Gase entsprechend. Als Ursache für die fehlende Kompensation durch CO_2 wird dessen hohe Löslichkeit in Wasser angenommen. Als Modellgleichung wird von Hall et al. [2012]

$$C_i^{\text{OD}} = C_i^{\text{eq}} \cdot P_{\text{OD}} + A_d \cdot z_i, \quad (2.25)$$

angegeben, die mit Ausnahme des Faktors P_{OD} , der einer Druckänderung entspricht, identisch mit dem UA-Modell ist.

Das OD-Modell wurde von Hall et al. [2005] und Castro et al. [2007] an Daten aus Aquifereen in Michigan und Texas angewandt. Eine einjährige Studie nahe des Grundwasserspiegels an einem Beobachtungsbrunnen in Michigan von Hall et al. [2012] zeigt für Frühjahr und Spätsommer oxidierende Bedingungen und Edelgasdaten in guter Übereinstimmung mit dem OD-Modell. Eine weitere einjährige Studie von Freundt et al. [2013] an Bodenluft zeigt Schwankungen in der Summe aus Sauerstoff und CO_2 zwischen 16,5 % und 24,5 % und eine maximale Erhöhung der Edelgaskonzentrationen um 6,4 % beim Argon, woraus gefolgert wird, dass der dem OD-Modell zugrundeliegende Vorgang zwar existiert, es allerdings aufgrund der starken saisonalen Schwankungen in beide Richtungen im allgemeinen Fall unwahrscheinlich ist, mit dem OD-Modell hinreichend große Effekte zu erzielen.

2.2.4 Bestimmung des Lösungsgleichgewichtes

Um Edelgastemperaturen zu bestimmen, ist es notwendig, aus den gemessenen Edelgaskonzentrationen die Gleichgewichtskonzentrationen zu bestimmen. Dazu müssen die

nichtatmosphärische und die Excess-Air-Komponente abgezogen werden:

$$C_i^{\text{req}} = C_i^{\text{mess}} - C_i^{\text{rad}} - C_i^{\text{ex}}. \quad (2.26)$$

Aufgrund seiner ausgeprägten radiogenen Komponente wird Helium nicht zur Berechnung herangezogen [Aeschbach-Hertig et al., 1999]. Für die verbleibenden Edelgase wird der radiogene Term in Gleichung 2.26 nicht benötigt. Mit Neon, Argon, Krypton und Xenon stehen vier Gleichungen zur Verfügung um die fünf unbekannt Parameter der komplexeren Modelle zu bestimmen. Mit der Annahme, dass die Salinität von Regenwasser null ist und sich der Luftdruck aus der barometrischen Höhenformel¹

$$p = p_0 \cdot e^{-h/h_0} \quad (2.27)$$

und der geographischen Höhe des Grundwasserbildungsgebietes ergibt, bleiben drei unbekannte Parameter und das Gleichungssystem wird eindeutig lösbar.

Die Modellparameter werden nun mittels inverser Modellierung bestimmt [Aeschbach-Hertig et al., 1999]. Dabei werden die freien Parameter derart gewählt, dass die Summe der fehlergewichteten quadratischen Abweichungen von gemessener und modellierter Konzentration minimal werden:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(C_i^{\text{mess}} - C_i^{\text{mod}})^2}{\sigma_i^2} \quad (2.28)$$

Das Modell, das die kleinsten χ^2 -Werte liefert, ist am besten geeignet, die gemessenen Konzentrationen zu erklären.

¹ $p_0 = 1\,013,25 \text{ mbar}$, $h_0 = 8\,300 \text{ m}$

2.3 Stabile Isotope: ^2H und ^{18}O

Ein weiterer Proxy, an dem sich Klimadaten aus Wasser gewinnen lassen, stellen die stabilen Isotope ^2H (Deuterium) des Wasserstoffes und ^{18}O des Sauerstoffes dar. Über die Verhältnisse, in denen sie zu den Hauptisotopen ^1H und ^{16}O vorkommen, lassen sich Aussagen über die Herkunft des Wassers, Niederschlagsmuster, Temperatur und globales Eisvolumen ableiten.

2.3.1 Isotopenverhältnisse: Die δ -Notation

Um die Interpretation von Isotopenverhältnissen zu vereinfachen, werden oft nicht die Verhältnisse selber angegeben, sondern die Abweichung des Isotopenverhältnisses R_{Probe} von dem eines Standards relativ zu diesem Standard in Promille [Mook, 2000b]:

$$\begin{aligned} \delta &= \left(\frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1\,000 \text{‰} \\ \Leftrightarrow \delta &= \left(\frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1\,000 \text{‰} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Als Standard für Wasser wird der **Vienna Standard Mean Ocean Water** (VSMOW), der sich an der Zusammensetzung von Meerwasser orientiert, verwendet. Dieser weist die Isotopenverhältnisse

$$^2R_{\text{VSMOW}} = \frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} = (155,75 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$$

für Wasserstoff und

$$^{18}R_{\text{VSMOW}} = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} = (2\,005,20 \pm 0,45) \cdot 10^{-6}$$

für Sauerstoff auf [Mook, 2000b]. Positive δ -Werte bedeuten isotopisch angereichertes, negative Werte abgereichertes Wasser.

2.3.2 Isotopenfraktionierung

Bedingt durch ihre unterschiedliche Masse verhalten sich die verschiedenen Isotope eines Stoffes und Moleküle, die verschiedene Isotope enthalten (Isotopologe), bei chemischen Reaktionen, Phasenübergängen und diffusivem Transport unterschiedlich. Die schwereren Isotope und Isotopologe haben bei gleicher Temperatur in Fluiden eine geringere Geschwindigkeit und sind in gebundenen Zuständen stärker gebunden. Für Wasser bedeutet dies eine Bevorzugung der isotopisch leichten Moleküle bei der Verdunstung und umgekehrt eine Bevorzugung der isotopisch schweren Moleküle bei der Kondensation. Da die Massendifferenz zwischen $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ und $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ größer ist als für $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ und $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, ist die Fraktionierung für ^{18}O größer als für ^2H .

Quantifiziert wird die Fraktionierung in einem Gleichgewichtszustand zwischen einer Phase 1 und einer Phase 2 durch den Fraktionierungsfaktor [Mook, 2000b]

$$\alpha_{1/2}(T) = \frac{R_{\text{Phase 1}}}{R_{\text{Phase 2}}} \quad (2.30)$$

oder, ausgedrückt in der δ -Notation

$$\alpha_{1/2}(T) = \frac{1 + \delta_1}{1 + \delta_2}. \quad (2.31)$$

Mit

$$\epsilon = \alpha - 1 \quad (2.32)$$

erhält man positive Werte für eine Anreicherung und negative Werte für eine Abreicherung des seltenen Isotops [Mook, 2000b].

Die Gleichgewichtsfraktionierung stellt sich bei der Verdunstung zwischen einem Wasservolumen und einem darüber befindlichen abgeschlossenen Gasraum ein. Bei der Verdunstung über Wasserflächen in der Natur liegt allerdings kein abgeschlossenes Gasvolumen vor. Es stellt sich kein Gleichgewicht ein, da es sich um einen kinetischen Prozess handelt. Verdunstet Wasser aus den Ozeanen, kann die isotopische Zusammensetzung des Ozeanwassers aufgrund der Größe dieses Reservoirs als konstant angenommen werden [Epstein und Mayeda, 1953]. Da der entstandene Wasserdampf in der Atmosphäre aufsteigt, werden die flüssige und gasförmige Phase getrennt, bevor sich ein Gleichgewicht einstellen kann. Durch diesen kinetischen Prozess ist die ^2H -Anreicherung größer als bei der Gleichgewichtsfraktionierung [Dansgaard, 1964]. Bei der Kondensation in Wolken liegt dagegen

ein Gleichgewichtsprozess vor.

Vergleicht man die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte mit den $\delta^2\text{H}$ -Werten meteorischer Wasserproben weltweit, so findet man als Korrelation die **Global Meteoric Water Line** (GMWL) [Craig, 1961; Rozanski et al., 1993]:

$$\delta^2\text{H} = 8,13 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10,8 \text{‰ SMOW} \quad (2.33)$$

Die Steigung ergibt sich aus der größeren Masse von $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ gegenüber $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ und der Deuteriumüberschuss ist durch die kinetische Fraktionierung bei der Verdunstung bedingt.

2.3.3 Stabile Isotope im Niederschlag

Die Abreicherung der stabilen Isotope im Niederschlag wird von verschiedenen Effekten beeinflusst. Da die schwereren Isotopologe bei der Kondensation bevorzugt werden, wird der verbleibende Wasserdampf isotopisch leichter, je mehr Wasser auskondensiert und abregnet. Durch diesen Mechanismus wird der Niederschlag umso stärker abgereichert, je weiter der Wasserdampf in die Kontinente hinein transportiert wird (continental effect). Weiter ist die isotopische Zusammensetzung des Niederschlags von der atmosphärischen Temperatur abhängig. Dansgaard [1964] gibt für die Temperaturabhängigkeit von $\delta^2\text{H}$

$$\delta^2\text{H} = 5,6 \cdot T_{\text{atm}} - 100 \text{‰} \quad (2.34)$$

und für $\delta^{18}\text{O}$

$$\delta^{18}\text{O} = 0,69 \cdot T_{\text{atm}} - 13,6 \text{‰} \quad (2.35)$$

an.

Aus der Temperaturabhängigkeit ergeben sich zwei weitere Effekte, die die isotopische Zusammensetzung des Niederschlags beeinflussen. Da für höhere geographische Breiten und größere Höhen die Temperaturen sinken, wird der Niederschlag an den schwereren Isotopologen abgereichert (latitude effect, altitude effect).

Auch die Stärke des Niederschlags wirkt sich auf seine isotopische Zusammensetzung aus. Große Regentropfen und hohe Luftfeuchte bei Starkregen verschlechtern den Austausch zwischen Regentropfen und Wasserdampf und verringern die Verdunstung der fallenden Tropfen, sodass die schwereren Isotopologe stärker abgereichert werden [Dansgaard, 1964; Lee und Fung, 2008] (amount effect).

Die konstante isotopische Zusammensetzung des Ozeanwassers als Reservoir ist bei großen Schwankungen des globalen Eisvolumens zwischen Warm- und Kaltzeiten nicht gegeben. Da große Mengen isotopisch leichteren Wassers in Gletschern und den polaren Eisschilden gebunden werden, wird das Ozeanwasser als Reservoir – und damit auch der entstehende Wasserdampf bei der Verdunstung – isotopisch schwerer [Shackleton, 1967, 1987] (global ice volume effect).

2.4 Datierung

Um die bestimmten Edelgastemperaturen in einem klimageschichtlichen Kontext betrachten zu können, ist es notwendig, die Zeitspanne zu bestimmen, die vergangen ist, seit das Wasser den letzten Kontakt mit der Atmosphäre hatte. Dazu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, mit denen das Wasser auf unterschiedlichen Zeitskalen datiert werden kann. Im Folgenden sollen die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Techniken vorgestellt werden.

2.4.1 Tritium - ^3He

Entstehung und Eigenschaften

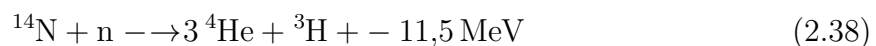
Das radioaktive Wasserstoffisotop Tritium (^3H), bestehend aus einem Proton und zwei Neutronen, zerfällt via β^- -Zerfall mit einer Halbwertszeit von $4\,500 \pm 8$ Tagen ($12,32 \pm 0,02$ Jahre) zu ^3He [Lucas und Unterweger, 2000]:



Tritium wird in der oberen Atmosphäre durch Spallation von Stickstoffkernen durch kosmogen erzeugte Neutronen nach

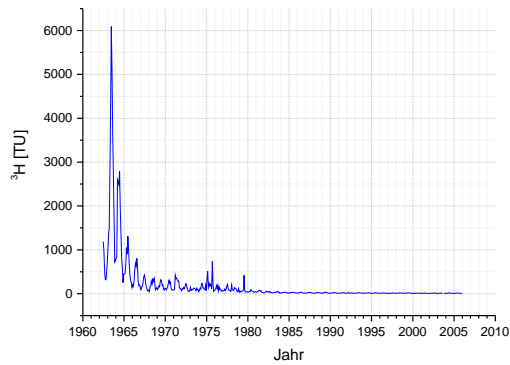


oder

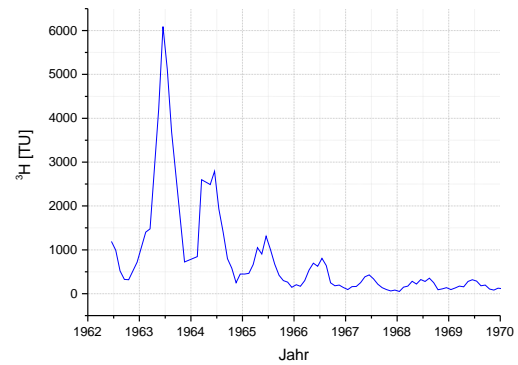


gebildet [Libby, 1946]. Zusätzlich wird es im Boden gemäß

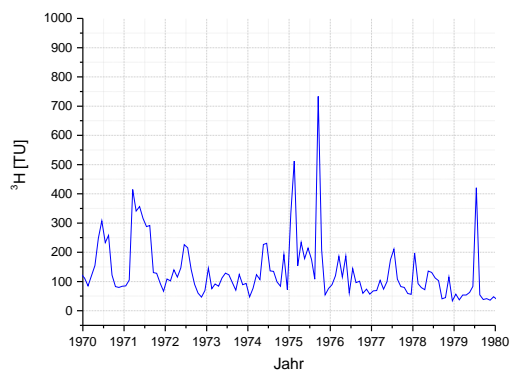




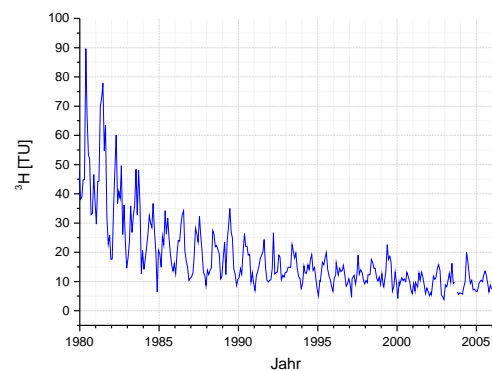
(a) 1962 bis 2006



(b) Ausschnitt 1962 bis 1970

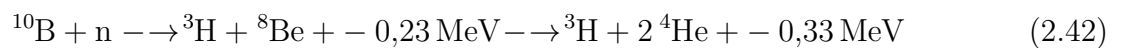


(c) Ausschnitt 1970 bis 1980



(d) Ausschnitt 1980 bis 2006

Abbildung 2.6: Tritiumeintragskurve aus Regenwasserproben von der Wetterstation Hof, gemessen am Heidelberger Tritiumlabor. Gut zu erkennen sind der Bombenpeak in den frühen 1960er Jahren sowie die saisonalen Schwankungen. Man beachte die unterschiedlichen Skalierungen der Y-Achsen.



gebildet, wobei die Neutronen entweder aus Kernreaktionen, die durch α -Teilchen aus radioaktivem Zerfall angetrieben werden, oder durch kosmische Strahlung gebildet werden [Lal, 1987].

Anthropogen wurden große Mengen Tritium in den 1960er Jahren durch atmosphärische

Kernwaffentests freigesetzt, wodurch der Tritiumanteil im Niederschlag teilweise um etwa einen Faktor 1 000 erhöht wurde [Mook, 2000c] (siehe Abbildung 2.6). Der natürliche atmosphärische Tritiumanteil vor der anthropogenen Beeinflussung wurde von Roether [1968] anhand von entsprechend altem Wein auf etwa 5 TU abgeschätzt. Tritiumanteile werden üblicherweise in der Einheit TU (**T**ritium **U**nit) angegeben, wobei 1 TU einem Tritiumatom pro 10^{18} Wasserstoffatomen entspricht.

Das Tritium aus der atmosphärischen Produktion reagiert mit atmosphärischem Sauerstoff zu Wasser und wird saisonal über Tropopausenbrüche in mittleren Breiten in die Troposphäre transportiert, von wo es über den Niederschlag in Grund- und Oberflächenwasser gelangt [Mook, 2000b].

Datierung mit der ^3H - ^3He -Methode

Bei bekannten Tritiumanteilen im Niederschlag kann nun über das radioaktive Zerfallsgesetz

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.43)$$

mit der bekannten Zerfallskonstante

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (2.44)$$

die Zeit t , die vergangen ist, seit das Wasser mit Anfangsaktivität A_0 als Niederschlag abgerechnet ist, durch Messung der Aktivität $A(t)$ bestimmt werden:

$$t = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{A(t)}{A_0} \quad (2.45)$$

Da aber die Anfangsaktivität A_0 nicht zeitlich konstant ist (siehe Abbildung 2.6), kann einer gemessenen Aktivität $A(t)$ keine eindeutige Zeit t zugeordnet werden.

Dieses Problem lässt sich umgehen, indem zusätzlich zum Tritiumanteil die Konzentration des Tochterisotops ^3He bestimmt wird, sofern die zu datierende Grundwasserprobe ohne atmosphärische Kontamination und Druckverlust (Entgasung) genommen wurde, da die Konzentration des Tochterisotops im selben Maße zunimmt, in dem die Konzentration des Mutterisotops abnimmt (siehe Abbildung 2.7).

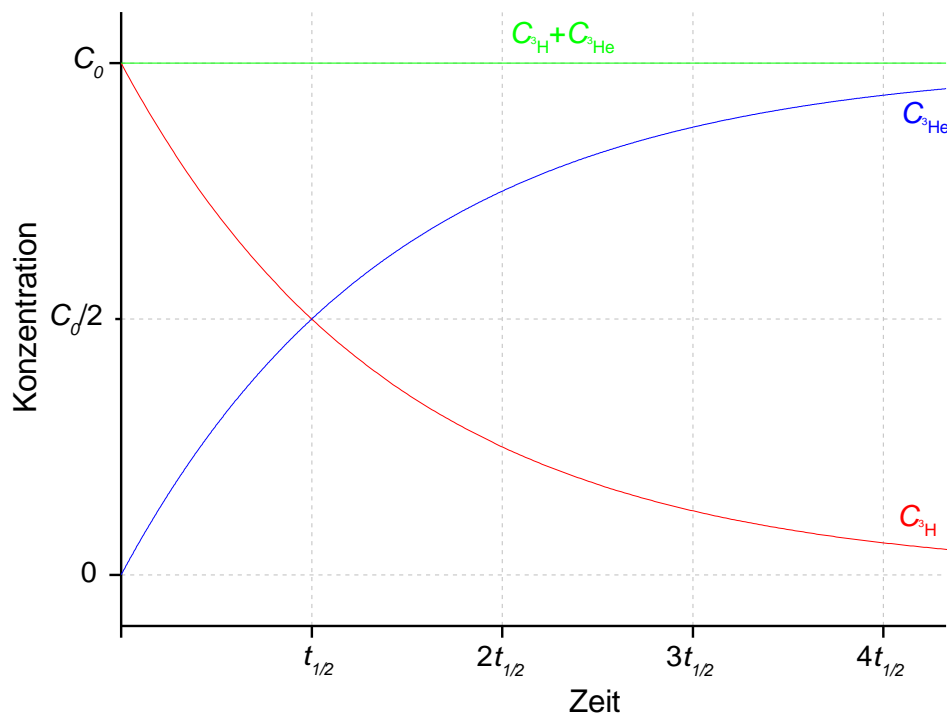


Abbildung 2.7: Grundprinzip der ^3H - ^3He -Datierung: Durch die gemessenen Konzentrationen des Mutter- und Tochterisotops ist die Anfangskonzentration des Tritiums bekannt.

2.4.2 ^{14}C

Entstehung und Eigenschaften

Das radioaktive Kohlenstoffisotop ^{14}C wird, ähnlich zum Tritium, in der oberen Atmosphäre durch kosmogene Neutronen gemäß



aus Stickstoff gebildet [Libby, 1946], und zerfällt via β^- -Zerfall mit einer Halbwertszeit von 5730 ± 40 Jahren zu ^{14}N [Godwin, 1962].

Der entstandene Radiokohlenstoff reagiert mit Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und nimmt, nachdem er saisonal über Tropopausenbrüche in mittleren Breiten in die Troposphäre

gelangt, am Kohlenstoffzyklus teil, indem es in Wasser gelöst oder durch Pflanzen verstoffwechselt wird [Mook, 2000c]. Über das radioaktive Zerfallsgesetz (Gleichung 2.45) kann daher bei bekannter Anfangsaktivität einer Probe ein Alter zugeordnet werden. Die Messergebnisse werden üblicherweise in der Einheit pmC (**p**ercent **m**odern **C**arbon) angegeben.

Der natürliche atmosphärische ^{14}C -Anteil am Gesamtkohlenstoff ist zeitlich nicht konstant [de Vries, 1958], sondern hängt von der Sonnenaktivität [Crowe, 1958] und der Erdmagnetfeldstärke [Beiser, 1957] ab. Aus diesem Grund muss die Eintragskurve anhand eines geeigneten Archivs, wie beispielsweise Baumringen, kalibriert werden.

Wie auch beim Tritium wurde ^{14}C anthropogen in großen Mengen durch die atmosphärischen Kernwaffentests in den frühen 1960er Jahren erzeugt, wobei der Peak im Verhältnis zum natürlichen atmosphärischen Anteil deutlich geringer ausfällt als beim Tritium, da der natürliche Tritiumanteil deutlich geringer ist als der des Radiokohlenstoffes [Mook, 2000c]. Ferner stellt sich das natürliche Verhältnis beim ^{14}C langsamer ein als beim Tritium, da der CO_2 -Austausch zwischen Atmosphäre und Ozeanen deutlich langsamer abläuft, als die Umwälzung zwischen atmosphärischem Wasser und den Ozeanen [Mook, 2000c].

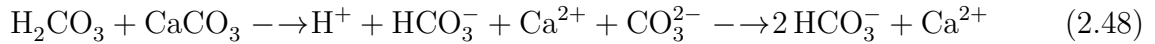
Ein weiterer anthropogener Einfluss auf den ^{14}C -Anteil am Gesamtkohlenstoff der Atmosphäre ist der Suess-Effekt: Durch die Verbrennung fossiler und damit ^{14}C freier Energieträger, wird der ^{14}C -Anteil am Gesamtkohlenstoff gesenkt [Suess, 1955]. Dieser Effekt wird allerdings vom abfallenden Bombenpeak verdeckt und ist daher seit den späten 1950er Jahren nicht direkt sichtbar [Mook, 2000b]. In dicht besiedelten und industrialisierten Gebieten kann es zu lokalen Abweichungen des atmosphärischen ^{14}C -Anteils kommen [Levin et al., 1980].

Kohlenstoff im Grundwasser

Da Wasser als Stoff selber keinen Kohlenstoff enthält, wird zum Datieren von Grundwasser gelöster anorganischer Kohlenstoff (**D**issolved **I**norganic **C**arbon, kurz DIC) verwendet. Wird das in der Bodenluft enthaltene CO_2 – sowohl das atmosphärische als auch das durch Wurzelatmung und Mikroorganismen produzierte, die jeweils eine junge ^{14}C -Signatur aufweisen – bei der Grundwasserbildung gelöst, so stellt sich eine Gleichgewichtsreaktion ein, bei der gelöstes CO_2 , Kohlensäure (H_2CO_3), Hydrogencarbonat (HCO_3^-) und Carbonat (CO_3^{2-}) entstehen:



Je niedriger der pH-Wert des Wassers ist, desto weiter links liegt das Gleichgewicht in Gleichung 2.47. Je mehr CO_2 gelöst wird, desto stärker sinkt der pH-Wert, das Wasser wird saurer. Dadurch kann vorhandenes Carbonat – wie beispielsweise Kalk (CaCO_3) – aus dem Boden gelöst werden:



Dies wirkt einer weiteren Verringerung des pH-Wertes entgegen, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Im Gegensatz zum CO_2 der Bodenluft, weist der Kohlenstoff im Carbonat im Allgemeinen keine rezente Isotopensignatur auf, sondern ist im Extremfall frei von ^{14}C . Es ist somit nicht möglich, direkt aus dem gemessenen ^{14}C -Anteil des gelösten anorganischen Kohlenstoffes einer Wasserprobe ein Alter zu berechnen. Stattdessen ist es notwendig, Korrekturmodelle anzuwenden, um die passende Anfangsaktivität zu rekonstruieren. Es gibt mehrere Modelle, die dieses Problem mit unterschiedlichen Ansätzen behandeln. Von diesen sollen im Folgenden die in dieser Arbeit verwendeten vorgestellt werden.

Das **Vogel-Modell**, auch als statistisches Modell bezeichnet, ist ein von Vogel [1967] vorgeschlagenes, im Vergleich mit anderen Modellen sehr einfaches Korrekturmodell. Es basiert auf der empirischen Erkenntnis, dass die ^{14}C -Aktivität in rezentem Grundwasser etwa bei einem Wert von $A_0 = 85 \pm 5$ pmC liegt [Vogel, 1967].

Das **Tamers-Modell** [Tamers, 1975] geht davon aus, dass in einem geschlossenen System bei der Auflösung von Carbonat für jedes Hydrogencarbonation, das aus gelöstem CO_2 entsteht, je ein Hydrogencarbonation aus aufgelöstem Carbonat entsteht (siehe Formel 2.48). Damit lässt sich die gemessene ^{14}C -Aktivität über einen Korrekturfaktor

$$q = \frac{[\text{CO}_2] + \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-]} \quad (2.49)$$

zu

$$[^{14}\text{C}_{\text{korrigiert}}] = q \cdot [^{14}\text{C}_{\text{gemessen}}] \quad (2.50)$$

korrigieren [Tamers, 1975]. Die dazu notwendige CO_2 -Konzentration lässt sich über den pH-Wert abschätzen, die Hydrogencarbonatkonzentration über eine Messung der Alkalinität.

Das **Pearson-Modell** [Pearson Jr., 1965] benutzt zur Korrektur die Kohlenstoffisotopie des gelösten anorganischen Kohlenstoffes. Neben den schon erwähnten Unterschieden im

^{14}C -Anteil der Bodenluft und der Carbonate, gibt es auch Unterschiede im Anteil des stabilen Isotopes ^{13}C . Im Carbonat kommen ^{13}C und ^{12}C ungefähr im Isotopenverhältnis des **Vienna Pee Dee Belemnite** (VPDB) Standards der IAEA vor ($\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$)², im CO_2 der Bodenluft liegt dagegen ein anderes Isotopenverhältnis vor. Dies ist durch Isotopenfraktionierungsprozesse bei der Photosynthese in Pflanzen bedingt, wobei es zwei Gruppen von Pflanzen gibt, die unterschiedlich fraktionieren. Es werden dabei C3- (z. B. Reis, Roggen und Weizen) und C4-Pflanzen (z. B. Mais, Hirse, Zuckerrohr und Gräser) unterschieden. Die C3-Pflanzen verfügen über einen einfacheren Photosynthesemechanismus. Ihre Produkte weisen einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von etwa -28‰ auf, wohingegen dieser bei C4-Pflanzen bei -14‰ liegt. Durch Messung des $\delta^{13}\text{C}$ lässt sich der Anteil an fossilem Kohlenstoff bestimmen. Der Korrekturfaktor berechnet sich zu:

$$q = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{gesamt}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Carbonat}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Carbonat}}} \quad (2.51)$$

Das **Fontes-Garnier-Modell** [Fontes und Garnier, 1979] ist das komplexeste der hier vorgestellten Systeme. In diesem stehen die beiden Reservoirs, die Kohlenstoff in das Grundwasser eintragen – Bodenluft CO_2 und Carbonate aus dem Boden – über das Grundwasser in einem Austausch. Kohlenstoff aus aufgelösten Carbonaten kann – unter Annahme eines offenen Systems – in das CO_2 der Bodenluft übergehen und umgekehrt können Carbonate, die Kohlenstoff aus gelöstem CO_2 enthalten – nun unter der Annahme eines geschlossenen Systems – ausfallen. Es liegen also zwei Fraktionen an gelöstem anorganischen Kohlenstoff vor: eine, deren Kohlenstoff aus den Carbonaten im Boden stammt und eine weitere, die mit dem CO_2 der Bodenluft ausgetauscht hat. Um diese zu bestimmen, ist eine Messung der Alkalinität sowie des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes notwendig. Der Korrekturfaktor ergibt sich als

$$q = \frac{[\text{DIC}_{\text{Mess}}] - [\text{DIC}_{\text{Carb}}] + [\text{DIC}_{\text{CO}_2}]}{[\text{DIC}_{\text{Mess}}]} \quad (2.52)$$

wobei $[\text{DIC}_{\text{CO}_2}]$ als

$$[\text{DIC}_{\text{CO}_2}] = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Mess}} [\text{DIC}_{\text{Mess}}] - \delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}} [\text{DIC}_{\text{Carb}}] - \delta^{13}\text{C}_{\text{Bod}} ([\text{DIC}_{\text{Mess}}] - [\text{DIC}_{\text{Carb}}])}{\delta^{13}\text{C}_{\text{Bod}} - \epsilon_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Carb}}} \quad (2.53)$$

bestimmt wird. Dabei ist $\epsilon_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$ der Anreicherungsfaktor zwischen dem CO_2 der Bodenluft und dem Carbonat aus dem Boden.

²Zur δ -Notation siehe Abschnitt 2.3.1

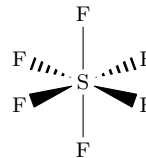
2.4.3 Gelöste anthropogene Spurengase

Für eine Datierung junger Grundwässer eignen sich inerte, anthropogene Spurengase, sofern ihre atmosphärischen Mischungsverhältnisse zeitlich nicht konstant sind und sich möglichst eindeutige Eintragskurven ergeben. Für eine erfolgreiche Anwendung ist es weiter notwendig, dass die atmosphärischen Mischungsverhältnisse und Löslichkeiten dieser Spurengase groß genug sind, um – innerhalb des Datierungsbereiches – messbare und unterscheidbare Konzentrationen im Grundwasser zu bewirken.

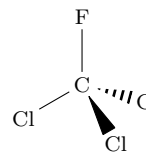
Da es sich um anthropogen erzeugte Stoffe handelt, ist dabei zu beachten, dass es bedingt durch die Verteilung der Landmassen und Industriezentren auf der Erde zu lokalen Unterschieden – insbesondere zwischen nördlicher und südlicher Hemisphäre – in den atmosphärischen Mischungsverhältnissen dieser Gase kommen kann [Geller et al., 1997]. Speziell in der Nähe industrieller Zentren sind deutlich erhöhte Mischungsverhältnisse möglich [Santella et al., 2008].

Für diese Arbeit wurden die folgenden Stoffe verwendet:

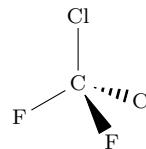
- Schwefelhexafluorid (SF_6):



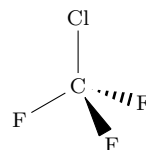
- Trichlorfluormethan (F11):



- Dichlordifluormethan (F12):



- Chlortrifluormethan (F13):



- 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (F113):

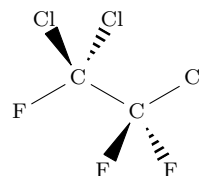


Tabelle 2.1: Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten FCKWs. Lebensdauern nach Volk et al. [1997] und Ravishankara et al. [1993] (F13).

FCKW	Langname	chem. Formel	atmos. Lebensdauer
F11	Trichlorfluormethan	CCl_3F	45 ± 7 Jahre
F12	Dichlordifluormethan	CCl_2F_2	87 ± 17 Jahre
F13	Chlortrifluormethan	CClF_3	≈ 640 Jahre
F113	1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	100 ± 32 Jahre

Fluorchlorkohlenwasserstoffe

Fluorchlorkohlenwasserstoffe sind synthetische organische Verbindungen, die unter anderem als Kältemittel³, Schutzgase, Treibgase, Reinigungs- und Lösemittel verwendet wurden. Aufgrund ihrer weit verbreiteten Verwendung und ihrer langen atmosphärischen Lebensdauern (siehe Tabelle 2.1) stiegen ihre atmosphärischen Mischungsverhältnisse seit den 1950er Jahren stark an (siehe Abbildung 2.8). Durch die Entdeckung ihres starken Ozonabbau potentials [Molina und Rowland, 1974] wurde ihre Herstellung und Verwendung durch das Montreal-Protokoll für Industrieländer stark eingeschränkt, sodass ihre atmosphärischen Mischungsverhältnisse seit Mitte der 1990er bis Anfang der 2000er Jahre langsam sinken (siehe Abbildung 2.8). Diese FCKWs erlauben daher ohne Zuhilfenahme anderer Tracer seit Mitte der 1990er Jahre keine eindeutige Datierung mehr. Es existieren allerdings auch andere FCKWs, wie beispielsweise F113a (1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluorethan, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$) und das inzwischen auch als Datierungstracer erforschte F13 (Chlortrifluormethan, CClF_3), deren – im Vergleich zu F11, F12 und F113 sehr geringe – atmosphärische Mischungsverhältnisse aktuell stark ansteigen [Laube et al., 2014; Busenberg und Plummer, 2008].

Ein natürliches Vorkommen von F11 und F12 in fluorithaltigem Gestein wurde von Harnisch et al. [2000] beobachtet, wobei die natürlichen Reservoirs dieser Stoffe auf eine ähnliche Größenordnung wie die anthropogenen abgeschätzt werden, jedoch sehr geringe Freisetzungsraten aufweisen.

Unter anaeroben Bedingungen können FCKWs durch biologische Dehalogenierung abgebaut werden, wobei F11 stärker und F113 weniger stark als F12 abgebaut werden [Khalil und Rasmussen, 1989; Khalil et al., 1990; Denovan und Strand, 1992]. Oster et al. [1996] beobachteten für F11 und F12 Abbauraten zwischen $0,05$ und $3 \cdot 10^5 \text{ pmol/l} \cdot \text{a}$ und ein Reaktivitätsverhältnis für F11 zu F12 von etwa 10, während Cook et al. [1995] einen Fall beschreiben, in dem F11 weitgehend abgebaut ist, F12 jedoch keine Anzeichen von Beeinflussung zeigt.

³Daher werden sie teilweise auch als Freone bezeichnet.

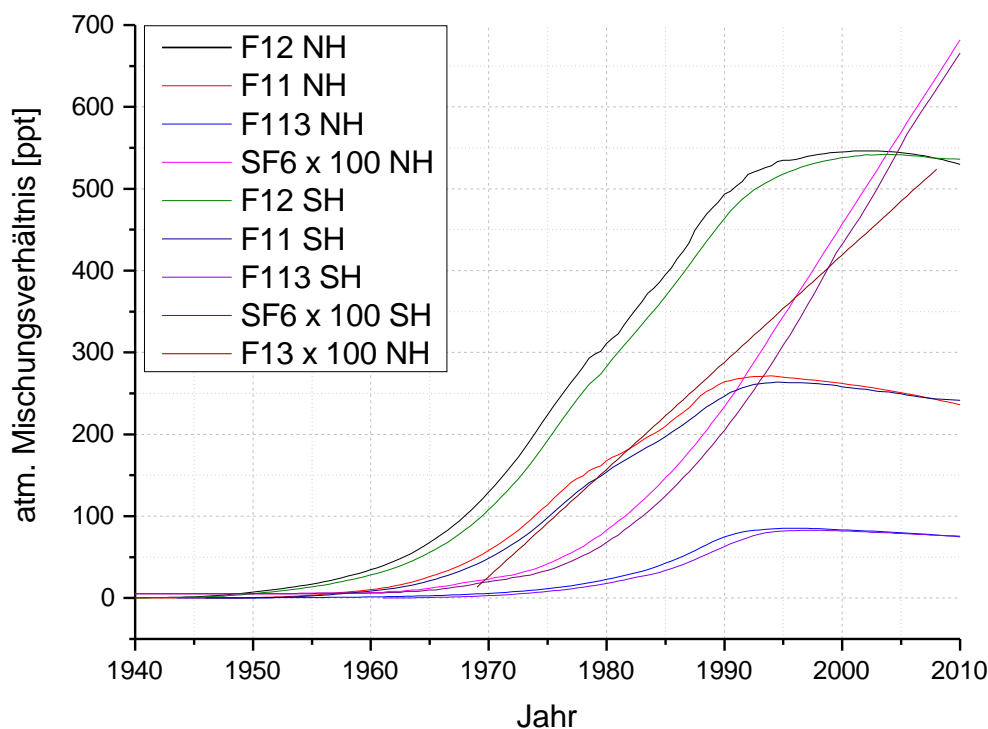


Abbildung 2.8: Atmosphärische Mischungsverhältnisse der Freone und SF_6 für beide Hemisphären. Man beachte, dass die F13 und SF_6 -Werte mit einem Faktor 100 multipliziert dargestellt sind. Daten zusammengestellt vom USGS aus Montzka et al. [1996]; Butler et al. [1999]; Prinn et al. [2000]; Walker et al. [2000]; Cunnold et al. [1997]; Busenberg und Plummer [1993]; Wisegarver und Gammon [1988]; Gilpin [1991]; Wang [1993, 1997]; Tominaga [1992]; Fisher und Midgley [1993]; AFEAS [2003]

Schwefelhexafluorid

Schwefelhexafluorid (SF_6) findet primär Anwendung als Isoliergas in Hochspannungsschaltungen und Schutzgas in der Aluminium- und Magnesiumproduktion [Maiss und Brenninkmeijer, 1998]. Das atmosphärische Mischungsverhältnis steigt seit dem Beginn der industriellen Produktion von SF_6 1953 beständig an (siehe Abbildung 2.8) und ist seit 1978 gut dokumentiert [Maiss et al., 1996; Maiss und Brenninkmeijer, 1998; Levin et al., 2010]. Aufgrund seiner langen atmosphärischen Lebensdauer von bis zu 3 200 Jahren [Ravishankara et al., 1993] und den weiterhin steigenden globalen Emissionen [Levin et al., 2010] ist ein Ende des Anstiegs des atmosphärischen SF_6 -Mischungsverhältnisses nicht abzusehen.

Tabelle 2.2: Löslichkeiten und resultierende gelöste Konzentrationen von SF₆ und den FCKWs für verschiedene Temperaturen, berechnet für atmosphärische Mischungsverhältnisse von 2010 (aus Abbildung 2.8). Die atmosphärischen Mischungsverhältnisse sind in ppt, die Konzentrationen im Wasser in fmol/l und die Löslichkeiten in mol/l · atm gegeben.

* In Ermangelung aktuellerer Werte sind die F13 Konzentrationen für das Jahr 2008 angegeben.

Stoff	C_{Luft}^{2010}	$K^{5^\circ\text{C}}$	$C_{\text{Wasser}}^{5^\circ\text{C}}$	$K^{10^\circ\text{C}}$	$C_{\text{Wasser}}^{10^\circ\text{C}}$	$K^{20^\circ\text{C}}$	$C_{\text{Wasser}}^{20^\circ\text{C}}$
SF ₆	7,1	$491 \cdot 10^{-6}$	3,4	$397 \cdot 10^{-6}$	2,8	$273 \cdot 10^{-6}$	1,9
F11	240	$28,18 \cdot 10^{-3}$	6 710	$21,12 \cdot 10^{-3}$	5 012	$12,86 \cdot 10^{-3}$	3 017
F12	535	$7,09 \cdot 10^{-3}$	3 762	$5,48 \cdot 10^{-3}$	2 897	$3,52 \cdot 10^{-3}$	1 840
F13*	5,24	$1,68 \cdot 10^{-3}$	8,7	$1,40 \cdot 10^{-3}$	7,3	$1,03 \cdot 10^{-3}$	5,3
F113	76	$8,95 \cdot 10^{-3}$	671	$6,53 \cdot 10^{-3}$	488	$3,77 \cdot 10^{-3}$	279

Ein natürliches Vorkommen von SF₆ wurde sowohl vermehrt in fluorithaltigen Gesteinen und Graniten [Kranz, 1966; Harnisch et al., 1996; Harnisch und Eisenhauer, 1998; Harnisch et al., 2000] und im Wasser entsprechender Aquifere [Busenberg und Plummer, 2000; Friedrich et al., 2013], aber auch in von vulkanischer Aktivität beeinflussten Quellen [Busenberg und Plummer, 2000] und in Sedimentaquiferen in Indien [Wieser, 2010] und – mit besonderer Relevanz für diese Arbeit – China [von Rohden et al., 2010a] beobachtet. Als möglicher Produktionsmechanismus stehen radiochemische Prozesse im Verdacht [Kranz, 1966; Harnisch und Eisenhauer, 1998; Friedrich et al., 2013].

Löslichkeit

Für die Löslichkeiten von SF₆ [Bullister et al., 2002], F11, F12 [Warner und Weiss, 1985], F13 [Scharlin und Battino, 1995] und F113 [Bu und Warner, 1995] gilt die Formel

$$\ln K = a_1 + a_2 \cdot \frac{100}{T} + a_3 \cdot \frac{T}{100} + S \cdot \left[b_1 + b_2 \cdot \frac{T}{100} + b_3 \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (2.54)$$

mit den in Tabelle A.5 auf Seite 111 im Anhang gegebenen Parametern. Daraus ergibt sich für die Gleichgewichtskonzentration in Wasser entsprechend Gleichung 2.6

$$C_i^{\text{eq}}(T, S, P) = K_i \cdot z_i \cdot [p - e(T)] \quad (2.55)$$

mit der Molfraktion z und dem Wasserdampfdruck $e(T)$ [Warner und Weiss, 1985].

In Tabelle 2.2 sind Löslichkeiten und resultierende gelöste Konzentrationen in Wasser

für verschiedene Temperaturen gegeben. Da die Löslichkeiten der FCKWs und besonders die des SF_6 sehr klein sind, ist bei Probenahme und Messung auf das Vermeiden von Kontaminationen mit Luft zu achten.

Datierung

Für eine erfolgreiche Datierung mit SF_6 und den FCKWs müssen neben den im Wasser gemessenen Konzentrationen und den atmosphärischen Eintragskurven auch die Temperatur bei der Einstellung des Lösungsgleichgewichtes und der Excess-Air-Anteil bekannt sein. Diese beiden Informationen lassen sich mit den gelösten Edelgasen bestimmen (siehe Abschnitt 2.2).

Da es durch die bereits oben angesprochenen lokalen anthropogenen und natürlichen Quellen oder durch Dehalogenierung zu Abweichungen von den Eintragskurven kommen kann, ist eine Kombination aus mehreren dieser Stoffe und anderen Methoden, wie der in Abschnitt 2.4.1 besprochenen Tritium- ^3He -Methode empfehlenswert [IAEA, 2006].

Kapitel 3

Probenahme

3.1 Probenahmegebiet

Das Probenahmegebiet befindet sich – wie auch im Vorgängerprojekt – im nördlichen Teil der Nordchinesische Ebene im Becken des Hai He¹-Flusssystem. Es erweitert den Datenbestand sowohl in nördlicher als auch südlicher Richtung.

3.1.1 Die Nordchinesische Ebene

Die Nordchinesische Ebene (zu Lage und Übersicht siehe Abbildungen 3.1 und 3.2) ist die Alluvialebene der Flüsse Huang He (Gelber Fluss), Hai He und Huai He. Als eines der wichtigsten landwirtschaftlichen Zentren Chinas, befindet sie sich mit einer Fläche von etwa 320 000 km² im Nordosten des Landes und beheimatet über zweihundert Millionen Menschen [Kendy et al., 2003]. Der durchschnittliche jährliche Niederschlag, der im semiariden Monsunklima der Ebene größtenteils während der Sommermonate fällt, beträgt 500–600 mm bei einer Jahresmitteltemperatur von 10–15°C [Liu et al., 2011]. An das die Ebene im Westen begrenzende Taihang Shan Gebirge schließt sich eine flach abfallende Vorbergzone an, die in die bis zur Küste reichende Alluvialebene aus quartärem Sediment mit einer Mächtigkeit von 400–600 m übergeht [Chen et al., 2003; Foster et al., 2004] (siehe Abbildung 3.3 auf Seite 48). In diesen Sedimenten befindet sich ein komplexes Aquifersystem, das in vier Bereiche unterteilt wird: Der obere, ungespannte Aquifer in holozänem Sediment (Bereich I in Abbildung 3.3; vorwiegend grober Sand in der Vorbergzone und feiner Sand in der Ebene) und die drei darunterliegenden gespannten Aquifere in Sedi-

¹He ist das chinesische (Mandarin) Wort für Fluss



Abbildung 3.1: Lage der Nordchinesischen Ebene in China. (Karte: Marble Virtual Globe)

menten aus dem Jung- (II; sandiger Kies, mittlerer bis feiner Sand), Mittel- (III; sandiger Kies in der Vorbergzone, mittlerer bis feiner Sand in der Ebene) und Altpleistozän (IV; zementierter sandiger Kies) [Chen et al., 2005]. Bedingt durch das Agrarnutzungskonzept mit zwei Ernten pro Jahr – vorwiegend Mais im Sommer und Weizen im Winter – und die dadurch erforderliche künstliche Bewässerung in der trockenen Periode von Herbst bis Frühjahr, ist der Wasserbedarf höher als der verfügbare Niederschlag, wodurch es zu einem stetigen Absinken des Grundwasserspiegels kommt [Foster et al., 2004; Zhang et al., 2004; Liu et al., 2008; von Rohden et al., 2010b]. Als weiteres Problem kommt die Versalzung der Aquifere I und II von der zentralen Ebene bis zur Küste hinzu [Foster et al., 2004; Chen et al., 2005].

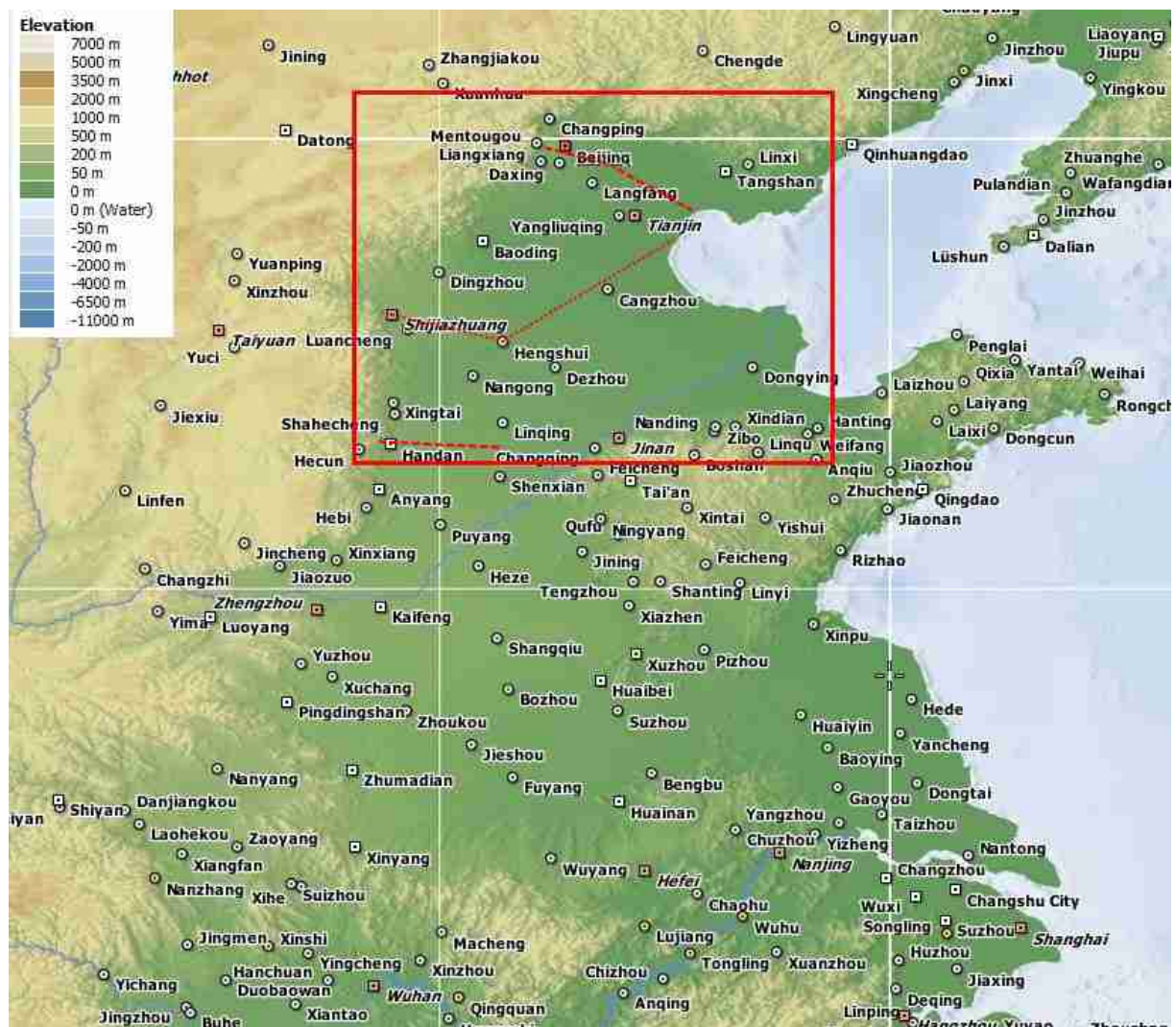


Abbildung 3.2: Übersicht der Nordchinesischen Ebene und Lage des Probenahmegebietes. Die gestrichelten Linien geben die beiden beprobten Transekten des aktuellen Projektes, die gepunktete Linie die des Vorgängerprojektes an. (Karte: Marble Virtual Globe)

3.1.2 Die Transekten

Für das Projekt wurden auf zwei Transekten, die sich in ungefähr gleichen Abständen nördlich und südlich der Transekte des Vorgängerprojektes befinden, Proben genommen. Eine Übersicht der Brunnen ist in Abbildung 3.4 sowie den Tabellen A.6 und A.7 im Anhang ab Seite 112 gegeben.

Die Haupttransekte: Auf der ungefähr 170 km langen, nördlicher gelegenen Haupttransekte (Nordtransekte) befinden sich insgesamt 36 Brunnen. Sie beginnt bei etwa $39^{\circ} 55'$

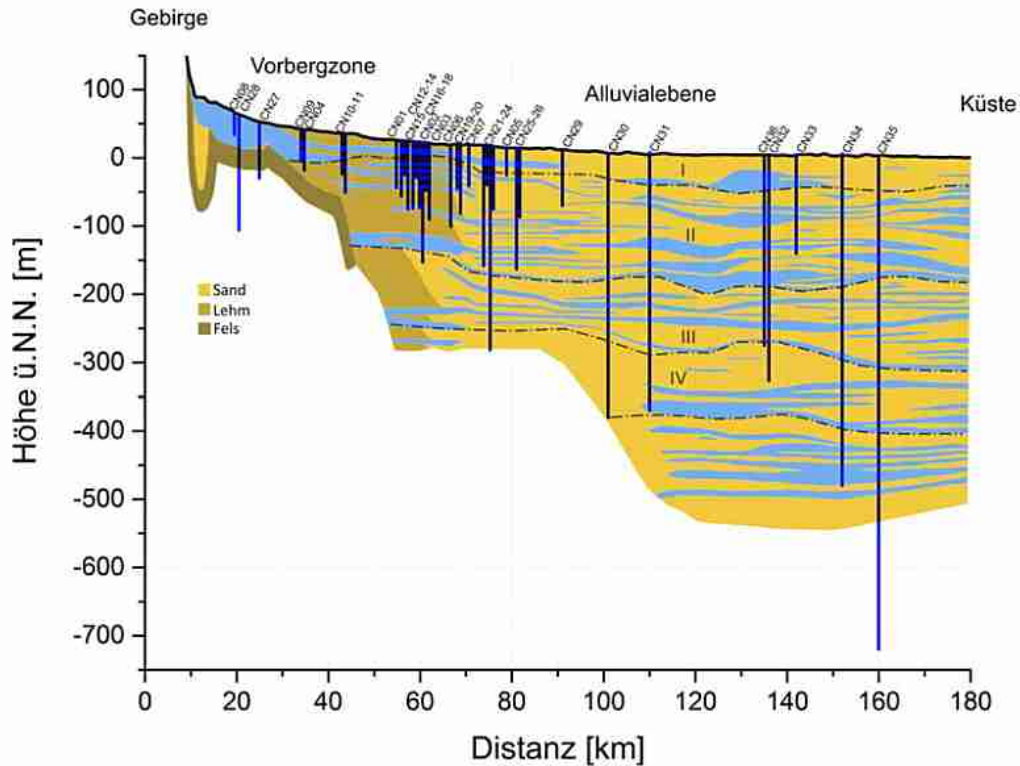
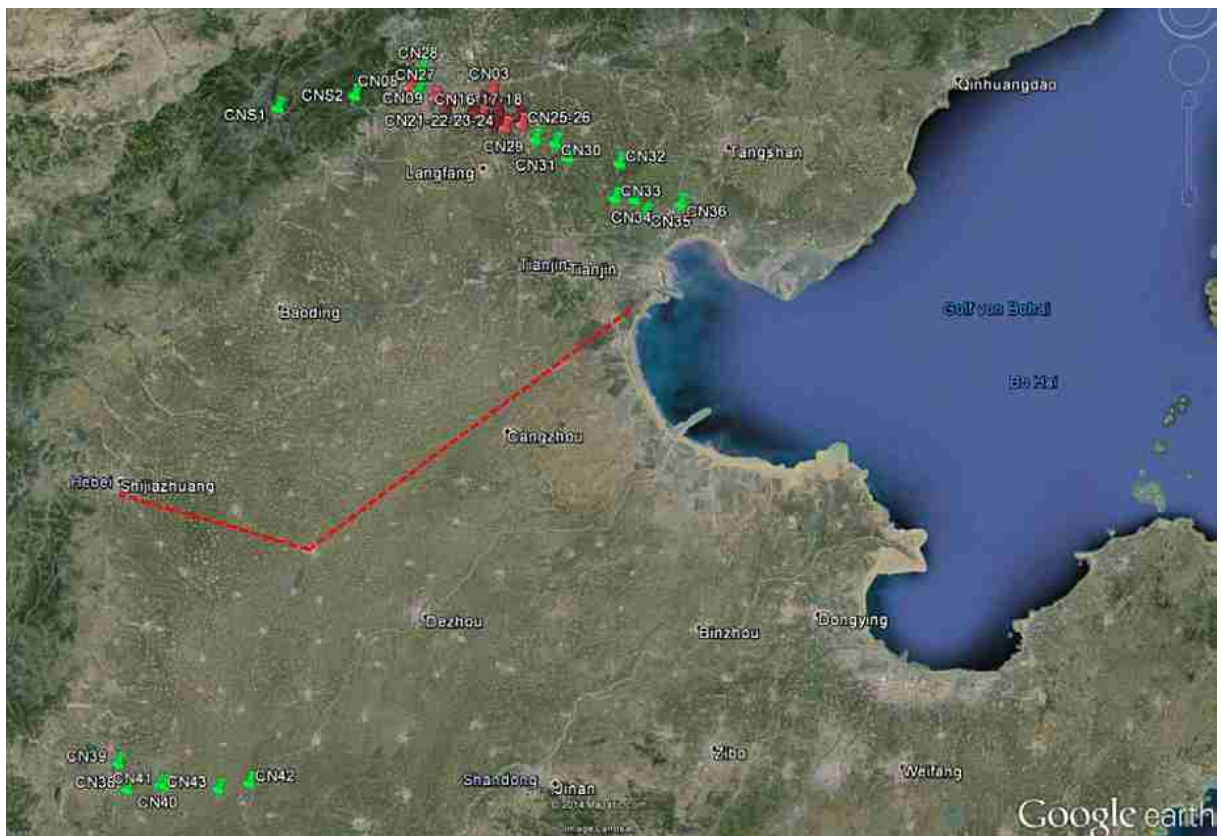


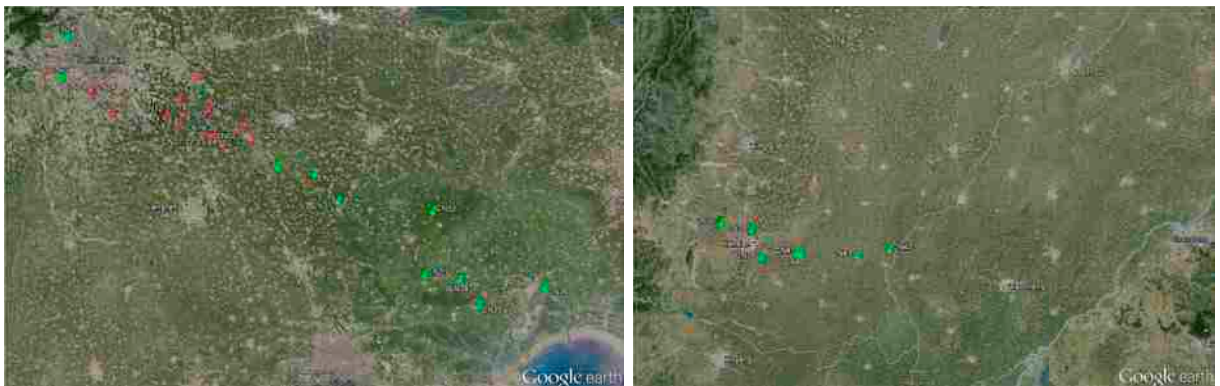
Abbildung 3.3: Schnitt entlang der Haupttransekte mit dem ungespannten holozänen Aquifer (I) und den gespannten Aquiferen aus jung- (II), mittel- (III) und altpleistozänen (IV) Sedimenten sowie den beprobten Brunnen. Adaptiert aus *Atlas of Groundwater Sustainable Utilization in North China* [Zhang und Fei, 2009].

nördlicher Breite und $116^{\circ} 15'$ östlicher Länge nahe der Berge am westlichen Rand von Peking, passiert Peking im Süden und endet bei etwa $39^{\circ} 15'$ nördlicher Breite und $117^{\circ} 50'$ östlicher Länge nördlich von Tianjin am Golf von Bohai. Im Bereich der Vorbergzone und dem Übergang zur Ebene wurden neben Produktionsbrunnen für Landwirtschaft und Wasserversorgung auch hydrologische Beobachtungsbrunnen beprobt.

Die Nebentransekte: Die südlich gelegene Nebentransekte (Südtransekte) weist nur eine vergleichsweise geringe Länge von etwa 90 km auf, die sieben beprobten Brunnen decken jedoch ein sehr breites Tiefenspektrum ab. Sie liegt zwischen $36^{\circ} 40'$ nördlicher Breite und $114^{\circ} 20'$ östlicher Länge und $36^{\circ} 35'$ nördlicher Breite und $115^{\circ} 18'$ östlicher Länge in der Nähe der Stadt Handan. Ursprünglich war auch hier eine längere Transekte geplant, diese konnte jedoch aufgrund zeitlicher Beschränkungen nicht realisiert werden.



(a) Das Probenahmegebiet



(b) Haupttransekte; für eine größere Version, siehe Abbildung A.2 auf Seite 116. (c) Nebentransekte; für eine größere Version, siehe Abbildung A.3 auf Seite 117.

Abbildung 3.4: Übersicht des Probenahmegebietes. Brunnen der 2011er Kampagne sind rot, die der 2012er Kampagne grün dargestellt. Die gestrichelte Linie gibt den Verlauf der Transekte des Vorgängerprojektes an. Unten links die Nord-, rechts die Südtransekte. (Karte: Google Earth)

3.1.3 Probenahmekampagnen

Es wurden insgesamt zwei erfolgreiche Probenahmekampagnen in den Jahren 2011 und 2012 absolviert. Eine weitere Kampagne im Jahr 2010, die mit der Anfangskonferenz des Rahmenprojektes verbunden werden sollte, scheiterte an Problemen mit dem chinesischen Zoll, der das Probenahmematerial nicht frei gab.

Die 2011er Kampagne

Während der ersten Probenahmekampagne vom 14. April bis 11. Mai 2011 wurden insgesamt 26 Brunnen auf dem westlichen Teil der Haupttransekte beprobt. Bei den ersten sieben Brunnen handelt es sich um landwirtschaftliche Produktions- und Trinkwasserversorgungsbrunnen, bei den weiteren 19 um hydrologische Beobachtungsbrunnen, teilweise mit verschiedenen Tiefen an der selben Position.

Die 2012er Kampagne

Auf der zweiten Probenahmekampagne vom 7. bis 27. Juni 2012 wurden insgesamt 17 landwirtschaftliche Produktions- und Trinkwasserversorgungsbrunnen sowie zwei Quellen beprobt. Die ersten beiden Brunnen befinden sich im Ballungsraum Peking auf dem westlichen Teil der Haupttransekte, die nächsten acht auf dem östlichen Teil. Die letzten sieben Brunnen bilden die Nebentransekte im Süden. Auf Wunsch der chinesischen Kollegen wurden zusätzlich an zwei Quellen in den Bergen westlich der Haupttransekte Proben genommen, die jedoch aufgrund ihrer Lage auf der falschen Hangseite keine Relevanz für die Aquifere haben.

Auch bei dieser Kampagne kam es zu kleineren Problemen mit dem chinesischen Zoll, durch die sich die Probenahmearbeit um eine Woche verzögerte. Während dieser Zeit wurden mit im persönlichen Gepäck transportiertem Minimalequipment die beiden Quellen sowie die beiden urbanen Proben genommen. Bedingt durch das begrenzte Material war es daher nicht möglich, an diesen Orten Proben für SF_6 - und FCKW-Messungen zu nehmen.

3.2 Techniken

Um Kontaminationen zu vermeiden, muss bei der Probenahme mit Sorgfalt vorgegangen werden. Dies gilt insbesondere für die Proben, die mittels gelöster gasförmiger Tracer untersucht werden sollen, da hier die Atmosphäre eine Kontaminationsquelle darstellt oder es durch einen Druckabfall zur Entgasung kommen kann. Bei der Auswahl der Brunnen muss darauf geachtet werden, dass der Anschluss des Probenahmeschlauches am Brunnen vor Konstruktionsmerkmalen erfolgt, an denen die Signatur der gelösten Gase verändert werden kann. Ein Beispiel für derartige Konstruktionsmerkmale sind Speichertanks. Da der Wasserspiegel im Tank nicht konstant ist und sich oberhalb des Wasserspiegels ein Gasraum befindet, mit dem das Wasser austauschen kann, ist eine Änderung der Tracerkonzentrationen nicht auszuschließen.

3.2.1 Anschluss am Brunnen

Ist ein geeigneter Brunnen gefunden, wird zuerst eine luftdichte und druckfeste Verbindung zwischen Brunnen und Probenahmeschlauch hergestellt. Da es eine Vielzahl unterschiedlicher Brunnenkonstruktionen gibt, ist es notwendig, auf ein möglichst breites Sortiment an Anschlussmöglichkeiten zurückgreifen zu können. Da der Fluss durch den Probenahmeschlauch vergleichsweise klein ist und beim Schließen der Probenahmebehälter für die gelösten gasförmigen Tracer kurzzeitig vollständig zum Erliegen kommt, muss außerdem gewährleistet sein, dass ein weiterer, genügend großer Auslass vorhanden ist, um die hohen Pumpraten – besonders bei Produktionsbrunnen – abzuführen und Beschädigungen am Brunnen zu vermeiden. Im Folgenden sollen die am häufigsten verwendeten Anschlussarten beschrieben werden.

Bei einer einfachen und weit verbreiteten Konstruktionsweise für landwirtschaftliche Produktionsbrunnen wird ein einfaches Rohr mit nur einer großen Öffnung am Ende vom Brunnen zu einem offenen Speicherbecken geleitet, von dem das Wasser über Gräben weiterverteilt wird (siehe Abbildung 3.5 c). Für die Beprobung dieser Brunnen wird ein Hydrant verwendet, der mittels Feuerwehrschräuchen verschiedenen Durchmessers und stabilen Schlauchschellen mit dem Brunnenrohr verbunden wird. Der Hydrant verfügt über drei Auslässe, die mit Ventilen geregelt werden können. An einen dieser Auslässe wird der Probenahmeschlauch angeschlossen, die verbleibenden Auslässe führen über kleinere Feuerwehrschräuche den Großteil des Wassers ab. Durch die Ventile kann der Druck in der Probenahmeleitung angepasst werden. Der Anschluss mittels Hydrant ist in Abbildung 3.6 a zu sehen.

Brunnen, die landwirtschaftlich für die Bewässerung größerer Flächen genutzt werden oder zur Trinkwasserversorgung beitragen, verfügen oft über Tanks als Puffervolumen



(a) Beobachtungsbrunnen...



(b) ... mit installierten Pumpen



(c) einfacher landwirtschaftlicher Produktionsbrunnen



(d) Produktionsbrunnen für Trinkwasserversorgung mit Speichertank

Abbildung 3.5: Übersicht verschiedener Brunnenkonstruktionen.

oder werden ohne Hauptauslass vor Ort durch unterirdisch verlegte Rohre verteilt. An diesen Brunnen ist eine Probenahme nur möglich, wenn es vor dem Puffervolumen oder der unterirdischen Leitung einen Nebenauslass gibt. Diese Anschlüsse können anstatt als Wasserauslass auch als Anschluss für Druckanzeigen oder Rückschlaglufteinlässe dienen. Hier kann bei Vorhandensein eines Gewindes eine GEKA-Kupplung direkt eingeschraubt werden, an der der Schlauch angeschlossen wird. Eine große Auswahl an Kupplungen mit verschiedenen Gewindedurchmessern sowohl für Innen- als auch Außengewinde erlaubt so häufig einen einfachen und sehr robusten Anschluss. Ein Beispiel ist in Abbildung 3.6 b zu sehen. Verfügen die Nebenauslässe über keine oder unzureichende Gewinde, ist es möglich, bei einem überstehenden Rohr kurze Schlauchstücke mittels Schlauchschellen auf dem Rohr zu befestigen, auf deren anderer Seite über eine Schlauchtülle eine GEKA-



(a) Hydrant



(b) eingeschraubte Kupplung



(c) Schlauchadapter



(d) Gummistopfen

Abbildung 3.6: Übersicht verschiedener Anschlüsse an Produktionsbrunnen.

Kupplung befestigt ist, an die der Probenahmeschlauch angekoppelt wird (Abbildung 3.6 c). Das Probenahmematerial enthält mehrere dieser Adapter mit unterschiedlichen Durchmessern. Ist statt eines Rohres ein gewindeloses Loch in der Hauptleitung vorhanden, kann eine Verbindung mittels Gummistopfen verschiedener Größe realisiert werden, die mit Draht gesichert wird (Abbildung 3.6 d).

Die Beobachtungsbrunnen (Abbildung 3.5 a/b) verfügen über keine fest installierte Pumpe. Für die Probenahme wurde eine Pumpe mit einer Pumprate von $5 \text{ m}^3/\text{h}$ mit einem Stahlseil über eine Winde in der gewünschten Tiefe platziert. Das Wasser wurde über verschraubte Stahlrohre an die Oberfläche gepumpt. Der Anschluss des Probenahmeschlauches erfolgte durch aufstecken auf eine seitlich vom Hauptrohr abzweigende Tülle und Sicherung mit einer Schlauchschelle.

3.2.2 Ablauf der Probenahme

Bevor mit der eigentlichen Probenahme begonnen werden kann, muss sichergestellt sein, dass der Brunnen Wasser fördert, das sich nicht bereits seit längerer Zeit im Brunnenrohr befindet und mit der Atmosphäre darüber austauschen konnte, sondern frisch aus dem Aquifer in den Brunnen infiltriertes Wasser. Dazu muss der Brunnen nach dem Einschalten der Pumpe hinreichend lange gespült werden. Die notwendige Spüldauer hängt dabei von der Pumprate und den Abmessungen des Brunnenrohres ab. Als Faustregel gilt, dass etwa das dreifache im Brunnen stehende Wasservolumen abgepumpt werden sollte. Wird die Pumpe abgeschaltet, so wird in der Regel mit dem im Rohr fallenden Wasser auch Luft in den Brunnen gesaugt, sodass anschließend erneut gespült werden muss.

Nach ausreichendem Spülen werden mit einem WTW Multi 340i Multiparameter Messgerät (Abbildung 3.7 a, technische Daten siehe Anhang A.3.3, S. 115) Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert und gelöste Sauerstoffkonzentration bestimmt. Nach einigen Minuten wird die Messung wiederholt und die Messwerte verglichen, um sicherzustellen, dass tatsächlich ausreichend gespült wurde. Anschließend werden die Proben für die stabilen Isotope und Tritium in 30 bzw. 50 ml Glasflaschen abgefüllt. Da diese Tracer im Wassermolekül gebunden sind, ist hier die Kontaminationsgefahr vergleichsweise gering. Anschließend wird die ^{14}C -Probe in eine 500 ml Glasflasche abgefüllt. Um eine Kontamination durch die Lösung von CO_2 aus der Atmosphäre zu vermeiden, wird der Schlauch beim Füllen in die Flasche eingeführt, sodass sich der Auslass unterhalb des Wasserspiegels am Boden befindet. Der Schlauch verbleibt im Inneren der Flasche, bis etwa das dreifache Volumen übergelaufen ist, um sicherzustellen, dass die Probe möglichst wenig Atmosphärenkontakt hatte. Um eine biologische Umsetzung von Kohlenstoff durch Mikroorganismen zu unterbinden, wird die Probe mit 0,1 mg Silbernitrat (AgNO_3), das in 1 ml vollentsalzten Wassers gelöst ist, vergiftet. Da Silbernitrat keinen Kohlenstoff enthält, wird die Kohlenstoffsignatur der Probe nicht beeinflusst².

Für die gelösten gasförmigen Tracer werden Mehrfachproben genommen, da hier die Kontaminationsgefahr am größten ist. Die Proben für die FCKW- und SF_6 -Messungen werden nacheinander in zwei 500 ml Edelstahlzylinder mit Ventilen an beiden Enden abgefüllt (siehe Abbildung 3.7 b). Um den Druckabfall am Auslass möglichst weit von der Probe zu entfernen wird auch am Auslassende ein Schlauch befestigt. Die Zylinder werden von unten nach oben etwa fünf Minuten durchspült, um Gasblasen das Verlassen der Zylinder zu erleichtern und das Wasser im Inneren mehrfach auszutauschen. Während des Spülens werden die Zylinder von außen mit einem Schraubenschlüssel abgeklopft, um kleine, an der Behälterwand haftende Gasblasen abzulösen und auszuspülen. Diese können dabei in den transparenten Ein- und Auslassschläuchen beobachtet werden. Sind die Zylinder ausreichend gespült, wird zuerst das Aus- und anschließend das Einlassventil geschlossen, um

²Abgesehen von einer Verdünnung der Probe um 2 ‰ durch das Lösungsmittel.



(a) Multiparameter Messgerät WTW Multi 340i



(b) vollständiger Satz Probenahmebehälter



(c) Probenahmematerial im Feld



(d) Edelgasprobenahme (Foto: M. Jung)

Abbildung 3.7: Übersicht des Probenahmematerials.

einen Druckabfall und damit verbundene Ausgasung zu vermeiden. Die Hebel der Ventile werden mit Draht gegen versehentliches Öffnen gesichert.

Für die Edelgasmessungen werden drei Proben in Kupferrohren abgefüllt, die in Aluminiumschienen mit Edelstahlklemmen an beiden Enden eingespannt sind (siehe Abbildung 3.7b) und durch zwei Schrauben je Klemme luftdicht verschlossen werden. Das Probenvolumen beträgt jeweils etwa 20 ml. Entsprechend der Zylinder wird auch hier ein Auslassschlauch angeschlossen und unter Klopfen von unten nach oben gespült. Die Rohrenden werden gleichmäßig durch abwechselndes, stückweises Festziehen der beiden Schrauben an den Klemmen zuerst am Aus- und anschließend am Einlassende verschlossen.

Abschließend werden nochmals Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert und gelöste Sauerstoffkonzentration bestimmt. Neben der Probenahme werden außerdem Nitratgehalt und Alkalinität mittels Titration bestimmt.



(a) Kupferzylinder nach Sorger [2010]

(b) Für bessere Detailsichtbarkeit stark verfärbte Waschflasche

Abbildung 3.8: Alternative Probenahmebehälter für SF₆/FCKWs

An einigen Brunnen der ersten Probenahmekampagne wurden zusätzlich zu den Edelstahlzylindern auch Kupferzylinder (Abbildung 3.8 a) ähnlicher Bauart und sogenannte Waschflaschen – Glasflaschen mit zwei durch Dreiwegehähne abgeschlossenen Auslässen, von denen einer über ein Tauchrohr verfügt (Abbildung 3.8 b) – verwendet.

Kapitel 4

Methoden

4.1 Massenspektrometrische Edelgasmessung

Das Edelgasmassenspektrometer wurde von Friedrich [2007] aufgebaut. Neben in Grundwasser gelösten Edelgaskonzentrationen werden an dieser Maschine auch Gasproben und Wassereinschlüsse in Stalagmiten analysiert.

4.1.1 Aufbau

Der Aufbau des Edelgasmassenspektrometers kann nach Funktion in drei Hauptmodule unterteilt werden (siehe Abbildung 4.2): Gasextraktion, Gasseparation und Reinigung sowie das eigentliche Massenspektrometer.

In der Gasextraktion (Abbildung 4.1 d) werden die gelösten Gase aus der Wasserprobe ins Vakuum extrahiert und der Wasserdampf in einem Zeolithen entfernt. In diesem Teil des Aufbaus befinden sich auch der Einlass der Gasproben und der Standards zur Kalibrierung. Die Gasseparation und Reinigung erfolgt in einem im Schutzvakuum untergebrachten, heliumgekühlten Kryosystem, bestehend aus einer Edelstahl-Permanentgasfalle und einer Aktivkohle-Kühlfalle mit Volumina von jeweils 10 cm^3 , in denen die verschiedenen Gaskomponenten ausgefroren und durch Temperaturerhöhung nacheinander freigegeben werden. In diesem Bereich befinden sich außerdem Splittingvolumina, mit denen Gas Mengen reduziert und aufgeteilt werden können, ein Quadrupol-Massenspektrometer zur Voranalyse des Gases, eine Getterpumpe zur Entfernung reaktiver Gase sowie der Einlass der Fastcals (dazu mehr im folgenden Unterabschnitt). Als nächster Teil schließt sich das eigentliche Massenspektrometer, ein GV-Instruments MM5400 Sektorfeldmassenspektro-



(a) das MS-Labor



(b) MM5400



(c) Tiger



(d) Probeneinlass

Abbildung 4.1: Komponenten des Edelgasmassenspektrometers

meter (Abbildung 4.1 b), an. Das eingelassene Gas wird mit einer Elektronenstoßionisationsquelle ionisiert, von einer Spannung beschleunigt und im Sektorfeld nach seinem Ladungs zu Masse Verhältnis selektiert. Als Detektoren kommen ein Faradaycup und ein Elektronenmultiplier zum Einsatz.

Die magnetisch geschalteten, mit Druckluft betriebenen Ventile der Aufbereitungslinie werden von einem speziellen Computer, dem Basic-Tiger (Abbildung 4.1 c), der seine Befehle von einem Skript auf einem angeschlossenen PC erhält, automatisch gesteuert.

Zur Vakuumerzeugung kommen Turbomolekularpumpen mit Membranpumpen als Vorpumpen zum Einsatz. Im Einlassbereich wird außerdem für große Gasmengen eine Scrollpumpe verwendet. Die Überwachung der Drücke erfolgt mit Pirani- und Penningmesszellen.

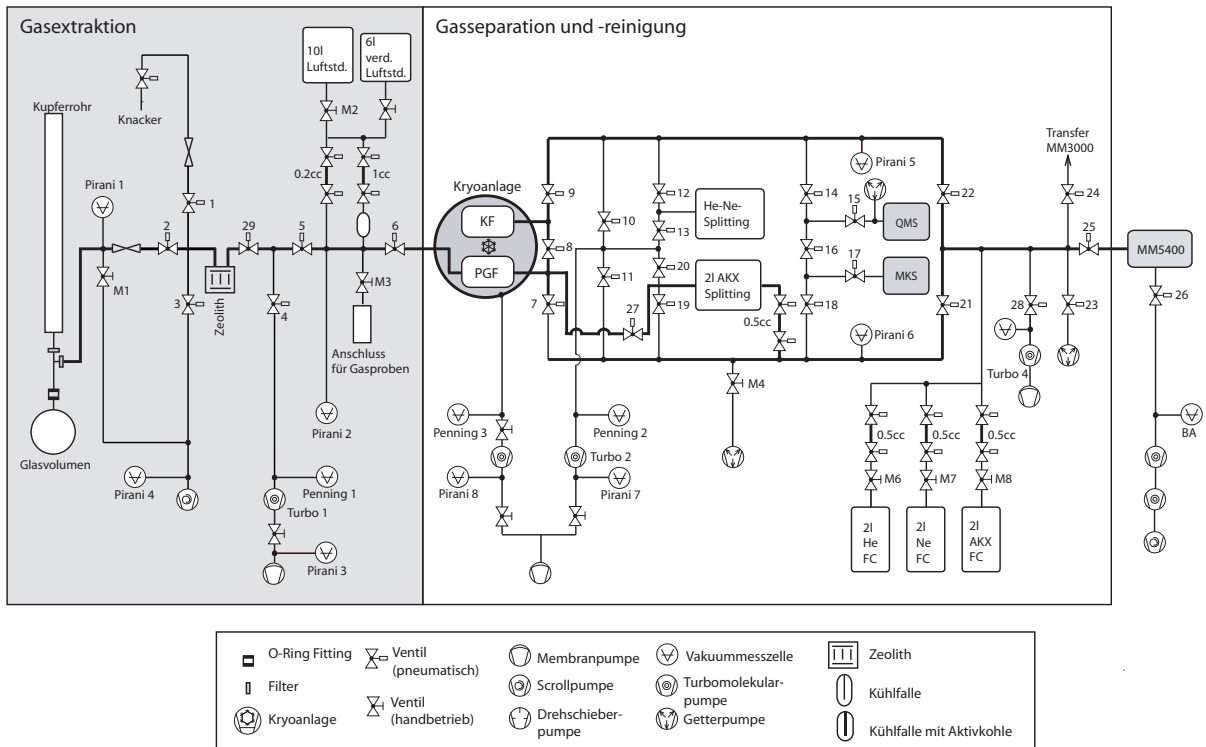


Abbildung 4.2: Aufbau des Edelgasmassenspektrometers. Abbildung aus Friedrich [2007]

4.1.2 Kalibrierung

Die Kalibrierung des gesamten Systems erfolgt durch regelmäßige Messungen eines Standards mit atmosphärischer Zusammensetzung. Dieser wird mittels einer $0,2\text{ cm}^3$ oder $1,0\text{ cm}^3$ Pipette aus dem Reservoir entnommen und vor dem Kryosystem in die Linie injiziert. Um einen breiten Bereich an Gasmengen für die Kalibrierung zur Verfügung zu haben, werden wechselnd unterschiedlich viele Pipetten nacheinander injiziert. Diese Messungen werden im Folgenden als Cals bezeichnet. Der Untergrund wird durch Messungen ohne Gasinjektion, den Blanks, bestimmt.

Zusätzlich zu dieser Langzeitkalibrierung werden während der laufenden Messungen von Cals, Blanks und Proben sogenannte FastCals durchgeführt. Diese werden jeweils direkt vor den Messungen der entsprechenden Gase mittels $0,5\text{ cm}^3$ Pipetten direkt in das Massenspektrometer injiziert, um kurzzeitige Empfindlichkeitsschwankungen des Spektrometers zu bestimmen.

4.1.3 Probeneinlass und Messung

Die Schiene mit der zu analysierenden Probe wird zunächst mit den für den Anschluss zu verwendenden Fittings – die Ferrulen können später nicht mehr vom Kupferrohr entfernt werden – gewogen. Anschließend wird sie über dem Extraktionsglaskolben eingespannt und der Anschluss verschraubt. Der Einlassbereich wird evakuiert und auf Dichtigkeit geprüft. Nach dem Start der Messroutine werden die Ventile im Einlassbereich geschlossen und das Script stoppt für das Öffnen der Probe. Dazu wird die untere Stahlklemme geöffnet und das Kupferrohr vorsichtig mit einer Spezialzange etwas aufgebogen, bis das Probenwasser in den Extraktionskolben fließt. Im Rohr verbleibendes Wasser wird durch eine leichte Druckerhöhung im oberen Teil des Rohres mittels vorsichtigem Erwärmen durch eine Heißluftpistole ausgetrieben. Der Druck, der sich im Einlassbereich eingestellt hat, wird notiert, ein Magnetrührer in Betrieb genommen und die Ventile zum Kryosystem werden geöffnet, wobei der Druckverlauf am Pirani Sensor zwischen Zeolith und Kryosystem beobachtet und der Maximalwert notiert wird. Die abgelesenen Drücke erlauben Rückschlüsse auf die Menge im Wasser gelöster Gase. Das Gas strömt nun vom Einlassbereich durch eine Kapillare in den Zeolithen, in dem der Wasserdampf adsorbiert wird, und von dort weiter in die Permanentgasfalle. Die Gasextraktion dauert insgesamt vierzig Minuten. Während der ersten zwanzig Minuten werden alle Gase mit Ausnahme von Wasserstoff, Helium und Neon auf der auf einer Temperatur von 25 K befindlichen Permanentgasfalle ausgefroren. Anschließend wird der Einlassbereich vom Kryosystem getrennt und Wasserstoff, Helium und Neon werden für weitere zwanzig Minuten auf der Aktivkohlefalle bei 10 K ausgefroren.

Nach abgeschlossener Gasextraktion kann der Einlassbereich gereinigt und für die nächste Messung vorbereitet werden. Die leere Probenschiene wird gewogen und aus der Massendifferenz zur ersten Wägung die Wassermenge in der Probe bestimmt.

Durch Aufheizen der Aktivkohlefalle auf 42 K wird zuerst Helium desorbiert, am Quadrupol-Massenspektrometer voranalysiert, gegebenenfalls zur Reduzierung der Gasmenge mittels der Splittingvolumina aufgeteilt und in das Massenspektrometer injiziert. Nach erfolgter Messung wird das restliche Gas abgepumpt, die Aktivkohlefalle zur Desorption von Neon auf 90 K geheizt und das Neon analog zum Helium gemessen. Die ursprüngliche Messprozedur für Argon, Krypton und Xenon von Friedrich [2007] wurde von Wieser [2010] gemäß Stanley et al. [2009] abgeändert, da das Argon im Verdacht stand, die Krypton- und Xenonmessung zu beeinflussen. In der Ursprünglichen Prozedur wurden Argon, Krypton und Xenon (kurz AKX) bei 130 K von der Permanentgasfalle desorbiert und in ein Splittingvolumen expandiert. Aus diesem wurde eine Pipette entnommen und nach Entfernung der reaktiven Gase im Getter zur Messung in das Massenspektrometer injiziert. Bei der neuen Methode wird das Argon von Krypton und Xenon getrennt. Dazu wird die Permanentgasfalle bei Raumtemperatur abgetaut und die Gase in das Split-

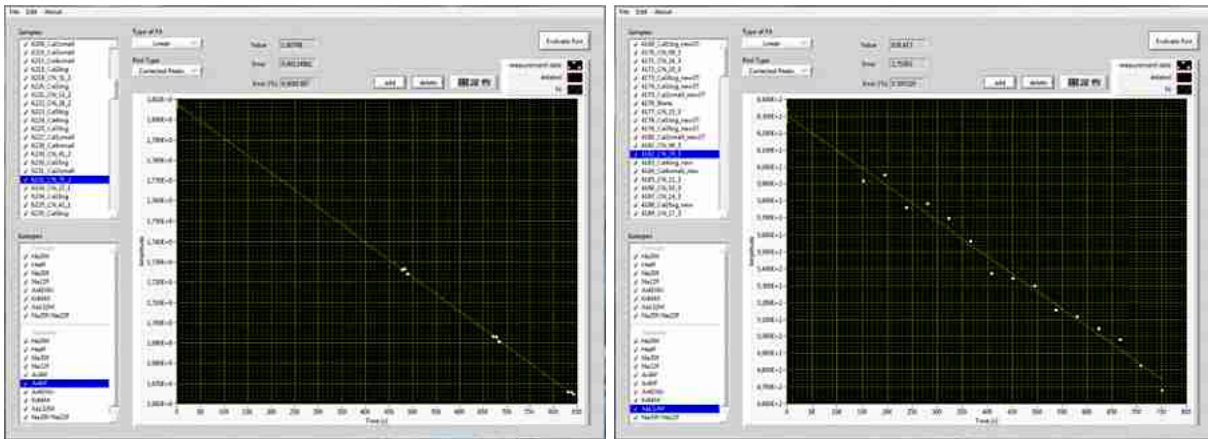
tingvolumen expandiert, aus dem wieder eine Pipette entnommen, von reaktiven Gasen gereinigt und bei 56 K zurück auf die Permanentgasfalle transferiert wird, um Krypton und Xenon auszufrieren und das Restgas abzupumpen. Um Argon, das eventuell von der Kryptonmatrix festgehalten wird, abpumpen zu können, wird die geschlossene Permanentgasfalle auf 75 K erwärmt, anschließend wieder auf 57 K gekühlt und bepumt. Das verbleibende Gas wird erneut desorbiert, in der Linie in zwei Teile aufgeteilt und nacheinander zuerst für die Xenon- und anschließend für die Kryptonmessung in das Massenspektrometer injiziert. Abschließend erfolgt die Argonmessung mittels Entnahme einer Pipette aus dem ursprünglichen Splittingvolumen. Seit der Umstellung der Messprozedur ist die AKX-FastCal durch eine KX-FastCal ersetzt worden. Eine FastCal-Korrektur der Argonmessung wird nicht durchgeführt.

Am Ende der Messprozedur wird die gesamte Anlage evakuiert und das Kryosystem für die nächste Messung heruntergekühlt. Die gesamte Dauer einer Messung beträgt etwa viereinhalb bis fünf Stunden. An einem Messtag werden so üblicherweise drei bis vier Proben und entsprechend eine oder zwei Cals gemessen. Da Cals im Gegensatz zu Proben, die manuell geöffnet werden müssen, vollautomatisch ausgeführt werden, können diese Messungen nachts und über Wochenenden ausgeführt werden. Der Zeolith wird am Ende jedes Messtages zur Reinigung ausgeheizt und dabei mit der Scrollpumpe bepumt.

4.1.4 Datenverarbeitung

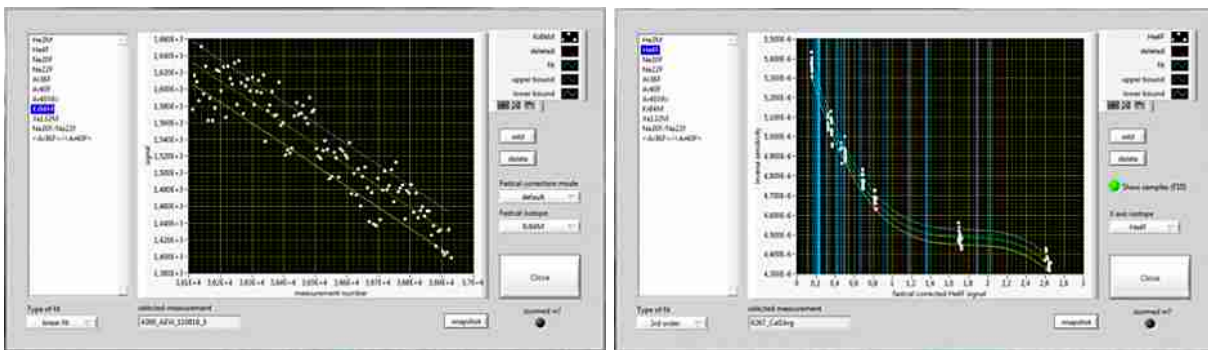
Die Datenverarbeitung erfolgt mit den von Michael Jung geschriebenen Programmen WuCEM (**W**incalc- und **C**alc5400-**E**rsatz von **M**ichael) und PANGA¹ (**P**rogram for the **A**nalysis of **N**oble **G**As data). WuCEM wird verwendet, um das Massenspektrometersignal zu kalibrieren und daraus die Gasmengen zu bestimmen. In einem ersten Schritt werden die Signalverläufe der FastCals und Messungen aller Isotope für alle Blanks, Cals und Proben gegen die Zeit aufgetragen (Abbildung 4.3 a/b). Da im Verlauf der Messung die Gasmenge in der Ionenquelle abnimmt, nimmt mit der Zeit auch das Signal am Detektor ab, weswegen aus dem Verlauf des Signals mit der Zeit das initiale Signal extrapoliert werden muss. Dazu werden zuerst Ausreißer unter den Messwerten entfernt und anschließend eine Kurve durch die verbleibenden Werte gefittet. WuCEM bietet als mögliche Funktionen Mittelwert, linearen und exponentiellen Fit an. Sind alle initialen Signale bestimmt, kann die FastCal-Korrektur vorgenommen werden. Es werden für jedes gemessene Isotop die Signale aller FastCals gegen die fortlaufende Nummer der Messung aufgetragen (Abbildung 4.3 c) und wieder offensichtliche Ausreißer entfernt. An die verbleibenden FastCals wird eine Funktion nullter bis dritter Ordnung gefittet. Das Signal jeder Messung wird mit der dazugehörigen FastCal korrigiert. Für diejenigen Messungen,

¹Südafrikanischer Name des Fisches *Pterogymnus laniarius* aus der Familie der Meerbrassen



(a) ^{40}Ar -Signal

(b) ^{132}Xe -Signal



(c) ^{84}Kr -FastCals mit linearem Fit

(d) ^4He -Cals mit Fit dritter Ordnung. Die blauen Linien geben die Lage der Proben an.

Abbildung 4.3: WuCEM-Screenshots zur Verdeutlichung des Prozesses der Datenverarbeitung vom Signal über Gasmengen zu Konzentrationen.

deren FastCals als Ausreißer entfernt wurden, kann stattdessen mit der oben bestimmten Funktion oder den nächsten Nachbarn korrigiert werden. Im nächsten Schritt wird – wieder durch Auftragen des Signals gegen die fortlaufende Nummer der Messung – aus den mit den FastCals korrigierten Blanks der Systemuntergrund bestimmt und von den Cals und Proben abgezogen. Nun ist es möglich, aus den korrigierten Cals die Kalibrierungsfunktion für die Proben zu bestimmen, indem für jedes gemessene Isotop die inverse Sensitivität gegen das korrigierte Signal der Cals aufgetragen wird (Abbildung 4.3 d). Es können wieder Ausreißer entfernt und eine Funktion nullter bis dritter Ordnung an die Daten gefittet werden. Die Lage der Signale der Proben kann durch blaue Linien angezeigt werden, um sicherzustellen, dass sich alle Proben im kalibrierten Bereich befinden. Für die Proben kann nun aus der Funktion die Gasmenge und daraus zusammen mit der vorher durch Wägung der vollen und leeren Schiene bestimmten Masse der Probe die

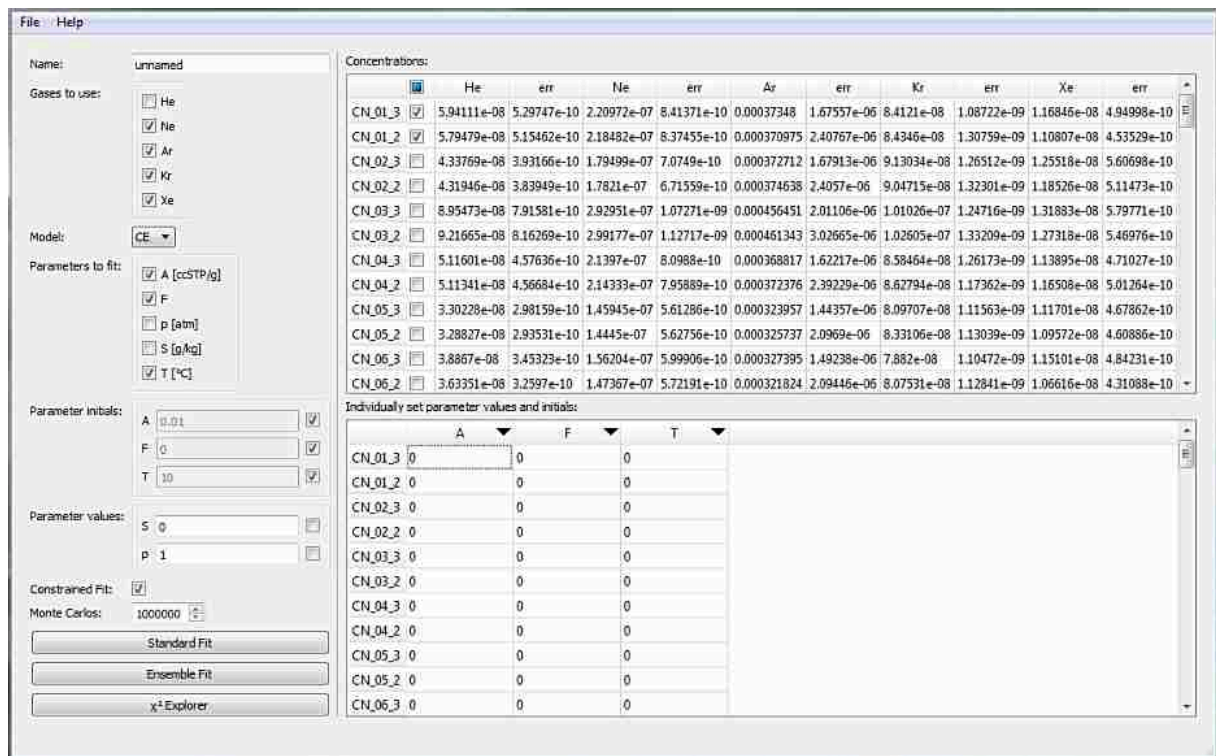


Abbildung 4.4: Screenshot des Hauptfensters von PANGA

Konzentration im Wasser bestimmt werden.

Die Modellierung – und letztendlich die Bestimmung der Edelgastemperaturen – wird mit PANGA (Abbildung 4.4) vorgenommen. Das Programm bietet die Möglichkeit, die Gase, die Verwendung finden sollen, das zu verwendende Modell (CE, GR, OD, PD, PR oder UA) und die zu fittenden Parameter auszuwählen. Für die weiteren, festen Parameter können individuelle Werte vorgegeben werden. Neben dem einfachen Fit, bei dem die Parameter für eine Einzelprobe bestimmt werden, ist es möglich bei Mehrfachproben einen oder mehrere Parameter als Ensemble zu fitten. Eine Monte-Carlo-Analyse ermöglicht eine bessere Auswertung problematischer Proben, bei denen der normale Fit unrealistische Werte ergibt [Jung et al., 2013]. Bei diesem stochastischen Analyseverfahren werden die Konzentrationen der gemessenen Edelgase sehr oft (in dieser Arbeit jeweils eine Million mal) zufällig im Rahmen ihrer jeweiligen Fehler variiert und jeweils die dazugehörigen Modellparameter bestimmt. Die Häufigkeit, mit der die Parameter in bestimmte Intervalle fallen, wird in Histogrammen dargestellt, in denen ihre jeweiligen Werte anschließend begrenzt und die Auswirkungen auf die weiteren Parameter untersucht werden können (Abbildung 4.5). Dabei findet man nicht selten zwei Maxima der Temperatur, von denen das höhere mit unrealistischen Werten von A korreliert.

Für diese Arbeit wurde standardmäßig das CE-Modell verwendet und die Doppelproben

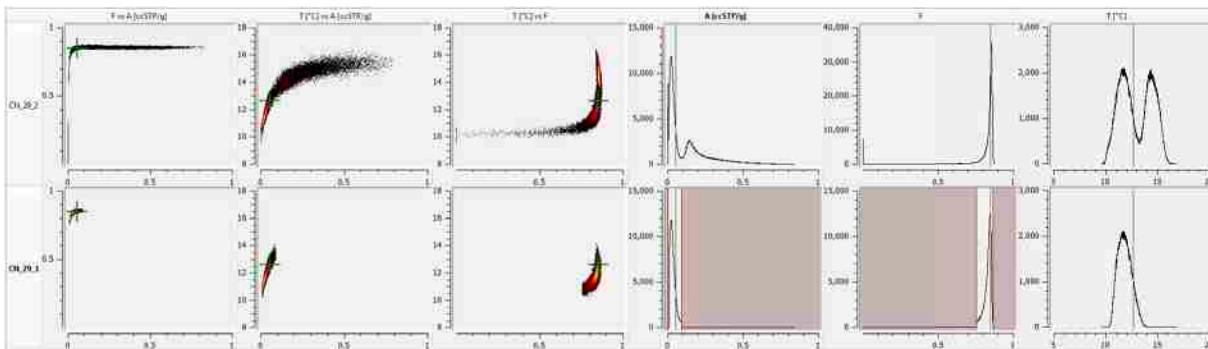


Abbildung 4.5: Monte-Carlo-Ergebnisse für die Parameter A , F und T für eine als Ensemble gefittete Doppelprobe vor und nach der Begrenzung der Werte für A und F .

für A , F und T mit einer Million Monte-Carlos als Ensemble gefittet. Doppelproben mit schlechter Reproduzierbarkeit wurden einzeln gefittet und die Ergebnisse verglichen, wobei sich meist nur eine der Einzelproben als problematisch herausstellte. Diese wurde dann verworfen und nur die andere Probe für die weitere Interpretation verwendet.

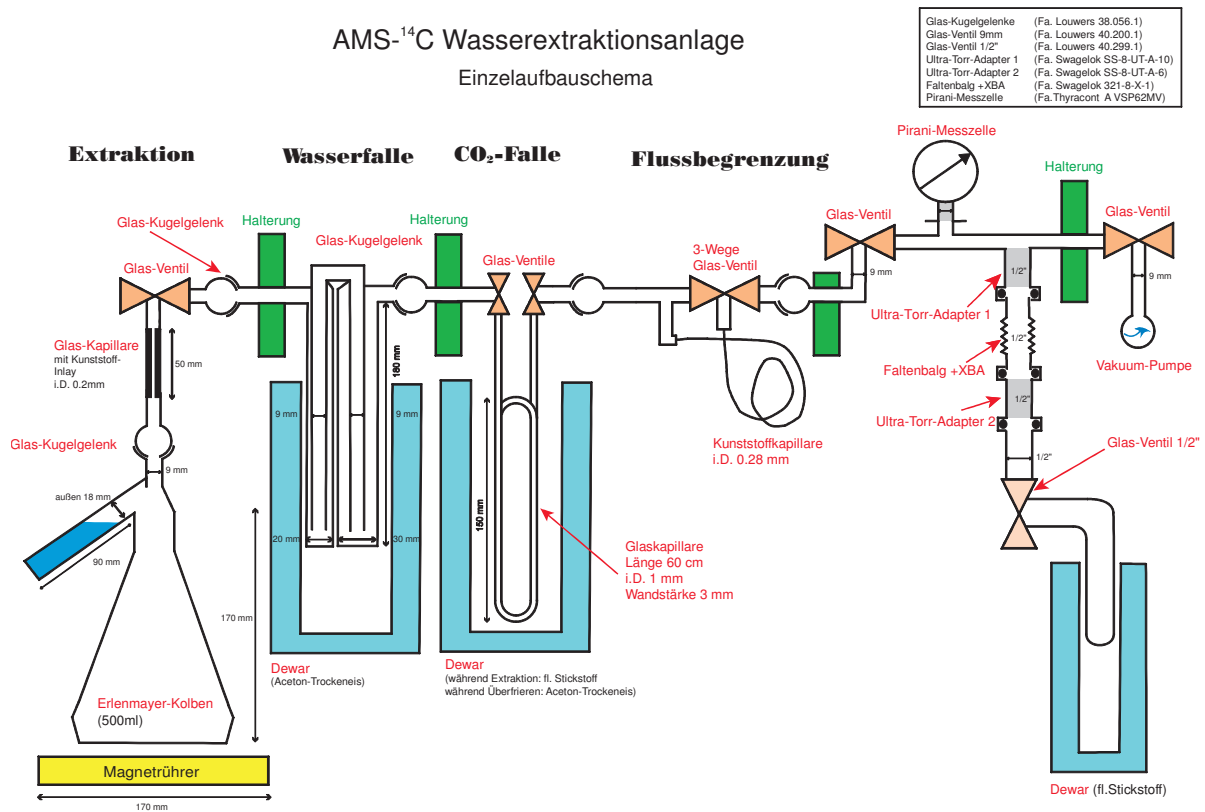


Abbildung 4.6: Schematischer Aufbau der Kohlenstoffextraktion. Abbildung aus Kreuzer [2007]

4.2 Kohlenstoff-Messung

Für die Messungen der Kohlenstoffisotopie muss zunächst der gelöste anorganische Kohlenstoff aus dem Probenwasser extrahiert werden. Anschließend wird der Kohlenstoff an einem Beschleuniger-Massenspektrometer (AMS) auf seinen ¹⁴C- und an einem Massenspektrometer auf seinen ¹³C-Anteil gemessen.

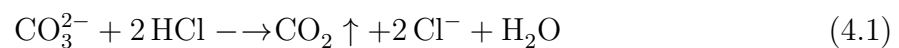
4.2.1 Kohlenstoffextraktion

Die Kohlenstoffextraktionsanlage wurde von Unkel [2006] und Kreuzer [2007] als Abwandlung für Wasserproben nach Dörr und Münnich [1980] aufgebaut. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 4.6 gegeben. Vom Extraktionsgefäß wird das Gas durch eine Kapillare, eine Kältefalle für Wasserdampf, eine weitere Kältefalle für Kohlenstoffdioxid und anschließend wahlweise durch eine Kapillare gepumpt. Zwischen CO₂-Falle und dem



Abbildung 4.7: Eine Linie der Extraktionsanlage

Absperrventil der Pumpe ist über einen Abzweig ein Frierfinger montiert. Für die Extraktion werden 150 ml Probenwasser in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben, an dessen oberem Ende seitlich ein Finger abzweigt, in den 12 ml 3-molare Salzsäure gefüllt werden. Der Kolben wird über ein Glas-Kugelventil an die Extraktionsanlage angeschlossen und für zehn Minuten evakuiert, um gelöste Gase – insbesondere gelöstes Kohlenstoffdioxid – auszutreiben. Dabei befindet sich die Wasserfalle in einer Kältemischung aus Aceton und Trockeneis bei -80°C und die CO_2 -Falle bei Raumtemperatur. Anschließend wird der Erlenmeyer-Kolben geschlossen und durch vorsichtiges Drehen um das Glas-Kugelventil die Salzsäure aus dem Finger in das Probenwasser gegeben, sodass der Kohlenstoff in Form von CO_2 aus den Carbonaten ausgetrieben wird:

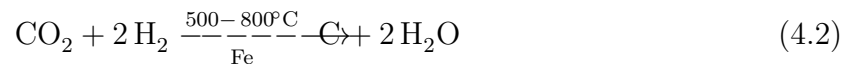


Die CO₂-Falle wird nun mittels flüssigem Stickstoff auf -195°C gekühlt, die Kapillare zur Flussreduzierung in die Extraktionslinie geschaltet und der Erlenmayer-Kolben geöffnet. Nach der 45 minütigen Extraktion werden der Erlenmayer-Kolben und die CO₂-Falle geschlossen. Die CO₂-Falle wird aufgetaut, um das ausgefrorene CO₂ wieder in gasförmigen Zustand zu bringen und anschließend mit Aceton-Trockeneis gekühlt, um verbleibenden Wasserdampf auszufrieren. Der an einem Abzweig montierte, evakuierte Frierfinger wird geöffnet und mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nun wird die Pumpe abgetrennt und das Ausgangsende der CO₂-Falle geöffnet, sodass das CO₂ nun im Frierfinger ausfrieren kann. Abschließend wird durch kurzes Öffnen des Absperrventils der Pumpe Restgas abgepumpt und der Frierfinger geschlossen.

4.2.2 Messung

Für die ¹³C-Messung wird das extrahierte CO₂ direkt mit einem MAT 252 Massenspektrometer gemessen.

Da ¹⁴C aufgrund seines Isobars, des Stickstoff-Hauptisotops ¹⁴N und molekularer Ionen gleicher Masse, nicht an einem normalen Massenspektrometer gemessen werden kann [Muller, 1977; Wölfler et al., 1983], wird es – um im Vergleich zur Radiometrie geringere Probenmengen und kürzere Messzeiten zu erlauben [Wölfler, 1987] – am Beschleuniger-Massenspektrometer gemessen. Das extrahierte CO₂ muss dazu zunächst nach Lowe et al. [1987] gemäß



zu Graphit reduziert und in ein Target gepresst werden. Am Beschleuniger-Massenspektrometer wird der Kohlenstoff in einer Sputter-Ionenquelle negativ ionisiert und in einem Massenspektrometer vorselektiert, anschließend im Beschleuniger auf hohe Energie beschleunigt und an einem Elektronenstripper gestrippt, bevor in einem weiteren Massenspektrometer vor dem Detektor Bruchteile molekularer Ionen abgetrennt werden [Wölfler et al., 1983]. Da Stickstoff keine stabilen negativen Ionen bildet und molekulare Ionen beim Strippen zerstört werden lässt sich ¹⁴C so sehr empfindlich quantifizieren.



Abbildung 4.8: Der Tritiummessstand im Keller des IUP. Von links: Datenerfassung und Verarbeitung, Probeneinlass, Bleiabschirmung der Proportionalzählrohre und Hochspannungsversorgung.

4.3 Radiometrische Tritiummessung

Für die Tritiummessung werden 18 ml des Probenwassers mit 26 mg Magnesiumspänen in einem Stahlautoklaven drei Stunden lang bei 580°C zu gasförmigem Wasserstoff reduziert. Ein Stahlautoklav ist in Abbildung 4.9c, die Ofenanlage in Abbildung 4.9d zu sehen. Bevor die Reaktion gestartet wird, wird der freie Gasraum des Autoklaven bis zum Dampfdruck von Wasser evakuiert. Anschließend wird der Wasserstoff, der im Autoklaven unter einem Druck von etwa 11 bar steht, durch eine mit flüssigem Stickstoff auf -195°C gekühlte Kältefalle in das Proportionalzählrohr (Abbildung 4.9a) eingelassen. In der Kältefalle friert primär Ammoniak aus, der durch eine Reaktion des Probenwasserstoffes mit dem Reststickstoff aus der Atmosphäre, der sich noch im Autoklaven befand, entstanden ist. Im Zählrohr, dessen Volumen 31 beträgt, wird ein Druck von 1,87 bar



(a) ein altes, ausgebautes Proportionalzählrohr



(b) der Tritiumzählrohrstand mit teilweise entfernter Bleiabschirmung



(c) Stahlautoklav zur Probenzersetzung



(d) Ofenstand zum Zersetzen der Proben

Abbildung 4.9: Komponenten der Tritiummessanlage

eingestellt. Anschließend wird die gleiche Menge an Zählgas (80 % Methan, 20 % Argon) zugegeben. Die Hochspannung des Zählrohrs wird in einer fünf minütigen Eichung mit einem ^{60}Fe -Präparat eingestellt. Anschließend beginnt die Messung, die mindestens 48 Stunden dauern sollte. Nach der Messung wird die Eichung erneut mit dem ^{60}Fe -Präparat überprüft.

Um die geringen Zählraten, die durch den Tritiumzerfall zustande kommen, messen zu können, muss das Zählrohr von externen Strahlungsquellen (natürliche Radioaktivität, kosmische Strahlung, etc.) abgeschirmt werden. Zu diesem Zweck befindet sich das Zählrohr in einem Sarkophag aus altem Schiffsblei, dessen Wandstärke etwa 15 cm beträgt. Schiffsblei wird verwendet, weil seine Verhüttung schon einige Zeit zurück liegt und damit die Aktivität enthaltener Radioisotope abgesunken ist. Auf diese Bleischicht folgt eine

Bohr-Parafin-Schicht, in der schnelle Neutronen aus Kernreaktionen der äußeren Bleischicht mit kosmischer Strahlung auf thermische Geschwindigkeiten abgebremst werden, sowie eine weitere, dünnere Bleischicht, in der diese thermischen Neutronen aufgehalten werden. Auf diese passiven Abschirmungen folgt als aktive Abschirmung der Antikranz, ein Fadendetektor, der mit dem Zählrohr antikoinzident geschaltet ist. Da der Druck im Zählrohr so gewählt ist, dass ein aus dem Tritiumzerfall innerhalb des Zählrohres entstandenes β -Teilchen seine gesamte Energie innerhalb des Zählrohres abgibt, bedeutet ein koinzidentes Signal in Zählrohr und Fadendetektor ein von außerhalb stammendes ionisierendes Teilchen. Diese Signale werden von der Elektronik herausgerechnet. Die Komponenten der Abschirmung sind in Abbildung 4.9 b zu sehen. Mit diesen Maßnahmen erreicht man Untergrundzählraten im Energiebereich des Tritiumzerfalls von etwa 0,4 cpm. Ein Tritiumanteil von 1 TU bewirkt eine zusätzliche Zählrate von etwa 0,02 cpm. Die Untergrundzählrate wird monatlich durch eine Messung von tritiumfreiem Wasser bestimmt, die Empfindlichkeit wird durch die Messung eines Tritiumstandards, der am 3. Oktober 1978 einen Tritiumanteil von 1024 TU enthielt, bestimmt. Die Berechnung des Tritiumanteils ist im Anhang (A.4.1) auf Seite 118 aufgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Tritiummessanlage und der Messprozedur findet sich in Grothe [1992].

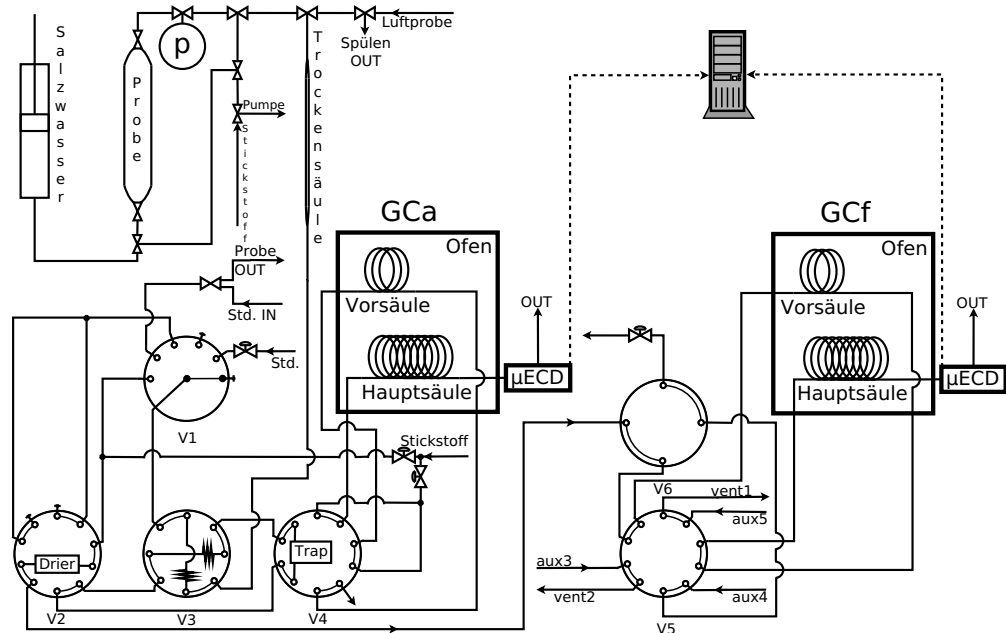


Abbildung 4.10: Aufbau des kombinierten Gaschromatographiesystems.

4.4 Gaschromatographische SF_6 /FCKW-Messung

Bei dem verwendeten Gaschromatographen handelt es sich um einen Agilent 6890N, der mit einem μ -ECD (micro **E**lectron **C**apture **D**etector) ausgestattet ist. Die Stofftrennung wird über zwei gepackte Säulen mit einem Innendurchmesser von 2,16 mm realisiert: eine 30 cm lange Vorsäule, gepackt mit 60–80 mesh, 5 Å Molekularsieb sowie eine 3 m lange Hauptsäule, gepackt mit 60–80 mesh Carbograph 1AC 1% AT-1000. Diese Säulenkombination wurde durch Busenberg und Plummer [2008] inspiriert, da mit diesem Gaschromatographen auch SF_5CF_3 gemessen werden soll.

Der Gaschromatograph ist mit dem Probeneinlass eines weiteren Gaschromatographen für SF_6 -Messungen verbunden. Details zu dieser Maschine sind bei Maiss [1992] und Maiss et al. [1994] zu finden. Eine schematische Übersicht des gekoppelten Gaschromatographiesystems ist in Abbildung 4.10 gegeben, Bilder des Aufbaus in Abbildung 4.11. Im Weiteren wird der Maiss-GC als GCa und der SF_6 /FCKW-GC als GCf bezeichnet.

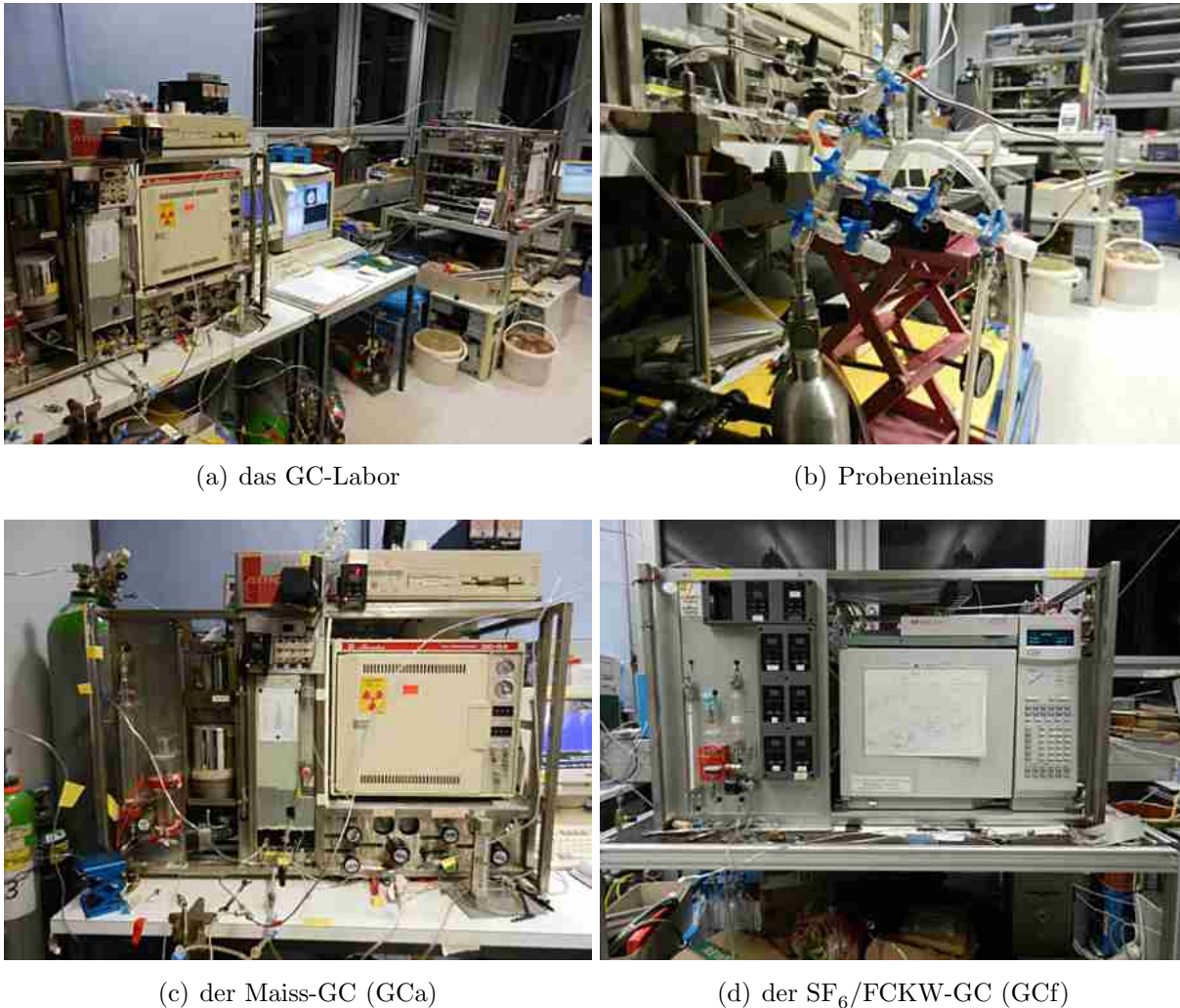


Abbildung 4.11: Komponenten des gekoppelten Gaschromatographiesystems

Der Umbau von GCf von einer Kapillarsäule auf die oben genannte Säulenkombination sowie die Koppelung mit dem Probeneinlass von GCa erfolgte im Rahmen dieser Arbeit. Nach dem Umbau wurden zunächst durch wiederholte Standardmessungen der Trägergasfluss, die Ofen- und Detektortemperatur sowie der Zeitpunkt für das Umkehren des Vorsäulenflusses optimiert. Die Ofentemperatur ($90^{\circ}C$) und der Trägergasfluss ($30 \text{ ml}/\text{min}$) wurden im Rahmen der Herstellergrenzen des Säulenmaterials und Detektors so gewählt, dass eine möglichst gute Stofftrennung erfolgt, während die Detektortemperatur ($350^{\circ}C$) für ein möglichst gutes Signal-Rausch-Verhältnis eingestellt wurde. Die Umkehrung des Vorsäulenflusses nach 13 Minuten erfolgt zum frühesten Zeitpunkt, nach dem alle zu messenden Stoffe die Vorsäule verlassen haben und die mit dem Umschalten verbundenen Schwankungen des Trägergasflusses keinen Peak im Chromatogramm beeinflussen können.

4.4.1 Gaschromatographie

Bei der Gaschromatographie wird ein Gasgemisch mittels eines konstanten Trägergasflusses – meist Stickstoff oder Helium – durch eine Trennsäule zu einem Detektor gespült. Bei der Trennsäule handelt sich es entweder um eine dünne Kapillare oder ein dünnes Rohr, das mit einem porösen Medium gefüllt ist (gepackte Säule). Die Trennsäule wird in einem Ofen auf einer konstanten Temperatur gehalten. Durch ihre unterschiedlichen Siedepunkte werden die Komponenten des Gasgemisches dabei unterschiedlich adsorbiert und desorbiert, sodass sie mit unterschiedlichen spezifischen Retentionszeiten den Detektor erreichen. Im Chromatogramm entsteht so eine charakteristische Folge von Peaks, deren Flächen ein Maß für die jeweiligen Stoffmengen darstellen.

Um störende Peaks von sehr langsamen Komponenten, die nicht gemessen werden sollen, in nachfolgenden Messungen zu vermeiden, empfiehlt sich die Verwendung einer Vorsäule, über die das Gasgemisch gespült wird, bevor es zur Hauptsäule gelangt. Durch ein zwischengeschaltetes Ventil ist es dann möglich, den Gasfluss auf der Vorsäule umzukehren, nachdem die zu quantifizierenden Stoffe sie durchquert haben und sich auf der Hauptsäule befinden. Durch dieses Rückspülen können die störenden Komponenten durch einen Auslass abgegeben werden, solange die Rückspülzeit bei gleichem Trägergasfluss länger ist, als die Vorspülzeit.

Die Art des verwendeten Detektors hängt von den zu analysierenden Stoffen ab. Unter anderem werden Photoionisations-, Flammenionisations-, Wärmeleitfähigkeits- und Elektroneneinfangdetektoren verwendet. Auch eine Reihenschaltung mehrerer Detektoren oder eines Massenspektrometers sind möglich.

4.4.2 Funktionsweise des μ -ECD

Der μ -ECD basiert auf dem von Lovelock [1958] entwickelten ECD. Die Zelle des μ -ECD ist mit dem radioaktiven Isotop ^{63}Ni beschichtet. Die Primärelektronen aus dem radioaktiven β -Zerfall erzeugen in Wechselwirkung mit den Stickstoffmolekülen des Trägergases niederenergetische Sekundärelektronen, die an einer gepulsten Anode einen Strom erzeugen. Werden nun freie Elektronen von Probenmolekülen absorbiert, so sinkt der Anodenstrom, da die entstehenden negativen Ionen weniger mobil sind als die freien Elektronen. Durch eine Änderung der Anodenpulsfrequenz wird nun ein konstanter Strom eingestellt. Die Spannung am Ausgang des Detektors ist ein Maß für die Anodenpulsfrequenz und somit für die Menge an absorbierten Sekundärelektronen.



Abbildung 4.12: Der Rüttler mit Wasserbad zum Temperieren der Proben.

4.4.3 Probenvorbereitung

Die Vorbereitung der Proben und deren Einlass in den Gaschromatographen erfolgt nach der im Folgenden vorgestellten Methode von Sorger [2010]. Vor der Messung muss in den vollständig mit Wasser gefüllten Stahlzylindern ein Stickstoff Headspace erzeugt werden und in ein Lösungsgleichgewicht mit dem Probenwasser gebracht werden. Dazu wird der Zylinder senkrecht in ein Stativ eingespannt und der obere Anschluss an eine Stickstoffleitung, die mit einem Barometer ausgestattet ist, angeschlossen. Der Anschluss erfolgt unter laufendem Stickstofffluss, um Kontaminationen mit kleinen Mengen atmosphärischer Luft am Ventil zu vermeiden. An den unteren Anschluss wird – ebenfalls unter laufendem Stickstofffluss – ein kurzer Schlauch angeschlossen. Nun wird zuerst das obere und anschließend das untere Ventil geöffnet, sodass Stickstoff in den Zylinder strömen und das verdrängte Wasser nach unten ablaufen kann. Es wird ein Headspace von 100 ml unter einem Druck von etwa 1200 mbar erzeugt. Der Zylinder wird gewogen und zum Temperieren in ein Wasserbad gelegt. Zwanzig Minuten vor der Messung wird der Zylinder in einen Rüttler

(Abbildung 4.12) eingespannt und im Wasserbad geschüttelt, um den Kontakt zwischen Wasser und Headspace zu verbessern und ein Lösungsgleichgewicht zu erzeugen [Sorger, 2010].

Abweichende Probenvorbereitung für Waschflaschen

In Waschflaschen muss im Labor kein Headspace erzeugt werden, da dieser schon beim Befüllen im Feld entsteht. Die Flaschen werden vor der Probenahme im Labor mehrfach abwechselnd mit Stickstoff befüllt und evakuiert. Abschließend werden sie, um Kontamination zu vermeiden, mit Stickstoff unter einem Druck von etwa 1200 mbar befüllt. Unmittelbar vor dem Abfüllen der Probe im Feld wird der Druck in der Flasche mit einer Pumpe auf etwa 200 mbar reduziert, anschließend wird die Flasche soweit gefüllt, bis wieder ein Überdruck im Headspace vorliegt. Die Flaschen werden zur Kontaminationsvermeidung kopfüber mit den Hähnen in einem Wasserbad gelagert. Vor der Messung werden sie – wie die Zylinder – gewogen, zum Temperieren in ein Wasserbad gegeben und zum Einstellen des Lösungsgleichgewichtes gerüttelt.

4.4.4 Probeneinlass und Messung

Der Zylinder wird aus dem Wasserbad, dessen Temperatur notiert wird, genommen und senkrecht in ein Stativ eingespannt. Das obere Ventil wird mit dem Einlass des Gaschromatographen verbunden, das untere mit einer Leitung, die zu einer mit entgastem Salzwasser gefüllten Glasspritze führt (siehe Abbildungen 4.10 und 4.11 b). Der Einlassbereich und der untere Anschluss werden mehrfach abwechselnd mit Stickstoff befüllt und evakuiert und auf Dichtigkeit geprüft, abschließend wird der untere Anschluss evakuiert und der Absperrhahn der Salzwasserleitung geöffnet, der Einlassbereich wird mit Stickstoff unter einem Druck von etwa 1200 mbar befüllt. Im Steuerprogramm auf dem Computer wird die zu verwendende Probenschleife ausgewählt, der aktuelle Luftdruck im Labor eingetragen und die Messroutine gestartet, woraufhin die Kühlfalle in einer Kältemischung aus Isopropanol und Trockeneis auf -80°C gekühlt und die Probenschleife mit Stickstoff gespült wird. Das Programm pausiert und wartet auf das Einlassen der Probe. Am Einlassbereich wird das kleinste mögliche Volumen zwischen dem oberen Zylinderventil und dem Druckmessgerät abgetrennt, der Zylinder geöffnet und der Headspacedruck notiert. Anschließend werden alle Ventile des Einlassbereiches in Richtung Gaschromatograph geöffnet, sodass zuerst das unter Druck stehende Gas in Richtung Probenschleife expandiert wird, danach wird das untere Ventil des Zylinders geöffnet, sodass der Wasserspiegel im Zylinder von unten mit dem dichteren entgasten Salzwasser kontaminationsfrei angehoben und damit

das restliche Gas aus dem Headspace durch die Probenschleife gespült werden kann [Sorger, 2010]. Zusätzlich zum Volumen der Probenschleife müssen 20 ml zur Überwindung des Einlassbereiches aus dem Zylinder gedrückt werden, wobei zu beachten ist, dass man etwa 20 ml durch das Expandieren des Überdruckes im Headspace gewinnt. Die Zylinderventile werden wieder geschlossen und nach etwa 20 s zur Temperierung des Gases mit der Probenschleife wird das Steuerprogramm fortgesetzt. Das Probengas wird nun von der Probenschleife auf die Kühlfalle transferiert, wo unter anderem die zu quantifizierenden Gase ausfrieren, störender Sauerstoff jedoch durchgelassen wird. Die Heizbacken der Fallenheizung werden auf 120°C vorgeheizt, die Kühlfalle abgeschlossen und von der Kältemischung zwischen die Heizbacken transferiert. Nach einer Abheizzeit von 90 s wird die Probe in den Gaschromatographen injiziert. Da die Gase bereits auf der Kühlfalle chromatographisch getrennt werden, bleibt die Falle für sechs Minuten im Trägergasstrom. Nach 13 Minuten wird die Vorsäule rückgespült. Da die Trägergasversorgung für den Fluss über die Hauptsäule nun von der Gasversorgung von GCf zur Verfügung gestellt wird, wird auch die Kühlfalle wieder zum Spülen geöffnet. Nach 27 Minuten ist die Messung beendet.

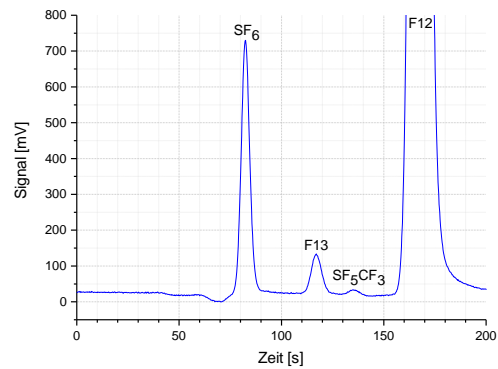
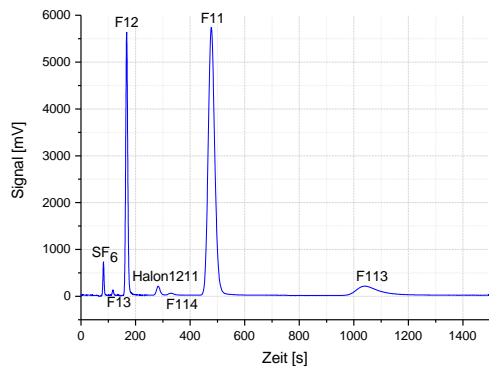
Abweichender Probeneinlass für Waschflaschen

Bei Waschflaschen wird die Salzwasserleitung direkt an das Tauchrohr der Flasche angeschlossen. Da der Anschluss an einem Dreiwegehahn erfolgt, kann er durch Spülen von Luftblasen befreit werden. Der weitere Probeneinlass erfolgt analog zu den Zylindern.

4.4.5 Datenverarbeitung

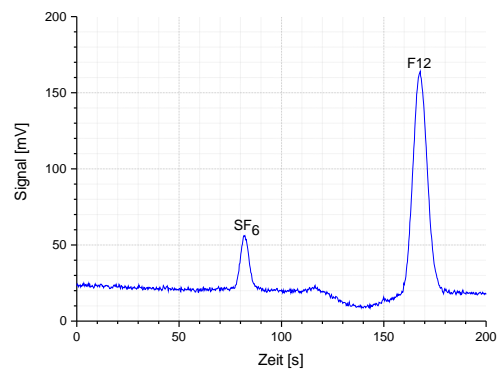
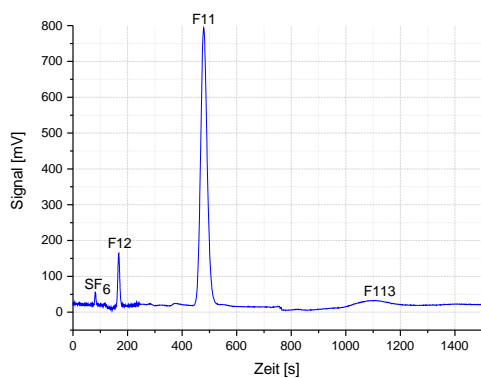
Beispiele für die resultierenden Chromatogramme sind in Abbildung 4.13 gegeben. Die Peakintegration erfolgt mit dem von Ronny Friedrich geschriebenen LabView-Programm ChromatoXP (Abbildung 4.14). Dabei wird zuerst der dem zu integrierenden Peak zugrundeliegende Baselineverlauf und anschließend die obere und unter Integrationsgrenze festgelegt.

Zur Kalibrierung wird regelmäßig ein Standard in verschieden großen Probenschleifen gemessen. Bei dem verwendeten Standard handelt es sich um einen im Jahr 2000 abgefüllten Luftstandard der **N**ational **O**ceanic and **A**tmospheric **A**dministration (NOAA). Die enthaltenen Konzentrationen sind in Tabelle A.8 auf Seite 119 im Anhang angegeben. Aus den bekannten Probenschleifenvolumina (siehe Tabelle A.9 auf Seite 119), dem gemessenen Luftdruck im Labor, der wegen des offenen Endes der Probenschleifenleitung gleich dem Druck in der Probenschleife ist, und der gemessenen Temperatur der Probenschleife, kann die Gasmenge in der Schleife berechnet werden. Mit den bekannten Konzentrationen



(a) NOAA-Standard: Gesamtes Chromatogramm

(b) NOAA-Standard: Ausschnitt der ersten 200 s



(c) Wasserprobe: Gesamtes Chromatogramm

(d) Wasserprobe: Ausschnitt der ersten 200 s

Abbildung 4.13: Chromatogramme eines NOAA-Luftstandards in der 14 ml-Proben-schleife (oben) und einer alten Wasserprobe (CN39) in der 84 ml-Proben-schleife (unten). Man beachte die unterschiedliche Skaleneinteilung.

im Standard ergeben sich die Stoffmengen. Die Peakfläche wird – gegen geringe luftdruck-abhängige Empfindlichkeitsschwankungen des Detektors korrigiert – gegen die Stoffmenge aufgetragen und ein Polynom zweiter Ordnung durch die Datenpunkte gefittet. Da zu den Messfehlern der Temperatur, des Druckes und der gaschromatographischen Messung noch Fehler bei der manuellen Peakintegration hinzukommen, ist der Gesamtfehler der Kalibrierkurve schwer zu quantifizieren. Der Fehler wird daher aus einem linearen Fit der Standardabweichungen des Mittelwertes für jede einzelne Probenschleife ermittelt. Anhand der erhaltenen Kalibrierkurve werden aus den Peakflächen der Proben Stoffmengen berechnet, mit den Probenschleifenvolumina, Luftdruck und Temperatur erhält man Konzentrationen. Für den Fall, dass Luftproben gemessen wurden, liegt nun das Ergebnis vor. Für Wasserproben muss die gemessene Konzentration im Headspace über das

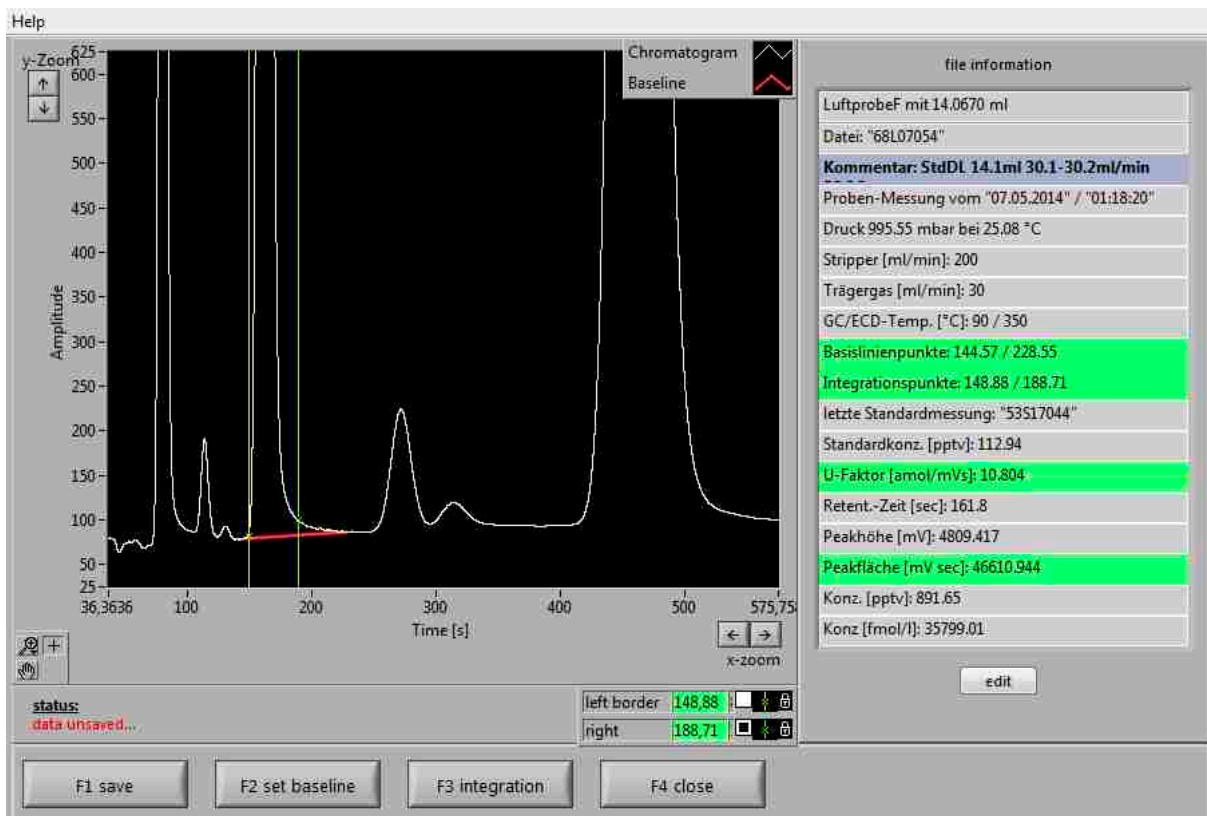


Abbildung 4.14: Peakintegration mit ChromatoXP. Am Beispiel des F12-Peaks ist die Integration dargestellt. Der dem Peak zugrundeliegende Baselineverlauf ist rot dargestellt, die Integrationsgrenzen in Gelb und Grün.

Lösungsgleichgewicht in die Konzentration im Wasser umgerechnet werden (siehe dazu Anhang A.4.4 auf Seite 120). Da die Leermassen und Volumina der Probenbehälter bekannt sind, kann über die gemessene Masse mit Headspace, den Druck im Headspace und die im Feld gemessene Leitfähigkeit die Menge an Probenwasser und Headspacegas im Behälter bestimmt werden. Mit der Gleichgewichtstemperatur und der Leitfähigkeit kann aus der gemessenen Konzentration im Headspace die Konzentration im Probenwasser bestimmt werden.

Bei Mehrfachproben werden die berechneten Konzentrationen im Probenwasser gemittelt, wobei der Gesamtfehler aus den Fehlern der Einzelmessungen und der Standardabweichung der einzelnen Ergebnisse kombiniert wird.

Liegen Excess-Air Informationen aus Edelgasmessungen vor, werden von den bestimmten Konzentrationen im Probenwasser die Excess-Air Komponenten abgezogen und aus den verbleibenden Gleichgewichtskonzentrationen mit der Edelgastemperatur die atmosphärischen Mischungsverhältnisse berechnet (siehe dazu Anhang A.4.4 auf Seite 120). Liegen keine Edelgasmessungen vor, können die atmosphärischen Mischungsverhältnis-

se aus der mittleren atmosphärischen Temperatur des Probenahmegebietes abgeschätzt werden. Aufgrund der hohen Sensitivität der Tracer gegenüber Excess-Air ist es jedoch empfehlenswert, eine Excess-Air Korrektur durchzuführen.

Abschließend werden aus den bestimmten Mischungsverhältnissen mittels der vom USGS zur Verfügung gestellten Eintragskurven (Abbildung 2.8 auf Seite 41) Traceralter bestimmt.

Neben der Datierung mit SF_6 , F11, F12 und F113, für die die Mischungsverhältnisse im Standard und die atmosphärischen Eintragskurven bekannt sind, ist eine Altersabschätzung mit F13 möglich. Bei diesem ist das genaue Mischungsverhältnis im Standard nicht bekannt, kann allerdings aus dem Abfülljahr des Standards und der atmosphärischen Eintragskurve auf etwa 4,2 pptv abgeschätzt werden. Die F13 Abschätzung kann bei widersprüchlichen Ergebnissen der anderen Tracer zur Bewertung herangezogen werden. Ein weiterer Stoff, der am Gaschromatographen detektiert werden kann, ist das erstmals von Sturges et al. [2000] in der Atmosphäre nachgewiesene potente Treibhausgas SF_5CF_3 . Aufgrund seines geringen atmosphärischen Mischungsverhältnisses und der sehr schlechten Löslichkeit, kann es ohne eine Anreicherung durch Äquilibrierung großer Mengen Wassers mit einem kleinen Gasvolumen nicht zufriedenstellend quantifiziert werden [Busenberg und Plummer, 2008]. Eine praktische Anwendung findet sich für diesen Stoff trotz der zu kleinen Probenmengen bei unseren Messungen dennoch: Gerade weil es in den Wasserproben nicht nachweisbar ist, eignet es sich zur Identifizierung von Kontaminationen mit atmosphärischer Luft. Da in den Kupferzylindern vor den Messungen kleine Gasblasen vorhanden waren und SF_5CF_3 nachgewiesen werden konnte, woraus sich auf Undichtigkeiten schließen lässt und in den Glasflaschen hohe F11-Kontaminationen im Vergleich zu den Stahlzylindern beobachtet werden konnten, die vermutlich dem Klebstoff entstammen, mit dem die Hähne befestigt sind, wurden für die aus den Einzelmessungen berechneten Mittelwerte nur die Messungen an Stahlzylindern verwendet.

Kapitel 5

Ergebnisse

Nach Abschluss der Messungen werden die Ergebnisse der einzelnen Tracer zu einer schlüssigen Datierung kombiniert und mit den bestimmten Edelgastemperaturen in Beziehung gesetzt. Zuvor empfiehlt es sich jedoch, einen Blick auf die bereits während der Probenahme im Feld gemessenen Parameter zu werfen.

Durch einen Defekt des Massenspektrometers für die Messung der stabilen Isotope und Verzögerungen bei der Inbetriebnahme des Nachfolgesystems, stehen die Ergebnisse der ^2H - und ^{18}O -Messungen zum Zeitpunkt der Abgabe dieser Arbeit noch nicht zur Verfügung.

5.1 Ergebnisse der im Feld gemessenen Parameter

Die im Feld gemessenen Parameter sind im Anhang ab Seite 122 in Tabelle A.10 angegeben und in den Abbildungen A.4 bis A.13 graphisch dargestellt. Die Temperatur im Aquifer nimmt durch Geothermie linear mit der Tiefe um etwa 2°C pro 100 m zu (Abbildung A.4). Die O_2 -Konzentrationen sind mit Ausnahme der flachen Brunnen aus dem urbanen Gebiet in und um Peking allgemein gering (Abbildungen A.8 und A.9). Wegen eines Defekts des O_2 -Sensors während der zweiten Probenahmekampagne liegen für den östlichen Teil der Nordtransekte, auf dem sich jedoch nur Brunnen des gespannten Aquifer befinden, und die Südtransekte keine Werte vor. Die Brunnen um Peking fallen ebenso durch hohe Nitratkonzentrationen auf, während die weiter östlich liegenden flacheren Brunnen Werte unter 5 mg/l und die tieferen keine messbaren Konzentrationen aufweisen (Abbildungen A.12 und A.13). Die Leitfähigkeit nimmt für Tiefen kleiner 100 m mit der Tiefe ab und liegt in den tieferen Brunnen konstant bei niedrigeren Werten zwischen 500 und $750\ \mu\text{S/cm}$ (Abbildung A.6). Tiefere Brunnen zeigen ferner höhere pH-Werte (Abbildung A.10).

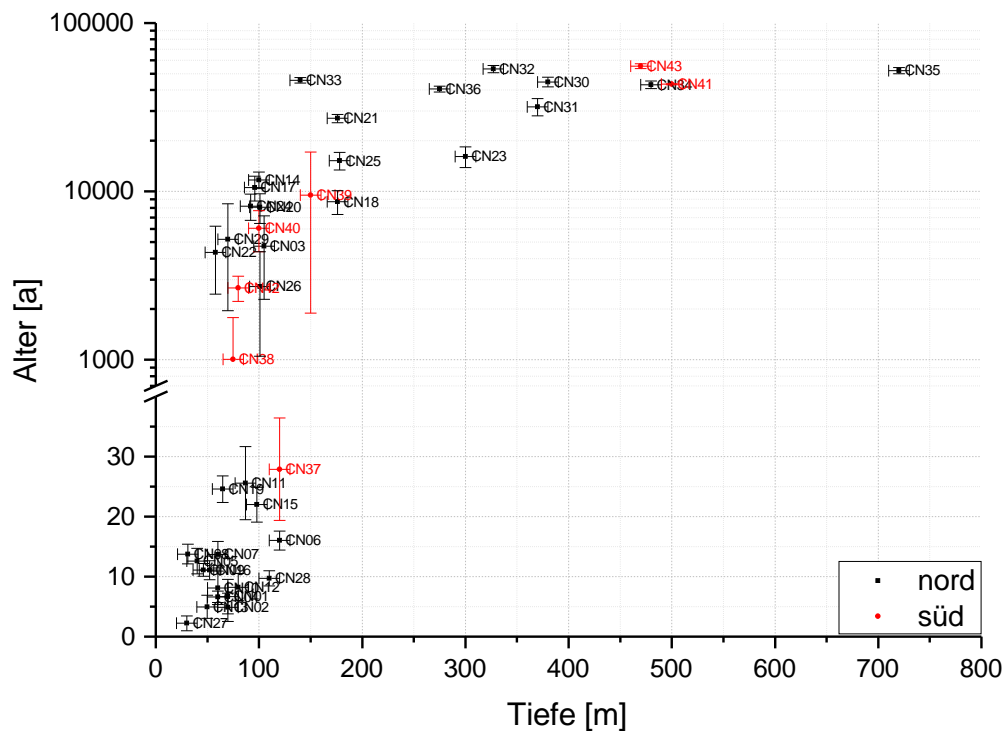
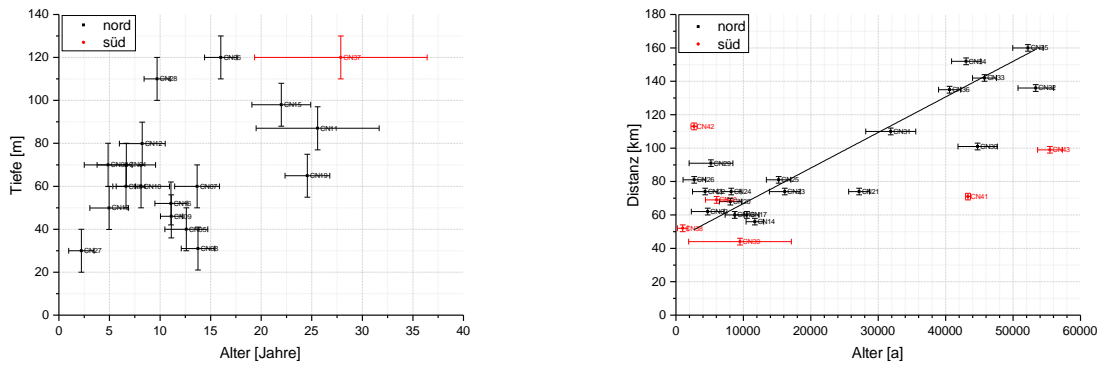


Abbildung 5.2: Die Probenalter aufgetragen gegen die Brunnentiefe. Die Datierung der jungen Proben erfolgte mit der ^3H - ^3He -Methode, die der alten Proben mit der ^{14}C -Methode.

älter Wasserkomponenten und ohne eine exakte Kenntnis der lokalen Eintragskurve zur Datierung der jungen Komponente verwendet werden kann, wohingegen die SF_6 - und FCKW-Datierung auf eine möglichst genaue Kenntnis der lokalen Eintragskurven angewiesen ist, die in industriellen Zentren deutlich von den globalen Mitteln abweichen können, und weiterhin lokale Kontaminationen im Grundwasser vorliegen können, wird für die Datierung der jungen Wässer zunächst nur die ^3H - ^3He -Methode verwendet und später mit den Ergebnissen der SF_6 - und FCKW-Datierung verglichen.

5.2.1 Datierung mit der ^3H - ^3He - und ^{14}C -Methode

Erste Abschätzungen lassen sich bereits aus der Stratigraphie der ^3H - und ^{14}C -Anteile (Abbildung 5.1) ableiten. Im Tiefenbereich zwischen 50 m und 100 m ist ein deutlicher Abfall der Anteile – und damit eine Zunahme des Alters – zu beobachten, der die Grenze



(a) Auftragung der Tiefe gegen das Probenalter zur Abschätzung der vertikalen Fließgeschwindigkeit im ungespannten Aquifer

(b) Auftragung der Distanz gegen das Probenalter zur Abschätzung der horizontalen Fließgeschwindigkeit im gespannten Aquifer

Abbildung 5.3: Abschätzung der Fließgeschwindigkeiten in den Aquiferen anhand der Altersverteilung (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe).

zwischen dem oberen ungespannten und dem darunter liegenden gespannten Aquifer markiert (vergleiche dazu Abbildung 3.3 auf Seite 48). Ein Vergleich mit dem Verlauf der ^3H - und ^{14}C -Anteile entlang der Transekte (Abbildung A.14 auf Seite 134 im Anhang) zeigt für den oberen Aquifer ein primär vertikales Altersprofil, da die Traceranteile der jüngeren Proben (höhere Anteile) eher mit der Tiefe als mit der Distanz entlang der Transekte abzunehmen scheinen. Durch den höheren Salzgehalt des ungespannten Aquifers [Foster et al., 2004; Chen et al., 2005] ist die Grenze zwischen den Aquiferen auch im Leitfähigkeitsprofil (Abbildung A.6 auf Seite 126 im Anhang) auszumachen.

Die Einteilung der Proben in die junge und alte Gruppe und die damit resultierenden Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe) sind in Tabelle A.20 auf Seite 155 im Anhang angegeben und graphisch als Tiefenprofil in Abbildung 5.2 dargestellt. Auftragungen des Probenalters entlang der Transekte sowie der Tritium- und ^{14}C -Anteile und der ^4He -Konzentrationen gegen das Probenalter finden sich in den Abbildungen A.15 bis A.19 ab Seite 157 im Anhang. Die Akkumulation von radiogenem ^4He mit wachsendem Alter ist in den Abbildungen A.18 und A.19 deutlich zu erkennen.

Mit dieser Datierung ergeben sich für den gespannten Aquifer im Bereich der Nordtransekte horizontale Fließgeschwindigkeiten von etwa 2 m/a (Abbildung 5.3 b). Die vertikalen Fließgeschwindigkeiten im ungespannten Aquifer von $3,5\text{--}6 \text{ m/a}$ (Abbildung 5.3 a), denen nur $500\text{--}600 \text{ mm}$ Niederschlag gegenüberstehen [Liu et al., 2011], deuten eine intensive Nutzung dieses Reservoir an.

Während ein signifikantes Vorhandensein von Tritium in der Regel ein sicheres Zeichen der Zugehörigkeit zur jüngeren Gruppe darstellt, ist die Situation bei Proben mit gemesse-

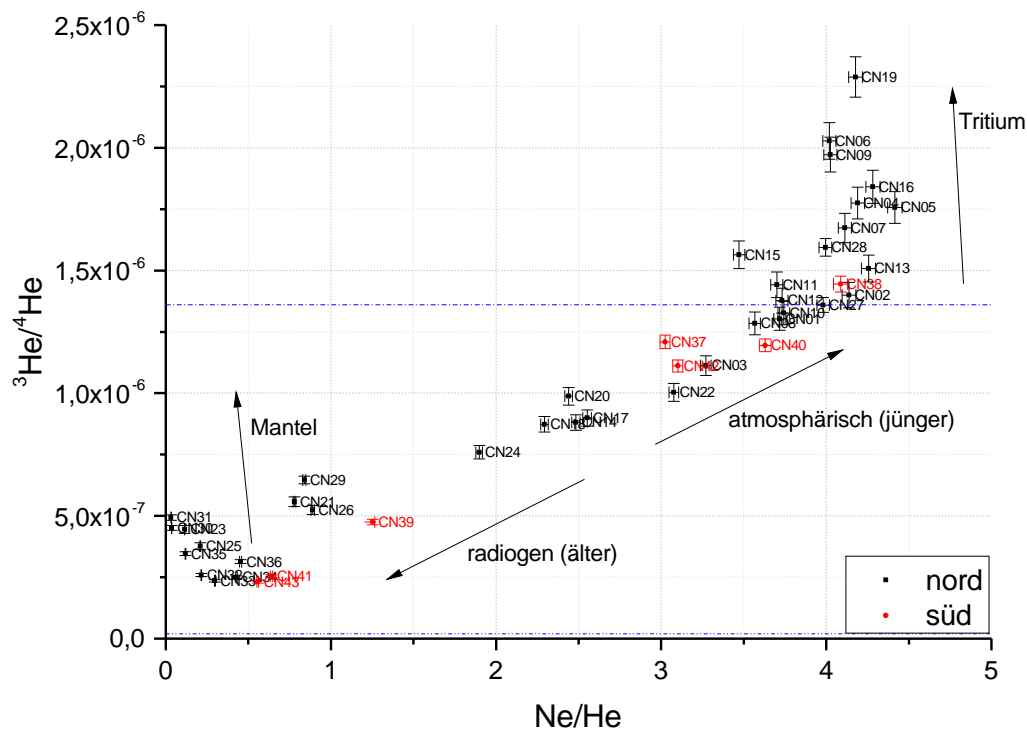


Abbildung 5.4: Das Heliumisotopenverhältnis aufgetragen gegen das Neon-Helium-Verhältnis. Die blauen Linien geben das radiogene und das atmosphärische ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis an.

nen Tritiumaktivitäten nahe der Nachweisgrenze schwieriger, sofern der ${}^{14}\text{C}$ -Anteil noch nicht signifikant abgenommen hat. Hier kann ein Plot des Heliumisotopenverhältnisses gegen das Neon zu Helium Verhältnis weiterhelfen (Abbildung 5.4). Proben im atmosphärischen Gleichgewicht weisen ein ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis von $1,36 \cdot 10^{-6}$ und ein temperaturabhängiges Ne/He -Verhältnis von etwa vier auf. Durch radioaktiven α -Zerfall wird die ${}^4\text{He}$ -Konzentration mit der Zeit erhöht, während die ${}^3\text{He}$ - und Neonkonzentration konstant bleiben, sodass sich die Probe entlang einer Geraden zum radiogenen ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis von $2 \cdot 10^{-8}$ und einem Ne/He -Verhältnis gegen null bewegen. Tritiumzerfälle und Einträge aus dem Erdmantel, dessen ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis in der Größenordnung von 10^{-5} liegt, erhöhen entsprechend das ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis der Probe, sodass sie im Diagramm nach oben verschoben wird. Die Proben 21, 23, 25, 26, 29, 30 und 31 (im Diagramm links unten), die erhöhte ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnisse aufweisen, liegen im Grenzbereich der Verwaltungsbezirke Peking und Tianjin. In diesem Gebiet liegen mehrere geologische Störungszonen [Huang und Zhao, 2004], was nahelegt dass diese Brunnen eine Mantel-

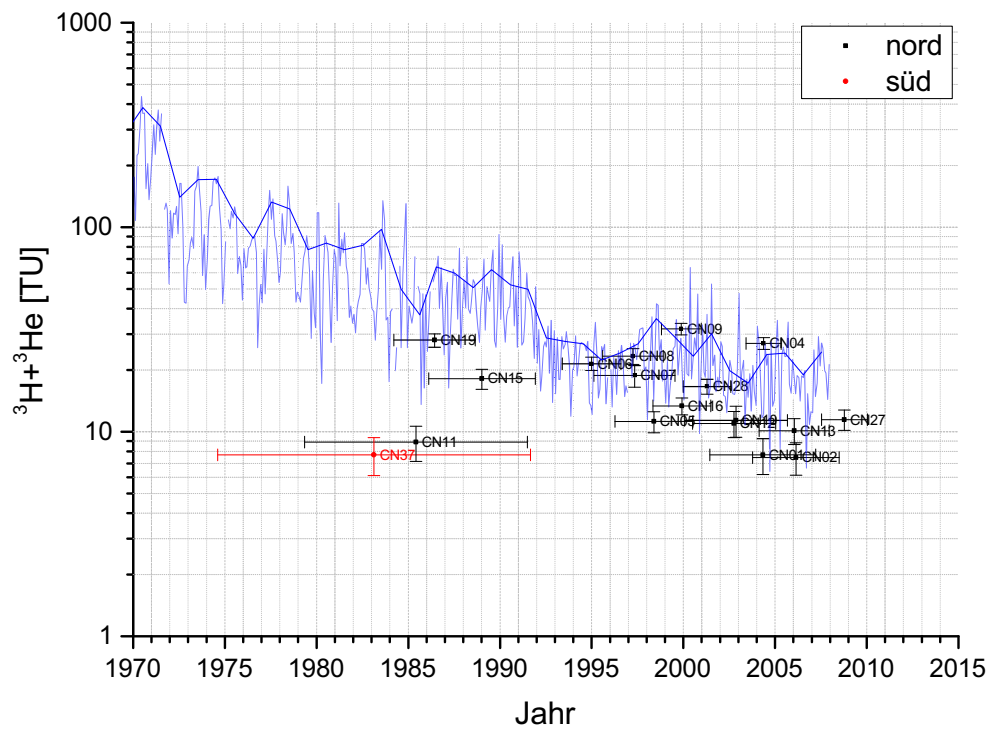


Abbildung 5.5: Die Summe aus Tritium und tritiogenem ^3He (entspricht dem initialen Tritium) der jungen Proben aufgetragen gegen das Infiltrationsjahr und die lokale Eintragsfunktion. Die Eintragsfunktion ist mit der Korrelationsmethode von Zhai et al. [2012] aus den GNIP-Daten für Ottawa berechnet. Die kräftiger gezeichnete Linie gibt die Mittelung über die Monate der Regenzeit wieder. Einige Proben liegen deutlich unterhalb der Kurve, woraus sich auf eine Beimischung älteren Wassers schließen lässt.

beeinflussung zeigen. Die Brunnen 21, 26 und 29, deren Ne/He-Verhältnisse etwas höher liegen, entstammen dabei aus einem Tiefenintervall von 70 m bis 176 m, während die restlichen Proben aus Tiefen zwischen 178 m und 380 m stammen. In Abbildung 5.4 fallen insbesondere einige Proben auf, deren Ne/He-Verhältnisse bereits signifikant unter dem atmosphärischen Verhältnis liegen, während die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse eine tritiogene Beeinflussung suggerieren. Bei diesen Proben handelt es sich vermutlich um Mischungen aus jungem und älterem Wasser. Besonders zu erwähnen sind die Proben 03, 20, 22, 24 und 37 die zwar einen signifikanten Anteil an Tritium enthalten, jedoch nach ihrem Ne/He-Verhältnis eher ein höheres Alter aufweisen sollten, was durch die relativ niedrigen ^{14}C -Anteile dieser Proben bestätigt wird. Bei der Probe 37 scheint nach einem Vergleich mit den gelösten anthropogenen Spurengase die jüngere Komponente einen größeren An-

teil auszumachen, weswegen sie noch zu den jungen Proben gezählt wird.

Die Mischungskomponenten lassen sich in einem Vergleich des initialen Tritiums – also der Summe aus Tritium und tritiogenem ^3He – über das ^3H - ^3He -Alter mit der Tritiumeintragskurve identifizieren (Abbildung 5.5). Da für das Probenahmegebiet keine zufriedenstellenden Langzeitbeobachtungen vorliegen, wurde die Kurve anhand der Korrelationsmethode von Zhai et al. [2012] aus den Daten des **Global Network of Isotopes in Precipitation** (GNIP) der Internationalen Atomenergie-Organisation (IAEA) für Ottawa berechnet. Es ist dabei zu beachten, dass bedingt durch das Monsunklima der Nordchinesischen Ebene nur die höheren Werte der saisonalen Schwankungen der Eintragskurve zum Niederschlag beitragen, sodass die Datenpunkte für Proben ohne eine Beimischung älteren Wassers in der oberen Hälfte des saisonalen Schwankungsbereiches der Eintragskurve liegen sollten. Mit Ausnahme der Proben 04, 06 bis 09 und 28, die sehr nah an der Eintragskurve liegen, fallen alle weiteren Proben der jungen Gruppe durch signifikant reduzierte initiale Tritiumanteile auf. Eine ausführliche Diskussion der Mischungskomponenten findet im Kapitel *Interpretation* unter Einbezug der Ergebnisse der SF_6 - und FCKW-Messungen, die in Folgenden vorgestellt werden, statt.

5.2.2 Ergebnisse der gelösten anthropogenen Spurengase

Auftragungen der Excess-Air-korrigierten und über das mittels der Edelgastemperatur bestimmte Lösungsgleichgewicht rekonstruierten atmosphärischen SF_6 - und FCKW-Mischungsverhältnisse sowie der Konzentrationen im Wasser gegen das Probenalter sind in den Abbildungen A.20 bis A.29 ab Seite 162 im Anhang gezeigt. Bei allen Stoffen fällt auf, dass auch in den jüngeren Proben der älteren Gruppe (1 000 bis 10 000 Jahre) wider Erwarten signifikante Konzentrationen beobachtet werden können, die teilweise nur geringfügig unterhalb der Konzentrationen in den Proben der jungen Gruppe liegen. In den Tiefenprofilen liegen diese Brunnen im Bereich der Aquifergrenze zwischen 50 m und 100 m Tiefe. Mit Ausnahme von SF_6 und F113 liegen die Konzentrationen in den Jungen Proben – insbesondere bei F11 – größtenteils unterhalb der aus der atmosphärischen Eintragskurve zu erwartenden Werte. Die SF_6 -Konzentrationen der jungen Proben liegen signifikant oberhalb der zu erwartenden Werte, während der Großteil der F113-Konzentrationen die Eintragskurve zufriedenstellend wiedergibt. Die im Vergleich zum F113 leicht reduzierten F12- und stark reduzierten F11-Konzentrationen legen einen möglichen Abbau durch biologische Dehalogenierung nahe (siehe Abschnitt *Fluorchlorkohlenwasserstoffe* auf Seite 40). Die insgesamt niedrigen gelösten Sauerstoffkonzentrationen (siehe Tabelle A.10 auf Seite 122 im Anhang) erhärten diesen Verdacht.

Im SF_6 -Tiefenprofil (Abbildung 5.6) fällt ein Unterschied zwischen der nördlichen und der südlichen Transekte auf: Während auf der Nordtransekte für alle Brunnen mit ei-

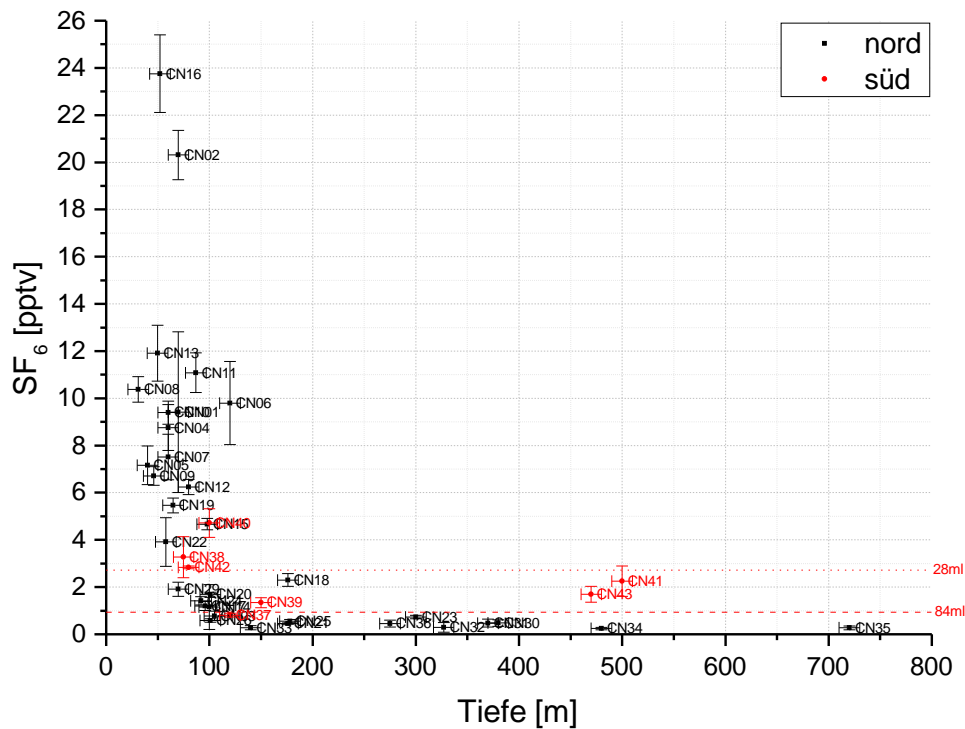


Abbildung 5.6: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen SF_6 -Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe. Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder. Auffällig sind die im Vergleich mit der Nordtransekte erhöhten Konzentrationen der tiefsten Brunnen der Südtransekte.

ner Tiefe von mehr als 200 m die SF_6 -Konzentrationen unter der Nachweisgrenze liegen, zeigen die beiden tiefsten Brunnen der Südtransekte (um 500 m, gemessen in der 84,4 ml-Probenschleife) signifikante SF_6 -Konzentrationen. In den Tiefenprofilen der FCKWs (Abbildungen A.31 bis A.34; man beachte die logarithmischen Skalen!) finden sich keine Entsprechungen. Die teilweise leicht erhöhten Konzentrationen von F11, F12 und F113 gegenüber den Nachweisgrenzen im Probengas bei den Messungen am GC resultieren vermutlich aus leichten Kontaminationen bei der Probenahme, da zum einen die aktuellen atmosphärischen Mischungsverhältnisse verglichen mit denen von SF_6 und F13 relativ hoch sind und zum anderen viele Kunststoffe (Dichtungen, Probenahmeschlauch) geringe Mengen dieser Stoffe abgeben können.

Bei den FCKWs fallen die Proben 04 und 09 für F11, F12 und F113, sowie die Proben

08, 10 und 11 für F11 und F113 durch extrem überhöhte, in den Doppelproben reproduzierbare Konzentrationen auf¹. Diesen Brunnen ist gemein, dass sie in urbanem Gebiet liegen. Die mit 60 m und 46 m relativ flachen Brunnen 04 und 09, die mit 19 TU und 17 TU auch die höchsten gemessenen Tritiumaktivitäten in dieser Studie aufweisen sowie nach Abbildung 5.5 vermutlich keine beigemischte ältere Wasserkomponente besitzen, liegen im Süden Pekings zwischen dem vierten und fünften Ring² und haben einen Abstand von nur 180 m zueinander. Brunnen 08 ist mit nur 31 m Tiefe einer der flachsten Brunnen, die beprobt wurden. Er liegt etwa auf Höhe des fünften Rings im östlichen Südosten Pekings in einem zumindest im Frühjahr teilweise trocken gefallenem Flussbett. Auch hier legt Abbildung 5.5 keine oder nur eine sehr geringe Beimischung älteren Wassers nahe. Bei den rund zwei Kilometer außerhalb des fünften Ringes im Süden von Peking liegenden Brunnen 10 und 11 handelt es sich um die beiden Niveaus eines Doppelbrunnens mit Tiefen von 60 m und 87 m. Während die geringere Tiefe nach Abbildung 5.5 eine ältere Wasserkomponente von bis zu einem Drittel aufzuweisen scheint, wird für das Tiefe Niveau eine deutlich höhere Beimischung nahegelegt. An den Brunnen 27 und 28, die sich ebenfalls im urbanen Gebiet Pekings befinden, konnten keine Proben für SF₆- und FCKW-Messungen genommen werden, da zum Zeitpunkt der Probenahme das Equipment noch nicht vom Zoll freigegeben war (siehe Abschnitt *Die 2012er Kampagne* auf Seite 50). Die kontaminierten Brunnen zeigen ferner auch in den im Feld gemessenen Nitratkonzentrationen (Abbildungen A.12 und A.13 ab Seite 132 im Anhang) eine anthropogene Beeinflussung.

Zusammenfassend legen die Ergebnisse der gelösten anthropogenen Spurengase vier Folgerungen nahe:

1. Erhöhte SF₆-Konzentrationen im flachen Aquifer
2. Teilweise Mischwässer bei Brunnen mit Tiefen nahe der Aquifergrenze
3. Mögliche Beeinflussung der FCKWs durch Dehalogenierung
4. Starke lokale FCKW-Kontamination im urbanen Gebiet von Peking

Diese Punkte werden im Kapitel *Interpretation* eingehend diskutiert.

¹Für die Proben 08, 09 und 11 liegen die gemessenen Peakflächen beim F113 selbst in der kleinsten Probenschleife zu weit außerhalb des kalibrierten Messbereiches des GC, um durch Extrapolation noch Konzentrationen bestimmen zu können. Daher sind sie in den Diagrammen nicht eingezeichnet. Für die Probe 09 liegt die Peakfläche etwa beim doppelten, für 08 und 11 beim zehnfachen Wert der Probe 04!

²Peking besitzt ein Straßensystem, das aus fünf das Zentrum konzentrisch umgebenden großen Ringstraßen besteht. Die Nummerierung erfolgt von innen nach außen aufsteigend.

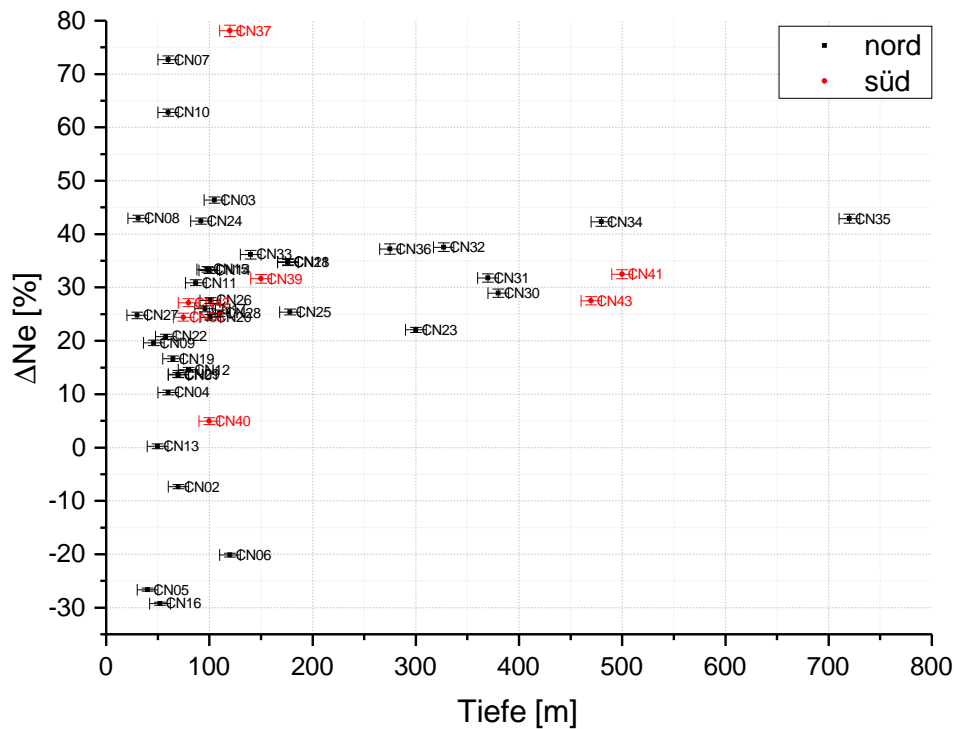


Abbildung 5.7: Der Neonüberschuss aufgetragen gegen die Tiefe. Der Excess-Air-Anteil im ungespannten Aquifer variiert deutlich stärker als im darunterliegenden gespannten Aquifer.

5.3 Edelgastemperaturen

Die gemessenen Edelgaskonzentrationen und die Fit-Ergebnisse sind in den Tabellen A.21 und A.22 ab Seite 177 im Anhang angegeben. Der Excess-Air-Anteil ist durch den Neonüberschuss in Abbildung 5.7 gegen die Tiefe und in Abbildung A.35 auf Seite 182 im Anhang gegen die Distanz entlang der Transekte dargestellt. Im Tiefenprofil fällt auf, dass der Excess-Air-Anteil im ungespannten Aquifer mit einem Neonüberschuss von -30% bis 80% deutlich stärker variiert als im darunterliegenden gespannten Aquifer, in dem die Werte zwischen 20% und 45% liegen. Neben einer Mittelung durch Mischung verschiedener Wasserpakete auf den längeren Transportwegen im gespannten Aquifer, lässt sich daraus auf unterschiedliche Bedingungen bei der Grundwasserneubildung für die Aquiferschließen. Während die Grundwasserspiegelschwankungen, die den Luftüberschuss verursachen, im Neubildungsgebiet des gespannten Aquifers über den Bildungszeitraum relativ homogen erscheinen, sind die Bedingungen im ungespannten Aquifer deutlich heteroge-

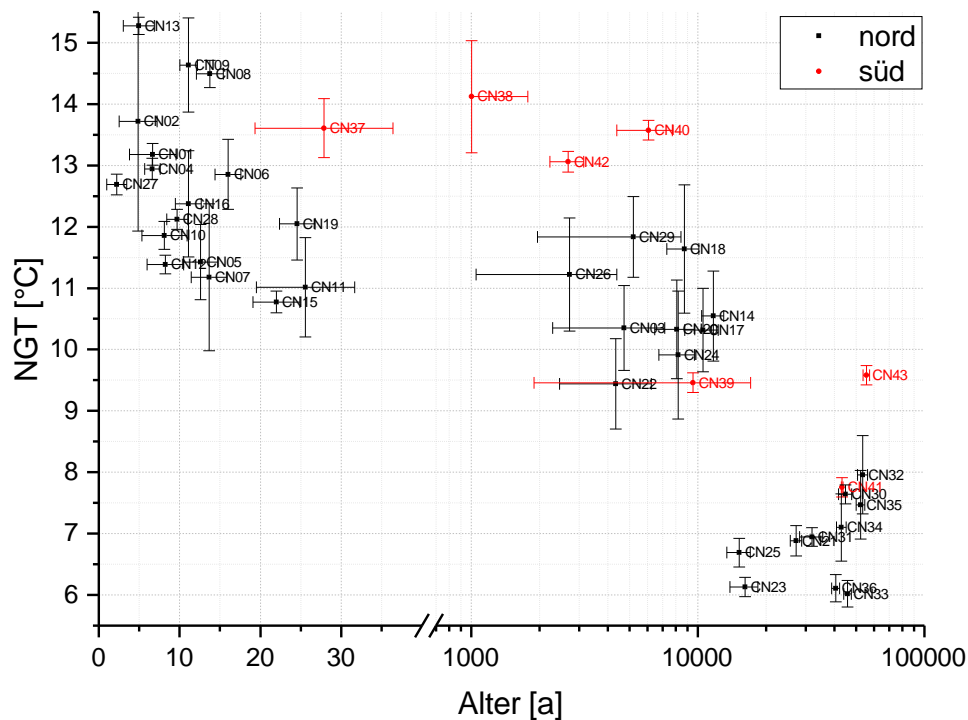


Abbildung 5.8: Die Edelgastemperaturen aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Deutlich zu erkennen ist der Übergang zwischen Pleistozän und Holozän an der Temperaturstufe zwischen 10 000 und 11 000 Jahren.

ner. Dieses Bild ist konsistent mit den Altersprofilen der Tiefe und längs der Transekte, die eine horizontale Altersverteilung für den gespannten und ein vertikales Profil für den ungespannten Aquifer nahelegen. Die Proben 05, 06 und 16 fallen besonders durch relativ starke Entgasung auf.

Die ermittelten Edelgastemperaturen sind in Abbildung 5.8 gegen das Alter sowie in den Abbildungen A.36 und A.37 (ab Seite 183 im Anhang) gegen die Brunnentiefe und die Distanz entlang der Transekte aufgetragen. Der Großteil der jungen Proben der Nordtransekte liegt in einem Temperaturbereich zwischen $10,5^\circ\text{C}$ und 13°C . Bei einem Teil der jüngsten Proben liegen die Edelgastemperaturen zwischen 13°C und $15,5^\circ\text{C}$. Diese Brunnen, unter denen auch die schon durch starke FCKW-Kontamination aufgefallenen Brunnen 08 und 09 sind, weisen Tiefen von unter 60 m auf und befinden sich auf den ersten 60 km der Transekte. Die Edelgastemperaturen der Proben aus dem frühen Holozän liegen etwa $0,5^\circ\text{C}$ niedriger als die kältere Gruppe der jungen Proben. Am Übergang zum

Pleistozän ab etwa 11 000 Jahren Alter fallen die Edelgastemperaturen scharf auf Werte zwischen 6°C und 8°C ab, wobei ein leichter Trend zu höheren Temperaturen bei den ältesten Proben an der Grenze des mit der ^{14}C -Methode datierbaren Bereiches zu sehen ist. Die Edelgastemperaturen der Proben der Südtransekte liegen etwa 2°C höher als die der Nordtransekte.

Die Ergebnisse der Edelgastemperaturen werden im Anschluss an die Diskussion der Mischungskomponenten im Kapitel *Interpretation* genauer interpretiert.

Kapitel 6

Interpretation

Die im vorigen Kapitel präsentierten Ergebnisse sollen nun ausführlich diskutiert und interpretiert werden. Dabei wird zunächst versucht, Mischungskomponenten zu identifizieren und möglichst zu quantifizieren, um anschließend die Edelgastemperaturen für die Paläoklimarekonstruktion richtig bewerten zu können.

6.1 Mischungskomponenten

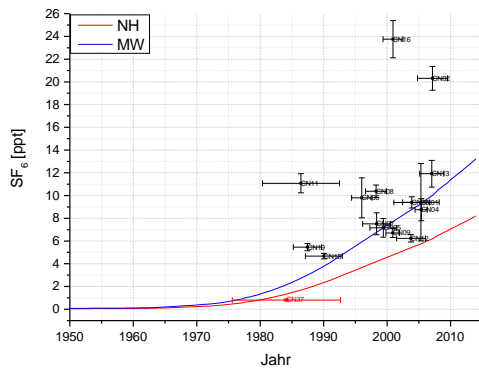
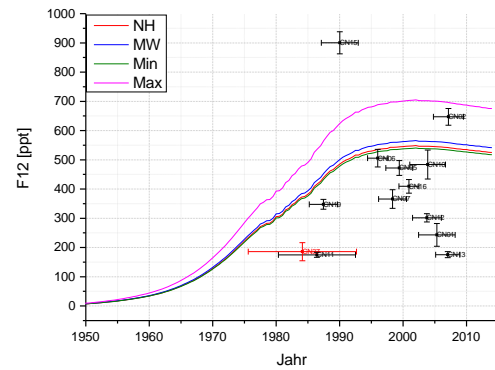
Ein Vergleich von initialem Tritium über das ^3H - ^3He -Alter mit der Eintragskurve erlaubt Beimischungen älteren Wassers zu identifizieren, da das ^3H - ^3He -System als Mutter-Tochter-Paar die junge Komponente unabhängig datiert, jedoch ist es damit noch nicht möglich, zu unterscheiden, ob die Verdünnung des initialen Tritiums zum Beispiel durch eine Mischung im Aquifer durch aufsteigendes älteres Wasser an einer Störungszone oder eine Beimischung von älterem Wasser zum natürlichen Niederschlag durch künstliche Bewässerung zustande kommt. Da im ersten Beispiel die gelösten Gase der Mischungskomponenten erhalten bleiben, während sich im zweiten Beispiel eine neue atmosphärische Äquilibrierung einstellt, erlauben gelöste Gase eine Unterscheidung dieser Fälle, sofern sich aus ihnen eine Altersinformation gewinnen lässt. Dies ist zum einen bei ^4He , das durch radioaktiven α -Zerfall mit der Zeit akkumuliert und an der ^{14}C -Datierung kalibriert werden kann, und zum anderen bei den anthropogenen Spurengasen der Fall. Für letztere ist eine möglichst genaue Kenntnis der atmosphärischen Eintragskurven sowie möglicher Kontaminationen oder Beeinflussungen durch Dehalogenierung notwendig.

Tabelle 6.1: Übersicht der von Barletta et al. [2006] (FCKWs) und Wang und Wang [2010] (SF_6) in China gemessenen atmosphärischen Mischungsverhältnisse der anthropogenen Spurengase in ppt. Die Vergleichswerte der Nordhemisphäre (NH) entstammen den Eintragskurven des USGS.

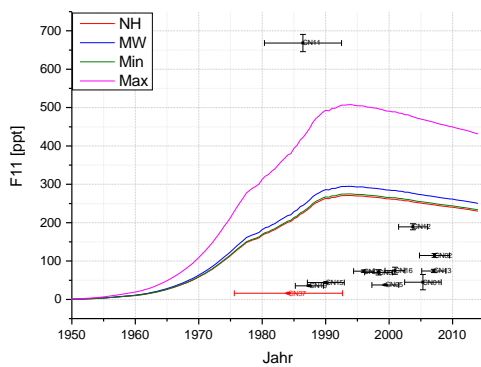
Stoff	Jahr	Min	Max	\emptyset	NH
SF_6	2008			$10,7 \pm 5,1$	6,6
F11	2001	265 ± 8	489 ± 134	284 ± 35	259
F12	2001	539 ± 10	703 ± 156	564 ± 34	547
F113	2001	83 ± 3	133 ± 57	90 ± 10	82

6.1.1 Lokale Eintragskurven der anthropogenen Spurengase

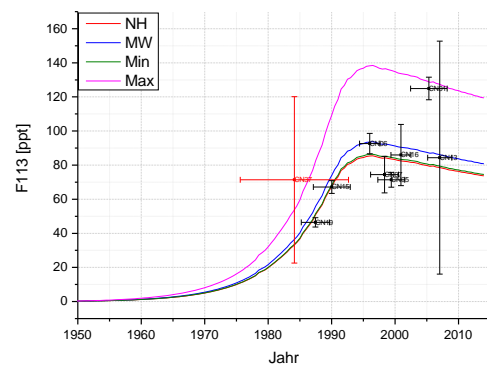
Bei den Eintragskurven in den Diagrammen zu den anthropogenen Spurengasen handelt es sich in Ermangelung entsprechender Langzeitdaten für das Probenahmegebiet um die vom USGS zur Verfügung gestellten Kurven der Nordhemisphäre. Als grobe Abschätzung sind in Abbildung 6.1 anhand weniger Referenzwerte (siehe Tabelle 6.1) umgerechnete Eintragskurven angegeben. Die Referenzwerte der FCKWs stammen aus einer Studie von Barletta et al. [2006], bei der im Januar und Februar 2001 die atmosphärischen Mischungsverhältnisse verschiedener halogener Kohlenstoffverbindungen in 45 chinesischen Städten untersucht wurden. Der SF_6 -Referenzwert stammt aus einer Studie von Wang und Wang [2010] und stellt den Mittelwert einer Messreihe aus dem Sommer 2008 für Peking dar. Das Jahresmittel könnte insgesamt höher liegen, da die im Winter häufig vorliegenden Inversionswetterlagen eine Erhöhung der Konzentrationen anthropogen freigesetzter Gase in der unteren Atmosphäre begünstigen [Xu et al., 2011]. Für die Umrechnung wurde aus den Referenzwerten und den USGS-Eintragskurven jeweils ein Umrechnungsfaktor bestimmt, mit dem die gesamte Kurve multipliziert wurde. Die mit dieser Methode bestimmten Kurven geben sicherlich nicht die wahren lokalen Eintragskurven wieder, da zum Beispiel vor dem Verbot der Herstellung von FCKWs für Industrieländer durch das Montreal-Abkommen und die gleichzeitig zu der Zeit weniger entwickelte chinesische Industrialisierung, die globale Quellenverteilung der FCKWs deutlich von der heutigen abwich. Auf diese Weise ist es jedoch möglich, die ungefähren Grenzen der atmosphärischen Konzentrationen abzuschätzen. Es zeigt sich für die FCKWs, dass die Eintragskurven der Nordhemisphäre relativ gut mit den aus den von Barletta et al. [2006] beobachteten Minima berechneten Kurven übereinstimmen und die aus den Mittelwerten berechneten Kurven nur geringfügig höher liegen, während die aus den Maxima berechneten Kurven teilweise um 50 % darüber liegen. Die SF_6 -Kurve gibt den Großteil der gemessenen Konzentrationen deutlich besser wieder als die Kurve der Nordhemisphäre.

(a) SF₆

(b) F12



(c) F11



(d) F113

Abbildung 6.1: Die anhand der Werte aus Tabelle 6.1 und der USGS-Eintragskurven abgeschätzten lokalen Eintragskurven der anthropogenen Spurengase. Die stark kontaminierten Proben sind nicht dargestellt.

6.1.2 Dehalogenierung und Kontaminationen der anthropogenen Spurengase

Sowohl binäre Mischungen zweier Wasserkomponenten verschiedenen Alters als auch – zumindest teilweise – Beeinflussungen einzelner Tracer durch Dehalogenierung und Kontamination lassen sich durch Auftragung der gemessenen Konzentrationen der Tracer zusammen mit ihren Eintragskurven identifizieren. Für initiales Tritium, Schwefelhexafluorid und die FCKWs F11, F12, F13 und F113 ist dies in den Abbildungen A.38 bis A.52 ab Seite 185 im Anhang gezeigt. Im Idealfall keiner Mischung und Beeinflussung kommen die Datenpunkte auf der Kurve zu liegen, während sie bei binären Mischungen

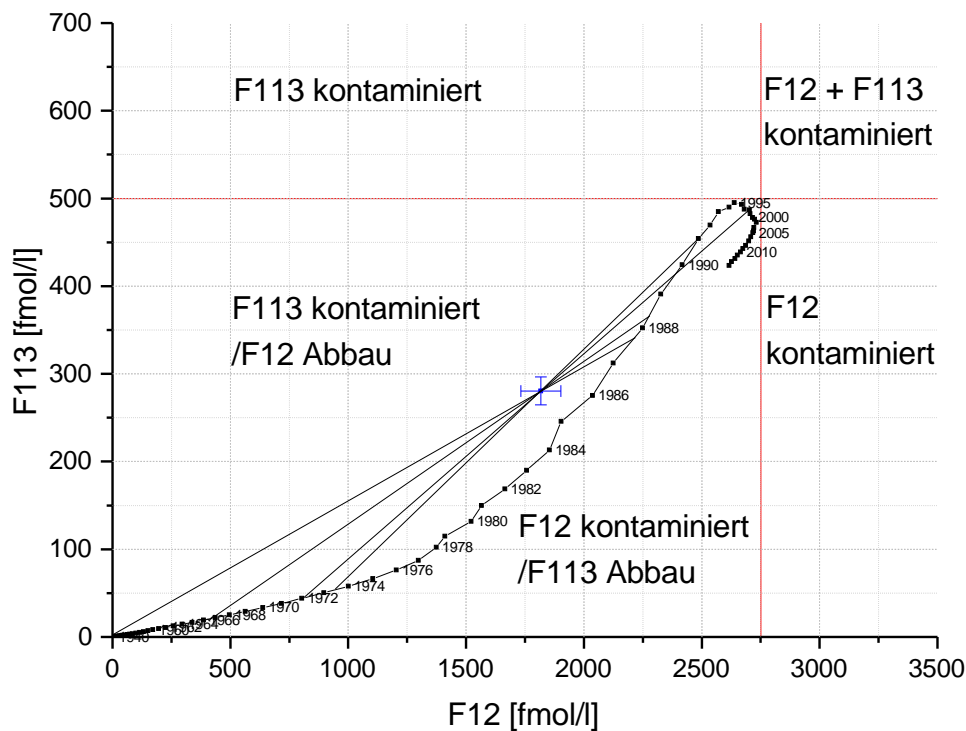


Abbildung 6.2: Ein Beispiel für Mischung Anhand von F12 und F113. Für den eingezeichneten Datenpunkt sind mehrere Szenarien möglich.

auf der geraden Verbindungslinie zwischen den beiden Einzelkomponenten liegen und ihre Position auf dieser Linie vom Mischungsverhältnis abhängt. Ein Beispiel für eine – nicht immer eindeutige – Mischung und mögliche Interpretationen für Abweichungen von Lagen, die durch Mischung erklärt werden können, ist in Abbildung 6.2 gezeigt.

Die hohen Konzentrationen in den bereits im vorigen Kapitel angesprochenen Proben 04 und 08 bis 11 gehen vermutlich auf Kontaminationen aufgrund von unsachgemäßem industriellen Umgang mit diesen Stoffen, die in China noch immer verwendet werden, zurück. Die lokale Beschränkung dieser Kontaminationen auf urbane Gebiete im Großraum Peking legt diese Interpretation nahe.

Insgesamt zeigt sich für die Proben, die nicht von starker Kontamination betroffen sind, dass die F113-Konzentrationen in einem Bereich liegen, der sich durch ein atmosphärisches Lösungsgleichgewicht erklären lässt, und dieses größtenteils auch auf die SF_6 -Konzentrationen zutrifft, sofern man die im letzten Abschnitt konstruierte alternative Eintragskurve zugrunde legt. Dagegen sind die F11- und F12-Konzentrationen niedriger als das dem Alter entsprechende Lösungsgleichgewicht, wobei die F11-Konzentrationen deutlich stärker

Tabelle 6.2: Die Abbauraten der FCKWs für die Brunnen, die keine starke Kontamination aufweisen, unter Annahme einer Abbaureaktion 0. Ordnung. In der oberen Hälfte sind die absoluten Werte in $\text{fmol/l}\cdot\text{a}$ angegeben, unten die relativen Werte bezogen auf den erwarteten initialen Wert in $\%/a$.

Brunnen	$\Delta\text{F12/a}$	$\Delta\text{F11/a}$	$\Delta\text{F113/a}$	$\Delta\text{F13/a}$	$\frac{\Delta\text{F11/a}}{\Delta\text{F12/a}}$
CN_01	207,25	546,89	- 37,51	0,34	2,64
CN_02	- 98,95	468,08		0,09	- 4,73
CN_05	39,28	349,37	7,61	0,26	8,89
CN_06	14,01	219,98	-1,18	-0,06	15,70
CN_07	47,97	277,53	0,93	- 0,25	5,79
CN_12	146,48	154,79		0,11	1,06
CN_13	311,55	552,51	- 5,75	0,67	1,77
CN_15	- 110,43	191,70	- 0,53	0,08	- 1,74
CN_16	74,60	312,64	1,89	0,23	4,19
CN_19	8,87	140,88	- 0,20	- 0,02	15,88
CN_37	26,93	110,92	- 7,39	- 0,07	4,12
CN_01	8,20	12,32	- 8,83	5,80	1,50
CN_02	- 4,03	11,05		1,55	- 2,74
CN_05	1,44	6,82	1,54	4,95	4,75
CN_06	0,56	4,57	-0,26	-1,40	8,11
CN_07	1,75	5,32	0,18	- 5,04	3,04
CN_12	5,31	3,12		1,77	0,59
CN_13	13,63	14,13	- 1,55	11,63	1,04
CN_15	- 4,55	3,76	- 0,13	2,17	- 0,83
CN_16	2,85	6,52	0,41	4,37	2,29
CN_19	0,44	3,41	- 0,07	- 0,69	7,68
CN_37	1,63	3,29	- 3,95	- 77,97	2,02

verringert sind als die des F12. Dieses Muster entspricht einer biologischen Dehalogenierung unter anaeroben Bedingungen. Die Sauerstoffkonzentrationen (Abbildungen A.8 und A.9 ab Seite 128 im Anhang) in den betroffenen Brunnen liegen – mit Ausnahme der Brunnen 01 und 07 – deutlich unter 1 mg/l , während die kontaminierten Brunnen höhere Konzentrationen aufweisen. F13 scheint relativ zu den erwarteten initialen Konzentrationen in einem ähnlichen Maße abgebaut wie F12, sofern man davon ausgeht, dass die Kalibrierung durch die nur abgeschätzte Konzentration des Standards nicht gänzlich falsch ist. Die notwendigen Abbauraten für F11, F12, F13 und F113 sowie deren Verhältnisse für F11 und F12 sind in Tabelle 6.2 angegeben.

Tabelle 6.3: Vergleich des initialen Tritiums (${}^3\text{H}_{\text{ini}}$) mit dem Tritiumeintrag (${}^3\text{H}_{\text{in}}$) anhand der Eintragskurve aus Abbildung 5.5. Für den Tritiumeintrag ist ein Fehler von 10% angenommen. Die Werte sind in TU angegeben.

Brunnen	Jahr	${}^3\text{H}_{\text{ini}}$	\pm	${}^3\text{H}_{\text{in}}$	\pm	$\frac{{}^3\text{H}_{\text{ini}}}{{}^3\text{H}_{\text{in}}}$	\pm
CN_01	2004	7,71	1,53	23,89	2,39	0,32	0,07
CN_02	2006	7,48	1,36	19,00	1,90	0,39	0,08
CN_04	2004	27,05	1,77	23,89	2,39	1,13	0,14
CN_05	1998	11,22	1,31	35,78	3,58	0,31	0,05
CN_06	1995	21,53	1,59	22,41	2,24	0,96	0,12
CN_07	1997	18,80	2,27	26,86	2,69	0,70	0,11
CN_08	1997	23,41	2,11	26,86	2,69	0,87	0,12
CN_09	2000	31,82	2,00	23,38	2,34	1,36	0,16
CN_10	2003	11,36	1,97	17,32	1,73	0,66	0,13
CN_11	1985	8,90	1,72	37,35	3,73	0,24	0,05
CN_12	2003	10,97	1,61	17,32	1,73	0,63	0,11
CN_13	2006	10,11	1,46	19,00	1,90	0,53	0,09
CN_15	1989	18,15	2,04	61,99	6,20	0,29	0,04
CN_16	2000	13,37	1,27	23,38	2,34	0,57	0,08
CN_19	1986	28,04	2,11	63,87	6,39	0,44	0,05
CN_27	2010	11,48	1,31	21,79	2,18	0,53	0,08
CN_28	2002	16,65	1,40	19,90	1,99	0,84	0,11
CN_37	1984	7,72	1,62	49,63	4,96	0,16	0,04

6.1.3 Mischung

Die Ergebnisse der gelösten anthropogenen Spurengase legen nahe, dass die Verdünnung des initialen Tritiumanteils vorwiegend durch Bewässerung mit älterem Grundwasser verursacht wird. Die aus der Differenz der Eintragskurve zu den gemessenen Tritiumanteilen resultierenden Mischungsverhältnisse für den Fall, dass mit tritiumfreiem Wasser bewässert wird, sind in Tabelle 6.3 angegeben. Ist hingegen noch Tritium vorhanden, muss die beigemischte Komponente entsprechend höher ausfallen. Für die meisten Brunnen liegt die Beimischung mit einem Anteil von mindestens ein bis zwei Drittel relativ hoch. Auf die Edelgastemperaturen hat diese Form der Mischung keine Auswirkung, da sich ein neues Lösungsgleichgewicht einstellt und auch das ${}^3\text{H}$ - ${}^3\text{He}$ -Alter in diesem Fall den richtigen Wert für das gesamte Wasser liefert. Die Proben 11, 15 und 37 scheinen nach ihrem Neon-Helium Verhältnis (Abbildung 5.4) jedoch zusätzlich eine Mischungskomponente aus dem Aquifer zu tragen.

In der älteren holozänen Gruppe können Mischungen durch Vorhandensein von signifikanten Tritium-, SF₆-, und FCKW-Konzentrationen identifiziert werden, jedoch wird durch mögliche lokale Kontaminationen der jungen Komponente, einzelner Brunnen oder eine möglichen Dehalogenierung einzelner oder mehrerer FCKWs sowie sehr geringe und daher nicht nachweisbare Tritiumanteile der Mischungskomponente die Quantifizierung erschwert. Anhand des Gesamtbildes der gemessenen Konzentrationen tragen vermutlich die Brunnen 03, 18, 20, 22 und 24 auf der Nordtransekte sowie die Brunnen 38, 40 und 42 auf der Südtransekte eine Mischungskomponente. Da jedoch beide Komponenten aus dem Holozän stammen, können die Proben trotzdem für die Berechnung der mittleren Temperatur herangezogen werden.

Die Proben aus dem späten Jungpleistozän zeigen in den Altersplots der verschiedenen Tracer keine erkennbaren Anzeichen einer Mischung.

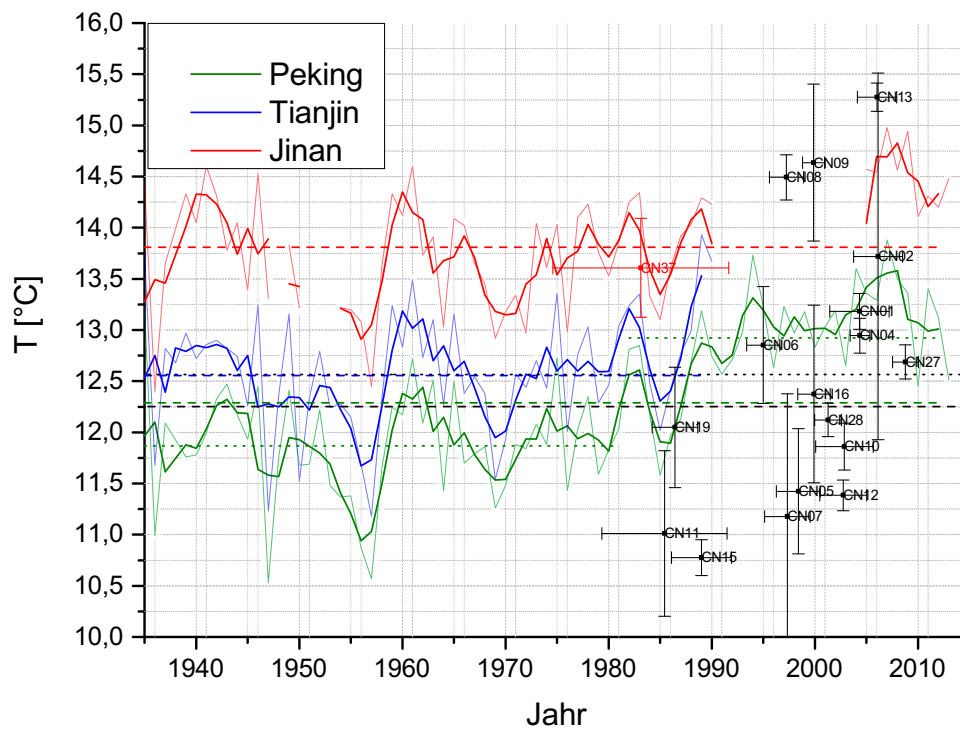


Abbildung 6.3: Die Jahresmitteltemperaturen im Probenahmegebiet im Verlauf der letzten 80 Jahre aus Daten der *GISS Surface Temperature Analysis* (GISTEMP) Datenbank der NASA (<http://data.giss.nasa.gov/gistemp/>) für die Stationen Peking und Tianjin für die Nordtransekte und Jinan für die Südtransekte, sowie die Edelgastemperaturen der jungen Proben. Die jeweils kräftiger gezeichneten Kurven sind über Dreijahresmittel geglättet. Zusätzlich sind gestrichelt die jeweiligen Mittel über den gesamten Datenbereich sowie für Peking die Mittel bis 1985 und ab 1990 gepunktet gezeichnet. Die schwarze gepunktete Linie gibt den Mittelwert der Proben der Nordtransekte, die gestrichelte Linie abzüglich der Ausreißer 08, 09 und 13, an.

6.2 Edelgastemperaturen

Die Jahresdurchschnittstemperaturen im Probenahmegebiet für die letzten 80 Jahre sind zusammen mit den jungen Proben in Abbildung 6.3 dargestellt. Für die Nordtransekte existieren Aufzeichnungen der beiden Endpunkte Peking und Tianjin, während sich auf der Südtransekte die nächste Station im etwa 200 km westlich von Handan liegenden Jinan befindet. Es ist dabei zu beachten, dass durch den urbanen Wärmeinsel-Effekt die durchschnittlichen Temperaturen im Umland um bis zu 1,5°C (Beispiel Peking) niedriger

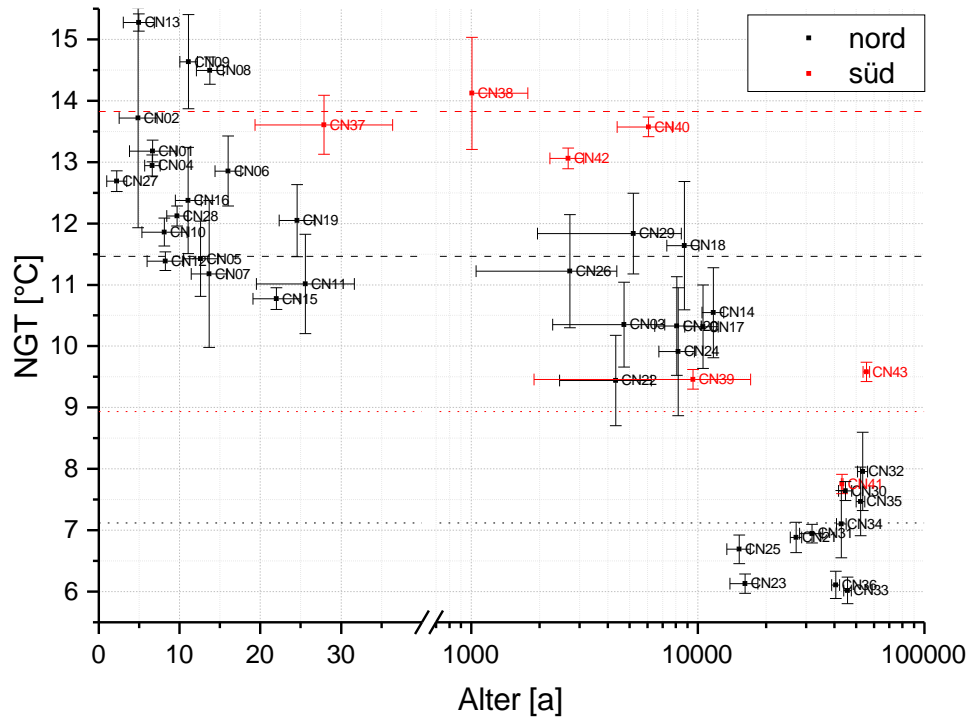


Abbildung 6.4: Die aus den gegen das Probenalter (${}^3\text{H}$ - ${}^3\text{He}$ für die junge und ${}^{14}\text{C}$ für die alte Gruppe) aufgetragenen Edelgastemperaturen berechneten mittleren Edelgastemperaturen für Holozän (gestrichelt) und spätes Jungpleistozän (gepunktet).

liegen können, als in der Stadt [Liu et al., 2007]. Der auffällige Temperaturanstieg in den 1980er Jahren in Peking resultiert aus einer Verlegungen der Messstation im Jahr 1981 [Li et al., 2004]. Für Peking ergibt sich insgesamt eine mittlere Temperatur von $(12,29 \pm 0,07)^\circ\text{C}$, beziehungsweise $(11,87 \pm 0,05)^\circ\text{C}$ vor und $(12,92 \pm 0,08)^\circ\text{C}$ nach der Verlegung der Messstation. Die mittleren Temperaturen für Tianjin und Jinan betragen $(12,55 \pm 0,04)^\circ\text{C}$ und $(13,81 \pm 0,06)^\circ\text{C}$. Ein linearer Fit mit Steigung Null an die Edelgastemperaturen der jungen Proben der Nordtransekte ergibt eine mittlere Edelgastemperatur von $(12,56 \pm 0,31)^\circ\text{C}$. Bezieht man die Proben 08, 09 und 13, die stark von den übrigen Werten abweichen, als Ausreißer nicht mit in die Berechnung ein, so ergibt sich eine Temperatur von $(12,25 \pm 0,28)^\circ\text{C}$, die in guter Übereinstimmung mit der mittleren atmosphärischen Temperatur liegt. Für die Südtransekte liegt für diesen Zeitraum nur eine Probe vor, die allerdings auch zur atmosphärischen Temperatur passt. Als mittlere Temperatur des Holozäns erhält man $(11,46 \pm 0,26)^\circ\text{C}$ für die Nordtransekte und $(13,82 \pm 0,20)^\circ\text{C}$ für die Südtransekte (siehe Abbildung 6.4). Die Differenz der Edel-

gastemperaturen von $(2,36 \pm 0,33)^\circ\text{C}$ ist konsistent mit der Differenz der atmosphärischen Temperaturen von $(1,94 \pm 0,08)^\circ\text{C}$ für Jinan und Peking.

Für die Kaltzeit des späten Jungpleistozän betragen die ermittelten mittleren Edelgastemperaturen $(7,12 \pm 0,21)^\circ\text{C}$ für die Nordtransekte und $(8,93 \pm 0,59)^\circ\text{C}$ für die wenigen Proben der Südtransekte, mit einer Differenz von $(1,81 \pm 0,63)^\circ\text{C}$. Als Temperaturunterschied zwischen Holozän und spätem Jungpleistozän ergibt sich damit aus den Daten der Nordtransekte $(4,34 \pm 0,33)^\circ\text{C}$ und $(4,89 \pm 0,62)^\circ\text{C}$ für die Südtransekte. Die Proben 23 und 25 legen für das letzte glaziale Maximum eine durchschnittliche Temperatur zwischen 6°C und 7°C nahe.

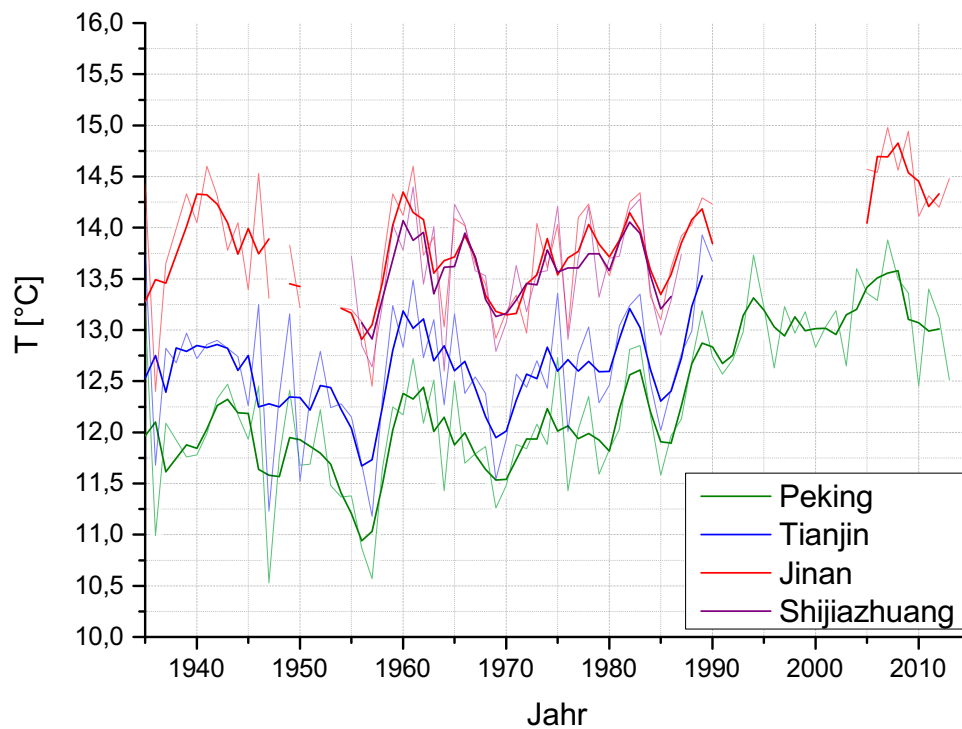


Abbildung 6.5: Vergleich der Jahresmitteltemperaturen im Probenahmegebiet des aktuellen und des Vorgängerprojektes aus Daten der GISTEMP-Datenbank (<http://data.giss.nasa.gov/gistemp/>). Die jeweils kräftiger gezeichneten Kurven sind über Dreijahresmittel geglättet. Die Temperaturen in Shijiazhuang entsprechen ungefähr denen in Jinan.

6.3 Vergleich mit dem Vorgängerprojekt

Die Ergebnisse aus dem Vorgängerprojekt finden sich in Kreuzer [2007], Kreuzer et al. [2009] und von Rohden et al. [2010a,b].

Der vertikale Altersgradient der jungen im Gegensatz zum horizontalen der älteren Proben zeigt sich in beiden Datensätzen. In der Altersverteilung der Proben des aktuellen Projektes finden sich insgesamt mehr Proben aus dem frühen Holozän als im Vorgängerprojekt, bei dem der Großteil der holozänen Proben auf die letzten 40 Jahre entfällt. Zusätzlich enthält der neue Datensatz zwei Proben, die dem letzten glazialen Maximum zugeordnet werden können.

Die Beimischung älteren Wassers durch Bewässerung mit Grundwasser, auf die hier aus dem Vergleich der gelösten anthropogenen Spurengase mit dem initialen Tritium geschlos-

Tabelle 6.4: Vergleich der Edelgastemperaturen zwischen aktuellem und Vorgängerprojekt in °C.

Transekte	Holozän	±	Glazial	±	Differenz	±
Nordtransekte	11,46	0,26	7,12	0,21	4,34	0,33
Südtransekte	13,82	0,20	8,93	0,59	4,89	0,62
Vorgängerprojekt	13,5	0,3	8,7	0,2	4,7	0,2

sen wurde, zeigt sich bei Kreuzer [2007] neben dem initialen Tritium in einer Anreicherung der stabilen Isotope in den jungen Proben, zu der es durch Verdunstung bei der Reinfiltration kommt.

Ein Unterschied der Ergebnisse zeigt sich beim Schwefelhexafluorid. Während sich in allen Proben des Vorgängerprojektes signifikante, teilweise über dem atmosphärischen Mischungsverhältnis liegende Konzentrationen finden, lassen sich die Konzentrationen in den jungen Proben der Nordtransekte mit wenigen Ausnahmen zumindest über eine abgeschätzte lokale Eintragskurve erklären, wohingegen sich in den älteren Proben im Allgemeinen Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze finden. Im Gegensatz dazu zeigen die älteren Proben der Südtransekte durchaus mit den in der Transekte des Vorgängerprojektes gemessenen Konzentrationen vergleichbare Werte, während sich bei den FCKWs keine deutlichen Unterschiede zwischen Nord- und Südtransekte feststellen lassen. Die erhöhten Konzentrationen wurden als terrigenen Ursprungs interpretiert, entweder durch Akkumulation von aus dem Grundgebirge freigesetztem [Kreuzer, 2007] oder durch Verwitterung aus Sedimentkörnern austretendem SF_6 [von Rohden et al., 2010a]. Zwar können die neuen Daten die Frage nach der Quelle dieser Komponente nicht beantworten, dafür zeigen sie, dass sie im nördlicheren Teil der Ebene nicht vorhanden zu sein scheint.

Für einen Vergleich der Ergebnisse der Edelgastemperaturen müssen zunächst die heutigen mittleren Temperaturen der Probenahmegebiete verglichen werden. Nach Abbildung 6.5 entsprechen diese für das Vorgängerprojekt in etwa denen der Südtransekte. Gleiches gilt für die Edelgastemperaturen, die für die drei Transekten in Tabelle 6.4 nebeneinander gestellt sind. Die von Kreuzer [2007] bestimmte Temperaturdifferenz zwischen der Kaltzeit im späten Jungpleistozän und dem Holozän wird von den neuen Daten bestätigt.

Kapitel 7

Abschließende Zusammenfassung

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit sollen im Folgenden noch einmal zusammengefasst wiedergegeben werden.

1. Im Bereich um Peking ist der ungespannte Aquifer stark mit FCKWs kontaminiert.
2. Durch Dehalogenierung sind die F11- und F12-Konzentrationen abgesenkt, wobei F11 stärker betroffen ist.
3. Das im Vorgängerprojekt und auf der Südtransekte beobachtete terrigene Schwefelhexafluorid kann auf der Nordtransekte nicht nachgewiesen werden.
4. Ein Vergleich der gelösten anthropogenen Spurengase mit dem initialen Tritium zeigt eine signifikante Beimischung älteren Grundwassers aus künstlicher Bewässerung zur Neubildung im ungespannten Aquifer.
5. Die aus den Edelgastemperaturen bestimmten Temperaturdifferenzen zwischen der Kaltzeit im späten Jungpleistozän und dem Holozän von $(4,34 \pm 0,33)^\circ\text{C}$ für die Nordtransekte und $(4,89 \pm 0,62)^\circ\text{C}$ für die Südtransekte reproduzieren das Ergebnis von $(4,7 \pm 0,2)^\circ\text{C}$ des Vorgängerprojektes
6. Die Temperatur im letzten glazialen Maximum lag für die Nordtransekte zwischen 6°C und 7°C .

Anhang A

Anhang

A.1 Kapitel 1

Tabelle A.1: Einzelprojekte im Rahmenprojekt.

Titel	deutsches Institut	chinesisches Institut
Long Term Land Use - Precipitation Feedbacks in the Hai River and Poyang Lake Regions	Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Meteorologie und Klimaforschung - Atmosphärische Umweltforschung (IMK-IFU)	Hohai University, Water Resources and Hydraulic Engineering, State Key Laboratory of Hydrology
Integrated modelling of the response of aquatic ecosystems to land use and climate change in the Poyang lake region, China	Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Ökologie-Zentrum, Fachabteilung für Hydrologie und Wasserwirtschaft / Senckenberg Forschungsinstitut und Naturmuseum, Außenstelle Gelnhausen, Abteilung Limnologie und Naturschutzforschung	Chinese Academy of Sciences (CAS), Institute of Hydrobiology (IHB)

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.1

Titel	deutsches Institut	chinesisches Institut
Integrated water resources modeling and its uncertainty analysis for coastal watersheds under climate and land-use change	Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Meteorologisches Institut	Peking University, Dep. of Energy and Resources Engineering
Extreme events in the past and future - A comparative assessment for the Hai He river and the Poyang lake basins	Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Meteorologisches Institut	China Meteorological Administration, National Climate Centre
Determination of groundwater recharge rates in the North China Plain using environmental tracers and groundwater models	Ruprecht-Karls-Universität, Institut für Umweltphysik	University of Alabama, Department of Geological Sciences / Center for Water Research, College of Engineering, Peking University
Land Use and Water Resources Management under Rapidly Changing Environmental Conditions	Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung e. V. (ZALF), Institut für Landschaftswasserhaushalt	Chinese Academy of Sciences (CAS), Luancheng Agro-Ecosystem Experimental Station
Predicting hydrological fluxes in the Haihe river basin using remote sensing and data assimilation methods	Forschungszentrum Jülich GmbH, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG)	Chinese Academy of Sciences, Cold and Arid Regions Environment and Engineering Research Institute / Beijing Normal University, School of Geography

A.2 Kapitel 2

A.2.1 Parameter zu Gleichung 2.7

Tabelle A.2: Parameter für die Löslichkeiten der Edelgase in Gleichung 2.7 nach Benson und Krause [1976].

Edelgas	A_1	A_2	A_3
Helium	- 5,074 6	- 4 127,8	627 250
Neon	- 4,298 8	- 4 871,1	793 580
Argon	- 4,212 3	- 5 239,6	995 240
Krypton	- 3,632 6	- 5 664	1 122 400
Xenon	- 2,091 7	- 6 693,5	1 341 700

A.2.2 Volumenanteil der Edelgase an der Atmosphäre

Tabelle A.3: Volumenanteile der stabilen Edelgase an der Atmosphäre nach Porcelli et al. [2002].

Edelgas	Volumenanteil an trockener Luft	\pm
Helium	$5,24 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-8}$
Neon	$1,818 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-8}$
Argon	$9,34 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Krypton	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-8}$
Xenon	$8,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-9}$

A.2.3 Edelgasisotope

Tabelle A.4: Überblick über die Edelgasisotope [Pfennig et al., 2006].

Isotop	relative Häufigkeit	Eigenschaft
^3He	0,000 137 %	stabil
^4He	99,999 863 %	stabil
^{20}Ne	90,48 %	stabil
^{21}Ne	0,27 %	stabil
^{22}Ne	9,25 %	stabil
^{36}Ar	0,336 %	stabil
^{38}Ar	0,063 %	stabil
^{39}Ar	Spuren	radioaktiv, $t_{1/2} = 269$ a
^{40}Ar	99,6 %	stabil
^{78}Kr	0,35 %	stabil
^{80}Kr	2,25 %	stabil
^{81}Kr	Spuren	radioaktiv, $t_{1/2} = 229\,000$ a
^{82}Kr	11,6 %	stabil
^{83}Kr	11,5 %	stabil
^{84}Kr	57,0 %	stabil
^{85}Kr	Spuren	radioaktiv, $t_{1/2} = 10,756$ a
^{86}Kr	17,3 %	stabil
^{124}Xe	0,1 %	radioaktiv, $t_{1/2} > 4,8 \cdot 10^{16}$ a
^{126}Xe	0,09 %	stabil
^{128}Xe	1,91 %	stabil
^{129}Xe	26,4 %	stabil
^{130}Xe	4,1 %	stabil
^{131}Xe	21,29 %	stabil
^{132}Xe	26,9 %	stabil
^{134}Xe	10,4 %	stabil
^{136}Xe	8,9 %	radioaktiv, $t_{1/2} > 10 \cdot 10^{21}$ a

A.2.4 Parameter zu Gleichung 2.54 zu den Löslichkeiten der anthropogenen Spurengase

Tabelle A.5: Übersicht der Parameter a_i und b_i für die Berechnung von K in $\text{mol/l} \cdot \text{atm}$ in Gleichung 2.54 [Bullister et al., 2002; Warner und Weiss, 1985; Bu und Warner, 1995]. Die Parameter für F13 aus Scharlin und Battino [1995] beziehen sich auf die Berechnung der Ostwald'schen Löslichkeit $L = K \cdot R \cdot T$.

Stoff	a_1	a_2	a_3	b_1	b_2	b_3
SF ₆	- 96,597 5	139,883	37,819 3	0,031 069 3	- 0,035 638 5	0,007 432 54
F11	- 134,153 6	203,215 6	56,232 0	- 0,144 449	0,092 952	- 0,015 997 7
F12	- 122,324 6	182,530 6	50,589 8	- 0,145 633	0,092 509	- 0,015 662 7
F113	- 134,243	203,898	54,958 3	- 0,026 32	0,005 874	0
F13	- 102,686	150,260	44,384 3			

A.3 Kapitel 3

A.3.1 Probenahmeorte

Tabelle A.6: Übersicht der geographischen Lage der Probenahmeorte

Probe	Ort	nördl. Breite	östl. Länge	Höhe ü. N. N. [m]
CN_01	Shicun	39° 44' 17,06"	116° 35' 18,48"	24
CN_02	Xiao Dushecun	39° 45' 04,79"	116° 40' 03,96"	22
CN_03	Zhangjiawanzhen	39° 50' 47,81"	116° 42' 52,50"	24
CN_04	Xingongcun	39° 48' 40,81"	116° 21' 53,79"	41
CN_05	Daliushu	39° 43' 33,28"	116° 52' 30,36"	19
CN_06	Mafu	39° 45' 47,35"	116° 45' 07,64"	20
CN_07	Nandi Dongcun	39° 41' 47,47"	116° 45' 49,26"	18
CN_08	Changxindianzhen	39° 51' 31,35"	116° 12' 40,92"	60
CN_09	Xingongcun	39° 48' 41,32"	116° 21' 46,22"	43
CN_10	Siyizhuang	39° 45' 09,02"	116° 26' 02,06"	34
CN_11	Siyizhuang	39° 45' 09,02"	116° 26' 02,06"	34
CN_12	Tianyangcun	39° 44' 41,55"	116° 36' 36,45"	26
CN_13	Tianyangcun	39° 44' 41,55"	116° 36' 36,45"	26
CN_14	Tianyangcun	39° 44' 41,55"	116° 36' 36,45"	26
CN_15	Xiaoshenzhuang	39° 47' 28,49"	116° 39' 18,22"	24
CN_16	Dasong Facun	39° 43' 31,56"	116° 38' 59,82"	21
CN_17	Dasong Facun	39° 43' 31,56"	116° 38' 59,82"	21
CN_18	Dasong Facun	39° 43' 31,56"	116° 38' 59,82"	21
CN_19	Wanggezhuang	39° 41' 41,99"	116° 43' 56,94"	17
CN_20	Wanggezhuang	39° 41' 41,99"	116° 43' 56,94"	17
CN_21	Hegezhuang	39° 40' 22,99"	116° 47' 53,16"	14
CN_22	Hegezhuang	39° 40' 22,99"	116° 47' 53,16"	14
CN_23	Hegezhuang	39° 40' 22,99"	116° 47' 53,16"	14
CN_24	Hegezhuang	39° 40' 22,99"	116° 47' 53,16"	14
CN_25	Liangjia Wucun	39° 41' 15,96"	116° 53' 47,17"	14
CN_26	Liangjia Wucun	39° 41' 15,96"	116° 53' 47,17"	14
CN_27	Dujiachang	39° 50' 29,66"	116° 15' 42,66"	49
CN_28	Jinzhuang	39° 56' 40,40"	116° 16' 41,79"	56
CN_29	Suzhuang	39° 37' 04,68"	116° 58' 44,79"	12
CN_30	Kangjiazhuang	39° 35' 58,20"	117° 06' 02,33"	6

Fortsetzung auf der nächsten Seite. . .

... Fortsetzung Tabelle A.6

Probe	Ort	nördl. Breite	östl. Länge	Höhe ü. N. N. [m]
CN_31	Cuihuangkou Sanjiecun	39° 31' 49,74''	117° 10' 43,01''	8
CN_32	Yuanhong Qiaocun	39° 30' 13,40''	117° 29' 28,31''	3
CN_33	Panzhuangzhen	39° 20' 29,51''	117° 27' 45,41''	4
CN_34	Luo Lituocun	39° 19' 52,77''	117° 34' 47,52''	6
CN_35	Xiaoba Mutuocun	39° 15' 54,84''	117° 38' 32,02''	3
CN_36	Taoyuancun	39° 18' 39,25''	117° 51' 33,26''	1
CN_37	Dongtaozhuang	36° 40' 41,54''	114° 20' 04,67''	191
CN_38	Zhujizhuang	36° 31' 36,52''	114° 34' 11,04''	56
CN_39	Xilei Mataicun	36° 39' 03,93''	114° 30' 51,66''	56
CN_40	Dongmagu	36° 33' 14,43''	114° 46' 12,18''	52
CN_41	Xiguancun	36° 33' 10,97''	114° 47' 40,22''	53
CN_42	Chetuancun	36° 34' 42,79''	115° 17' 54,45''	45
CN_43	Beijinzhuan	36° 32' 43,32''	115° 06' 56,69''	42

A.3.2 Brunnen

Tabelle A.7: Übersicht der Brunnen

Brunnen	Datum	Distanz [km]	Tiefe [m]
CN_01	16.04. 2011	55	70
CN_02	16.04. 2011	61	70
CN_03	20.04. 2011	62	105
CN_04	25.04. 2011	34	60
CN_05	29.04. 2011	78	40
CN_06	04.05. 2011	67	120
CN_07	04.05. 2011	71	60
CN_08	05.05. 2011	20	31
CN_09	05.05. 2011	34	46
CN_10	05.05. 2011	43	60
CN_11	05.05. 2011	43	87
CN_12	06.05. 2011	56	80
CN_13	06.05. 2011	56	50
CN_14	06.05. 2011	56	100
CN_15	06.05. 2011	58	98
CN_16	07.05. 2011	60	52
CN_17	07.05. 2011	60	96
CN_18	07.05. 2011	60	176
CN_19	07.05. 2011	68	65
CN_20	07.05. 2011	68	101
CN_21	08.05. 2011	74	176
CN_22	08.05. 2011	74	58
CN_23	08.05. 2011	74	300
CN_24	08.05. 2011	74	92
CN_25	08.05. 2011	81	178
CN_26	08.05. 2011	81	101
CN_27	16.06. 2012	25	30
CN_28	16.06. 2012	20	110
CN_29	18.06. 2012	91	70
CN_30	19.06. 2012	101	380
CN_31	19.06. 2012	110	370
CN_32	19.06. 2012	136	327
CN_33	20.06. 2012	142	140

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.7

Brunnen	Datum	Distanz [km]	Tiefe [m]
CN_34	20.06.2012	152	480
CN_35	20.06.2012	160	720
CN_36	21.06.2012	135	275
CN_37	23.06.2012	28	120
CN_38	24.06.2012	52	75
CN_39	24.06.2012	44	150
CN_40	24.06.2012	69	100
CN_41	24.06.2012	71	500
CN_42	25.06.2012	113	80
CN_43	25.06.2012	99	470

A.3.3 Technische Daten WTW Multi 340i

Technische Daten			
Modell	pH/Oxi 340i, pH/Cond 340i, Multi 340i	pH/Oxi 340i, Multi 340i	pH/Cond 340i, Multi 340i
	pH-Messung	Sauerstoff-Messung	Leitfähigkeitsmessung
Messbereiche/ Auflösung	pH: -2,00 ... +19,99 pH-Einheiten mV: -1999 ... +1999	O ₂ -Konzentration: 0,00 ... 19,99 mg/l 0,0 ... 90,0 mg/l* O ₂ -Sättigung: 0,00 ... 19,99 % 0,0 ... 600%*	1 µS/cm ... 500 mS/cm in 4 Messbereichen Salinität: 0,0 ... 70,0
Genauigkeit (±1 digit)	pH: ±0,01 pH mV: ±1 mV	±0,5% vom Messwert	±1% vom Messwert
Temperaturkompensation	automatisch -5 ... +105,0 °C manuell -20 ... +130 °C	automatisch über IMT-Kompensation von 0 ... 40 °C	nichtlineare Funktion für Reinstwasser und natürliche Wässer nach EN 27 888
Referenztemperatur	—	—	20/25 °C umschaltbar
Kalibrierung	1-2-Punktkalibrierung mit technischem Puffer	Kalibrierautomatik	Kalibrierautomatik

Abbildung A.1: Datenblatt des Multiparameter Messgerätes WTW Multi 340i.

A.3.4 Übersicht der Nordtransekte

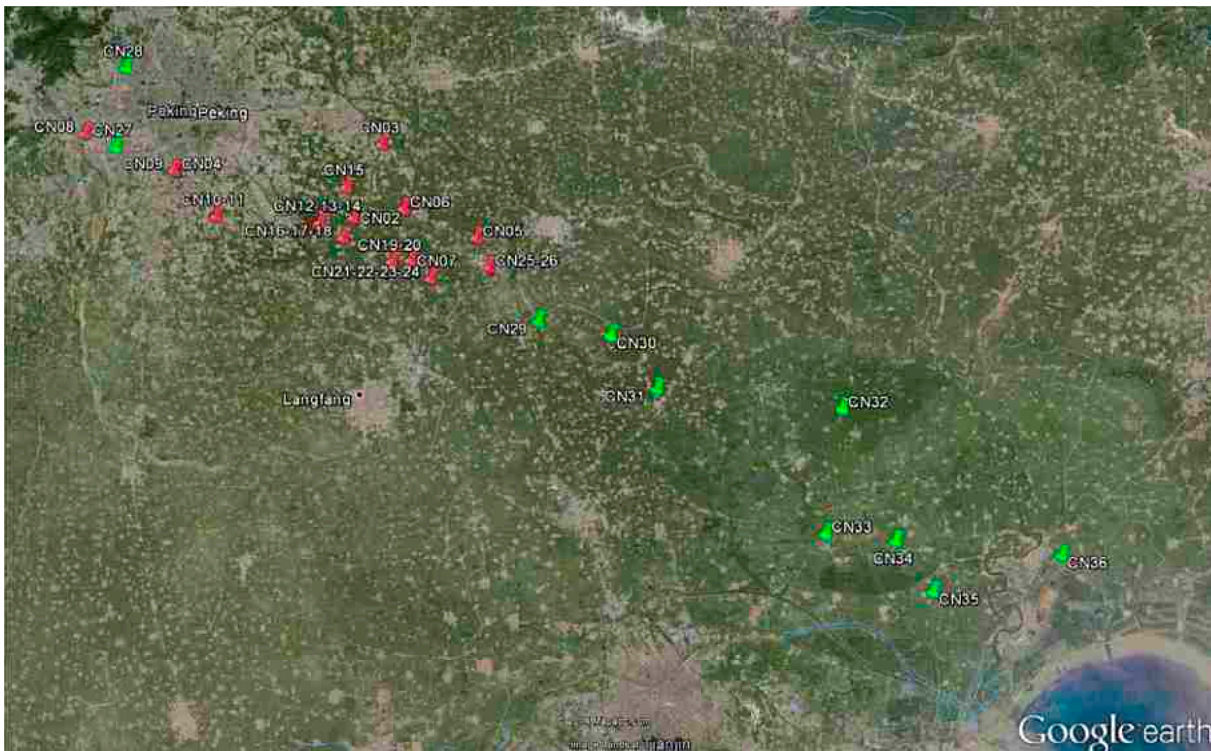


Abbildung A.2: Übersicht der Brunnen der Nordtransekte. (Karte: Google Earth)

A.3.5 Übersicht der Südtransekte

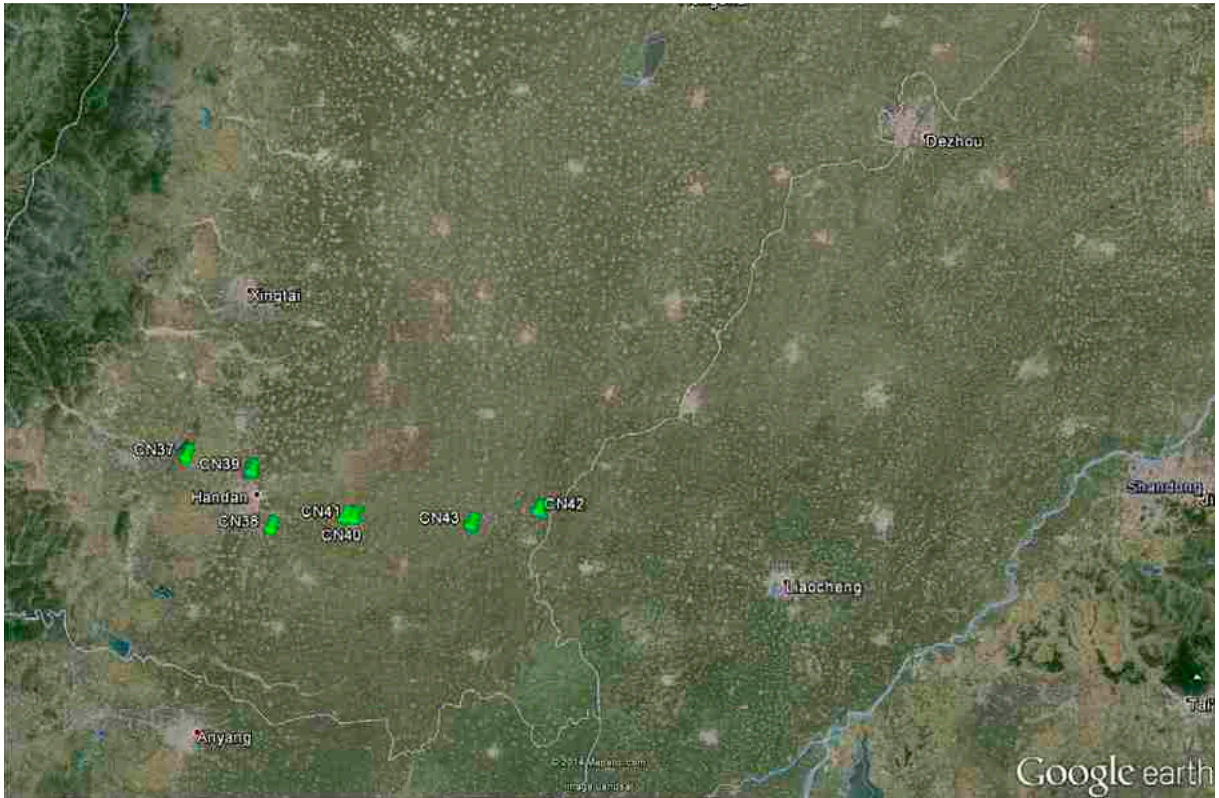


Abbildung A.3: Übersicht der Brunnen der Südtransekte. (Karte: Google Earth)

A.4 Kapitel 4

A.4.1 Bestimmung des Tritiumanteils und seines Fehlers

Der Tritiumanteil $[^3\text{H}]$ berechnet sich nach der Formel [Grothe, 1992]

$$[^3\text{H}] = F \cdot E^{\text{ZR}} \cdot \frac{273 + \vartheta^{\text{ZR}}}{293 \cdot p_{\text{soll}}^{\text{ZR}}} \cdot \left(\frac{c^{\text{C}}}{t^{\text{C}}} - r_0^{\text{C}} \right) \cdot e^{\lambda \cdot t^{\text{Pr}}}, \quad (\text{A.1})$$

mit dem Fehler

$$\Delta [^3\text{H}] = [^3\text{H}] \cdot \sqrt{\left(\frac{\sqrt{c^{\text{C}}}}{t^{\text{C}}} \right)^2 + (\delta r_0^{\text{C}})^2}. \quad (\text{A.2})$$

Dabei sind:

- F : Füllfaktor des Zählrohres
- ϑ^{ZR} : Zählrohrtemperatur [°C]
- $p_{\text{soll}}^{\text{ZR}}$: Wasserstoffdruck im Zählrohr
- c^{C} : Zählimpulse in Kanal C
- t^{C} : Meßzeit in Kanal C
- r_0^{C} : Nulleffektzählrate in Kanal C
- δr_0^{C} : außerstatistischer Fehler der Nulleffektzählrate in Kanal C
- λ : Zerfallskonstante von Tritium
- t^{Pr} : Alter der Probe

A.4.2 Konzentrationen im NOAA-Standard

Tabelle A.8: Konzentrationen im NOAA-Standard

Gas	Konzentration [ppt]
SF ₆	4,62
F11	263
F12	550
F13	≈ 4,2
F113	83

A.4.3 Probenschleifenvolumina

Tabelle A.9: Volumina der Probenschleifen.

#	Volumen [μ l]	Fehler [μ l]
S	1 006	±50
10	2 212	±59
9	3 221	±67
8	6 732	±60
7	10 361	±63
1	14 067	±61
2	16 930	±62
5	21 125	±59
6	25 056	±64
4	28 716	±66
3	84 396	±58

A.4.4 Berechnung der Konzentrationen der anthropogenen Spurengase

Die Konzentrationen der anthropogenen Spurengase im Probenwasser berechnen sich gemäß

$$C_w = C_{\text{head}} \cdot \left(\frac{V_{\text{head}}}{V_w} + \alpha_i \right) \quad (\text{A.3})$$

mit der Löslichkeit α und der Konzentration im Headspace

$$C_{\text{head}} = \frac{C_{\text{PS}}}{p_{\text{korr}}} \quad (\text{A.4})$$

wobei C_{PS} die Konzentration in der Probenschleife und p_{korr} der nach

$$p_{\text{korr}} = \frac{p_{\text{HS}} - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{atm}}} \quad (\text{A.5})$$

über den Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und den atmosphärischen Druck p_{atm} korrigierte Druck p_{HS} im Headspace ist.

Die so berechnete Konzentration wird zunächst mit den Excess-Air-Parametern A und F und der Edelgastemperatur T_{NG} korrigiert [Aeschbach-Hertig et al., 2008]:

$$C_{\text{ex}} = C_{\text{atm}} \cdot \frac{1}{1 + \Delta i} \quad (\text{A.6})$$

mit

$$\Delta i = \frac{(1 - F) \cdot A}{p_{\text{re}} \cdot G_i(T_{\text{NG}}, S) + F \cdot A} \cdot 100 \quad (\text{A.7})$$

wobei

$$p_{\text{re}} = \frac{p(h) - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0 - p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{A.8})$$

das Druckverhältnis aus wasserdampfkorrigiertem Druck $p(h)$ im Recharge-Gebiet mit Höhe h und Normaldruck p_0 und der wasserdampfkorrigierten Löslichkeit

$$G_i(T_{\text{NG}}, S) = K_i(T_{\text{NG}}, S) \cdot \frac{p_0 - p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_0} \quad (\text{A.9})$$

mit der Löslichkeit K_i nach Gleichung 2.54, ist.

Aus der Excess-Air-korrigierten Konzentration im Probenwasser wird das atmosphärische Mischungsverhältnis nach

$$C_{\text{atm}} = \frac{C_{\text{ex}}}{p_{\text{re}} \cdot G_i(T_{\text{NG}}, S)} \cdot \frac{V_i^{\text{mol}}}{V^{\text{mol}}} \quad (\text{A.10})$$

mit dem Verhältnis der Molvolumina $\frac{V_i^{\text{mol}}}{V^{\text{mol}}}$ des Stoffes i zu dem von Luft, bestimmt.

A.5 Kapitel 5

A.5.1 Im Feld gemessene Parameter

Tabelle A.10: Im Feld gemessene Parameter

Probe	T [°C]	κ_{25} [$\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$]	pH	O ₂ [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]	Nitrat [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]	Alk [$\frac{\text{meq}}{\text{l}}$]
CN_01	15,2	1442	7,33	2,80	30	10,0
CN_02	11,8	1425	7,45	0,31	0,5	10,0
CN_03	15,8	757	7,87	0,05	0,2	8,1
CN_04	14,8	1850	7,07	6,01	50	9,3
CN_05	13,3	1516	7,24	0,36	3	9,9
CN_06	13,3	1365	7,55	0,54	0,5	8,0
CN_07	13,7	1196	7,41	8,55	0,2	10,3
CN_08	15,1	1878	7,37	10,25	25	7,9
CN_09	15,3	1794	7,18	5,48	50	8,7
CN_10	13,5	1139	6,88	6,83	35	7,6
CN_11	14,2	703	7,60	1,29	20	6,0
CN_12	14,8	1422	7,26	1,01	25	9,7
CN_13	14,8	1698	7,29	0,51	5	13,4
CN_14	15,9	567	7,89	0,05	2,5	6,0
CN_15	14,5	1036	7,66	0,26	0,2	7,5
CN_16	14,5	1555	7,60	0,16	5	10,1
CN_17	14,5	813	7,79	0,33	0,2	7,4
CN_18	15,0	691	7,92	0,22	0,5	6,3
CN_19	14,0	1181	7,64	0,21	2,5	8,0
CN_20	15,0	1097	7,84	0,10	5	8,2
CN_21	15,5	575	8,26	0,02	0,2	4,0
CN_22	14,1	1180	7,63	1,67	0,2	10,1
CN_23	15,9	588	8,88	0,05	0,2	4,3
CN_24	14,4	864	8,32	0,05	0,2	7,3
CN_25	14,5	677	8,49	0,07	0,2	5,0
CN_26	13,9	1058	7,79	1,18	0,2	8,9
CN_27	22,7	2150	7,01	6,79	>100	10,0
CN_28	16,1	1393	7,47	5,91	90	6,8
CN_29	15,0	1089	7,35			12,5

Fortsetzung auf der nächsten Seite. . .

... Fortsetzung Tabelle A.10

Probe	T [°C]	κ_{25} [$\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}$]	pH	O ₂ [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]	Nitrat [$\frac{\text{mg}}{\text{l}}$]	Alk [$\frac{\text{meq}}{\text{l}}$]
CN_30	20,5	740	8,04		<0,2	7,2
CN_31	19,4	840	7,94		<0,2	9,1
CN_32	20,0	478	8,22		<0,2	5,1
CN_33	16,2	543	7,00		<0,2	5,6
CN_34	20,4	472	8,73		<0,2	4,6
CN_35	29,0	572	8,85		<0,2	5,5
CN_36	18,1	444	7,68		<0,2	2,9
CN_37	18,1	1627	6,54		<0,2	4,1
CN_38	15,6	843	6,82		<0,2	8,6
CN_39	17,5	1801	6,63		75	5,2
CN_40	16,7	1289	6,49		2,5	8,2
CN_41	26,4	865	7,22		8,5	5,2
CN_42	16,4	2510	7,18		10	12,8
CN_43	24,0	821	7,89		5	5,9

A.5.2 Temperaturplots

Wassertemperatur gegen Tiefe

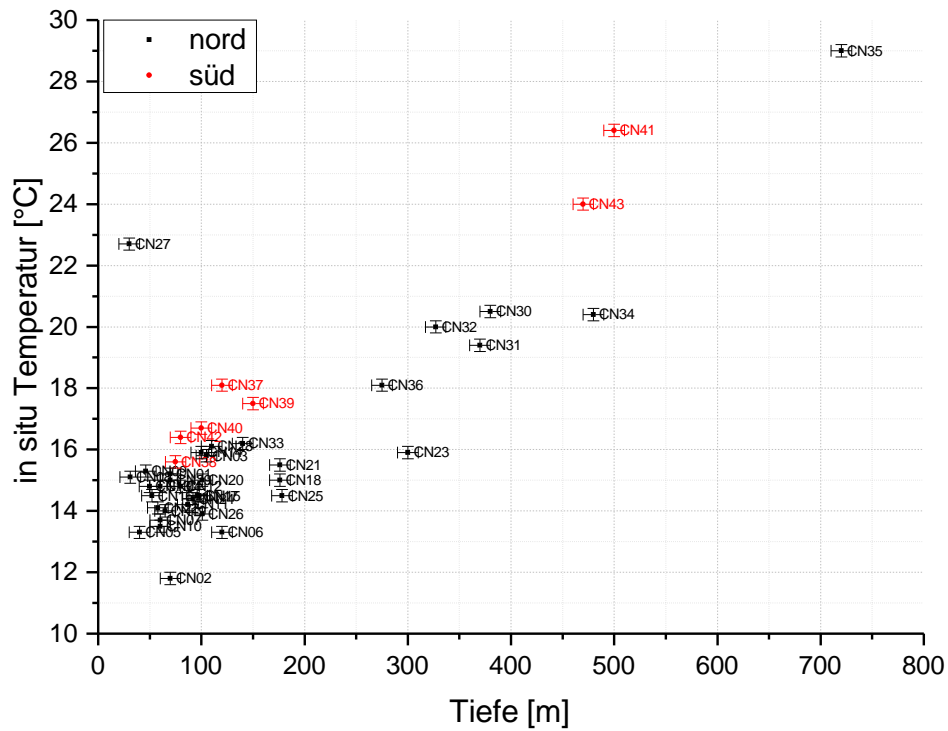


Abbildung A.4: Die im Feld gemessene Wassertemperatur aufgetragen gegen die Tiefe. Die Temperatur im Aquifer nimmt durch die Geothermie linear mit der Tiefe um etwa 2°C pro 100 m zu.

Wassertemperatur gegen Distanz

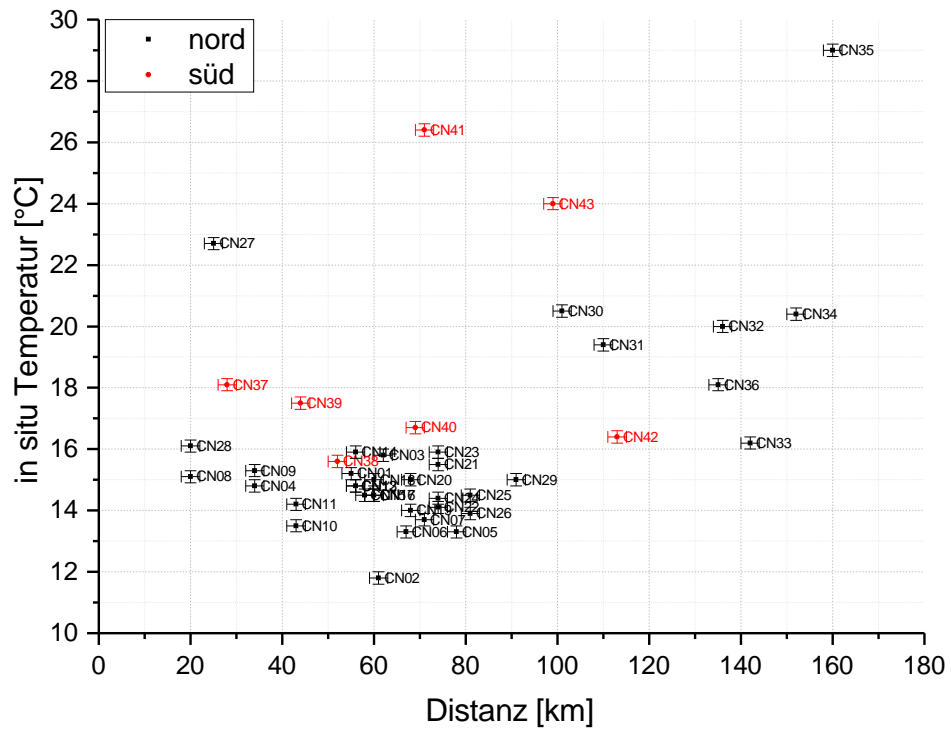


Abbildung A.5: Die im Feld gemessene Wassertemperatur aufgetragen gegen die Distanz der Brunnen von den Bergen.

A.5.3 Leitfähigkeitsplots

Leitfähigkeit gegen Tiefe

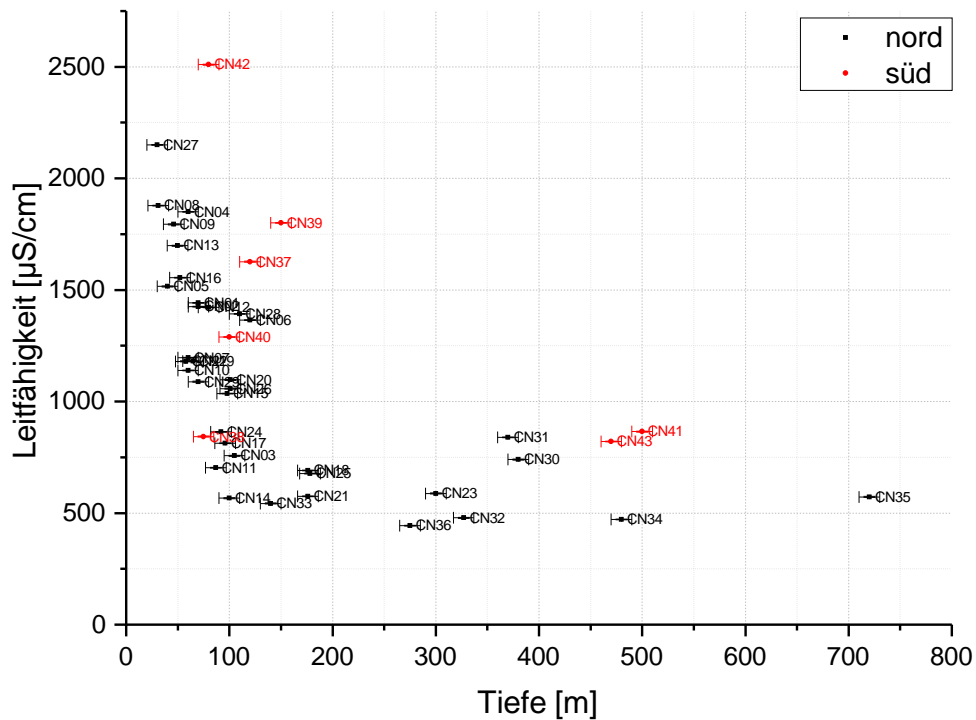


Abbildung A.6: Die im Feld gemessene Leitfähigkeit aufgetragen gegen die Tiefe. Die starke Abnahme der Leitfähigkeit zwischen 50 und 100 m Tiefe markiert die Grenze zwischen dem ungespannten und dem gespannten Aquifer.

Leitfähigkeit gegen Distanz

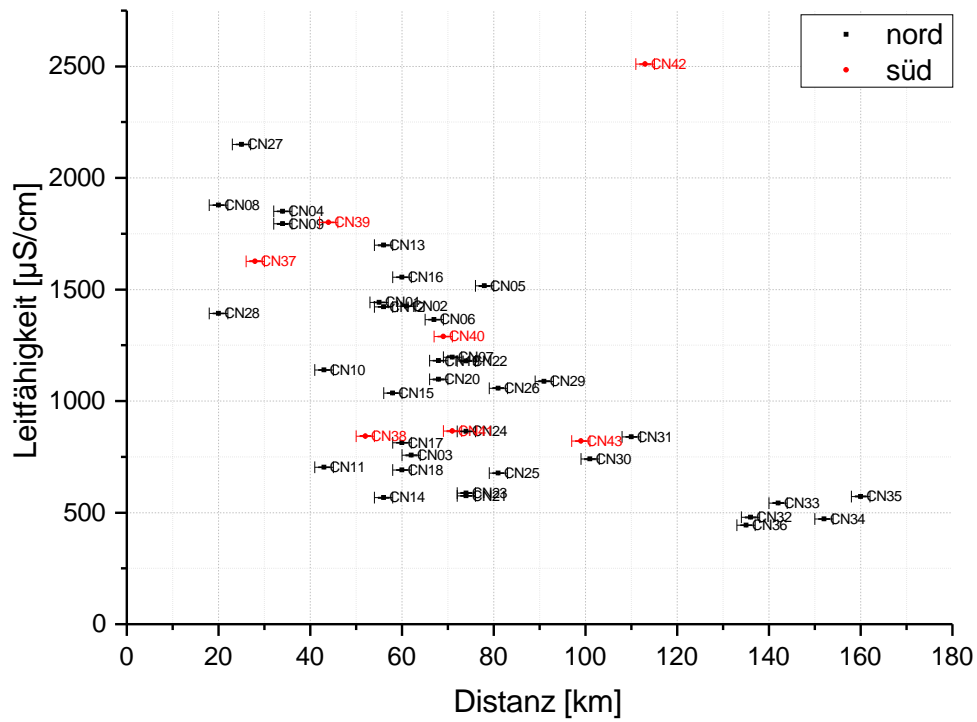


Abbildung A.7: Die im Feld gemessene Leitfähigkeit aufgetragen gegen die Distanz der Brunnen von den Bergen.

A.5.4 Sauerstoffplots

Gelöster Sauerstoff gegen Tiefe

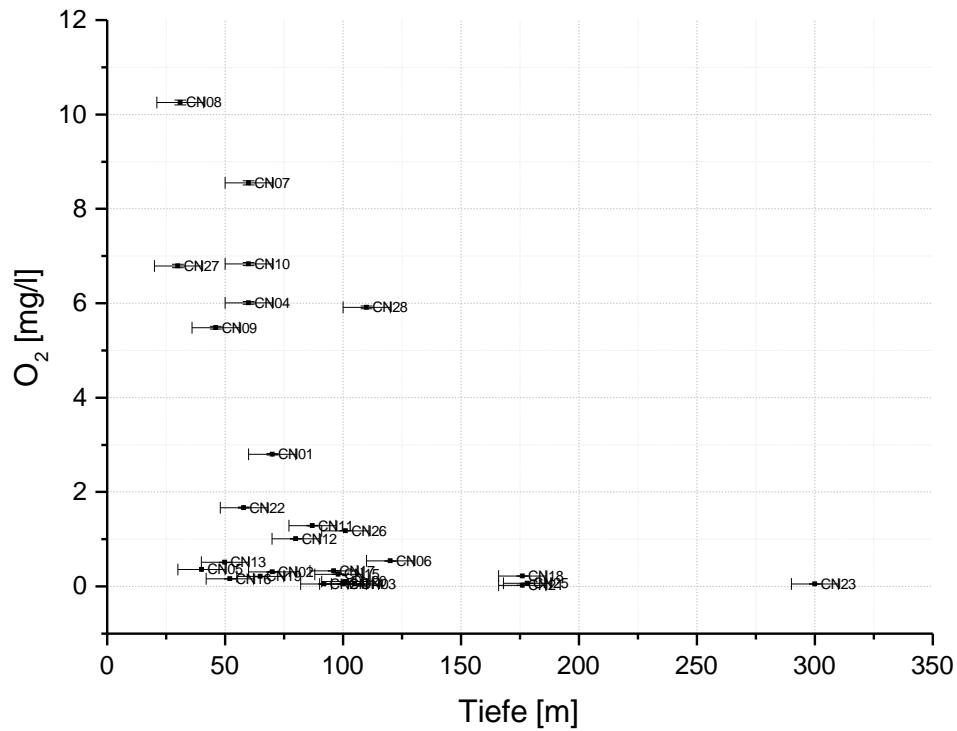


Abbildung A.8: Die im Feld gemessene gelöste Sauerstoffkonzentration aufgetragen gegen die Tiefe. Da auf der zweiten Probenahmeekampagne der Sauerstoffsensor der WTW ausfiel, liegen für den östlichen Teil der Nordtransekte, auf dem sich jedoch nur Brunnen des gespannten Aquifer befinden, und die Südtransekte keine Werte vor.

Gelöster Sauerstoff gegen Distanz

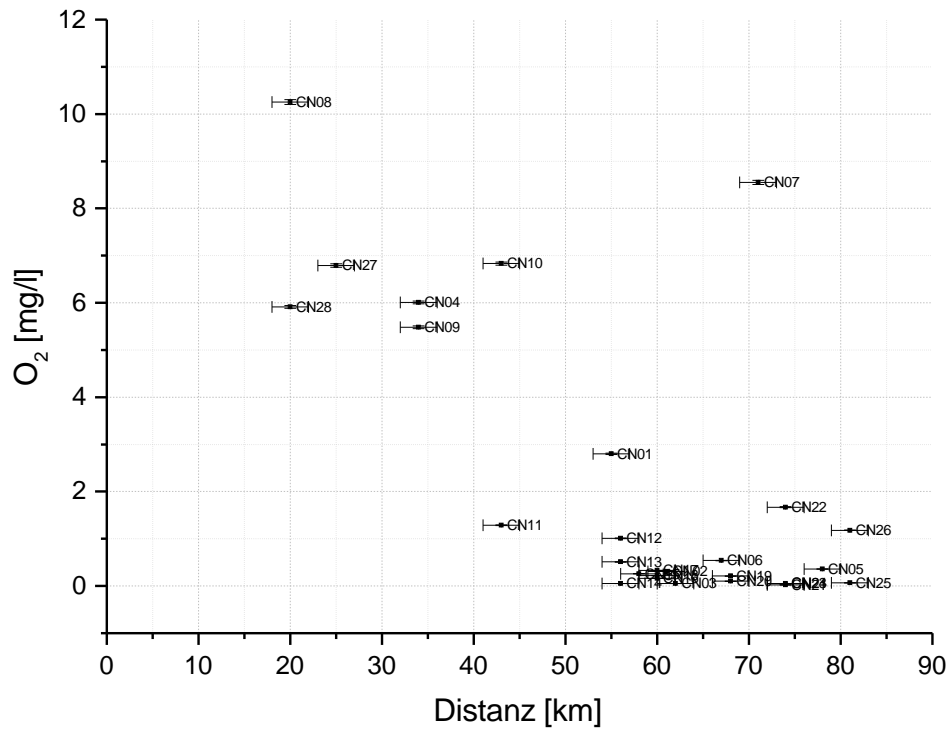


Abbildung A.9: Die im Feld gemessene gelöste Sauerstoffkonzentration aufgetragen gegen die Distanz der Brunnen von den Bergen. Da auf der zweiten Probenahme kamagne der Sauerstoffsensord der WTW ausfiel, liegen für den östlichen Teil der Nordtransekte, auf dem sich jedoch nur Brunnen des gespannten Aquifer befinden, und die Südtransekte keine Werte vor.

A.5.5 pH-Plots

pH-Wert gegen Tiefe

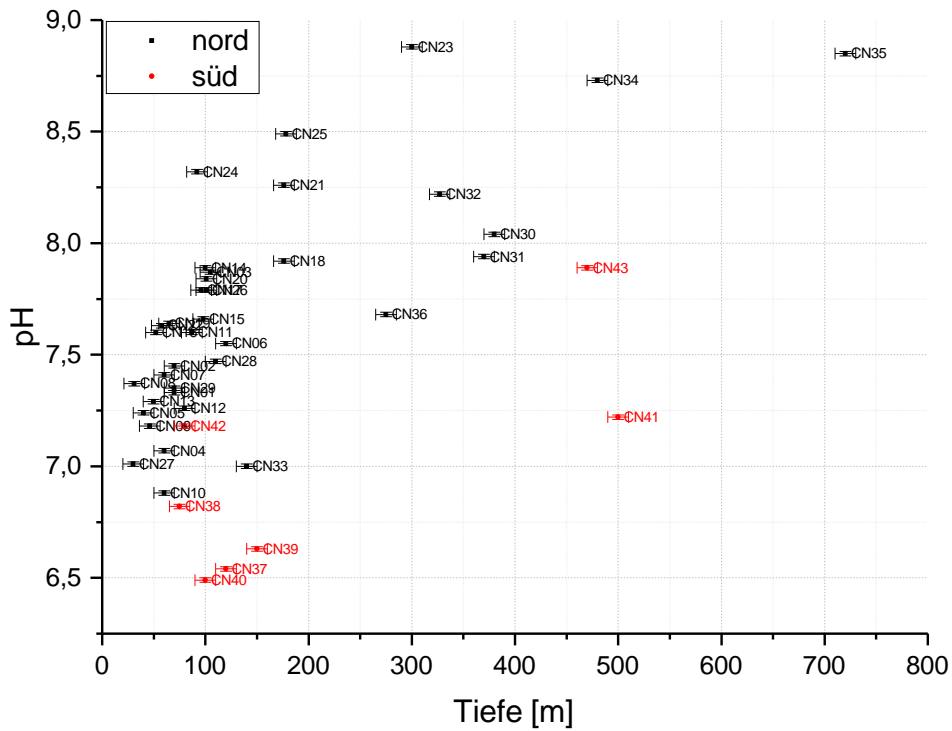


Abbildung A.10: Der im Feld gemessene pH-Wert aufgetragen gegen die Tiefe.

pH-Wert gegen Distanz

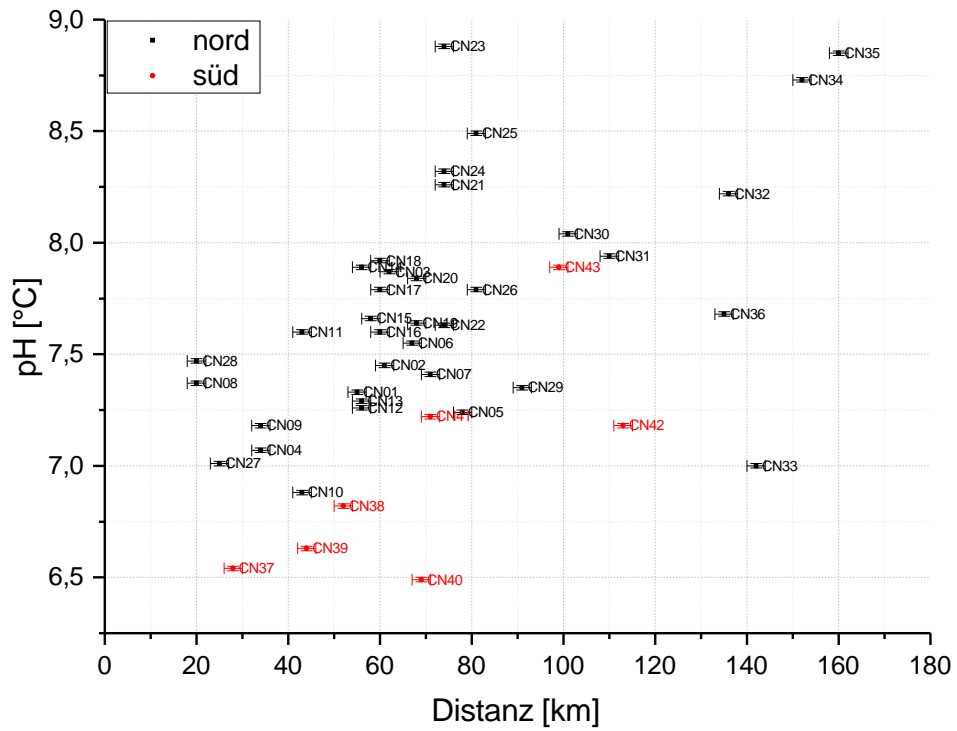


Abbildung A.11: Der im Feld gemessene pH-Wert aufgetragen gegen die Distanz der Brunnen von den Bergen.

A.5.6 Nitratplots

Nitrat gegen Tiefe

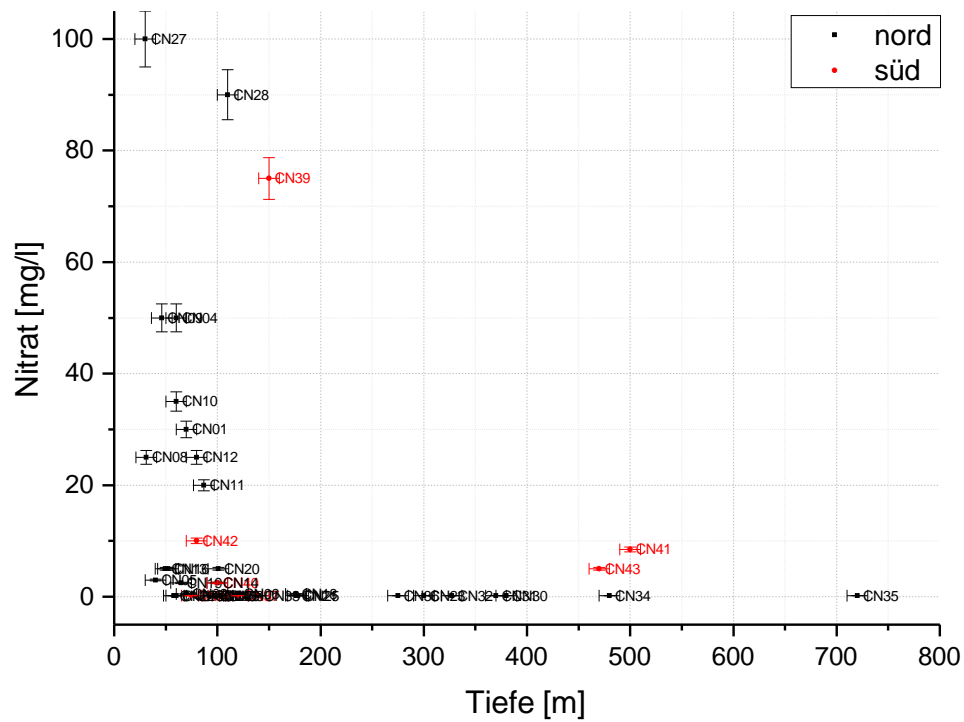


Abbildung A.12: Die im Feld gemessenen Nitratkonzentrationen aufgetragen gegen die Tiefe.

Nitrat gegen Distanz

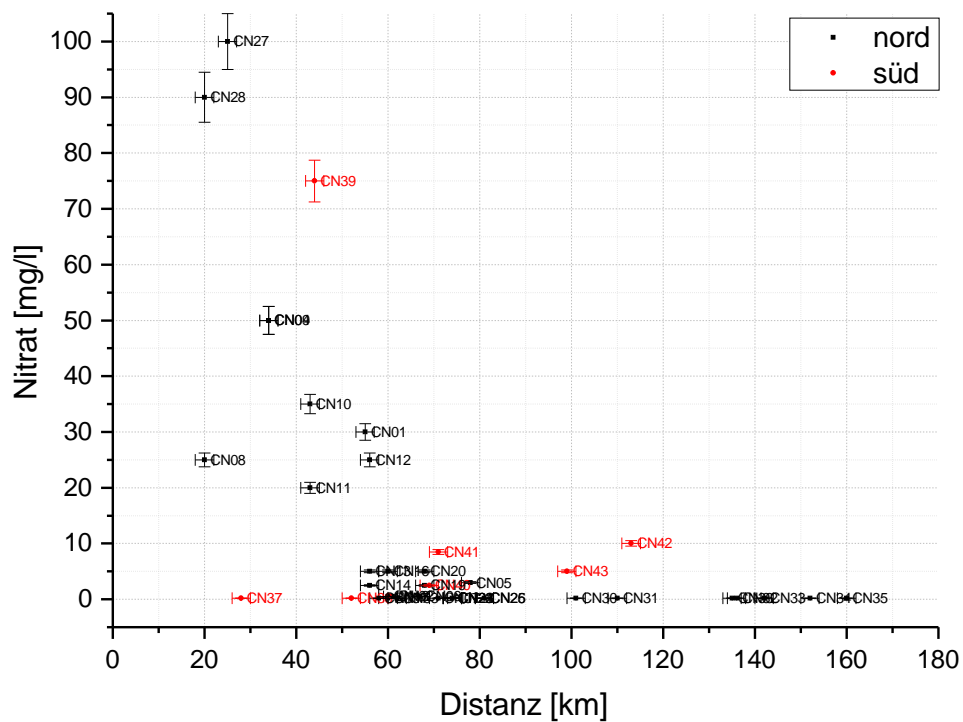


Abbildung A.13: Die im Feld gemessenen Nitratkonzentrationen aufgetragen gegen die Distanz der Brunnen von den Bergen.

A.5.7 ^3H und ^{14}C gegen Distanz

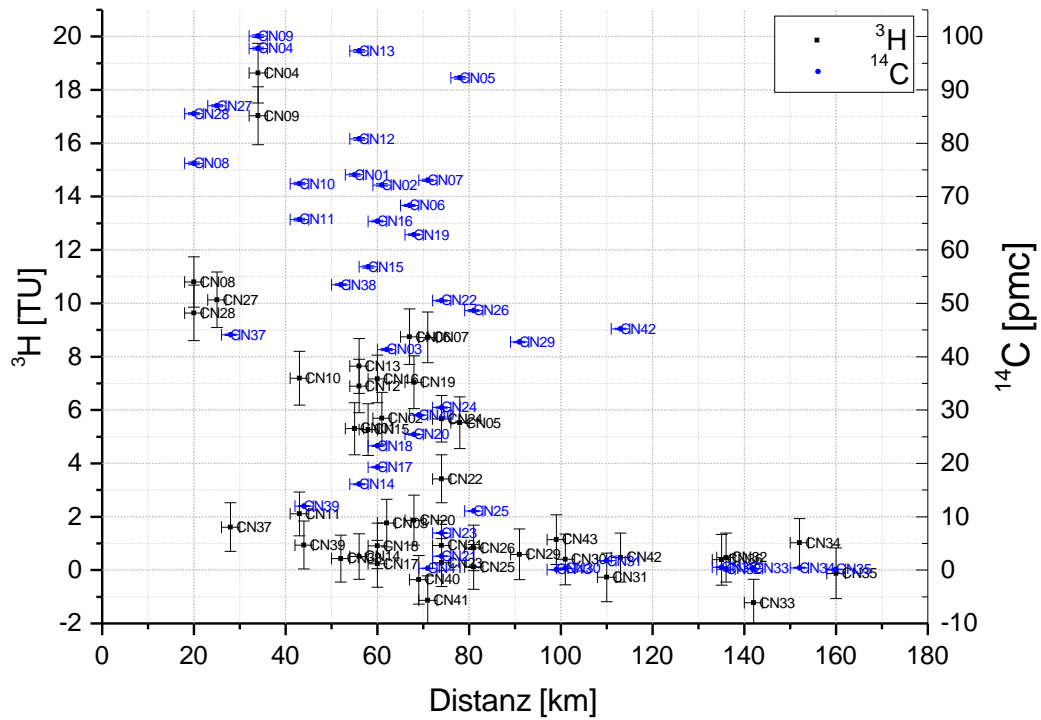


Abbildung A.14: Die gemessenen ^3H - und ^{14}C -Anteile aufgetragen gegen die Distanz.

A.5.8 Ergebnisse der Tritium-Messungen

Tabelle A.11: Ergebnisse der Tritium-Messungen in TU und daraus berechnete Alter in Jahren. Die fettgedruckten Proben wurden der jungen Gruppe zugeordnet, sodass das ^3H - ^3He -Alter für die Datierung verwendet wurde.

Brunnen	^3H	\pm	^3He	\pm	Summe	\pm	Alter	\pm
CN_01	5,30	0,98	2,41	1,17	7,71	1,53	6,67	2,88
CN_02	5,69	0,97	1,79	0,95	7,48	1,36	4,87	2,36
CN_03	1,76	0,89	1,37	1,50	3,13	1,74	10,23	9,37
CN_04	18,63	1,12	8,42	1,37	27,05	1,77	6,63	0,96
CN_05	5,52	0,97	5,70	0,89	11,22	1,31	12,60	2,12
CN_06	8,75	1,04	12,78	1,20	21,53	1,59	16,00	1,60
CN_07	8,72	0,95	10,08	2,06	18,80	2,27	13,66	2,21
CN_08	10,80	0,94	12,61	1,88	23,41	2,11	13,75	1,66
CN_09	17,03	1,09	14,79	1,68	31,82	2,00	11,11	1,08
CN_10	7,19	1,01	4,17	1,69	11,36	1,97	8,13	2,80
CN_11	2,11	0,82	6,79	1,52	8,90	1,72	25,58	6,08
CN_12	6,90	1,00	4,07	1,27	10,97	1,61	8,24	2,27
CN_13	7,65	1,03	2,46	1,03	10,11	1,46	4,96	1,91
CN_14	0,51	0,85	2,87	1,42	3,38	1,66	33,64	26,25
CN_15	5,27	0,97	12,88	1,79	18,15	2,04	21,98	2,91
CN_16	7,17	0,89	6,20	0,91	13,37	1,27	11,08	1,58
CN_17	0,24	0,88	2,73	1,35	2,97	1,61	44,69	60,45
CN_18	0,91	0,85	5,69	1,52	6,60	1,74	35,21	14,89
CN_19	7,04	0,99	21,00	1,87	28,04	2,11	24,56	2,21
CN_20	1,87	0,94	8,12	1,53	9,99	1,80	29,78	7,76
CN_21	0,92	0,94	41,63	2,98	42,55	3,12	68,15	17,81
CN_22	3,42	0,90	0,83	1,21	4,25	1,51	3,84	5,15
CN_23	0,28	0,90	347,97	14,97	348,25	15,00	126,66	57,09
CN_24	5,67	0,87	7,87	1,72	13,54	1,93	15,47	2,76
CN_25	0,12	0,84	145,51	7,17	145,63	7,22	126,23	124,32
CN_26	0,83	0,85	25,56	2,23	26,39	2,39	61,49	17,69
CN_27	10,13	1,04	1,35	0,80	11,48	1,31	2,22	1,25
CN_28	9,64	1,04	7,01	0,94	16,65	1,40	9,71	1,29
CN_29	0,59	0,95	39,10	1,80	39,69	2,03	74,81	28,21
CN_30	0,40	0,95	1288,35	32,17	1288,75	32,19	143,58	42,20
CN_31	-0,27	0,91	1580,98	39,78	1581,08	39,80	171,86	161,74

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.11

Brunnen	^3H	\pm	^3He	\pm	Summe	\pm	Alter	\pm
CN_32	0,47	0,92	90,22	3,20	90,69	3,33	93,54	34,62
CN_33	- 1,23	0,89	47,12	2,14	47,22	2,32	109,45	157,86
CN_34	1,02	0,91	25,38	1,65	26,40	1,88	57,83	15,29
CN_35	- 0,12	0,95	285,89	8,26	285,99	8,32	141,46	168,80
CN_36	0,39	0,95	38,09	2,08	38,48	2,29	81,62	42,87
CN_37	1,61	0,91	6,11	1,34	7,72	1,62	27,87	8,53
CN_38	0,43	0,88	2,71	0,84	3,14	1,21	35,34	31,75
CN_39	0,94	0,90	4,34	0,99	5,28	1,34	30,68	14,38
CN_40	- 0,36	0,91	0,70	0,64	0,80	1,11	37,00	142,28
CN_41	- 1,14	0,93	4,35	1,09	4,45	1,43	67,45	161,65
CN_42	0,47	0,92	2,76	0,85	3,23	1,26	34,24	30,09
CN_43	1,14	0,93	5,57	1,06	6,71	1,41	31,51	12,36

A.5.9 Ergebnisse der SF₆- und FCKW-Messungen

SF₆- und FCKW-Konzentrationen im Wasser

Tabelle A.12: Gemessene SF₆- und FCKW-Konzentrationen im Wasser in fmol/l. Ein G am Ende der Probenbezeichnung bedeutet, dass es sich um eine Waschflasche, ein C, dass es sich um einen Kupferzylinder handelt (sonst Stahlzylinder). Da in den Kupferzylindern vor den Messungen kleine Gasblasen vorhanden waren und SF₅CF₃ nachgewiesen werden konnte, woraus sich auf Undichtigkeiten schließen lässt und in den Glasflaschen hohe F11-Kontaminationen im Vergleich zu den Stahlzylindern beobachtet werden konnten, die vermutlich dem Klebstoff entstammen, mit dem die Hähne befestigt sind, wurden für die aus den Einzelmessungen berechneten Mittelwerte nur die Messungen an Stahlzylindern verwendet.

Probe	Schleife	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_01.1	28,7	4,64	0,24	1239,02	58,73	568,83	25,11	674,90	35,84
CN_01.2	84,4	2,98	0,15	1055,13	47,27	1020,03	43,33		
CN_02.1	28,7	6,87	0,35	2938,06	130,81	1958,79	84,42		
CN_03.1	84,4	0,53	0,03	253,68	12,18	529,96	23,00	466,89	20,61
CN_03.2	84,4	0,40	0,02	279,05	13,41	696,62	30,06		
CN_04.1	1,0			33984,15	1834,08	119524,84	5841,27	24128,87	1371,73
CN_04.1	2,2			33377,15	1508,20				
CN_04.1	28,7	3,28	0,17						
CN_04.2	1,0			34884,34	1882,89	103863,57	5115,03	28607,78	1584,20
CN_04.2	28,7	3,57	0,18						
CN_05.1	28,7	1,80	0,09	2239,31	102,74	717,27	31,60	399,61	22,23
CN_06.1	28,7	2,37	0,12	2264,27	103,88	1297,73	56,64	480,94	26,34
CN_07.1	28,7	4,86	0,25	2034,03	93,48	1372,59	59,72	521,67	28,24
CN_07.2	28,7	5,19	0,27	2144,14	98,90	1476,03	64,25	461,18	25,40
CN_08_G	1,0			4641,14	144,55	190243,40	6515,99		
CN_08_G	28,7	3,14	0,07	4644,27	72,67				
CN_08.2	1,0			4916,05	272,37	164538,68	7950,41		
CN_08.2	28,7	3,58	0,18	4555,47	196,08				
CN_09_G	1,1			18923,09	586,78	206738,95	7072,68		
CN_09_G	28,7	2,84	0,06						
CN_09.2	1,0			19148,21	1049,15				
CN_09.2	28,7	2,64	0,14						
CN_10_G	1,1			2438,19	74,74	236853,47	8008,04	33838,33	1401,18
CN_10_G	28,7	4,70	0,09	2249,90	35,33				
CN_10.2	1,0			2569,42	142,62	198073,65	9463,72	25561,80	1466,88
CN_10.2	28,7	5,00	0,26	2392,00	110,17				
CN_11_C	1,0			1042,79	31,60	13452,17	445,88		
CN_11_C	28,7	8,29	0,16	1165,39	18,02				
CN_11.2	1,0								

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.12

Probe	Schleife	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_11_2	28,7	5,66	0,29	958,30	43,19				
CN_12_C	28,7	2,80	0,05	1371,90	21,02	3184,03	66,40		
CN_12_2	28,7	2,75	0,14	1549,87	72,99	3678,62	154,87		
CN_13_G	1,0			642,14	20,07	205772,17	7061,69		
CN_13_G	28,7	3,30	0,07	638,68	11,08			713,98	24,98
CN_13_2	28,7	3,91	0,20	747,08	35,96	1182,68	51,73	611,99	32,59
CN_13_2	28,7	3,66	0,19	736,65	35,47	1159,06	50,72	188,18	10,87
CN_14_G	84,4	0,10	0,00	35,13	0,62	4339,55	100,15	197,84	6,99
CN_14_2	84,4	0,29	0,01	246,47	11,88	255,46	11,26	552,76	23,44
CN_14_3	84,4	0,96	0,05	252,53	12,16	481,80	21,01		
CN_15_G	84,4	1,44	0,03					57,26	2,15
CN_15_2	28,7	2,51	0,13	4855,09	205,13	884,48	38,90	424,99	23,54
CN_16_G	28,7	5,96	0,13	1522,36	26,29	11129,87	257,46	660,91	23,18
CN_16_2	28,7	5,81	0,30	1788,54	83,51	1406,13	61,36	488,08	26,71
CN_16_3	28,7	5,85	0,30	1797,45	83,69	1254,65	54,79	393,37	21,91
CN_17_G	84,4	0,36	0,01	183,32	3,33			809,47	21,40
CN_17_2	84,4	0,65	0,03	377,13	17,96	602,85	26,13	332,34	16,39
CN_17_3	84,4	0,57	0,03	380,07	18,13	761,20	32,82	320,63	16,10
CN_18_2	84,4	1,20	0,06	1069,71	47,39	610,81	26,44		
CN_18_3	84,4	1,29	0,07	1081,98	48,27	576,78	25,04		
CN_19_G	1,0			1614,34	49,55	143907,71	4853,17		
CN_19_G	28,7	1,86	0,04	1492,35	23,83			174,78	6,49
CN_19_C	28,7	1,31	0,03	1537,18	23,57	261,55	5,43	1385,55	44,50
CN_19_2	28,7	2,33	0,12	1782,49	83,17	674,23	29,74	275,13	15,66
CN_20_G	84,4	0,42	0,01	282,50	4,87				
CN_20_2	28,7	0,83	0,04	676,64	32,64	538,97	23,83	244,88	14,01
CN_21_G	84,4	0,03	0,00	33,45	0,57			51,86	1,94
CN_21_2	84,4	0,29	0,02	172,26	8,36	267,84	11,80	205,27	11,00
CN_22_1	28,7	2,22	0,11	892,81	42,74	687,13	30,30	274,29	15,59
CN_22_2	84,4	1,64	0,09	556,92	26,32	449,45	19,69	539,87	24,65
CN_23_1	84,4	0,44	0,02	219,33	10,58	297,72	13,09	245,40	12,68
CN_23_2	84,4	0,41	0,02	187,07	9,06	257,37	11,34	231,21	12,13
CN_24_1	28,7	0,81	0,04	397,01	19,30	158,57	7,05	190,80	11,00
CN_24_2	28,7	0,86	0,04	265,44	12,97	345,36	15,33	698,05	36,76
CN_25_1	84,4	0,36	0,02	218,53	10,56	403,04	17,65	413,28	19,46
CN_25_2	84,4	0,32	0,02	229,88	11,06	119,79	5,31	371,63	17,69
CN_26_1	84,4	0,27	0,01	203,38	9,82	95,23	4,23	154,03	8,41
CN_26_2	84,4	0,30	0,02	229,06	11,05	123,42	5,47	212,73	11,31
CN_29_1	84,4	0,73	0,01	106,68	1,64	165,36	3,39	53,65	1,99
CN_29_2	28,7	0,88	0,02	108,16	1,69	238,76	4,92	13,33	0,50
CN_30_1	84,4	0,22	0,00	98,61	1,52	44,91	0,92	146,26	5,28
CN_30_2	84,4	0,33	0,01	98,47	1,54	269,51	5,58	70,41	2,60
CN_31_1	84,4	0,36	0,01	117,74	1,81	203,19	4,16	86,68	3,18

Fortsetzung auf der nächsten Seite. . .

... Fortsetzung Tabelle A.12

Probe	Schleife	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_31_2	84,4	0,22	0,00	92,71	1,45	214,80	4,44	43,45	1,62
CN_32_1	84,4	0,27	0,01	52,42	0,81	108,20	2,22	40,38	1,50
CN_32_2	84,4	0,10	0,00	40,33	0,64	77,96	1,61	12,67	0,48
CN_33_1	84,4	0,22	0,00	88,46	1,38	166,17	3,43	57,80	2,14
CN_33_2	84,4	0,15	0,00	60,45	0,95	63,69	1,32	26,51	0,99
CN_34_1	84,4	0,14	0,00	78,42	1,22	156,04	3,21	74,59	2,74
CN_34_2	84,4	0,18	0,00	59,94	0,94	113,99	2,36	24,95	0,93
CN_35_1	84,4	0,21	0,00	112,83	1,75	278,17	5,72	79,75	2,93
CN_35_2	84,4	0,14	0,00	66,50	1,05	168,65	3,49	28,34	1,06
CN_36_1	84,4	0,36	0,01	141,74	2,19	273,39	5,63	74,57	2,75
CN_36_2	84,4	0,23	0,00	126,50	1,98	455,62	9,45	134,74	4,89
CN_37_1	84,4	0,57	0,01	1002,07	14,77	292,41	6,03	573,34	18,03
CN_37_2	84,4	0,54	0,01	808,27	12,08	264,58	5,47	212,72	7,47
CN_38_1	84,4	1,00	0,02	451,20	6,87	491,63	10,16	93,43	3,42
CN_38_2	28,4	1,62	0,03	572,11	8,90	665,37	13,76		
CN_38_2	28,4	1,54	0,03	573,17	8,92	669,60	13,85	94,18	3,52
CN_39_1	84,4	0,81	0,02	71,41	1,10	164,27	3,37	50,08	1,86
CN_39_2	84,4	0,67	0,01	38,89	0,61	196,08	4,06	33,12	1,24
CN_40_1	84,4	1,82	0,04	607,36	9,18	585,05	12,13	122,95	4,45
CN_40_2	84,4	1,56	0,03	518,81	7,90	499,34	10,33	136,13	4,93
CN_41_1	84,4	1,58	0,03	71,46	1,12	144,90	3,00	39,77	1,48
CN_41_2	84,4	1,08	0,02	59,85	0,94	166,26	3,44	47,33	1,76
CN_42_2	28,7	1,34	0,03	285,19	4,45	535,47	11,06	48,67	1,82
CN_43_1	84,4	1,01	0,02	109,50	1,70	271,75	5,60	74,24	2,74
CN_43_2	84,4	0,78	0,02	63,99	1,00	153,31	3,17	30,91	1,16

Tabelle A.13: Aus den Ergebnissen der Einzelmessungen in Tabelle A.12 berechnete SF₆- und FCKW-Konzentrationen der Brunnen im Wasser in fmol/l. Da in den Kupferzylindern vor den Messungen kleine Gasblasen vorhanden waren und SF₅CF₃ nachgewiesen werden konnte, woraus sich auf Undichtigkeiten schließen lässt und in den Glasflaschen hohe F11-Kontaminationen im Vergleich zu den Stahlzylindern beobachtet werden konnten, die vermutlich dem Klebstoff entstammen, mit dem die Hähne befestigt sind, wurden für die aus den Einzelmessungen berechneten Mittelwerte nur die Messungen an Stahlzylindern verwendet.

Probe	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_01	3,81	1,38	1147,08	183,34	794,43	354,46	674,90	35,84
CN_02	6,87	0,35	2938,06	130,81	1958,79	84,42		
CN_03	0,47	0,12	266,37	30,75	613,29	144,61	466,89	20,61
CN_04	3,43	0,38	34081,88	2507,98	111694,21	16564,37	26368,32	4648,85
CN_05	1,80	0,09	2239,31	102,74	717,27	31,60	399,61	22,23
CN_06	2,37	0,12	2264,27	103,88	1297,73	56,64	480,94	26,34
CN_07	5,02	0,49	2089,09	174,09	1424,31	135,17	491,43	69,63
CN_08	3,58	0,18	4735,76	492,28	164538,68	7950,41		
CN_09	2,64	0,14	19148,21	1049,15	206738,95	7072,68		
CN_10	5,00	0,26	2480,71	252,89	198073,65	9463,72	25561,80	1466,88
CN_11	5,66	0,29	958,30	43,19	13452,17	445,88		
CN_12	2,75	0,14	1549,87	72,99	3678,62	154,87		
CN_13	3,79	0,38	741,86	43,09	1170,87	67,93	400,09	323,97
CN_14	0,62	0,51	249,50	16,30	368,63	176,90	552,76	23,44
CN_15	2,51	0,13	4855,09	205,13	884,48	38,90	424,99	23,54
CN_16	5,83	0,33	1793,00	89,90	1330,39	165,28	440,72	91,40
CN_17	0,61	0,09	378,60	20,12	682,02	141,63	326,49	24,53
CN_18	1,24	0,13	1075,85	56,51	593,79	49,81		
CN_19	2,33	0,12	1782,49	83,17	674,23	29,74	275,13	15,66
CN_20	0,83	0,04	676,64	32,64	538,97	23,83	244,88	14,01
CN_21	0,29	0,02	172,26	8,36	267,84	11,80	205,27	11,00
CN_22	1,93	0,51	724,86	273,00	568,29	193,61	407,08	208,41
CN_23	0,42	0,04	203,20	32,66	277,55	40,78	238,30	22,45
CN_24	0,84	0,08	331,22	109,48	251,96	144,01	444,43	385,81
CN_25	0,34	0,04	224,21	18,84	261,41	213,32	392,46	48,04
CN_26	0,29	0,04	216,22	28,61	109,33	24,82	183,38	51,48
CN_27								
CN_28								

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.13

Probe	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_29	0,81	0,12	107,42	2,71	202,06	56,13	33,49	29,96
CN_30	0,28	0,08	98,54	1,63	157,21	162,81	108,33	57,80
CN_31	0,29	0,11	105,23	19,34	209,00	12,52	65,07	33,09
CN_32	0,18	0,13	46,37	9,28	93,08	23,32	26,53	20,71
CN_33	0,19	0,06	74,46	20,99	114,93	75,06	42,16	23,79
CN_34	0,16	0,04	69,18	14,15	135,01	32,55	49,77	37,15
CN_35	0,18	0,05	89,66	34,20	223,41	82,18	54,04	38,56
CN_36	0,30	0,10	134,12	12,86	364,51	136,64	104,66	46,51
CN_37	0,55	0,03	905,17	150,53	278,49	25,44	393,03	268,80
CN_38	1,38	0,36	532,16	78,40	608,87	114,26	93,80	3,99
CN_39	0,74	0,12	55,15	23,89	180,17	26,22	41,60	13,57
CN_40	1,69	0,22	563,08	71,18	542,19	71,87	129,54	14,02
CN_41	1,33	0,38	65,66	9,25	155,58	18,34	43,55	6,97
CN_42	1,34	0,03	285,19	4,45	535,47	11,06	48,67	1,82
CN_43	0,89	0,18	86,75	33,58	212,53	88,30	52,57	32,74

Atmosphärische SF₆- und FCKW-Mischungsverhältnisse

Tabelle A.14: Aus den Einzelmessungen berechnete, auf Excess-Air korrigierte atmosphärische SF₆- und FCKW-Mischungsverhältnisse in pptv. Ein G am Ende der Probenbezeichnung bedeutet, dass es sich um eine Waschflasche, ein C, dass es sich um einen Kupferzylinder handelt (sonst Stahlzylinder). Da in den Kupferzylindern vor den Messungen kleine Gasblasen vorhanden waren und SF₅CF₃ nachgewiesen werden konnte, woraus sich auf Undichtigkeiten schließen lässt und in den Glasflaschen hohe F11-Kontaminationen im Vergleich zu den Stahlzylindern beobachtet werden konnten, die vermutlich dem Klebstoff entstammen, mit dem die Hähne befestigt sind, wurden für die aus den Einzelmessungen berechneten Mittelwerte nur die Messungen an Stahlzylindern verwendet.

Probe	Schleife	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_01_1	28,7	11,47	0,59	262,81	12,46	32,22	1,42	124,94	6,63
CN_01_2	84,4	7,35	0,38	223,79	10,03	57,78	2,45		
CN_02_1	28,7	20,31	1,05	646,95	28,80	114,46	4,93		
CN_03_1	84,4	0,89	0,06	43,91	2,21	25,23	1,10	68,99	3,18
CN_03_2	84,4	0,67	0,05	48,28	2,44	33,16	1,44		
CN_04_1	1,0			7179,59	387,48	6718,77	328,35	4436,02	252,19
CN_04_1	2,2			7051,36	318,64				
CN_04_1	28,7	8,39	0,44						
CN_04_2	1,0			7370,64	397,84	5839,10	287,56	5260,07	291,29
CN_04_2	28,7	9,12	0,47						
CN_05_1	28,7	7,16	0,81	471,99	25,27	37,81	1,70	71,38	4,33
CN_06_1	28,7	9,80	1,76	505,82	29,93	73,57	3,31	92,65	5,93
CN_07_1	28,7	7,26	0,71	356,33	18,93	67,86	3,01	79,01	4,67
CN_07_2	28,7	7,76	0,76	375,56	20,01	72,97	3,23	69,84	4,19
CN_08_G	1,0			1061,70	33,07	11634,60	398,50		
CN_08_G	28,7	9,12	0,20	1062,42	16,63				
CN_08_2	1,0			1123,87	62,27	10056,15	485,91		
CN_08_2	28,7	10,38	0,54	1041,44	44,83				
CN_09_G	1,1			4142,93	149,52	12510,66	436,43		
CN_09_G	28,7	7,22	0,26						
CN_09_2	1,0			4189,48	242,23				
CN_09_2	28,7	6,71	0,40						
CN_10_G	1,1			475,96	14,59	12442,28	420,68	5699,61	236,04
CN_10_G	28,7	8,85	0,19	439,21	6,90				
CN_10_2	1,0			501,18	27,82	10396,82	496,75	4302,11	246,89
CN_10_2	28,7	9,40	0,49	466,57	21,49				
CN_11_C	1,0			190,25	6,86	668,03	22,52		
CN_11_C	28,7	16,22	0,95	212,61	5,30				
CN_11_2	1,0								
CN_11_2	28,7	11,08	0,84	174,85	8,59				

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.14

Probe	Schleife	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_12_C	28,7	6,36	0,13	266,88	4,09	163,86	3,42		
CN_12_2	28,7	6,24	0,32	301,50	14,20	189,31	7,97		
CN_13_G	1,0			152,08	4,75	13041,17	447,55		
CN_13_G	28,7	10,39	0,22	151,26	2,62			150,66	5,27
CN_13_2	28,7	12,32	0,64	176,86	8,51	74,92	3,28	129,08	6,87
CN_13_2	28,7	11,52	0,60	174,39	8,40	73,43	3,21	39,69	2,29
CN_14_G	84,4	0,19	0,01	6,25	0,16	209,84	4,97	30,02	1,16
CN_14_2	84,4	0,53	0,04	43,81	2,25	12,35	0,55	83,84	3,78
CN_14_3	84,4	1,78	0,13	44,88	2,30	23,28	1,02		
CN_15_G	84,4	2,67	0,06					9,06	0,34
CN_15_2	28,7	4,67	0,24	900,31	38,04	43,75	1,92	67,18	3,72
CN_16_G	28,7	24,30	1,11	347,73	11,10	625,48	15,70	128,96	5,52
CN_16_2	28,7	23,67	1,55	408,21	21,99	78,96	3,53	95,16	5,71
CN_16_3	28,7	23,83	1,56	410,47	22,06	70,49	3,15	76,74	4,67
CN_17_G	84,4	0,70	0,04	32,61	0,81			122,38	3,72
CN_17_2	84,4	1,28	0,10	67,04	3,39	28,87	1,26	50,22	2,59
CN_17_3	84,4	1,12	0,09	67,55	3,42	36,45	1,58	48,44	2,54
CN_18_2	84,4	2,22	0,18	195,85	10,23	31,09	1,38		
CN_18_3	84,4	2,39	0,19	198,11	10,40	29,36	1,30		
CN_19_G	1,0			315,31	10,70	7599,17	259,14		
CN_19_G	28,7	4,36	0,14	291,48	6,27			29,52	1,16
CN_19_C	28,7	3,07	0,10	299,87	6,32	13,79	0,29	233,71	8,10
CN_19_2	28,7	5,46	0,31	347,78	16,99	35,57	1,58	46,42	2,71
CN_20_G	84,4	0,85	0,04	50,06	1,30				
CN_20_2	28,7	1,68	0,11	119,83	6,23	25,80	1,15	36,88	2,20
CN_21_G	84,4	0,05	0,00	5,07	0,09			6,42	0,24
CN_21_2	84,4	0,45	0,02	26,13	1,27	10,59	0,47	25,42	1,36
CN_22_1	28,7	4,50	0,26	151,14	7,71	31,28	1,39	39,11	2,31
CN_22_2	84,4	3,33	0,19	94,25	4,76	20,46	0,91	76,95	3,72
CN_23_1	84,4	0,76	0,04	32,40	1,56	11,30	0,50	29,27	1,51
CN_23_2	84,4	0,71	0,04	27,63	1,34	9,76	0,43	27,57	1,45
CN_24_1	28,7	1,37	0,12	67,58	3,66	7,38	0,33	27,58	1,69
CN_24_2	28,7	1,46	0,13	45,17	2,46	16,06	0,72	100,86	5,71
CN_25_1	84,4	0,59	0,03	33,04	1,60	15,79	0,69	50,84	2,39
CN_25_2	84,4	0,52	0,03	34,76	1,67	4,69	0,21	45,71	2,18
CN_26_1	84,4	0,55	0,03	36,75	1,95	4,74	0,21	23,95	1,39
CN_26_2	84,4	0,62	0,04	41,39	2,20	6,15	0,28	33,08	1,88
CN_29_1	84,4	1,73	0,06	20,61	0,47	8,61	0,18	8,94	0,36
CN_29_2	28,7	2,09	0,07	20,89	0,48	12,44	0,27	2,22	0,09
CN_30_1	84,4	0,38	0,01	15,66	0,24	1,86	0,04	19,10	0,69
CN_30_2	84,4	0,57	0,01	15,64	0,25	11,15	0,23	9,19	0,34
CN_31_1	84,4	0,59	0,01	18,00	0,28	8,07	0,17	10,82	0,40
CN_31_2	84,4	0,36	0,01	14,17	0,22	8,53	0,18	5,42	0,20

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.14

Probe	Schleife	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_32_1	84,4	0,43	0,04	8,24	0,19	4,52	0,09	5,26	0,21
CN_32_2	84,4	0,16	0,01	6,34	0,14	3,26	0,07	1,65	0,07
CN_33_1	84,4	0,34	0,01	12,82	0,20	6,23	0,13	6,77	0,25
CN_33_2	84,4	0,22	0,00	8,76	0,14	2,39	0,05	3,10	0,12
CN_34_1	84,4	0,21	0,02	11,80	0,24	6,21	0,13	9,21	0,35
CN_34_2	84,4	0,28	0,03	9,02	0,19	4,53	0,10	3,08	0,12
CN_35_1	84,4	0,32	0,03	17,29	0,36	11,30	0,24	10,08	0,39
CN_35_2	84,4	0,22	0,02	10,19	0,22	6,85	0,14	3,58	0,14
CN_36_1	84,4	0,55	0,01	20,61	0,32	10,30	0,21	8,77	0,32
CN_36_2	84,4	0,35	0,01	18,39	0,29	17,16	0,36	15,85	0,58
CN_37_1	84,4	0,83	0,07	205,72	3,90	16,94	0,35	104,09	3,46
CN_37_2	84,4	0,79	0,07	165,97	3,18	15,33	0,32	38,63	1,42
CN_38_1	84,4	2,36	0,10	95,09	2,59	28,78	0,64	17,44	0,73
CN_38_2	28,4	3,83	0,16	120,57	3,30	38,95	0,87		
CN_38_2	28,4	3,63	0,15	120,79	3,31	39,20	0,87	17,58	0,75
CN_39_1	84,4	1,47	0,03	12,52	0,19	7,61	0,16	7,38	0,27
CN_39_2	84,4	1,21	0,02	6,82	0,11	9,09	0,19	4,88	0,18
CN_40_1	84,4	5,08	0,10	132,62	2,01	33,97	0,70	23,50	0,85
CN_40_2	84,4	4,35	0,09	113,29	1,73	29,00	0,60	26,02	0,94
CN_41_1	84,4	2,68	0,05	11,46	0,18	6,07	0,13	5,25	0,20
CN_41_2	84,4	1,83	0,04	9,59	0,15	6,96	0,14	6,25	0,23
CN_42_2	28,7	2,84	0,06	59,71	0,93	30,24	0,62	8,90	0,33
CN_43_1	84,4	1,91	0,04	19,30	0,30	12,62	0,26	11,00	0,41
CN_43_2	84,4	1,48	0,03	11,28	0,18	7,12	0,15	4,58	0,17

Tabelle A.15: Aus den Ergebnissen der Konzentrationen im Wasser (Tabelle A.13) berechnete, auf Excess-Air korrigierte atmosphärische SF₆- und FCKW-Mischungsverhältnisse der Brunnen in pptv. Da in den Kupferzylindern vor den Messungen kleine Gasblasen vorhanden waren und SF₅CF₃ nachgewiesen werden konnte, woraus sich auf Undichtigkeiten schließen lässt und in den Glasflaschen hohe F11-Kontaminationen im Vergleich zu den Stahlzylindern beobachtet werden konnten, die vermutlich dem Klebstoff entstammen, mit dem die Hähne befestigt sind, wurden für die aus den Einzelmessungen berechneten Mittelwerte nur die Messungen an Stahlzylindern verwendet.

Probe	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_01	9,41	3,41	243,30	38,89	45,00	20,08	124,93	6,63
CN_02	20,31	1,05	646,95	28,80	114,46	4,93		
CN_03	0,78	0,20	46,09	5,37	29,20	6,89	68,98	3,18
CN_04	8,76	0,97	7200,52	529,87	6278,96	931,18	4847,96	854,72
CN_05	7,16	0,81	471,99	25,27	37,81	1,70	71,38	4,33
CN_06	9,80	1,76	505,82	29,93	73,57	3,31	92,65	5,93
CN_07	7,51	0,97	365,94	32,02	70,41	6,71	74,42	10,69
CN_08	10,38	0,54	1082,65	112,54	10056,15	485,91		
CN_09	6,71	0,40	4189,48	242,23	12510,66	436,43		
CN_10	9,40	0,49	483,88	49,33	10396,82	496,75	4302,11	246,89
CN_11	11,08	0,84	174,85	8,59	668,03	22,52		
CN_12	6,24	0,32	301,50	14,20	189,31	7,97		
CN_13	11,92	1,18	175,62	10,20	74,18	4,30	84,39	68,33
CN_14	1,15	0,95	44,34	3,00	17,81	8,55	83,84	3,78
CN_15	4,67	0,24	900,31	38,04	43,75	1,92	67,18	3,72
CN_16	23,75	1,64	409,34	23,28	74,73	9,31	85,95	17,95
CN_17	1,20	0,19	67,29	3,76	32,66	6,79	49,33	3,78
CN_18	2,30	0,28	196,98	11,69	30,22	2,55		
CN_19	5,46	0,31	347,78	16,99	35,57	1,58	46,42	2,71
CN_20	1,68	0,11	119,83	6,23	25,80	1,15	36,88	2,20
CN_21	0,45	0,02	26,13	1,27	10,59	0,47	25,42	1,36
CN_22	3,91	1,03	122,69	46,26	25,87	8,81	58,03	29,72
CN_23	0,73	0,07	30,02	4,82	10,53	1,55	28,42	2,68
CN_24	1,42	0,17	56,37	18,68	11,72	6,70	64,22	55,77
CN_25	0,56	0,07	33,90	2,85	10,24	8,36	48,28	5,91
CN_26	0,59	0,08	39,07	5,24	5,45	1,24	28,51	8,03
CN_27								

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.15

Probe	SF ₆	±	F12	±	F11	±	F113	±
CN_28								
CN_29	1,91	0,30	20,75	0,63	10,53	2,92	5,58	4,99
CN_30	0,48	0,14	15,65	0,26	6,50	6,74	14,15	7,55
CN_31	0,47	0,17	16,08	2,96	8,30	0,50	8,12	4,13
CN_32	0,29	0,20	7,29	1,46	3,89	0,97	3,46	2,70
CN_33	0,28	0,09	10,79	3,04	4,31	2,82	4,94	2,79
CN_34	0,24	0,06	10,41	2,13	5,37	1,29	6,15	4,59
CN_35	0,27	0,08	13,74	5,25	9,08	3,34	6,83	4,87
CN_36	0,45	0,15	19,50	1,87	13,73	5,15	12,31	5,47
CN_37	0,81	0,08	185,85	30,99	16,14	1,47	71,36	48,81
CN_38	3,27	0,87	112,15	16,72	35,64	6,69	17,51	0,83
CN_39	1,34	0,21	9,67	4,19	8,35	1,22	6,13	2,00
CN_40	4,71	0,61	122,96	15,54	31,48	4,17	24,76	2,68
CN_41	2,25	0,64	10,53	1,48	6,51	0,77	5,75	0,92
CN_42	2,84	0,06	59,71	0,93	30,24	0,62	8,90	0,33
CN_43	1,70	0,34	15,29	5,92	9,87	4,10	7,79	4,85

Ergebnisse der F13-Abschätzung

Tabelle A.16: Gemessene F13-Konzentrationen im Wasser und daraus berechnete atmosphärische Mischungsverhältnisse und korrespondierende Alter.

Probe	C_{Wasser} [$\frac{\text{fmol}}{\text{l}}$]	\pm	C_{atm} [pptv]	\pm	Alter [Jahre]	\pm
CN_01	3,58	0,37	2,65	0,27	23,0	2,0
CN_02	5,62	0,31	4,42	0,24	9,5	2,0
CN_03	0,48	0,18	0,27	0,10	41,0	1,0
CN_04	27,04	2,68	20,12	1,99	kontaminiert	
CN_05	1,94	0,11	1,72	0,15	30,0	1,5
CN_06	5,33	0,29	4,82	0,54	6,5	4,0
CN_07	8,52	1,13	4,59	0,67	8,0	5,0
CN_08	13,04	0,71	10,37	0,56	kontaminiert	
CN_09	12,82	0,70	9,22	0,57	kontaminiert	
CN_10	10,90	0,59	7,20	0,39	kontaminiert	
CN_11	2,02	0,11	1,25	0,09	33,5	1,0
CN_12	5,09	0,28	3,54	0,19	16,0	1,5
CN_13	2,45	0,45	2,01	0,37	28,0	3,0
CN_14	0,39	0,03	0,23	0,02	41,5	0,0
CN_15	1,94	0,11	1,25	0,07	33,5	1,0
CN_16	2,72	0,38	2,59	0,38	23,5	3,0
CN_17	0,92	0,11	0,56	0,07	39,0	0,5
CN_18	0,60	0,07	0,36	0,04	40,5	0,5
CN_19	3,56	0,19	2,41	0,14	25,0	1,5
CN_20	1,37	0,07	0,84	0,06	37,0	0,5
CN_21	0,34	0,02	0,19	0,01	42,0	0,5
CN_22	3,33	1,01	2,00	0,61	28,0	4,5
CN_23	0,46	0,03	0,26	0,01	41,0	0,5
CN_24						
CN_25	0,57	0,11	0,33	0,06	41,0	0,5
CN_26	0,51	0,03	0,31	0,02	41,0	0,5
CN_27						
CN_28						
CN_29	0,69	0,21	0,46	0,14	40,5	1,5
CN_30	0,94	0,53	0,55	0,31	40,0	2,5
CN_31	0,55	0,03	0,31	0,01	42,0	0,0

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.16

Probe	C_{Wasser} [$\frac{\text{fmol}}{\text{l}}$]	\pm	C_{atm} [pptv]	\pm	Alter [Jahre]	\pm
CN_32	0,31	0,04	0,17	0,02	43,0	0,0
CN_33	0,24	0,01	0,13	0,01	43,0	1,0
CN_34	0,35	0,09	0,19	0,05	43,0	0,5
CN_35	0,43	0,23	0,23	0,13	42,5	1,0
CN_36	1,10	1,02	0,60	0,55	39,5	4,0
CN_37	4,48	0,62	2,73	0,39	23,5	3,0
CN_38	2,57	0,41	1,77	0,29	30,5	2,5
CN_39	0,38	0,27	0,24	0,17	42,5	1,0
CN_40	3,45	0,61	2,67	0,48	24,0	4,0
CN_41	0,31	0,01	0,19	0,01	43,0	0,0
CN_42	1,84	0,09	1,30	0,06	34,5	0,5
CN_43	0,45	0,25	0,29	0,16	42,0	1,0

A.5.10 Ergebnisse der Tracer zur Datierung junger Wässer

Tabelle A.17: Ergebnisse der Tracer zur Datierung junger Wässer als Traceralter in Jahren. Bedeutung der Abkürzungen: **a**elter 1940, **k**ontaminiert, **r**ezent.

Brunnen	^3H - ^3He	\pm	SF_6	\pm	F12	\pm	F11	\pm	F113	\pm
CN_01	6,7	2,9	r		35,0	2,0	43,0	3,5	k	
CN_02	4,9	2,4	k		r		36,0	0,5		
CN_03	10,2	9,4	31,5	2,5	49,0	1,0	45,5	1,5	22,0	0,5
CN_04	6,6	1,0	r		k		k		k	
CN_05	12,6	2,1	1,0	3,0	22,0	1,5	44,5	0,5	22,5	0,5
CN_06	16,0	1,6	r		19,5	4,0	39,5	0,5	r	
CN_07	13,7	2,2	-0,5		27,5	2,0	40,0	0,5	21,0	24,0
CN_08	13,8	1,7	k		k		k			
CN_09	11,1	1,1	2,5	1,5	k		k			
CN_10	8,1	2,8	r		21,5	6,0	k		k	
CN_11	25,6	6,1	k		38,5	0,5	k			
CN_12	8,2	2,3	4,0	1,5	31,5	1,5	28,5	1,0		
CN_13	5,0	1,9	k		38,5	0,5	39,5	0,5	r	
CN_14	33,6	26,2	28,5	14,0	49,5	0,5	48,5	3,5	r	
CN_15	22,0	2,9	11,0	1,5	k		43,0	0,5	22,5	1,0
CN_16	11,1	1,6	k		25,0	1,0	39,5	1,0	r	
CN_17	44,7	60,4	28,0	1,5	46,5	0,5	45,0	1,5	25,0	0,5
CN_18	35,2	14,9	21,5	1,5	37,5	0,5	45,5	0,5		
CN_19	24,6	2,2	7,5	1,5	28,5	1,0	44,5	0,5	25,5	0,5
CN_20	29,8	7,8	25,0	0,5	42,0	0,5	46,5	0,5	27,0	0,5
CN_21	68,2	17,8	35,5	0,5	53,5	0,5	51,0	0,5	30,5	0,5
CN_22	3,8	5,1	14,0	5,0	41,5	4,0	46,5	2,0	23,5	6,0
CN_23	126,7	57,1	32,0	1,0	52,5	1,5	51,0	1,0	29,5	1,0
CN_24	15,5	2,8	26,5	1,5	47,5	3,0	50,5	4,5	23,0	16,5
CN_25	126,2	124,3	34,0	1,0	51,5	0,5	51,0	7,0	25,0	1,0
CN_26	61,5	17,7	34,0	1,0	50,5	1,0	54,5	1,0	29,5	2,5
CN_27	2,2	1,3								
CN_28	9,7	1,3								
CN_29	74,8	28,2	24,5	2,0	56,0	0,5	52,0	2,0	42,5	15,0
CN_30	143,6	42,2	36,5	2,5	58,0	0,5	55,0	5,0	35,5	5,5
CN_31	171,9	161,7	36,5	3,5	57,5	1,5	53,5	0,5	40,0	5,0
CN_32	93,5	34,6	40,0	9,0	62,0	1,0	57,0	1,0	46,0	10,0

Fortsetzung auf der nächsten Seite. . .

... Fortsetzung Tabelle A.17

Brunnen	$^3\text{H-}^3\text{He}$	\pm	SF_6	\pm	F12	\pm	F11	\pm	F113	\pm
CN_33	109,4	157,9	40,0	4,0	60,0	2,0	56,5	3,5	43,5	5,5
CN_34	57,8	15,3	42,0	2,5	60,5	1,0	56,0	1,0	42,0	9,5
CN_35	141,5	168,8	40,5	3,5	58,5	3,0	53,0	2,5	41,0	9,0
CN_36	81,6	42,9	36,5	3,0	56,5	0,5	50,5	3,0	36,5	4,5
CN_37	27,9	8,5	32,5	1,0	39,0	1,5	50,0	0,5	22,5	10,0
CN_38	35,3	31,7	18,0	4,0	43,5	1,5	45,5	1,0	34,5	0,5
CN_39	30,7	14,4	28,0	1,5	61,0	2,5	53,5	1,0	42,0	2,5
CN_40	37,0	142,3	11,5	3,0	42,5	1,0	46,0	1,0	31,5	1,0
CN_41	67,4	161,6	22,5	4,0	60,5	1,0	55,0	0,5	42,0	1,5
CN_42	34,2	30,1	20,0	0,5	48,0	0,5	46,5	0,5	39,0	0,5
CN_43	31,5	12,4	26,0	2,0	58,0	3,0	52,5	3,0	40,0	7,0

A.5.11 Ergebnisse Kohlenstoff

Ergebnisse der Kohlenstoff-Messungen

Tabelle A.18: Ergebnisse der Kohlenstoff-Messungen

Brunnen	F ¹⁴ C [pmc]	±	δ ¹³ C	±
CN_01	74,08	0,24	- 9,3	0,3
CN_02	72,17	0,22	- 11,3	0,3
CN_03	41,31	0,19	- 11,9	0,3
CN_04	97,76	0,28	- 12,5	0,3
CN_05	92,27	0,26	- 9,0	0,3
CN_06	68,33	0,20	- 10,0	0,3
CN_07	73,07	0,21	- 10,7	0,3
CN_08	76,24	0,24	- 13,4	0,3
CN_09	100,08	0,26	- 11,3	0,3
CN_10	72,45	0,25	- 8,9	0,3
CN_11	65,70	0,23	- 8,2	0,3
CN_12	80,84	0,25	- 10,0	0,3
CN_13	97,30	0,25	- 9,0	0,3
CN_14	16,10	0,11	- 10,1	0,3
CN_15	56,82	0,21	- 10,0	0,3
CN_16	65,40	0,18	- 10,7	0,3
CN_17	19,27	0,12	- 10,8	0,3
CN_18	23,28	0,12	- 10,2	0,3
CN_19	62,87	0,17	- 10,6	0,3
CN_20	25,39	0,13	- 10,5	0,3
CN_21	2,60	0,06	- 10,5	0,3
CN_22	50,49	0,16	- 11,2	0,3
CN_23	6,96	0,09	- 6,6	0,3
CN_24	30,48	0,12	- 10,3	0,3
CN_25	11,05	0,09	- 10,7	0,3
CN_26	48,63	0,18	- 10,5	0,3
CN_27	87,05	0,19	- 12,2	0,3
CN_28	85,55	0,18	- 11,2	0,3
CN_29	42,75	0,11	- 13,9	0,3
CN_30	0,35	0,02	- 13,3	0,3

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.18

Brunnen	F ¹⁴ C [pmc]	±	δ ¹³ C	±
CN_31	1,76	0,03	- 15,1	0,3
CN_32	0,12	0,02	- 12,8	0,3
CN_33	0,29	0,02	- 12,2	0,3
CN_34	0,40	0,02	- 11,7	0,3
CN_35	0,13	0,02	- 12,4	0,3
CN_36	0,54	0,04	- 11,3	0,3
CN_37	44,10	0,13	- 7,3	0,3
CN_38	53,51	0,15	- 9,5	0,3
CN_39	12,01	0,07	- 7,0	0,3
CN_40	29,03	0,12	- 10,0	0,3
CN_41	0,32	0,04	- 9,0	0,3
CN_42	45,19	0,14	- 9,7	0,3
CN_43	0,06	0,03	- 6,9	0,3

Ergebnisse der ^{14}C -Datierung

Tabelle A.19: Ergebnisse der ^{14}C -Datierung für die einzelnen Modelle und der daraus berechnete Mittelwert in Jahren. Die fettgedruckten Proben wurden der alten Gruppe zugeordnet, sodass das ^{14}C -Alter für die Datierung verwendet wurde.

Brunnen	STAT	ALK	^{13}C	FG	MW	STABW
CN_01	8	131	- 415	491	54	374
CN_02	225	257	1202	4333	1504	1939
CN_03	3330	2677	4741	8127	4719	2430
CN_04	- 2285	- 1729	- 569	2378	- 551	2079
CN_05	- 1807	- 1549	- 2463	- 2213	- 2008	409
CN_06	676	887	719	2751	1258	999
CN_07	122	146	681	3126	1019	1428
CN_08	- 229	133	1994	5843	1935	2781
CN_09	- 2479	- 2025	- 1555	764	- 1324	1442
CN_10	193	1317	- 545	- 2375	- 353	1550
CN_11	1001	1614	- 311	- 375	482	986
CN_12	- 713	- 472	- 624	868	- 235	742
CN_13	- 2246	- 2349	- 2932	- 2529	- 2514	302
CN_14	11118	10739	11360	13622	11710	1300
CN_15	2201	2419	2294	4454	2842	1078
CN_16	1038	924	1589	4218	1942	1545
CN_17	9635	9100	10318	13092	10536	1775
CN_18	8071	7633	8365	10769	8709	1405
CN_19	1365	1513	1851	4482	2303	1467
CN_20	7352	6704	7840	10407	8076	1623
CN_21	26203	26255	26709	29459	27157	1551
CN_22	3178	3039	4051	7082	4337	1884
CN_23	18052	17931	15258	13330	16143	2276
CN_24	7350	7420	7600	10371	8185	1461
CN_25	14230	13940	14848	17895	15228	1818
CN_26	1981	1299	2481	5114	2719	1669
CN_27	- 1325	- 850	191	2369	96	1642
CN_28	- 1182	- 708	- 303	2387	49	1600
CN_29	3046	2521	5617	9608	5198	3236
CN_30	42874	42256	45126	48721	44744	2924
CN_31	29417	28632	32578	36786	31853	3704

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.19

Brunnen	STAT	ALK	¹³ C	FG	MW	STABW
CN_32	51586	51295	53546	57051	53369	2650
CN_33	44196	44773	45821	48231	45755	1782
CN_34	41641	41454	42943	46128	43041	2161
CN_35	50762	50333	52455	55290	52210	2248
CN_36	39186	39965	40227	42958	40584	1643
CN_37	2789	4581	725	− 11860	− 941	7448
CN_38	1190	1857	986	− 12	1005	773
CN_39	13542	14949	11214	− 1680	9506	7615
CN_40	6246	7784	6369	3799	6049	1655
CN_41	43511	43709	42930	43125	43319	355
CN_42	2588	2283	2503	3335	2677	457
CN_43	57154	56767	54753	53198	55468	1843

A.5.12 Kombinierte Traceralter

Tabelle A.20: Aus den Ergebnissen der einzelnen Tracer kombinierte Traceralter.

Brunnen	$^3\text{H}-^3\text{He}$	^{14}C	Alter	\pm
CN_01	✓		6,7	2,9
CN_02	✓		4,9	2,4
CN_03		✓	4718,8	2429,7
CN_04	✓		6,6	1,0
CN_05	✓		12,6	2,1
CN_06	✓		16,0	1,6
CN_07	✓		13,7	2,2
CN_08	✓		13,8	1,7
CN_09	✓		11,1	1,1
CN_10	✓		8,1	2,8
CN_11	✓		25,6	6,1
CN_12	✓		8,2	2,3
CN_13	✓		5,0	1,9
CN_14		✓	11709,8	1300,1
CN_15	✓		22,0	2,9
CN_16	✓		11,1	1,6
CN_17		✓	10536,4	1775,1
CN_18		✓	8709,4	1405,4
CN_19	✓		24,6	2,2
CN_20		✓	8075,8	1622,5
CN_21		✓	27156,6	1551,5
CN_22		✓	4337,3	1883,6
CN_23		✓	16142,6	2275,9
CN_24		✓	8185,4	1461,1
CN_25		✓	15228,3	1817,6
CN_26		✓	2718,8	1668,6
CN_27	✓		2,2	1,3
CN_28	✓		9,7	1,3
CN_29		✓	5198,2	3236,2
CN_30		✓	44744,1	2924,0
CN_31		✓	31853,0	3704,4
CN_32		✓	53369,4	2650,1
CN_33		✓	45755,0	1782,2

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.20

Brunnen	^3H - ^3He	^{14}C	Alter	\pm
CN_34		✓	43041,4	2161,5
CN_35		✓	52209,8	2248,4
CN_36		✓	40584,1	1643,5
CN_37	✓		27,9	8,5
CN_38		✓	1005,1	773,5
CN_39		✓	9506,3	7614,7
CN_40		✓	6049,3	1654,8
CN_41		✓	43319,0	354,8
CN_42		✓	2677,2	457,3
CN_43		✓	55468,0	1843,2

A.5.13 Altersplots

Alter gegen Distanz

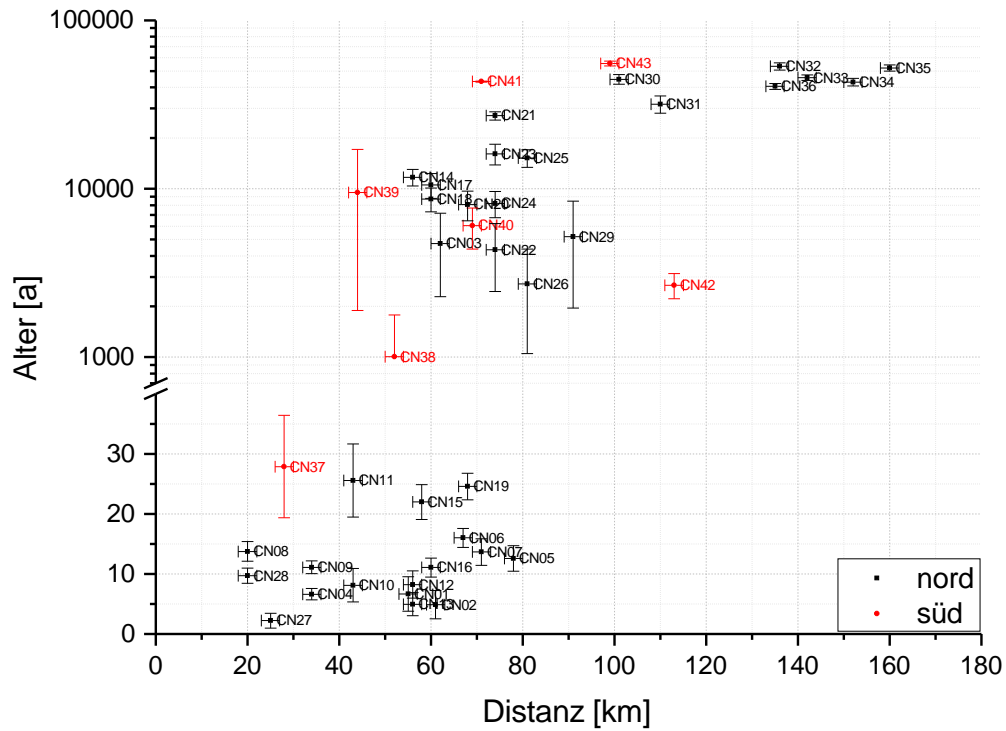


Abbildung A.15: Probenalter aufgetragen gegen die Distanz von den Bergen. Die Datierung der jungen Proben erfolgte mit der ^3H - ^3He -Methode, die der alten Proben mit der ^{14}C -Methode.

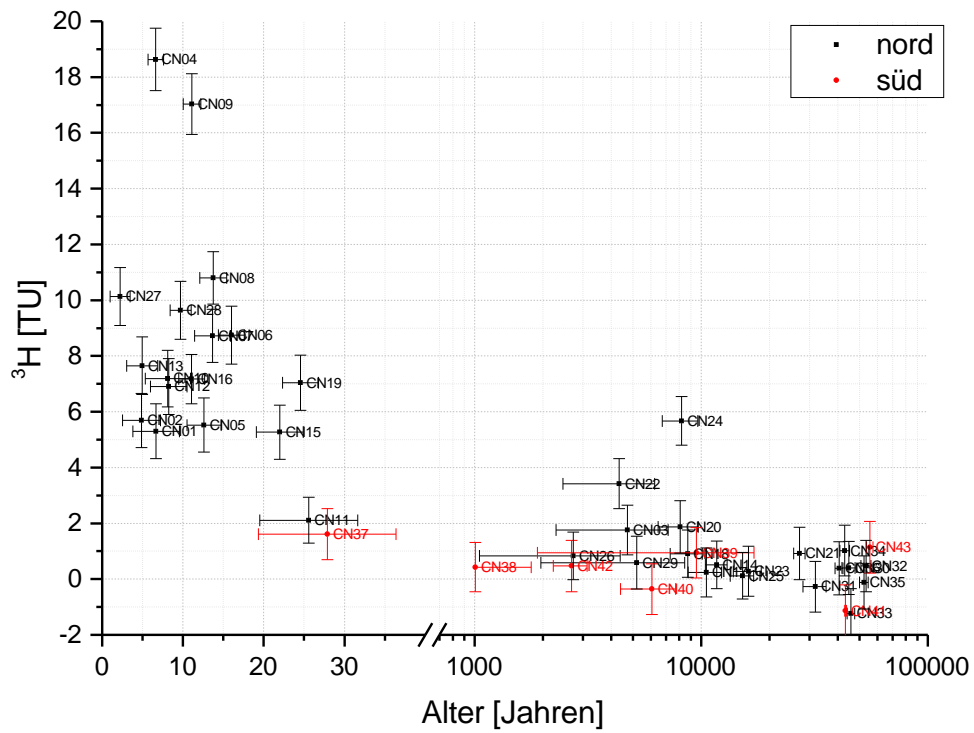
^3H -Anteil gegen Alter

Abbildung A.16: Der Tritiumanteil aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe).

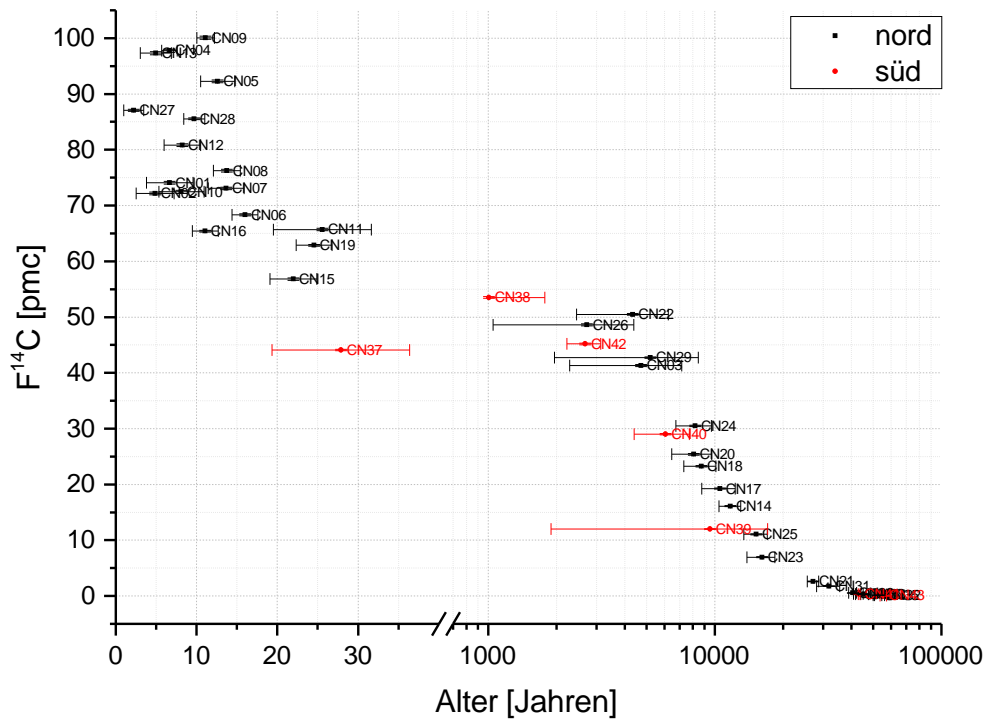
^{14}C -Anteil gegen Alter

Abbildung A.17: Der ^{14}C -Anteil aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe).

⁴He-Konzentration gegen Alter

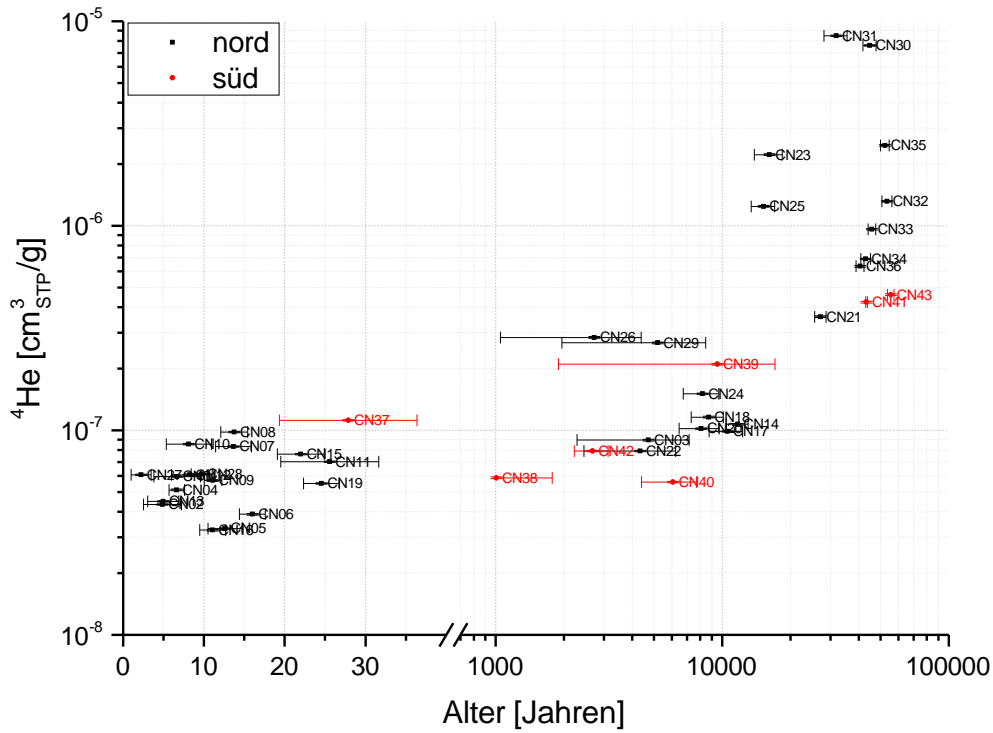


Abbildung A.18: Die ⁴He-Konzentration aufgetragen gegen das Probenalter (³H-³He für die junge und ¹⁴C für die alte Gruppe). Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

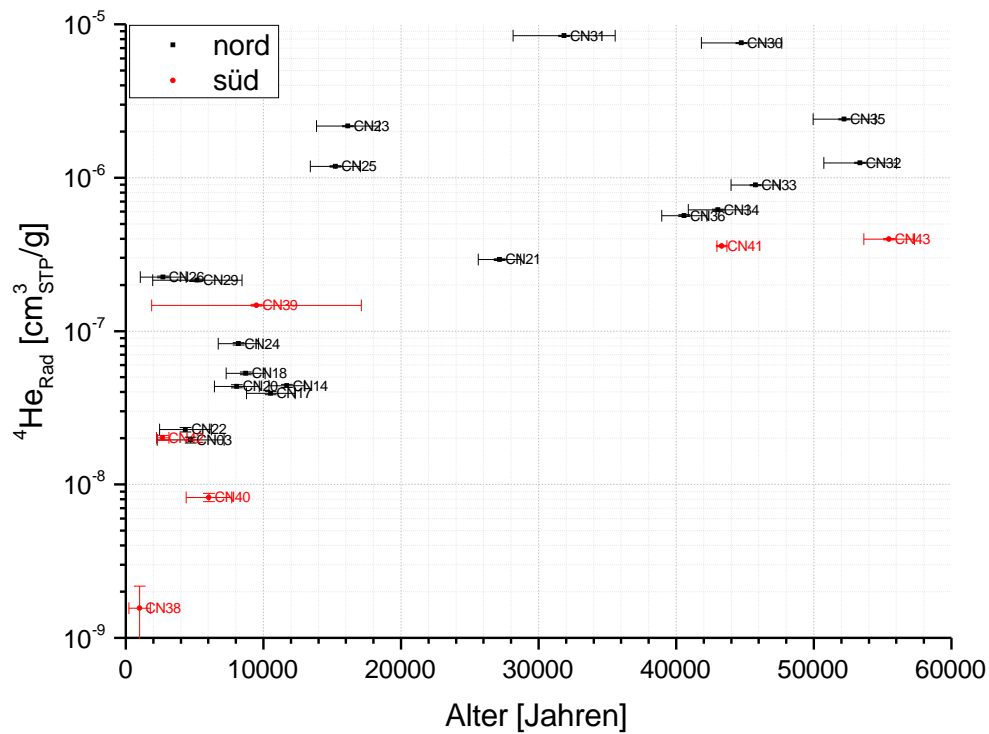
Radiogene ^4He -Konzentration im gespannten Aquifer gegen Alter

Abbildung A.19: Die radiogene ^4He -Konzentration im gespannten Aquifer aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt. Abweichend zu den übrigen Altersplots ist hier die Altersskala linear dargestellt. Die Proben 23, 25, 26, 29, 30 und 31, die im Bereich mehrerer geologischer Störungszonen liegen, weisen erhöhte Konzentrationen auf.

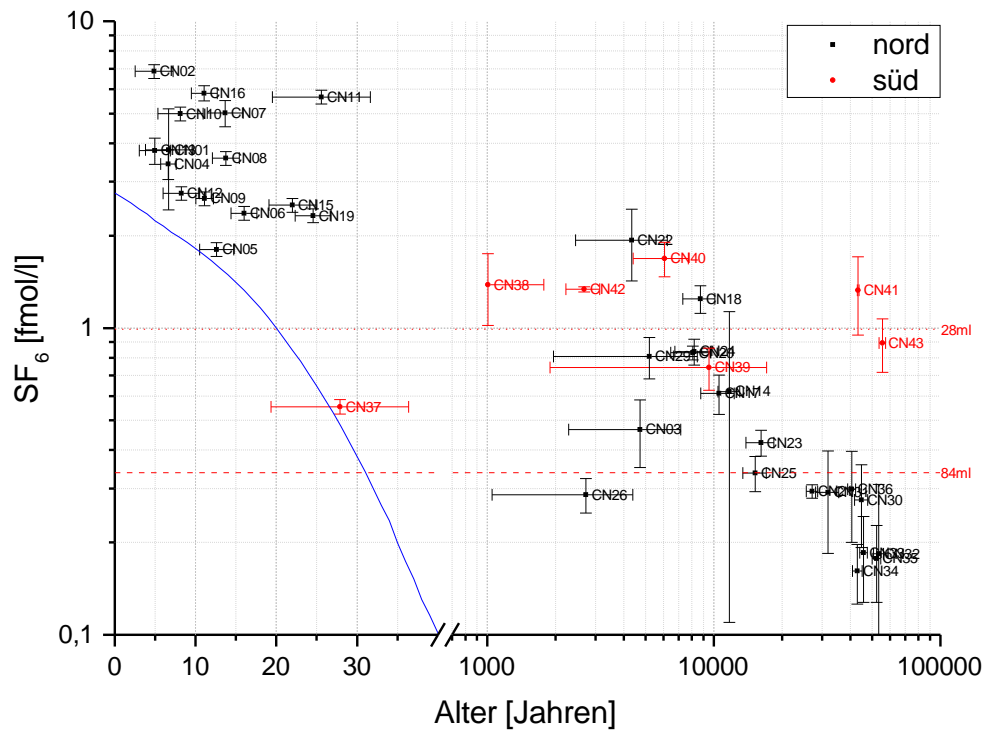
SF₆-Konzentration im Wasser gegen Alter

Abbildung A.21: Die SF₆-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Probenalter (³H-³He für die junge und ¹⁴C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt das resultierende Lösungsgleichgewicht aus der Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre bei 12°C an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

Atmosphärische F12-Mischungsverhältnisse gegen Alter

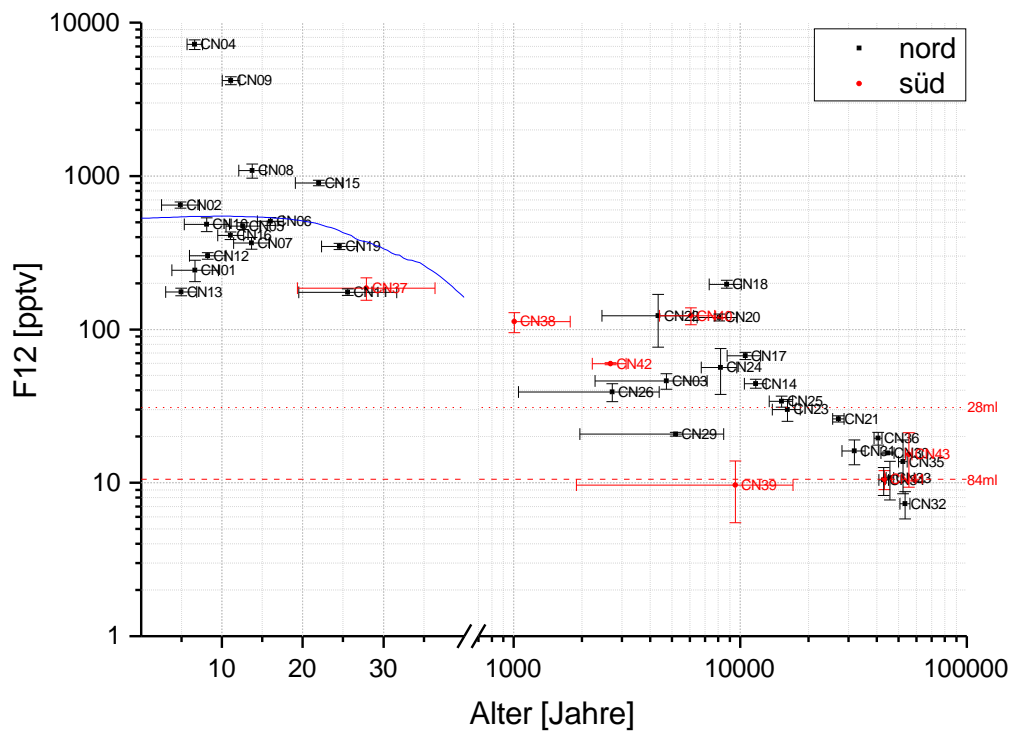


Abbildung A.22: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen F12-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt die Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

F12-Konzentration im Wasser gegen Alter

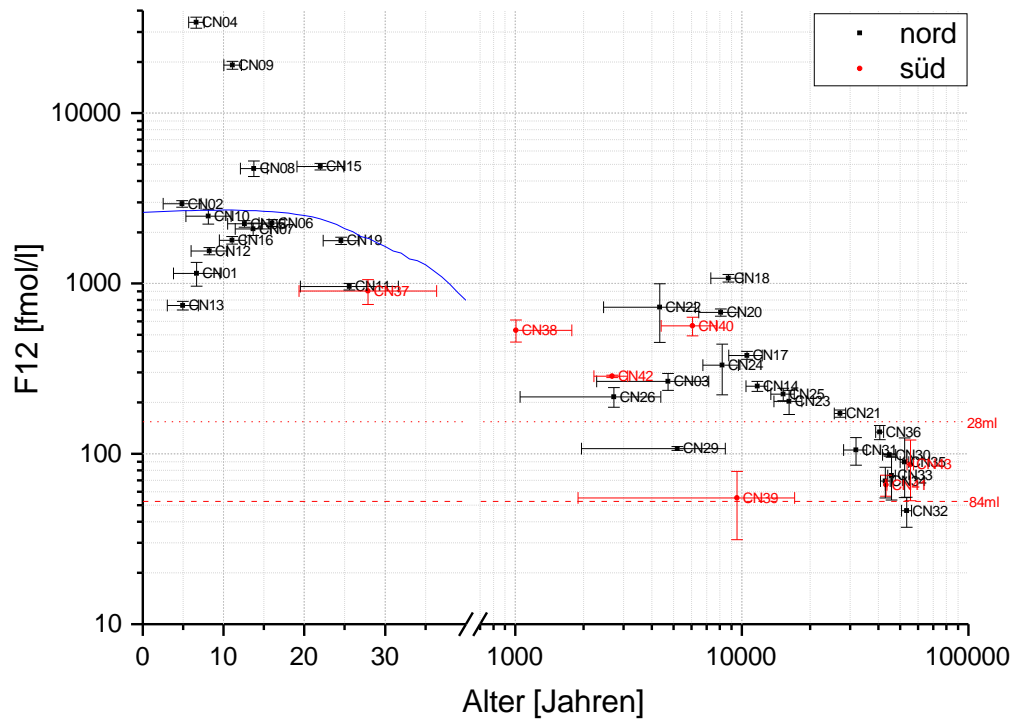


Abbildung A.23: Die F12-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt das resultierende Lösungsgleichgewicht aus der Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre bei 12°C an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

Atmosphärische F11-Mischungsverhältnisse gegen Alter

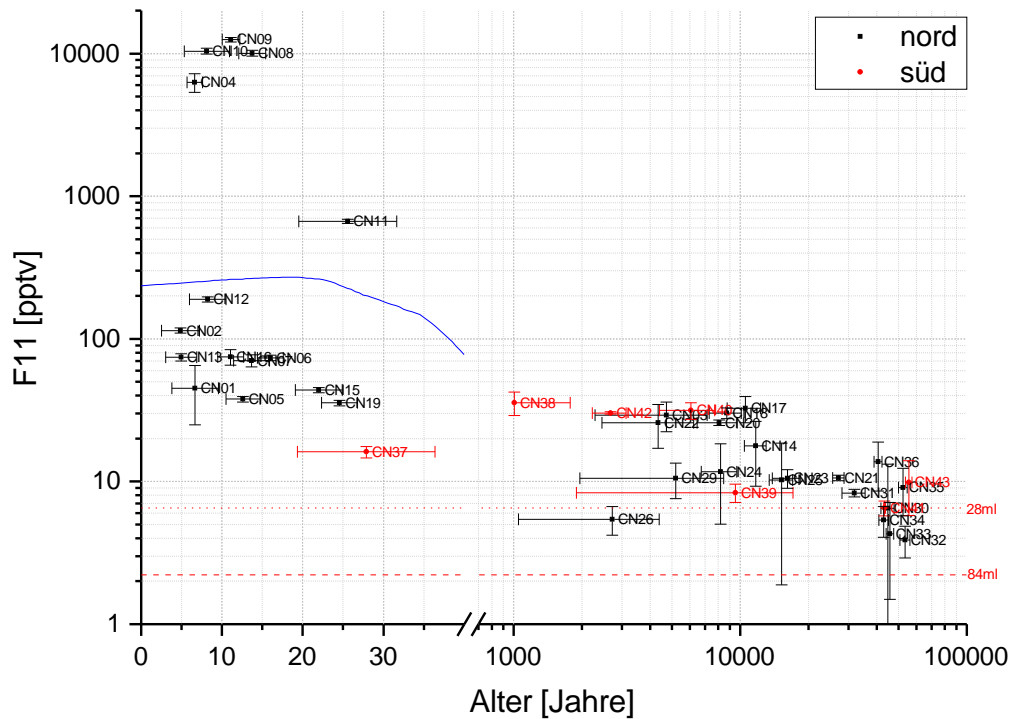


Abbildung A.24: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen F11-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt die Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

F11-Konzentration im Wasser gegen Alter

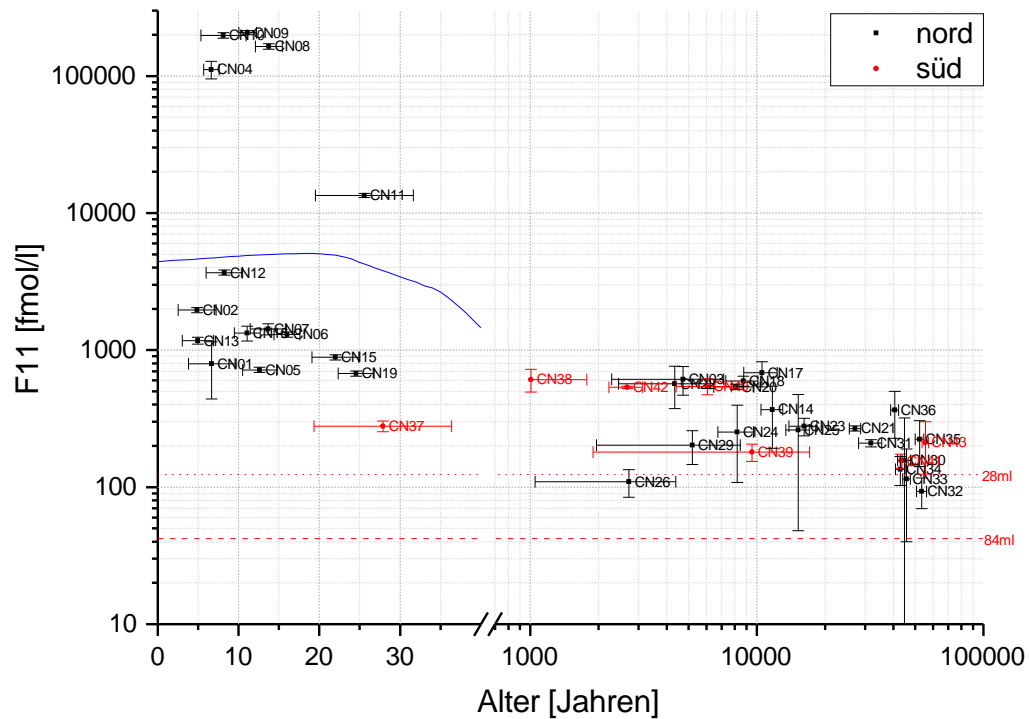


Abbildung A.25: Die F11-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt das resultierende Lösungsgleichgewicht aus der Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre bei 12°C an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

Atmosphärische F113-Mischungsverhältnisse gegen Alter

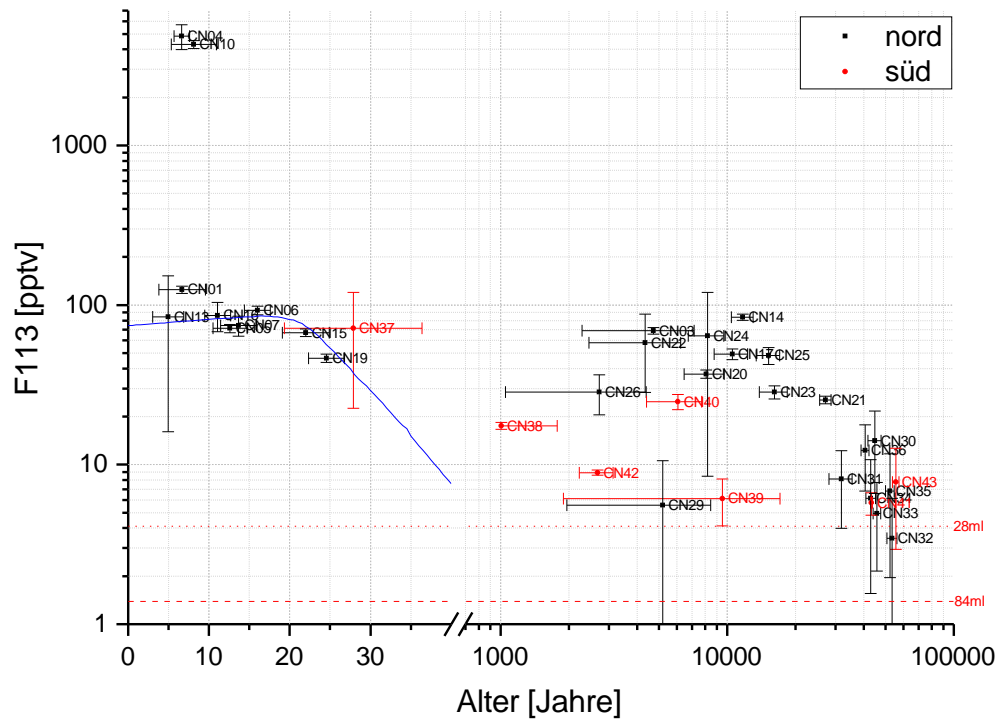


Abbildung A.26: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen F113-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt die Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

F113-Konzentration im Wasser gegen Alter

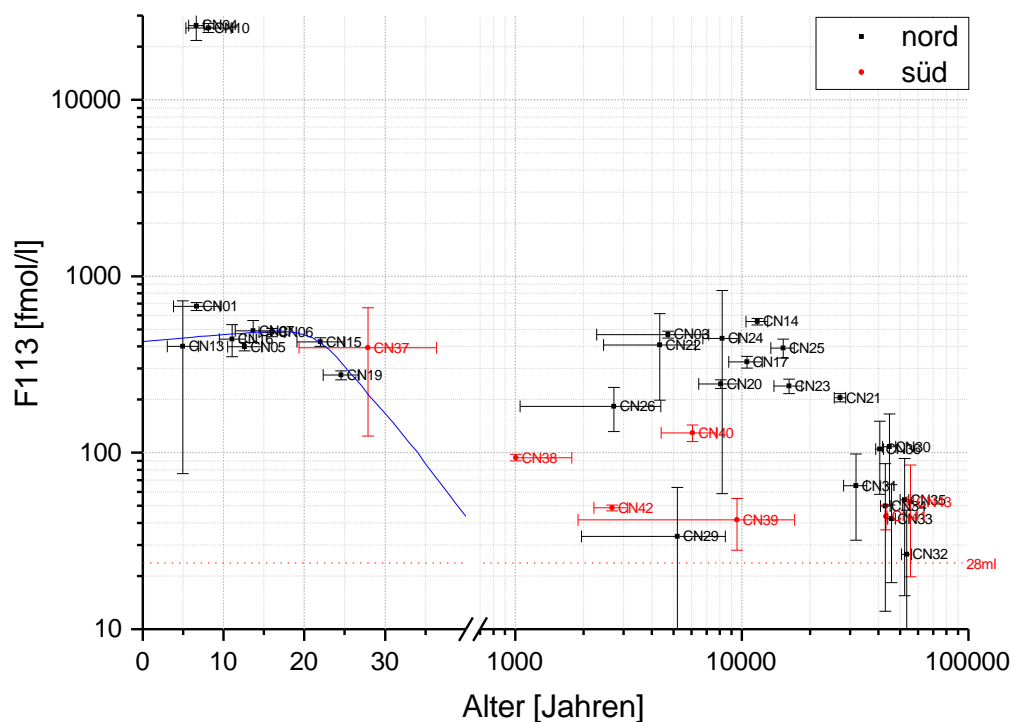


Abbildung A.27: Die F113-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probegas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt das resultierende Lösungsgleichgewicht aus der Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre bei 12°C an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

Atmosphärische F13-Mischungsverhältnisse gegen Alter

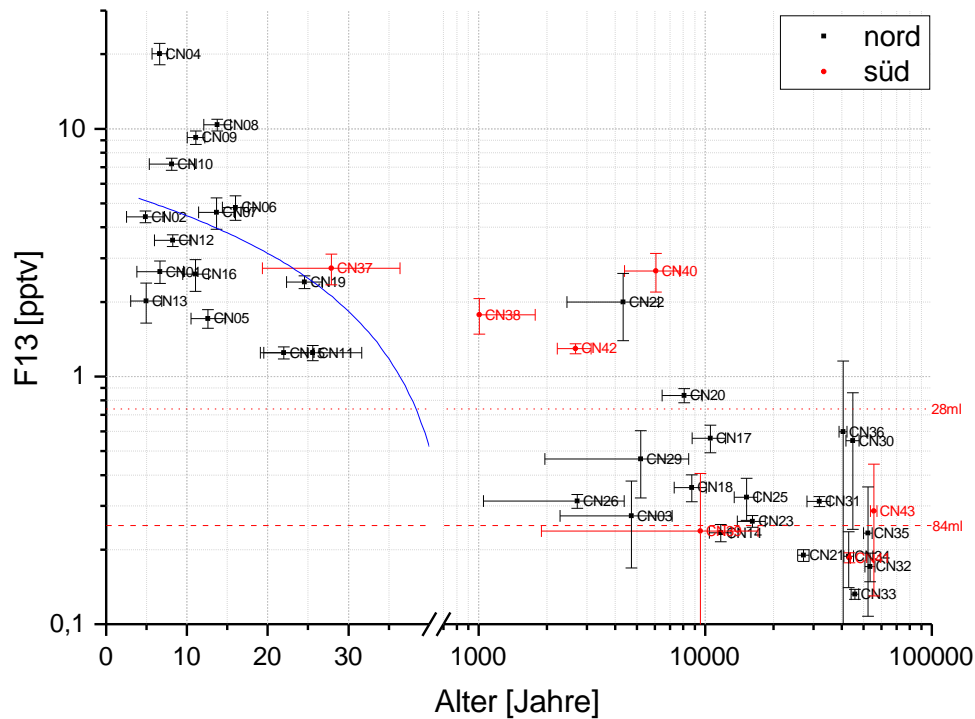


Abbildung A.28: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen F13-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt die Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

F13-Konzentration im Wasser gegen Alter

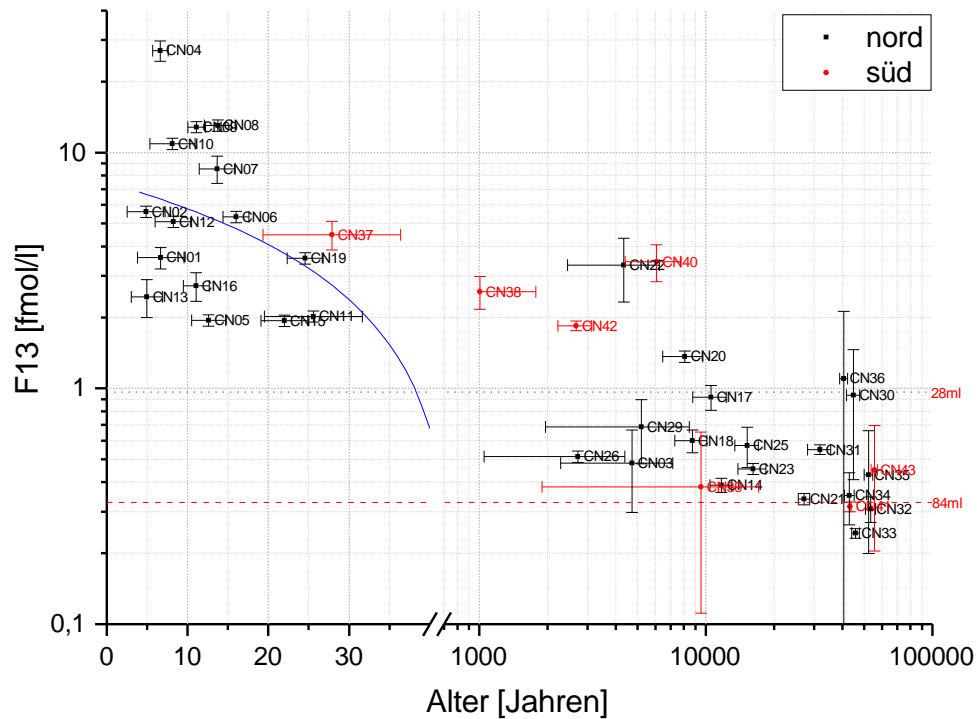


Abbildung A.29: Die F13-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Probenalter (^3H - ^3He für die junge und ^{14}C für die alte Gruppe). Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder, die blaue Linie gibt das resultierende Lösungsgleichgewicht aus der Eintragskurve für die nördliche Hemisphäre bei 12°C an. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

A.5.14 Tiefenplots anthropogene Spurengase

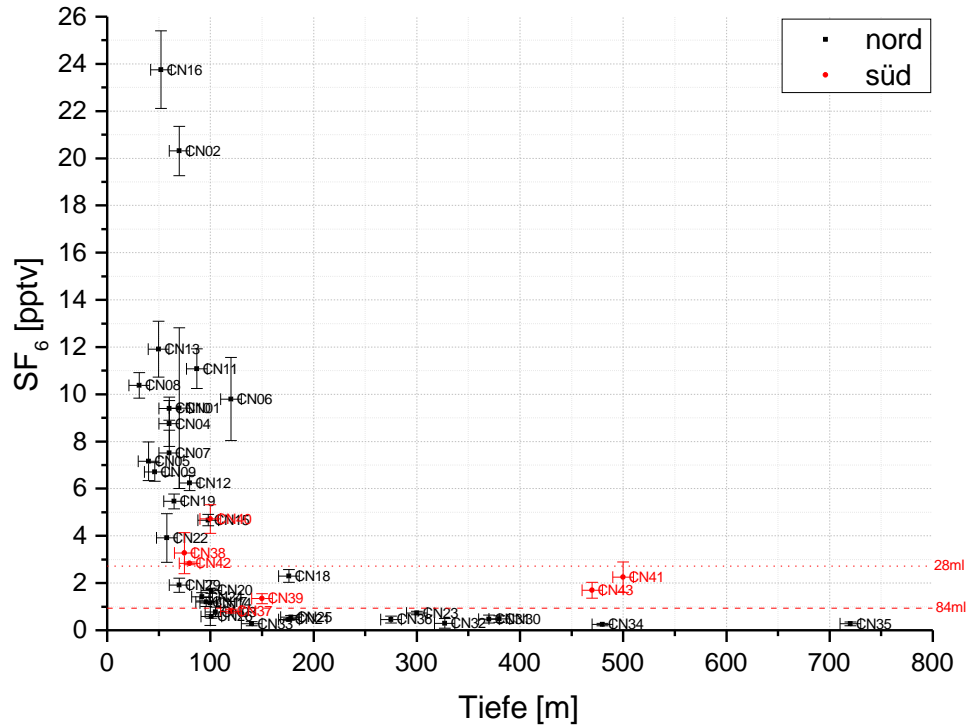
Atmosphärische SF₆-Mischungsverhältnisse gegen Tiefe

Abbildung A.30: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen SF₆-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe. Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder.

Atmosphärische F12-Mischungsverhältnisse gegen Tiefe

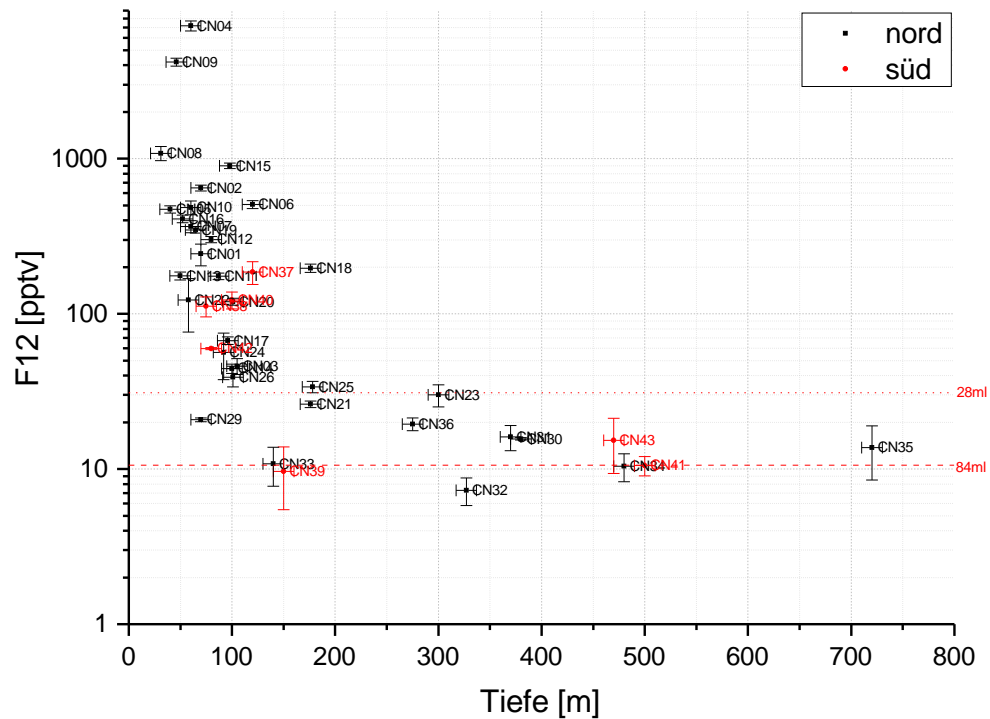


Abbildung A.31: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen F12-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunnentiefe. Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

Atmosphärische F11-Mischungsverhältnisse gegen Tiefe

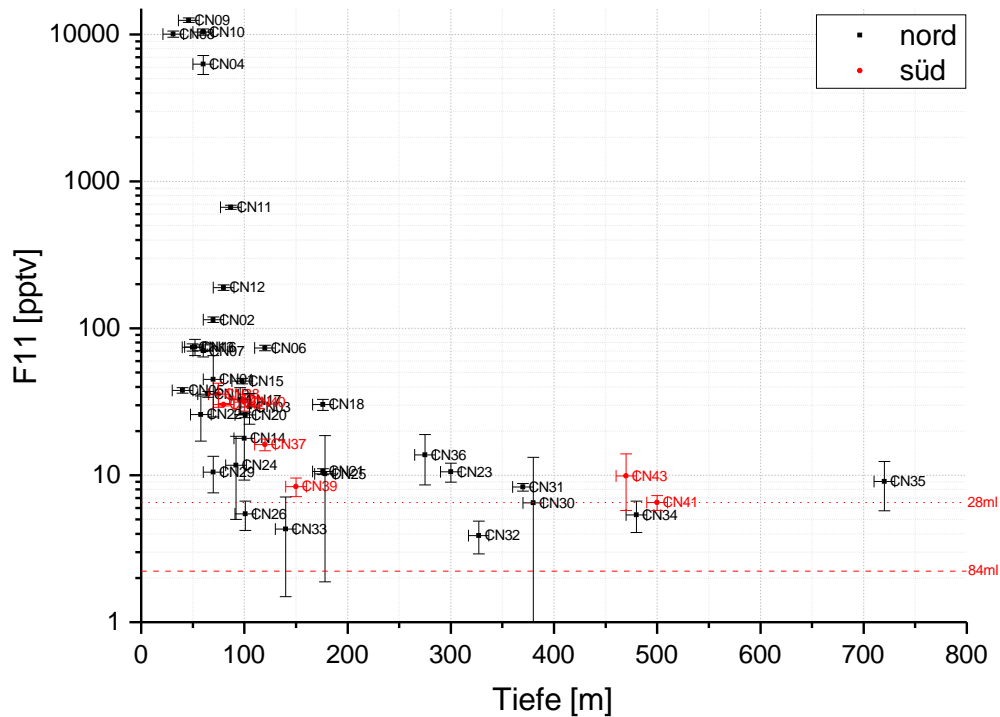


Abbildung A.32: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen F11-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe. Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84-ml- und 28-ml-Probenschleife wieder. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

Atmosphärische F113-Mischungsverhältnisse gegen Tiefe

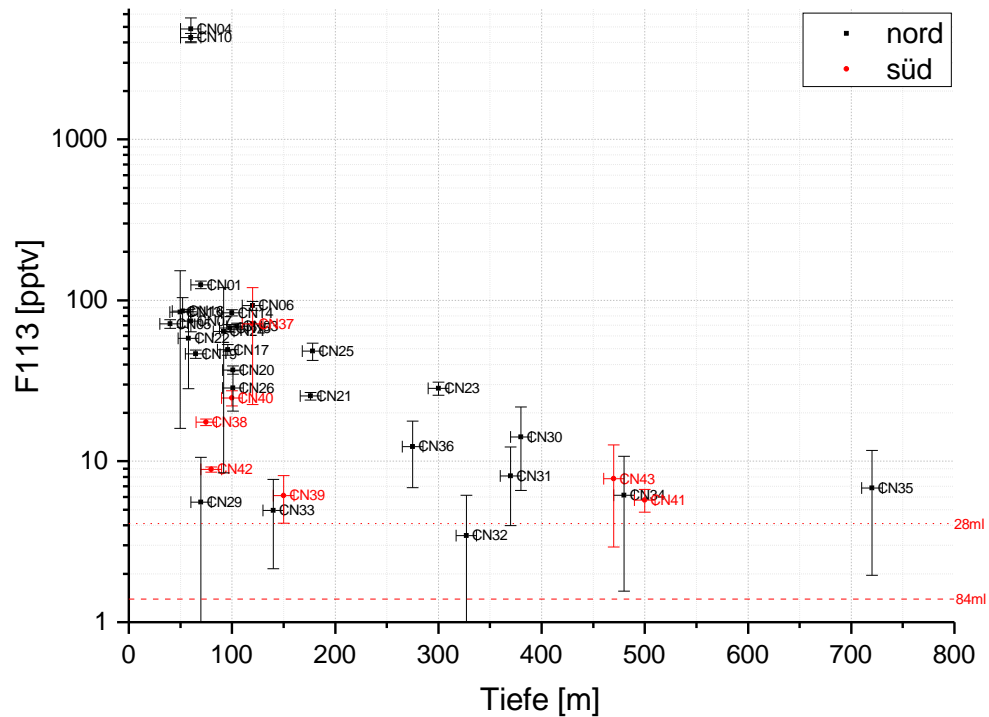


Abbildung A.33: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen F113-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunnetiefe. Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84 ml- und 28 ml-Probenschleife wieder. Man beachte, dass es sich um eine logarithmische Skala handelt.

Atmosphärische F13-Mischungsverhältnisse gegen Tiefe

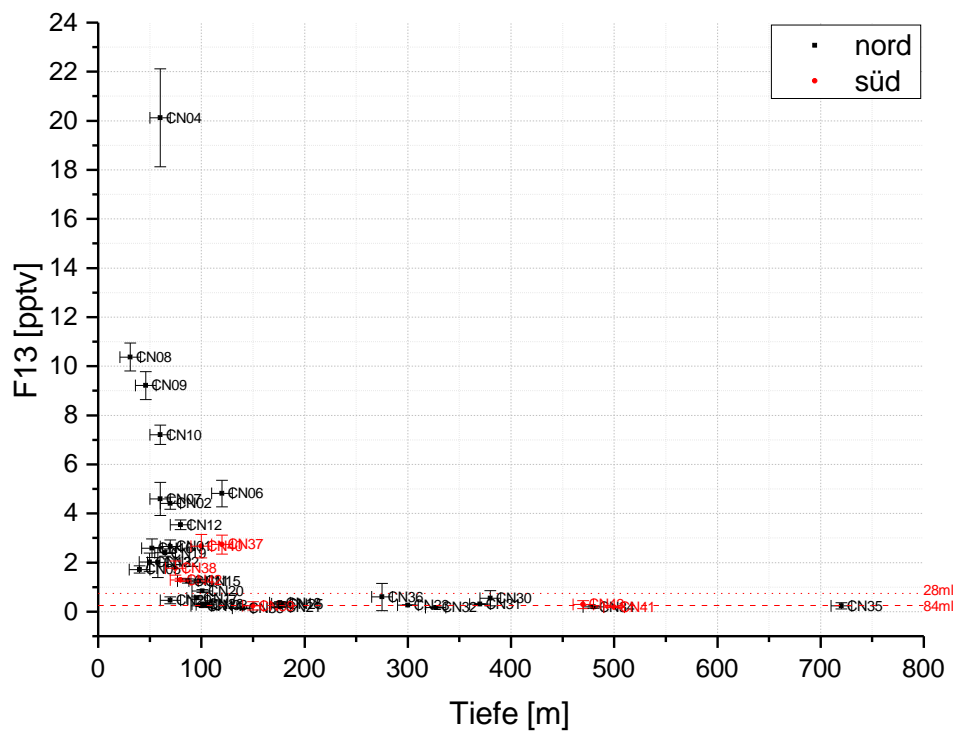


Abbildung A.34: Die Excess-Air-korrigierten, atmosphärischen F13-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe. Die gestrichelten und gepunkteten roten Linien geben die auf Wasserproben umgerechneten Nachweisgrenzen für Probengas im GC-System für die 84-ml- und 28-ml-Probenschleife wieder.

A.5.15 Edelgaskonzentrationen

Tabelle A.21: Edelgaskonzentrationen in $\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{g}}$

Probe	He		Ne		Ar		Kr		Xe	
	\pm		\pm		\pm		\pm		\pm	
CN_01.3	$5,941 \cdot 10^{-8}$	$5,30 \cdot 10^{-10}$	$2,210 \cdot 10^{-7}$	$8,41 \cdot 10^{-10}$	$3,735 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$8,412 \cdot 10^{-8}$	$1,09 \cdot 10^{-9}$	$1,168 \cdot 10^{-8}$	$4,95 \cdot 10^{-10}$
CN_01.2	$5,795 \cdot 10^{-8}$	$5,15 \cdot 10^{-10}$	$2,185 \cdot 10^{-7}$	$8,37 \cdot 10^{-10}$	$3,710 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$8,435 \cdot 10^{-8}$	$1,31 \cdot 10^{-9}$	$1,108 \cdot 10^{-8}$	$4,54 \cdot 10^{-10}$
CN_02.3	$4,338 \cdot 10^{-8}$	$3,93 \cdot 10^{-10}$	$1,795 \cdot 10^{-7}$	$7,07 \cdot 10^{-10}$	$3,727 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$9,130 \cdot 10^{-8}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$	$1,255 \cdot 10^{-8}$	$5,61 \cdot 10^{-10}$
CN_02.2	$4,319 \cdot 10^{-8}$	$3,84 \cdot 10^{-10}$	$1,782 \cdot 10^{-7}$	$6,72 \cdot 10^{-10}$	$3,746 \cdot 10^{-4}$	$2,41 \cdot 10^{-6}$	$9,047 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$1,185 \cdot 10^{-8}$	$5,11 \cdot 10^{-10}$
CN_03.3	$8,955 \cdot 10^{-8}$	$7,92 \cdot 10^{-10}$	$2,930 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$	$4,565 \cdot 10^{-4}$	$2,01 \cdot 10^{-6}$	$1,010 \cdot 10^{-7}$	$1,25 \cdot 10^{-9}$	$1,319 \cdot 10^{-8}$	$5,80 \cdot 10^{-10}$
CN_03.2	$9,217 \cdot 10^{-8}$	$8,16 \cdot 10^{-10}$	$2,992 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$4,613 \cdot 10^{-4}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$	$1,026 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-9}$	$1,273 \cdot 10^{-8}$	$5,47 \cdot 10^{-10}$
CN_04.3	$5,116 \cdot 10^{-8}$	$4,58 \cdot 10^{-10}$	$2,140 \cdot 10^{-7}$	$8,10 \cdot 10^{-10}$	$3,688 \cdot 10^{-4}$	$1,62 \cdot 10^{-6}$	$8,585 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$1,139 \cdot 10^{-8}$	$4,71 \cdot 10^{-10}$
CN_04.2	$5,113 \cdot 10^{-8}$	$4,57 \cdot 10^{-10}$	$2,143 \cdot 10^{-7}$	$7,96 \cdot 10^{-10}$	$3,724 \cdot 10^{-4}$	$2,39 \cdot 10^{-6}$	$8,628 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \cdot 10^{-9}$	$1,165 \cdot 10^{-8}$	$5,01 \cdot 10^{-10}$
CN_05.3	$3,302 \cdot 10^{-8}$	$2,98 \cdot 10^{-10}$	$1,459 \cdot 10^{-7}$	$5,61 \cdot 10^{-10}$	$3,240 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$8,097 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$1,117 \cdot 10^{-8}$	$4,68 \cdot 10^{-10}$
CN_05.2	$3,288 \cdot 10^{-8}$	$2,94 \cdot 10^{-10}$	$1,444 \cdot 10^{-7}$	$5,63 \cdot 10^{-10}$	$3,257 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-6}$	$8,331 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$1,096 \cdot 10^{-8}$	$4,61 \cdot 10^{-10}$
CN_06.3	$3,887 \cdot 10^{-8}$	$3,45 \cdot 10^{-10}$	$1,562 \cdot 10^{-7}$	$6,00 \cdot 10^{-10}$	$3,274 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-6}$	$7,882 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-9}$	$1,151 \cdot 10^{-8}$	$4,84 \cdot 10^{-10}$
CN_06.2	$3,634 \cdot 10^{-8}$	$3,26 \cdot 10^{-10}$	$1,474 \cdot 10^{-7}$	$5,72 \cdot 10^{-10}$	$3,218 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$8,075 \cdot 10^{-8}$	$1,13 \cdot 10^{-9}$	$1,066 \cdot 10^{-8}$	$4,31 \cdot 10^{-10}$
CN_07.3	$5,584 \cdot 10^{-8}$	$5,73 \cdot 10^{-9}$	$3,197 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-9}$	$4,683 \cdot 10^{-4}$	$2,08 \cdot 10^{-6}$	$1,013 \cdot 10^{-7}$	$1,41 \cdot 10^{-9}$	$1,318 \cdot 10^{-8}$	$5,76 \cdot 10^{-10}$
CN_07.2	$8,330 \cdot 10^{-8}$	$7,35 \cdot 10^{-10}$	$3,425 \cdot 10^{-7}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$	$4,868 \cdot 10^{-4}$	$3,15 \cdot 10^{-6}$	$1,033 \cdot 10^{-7}$	$1,39 \cdot 10^{-9}$	$1,380 \cdot 10^{-8}$	$6,03 \cdot 10^{-10}$
CN_08.3	$5,642 \cdot 10^{-8}$	$5,01 \cdot 10^{-10}$	$2,012 \cdot 10^{-7}$	$7,57 \cdot 10^{-10}$	$3,530 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	$8,156 \cdot 10^{-8}$	$1,15 \cdot 10^{-9}$	$1,095 \cdot 10^{-8}$	$4,58 \cdot 10^{-10}$
CN_08.2	$9,816 \cdot 10^{-8}$	$8,75 \cdot 10^{-10}$	$2,731 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-9}$	$3,792 \cdot 10^{-4}$	$1,68 \cdot 10^{-6}$	$8,207 \cdot 10^{-8}$	$1,05 \cdot 10^{-9}$	$1,139 \cdot 10^{-8}$	$4,81 \cdot 10^{-10}$
CN_09.3	$5,688 \cdot 10^{-8}$	$5,09 \cdot 10^{-10}$	$2,290 \cdot 10^{-7}$	$9,09 \cdot 10^{-10}$	$3,839 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$8,630 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-9}$	$1,135 \cdot 10^{-8}$	$4,82 \cdot 10^{-10}$
CN_09.2	$5,407 \cdot 10^{-8}$	$4,84 \cdot 10^{-10}$	$2,266 \cdot 10^{-7}$	$8,79 \cdot 10^{-10}$	$3,819 \cdot 10^{-4}$	$2,49 \cdot 10^{-6}$	$8,512 \cdot 10^{-8}$	$1,25 \cdot 10^{-9}$	$1,056 \cdot 10^{-8}$	$4,47 \cdot 10^{-10}$
CN_10.3	$8,558 \cdot 10^{-8}$	$7,56 \cdot 10^{-10}$	$3,203 \cdot 10^{-7}$	$1,20 \cdot 10^{-9}$	$4,327 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$9,505 \cdot 10^{-8}$	$1,28 \cdot 10^{-9}$	$1,308 \cdot 10^{-8}$	$5,74 \cdot 10^{-10}$
CN_10.2	$5,146 \cdot 10^{-8}$	$4,58 \cdot 10^{-10}$	$2,112 \cdot 10^{-7}$	$8,26 \cdot 10^{-10}$	$3,772 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$8,610 \cdot 10^{-8}$	$1,14 \cdot 10^{-9}$	$1,159 \cdot 10^{-8}$	$4,92 \cdot 10^{-10}$
CN_11.3	$7,024 \cdot 10^{-8}$	$6,23 \cdot 10^{-10}$	$2,599 \cdot 10^{-7}$	$9,84 \cdot 10^{-10}$	$4,287 \cdot 10^{-4}$	$1,91 \cdot 10^{-6}$	$9,593 \cdot 10^{-8}$	$1,43 \cdot 10^{-9}$	$1,273 \cdot 10^{-8}$	$5,56 \cdot 10^{-10}$
CN_11.2	$6,981 \cdot 10^{-8}$	$6,51 \cdot 10^{-10}$	$2,584 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$	$4,255 \cdot 10^{-4}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	$9,754 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$1,271 \cdot 10^{-8}$	$5,60 \cdot 10^{-10}$
CN_12.3	$6,067 \cdot 10^{-8}$	$5,41 \cdot 10^{-10}$	$2,265 \cdot 10^{-7}$	$8,28 \cdot 10^{-10}$	$3,881 \cdot 10^{-4}$	$1,71 \cdot 10^{-6}$	$9,038 \cdot 10^{-8}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$	$1,206 \cdot 10^{-8}$	$5,08 \cdot 10^{-10}$
CN_12.2	$6,137 \cdot 10^{-8}$	$5,45 \cdot 10^{-10}$	$2,276 \cdot 10^{-7}$	$8,78 \cdot 10^{-10}$	$3,889 \cdot 10^{-4}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$8,979 \cdot 10^{-8}$	$1,17 \cdot 10^{-9}$	$1,176 \cdot 10^{-8}$	$4,87 \cdot 10^{-10}$
CN_13.3	$4,493 \cdot 10^{-8}$	$4,05 \cdot 10^{-10}$	$1,913 \cdot 10^{-7}$	$7,70 \cdot 10^{-10}$	$3,379 \cdot 10^{-4}$	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$7,812 \cdot 10^{-8}$	$9,66 \cdot 10^{-10}$	$1,061 \cdot 10^{-8}$	$4,44 \cdot 10^{-10}$
CN_13.2	$4,438 \cdot 10^{-8}$	$3,96 \cdot 10^{-10}$	$1,899 \cdot 10^{-7}$	$7,38 \cdot 10^{-10}$	$3,397 \cdot 10^{-4}$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$7,837 \cdot 10^{-8}$	$1,11 \cdot 10^{-9}$	$1,043 \cdot 10^{-8}$	$4,32 \cdot 10^{-10}$
CN_14.3	$1,071 \cdot 10^{-7}$	$9,60 \cdot 10^{-10}$	$2,662 \cdot 10^{-7}$	$1,11 \cdot 10^{-9}$	$4,342 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$9,678 \cdot 10^{-8}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$1,327 \cdot 10^{-8}$	$5,94 \cdot 10^{-10}$
CN_14.2	$1,090 \cdot 10^{-7}$	$9,73 \cdot 10^{-10}$	$2,693 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-9}$	$4,396 \cdot 10^{-4}$	$2,86 \cdot 10^{-6}$	$9,921 \cdot 10^{-8}$	$1,38 \cdot 10^{-9}$	$1,303 \cdot 10^{-8}$	$5,54 \cdot 10^{-10}$
CN_15.3	$7,584 \cdot 10^{-8}$	$6,78 \cdot 10^{-10}$	$2,614 \cdot 10^{-7}$	$1,07 \cdot 10^{-9}$	$4,082 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$9,161 \cdot 10^{-8}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$	$1,181 \cdot 10^{-8}$	$4,89 \cdot 10^{-10}$
CN_15.2	$7,647 \cdot 10^{-8}$	$6,82 \cdot 10^{-10}$	$2,657 \cdot 10^{-7}$	$9,99 \cdot 10^{-10}$	$4,238 \cdot 10^{-4}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$	$9,505 \cdot 10^{-8}$	$1,37 \cdot 10^{-9}$	$1,237 \cdot 10^{-8}$	$5,16 \cdot 10^{-10}$
CN_16.3	$3,285 \cdot 10^{-8}$	$2,99 \cdot 10^{-10}$	$1,435 \cdot 10^{-7}$	$6,24 \cdot 10^{-10}$	$3,033 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-6}$	$7,706 \cdot 10^{-8}$	$1,20 \cdot 10^{-9}$	$1,047 \cdot 10^{-8}$	$4,33 \cdot 10^{-10}$
CN_16.2	$3,250 \cdot 10^{-8}$	$2,91 \cdot 10^{-10}$	$1,392 \cdot 10^{-7}$	$5,76 \cdot 10^{-10}$	$3,004 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$	$7,638 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$1,090 \cdot 10^{-8}$	$4,67 \cdot 10^{-10}$
CN_17.3	$9,973 \cdot 10^{-8}$	$8,85 \cdot 10^{-10}$	$2,562 \cdot 10^{-7}$	$9,63 \cdot 10^{-10}$	$4,283 \cdot 10^{-4}$	$1,93 \cdot 10^{-6}$	$9,787 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$1,276 \cdot 10^{-8}$	$5,59 \cdot 10^{-10}$
CN_17.2	$9,883 \cdot 10^{-8}$	$8,76 \cdot 10^{-10}$	$2,522 \cdot 10^{-7}$	$1,06 \cdot 10^{-9}$	$4,256 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$9,633 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$1,338 \cdot 10^{-8}$	$5,74 \cdot 10^{-10}$
CN_18.3	$1,212 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-9}$	$2,818 \cdot 10^{-7}$	$1,08 \cdot 10^{-9}$	$4,423 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-6}$	$9,814 \cdot 10^{-8}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$	$1,330 \cdot 10^{-8}$	$5,95 \cdot 10^{-10}$

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.21

Probe	He ±		Ne ±		Ar ±		Kr ±		Xe ±	
CN.18.2	1,161 · 10 ⁻⁷	1,04 · 10 ⁻⁹	2,664 · 10 ⁻⁷	1,04 · 10 ⁻⁹	4,331 · 10 ⁻⁴	2,82 · 10 ⁻⁶	9,514 · 10 ⁻⁸	1,15 · 10 ⁻⁹	1,286 · 10 ⁻⁸	5,50 · 10 ⁻¹⁰
CN.19.3	5,615 · 10 ⁻⁸	5,00 · 10 ⁻¹⁰	2,268 · 10 ⁻⁷	8,68 · 10 ⁻¹⁰	3,990 · 10 ⁻⁴	1,76 · 10 ⁻⁶	9,184 · 10 ⁻⁸	1,30 · 10 ⁻⁹	1,214 · 10 ⁻⁸	5,17 · 10 ⁻¹⁰
CN.19.2	5,495 · 10 ⁻⁸	4,89 · 10 ⁻¹⁰	2,296 · 10 ⁻⁷	9,38 · 10 ⁻¹⁰	3,970 · 10 ⁻⁴	2,55 · 10 ⁻⁶	9,025 · 10 ⁻⁸	1,14 · 10 ⁻⁹	1,227 · 10 ⁻⁸	5,34 · 10 ⁻¹⁰
CN.20.3	1,027 · 10 ⁻⁷	9,12 · 10 ⁻¹⁰	2,492 · 10 ⁻⁷	9,44 · 10 ⁻¹⁰	4,302 · 10 ⁻⁴	1,92 · 10 ⁻⁶	9,841 · 10 ⁻⁸	1,51 · 10 ⁻⁹	1,265 · 10 ⁻⁸	5,35 · 10 ⁻¹⁰
CN.20.2	1,020 · 10 ⁻⁷	9,07 · 10 ⁻¹⁰	2,490 · 10 ⁻⁷	9,35 · 10 ⁻¹⁰	4,257 · 10 ⁻⁴	1,89 · 10 ⁻⁶	9,808 · 10 ⁻⁸	1,40 · 10 ⁻⁹	1,310 · 10 ⁻⁸	5,67 · 10 ⁻¹⁰
CN.21.3	3,581 · 10 ⁻⁷	3,57 · 10 ⁻⁹	2,933 · 10 ⁻⁷	3,62 · 10 ⁻⁹	4,601 · 10 ⁻⁴	2,01 · 10 ⁻⁶	1,054 · 10 ⁻⁷	1,39 · 10 ⁻⁹	1,359 · 10 ⁻⁸	5,92 · 10 ⁻¹⁰
CN.21.2	3,589 · 10 ⁻⁷	3,57 · 10 ⁻⁹	2,796 · 10 ⁻⁷	1,10 · 10 ⁻⁹	4,519 · 10 ⁻⁴	1,99 · 10 ⁻⁶	1,063 · 10 ⁻⁷	1,32 · 10 ⁻⁹	1,449 · 10 ⁻⁸	6,41 · 10 ⁻¹⁰
CN.22.3	7,933 · 10 ⁻⁸	7,02 · 10 ⁻¹⁰	2,448 · 10 ⁻⁷	9,71 · 10 ⁻¹⁰	4,358 · 10 ⁻⁴	1,94 · 10 ⁻⁶	1,005 · 10 ⁻⁷	1,50 · 10 ⁻⁹	1,316 · 10 ⁻⁸	5,84 · 10 ⁻¹⁰
CN.22.2	7,921 · 10 ⁻⁸	7,01 · 10 ⁻¹⁰	2,438 · 10 ⁻⁷	9,03 · 10 ⁻¹⁰	4,361 · 10 ⁻⁴	2,80 · 10 ⁻⁶	9,992 · 10 ⁻⁸	1,26 · 10 ⁻⁹	1,344 · 10 ⁻⁸	5,91 · 10 ⁻¹⁰
CN.23.3	2,241 · 10 ⁻⁶	2,20 · 10 ⁻⁸	2,417 · 10 ⁻⁷	3,10 · 10 ⁻⁹	4,454 · 10 ⁻⁴	1,97 · 10 ⁻⁶	1,062 · 10 ⁻⁷	1,51 · 10 ⁻⁹	1,460 · 10 ⁻⁸	6,62 · 10 ⁻¹⁰
CN.23.2	2,226 · 10 ⁻⁶	2,19 · 10 ⁻⁸	2,551 · 10 ⁻⁷	9,35 · 10 ⁻¹⁰	4,496 · 10 ⁻⁴	2,92 · 10 ⁻⁶	1,048 · 10 ⁻⁷	1,42 · 10 ⁻⁹	1,429 · 10 ⁻⁸	6,34 · 10 ⁻¹⁰
CN.24.3	1,509 · 10 ⁻⁷	1,38 · 10 ⁻⁹	2,864 · 10 ⁻⁷	1,07 · 10 ⁻⁹	4,548 · 10 ⁻⁴	2,03 · 10 ⁻⁶	1,021 · 10 ⁻⁷	1,49 · 10 ⁻⁹	1,336 · 10 ⁻⁸	5,87 · 10 ⁻¹⁰
CN.25.3	1,244 · 10 ⁻⁶	1,13 · 10 ⁻⁸	2,605 · 10 ⁻⁷	1,02 · 10 ⁻⁹	4,385 · 10 ⁻⁴	1,92 · 10 ⁻⁶	1,013 · 10 ⁻⁷	1,27 · 10 ⁻⁹	1,415 · 10 ⁻⁸	6,23 · 10 ⁻¹⁰
CN.25.2	1,336 · 10 ⁻⁶	1,22 · 10 ⁻⁸	2,786 · 10 ⁻⁷	1,07 · 10 ⁻⁹	4,635 · 10 ⁻⁴	3,01 · 10 ⁻⁶	1,067 · 10 ⁻⁷	1,48 · 10 ⁻⁹	1,392 · 10 ⁻⁸	5,97 · 10 ⁻¹⁰
CN.26.3	2,845 · 10 ⁻⁷	2,80 · 10 ⁻⁹	2,532 · 10 ⁻⁷	9,95 · 10 ⁻¹⁰	4,345 · 10 ⁻⁴	2,08 · 10 ⁻⁶	9,680 · 10 ⁻⁸	1,39 · 10 ⁻⁹	1,318 · 10 ⁻⁸	5,73 · 10 ⁻¹⁰
CN.26.2	2,861 · 10 ⁻⁷	2,84 · 10 ⁻⁹	2,548 · 10 ⁻⁷	9,66 · 10 ⁻¹⁰	4,333 · 10 ⁻⁴	2,81 · 10 ⁻⁶	9,865 · 10 ⁻⁸	1,44 · 10 ⁻⁹	1,271 · 10 ⁻⁸	5,47 · 10 ⁻¹⁰
CN.27.1	6,071 · 10 ⁻⁸	4,74 · 10 ⁻¹⁰	2,417 · 10 ⁻⁷	1,31 · 10 ⁻⁹	3,858 · 10 ⁻⁴	1,72 · 10 ⁻⁶	8,660 · 10 ⁻⁸	1,48 · 10 ⁻⁹	1,174 · 10 ⁻⁸	5,93 · 10 ⁻¹⁰
CN.27.2	6,062 · 10 ⁻⁸	4,66 · 10 ⁻¹⁰	2,413 · 10 ⁻⁷	1,31 · 10 ⁻⁹	3,883 · 10 ⁻⁴	1,71 · 10 ⁻⁶	8,602 · 10 ⁻⁸	1,34 · 10 ⁻⁹	1,161 · 10 ⁻⁸	5,87 · 10 ⁻¹⁰
CN.28.2	6,151 · 10 ⁻⁸	4,73 · 10 ⁻¹⁰	2,459 · 10 ⁻⁷	1,35 · 10 ⁻⁹	3,933 · 10 ⁻⁴	1,74 · 10 ⁻⁶	8,833 · 10 ⁻⁸	1,36 · 10 ⁻⁹	1,203 · 10 ⁻⁸	6,15 · 10 ⁻¹⁰
CN.28.1	6,109 · 10 ⁻⁸	4,71 · 10 ⁻¹⁰	2,441 · 10 ⁻⁷	1,33 · 10 ⁻⁹	3,925 · 10 ⁻⁴	1,74 · 10 ⁻⁶	8,738 · 10 ⁻⁸	1,35 · 10 ⁻⁹	1,198 · 10 ⁻⁸	6,08 · 10 ⁻¹⁰
CN.29.2	2,676 · 10 ⁻⁷	2,73 · 10 ⁻⁹	2,245 · 10 ⁻⁷	1,23 · 10 ⁻⁹	3,999 · 10 ⁻⁴	1,76 · 10 ⁻⁶	9,124 · 10 ⁻⁸	1,42 · 10 ⁻⁹	1,250 · 10 ⁻⁸	6,27 · 10 ⁻¹⁰
CN.29.1	2,650 · 10 ⁻⁷	2,37 · 10 ⁻⁹	2,249 · 10 ⁻⁷	1,25 · 10 ⁻⁹	3,959 · 10 ⁻⁴	1,75 · 10 ⁻⁶	9,041 · 10 ⁻⁸	1,38 · 10 ⁻⁹	1,202 · 10 ⁻⁸	6,03 · 10 ⁻¹⁰
CN.30.2	7,619 · 10 ⁻⁶	6,07 · 10 ⁻⁸	2,655 · 10 ⁻⁷	1,45 · 10 ⁻⁹	4,407 · 10 ⁻⁴	1,96 · 10 ⁻⁶	9,975 · 10 ⁻⁸	1,59 · 10 ⁻⁹	1,416 · 10 ⁻⁸	7,18 · 10 ⁻¹⁰
CN.30.3	7,562 · 10 ⁻⁶	6,05 · 10 ⁻⁸	2,620 · 10 ⁻⁷	1,42 · 10 ⁻⁹	4,366 · 10 ⁻⁴	1,95 · 10 ⁻⁶	9,970 · 10 ⁻⁸	1,52 · 10 ⁻⁹	1,440 · 10 ⁻⁸	7,38 · 10 ⁻¹⁰
CN.31.2	8,483 · 10 ⁻⁶	6,90 · 10 ⁻⁸	2,731 · 10 ⁻⁷	1,49 · 10 ⁻⁹	4,518 · 10 ⁻⁴	2,00 · 10 ⁻⁶	1,023 · 10 ⁻⁷	1,55 · 10 ⁻⁹	1,418 · 10 ⁻⁸	7,19 · 10 ⁻¹⁰
CN.31.1	8,519 · 10 ⁻⁶	6,90 · 10 ⁻⁸	2,750 · 10 ⁻⁷	1,51 · 10 ⁻⁹	4,494 · 10 ⁻⁴	1,99 · 10 ⁻⁶	1,022 · 10 ⁻⁷	1,56 · 10 ⁻⁹	1,398 · 10 ⁻⁸	7,27 · 10 ⁻¹⁰
CN.32.2	1,295 · 10 ⁻⁶	1,08 · 10 ⁻⁸	2,827 · 10 ⁻⁷	1,55 · 10 ⁻⁹	4,579 · 10 ⁻⁴	2,03 · 10 ⁻⁶	1,039 · 10 ⁻⁷	1,59 · 10 ⁻⁹	1,417 · 10 ⁻⁸	7,17 · 10 ⁻¹⁰
CN.32.1	1,317 · 10 ⁻⁶	1,11 · 10 ⁻⁸	2,827 · 10 ⁻⁷	1,55 · 10 ⁻⁹	4,584 · 10 ⁻⁴	2,02 · 10 ⁻⁶	1,041 · 10 ⁻⁷	1,64 · 10 ⁻⁹	1,484 · 10 ⁻⁸	7,63 · 10 ⁻¹⁰
CN.33.3	9,608 · 10 ⁻⁷	7,72 · 10 ⁻⁹	2,854 · 10 ⁻⁷	1,55 · 10 ⁻⁹	4,654 · 10 ⁻⁴	2,06 · 10 ⁻⁶	1,048 · 10 ⁻⁷	1,58 · 10 ⁻⁹	1,473 · 10 ⁻⁸	7,53 · 10 ⁻¹⁰
CN.34.2	6,884 · 10 ⁻⁷	5,42 · 10 ⁻⁹	2,949 · 10 ⁻⁷	1,62 · 10 ⁻⁹	4,707 · 10 ⁻⁴	2,14 · 10 ⁻⁶	1,058 · 10 ⁻⁷	1,67 · 10 ⁻⁹	1,491 · 10 ⁻⁸	7,78 · 10 ⁻¹⁰
CN.34.1	6,394 · 10 ⁻⁷	6,59 · 10 ⁻⁹	2,953 · 10 ⁻⁷	1,62 · 10 ⁻⁹	4,706 · 10 ⁻⁴	2,09 · 10 ⁻⁶	1,081 · 10 ⁻⁷	1,63 · 10 ⁻⁹	1,507 · 10 ⁻⁸	7,67 · 10 ⁻¹⁰
CN.35.2	2,519 · 10 ⁻⁶	2,25 · 10 ⁻⁸	2,912 · 10 ⁻⁷	1,58 · 10 ⁻⁹	4,676 · 10 ⁻⁴	2,09 · 10 ⁻⁶	1,057 · 10 ⁻⁷	1,60 · 10 ⁻⁹	1,441 · 10 ⁻⁸	7,34 · 10 ⁻¹⁰
CN.35.1	2,475 · 10 ⁻⁶	2,22 · 10 ⁻⁸	2,950 · 10 ⁻⁷	1,62 · 10 ⁻⁹	4,661 · 10 ⁻⁴	2,06 · 10 ⁻⁶	1,066 · 10 ⁻⁷	1,66 · 10 ⁻⁹	1,478 · 10 ⁻⁸	7,59 · 10 ⁻¹⁰
CN.36.2	3,122 · 10 ⁻⁷	2,80 · 10 ⁻⁹	1,363 · 10 ⁻⁷	7,46 · 10 ⁻¹⁰	2,195 · 10 ⁻⁴	9,67 · 10 ⁻⁷	4,846 · 10 ⁻⁸	7,85 · 10 ⁻¹⁰	6,648 · 10 ⁻⁹	3,25 · 10 ⁻¹⁰
CN.36.1	6,340 · 10 ⁻⁷	6,37 · 10 ⁻⁹	2,874 · 10 ⁻⁷	1,81 · 10 ⁻⁹	4,650 · 10 ⁻⁴	2,05 · 10 ⁻⁶	1,058 · 10 ⁻⁷	1,66 · 10 ⁻⁹	1,450 · 10 ⁻⁸	7,38 · 10 ⁻¹⁰
CN.37.2	1,118 · 10 ⁻⁷	8,99 · 10 ⁻¹⁰	3,379 · 10 ⁻⁷	1,85 · 10 ⁻⁹	4,349 · 10 ⁻⁴	1,93 · 10 ⁻⁶	9,273 · 10 ⁻⁸	1,44 · 10 ⁻⁹	1,213 · 10 ⁻⁸	6,10 · 10 ⁻¹⁰
CN.37.1	1,317 · 10 ⁻⁷	1,08 · 10 ⁻⁹	3,457 · 10 ⁻⁷	2,11 · 10 ⁻⁹	4,375 · 10 ⁻⁴	1,94 · 10 ⁻⁶	9,304 · 10 ⁻⁸	1,49 · 10 ⁻⁹	1,309 · 10 ⁻⁸	6,71 · 10 ⁻¹⁰
CN.38.2	5,916 · 10 ⁻⁸	4,56 · 10 ⁻¹⁰	2,387 · 10 ⁻⁷	1,29 · 10 ⁻⁹	3,961 · 10 ⁻⁴	1,75 · 10 ⁻⁶	8,882 · 10 ⁻⁸	1,36 · 10 ⁻⁹	1,165 · 10 ⁻⁸	5,88 · 10 ⁻¹⁰
CN.38.1	5,861 · 10 ⁻⁸	4,92 · 10 ⁻¹⁰	2,395 · 10 ⁻⁷	1,33 · 10 ⁻⁹	3,950 · 10 ⁻⁴	1,78 · 10 ⁻⁶	8,779 · 10 ⁻⁸	1,40 · 10 ⁻⁹	1,138 · 10 ⁻⁸	5,76 · 10 ⁻¹⁰

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.21

Probe	He	±	Ne	±	Ar	±	Kr	±	Xe	±
CN_39.2	$2,105 \cdot 10^{-7}$	$1,82 \cdot 10^{-9}$	$2,637 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-9}$	$4,246 \cdot 10^{-4}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$9,602 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-9}$	$1,295 \cdot 10^{-8}$	$6,50 \cdot 10^{-10}$
CN_39.1	$2,124 \cdot 10^{-7}$	$1,84 \cdot 10^{-9}$	$2,667 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-9}$	$4,230 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$9,587 \cdot 10^{-8}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$1,287 \cdot 10^{-8}$	$6,55 \cdot 10^{-10}$
CN_40.2	$5,580 \cdot 10^{-8}$	$4,26 \cdot 10^{-10}$	$2,022 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-9}$	$3,611 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-6}$	$8,148 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-9}$	$1,090 \cdot 10^{-8}$	$5,45 \cdot 10^{-10}$
CN_40.1	$5,585 \cdot 10^{-8}$	$4,28 \cdot 10^{-10}$	$2,028 \cdot 10^{-7}$	$1,12 \cdot 10^{-9}$	$3,606 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$8,235 \cdot 10^{-8}$	$1,27 \cdot 10^{-9}$	$1,139 \cdot 10^{-8}$	$5,69 \cdot 10^{-10}$
CN_41.2	$4,256 \cdot 10^{-7}$	$3,87 \cdot 10^{-9}$	$2,690 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-9}$	$4,415 \cdot 10^{-4}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$	$1,031 \cdot 10^{-7}$	$1,66 \cdot 10^{-9}$	$1,400 \cdot 10^{-8}$	$7,20 \cdot 10^{-10}$
CN_41.1	$4,235 \cdot 10^{-7}$	$3,85 \cdot 10^{-9}$	$2,708 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-9}$	$4,374 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	$1,018 \cdot 10^{-7}$	$1,62 \cdot 10^{-9}$	$1,431 \cdot 10^{-8}$	$7,25 \cdot 10^{-10}$
CN_42.1	$7,967 \cdot 10^{-8}$	$6,24 \cdot 10^{-10}$	$2,478 \cdot 10^{-7}$	$1,35 \cdot 10^{-9}$	$3,869 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-6}$	$8,534 \cdot 10^{-8}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$	$1,151 \cdot 10^{-8}$	$5,75 \cdot 10^{-10}$
CN_42.2	$7,936 \cdot 10^{-8}$	$6,21 \cdot 10^{-10}$	$2,461 \cdot 10^{-7}$	$1,36 \cdot 10^{-9}$	$3,880 \cdot 10^{-4}$	$1,72 \cdot 10^{-6}$	$8,560 \cdot 10^{-8}$	$1,32 \cdot 10^{-9}$	$1,174 \cdot 10^{-8}$	$5,91 \cdot 10^{-10}$
CN_43.2	$4,605 \cdot 10^{-7}$	$4,18 \cdot 10^{-9}$	$2,564 \cdot 10^{-7}$	$1,42 \cdot 10^{-9}$	$4,183 \cdot 10^{-4}$	$1,87 \cdot 10^{-6}$	$9,475 \cdot 10^{-8}$	$1,50 \cdot 10^{-9}$	$1,380 \cdot 10^{-8}$	$6,99 \cdot 10^{-10}$
CN_43.1	$4,581 \cdot 10^{-7}$	$4,15 \cdot 10^{-9}$	$2,506 \cdot 10^{-7}$	$1,36 \cdot 10^{-9}$	$4,138 \cdot 10^{-4}$	$1,83 \cdot 10^{-6}$	$9,605 \cdot 10^{-8}$	$1,45 \cdot 10^{-9}$	$1,337 \cdot 10^{-8}$	$6,74 \cdot 10^{-10}$

A.5.16 Edelgastemperaturen und Excess-Air-Parameter

Tabelle A.22: Edelgastemperaturen T_{NG} und Excess-Air-Parameter A und F . Die Daten wurden mit dem CE-Modell gefittet.

Probe	$A \pm$ $\left[\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{g}}\right]$		$F \pm$		$T_{\text{NG}} \pm$ [°C]	
CN_01	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$3,90 \cdot 10^{-5}$	$6,92 \cdot 10^{-7}$	$5,70 \cdot 10^{-7}$	13,18	0,17
CN_02	$2,30 \cdot 10^{-10}$	$1,96 \cdot 10^{-10}$	$3,52 \cdot 10^{-1}$	$2,18 \cdot 10^{-2}$	13,72	1,79
CN_03	$2,08 \cdot 10^{-2}$	$4,32 \cdot 10^{-3}$	$5,02 \cdot 10^{-1}$	$3,30 \cdot 10^{-2}$	10,35	0,69
CN_04	$9,81 \cdot 10^{-4}$	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$	$1,58 \cdot 10^{-6}$	12,94	0,17
CN_05	$9,01 \cdot 10^{-3}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	1,90	$2,32 \cdot 10^{-1}$	11,42	0,61
CN_06	$6,32 \cdot 10^{-3}$	$3,43 \cdot 10^{-3}$	2,00	$4,68 \cdot 10^{-1}$	12,85	0,57
CN_07	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$6,09 \cdot 10^{-3}$	$4,03 \cdot 10^{-1}$	$4,68 \cdot 10^{-2}$	11,18	1,20
CN_08	$4,17 \cdot 10^{-4}$	$4,94 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$	14,49	0,22
CN_09	$2,94 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$7,83 \cdot 10^{-1}$	$2,33 \cdot 10^{-2}$	14,64	0,77
CN_10	$3,71 \cdot 10^{-3}$	$6,79 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	11,86	0,23
CN_11	$2,04 \cdot 10^{-2}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$	$6,32 \cdot 10^{-1}$	$4,24 \cdot 10^{-2}$	11,01	0,81
CN_12	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^{-5}$	$5,94 \cdot 10^{-7}$	$5,46 \cdot 10^{-7}$	11,38	0,15
CN_13	$9,69 \cdot 10^{-11}$	$8,18 \cdot 10^{-11}$	$6,11 \cdot 10^{-3}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$	15,28	0,14
CN_14	$1,94 \cdot 10^{-2}$	$6,05 \cdot 10^{-3}$	$5,93 \cdot 10^{-1}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$	10,55	0,73
CN_15	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-5}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$	10,78	0,18
CN_16	$2,17 \cdot 10^{-2}$	$6,93 \cdot 10^{-3}$	1,62	$5,99 \cdot 10^{-2}$	12,37	0,87
CN_17	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$6,72 \cdot 10^{-3}$	$6,47 \cdot 10^{-1}$	$4,68 \cdot 10^{-2}$	10,32	0,68
CN_18	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$9,82 \cdot 10^{-3}$	$5,83 \cdot 10^{-1}$	$3,92 \cdot 10^{-2}$	11,64	1,05
CN_19	$2,81 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$8,07 \cdot 10^{-1}$	$2,06 \cdot 10^{-2}$	12,05	0,59
CN_20	$2,60 \cdot 10^{-2}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$7,12 \cdot 10^{-1}$	$3,24 \cdot 10^{-2}$	10,33	0,80
CN_21	$4,31 \cdot 10^{-3}$	$1,62 \cdot 10^{-4}$	$2,72 \cdot 10^{-8}$	$2,62 \cdot 10^{-8}$	6,88	0,25
CN_22	$3,77 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$7,72 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$	9,44	0,74
CN_23	$2,44 \cdot 10^{-3}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-7}$	$5,50 \cdot 10^{-7}$	6,13	0,16
CN_24	$2,07 \cdot 10^{-2}$	$7,33 \cdot 10^{-3}$	$5,29 \cdot 10^{-1}$	$4,92 \cdot 10^{-2}$	9,91	1,04
CN_25	$3,36 \cdot 10^{-3}$	$6,96 \cdot 10^{-5}$	$7,23 \cdot 10^{-8}$	$7,41 \cdot 10^{-8}$	6,69	0,23
CN_26	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$7,20 \cdot 10^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	11,22	0,92
CN_27	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$5,76 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-7}$	12,69	0,17
CN_28	$2,61 \cdot 10^{-3}$	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-7}$	$2,49 \cdot 10^{-7}$	12,12	0,16
CN_29	$3,20 \cdot 10^{-2}$	$1,65 \cdot 10^{-2}$	$8,30 \cdot 10^{-1}$	$2,26 \cdot 10^{-2}$	11,83	0,66
CN_30	$3,15 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-7}$	$2,61 \cdot 10^{-7}$	7,64	0,15
CN_31	$3,65 \cdot 10^{-3}$	$6,66 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-7}$	$2,42 \cdot 10^{-7}$	6,94	0,15

Fortsetzung auf der nächsten Seite...

... Fortsetzung Tabelle A.22

Probe	A	\pm	F	\pm	T_{NG}	\pm
	$\left[\frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{g}} \right]$				[°C]	
CN_32	$1,26 \cdot 10^{-2}$	$4,07 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-1}$	$8,50 \cdot 10^{-2}$	7,96	0,64
CN_33	$4,16 \cdot 10^{-3}$	$9,78 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-8}$	$4,41 \cdot 10^{-8}$	6,02	0,22
CN_34	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-1}$	$7,95 \cdot 10^{-2}$	7,10	0,55
CN_35	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$	$7,88 \cdot 10^{-2}$	7,47	0,56
CN_36	$4,28 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$4,22 \cdot 10^{-8}$	$5,72 \cdot 10^{-8}$	6,11	0,22
CN_37	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$5,38 \cdot 10^{-2}$	13,61	0,48
CN_38	$2,93 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$7,32 \cdot 10^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-2}$	14,12	0,91
CN_39	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$6,43 \cdot 10^{-5}$	$2,27 \cdot 10^{-7}$	$2,48 \cdot 10^{-7}$	9,46	0,16
CN_40	$4,10 \cdot 10^{-4}$	$4,99 \cdot 10^{-5}$	$1,34 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-5}$	13,57	0,16
CN_41	$3,49 \cdot 10^{-3}$	$6,73 \cdot 10^{-5}$	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-7}$	7,75	0,16
CN_42	$2,81 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-5}$	$2,26 \cdot 10^{-7}$	$2,38 \cdot 10^{-7}$	13,06	0,17
CN_43	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-7}$	$4,61 \cdot 10^{-7}$	9,58	0,16

A.5.17 Plots Edelgastemperatur

Plot Neonüberschuss gegen Distanz

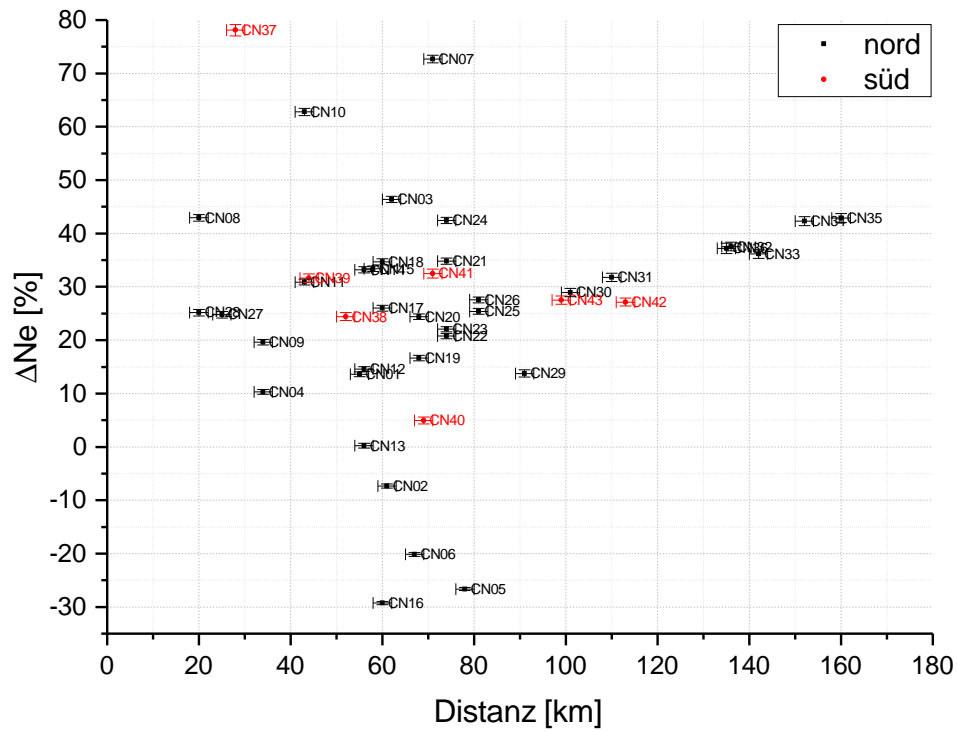


Abbildung A.35: Der Neonüberschuss aufgetragen gegen die Distanz der Brunnen von den Bergen.

Plot Edelgastemperatur gegen Brunntiefe

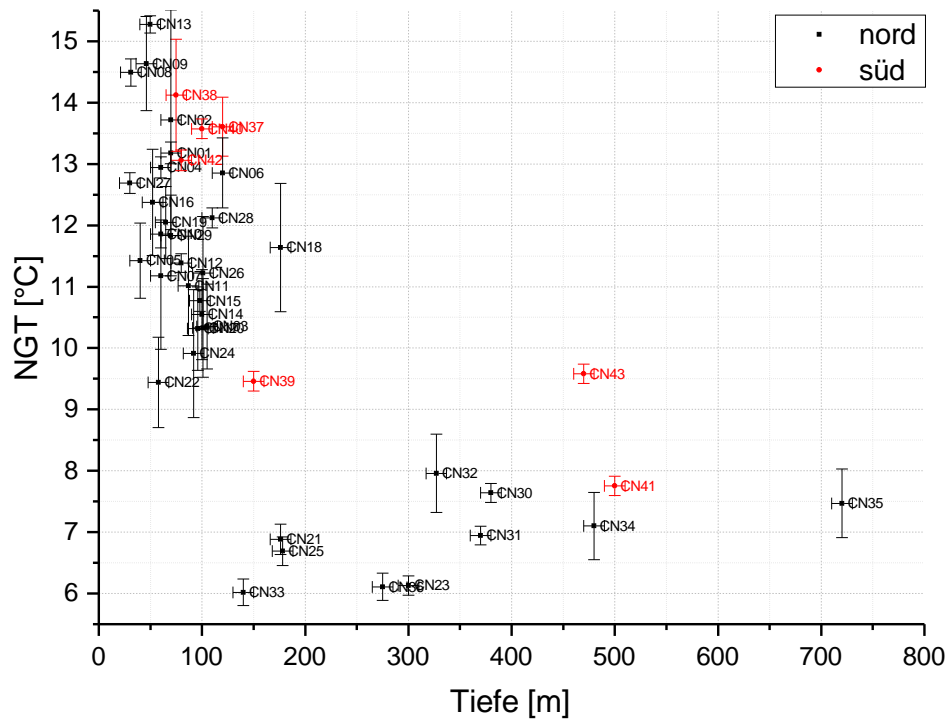


Abbildung A.36: Die Edelgastemperaturen aufgetragen gegen die Brunntiefe.

Plot Edelgastemperatur gegen Distanz

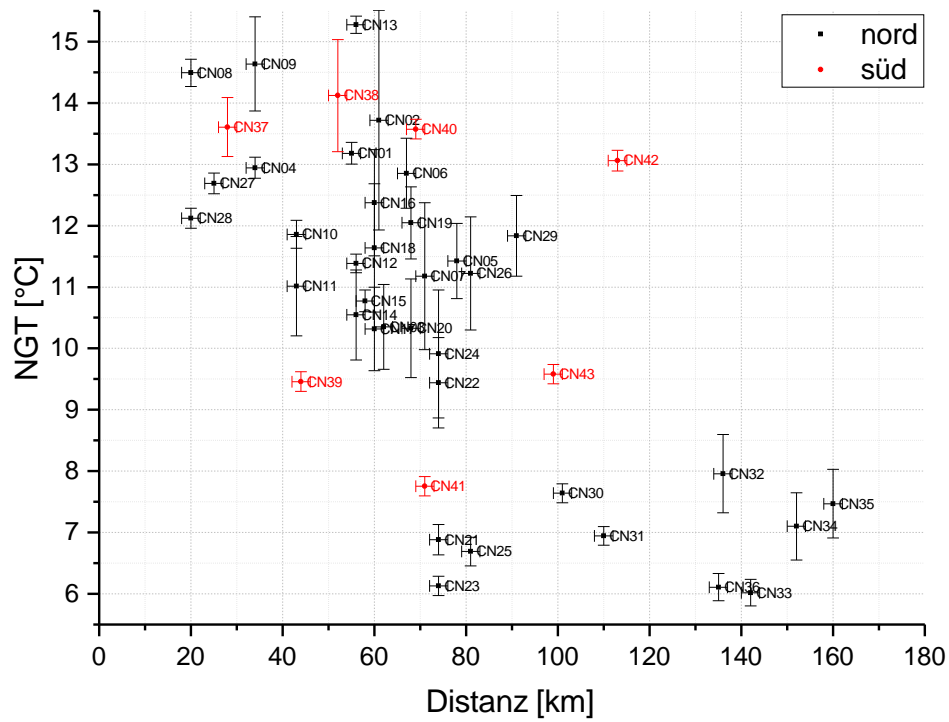


Abbildung A.37: Die Edelgastemperaturen aufgetragen gegen die Distanz der Brunnen von den Bergen.

A.6 Kapitel 6

A.6.1 Vergleich der Tracer zur Datierung junger Wässer

SF₆ gegen ³H

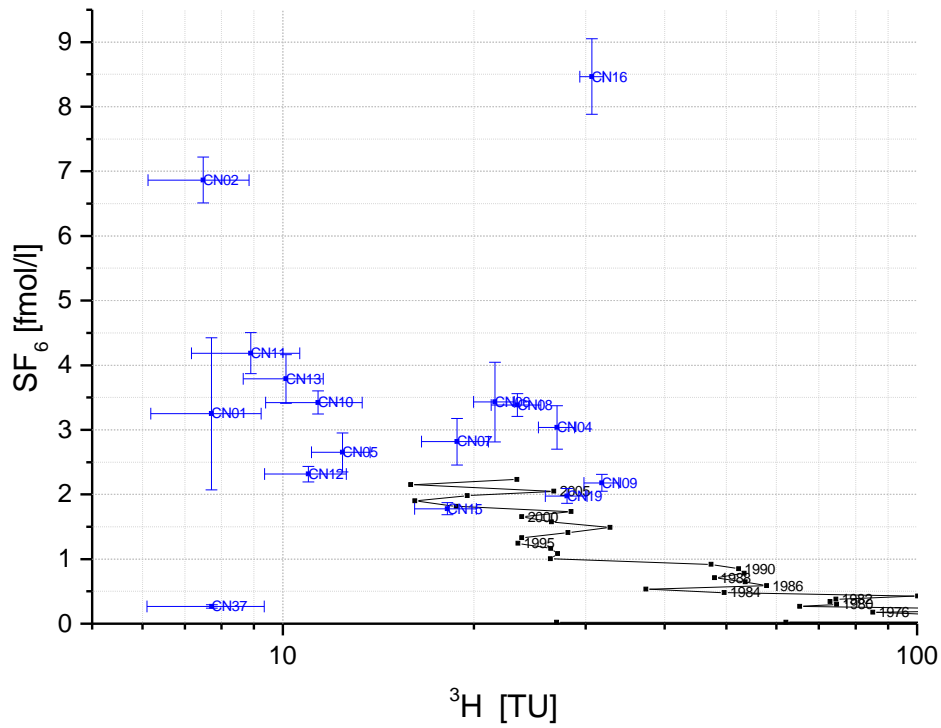


Abbildung A.38: Vergleich des initialen ³H-Anteils und der SF₆-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

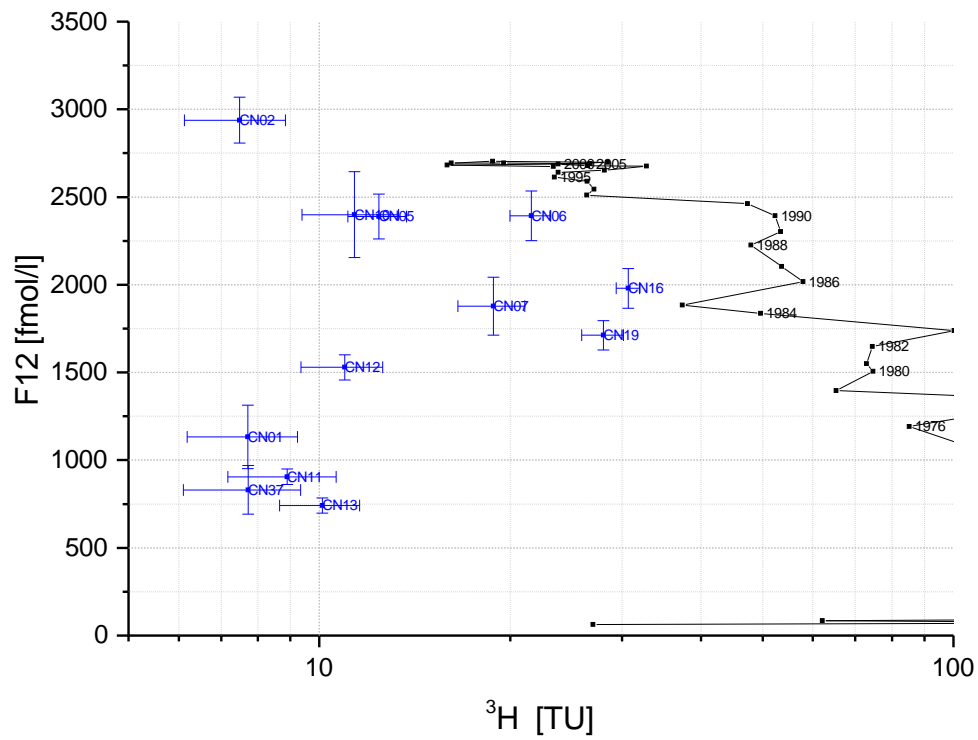
F12 gegen ^3H 

Abbildung A.39: Vergleich des initialen ^3H -Anteils und der F12-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F11 gegen ^3H

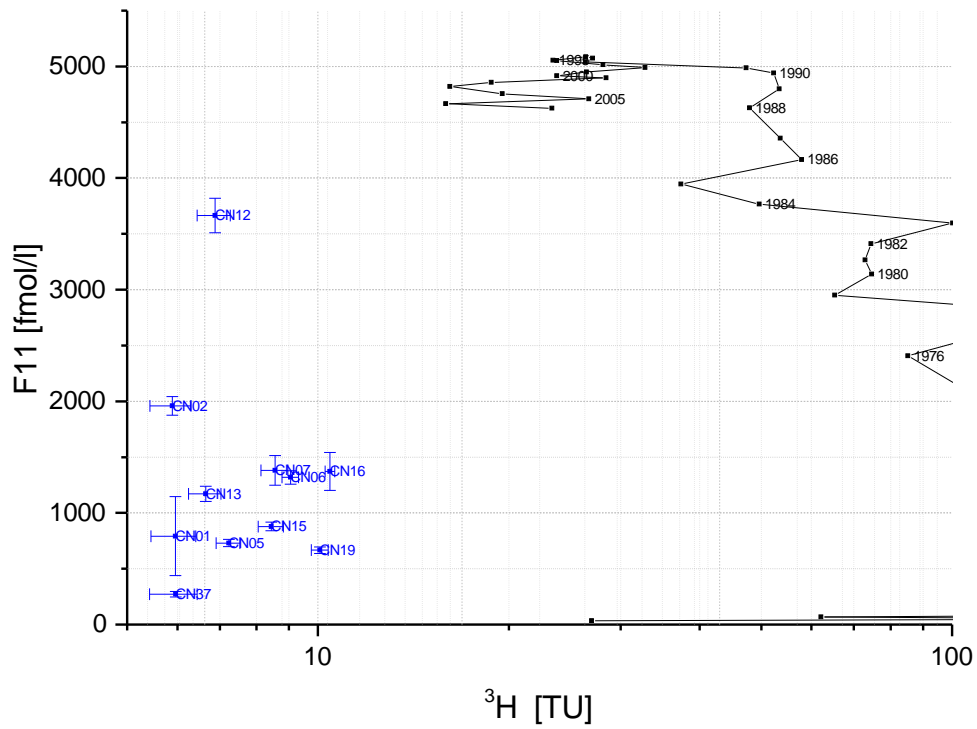


Abbildung A.40: Vergleich des initialen ^3H -Anteils und der F11-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F113 gegen ^3H

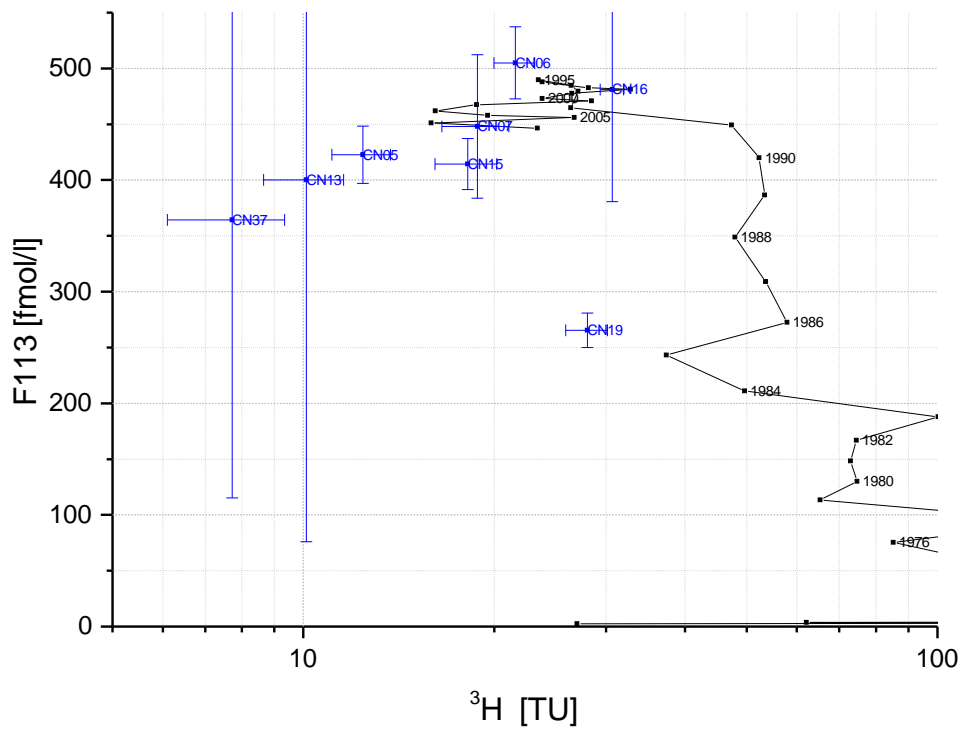


Abbildung A.41: Vergleich des initialen ^3H -Anteils und der F113-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F13 gegen ^3H

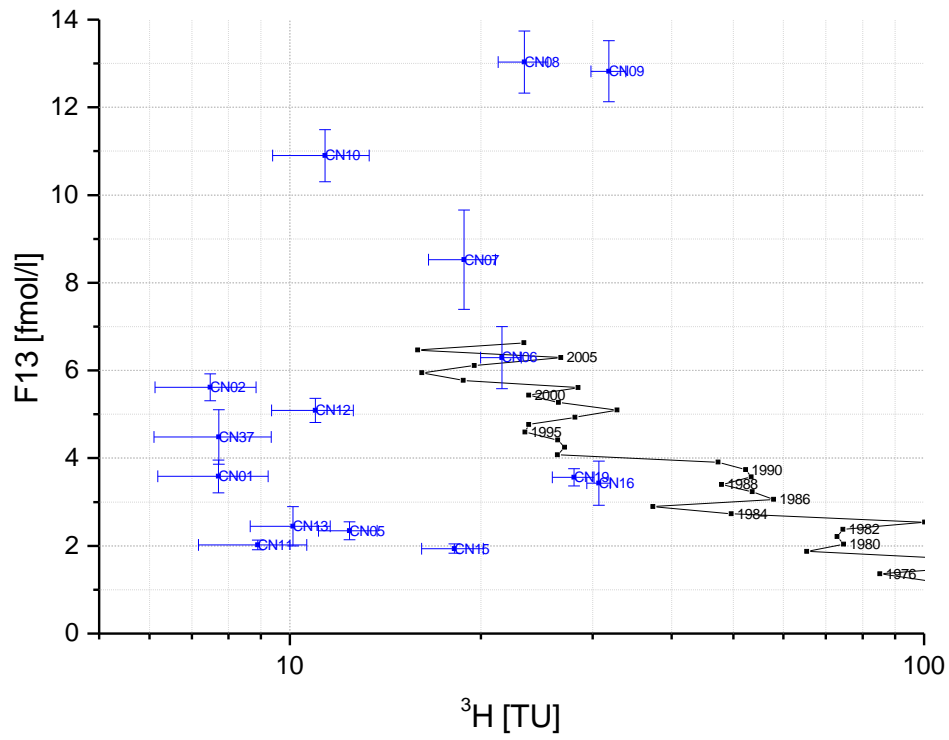


Abbildung A.42: Vergleich des initialen ^3H -Anteils und der F13-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

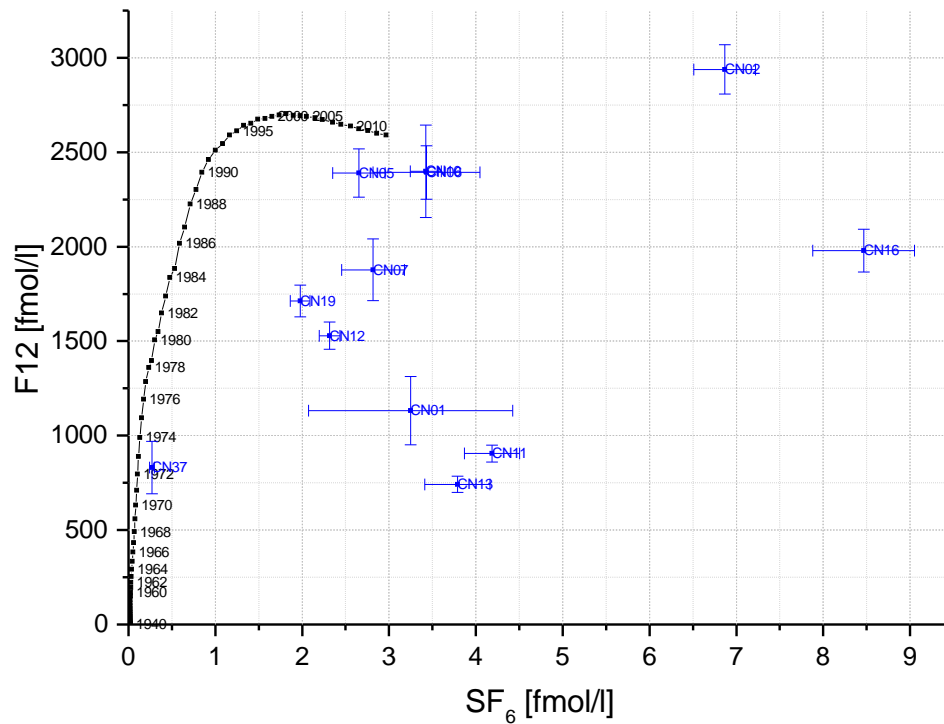
F12 gegen SF₆

Abbildung A.43: Vergleich der SF₆- und F12-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

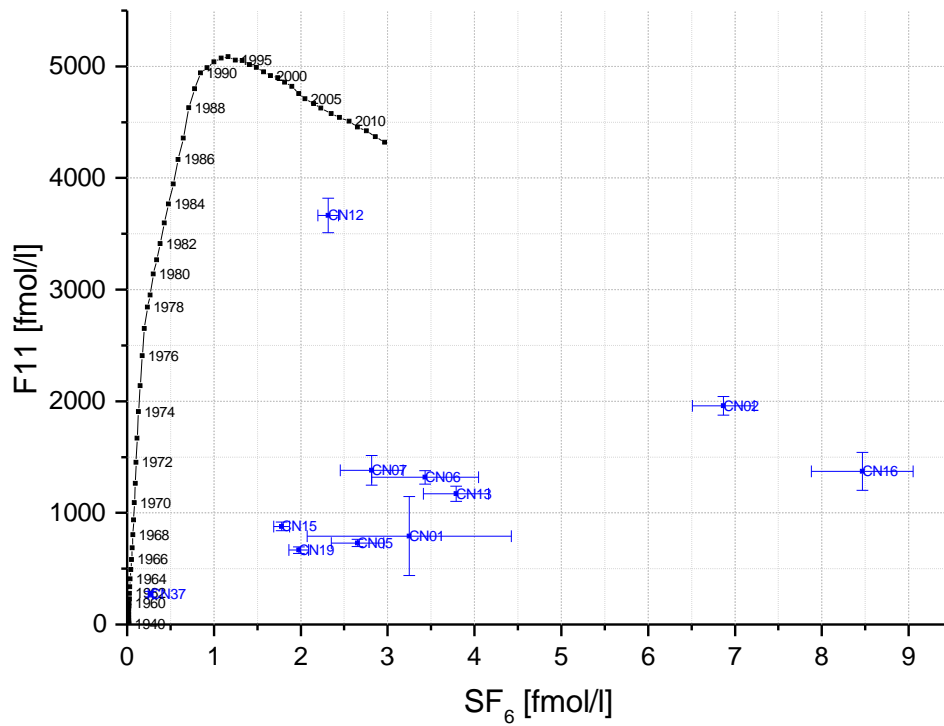
F11 gegen SF₆

Abbildung A.44: Vergleich der SF₆- und F11-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

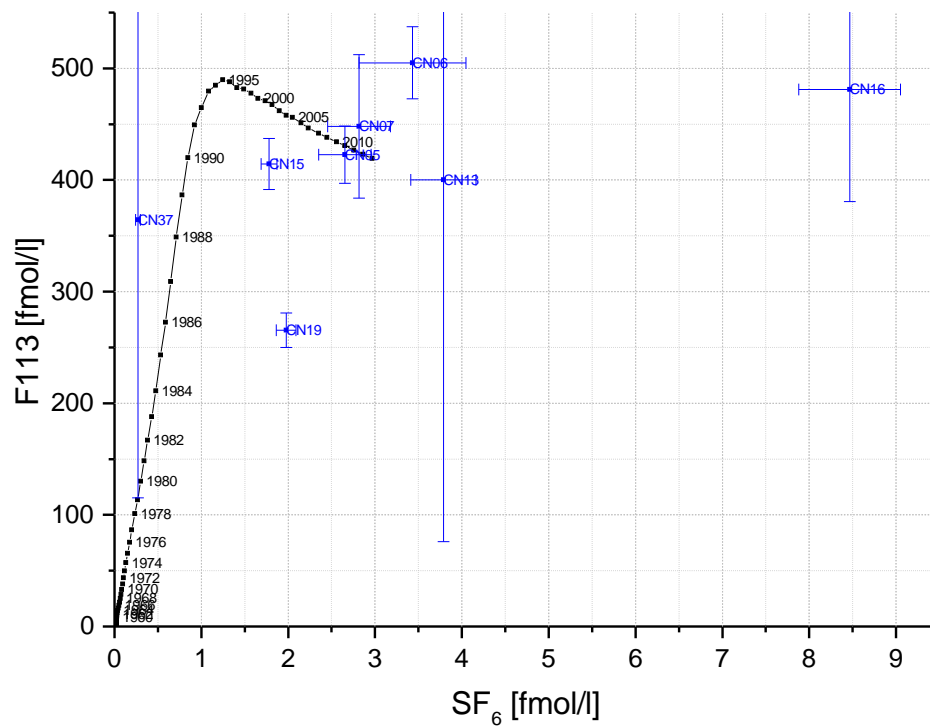
F113 gegen SF₆

Abbildung A.45: Vergleich der SF₆- und F113-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

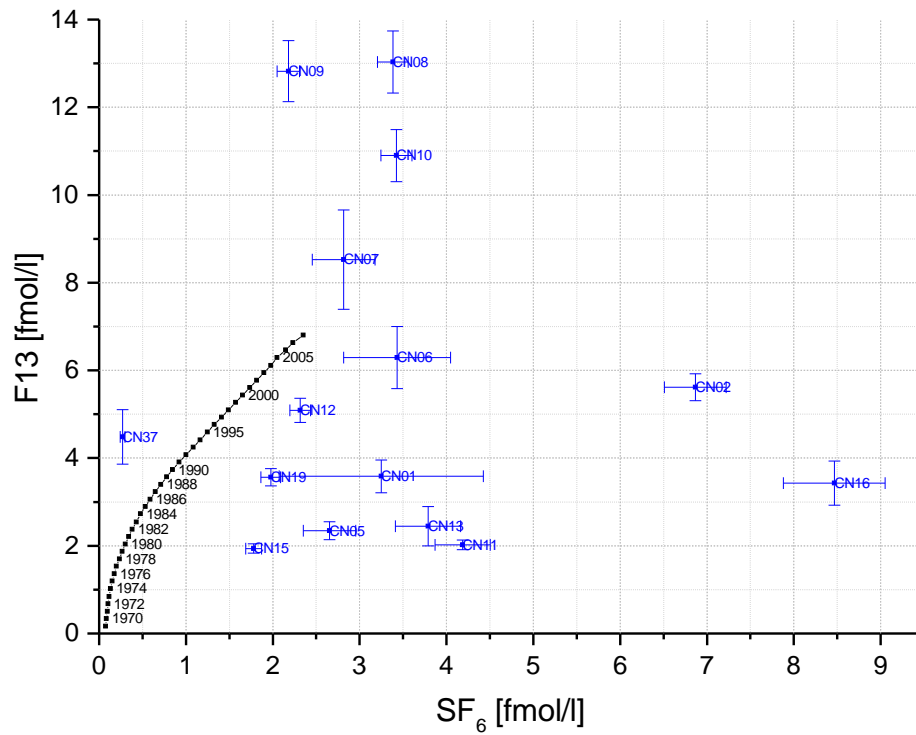
F13 gegen SF₆

Abbildung A.46: Vergleich der SF₆- und F13-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F11 gegen F12

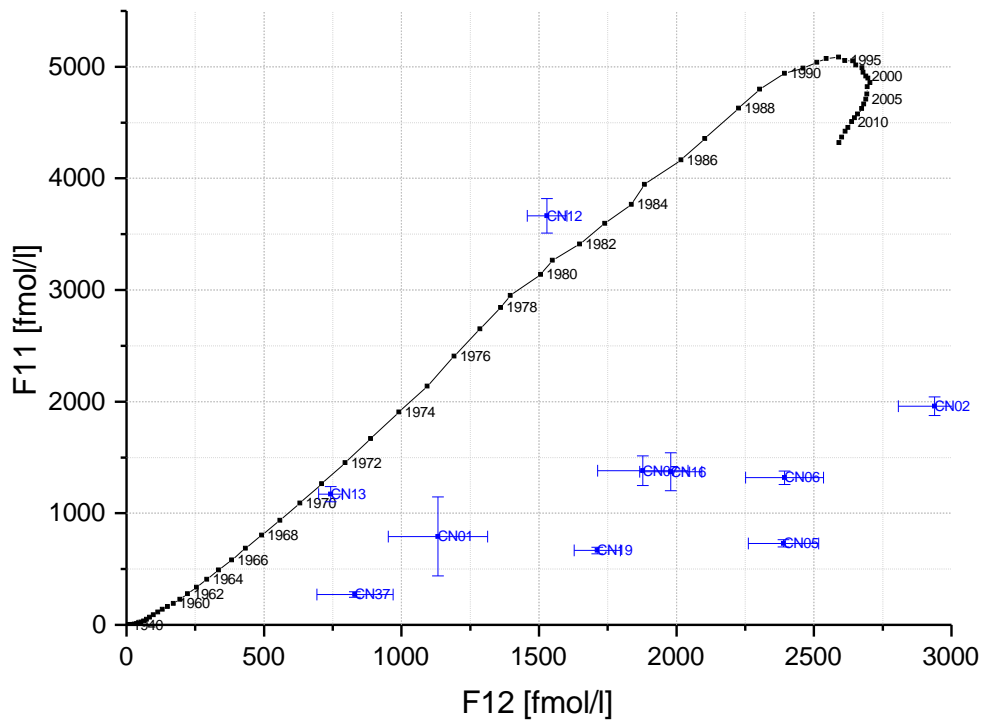


Abbildung A.47: Vergleich der F12- und F11-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F113 gegen F12

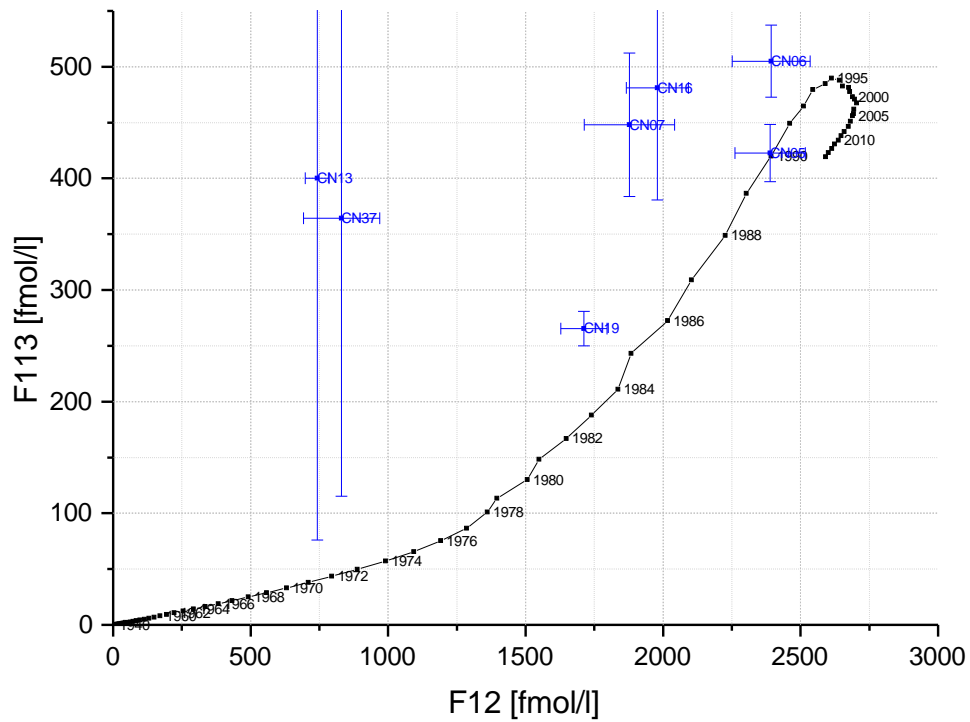


Abbildung A.48: Vergleich der F12- und F113-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F13 gegen F12

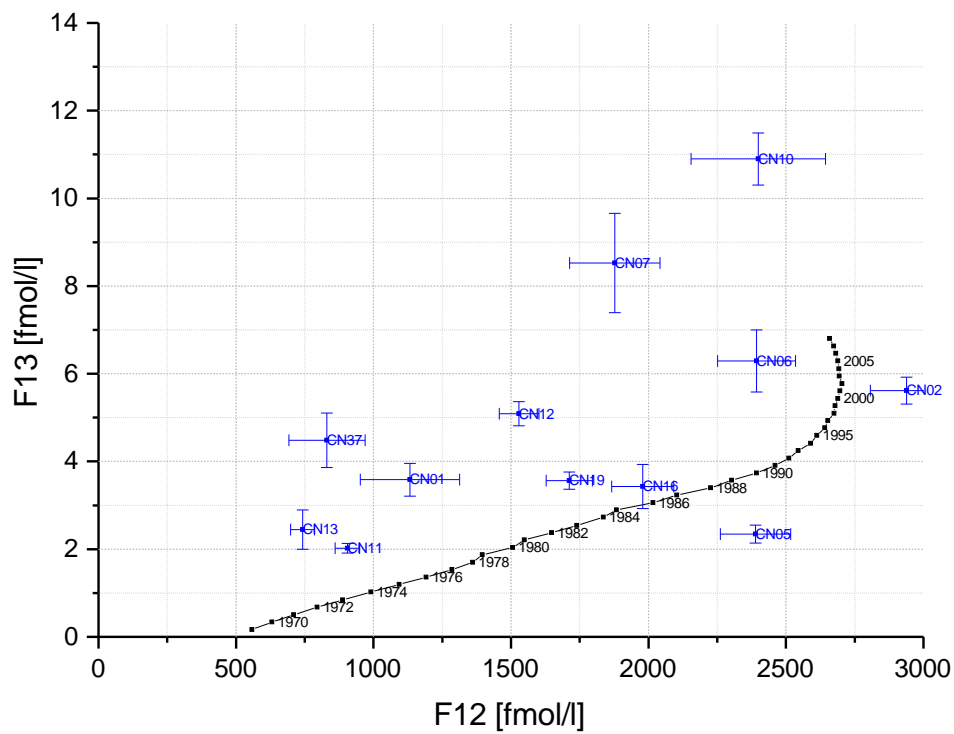


Abbildung A.49: Vergleich der F12- und F13-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F113 gegen F11

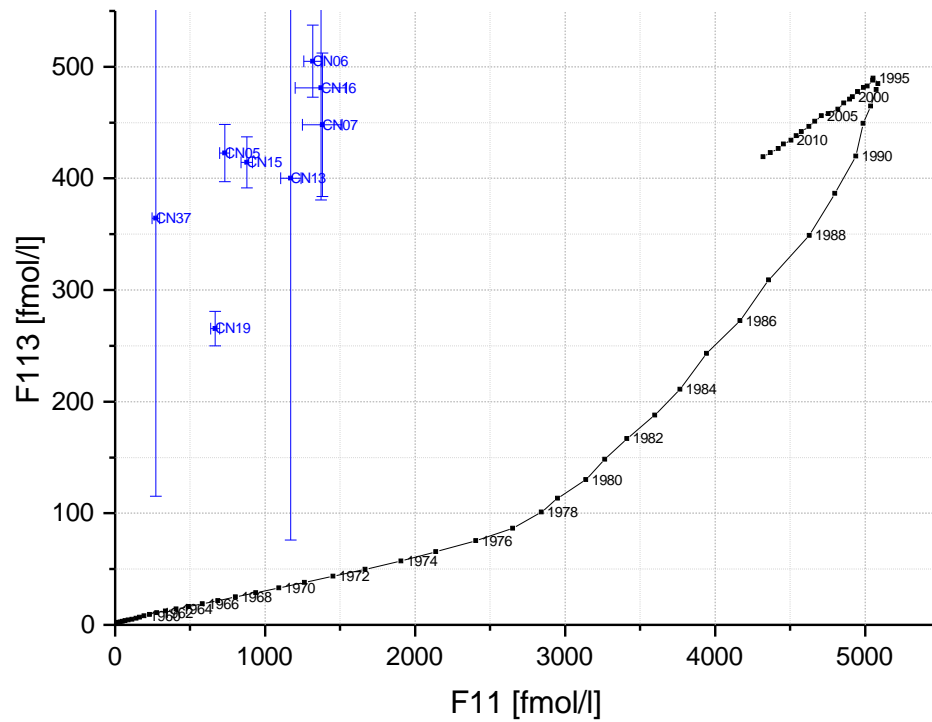


Abbildung A.50: Vergleich der F11- und F113-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F13 gegen F11

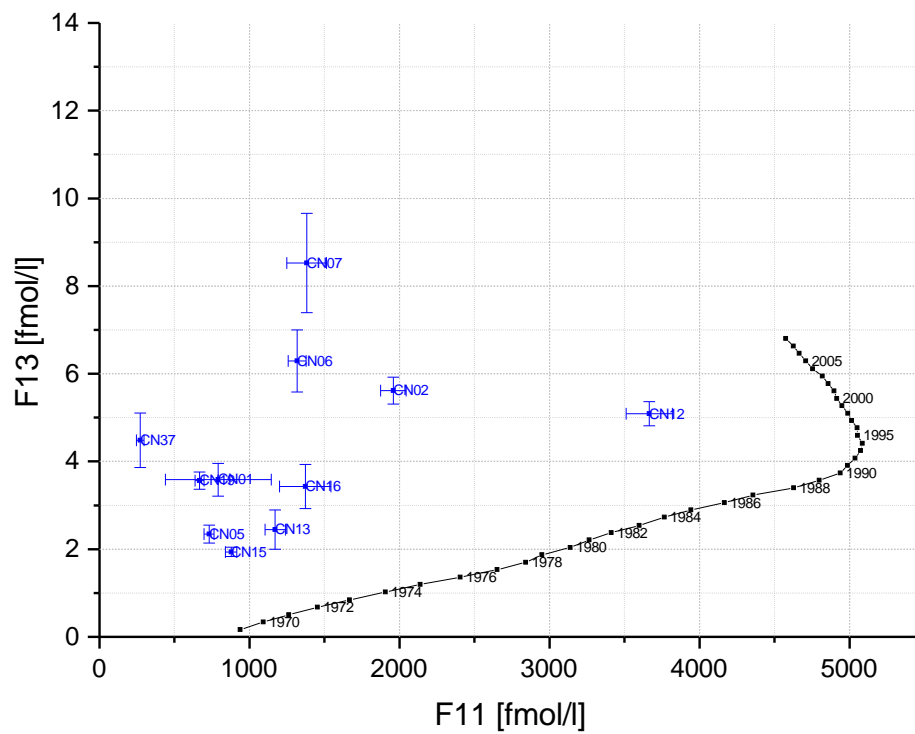


Abbildung A.51: Vergleich der F11- und F13-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

F13 gegen F113

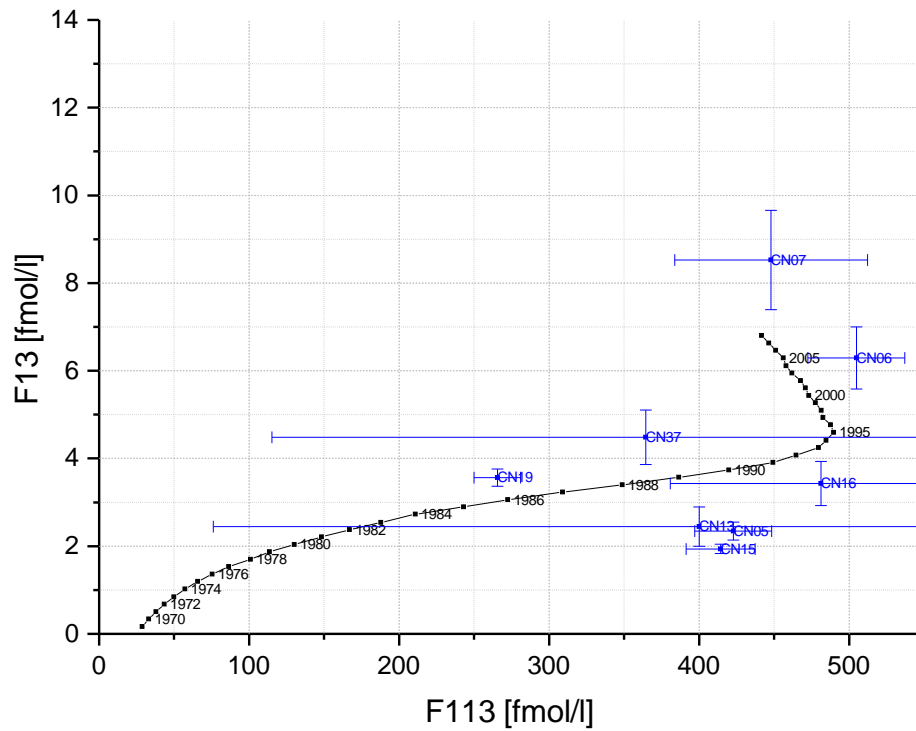


Abbildung A.52: Vergleich der F113- und F13-Gleichgewichtskonzentrationen der Proben mit der Eintragskurve.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Transekte des Vorgängerprojektes	12
2.1	Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der Edelgase	18
2.2	Schematische Darstellung des UA-Modells	20
2.3	Schematische Darstellung des PR-Modells	21
2.4	Schematische Darstellung des CE-Modells	22
2.5	Schematische Darstellung des OD-Modells	26
2.6	Tritiumeintragskurve	33
2.7	Grundprinzip der ^3H - ^3He -Datierung	35
2.8	Atmosphärische Mischungsverhältnisse der Freone und SF_6	41
3.1	Lage der Nordchinesischen Ebene	46
3.2	Übersicht der Nordchinesischen Ebene	47
3.3	Schnitt entlang der Haupttransekte	48
3.4	Übersicht des Probenahmegebietes	49
3.5	Übersicht verschiedener Brunnenkonstruktionen	52
3.6	Übersicht verschiedener Anschlüsse an Produktionsbrunnen	53
3.7	Übersicht des Probenahmematerials	55
3.8	Alternative Probenahmebehälter für SF_6 /FCKWs	56

4.1	Komponenten des Edelgasmassenspektrometers	58
4.2	Aufbau des Edelgasmassenspektrometers	59
4.3	WuCEM-Screenshots zur Verdeutlichung des Prozesses der Datenverarbeitung	62
4.4	Screenshot des Hauptfensters von PANGA	63
4.5	Monte-Carlo-Ergebnisse für die Parameter A , F und T für eine als Ensemble gefittete Doppelprobe	64
4.6	Schematischer Aufbau der Kohlenstoffextraktion	65
4.7	Eine Linie der Extraktionsanlage	66
4.8	Der Tritiummessstand im Keller des IUP	68
4.9	Komponenten der Tritiummessanlage	69
4.10	Aufbau des kombinierten Gaschromatographiesystems	71
4.11	Komponenten des gekoppelten Gaschromatographiesystems	72
4.12	Rüttler mit Wasserbad	74
4.13	Chromatogramme eines NOAA-Luftstandards und einer alten Wasserprobe	77
4.14	Peakintegration mit ChromatoXP	78
5.1	Gemessene ^3H - und ^{14}C -Anteile aufgetragen gegen die Tiefe	82
5.2	Alter aufgetragen gegen die Brunnentiefe	83
5.3	Abschätzung der Fließgeschwindigkeiten	84
5.4	Heliumisotopenverhältnis aufgetragen gegen Neon-Helium-Verhältnis	85
5.5	Summe aus Tritium und tritiogenem ^3He aufgetragen gegen das Infiltrationsjahr	86
5.6	SF_6 -Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunnentiefe	88
5.7	Neonüberschuss aufgetragen gegen die Tiefe	90
5.8	Edelgastemperatur aufgetragen gegen das Alter	91

6.1	Abgeschätzte lokale Eintragskurven der anthropogenen Spurengase	95
6.2	Beispiel Mischung	96
6.3	Jahresmitteltemperaturen Probenahmegebiet	100
6.4	Mittlere Edelgastemperaturen	101
6.5	Vergleich Jahresmitteltemperaturen Probenahmegebiete	103
A.1	Datenblatt des Multiparameter Messgerätes WTW Multi 340i	115
A.2	Übersicht der Nordtransekte	116
A.3	Übersicht der Südtransekte	117
A.4	Wassertemperatur aufgetragen gegen die Tiefe	124
A.5	Wassertemperatur aufgetragen gegen die Distanz	125
A.6	Leitfähigkeit aufgetragen gegen die Tiefe	126
A.7	Leitfähigkeit aufgetragen gegen die Distanz	127
A.8	Gelöster Sauerstoff aufgetragen gegen die Tiefe	128
A.9	Gelöster Sauerstoff aufgetragen gegen die Distanz	129
A.10	pH-Wert aufgetragen gegen die Tiefe	130
A.11	pH-Wert aufgetragen gegen die Distanz	131
A.12	Nitratkonzentrationen aufgetragen gegen die Tiefe	132
A.13	Nitratkonzentrationen aufgetragen gegen die Distanz	133
A.14	Gemessene ³ H- und ¹⁴ C-Anteile aufgetragen gegen die Distanz	134
A.15	Alter aufgetragen gegen die Distanz	157
A.16	Tritiumanteil aufgetragen gegen das Alter	158
A.17	¹⁴ C-Anteil aufgetragen gegen das Alter	159
A.18	⁴ He-Konzentration aufgetragen gegen das Alter	160

A.19 Radiogene ^4He -Konzentration aufgetragen gegen das Alter 161

A.20 Atmosphärische SF_6 -Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Alter . . 162

A.21 SF_6 -Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Alter 163

A.22 Atmosphärische F12-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Alter . . 164

A.23 F12-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Alter 165

A.24 Atmosphärische F11-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Alter . . 166

A.25 F11-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Alter 167

A.26 Atmosphärische F113-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Alter . 168

A.27 F113-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Alter 169

A.28 Atmosphärische F13-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen das Alter . . 170

A.29 F13-Konzentration im Wasser aufgetragen gegen das Alter 171

A.30 SF_6 -Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe 172

A.31 F12-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe 173

A.32 F11-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe 174

A.33 F113-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe 175

A.34 F13-Mischungsverhältnisse aufgetragen gegen die Brunntiefe 176

A.35 Neonüberschuss aufgetragen gegen die Distanz 182

A.36 Edelgastemperatur aufgetragen gegen die Brunntiefe 183

A.37 Edelgastemperatur aufgetragen gegen die Distanz 184

A.38 Vergleich ^3H mit SF_6 185

A.39 Vergleich ^3H mit F12 186

A.40 Vergleich ^3H mit F11 187

A.41 Vergleich ^3H mit F113 188

A.42 Vergleich ^3H mit F13 189

A.43 Vergleich SF ₆ mit F12	190
A.44 Vergleich SF ₆ mit F11	191
A.45 Vergleich SF ₆ mit F113	192
A.46 Vergleich SF ₆ mit F13	193
A.47 Vergleich F12 mit F11	194
A.48 Vergleich F12 mit F113	195
A.49 Vergleich F12 mit F13	196
A.50 Vergleich F11 mit F113	197
A.51 Vergleich F11 mit F13	198
A.52 Vergleich F113 mit F13	199

Tabellenverzeichnis

2.1	Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten FCKWs	40
2.2	Löslichkeiten und resultierende gelöste Konzentrationen von SF ₆ und den FCKWs	42
6.1	Atmosphärische Mischungsverhältnisse der anthropogenen Spurengase in China	94
6.2	Abbauraten der FCKWs	97
6.3	Vergleich initiales Tritium mit Eintrag	98
6.4	Vergleich der Edelgastemperaturen	104
A.1	Einzelprojekte im Rahmenprojekt	107
A.2	Parameter für die Löslichkeiten der Edelgase in Gleichung 2.7	109
A.3	Volumenanteile der stabilen Edelgase an der Atmosphäre	109
A.4	Überblick über die Edelgasisotope	110
A.5	Übersicht der Parameter a_i und b_i für die Berechnung von K	111
A.6	Übersicht der geographischen Lage der Probenahmeorte	112
A.7	Übersicht der Brunnen	114
A.8	Konzentrationen im NOAA-Standard	119
A.9	Volumina der Probenschleifen	119

A.10 Im Feld gemessene Parameter	122
A.11 Ergebnisse der Tritium-Messungen	135
A.12 Gemessene SF ₆ - und FCKW-Konzentrationen im Wasser	137
A.13 Aus den Ergebnissen der Einzelmessungen berechnete SF ₆ - und FCKW-Konzentrationen im Wasser	140
A.14 Aus den Einzelmessungen berechnete atmosphärische SF ₆ - und FCKW-Mischungsverhältnisse	142
A.15 Aus den Ergebnissen der Konzentrationen im Wasser berechnete atmosphärische SF ₆ - und FCKW-Mischungsverhältnisse	145
A.16 F13-Konzentrationen und korrespondierende Alter	147
A.17 Ergebnisse der Tracer zur Datierung junger Wässer	149
A.18 Ergebnisse der Kohlenstoff-Messungen	151
A.19 Ergebnisse der ¹⁴ C-Datierung	153
A.20 Kombinierte Traceralter	155
A.21 Edelgaskonzentrationen	177
A.22 Edelgastemperaturen und Excess-Air-Parameter	180

Literaturverzeichnis

- [Aeschbach-Hertig et al. 2008] AESCHBACH-HERTIG, W. ; EL-GAMAL, H. ; WIESER, M. ; PALCSU, L.: Modeling excess air and degassing in groundwater by equilibrium partitioning with a gas phase. In: *Water Resour. Res.* 44 (2008), S. W08449, doi:10.1029/2007WR006454
- [Aeschbach-Hertig et al. 1999] AESCHBACH-HERTIG, W. ; PEETERS, F. ; BEYERLE, U. ; KIPFER, R.: Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. In: *Water Resour. Res.* 35 (1999), Nr. 9, S. 2779–2792
- [Aeschbach-Hertig et al. 2000] AESCHBACH-HERTIG, W. ; PEETERS, F. ; BEYERLE, U. ; KIPFER, R.: Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. In: *Nature* 405 (2000), S. 1040–1044
- [AFEAS 2003] AFEAS: Production, sales and atmospheric release of fluorocarbons through 2001. (2003). – URL <http://www.afeas.org/>
- [Andrews und Lee 1979] ANDREWS, J. N. ; LEE, D. J.: Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. In: *J. Hydrol.* 41 (1979), S. 233–252
- [Barletta et al. 2006] BARLETTA, B. ; MEINARDI, S. ; SIMPSON, I. J. ; ROWLAND, F. S. ; CHAN, C.-Y. ; WANG, X. ; ZOU, S. ; CHAN, L. Y. ; BLAKE, D. R.: Ambient halocarbon mixing ratios in 45 Chinese cities. In: *Atmospheric Environment* 40 (2006), Nr. 40, S. 7706 – 7719. – ISSN 1352-2310
- [Beiser 1957] BEISER, A.: Variations in the geomagnetic dipole in the past 15,000 years. In: *J. Geophys. Res.* 62 (1957), Nr. 2, S. 235–239
- [Benson und Krause 1976] BENSON, B. B. ; KRAUSE, D.: Empirical laws for dilute aqueous solutions of nonpolar gases. In: *J. Chem. Phys.* 64 (1976), Nr. 2, S. 689–709
- [Benson und Krause 1980] BENSON, B. B. ; KRAUSE, D.: Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. In: *J. Solution Chem.* 9 (1980), Nr. 12, S. 895–909

- [Beyerle et al. 2000] BEYERLE, U. ; AESCHBACH-HERTIG, W. ; IMBODEN, D. M. ; BAUR, H. ; GRAF, T. ; KIPFER, R.: A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. In: *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), Nr. 10, S. 2042–2050
- [Boynton und Compton 1944] BOYNTON, B. ; COMPTON, O. C.: Normal seasonal change in oxygen and carbondioxide percentages in gas from the larger pores and of three orchard subsoils. In: *Soil Science* 57 (1944), S. 108–117
- [Bu und Warner 1995] BU, X. ; WARNER, M. J.: Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. In: *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 42 (1995), Nr. 7, S. 1151 – 1161. – ISSN 0967-0637
- [Bullister et al. 2002] BULLISTER, J.L. ; WISEGARVER, D.P. ; MENZIA, F.A.: The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater. In: *Deep-Sea Res. I* 49 (2002), S. 175–187
- [Busenberg und Plummer 1993] BUSENBERG, E. ; PLUMMER, L. N.: Use of trichlorofluorocarbon-113 (CFC-113) as a hydrologic tracer and age-dating tool for young ground water. In: *Geological Society of America, 1993 Annual Meeting, Abstracts with Programs*, Geological Society of America, 1993, S. p. A–365
- [Busenberg und Plummer 2008] BUSENBERG, E. ; PLUMMER, L. N.: Dating groundwater with trifluoromethyl sulfurpentafluoride (SF₅CF₃), sulfur hexafluoride (SF₆), CF₃Cl (CFC-13), and CF₂Cl₂ (CFC-12). In: *Water Resour. Res.* 44 (2008), S. W02431, doi:10.1029/2007WR006150
- [Busenberg und Plummer 2000] BUSENBERG, E. ; PLUMMER, N. L.: Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. In: *Water Resour. Res.* 36 (2000), Nr. 10, S. 3011–3030
- [Butler et al. 1999] BUTLER, J. H. ; CLARKE, A. D. ; ELKINS, J. W. ; MONTZKA, S. A. ; LOCK, L. T. ; THOMPSON, T. M.: Present and future trends in the atmospheric burden of ozone-depleting halogens. In: *Nature* 398 (1999), Nr. 6729, S. 690–694. – ISSN 0028-0836 ; 1476-4687
- [Cao et al. 2013] CAO, G. ; ZHENG, C. ; SCANLON, B. R. ; LIU, J. ; LI, W.: Use of flow modeling to assess sustainability of groundwater resources in the North China Plain. In: *Water Resources Research* 49 (2013), Nr. 1, S. 159–175. – ISSN 1944-7973
- [Castro et al. 2007] CASTRO, M. C. ; HALL, C. M. ; PATRIARCHE, D. ; GOBLET, P. ; ELLIS, B. R.: A new noble gas paleoclimate record in Texas — Basic assumptions revisited. In: *Earth Planet. Sci. Lett.* 257 (2007), S. 170–187

- [Cey 2009] CEY, B. D.: On the accuracy of noble gas recharge temperatures as a paleo-climate proxy. In: *J. Geophys. Res.* 114 (2009), S. D04107, doi:10.1029/2008JD010438
- [Chen et al. 2003] CHEN, J. Y. ; TANG, C. Y. ; SHEN, Y. J. ; SAKURA, Y. ; KONDOH, A. ; SHIMADA, J.: Use of water balance calculation and tritium to examine the dropdown of groundwater table in the piedmont of the North China Plain (NCP). In: *Environ. Geol.* 44 (2003), S. 564–571
- [Chen et al. 2005] CHEN, Z.Y. ; NIE, Z.L. ; ZHANG, Z.J. ; QI, J.X. ; NAN, Y.J.: Isotopes and sustainability of ground water resources, North China Plain. In: *Ground Water* 43 (2005), Nr. 4, S. 485–493
- [Cook et al. 1995] COOK, P. G. ; SOLOMON, D. K. ; PLUMMER, L. N. ; BUSENBERG, E. ; SCHIFF, S. L.: Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. In: *Water Resour. Res.* 31 (1995), Nr. 3, S. 425–434. – M177
- [Craig 1961] CRAIG, H.: Isotopic variations in meteoric water. In: *Science* 133 (1961), S. 1702–1703
- [Crowe 1958] CROWE, C.: Carbon-14 activity during the past 5,000 years. In: *Nature* 182 (1958), S. 470–471
- [Cunnold et al. 1997] CUNNOLD, D. M. ; WEISS, R. F. ; PRINN, R. G. ; HARTLEY, D. ; SIMMONDS, P. G. ; FRASER, P. J. ; MILLER, B. ; ALYEA, F. N. ; PORTER, L.: GAGE/AGAGE measurements indicating reductions in global emissions of CCl₃F and CCl₂F₂ in 1992–1994. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102 (1997), Nr. D1, S. 1259–1269. – ISSN 2156-2202
- [Dansgaard 1964] DANSGAARD, W.: Stable isotopes in precipitation. In: *Tellus* 16 (1964), Nr. 4, S. 436–468
- [Darcy 1856] DARCY, H.: *Les fontaines publiques de la ville de Dijon: Exposition et application des principes a suivre et des formules a employer dans les questions de distribution d'eau; ouvrage terminé par un appendice relatif aux fournitures d'eau de plusieurs villes au filtrage des eaux et a la fabrication des tuyaux de fonte, de plomb, de tole et de bitume. Atlas.* Victor Dalmont, Libraire des Corps imperiaux des ponts et chaussées et des mines, 1856
- [Denovan und Strand 1992] DENOVAN, B. A. ; STRAND, S. E.: Biological degradation of chlorofluorocarbons in anaerobic environments. In: *Chemosphere* 24 (1992), Nr. 7, S. 935–940. – ISSN 0045-6535 ; 1879-1298

- [Döerr und Münnich 1980] DÖERR, H. ; MÜNNICH, K. O.: Carbon-14 and carbon-13 in soil CO (sub 2). In: *Radiocarbon* 22 (1980), Nr. 3, S. 909–918
- [Epstein und Mayeda 1953] EPSTEIN, S. ; MAYEDA, T.: Variation of O18 content of waters from natural sources. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 4 (1953), S. 213–224
- [Fisher und Midgley 1993] FISHER, D. A. ; MIDGLEY, P. M.: The production and release to the atmosphere of CFCs 113, 114 and 115. In: *Atmospheric Environment Part A, General Topics* 27 (1993), Nr. 2, S. 271–276. – ISSN 0960-1686
- [Fontes und Garnier 1979] FONTES, J.-C. ; GARNIER, J.-M.: Determination of the initial 14C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach. In: *Water Resour. Res.* 15 (1979), Nr. 2, S. 399–413
- [Foster et al. 2004] FOSTER, S. ; GARDUNO, H. ; EVANS, R. ; OLSON, D. ; TIAN, Y. A. ; ZHANG, W. Z. ; HAN, Z. S.: Quaternary Aquifer of the North China Plain—assessing and achieving groundwater resource sustainability. In: *Hydrogeol. J.* 12 (2004), S. 81–93
- [Freundt et al. 2013] FREUNDT, F. ; SCHNEIDER, T. ; AESCHBACH-HERTIG, W.: Response of noble gas partial pressures in soil air to oxygen depletion. In: *Chem. Geol.* 339 (2013), S. 8
- [Friedrich 2007] FRIEDRICH, R.: *Grundwassercharakterisierung mit Umwelttracern: Erkundung des Grundwassers der Odenwald-Region sowie Implementierung eines neuen Edelgas-Massenspektrometersystems*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 2007
- [Friedrich et al. 2013] FRIEDRICH, R. ; VERO, G. ; ROHDEN, C. von ; LESSMANN, B. ; KIPFER, R. ; AESCHBACH-HERTIG, W.: Factors controlling terrigenous SF6 in young groundwater of the Odenwald region (Germany). In: *Appl. Geochem.* 33 (2013), S. 12
- [Geller et al. 1997] GELLER, L. S. ; ELKINS, J. W. ; LOBERT, J. M. ; CLARKE, A. D. ; HURST, D. F. ; BUTLER, J. H. ; MYERS, R. C.: Tropospheric SF6: Observed latitudinal distribution and trends, derived emissions and interhemispheric exchange time. In: *Geophys. Res. Lett.* 24 (1997), Nr. 6, S. 675–678. – pdf
- [Gilpin 1991] GILPIN, T. M.: *Global Concentrations of Three Chlorofluorocarbons, 1984-1988*, University of California, Irvine, Dissertation, 1991
- [Godwin 1962] GODWIN, H.: Half-life of Radiocarbon. In: *Nature* 195 (1962), Nr. 4845, S. 984–984. – ISSN 0028-0836 ; 1476-4687

- [Grothe 1992] GROTHE, J.: *Datenerfassung und Datenauswertung am Heidelberger Low-Level-Tritium-Meßsystem*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Diplomarbeit, 1992
- [Hall et al. 2005] HALL, C. M. ; CASTRO, M. C. ; LOHMANN, K. C. ; MA, L.: Noble gases and stable isotopes in a shallow aquifer in southern Michigan: Implications for noble gas paleotemperature reconstructions for cool climates. In: *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005), S. L18404, doi:10.1029/2005GL023582
- [Hall et al. 2012] HALL, C. M. ; CASTRO, M. C. ; LOHMANN, K. C. ; SUN, T.: Testing the noble gas paleothermometer with a yearlong study of groundwater noble gases in an instrumented monitoring well. In: *Water Resour. Res.* 48 (2012), S. 1–18
- [Harnisch et al. 1996] HARNISCH, J. ; BORCHERS, R. ; FABIAN, P. ; GÄGGELER, H. W. ; SCHOTTERER, U.: Effect of natural tetrafluoromethane. In: *Nature* 384 (1996), S. 32
- [Harnisch und Eisenhauer 1998] HARNISCH, J. ; EISENHAUER, A.: Natural CF₄ and SF₆ on Earth. In: *Geophys. Res. Lett.* 25 (1998), Nr. 13, S. 2401–2404
- [Harnisch et al. 2000] HARNISCH, J. ; FRISCHE, M. ; BORCHERS, R. ; EISENHAUER, A. ; JORDAN, A.: Natural fluorinated organics in fluorite and rocks. In: *Geophys. Res. Lett.* 27 (2000), Nr. 13, S. 1883–1886
- [Heaton und Vogel 1979] HEATON, T. H. E. ; VOGEL, J. C.: Gas concentrations and ages of groundwaters in Beaufort Group sediments, South Africa. In: *Water SA* 5 (1979), Nr. 4, S. 160–170
- [Heaton und Vogel 1981] HEATON, T. H. E. ; VOGEL, J. C.: “Excess air” in groundwater. In: *J. Hydrol.* 50 (1981), S. 201–216
- [Henry 1803] HENRY, W.: Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 93 (1803), S. 29–274
- [Herzberg und Mazor 1979] HERZBERG, O. ; MAZOR, E.: Hydrological applications of noble gases and temperature measurements in underground water systems: Examples from Israel. In: *J. Hydrol.* 41 (1979), S. 217–231
- [Huang und Zhao 2004] HUANG, J. ; ZHAO, D.: Crustal heterogeneity and seismotectonics of the region around Beijing, China. In: *Tectonophysics* 385 (2004), Nr. 1–4, S. 159 – 180. – ISSN 0040-1951
- [IAEA 2006] IAEA: *Use of chlorofluorocarbons in hydrology: A guidebook*. Vienna : IAEA, 2006

- [Jung et al. 2013] JUNG, M. ; WIESER, M. ; OEHSEN, A. von ; AESCHBACH-HERTIG, W.: Properties of the closed-system equilibration model for dissolved noble gases in groundwater. In: *Chem. Geol.* 339 (2013), S. 10
- [Kendy et al. 2003] KENDY, E. ; GÉRARD-MARCHANT, P. ; TODD WALTER, M. ; ZHANG, Y. Q. ; LIU, C. M. ; STEENHUIS, T. S.: A soil-water-balance approach to quantify groundwater recharge from irrigated cropland in the North China Plain. In: *Hydrol. Process.* 17 (2003), S. 2011–2031
- [Khalil und Rasmussen 1989] KHALIL, M. A. K. ; RASMUSSEN, R. A.: The potential of soils as a sink of chlorofluorocarbons and other man-made chlorocarbons. In: *Geophysical Research Letters* 16 (1989), Nr. 7, S. 679–682. – ISSN 1944-8007
- [Khalil et al. 1990] KHALIL, M. A. K. ; RASMUSSEN, R. A. ; WANG, M.-X. ; REN, L.: Emissions of trace gases from Chinese rice fields and biogas generators: CH₄, N₂O, CO, CO₂, chlorocarbons, and hydrocarbons. In: *Chemosphere* 20 (1990), Nr. 1, S. 207–226. – ISSN 0045-6535 ; 1879-1298
- [Kipfer et al. 2002] KIPFER, R. ; AESCHBACH-HERTIG, W. ; PEETERS, F. ; STUTE, M.: Noble gases in lakes and ground waters. In: PORCELLI, D. (Hrsg.) ; BALLENTINE, C. (Hrsg.) ; WIELER, R. (Hrsg.): *Noble gases in geochemistry and cosmochemistry* Bd. 47. Washington, DC : Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 2002, S. 615–700
- [Kranz 1966] KRANZ, R.: Organische Fluor-Verbindungen in den Gaseinschlüssen der Wölsendorfer Flußspäte. In: *Naturwissenschaften* 53 (1966), Nr. 23, S. 593–600. – ISSN 0028-1042
- [Kreuzer 2007] KREUZER, A.: *Paläotemperaturstudie mit Edelgasen im Grundwasser der Nordchinesischen Tiefebene*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 2007
- [Kreuzer et al. 2009] KREUZER, A. M. ; ROHDEN, C. von ; FRIEDRICH, R. ; CHEN, Z. Y. ; SHI, J. S. ; HAJDAS, I. ; KIPFER, R. ; AESCHBACH-HERTIG, W.: A record of temperature and monsoon intensity over the past 40 kyr from groundwater in the North China Plain. In: *Chem. Geol.* 259 (2009), S. 168–180
- [Lal 1987] LAL, D: Production of ³He in terrestrial rocks. In: *Chemical Geology: Isotope Geoscience Section* 66 (1987), Nr. 1, S. 89–98. – ISSN 0168-9622
- [Laube et al. 2014] LAUBE, J. C. ; NEWLAND, M. J. ; HOGAN, C. ; BRENNINKMEIJER, C. A. M. ; FRASER, P. J. ; MARTINERIE, P. ; ORAM, D. E. ; REEVES, C. E. ;

- ROCKMANN, T. ; SCHWANDER, J. ; WITRANT, E. ; STURGES, W. T.: Newly detected ozone-depleting substances in the atmosphere. In: *Nature Geosci* advance online publication (2014)
- [Lee und Fung 2008] LEE, J.-E. ; FUNG, I.: “Amount effect” of water isotopes and quantitative analysis of post-condensation processes. In: *Hydrol. Process.* 22 (2008), S. 1–8
- [Levin et al. 1980] LEVIN, I. ; MÜNNICH, K. O. ; WEISS, W.: The effect of anthropogenic CO₂ and ¹⁴C sources on the distribution of ¹⁴C in the atmosphere. In: *Radiocarbon* 22 (1980), Nr. 2, S. 379–391
- [Levin et al. 2010] LEVIN, I. ; NAEGLER, T. ; HEINZ, R. ; OSUKO, D. ; CUEVAS, E. ; ENGEL, A. ; ILMBERGER, J. ; LANGENFELDS, R. L. ; NEININGER, B. ; ROHDEN, C. v. ; STEELE, L. P. ; WELLER, R. ; WORTHY, D. E. ; ZIMOV, S. A.: The global SF₆ source inferred from long-term high precision atmospheric measurements and its comparison with emission inventories. In: *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010), S. 2655–2662
- [Li et al. 2004] LI, Q. ; LIU, X. ; ZHANG, H. ; PETERSON, T. C. ; EASTERLING, D. R.: Detecting and adjusting temporal inhomogeneity in Chinese mean surface air temperature data. In: *Advances in Atmospheric Sciences* 21 (2004), Nr. 2, S. 260–268. – ISSN 0256-1530
- [Libby 1946] LIBBY, W. F.: Atmospheric Helium Three and Radiocarbon from Cosmic Radiation. In: *Phys. Rev.* 69 (1946), Jun, S. 671–672
- [Lin et al. 2003] LIN, X. ; SMERDON, J. E. ; ENGLAND, A. W. ; POLLACK, H. N.: A model study of the effects of climatic precipitation changes on ground temperatures. In: *J. Geophys. Res.* 108 (2003), S. 4230, doi:10.1029/2002JD002878
- [Liu et al. 2011] LIU, J. ; CAO, G. ; ZHENG, C.: Sustainability of Groundwater Resources in the North China Plain. In: JONES, J. Anthony A. (Hrsg.): *Sustaining Groundwater Resources*. Springer Netherlands, 2011 (International Year of Planet Earth), S. 69–87
- [Liu et al. 2008] LIU, J. ; ZHENG, C. ; ZHENG, L. ; LEI, Y.: Ground water sustainability: methodology and application to the North China Plain. In: *Ground Water* 46 (2008), S. 897–909
- [Liu et al. 2007] LIU, W. ; JI, C. ; ZHONG, J. ; JIANG, X. ; ZHENG, Z.: Temporal characteristics of the Beijing urban heat island. In: *Theoretical and Applied Climatology* 87 (2007), Nr. 1-4, S. 213–221. – ISSN 0177-798X
- [Lovelock 1958] LOVELOCK, J.E.: A sensitive detector for gas chromatography. In: *Journal of Chromatography A* 1 (1958), Nr. 0, S. 35 – 46. – ISSN 0021-9673

- [Lowe et al. 1987] LOWE, D. C. ; WALLACE, G. ; SPARKS, R. J.: Applications of AMS in the atmospheric and oceanographic sciences. In: *Nucl. Instrum. Methods* 29 (1987), S. 291–296
- [Lucas und Unterweger 2000] LUCAS, L. L. ; UNTERWEGER, M. P.: Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of Tritium. In: *J. Res. Natl. Inst. Stand.* 105 (2000), Nr. 4, S. 541–549
- [Maiss 1992] MAISS, M.: *Schwefelhexafluorid (SF₆) als Tracer für Mischungsprozesse im westlichen Bodensee*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 1992
- [Maiss und Brenninkmeijer 1998] MAISS, M. ; BRENNINKMEIJER, C. A. M.: Atmospheric SF₆: Trends, Sources, and Prospects. In: *Environmental Science & Technology* 32 (1998), Nr. 20, S. 3077–3086
- [Maiss et al. 1994] MAISS, M. ; ILMBERGER, J. ; ZENGER, A. ; MÜNNICH, K. O.: A SF₆ tracer study of horizontal mixing in Lake Constance. In: *Aquat. Sci.* 56 (1994), Nr. 4, S. 307–328
- [Maiss et al. 1996] MAISS, M. ; STEELE, L. P. ; FRANCEY, R. J. ; FRASER, P. J. ; LANGENFELDS, R. L. ; TRIVETT, N. B. A. ; LEVIN, I.: Sulfur Hexafluoride - A powerful new atmospheric tracer. In: *Atmos. Environ.* 30 (1996), Nr. 10/11, S. 1621–1629
- [Marine 1979] MARINE, I. W.: The use of naturally occurring helium to estimate groundwater velocities for studies of geologic storage of radioactive waste. In: *Water Resour. Res.* 15 (1979), Nr. 5, S. 1130–1136
- [Mazor 1972] MAZOR, E.: Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from gases dissolved in groundwaters, Jordan Rift Valley, Israel. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 36 (1972), S. 1321–1336
- [Molina und Rowland 1974] MOLINA, M. J. ; ROWLAND, F. S.: Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. In: *Nature* 249 (1974), Nr. 5460, S. 810–812. – 10.1038/249810a0
- [Montzka et al. 1996] MONTZKA, S. A. ; BUTLER, J. H. ; MYERS, R. C. ; THOMPSON, T. M. ; SWANSON, T. H. ; CLARKE, A. D. ; LOCK, L. T. ; ELKINS, J. W.: Decline in the Tropospheric Abundance of Halogen from Halocarbons: Implications for Stratospheric Ozone Depletion. In: *Science* 272 (1996), Nr. 5266, S. 1318–1322. – ISSN 3617-0003 ; 0036-8075 ; 1095-9203
- [Mook 2000a] MOOK, W. G.: *IHP-V / Technical documents in hydrology*. Bd. 4: *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*. Unesco, 2000

- [Mook 2000b] MOOK, W. G.: *IHP-V / Technical documents in hydrology*. Bd. 2: *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*. Unesco, 2000
- [Mook 2000c] MOOK, W. G.: *IHP-V / Technical documents in hydrology*. Bd. 1: *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*. Unesco, 2000
- [Muller 1977] MULLER, R. A.: Radioisotope Dating with a Cyclotron. In: *Science* 196 (1977), Nr. 4289, S. 489–494. – ISSN 0036-8075 ; 1095-9203
- [Oster et al. 1996] OSTER, H. ; SONNTAG, C. ; MÜNNICH, K. O.: Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. In: *Water Resour. Res.* 32 (1996), Nr. 10, S. 2989–3001
- [Oxburgh und O´Nions 1987] OXBURGH, E. R. ; O´NIONS, R. K.: Helium loss, tectonics, and the terrestrial heat budget. In: *Science* 237 (1987), S. 1583–1588
- [Pearson Jr. 1965] PEARSON JR., F. J.: Use of C-13/C-12 ratios to correct radiocarbon ages of material initially diluted by limestone. In: *Proceedings of the Sixth International Conference Radiocarbon and Tritium Dating*. Washington, D. C. : Atomic Energy Comm., 1965, S. 357–366
- [Peeters et al. 2003] PEETERS, F. ; BEYERLE, U. ; AESCHBACH-HERTIG, W. ; HOLOCHER, J. ; BRENNWALD, M. S. ; KIPFER, R.: Improving noble gas based paleoclimate reconstruction and groundwater dating using $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratios. In: *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003), Nr. 4, S. 587–600
- [Pfennig et al. 2006] PFENNIG, G. ; KLEWE-NEBENIUS, H. ; SEELMANN-EGGBERT, W.: *Karlsruher Nuklidkarte*. Marktdienste Haberbeck, 2006. – 7. Auflage. – ISBN 3921879183
- [Pollack et al. 2005] POLLACK, H. N. ; SMERDON, J. E. ; KEKEN, P. E. van: Variable seasonal coupling between air and ground temperatures: A simple representation in terms of subsurface thermal diffusivity. In: *Geophys. Res. Lett.* 32 (2005), S. L15405, doi:10.1029/2005GL023869
- [Porcelli et al. 2002] PORCELLI, D. (Hrsg.) ; BALLENTINE, C. (Hrsg.) ; WIELER, R. (Hrsg.): *Rev. Mineral. Geochem.*. Bd. 47: *Noble gases in geochemistry and cosmochemistry*. Washington, DC : Mineralogical Society of America, Geochemical Society, 2002
- [Prinn et al. 2000] PRINN, R. G. ; WEISS, R. F. ; FRASER, P. J. ; SIMMONDS, P. G. ; CUNNOLD, D. M. ; ALYEA, F. N. ; O´DOHERTY, S. ; SALAMEH, P. ; MILLER, B. R. ;

- HUANG, J. ; WANG, R. H. J. ; HARTLEY, D. E. ; HARTH, C. ; STEELE, L. P. ; STURROCK, G. ; MIDGLEY, P. M. ; MCCULLOCH, A.: A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/AGAGE. In: *Journal of Geophysical Research* 105 (2000), Nr. D14, S. 17751–17792. – ISSN 0148-0227 ; 2156-2202
- [Ravishankara et al. 1993] RAVISHANKARA, A. R. ; SOLOMON, S. ; TURNIPSEED, A. A. ; WARREN, R. F.: Atmospheric Lifetimes of Long-Lived Halogenated Species. In: *Science* 259 (1993), Nr. 5092, S. 194–199
- [Roether 1968] ROETHER, W.: Estimating the Tritium Input to Groundwater from Wine Samples: Groundwater and Direct Run-Off Contribution to Central European Surface Waters. In: *pp 73-91 of Isotopes in Hydrology. Vienna, International Atomic Energy Agency, 1967* (1968)
- [von Rohden et al. 2010a] ROHDEN, C. von ; KREUZER, A. ; CHEN, Z. Y. ; AESCHBACH-HERTIG, W.: Accumulation of natural SF₆ in the sedimentary aquifers of the North China Plain as a restriction on groundwater dating. In: *Isot. Environ. Health. S.* 46 (2010), Nr. 3, S. 279–290
- [von Rohden et al. 2010b] ROHDEN, C. von ; KREUZER, A. ; CHEN, Z. Y. ; KIPFER, R. ; AESCHBACH-HERTIG, W.: Characterizing the recharge regime of the strongly exploited aquifers of the North China Plain by environmental tracers. In: *Water Resour. Res.* 46 (2010), S. W05511, doi:10.1029/2008WR007660
- [Rozanski et al. 1993] ROZANSKI, K. ; ARAGUAS-ARAGUAS, L. ; GONFIANTINI, R.: Isotopic patterns in modern global precipitation. In: *Geophys. Monogr.* 78 (1993), S. 1–36
- [Santella et al. 2008] SANTELLA, N. ; HO, D. T. ; SCHLOSSER, P. ; STUTE, M.: Widespread elevated atmospheric SF₆ mixing ratios in the Northeastern United States: Implications for groundwater dating. In: *J. Hydrol.* 349 (2008), S. 139–146
- [Schachtschabel et al. 1982] SCHACHTSCHABEL, P. ; BLUME, H. P. ; HARTGE, K. H. ; SCHWERTMANN, U.: *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke, 1982
- [Scharlin und Battino 1995] SCHARLIN, P. ; BATTINO, R.: Solubility of CCl₂F₂, CClF₃, CF₄, and CH₄ in Water and Seawater at 288.15-303.15 K and 101.325 kPa. In: *Journal of Chemical and Engineering Data* 40 (1995), Nr. 1, S. 167–169
- [Shackleton 1967] SHACKLETON, N. J.: Oxygen Isotope Analyses and Pleistocene Temperatures Re-assessed. In: *Nature* 215 (1967), Nr. 5096, S. 15–17. – 10.1038/215015a0
- [Shackleton 1987] SHACKLETON, N. J.: Oxygen isotopes, ice volume and sea level. In: *Quaternary Sci. Rev.* 6 (1987), S. 183–190

- [Sorger 2010] SORGER, S.: *Bestimmung der SF₆-Konzentration von Wasserproben mit Kupferzylindern als Probenahmegefäßen*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Diplomarbeit, 2010
- [Stanley et al. 2009] STANLEY, R. H. R. ; BASCHEK, B. ; LOTT III, D. E. ; JENKINS, W. J.: A new automated method for measuring noble gases and their isotopic ratios in water samples. In: *Geochem. Geophys. Geosyst.* 10 (2009), Nr. 5, S. Q05008, doi:10.1029/2009GC002429
- [Sturges et al. 2000] STURGES, W. T. ; WALLINGTON, T. J. ; HURLEY, M. D. ; SHINE, K. P. ; SIHRA, K. ; ENGEL, A. ; ORAM, D. E. ; PENKETT, S. A. ; MULVANEY, R. ; BRENNINKMEIJER, A. M.: A potent greenhouse gas identified in the atmosphere: SF₅CF₃. In: *SCIENCE* 289 (2000), S. 4
- [Stute et al. 1995] STUTE, M. ; FORSTER, M. ; FRISCHKORN, H. ; SEREJO, A. ; CLARK, J. F. ; SCHLOSSER, P. ; BROECKER, W. S. ; BONANI, G.: Cooling of tropical Brazil (5 °C) during the Last Glacial Maximum. In: *Science* 269 (1995), S. 379–383
- [Stute und Schlosser 1993] STUTE, M. ; SCHLOSSER, P.: Principles and applications of the noble gas paleothermometer. In: SWART, P. K. (Hrsg.) ; LOHMANN, K. C. (Hrsg.) ; MCKENZIE, J. (Hrsg.) ; SAVIN, S. (Hrsg.): *Climate Change in Continental Isotopic Records* Bd. 78. Washington, DC : American Geophysical Union, 1993, S. 89–100
- [Suess 1955] SUESS, H. E.: Radiocarbon Concentration in Modern Wood. In: *Science* 122 (1955), Nr. 3166, S. 415–417. – ISSN 0036-8075 ; 1095-9203
- [Tamers 1975] TAMERS, M.A.: Validity of radiocarbon dates on ground water. In: *Geophysical surveys* 2 (1975), Nr. 2, S. 217–239. – ISSN 0046-5763
- [Tominaga 1992] TOMINAGA, T.: Chlorofluorocarbons in the atmosphere: Trends and vertical profiles. In: *Pure Appl. Chem.* 64 (1992), S. 529–536
- [Torgersen 1980] TORGERSEN, T.: Controls on pore-fluid concentration of ⁴He and ²²²Rn and the calculation of ⁴He/²²²Rn ages. In: *J. Geochem. Explor.* 13 (1980), S. 57–75
- [Unkel 2006] UNKEL, I.: *AMS-¹⁴C-Analysen zur Rekonstruktion der Landschafts- und Kulturgeschichte in der Region Palpa (S-Peru)*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 2006
- [Vogel 1967] VOGEL, J. C.: Investigation of groundwater flow with radiocarbon. In: IAEA-SM-83 (Hrsg.): *Isotopes in Hydrology*. Vienna : IAEA, 1967, S. 355–369

- [Volk et al. 1997] VOLK, C. M. ; ELKINS, J. W. ; FAHEY, D. W. ; DUTTON, G. S. ; GILLIGAN, J. M. ; LOEWENSTEIN, M. ; PODOLSKE, J. R. ; CHAN, K. R. ; GUNSON, M. R.: Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations. In: *Journal of Geophysical Research* 102 (1997), Nr. D21, S. 25543–25564. – ISSN 0148-0227 ; 2156-2202
- [de Vries 1958] VRIES, H. de: *Variation in Concentration of Radiocarbon with Time and Location on Earth*. Akademie Van Wet, 1958
- [Walker et al. 2000] WALKER, S. J. ; WEISS, R. F. ; SALAMEH, P. K.: Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for the halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113, and carbon tetrachloride. In: *J. Geophys. Res.* 105 (2000), Nr. C6, S. 14285–14296
- [Wang und Wang 2010] WANG, J.-H. ; WANG, Y.-S.: Atmospheric sulfur hexafluoride in Beijing and near cities during the summer of 2008. In: *China Environmental Science* 30 (2010), Nr. 7, S. 941–945
- [Wang 1993] WANG, J.-L. C.: *Global Concentrations of Selected Halocarbons, 1988-1992*, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, IRVINE., Dissertation, 1993
- [Wang 1997] WANG, J.-L. C.: Calibration of CCl₂FCClF₂ (CFC-113) and its effects on the atmospheric long-term measurements. In: *Jour. Chinese Chem. Soc.* 44 (1997), S. 17–22
- [Warner und Weiss 1985] WARNER, M. J. ; WEISS, R. F.: Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. In: *Deep-Sea Res.* 32 (1985), Nr. 12, S. 1485–1497
- [Wieser 2010] WIESER, M.: *Imprints of climatic and environmental change in a regional aquifer system in an arid part of India using noble gases and other environmental tracers*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Dissertation, 2010
- [Wisegarver und Gammon 1988] WISEGARVER, D. P. ; GAMMON, R. H.: A new transient tracer: Measured vertical distribution of CCl₂FCClF₂ (F-113) in the North Pacific Subarctic Gyre. In: *Geophysical Research Letters* 15 (1988), Nr. 2, S. 188–191. – ISSN 1944-8007
- [Wölfl i 1987] WÖLFLI, W.: Advances in accelerator mass spectrometry. In: *Nucl. Instrum. Methods* 29 (1987), S. 1–13
- [Wölfl i et al. 1983] WÖLFLI, W. ; BONANI, G. ; SUTER, M. ; BALZER, R. ; NESSIE, M. ; STOLLER, C. ; BEER, J. ; OESCHGER, H. ; ANDREE, M.: Radioisotope dating with the ETHZ-EN tandem accelerator. In: *Radiocarbon* 25 (1983), Nr. 2, S. 745–753

- [Xu et al. 2011] XU, W. Y. ; ZHAO, C. S. ; RAN, L. ; DENG, Z. Z. ; LIU, P. F. ; MA, N. ; LIN, W. L. ; XU, X. B. ; YAN, P. ; HE, X. ; YU, J. ; LIANG, W. D. ; CHEN, L. L.: Characteristics of pollutants and their correlation to meteorological conditions at a suburban site in the North China Plain. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 11 (2011), Nr. 9, S. 4353–4369
- [Zhai et al. 2012] ZHAI, Y. ; WANG, J. ; GUO, H. ; CAO, Y. ; TENG, Y.: Reconstruction and Optimization of Tritium Time Series in Precipitation of Beijing, China. In: *Radiocarbon* 55 (2012), Nr. 1. – ISSN 0033-8222
- [Zhang 2005] ZHANG, T. J.: Influence of the seasonal snow cover on the ground thermal regime: An overview. In: *Rev. Geophys.* 43 (2005), S. RG4002, doi:10.1029/2004RG000157
- [Zhang et al. 2004] ZHANG, X. ; PEI, D. ; CHEN, S.: Root growth and soil water utilization of winter wheat in the North China Plain. In: *Hydrol. Process.* 18 (2004), S. 2275–2287
- [Zhang und Fei 2009] ZHANG, Z. ; FEI, Y.: *Atlas of groundwater sustainable utilization in north China plain*. Edition 1. Zhongguo di tu chu ban she Beijing, 2009. – 185 S. – ISBN 9787503149818 7503149817

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Zuallererst gilt mein Dank meinem Betreuer, Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig, auf dessen Rat bei den zahlreichen Steinen auf dem Weg stets Verlass war.

Für die Übernahme des Zweitgutachtens danke ich Prof. Dr. Norbert Frank.

Dr. Johann Ilmberger danke ich für die tatkräftige Unterstützung und Beratung beim Aufbau des Gaschromatographen und allem, was mit SF₆ und FCKWs zusammenhängt.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Kollegen Michael Jung für die Hilfe bei der Probenahme und die von ihm entwickelten tollen Softwarelösungen für die Auswertung der Edelgasmessungen.

Dr. Christoph von Rohden möchte ich für die moralische Unterstützung während der episch gescheiterten ersten Probenahmekampagne danken.

Auf Seite der chinesischen Kollegen danke ich Prof. Dr. Chunmiao Zheng und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe für die Organisation der Feldarbeit, insbesondere Dr. Jie Liu für ihr unglaubliches Durchhaltevermögen im Kampf gegen chinesische Bürokratiemühlen und Dr. Guoliang Cao sowie Wu, Lu und Yu für die Hilfe bei der Probenahme.

Prof. Dr. Chen Zongyu und seinen Mitarbeitern, dabei ganz besonders Wen Wei, danke ich für die Organisation der Probenahme im Bereich der Südtransekte.

Für die spontane Organisation der Brunnen 27 und 28 sowie deren Beprobung danke ich Dr. Dajun Qin.

Weiter möchte ich allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe *Grundwasser und Paläoklima* am IUP für das angenehme Arbeitsklima und viele hilfreiche Diskussionen danken. Einen besonderen Dank möchte ich dabei Florian Freundt für die Wechselschichten im Labor und das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie unseren wechseln-

den Tritium- und Extraktions-HiWis aussprechen. Für zu viel, um es hier im einzelnen aufzuführen, danke ich Dr. Martin Wieser.

Meinen Eltern möchte ich für die Unterstützung, auf die ich mich über die Jahre immer verlassen konnte, einen besonders herzlichen Dank aussprechen. Sie sind es, die mir diesen Weg erst ermöglicht haben.

Last, but very much not least, gilt mein Dank meiner Freundin Kristina Petrova für die Geduld und das Verständnis dafür, dass ich besonders in der Endphase viel zu wenig Zeit mit ihr verbringen konnte und meinen Kopf oft viel zu tief unterhalb des Grundwasserspiegels versenkt hatte, aber auch dafür, mich immer zurück an die Oberfläche zu bringen, wenn ich zu ertrinken drohte.

Erklärung:

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, 26.09.2014

.....
(Unterschrift)