

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

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Ronny Friedrich
aus Chemnitz

Tag der mündl. Prüfung: 18.07.2007

**Grundwassercharakterisierung mit Umwelttracern:
Erkundung des Grundwassers der Odenwald-Region sowie
Implementierung eines neuen
Edelgas-Massenspektrometersystems**

Gutachter: Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig
Prof. Dr. Kurt Roth

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung des Grundwassers der Odenwaldregion unter Verwendung stabiler und radioaktiver Isotope (^2H , ^{18}O , ^3H) sowie verschiedener Datierungsmethoden (SF_6 , ^3H - ^3He) und verschiedener Edelgase (He, Ne, Ar, Kr und Xe). Insbesondere wurden Fragestellungen in Hinblick auf Grundwasserneubildung, -zuflüsse, -mischung und Aufenthaltszeiten der Grundwässer untersucht. Anhand der stabilen Isotope ^2H und ^{18}O zeigt sich, dass die Grundwasserneubildung über das Jahr gleichverteilt stattfindet mit einer leichten Erhöhung im Winterhalbjahr. Weiterhin ermöglichen die stabilen Isotope eine Identifizierung des Grundwassers der verschiedenen Regionen, so dass gezeigt werden kann, dass Grundwasser des Hessischen Rieds teilweise (0–100%) im Kristallinen Odenwald neugebildet wird. Die Datierung des Grundwassers zeigt robuste ^3H - ^3He -Alter von wenigen Jahren in Regionen potentieller Grundwasserneubildung bis hin zu nicht mehr datierbaren Grundwässern (>45 Jahre) im Bereich des Hessischen Rieds. Teilweise findet man hohe Mischungsverhältnisse von altem (tritiumfreiem) und jungem (tritiumtragendem) Wasser. Die Datierung des Grundwassers mit Hilfe von SF_6 ist dahingegen nicht möglich, da eine terrigene (natürliche) SF_6 -Quelle in Regionen kristalliner Lithologie identifiziert werden kann. Die Korrelation von hohen SF_6 -Konzentrationen mit hohen Radonkonzentrationen und radiogenen Heliumkonzentrationen weist darauf hin, dass die Produktion von SF_6 durch den Zerfall radioaktiver Elemente im Boden begünstigt wird. In Anbetracht der Ergebnisse der stabilen Isotope und der Verteilung der Grundwasser-Verweilzeiten konnte eine obere Grenze der Zufluss- bzw. Neubildungsrate von Wasser aus dem Kristallin in das Hessische Ried von $<(90\pm 23) \text{ l}/(\text{s km}^2)$ abgeschätzt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wird das Edelgasmesssystem des Institutes für Umweltphysik Heidelberg im Detail beschrieben. Das System erlaubt die präzise Analyse von Edelgasen sowie deren Isotopenverhältnisse aus Wasser- oder Gasproben verschiedenster Herkunft. Typische Messgenauigkeiten der ^3He , ^4He , Ne, Ar, Kr und Xe Konzentrationen sind $\pm 2,4\%$, $\pm 0,38\%$, $\pm 0,41\%$, $\pm 0,43\%$, $\pm 1,02\%$ und $\pm 1,01\%$.

The first part of this work presents a multi tracer study to investigate the groundwater of the Odenwald region using stable and radioactive isotopes (^2H , ^{18}O , ^3H) as well as different dating methods (SF_6 , ^3H - ^3He) and noble gases (He, Ne, Ar, Kr and Xe). In particular questions concerning groundwater recharge areas, recharge rates, groundwater mixing and residence times of the groundwater were examined. The isotopic signature of stable isotopes ^2H and ^{18}O indicates that groundwater formation takes place evenly distributed over the year, slightly enhanced in cold seasons. Furthermore, stable isotopes are able to distinguish groundwater of different regions, thus groundwater of the Hessian Reed is partly (0–100%) formed in the crystalline Odenwald. Groundwater dating shows robust ^3H - ^3He ages of few years in areas of potential groundwater recharge up to no longer datable groundwater (>45 years) of the Hessian Reed. High mixing ratios of old (tritium free) and young (tritium bearing) water is detectable. Groundwater dating by SF_6 is not possible due to a terrigenous (natural) SF_6 -source in regions of crystalline lithology. High SF_6 concentrations correlate with high radon and radiogenic helium concentrations and support the idea that the production of SF_6 is favoured by the decay of radioactive elements in the soil. Results of stable isotopes and age distribution allow to estimate an upper limit of the mean recharge rate of groundwater from the crystalline Odenwald to the Hessian Reed of $<(90\pm 23) \text{ l}/(\text{s km}^2)$.

In the second part of this work a new analytical system for noble gas measurements of the Institute of Environmental Physics of Heidelberg is described in detail. The system permits precise analysis of noble gases as well as their isotope ratios from water and gas samples. Typical precisions of the measurements of ^3He , ^4He , Ne, Ar, Kr and Xe concentrations are $\pm 2,4\%$, $\pm 0,38\%$, $\pm 0,41\%$, $\pm 0,43\%$, $\pm 1,02\%$ und $\pm 1,01\%$, respectively.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
I	Multitracer Studie zur Erkundung des Grundwassers in der Odenwald-Region	15
2	Grundlagen	16
2.1	Grundwasser	16
2.1.1	Allgemeines	16
2.1.2	Grundwasserfließmodelle	18
2.2	Tracer in der Hydrologie	19
2.2.1	Isotope und Isotopenverhältnisse	19
2.2.2	Stabile Isotope des Sauerstoffs und Wasserstoffs	21
2.2.2.1	Fraktionierungsprozesse in der Hydrologie	21
2.2.2.2	Fraktionierungseffekte	22
2.2.2.3	Meteorische Wasserlinie	24
2.2.3	Tritium	25
2.2.3.1	Tritium im Niederschlag	25
2.2.3.2	Datierung mit ^3H und ^3H - ^3He	26
2.2.4	Edelgase im Grundwasser	28
2.2.4.1	Atmosphärische Komponente	29
2.2.4.2	Löslichkeit im Wasser	31
2.2.4.3	„Excess Air“-Komponente	35
2.2.4.4	Nichtatmosphärische Edelgaskomponenten	40
2.2.4.5	Komponentenseparation - inverse Modellierung	45
2.2.5	Schwefelhexafluorid SF_6	47
2.2.5.1	Physikalische und chemische Eigenschaften	47
2.2.5.2	SF_6 in der Atmosphäre	48
2.2.5.3	Grundwasserdatierung mit SF_6	49
3	Probenahme- und Messmethodik	53
3.1	Stabile Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$	53
3.2	Tritium	53
3.3	Edelgase	54
3.4	SF_6	54
3.5	Radon (^{222}Rn)	55

4	Untersuchungsgebiet	56
4.1	Geographische und Klimatische Einordnung	56
4.1.1	Geographische Einordnung	56
4.1.2	Klimatische Einordnung	61
4.2	Geologie und Hydrogeologie der Odenwaldregion	62
4.2.1	Kristalliner Odenwald	62
4.2.2	Rotliegendes - Sprendlinger Horst	63
4.2.3	Buntsandstein-Odenwald	63
4.2.4	Ober rheingraben	64
4.2.5	Untermainsenke	64
4.2.6	Abfluss- und Gewässersystem	64
4.3	Messkampagnen und Messstellen	65
5	Ergebnisse der Tracerstudie	67
5.1	Stabile Isotope - $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$	67
5.1.1	Rekonstruktion der LMWL	67
5.1.2	Jahreszeitliche Grundwasserneubildung	68
5.1.3	Räumliche Grundwasserneubildung	71
5.2	Edelgase	75
5.2.1	Inverse Modellierung - Modellauswahl	77
5.2.2	Infiltrationshöhen und -temperaturen	79
5.2.2.1	Lufttemperatur	81
5.2.2.2	Bodentemperatur	82
5.2.2.3	Bestimmung der Infiltrationstemperaturen und -höhen	82
5.2.2.4	Einfluss der Infiltrationstemperaturen und -höhen auf die Altersbestimmung	89
5.2.3	Radiogene Heliumkomponente	91
5.2.4	Excess Air Komponente	94
5.3	Datierung des Grundwassers	96
5.3.1	SF ₆ -Datierung	96
5.3.1.1	Rekonstruktion der SF ₆ -Inputfunktion	96
5.3.1.2	Ergebnisse	98
5.3.2	³ H- ³ He-Datierung	101
5.3.2.1	Rekonstruktion der ³ H-Inputfunktion	101
5.3.2.2	Ergebnisse	102
5.3.3	Vergleich der SF ₆ - und ³ H- ³ He-Datierung	107
5.3.4	Datierung mittels radiogenem Helium	109
5.4	Natürliche bzw. terrigene SF ₆ -Quelle	110
5.5	Leitfähigkeit	112
5.6	Vergleich der Messkampagnen	113
5.6.1	Stabile Isotope - $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$	114
5.6.2	Edelgase	116
5.6.3	Datierung	118
5.7	Diskussion der Analysedaten	122
5.7.1	Allgemeine Eigenschaften	123
5.7.2	Buntsandstein	126
5.7.3	Hanau-Seligenstädter-Senke	127
5.7.4	Kristallin und Hessisches Ried	127

5.7.5	Zuflüsse in das Hessisches Ried	129
5.7.5.1	Zufluss-Fraktion X	133
5.7.5.2	Bestimmung der Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten v und Zuflussraten q	136
6	Vergleich mit den Ergebnissen der hydrogeologischen Studie	140
6.1	Buntsandstein	140
6.2	Hessisches Ried	144
7	Zusammenfassung	149
8	Ausblick	151
 II Implementierung des Edelgas-Massenspektrometersystems des Institutes für Umweltphysik.		153
9	Überblick über das System	154
10	Beschreibung der Aufbereitungslinie	156
10.1	Allgemeine Hardware	156
10.2	Vakuumerzeugung und -messung	158
10.3	Ventilsteuerung und Drucküberwachung - Basic-Tiger	158
10.4	Probenanschluss und -extraktion	161
10.4.1	Probenanschluss	161
10.4.2	Probenextraktion	162
10.5	Gasreinigung und -trennung	164
10.6	Voranalyse der Gase - RGA und MKS	169
10.6.1	Quadrupol-Massenspektrometer - RGA	169
10.6.2	Gasreibungsvakuummeter - MKS	169
10.6.3	Gasverdünnung (Splitting)	171
10.7	Kalibrierung und Standardgase	173
10.7.1	Gasarten	173
10.7.2	Standardbehälter und -pipetten	174
10.8	Gastransferzeiten	175
10.9	Pumpzeiten	176
10.10	Heizprozedur	176
11	Beschreibung des Spektrometers MM5400	177
11.1	Überblick	177
11.2	Vakuumerzeugung und -messung	177
11.3	Ionenquelle	178
11.4	Massenanalysator	180
11.5	Detektoren	181
11.6	Sensitivität, Auflösung und Peakformen	182
11.7	Untergrundmessungen (Blanks)	185
11.8	Stabilität	186
11.9	Linearität	188
11.10	Reproduzierbarkeit	190

11.11	Einlass- und Pumpzeiten	192
11.12	Ausheizprozedur	192
12	Messablauf	194
12.1	Allgemein	194
12.2	Helium-Messung	194
12.3	Neon-Messung	195
12.4	AKX-Messung	195
13	Softwaresteuerung	197
13.1	Überblick	197
13.2	Software der Aufbereitungslinie - <i>PrepLine5400</i>	197
13.2.1	Skriptsteuerung	199
13.2.2	Beschreibung wichtiger Skriptbefehle	200
13.2.3	<i>Scriptmaker5400</i>	206
13.2.4	Probenliste	207
13.3	Software des Massenspektrometers - <i>IonVantage</i>	208
13.3.1	IonVantage Interface	210
13.4	Datenauswertung	211
13.4.1	Konvertierung der Rohdaten - <i>Eval5400</i>	212
13.4.2	Auswertung der Einzelmessung - <i>WinCalc</i>	213
13.4.3	Berechnung der Gasmengen - Theorie und Software <i>Calc5400</i>	214
14	Ausblick	220
	Abbildungsverzeichnis	221
	Tabellenverzeichnis	225
	Literaturverzeichnis	227
A	Formeln und Tafeln	236
A.1	Sättigungswasserdampfdruck nach Gill [1982]	236
A.2	Dichte des Wassers nach Gill [1982]	236
A.3	Edelgas Gleichgewichtskonzentrationen nach Weiss [1970, 1971] und Weiss & Kyser [1978]	236
A.4	Edelgas Henry-Koeffizienten	237
A.5	Edelgas Henry-Koeffizienten	237
A.6	Edelgas Salzgehalt-Koeffizienten K_i	238
A.7	Diffusionskonstanten der Edelgase im Wasser	238
A.8	SF ₆ Löslichkeit	239
B	Daten	241
B.1	DWD Station für Luft- und Bodentemperatur	241
B.2	Probenahmestellen	242
B.3	Ergebnisse der stabilen Isotope	244
B.4	Ergebnisse der SF ₆ -Analysen	246
B.5	Ergebnisse der ³ H-Analysen	248
B.6	Ergebnisse der Edelgasanalysen	249

C	Befehlssatz für die externe Kontrolle des Basic-Tigers	254
D	<i>PrepLine5400</i> - serielle Kommunikation und Skriptbefehle	257

Kapitel 1

Einleitung

Wasser ist Bestandteil jeglichen Lebens auf der Erde. So besteht der Mensch zu $\frac{2}{3}$ aus Wasser und fast alle unsere Stoffwechselfvorgänge benötigen Wasser. Wasser ist damit das wichtigste Nahrungsmittel der Menschheit, das durch nichts ersetzt werden kann. Es begegnet uns überall im täglichen Leben und stellt die Basis der zivilisatorischen Entwicklung dar.

Ca. 70% der Erdoberfläche sind mit Wasser bedeckt. Jedoch ist nur ein kleiner Teil davon direkt als Trinkwasser verwendbar. Allein 97,5% des gesamten, auf der Erde verfügbaren Wassers liegt in Form von Salzwasser in den Ozeanen vor und kann damit nicht direkt für die Trinkwasserversorgung genutzt werden. Selbst die restlichen 2,5% des irdischen Wassers stehen nur zu einem geringen Teil direkt als Trinkwasser zur Verfügung. Zwei Drittel hiervon sind in den Eisschilden Grönlands und der Antarktis, in Gletschern und Dauerfrostböden gebunden und damit ebenfalls als Ressource nicht zugänglich. Von dem tatsächlich zugänglichen Trinkwasser der Erde entfallen 98% auf Grundwasser und der restliche Teil auf oberirdisches Wasser der Seen und Flüsse. Damit ist nur ein sehr geringer Teil des Wasservorkommens der Erde mit 0,7% tatsächlich für die Trinkwasserversorgung verfügbar wobei dem Grundwasser die bei weitem wichtigste Rolle zuteil wird [Shiklomanov & Rodda, 2003] (siehe Abb. 1.1).

Neben der globalen Verteilung des Wassers auf die verschiedenen Wasserreservoirs existieren extreme Unterschiede in den regionalen Wasserkreisläufen. So unterscheidet man zwischen humiden Regionen, in denen die Menge der Niederschläge die der Verdunstung übersteigt und den ariden Gebieten, bei denen für 10-12 Monate des Jahres die Verdunstung den dominanten Prozess darstellt. Als semi-arid werden Regionen bezeichnet, in denen zumindest für 6 Monate die Verdunstung die Menge der Niederschläge übersteigt. Besonders in ariden und semi-ariden Gebieten stellt die Versorgung der stetig wachsenden Weltbevölkerung mit Trinkwasser die Herausforderung der Zukunft dar. Besonders in diesen Regionen ist Grundwasser häufig die einzige Trinkwasserressource. Der steigende Bedarf und die geringe Grundwasserneubildung führt dazu, dass die Grundwasserreservoirs häufig überbeansprucht werden, d.h. die jährlich geförderte Wassermenge die Neubildung bei weitem übersteigen kann. Als direkte Folge davon kommt es zum Absinken der Grundwasserpegel oder zur Versalzung von Grundwässern in Küstenregionen. Bei dieser Art von Überförderung der Grundwasserspeicher kann das Wasser nicht erneuert werden, was wiederum langfristige Probleme der Wasserversorgung aufwirft.

In humiden Regionen mit ausreichenden Wasservorkommen steht neben der mengenmäßigen Trinkwasserversorgung die Qualitätssicherung des Trinkwassers im

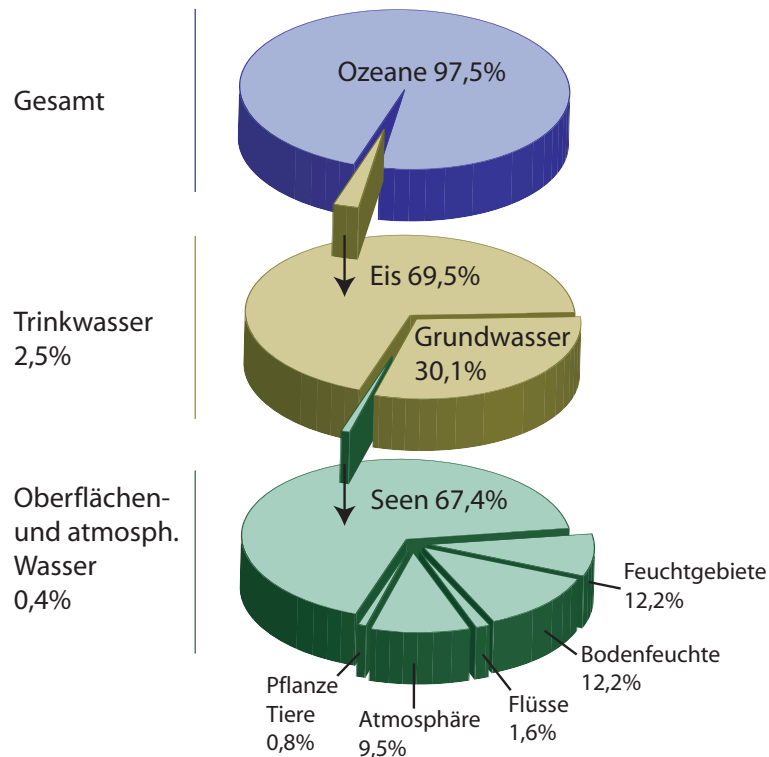


Abbildung 1.1: Verteilung des Wassers der Erde.
 Daten aus Shiklomanov & Rodda [2003]

Vordergrund. Oberflächenwässer können mit Schadstoffen, wie z.B. Nitrat oder Pestiziden belastet sein, so dass z.B. in Deutschland nur ein geringer Teil des Trinkwassers aus Seen, Flüssen oder Uferfiltrat entnommen wird. Grundwasser stellt auch hier das Hauptreservoir der Trinkwasserversorgung dar. Die so genannte „Wasserrahmenrichtlinie“ der Europäischen Union aus dem Jahre 2000 (Richtlinie 2000/60/EG) versucht an dieser Stelle die Wasserpolitik der Länder in Hinblick auf Qualitätssicherung, Umweltverträglichkeit und Nachhaltigkeit auszurichten. Ziel der Wasserrahmenrichtlinie ist der Erhalt bzw. die Schaffung eines „guten“ Zustandes des Grundwassers und der Oberflächengewässer in Hinblick auf den chemischen, biologischen, ökologischen und mengenmäßigen Zustand bis zum Jahr 2015. Dazu gehört der Schutz und die Sanierung der Trinkwasserreservoirs. Speziell für Grundwasser besteht das Ziel, die Übernutzung der Reservoirs zu verhindern und den chemischen Zustand entsprechend den jeweiligen Qualitätsnormen anzupassen. Ein wichtiges Instrument der Wasserrahmenrichtlinie ist die Bestandsaufnahme der Wasserreservoirs. Von Interesse ist dabei, inwieweit in den einzelnen Bearbeitungsgebieten die Ziele der Richtlinie erreichbar sind. Die langfristige Sicherung der angestrebten Ziele der Wasserrahmenrichtlinie ist dabei nicht ohne eine detaillierte Charakterisierung des Grund- und Oberflächenwassers der einzelnen Bearbeitungsgebiete möglich.

So genannte Umwelttracer spielen hierbei eine wichtige Rolle und können neben den hydrogeologischen und hydrochemischen Daten zur Charakterisierung des Grundwassers und zu einem besseren Verständnis eines Grundwassersystems beitragen. Insbesondere stehen Fragestellungen über Grundwasserzuffüsse, Mischungsverhältnisse, Neubildungsgebiete und Aufenthaltszeiten von Grundwasser im Blickpunkt der Untersuchungen. Als

Werkzeuge der isotopehydrologischen Datengewinnung stehen stabile und radioaktive Isotope (^2H , ^3H , ^{18}O) zur Verfügung, deren Anwendung sich in der Grundwasserforschung seit Jahrzehnten bewährt hat. Diese Palette von Methoden wurde in jüngerer Zeit um aussagekräftige Datierungsmethoden zur Bestimmung von Aufenthaltszeiten im Bereich von Monaten bis ca. 45 Jahren (^3H - ^3He , FCKWs, SF_6) ergänzt. Die Kombination dieser modernen Tracermethoden mit den klassischen Werkzeugen der Isotopehydrologie führt zu zuverlässigeren Aussagen über Aufenthaltszeiten junger Grundwässer. Zusätzlich eröffnet die Messung gelöster atmosphärischer Edelgase (Ne, Ar, Kr, Xe) eine weitergehende Untersuchung des Grundwassers und kann Aussagen über die Temperatur bzw. die Höhe während der Infiltration des Niederschlages liefern.

Die hier vorgestellte Arbeit setzt sich aus zwei unabhängigen Teilen zusammen.

Teil 1 beschäftigt sich mit einer Multitracer-Studie, die sich als Ziel die hydrogeologische Systembeschreibung der Odenwaldregion gesetzt hat. Hierbei kommen Tracer- und Isotopenuntersuchungsmethoden zur Anwendung, die mit Hilfe von stabilen und radioaktiven Isotopen, Gastracern und atmosphärischen Edelgasen Aussagen über das System Odenwald erlauben sollen.

Das Projekt fand in Kooperation mit dem Hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG, Wiesbaden) statt. Im Kontext der hydrogeologischen Aufnahme Südhessens (bezüglich der Umsetzung der Wasserrahmenrichtlinie) fokussiert dieses Projekt zum einen auf die Beschreibung und Quantifizierung des Grundwassers der hydrogeologischen Teilräume der Odenwaldregion (Kristallin, Buntsandstein und Spredlinger Horst). Zum anderen soll der Einfluss des Odenwaldes auf das Grundwasserdargebot der umliegenden Senken untersucht werden. Die den Odenwald umgebenden Senken, wie das Hessische Ried und die Untermainebene, gelten als wichtige Regionen der Grundwassergewinnung für die Ballungsräume des Rhein-Main-Gebietes. Insbesondere das Hessische Ried ist in den letzten Jahrzehnten von stark schwankenden Grundwasserpegeln betroffen. Grundwasserabsenkungen und -höchststände führten zu Bauwerksschäden in den Siedlungsbereichen und wirken sich nachteilig auf den gesamten Naturraum dieser Region aus. Seit einigen Jahren versucht man die Pegelstände auf ein einheitliches Niveau zu regulieren, indem in den Trockenmonaten Grundwasser künstlich angereichert wird und dementsprechend die Grundwasserentnahme in feuchten Jahreszeiten erhöht wird. Für einen gezielteren Einsatz dieser Methoden ist die Kenntnis der Menge des Grundwasserzuflusses aus dem Odenwald in das Hessische Ried von Bedeutung, der bis heute nur unzureichend bekannt ist.

Das Projekt teilt sich in zwei zunächst unabhängige Studien auf - die hier vorgestellte Arbeit der Isotopen- und Traceruntersuchungen und der Parallelarbeit von Dipl. Geologe Guido Vero, deren Schwerpunkte die geologischen, hydrogeologischen und hydrochemischen Aspekte des Projektes abdecken (Arbeit ist zum jetzigen Zeitpunkt unveröffentlicht). Zusammen mit den Isotopen- und Tracerdaten soll versucht werden schärfere und detailliertere Aussagen über das System Odenwald zu treffen, als dass es mit den Einzelstudien möglich wäre.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Aufbau und der Charakterisierung des neu installierten Massenspektrometersystems des Institutes für Umweltphysik, das als Analysegerät für Edelgasuntersuchungen verschiedener Archive (Grundwasser, Stalagmiten, usw.) dient. Ein wesentlicher Teil der Promotionsphase bestand aus der Installation und den Tests des Systems, sowie der Programmierung der Softwaresteuerung. Gemeinsam mit dem entsprechenden Probenaufbereitungssystem, das im Eigenbau gefertigt wurde,

wird das System im Detail beschrieben und dessen Funktionsweise charakterisiert. Zudem soll am Ende des zweiten Teils die Softwaresteuerung im Detail erläutert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur wenige Einzelproben der Odenwaldstudie mit Hilfe dieses Messsystems analysiert und lediglich zu Vergleichszwecken verwendet.

Teil I

Multitracer Studie zur Erkundung des Grundwassers in der Odenwald-Region

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Grundwasser

2.1.1 Allgemeines

Als Grundwasser bezeichnet man unterirdisches Wasser, das Hohlräume des Bodens oder Gesteins ausfüllt. Je nach Beschaffenheit des Bodens handelt es sich dabei um Poren (Sedimentgestein), Klüfte (Festgestein) oder größere Hohlräume, die auf Grund von Lösungsverwitterung (Kalkstein in Karstregionen) hervorgegangen sind. Dementsprechend unterscheidet man häufig zwischen Poren, Kluft- und Karstgrundwasser. Wasserführende Schichten werden in der Geologie und Hydrologie auch als „Aquifere“ bezeichnet. Im Gegensatz dazu die so genannten Geringleiter „Aquitarde“ mit niedrigen Wasserleitfähigkeiten (meist feine Sedimente, Lehm...). Grundwasser ist hauptsächlich meteorischen Ursprungs. Niederschläge infiltrieren entweder direkt oder indirekt über Oberflächengewässer (Flüsse, Seen) ins Grundwasser, so dass Grundwasser am hydrologischen Kreislauf teilnimmt.

Im Boden findet man Grundwasser in zwei Zonen vor - der ungesättigten und gesättigten Zone. Die ungesättigte Zone dehnt sich typischerweise bis zu einer Tiefe von 3–10m unterhalb der Oberfläche aus, wobei besonders in trockenen Gebieten deren Mächtigkeit weitaus höher sein kann (30m). Die Hohlräume der Bodenmatrix sind teilweise mit Wasser und Luft gefüllt. Die Bodenluft kann über Kanäle mit der freien Atmosphäre kommunizieren, so dass Wasser in diesem Bereich noch nicht von der Atmosphäre abgeschlossen ist. Unterhalb der ungesättigten Zone setzt sich die gesättigte Zone fort, bei der die Bodenmatrix vollständig mit Wasser gefüllt ist. Der obere Grundwasserhorizont definiert den so genannten Wasserspiegel. Genauer gesagt ist der Wasserspiegel die Wasserhöhe, an der der hydrostatische Druck dem atmosphärischen Druck entspricht. Je nach Niederschlagsmenge kann die Höhe des Grundwasserspiegels jahreszeitliche Variationen aufweisen. Häufig bleibt bei Anstieg des Grundwasserspiegels ein gewisser Teil der Bodenmatrix mit Luft gefüllt, weshalb dieser Bereich auch als quasi-gesättigte Zone bezeichnet wird. Zwischen der gesättigten und der ungesättigten Zone befindet sich der Bereich des Kapillarsaumes. Er wird durch aufsteigendes Wasser auf Grund der Kapillarkraft gebildet und erstreckt sich vom Grundwasserspiegel der gesättigten Zone bis zu einer bestimmten Kapillarsteighöhe, die von der Bodenbeschaffenheit abhängt (bei feinem Material bis 3m). Die obere Grenze des Kapillarsaumes wird durch eine 75%ige Sättigung der Bodenmatrix mit Wasser definiert.

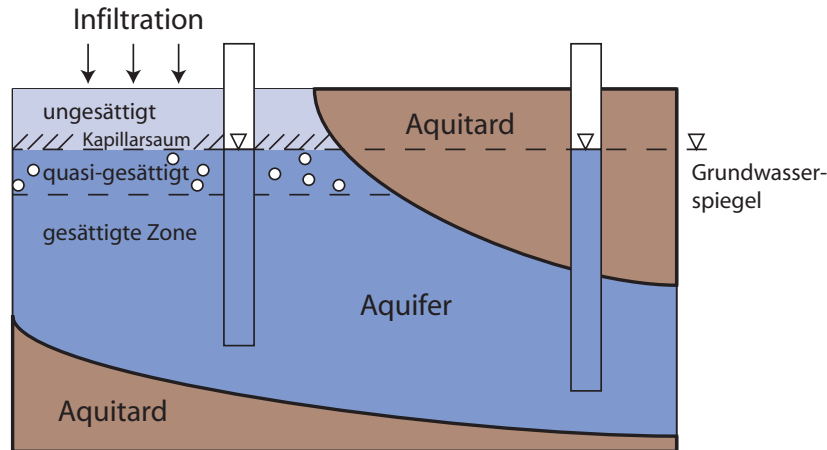


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Aquifersystems.

Ein wichtiger Parameter, der die geometrischen Eigenschaften des Bodenmaterials widerspiegelt, ist die Porosität n . Sie beschreibt das Verhältnis des Porenvolumens V_p zum Gesamtvolumen V_{ges} des Bodenmaterials mit $n = V_p/V_{ges}$. Dessen Wert wird hauptsächlich durch Form und Anordnung des Bodenmaterials (Körner) kontrolliert. Dagegen ist die Porosität kaum von der Korngröße abhängig. Runde Körner gleicher Größe zeigen bei dichtester Packung eine konstante Porosität unabhängig von der absoluten Größe der Körner. Ist der Porenraum nicht zusammenhängend oder existieren Poren, deren Wasser nicht an der Grundwasserströmung teilnimmt, definiert man eine effektive Porosität n_{eff} , die sich nur auf den „aktiven“ Porenraum bezieht. Tabelle 2.1 zeigt typische Porositäten für einige Materialien.

In ausgedehnten Grundwassersystemen können wasserführende Schichten in verschiedenen Ausprägungen vorkommen. Treibt man Bohrungen in eine solche Schicht und der Wasserstand entspricht dem Wasserspiegel, so spricht man von einem ungespannten Aquifer. Im Gegensatz dazu kann das Niveau des Wasserstandes höher als des Wasserspiegels des Aquifers ansteigen, wobei man dann von einem gespannten Aquifer spricht. In diesem Fall übersteigt der hydrostatische Druck den atmosphärischen Druck, was darauf hindeutet, dass der Aquifer von einer darüber liegenden wasserundurchlässigen Schicht („Aquitard“) begrenzt ist, so dass das Grundwasser nicht frei aufsteigen kann. Ein Extremfall sind so genannte artesischen Brunnen, bei denen der Wasserstand im Brunnen noch über der Geländeoberkante liegen kann. Die potentielle Höhe des Wasserspiegels wird auch als „Piezometerhöhe“ oder „hydraulic head“ bezeichnet und kennzeichnet den hydraulischen Druck im Aquifer.

Druckgradienten treiben die Grundwasserströmung in einem Aquifer an. Die zugrundeliegende Theorie wurde bereits von Darcy im Jahre 1856 aufgestellt und verknüpft den spezifischen Durchfluss (Volumen pro Querschnittsfläche) q mit dem Druckgradienten in Längsrichtung dh/dl :

$$q = Q/A = -K \cdot \frac{dh}{dl} \quad (2.1)$$

Typ	Porosität [%]	hydr. Leitfähigkeit [m/s]
Kies	25 - 40	$10^{-2} - 10^2$ (durchlässig)
Sand	25 - 50	$10^{-5} - 10^{-2}$ (durchlässig)
Ton	40 - 70	$10^{-12} - 10^{-9}$ (undurchlässig)
Sandstein	5 - 30	$10^{-10} - 10^{-5}$ (halbdurchlässig)
Kristallingestein	0 - 10	$10^{-13} - 10^{-11}$ (undurchlässig)

Tabelle 2.1: Porosität und Leitfähigkeit einiger Materialien.

mit dem transportierten Wasservolumen Q pro Zeit [m³/s] und der Querschnittsfläche A . Die Proportionalitätskonstante K trägt die Eigenschaften des durchströmten Materials und der strömenden Flüssigkeit. Ihr Kehrwert definiert den Strömungswiderstand. K wird auch als hydraulische Leitfähigkeit oder Durchlässigkeitsbeiwert bezeichnet (siehe Tabelle 2.1). Der spezifische Durchfluss q besitzt die Einheit einer Geschwindigkeit [m/s] und wird daher häufig als Darcy-Geschwindigkeit bezeichnet. Dieser Wert gibt jedoch nicht die tatsächliche Strömungsgeschwindigkeit des Wassers an, da nur ein effektiver Teil der Querschnittsfläche durchströmt wird ($A \cdot n_{eff}$) und die tatsächlichen Strömungswege nicht bekannt sind. In der Verallgemeinerung auf ein dreidimensionales Medium entspricht die Leitfähigkeit K einem Tensor.

2.1.2 Grundwasserfließmodelle

Um Ergebnisse der Tracerstudien für die entsprechenden Untersuchungsgebiete interpretieren zu können, verwendet man Modellvorstellungen des Systems. Für einfache Markierungstracer eignen sich besonders so genannte Boxmodelle, die das Untersuchungsgebiet modellhaft in einzelnen Kompartimente (Boxen) einteilen und den Austausch der Boxen miteinander und der Umwelt simulieren (räumlich und zeitlich).

Für Alterstracer - wie sie auch in dieser Arbeit Anwendung finden - verwendet man so genannte „Lumped Parameter“- oder „Black Box“-Modelle. Diese Modelle betrachten die zu untersuchenden Systeme als Ganzes (eine Box) und lassen räumliche Variationen der Modellparameter außer Acht. Die Modelle übersetzen dabei die Tracer-Inputfunktion in eine zeitabhängige Output-Konzentration, die mit den Beobachtungen verglichen werden kann. Die Art des verwendeten Modells wird durch die so genannte „Transit-Time-Distribution“ (TTD) definiert, die die Verteilung des Tracer-Outputs beschreibt - im Falle eines Alterstracers also die Altersverteilung des Tracers in der Wasserprobe. Die Art der TTD hängt klar mit den Prozessen zusammen, die die Tracerkonzentrationen im System beeinflussen, wie z.B. radioaktiver Zerfall, Mischung, Dispersion usw. Ein wesentlicher Vorteil der Lumped Parameter Modelle gegenüber den Boxmodellen ist die weitaus geringere Anzahl an Parametern, die für die Beschreibung des Systems benötigt werden.

Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Modelle liefern unter anderem Maloszewski & Zuber [1996]; Zuber & Maloszewski [2000].

- **Piston-Flow-Modell** Die Transferfunktion (TTD) des Piston-Flow-Modells ist eine einfache Delta-Funktion. Bildlich gesprochen bedeutet dies, dass ein Wasserpaket nach der Infiltration keinerlei Mischung oder Dispersion erfährt und alle Fließlinien (Weg den ein Wasserpaket zurücklegt) dieselbe Transferzeit besitzen. Die Tracerkonzentration zum Zeitpunkt der Infiltration des Wassers erscheint zeitversetzt, ent-

sprechend der mittleren Verweilzeit, unverändert (radioaktiver Zerfall wird jedoch berücksichtigt) wieder an der Probenahmestelle - Analog zur Strömung durch ein Rohr. Die Form der Inputfunktion bleibt (bis auf radioaktiven Zerfall) erhalten.

- **Exponentialmodell** Das Exponentialmodell beschreibt mathematisch ein vollständig durchmisches System (gemischter Reaktor). Ein Wasserpaket strömt in ein gemischtes System ein, ersetzt ein vollständig gemischtes Wasserpaket und wird mit dem verbleibenden Restwasser wiederum gemischt. Ein austretendes Wasserpaket enthält damit Anteile von Wasserpaketen jeglichen Alters, wobei der Beitrag rezenten Wassers höher ist als älteren Wassers. Die Transferzeiten sind in diesem Modell exponentiell verteilt. Übertragen auf die Fließlinien des Grundwassers in einem Aquifer, wird der kürzesten Fließlinie eine niedrige Transferzeit und der längsten Linie eine höhere Transferzeit zugewiesen. Mischung kommt in diesem Fall erst in der Probenahmestelle und nicht im Aquifer zustande.
- **Dispersionsmodell** Im Gegensatz zum Exponentialmodell beschreibt die Transferfunktion des Dispersionsmodells eine Glockenkurve, deren Breite durch den Parameter der Dispersion gegeben wird. Ein Wasserpaket kann je nach Größe der Dispersion mit benachbarten Paketen/Fließlinien im Aquifer mischen.

2.2 Tracer in der Hydrologie

Unter der allgemeinen Bezeichnung „Tracer“ (dt. „Spurenstoff“) verstehen wir chemische Verbindungen oder Isotope, die auf Grund natürlicher (so genannte Umwelttracer) oder künstlicher Prozesse in der Umwelt anzutreffen sind. Die Bezeichnung „Tracer“ oder „Spurenstoff“ zeigt bereits zwei wesentliche Eigenschaften. Zum einen sind Spurenstoffe oft nur in geringen Konzentrationen vorzufinden. Zum anderen dienen sie zur Markierung des entsprechenden Systems.

Die Anwendungsgebiete in der Hydrologie sind dabei vielfältig. Zur Herkunftsbestimmung von Wassermassen können Tracer eingesetzt werden, um z.B. Grundwasserneubildungsgebiete oder Fließpfade von Grundwasser zu identifizieren. Die klimatischen Umstände (z.B. Paläotemperatur) während der Bildung von Grundwasser können rekonstruiert werden (z.B. Edelgase, stabile Isotope des Wassers). Nicht zuletzt finden Tracer Anwendung in der Altersbestimmung von Wassermassen, wodurch sich Aussagen über Transportmechanismen, Fließgeschwindigkeiten von Grundwässern, Erneuerungs- und Austauschraten treffen lassen. Hierfür unterscheidet man zwei Arten von Tracern. Tracer, deren Konzentration auf Grund radioaktiven Zerfalls zeitabhängig ist (z.B. Tritium) und konservative Tracer, deren Eintrag in das zu untersuchende System bekannte zeitliche Variabilitäten aufweisen (z.B. SF₆, CFC's).

Ideale Tracer in der Hydrologie bewegen sich passiv mit den Wassermassen und sind konservativ, d.h. werden nicht durch chemische oder biologische Reaktionen beeinflusst.

Im folgenden Abschnitt sollen einige grundlegende Konzepte der Isotopenhydrologie kurz vorgestellt werden.

2.2.1 Isotope und Isotopenverhältnisse

Als Isotope bezeichnet man Atome desselben Elementes mit unterschiedlicher Masse hervorgerufen durch eine unterschiedliche Anzahl Neutronen im Atomkern. Der Bereich in

dem die Neutronenanzahl variieren kann ist jedoch limitiert. Zu „viele“ oder zu „wenige“ Neutronen führen zu instabilen Kernzuständen - der Radioaktivität. Dementsprechend können stabile und instabile (radioaktive) Isotope eines Elementes existieren.

Mehr noch als die Isotopenkonzentrationen sind die Mengenverhältnisse der Isotope eines Elementes von Interesse. Zum einen lassen sich diese Isotopenverhältnisse wesentlich einfacher messen als Absolutkonzentrationen und zum anderen kann die Untersuchung natürlicher Variationen der Isotopenverhältnisse (Fraktionierung) zum Verständnis physikalischer (z.B. Evaporation, Kondensation), chemischer (z.B. Ionenaustausch, Chemisorption) oder biologischer (z.B. Respiration) Prozesse beitragen.

Isotopenverhältnisse R werden in der Regel als das Verhältnis zwischen dem seltenen Isotop A und dem häufigeren Isotop B angegeben.

$$R = \frac{A}{B}$$

Natürliche Variationen der Isotopenverhältnisse sind meist sehr gering (Promillebereich), so dass selbst die Analyse der Isotopenverhältnisse nicht hinreichend genau ist. Eine Erhöhung der Genauigkeit wird erreicht, indem man Isotopenverhältnisse relativ zu einem Standard mit bekanntem Verhältnis analysiert. Beispielsweise wird bei der Analyse der stabilen Isotope des Sauerstoffs und Wasserstoffs ständig zwischen Probegas und Standardgas gewechselt. Die Messgenauigkeit lässt sich damit meist um eine Größenordnung erhöhen [Cook & Herczeg [2000], Kap.3].

Relative Isotopenverhältnisse werden in der so genannten δ -Notation angegeben:

$$\delta = \frac{R_{Probe}}{R_{std}} - 1$$

wobei R_{Probe} das Isotopenverhältnis der Probe und R_{std} das Isotopenverhältnis des Standards sind. δ -Werte sind dimensionslos, werden aber meist auf Grund der kleinen Werte in Promille angegeben.

Wie bereits erwähnt können physikalische, chemische und biologische Reaktionen oder Phasenübergänge Änderungen der Isotopenverhältnisse hervorrufen. Zum einen verhalten sich verschiedene Isotope auf Grund ihrer verschiedenen Massen unterschiedlich. Schwerere Isotope sind weniger mobil als leichtere. Wegen:

$$kT = \frac{1}{2}mv^2 \Rightarrow v \sim \frac{1}{\sqrt{m}}$$

wobei k = Boltzmannkonstante, T = absolute Temperatur, m = Isotopenmasse und v = Geschwindigkeit ist, ist die Teilchen- oder Molekülgeschwindigkeit invers proportional zur Wurzel der Masse.

Zum anderen besitzen Moleküle, bestehend aus schwereren Isotopen, generell höhere Bindungsenergien und zeigen damit ein langsames Reaktionsverhalten als Moleküle der leichteren Isotope. Es wird mehr Energie benötigt um schwerere Moleküle zu dissoziieren.

Eine genaue Abhandlung der Fraktionierungseffekte findet sich z.B. in Clark & Fritz [1997].

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Tracer dieser Studie vorgestellt und die auftretenden Fraktionierungsprozesse näher erläutert.

Sauerstoff		Wasserstoff	
^{16}O	0,99757	^1H	0,99985
^{17}O	0,00038	^2H	0,00015
^{18}O	0,00205		

Tabelle 2.2: Häufigkeiten der stabilen Wasserstoff- und Sauerstoffisotope.
Angaben nach Nier [1950] und Cook & Herczeg [2000]

2.2.2 Stabile Isotope des Sauerstoffs und Wasserstoffs

Die Analyse der stabilen Isotope des Wassers ^{18}O und ^2H ist eine weit etablierte Methode zur Untersuchung hydrologischer Systeme.

Sauerstoff besitzt 3 stabile Isotope - ^{16}O , ^{17}O und ^{18}O . In der Hydrologie wird im Wesentlichen nur das Isotopenverhältnis der beiden häufigsten Isotope $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ verwendet. Wasserstoff seinerseits besitzt 2 stabile Isotope - ^1H und ^2H . Deren relative Häufigkeiten sind in Tabelle 2.2 dargestellt.

Der derzeitige Referenzstandard (seit 1968) der Sauerstoff- und Wasserstoffisotope wird als „Vienna Standard Mean Ocean Water“ (VSMOW) bezeichnet. Die Isotopenverhältnisse in diesem Standard entsprechen nach Baertschi [1976] und Hagemann *et al.* [1970]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{VSMOW} &= (2005,2 \pm 0,45) \cdot 10^{-6} \\ \left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{VSMOW} &= (155,76 \pm 0,05) \cdot 10^{-6} \end{aligned}$$

Entsprechend werden die Isotopenverhältnisse für Sauerstoff und Wasserstoff in δ -Notation angegeben als:

$$\begin{aligned} \delta^{18}\text{O}_{Probe} &= \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{Probe}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{VSMOW}} - 1 \\ \delta^2\text{H}_{Probe} &= \frac{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{Probe}}{\left(\frac{^2\text{H}}{^1\text{H}}\right)_{VSMOW}} - 1 \end{aligned}$$

2.2.2.1 Fraktionierungsprozesse in der Hydrologie

In der Natur finden sich verschiedene Kombinationen der Sauerstoff- und Wasserstoffisotope im Wassermolekül wieder. Die häufigsten Formen sind $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ und $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ mit Häufigkeitsverhältnissen von ca. $10^6 : 2000 : 320$ [Roedel, 2000]. Die im vorhergehenden Abschnitt angedeuteten Fraktionierungsprozesse wirken sich auf die isotopische Zusammensetzung des Wassers im hydrologischen Kreislauf aus.

- **Evaporation**
Bei der Wasserdampfbildung über den Ozeanen können zwei Fraktionierungsprozesse unterschieden werden - Gleichgewichtsfractionierung und kinetische Fraktionierung.

Für die **Gleichgewichtsfraktionierung** betrachtet man ein abgeschlossenes System, in dem die flüssige Phase mit der Gasphase im Gleichgewicht steht. Die hier auftretende Isotopenfraktionierung beruht auf dem oben genannten Effekt der Erhöhung der Bindungsenergie isotopisch schwererer Wassermoleküle. Die zwischenmolekularen Bindungen in der flüssigen Phase sind höher als bei leichteren Wassermolekülen - der Dampfdruck isotopisch schwererer Wassermoleküle sinkt somit (ca. 1% für $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ und 10% für $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ [Dansgaard *et al.*, 1973]). Die Gasphase ist damit isotopisch leichter als die Flüssigphase ($\delta^{18}\text{O} < 0\text{‰}$ und $\delta^2\text{D} < 0\text{‰}$ entsprechend den Unterschieden in den Dampfdrücken). Die Größe der Fraktionierung ist dabei temperaturabhängig (und unterschiedlich für Sauerstoff und Wasserstoff).

Die Wasserdampfbildung über den Ozeanen ist jedoch kein Gleichgewichtsprozess. Es werden ständig Wasserdampfmoleküle aus der Gasphase durch vertikalen Transport entfernt. Zu der Gleichgewichtsfraktionierung kommt eine zusätzliche **kinetische Fraktionierung** hinzu, die durch die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten bzw. Molekülgeschwindigkeiten (verursacht durch unterschiedliche Isotopenmassen, siehe Kap.2.2.1) bedingt wird. Auch hier werden die leichteren Isotope stärker in der Gasphase angereichert. Im Gegensatz werden die Ozeane prinzipiell isotopisch schwerer. Auf Grund der Größe des Reservoirs ist dieser Effekt jedoch nicht messbar. Bei kleineren Reservoirs, bei denen signifikante Flüssigkeitsmengen verdunsten ist dieser Effekt dahingegen von Bedeutung.

Die Stärke der beiden Fraktionierungsprozesse hängt dabei stark von der Luftfeuchtigkeit über der Wasserfläche ab. Bei 100% Luftfeuchtigkeit steht die Gasphase im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase, wohingegen die kinetische Fraktionierung mit sinkender Luftfeuchtigkeit an Einfluss gewinnt.

- **Kondensation**

Der Antriebsmechanismus der Kondensation von Wasserdampf ist eine Temperaturerniedrigung. Kondensation von Wasserdampf setzt ein, wenn der Dampfdruck durch Temperaturverringern den Sättigungsdampfdruck überschreitet. Im Gegensatz zur Wasserdampfbildung über den Ozeanen sind nun beide Phasen von ähnlicher Größe, so dass sich die Isotopie des Reservoirs - dem Wasserdampf - und des Kondensates ändert. Da während der Kondensation die Luftmasse mit Wasserdampf gesättigt ist (Luftfeuchtigkeit = 100%) findet der Prozess der Gleichgewichtsfraktionierung der Isotope statt. Die schwereren Isotope (^{18}O und ^2H) werden wegen ihres geringeren Dampfdruckes in der flüssigen Phase angereichert. Die Gasphase wird gleichzeitig isotopisch abgereichert. Der Niederschlag aus der ersten Phase der Kondensation ist somit am schwersten und entspricht den Isotopenverhältnissen der Wasserdampfquelle. Im weiteren Verlauf wird der Niederschlag immer weiter abgereichert sein. Niederschlag wird also mit sinkender Temperatur an ^{18}O und ^2H abgereichert. Dieses Verhalten wird auch als Rayleigh-Destillation bezeichnet. Zusätzlich können auch bei der Niederschlagsbildung zusätzliche Fraktionierungen durch Nichtgleichgewichtsprozesse auftreten.

2.2.2.2 Fraktionierungseffekte

Auf Grund der Fraktionierungsprozesse, die die isotopische Zusammensetzung der Niederschläge ändern, können die folgenden Effekte beobachtet werden.

- Temperaturkorrelation

Wie wir sehen konnten beschreibt der Prozess der Rayleigh-Destillation die isotopische Abreicherung der Niederschläge mit sinkender Temperatur. Aus diesem Grund kann die isotopische Zusammensetzung der Niederschläge als Temperaturproxy¹ verwendet werden. Dansgaard [1964] gibt folgenden Zusammenhang zwischen den Isotopenverhältnissen und der mittleren Jahrestemperatur T_a an:

$$\begin{aligned}\delta^{18}O [\text{‰}] &= 0,695 \left[\frac{\text{‰}}{\text{°C}} \right] \cdot T_a - 13,6 [\text{‰}] \\ \delta^2H [\text{‰}] &= 5,6 \left[\frac{\text{‰}}{\text{°C}} \right] \cdot T_a - 100 [\text{‰}]\end{aligned}$$

die aus grönländischen und nordatlantischen Niederschlagsdaten ermittelt wurden. Daten von Yurtsever & Gat [1981] für gemäßigte Breiten zeigen hingegen für die Sauerstoffisotopie:

$$\delta^{18}O [\text{‰}] = 0,34 \left[\frac{\text{‰}}{\text{°C}} \right] \cdot T_a - 12 [\text{‰}]$$

Rozanski *et al.* [1993] geben anhand von Daten des „Global Network of Isotopes in Precipitation“ (GNIP) an, dass zum Teil starke lokale Abweichungen existieren. So zeigen $\delta^{18}O$ -Werte aus der Antarktis eine stärkere Temperaturabhängigkeit von $0,9\text{‰}/\text{°C}$ und marine Niederschläge niedrigere Werte von bis zu $0,17\text{‰}/\text{°C}$. Die Anwendbarkeit der stabilen Isotope des Sauerstoffs und Wasserstoffs sind offensichtlich stark an die lokalen Gegebenheiten gekoppelt. Der Unterschied zwischen kontinentalen und marinen Niederschlägen zeigt, dass neben den Temperatureffekten weitere geographische Effekte Einfluss auf die isotopische Zusammensetzung der Niederschläge haben (siehe nachfolgende Punkte).

- Kontinentaleffekt

Wasserdampf, der sich von den Quellregionen der Küstengebiete in das Kontinentinnere bewegt, wird durch die Änderung des Reliefs zum Aufsteigen gezwungen und bildet auf Grund der Temperaturänderung Niederschlag aus. In Kap. 2.2.2.1 wurde gezeigt, dass sich während der Niederschlagsbildung die Isotopie sowohl des Niederschlages als auch des zurückbleibenden Wasserdampfes (Rayleigh-Prozess) ständig ändert. Der Niederschlag wird also zunehmend an schweren Isotopen angereichert.

- „Latitude“-Effekt

Die Ursache des Effektes ist vergleichbar mit dem Kontinentaleffekt mit dem Unterschied, dass die Luftmassen sich von niedrigen zu hohen Breiten bewegen und während des Abregnens (wegen Temperaturänderung) die Niederschläge eine Abreicherung der schweren Isotope erfahren. Die Gradienten hierfür sind nicht linear und bewegen sich für $\delta^{18}O$ von $-0,6\text{‰}$ pro Breitengrad für kontinentale Niederschläge in mittleren Breiten Europas und Nordamerikas bis hin zu -2‰ pro Breitengrad in antarktischen Niederschlägen [Clark & Fritz, 1997]. Entsprechend findet man Werte für δ^2H von $-4,9\text{‰}$ pro Breitengrad (mittlere Breiten) bis $-16,3\text{‰}$ pro Breitengrad (Antarktis).

- Höheneffekt

Mit zunehmender Höhe findet eine Abreicherung der schweren Isotope statt. Dieser

¹als Proxy wird ein indirekter Indikator bezeichnet

Vorgang ist im Wesentlichen durch die Temperaturabnahme mit zunehmender geographischer Höhe bedingt. Zusätzlich kann der Niederschlag beim Abregnen verdunsten und verursacht einen zusätzlichen Höheneffekt, da Niederschlag größerer Fallhöhe stärker verdunsten kann. Typische Gradienten auf Grund des „Höheneffektes“ liegen für $\delta^{18}\text{O}$ im Bereich von $-0,15\text{‰}/100\text{ m}$ bis zu $-0,5\text{‰}/100\text{ m}$ [Yurtsever & Gat, 1981] und entsprechend für $\delta^2\text{H}$ bei $-1,2\text{‰}/100\text{ m}$ bis $-4\text{‰}/100\text{ m}$.

- „Amount“-Effekt

Je geringer die Niederschlagsmenge desto isotopisch schwerer ist der Niederschlag. Geringe Niederschlagsmengen gehen meist mit geringen Luftfechtigkeiten einher, die die Verdunstung des Niederschlages auf dem Weg zum Boden begünstigen. Fraktionierung während der Evaporation der Niederschläge ist ein Nichtgleichgewichtseffekt und erhöht den Anteil an schweren Isotopen im Niederschlag.

- Saisonale Effekte

Saisonale Effekte, die sich auf die isotopische Zusammensetzung der Niederschläge auswirken, setzen sich aus den oben genannten Effekten zusammen. So findet man Winterniederschläge im Vergleich zu Sommerniederschlägen meist an schweren Isotopen abgereichert vor. Zum einen bewirken die niedrigeren Wintertemperaturen eine veränderte Rate der Niederschlagsbildung auf dem Weg von den Quellgebieten polwärts. Andererseits beeinflussen saisonal unterschiedliche Quellgebiete und Evapotranspiration über den Kontinenten die isotopische Zusammensetzung des Wasserdampfes und damit der Niederschläge.

2.2.2.3 Meteorische Wasserlinie

Die in Kap. 2.2.2.1 und Kap. 2.2.2.2 vorgestellten Fraktionierungsprozesse und -effekte wirken sich in ähnlichem Maße auf die Isotopie von Sauerstoff und Wasserstoff aus. Craig [1961] fand eine Korrelation zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ in Niederschlagsdaten global verteilter Stationen, die als „Global Meteoric Waterline“ (GMWL) bezeichnet wird, von:

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10\text{‰} \quad (2.2)$$

Neuere Daten von Rozanski *et al.* [1993] zeigen eine leichte Korrektur dieser Beziehung zu:

$$\delta^2\text{H} = 8,13 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10,8\text{‰} \quad (2.3)$$

Der konstante Offset von $10,8\text{‰}$ wird dabei als „Deuterium-Exzess“ bezeichnet. Dieser Wert wird durch den Anteil der kinetischen Fraktionierung neben der Gleichgewichtsfraktionierung bei der Entstehung des Wasserdampfes bestimmt und ist somit ein Maß für die Luftfeuchte in der Quellregion (typisch $75\% - 85\%$ [Roedel, 2000; Clark & Fritz, 1997]). Niederschläge aus feuchteren Gebieten bzw. feuchteren Klimaperioden zeigen einen geringeren Deuterium-Exzess als Niederschläge aus trockeneren Regionen bzw. Perioden.

Leichte Unterschiede in der Steigung der GMWL treten bei Niederschlägen aus Quellregionen unterschiedlicher Temperatur auf, da die Fraktionierungseffekte und damit das Verhältnis $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ temperaturabhängig sind [Roedel, 2000; Clark & Fritz, 1997].

Generell gilt, dass die GMWL ein durchschnittlicher Wert der lokal unterschiedlichen Wasserlinien ist („Lokal Meteoric Waterline“, LMWL) und daher nur in bedingtem Maße für die Interpretation lokaler Niederschläge angewandt werden kann. Hauptursache für lokale Niederschläge, die nicht auf der GMWL liegen, ist die Verdunstung der Niederschläge.

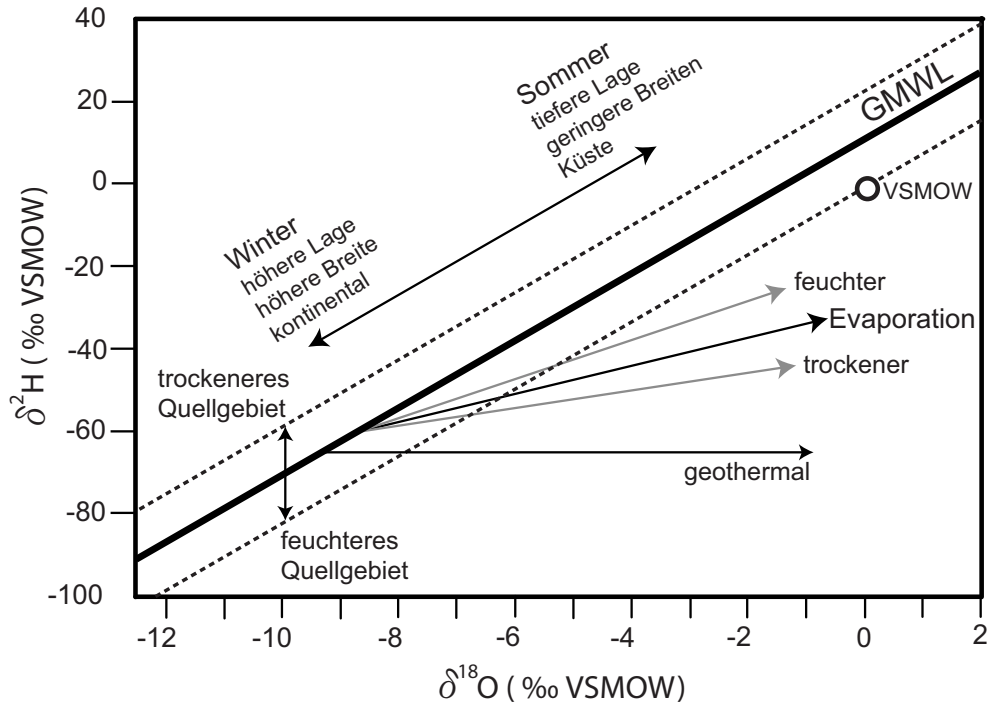


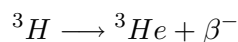
Abbildung 2.2: GMWL und lokale Fraktionierungseffekte.

Da es sich hierbei nicht um einen Gleichgewichtsprozess handelt, kann sich die Steigung der LMWL deutlich von der der GMWL unterscheiden (oft zwischen 3 und 6 [Cook & Herczeg, 2000]). In hydrothermalen Systemen sind Austauschreaktionen der Sauerstoffisotope des Wassers und des Gesteins bekannt, die zu einem s.g. „ $\delta^{18}\text{O}$ -Shift“ führen. Da Gesteine vergleichsweise wenig Wasserstoff besitzen, ist dieser „Shift“ kaum in „ $\delta^2\text{H}$ “ vorhanden. Abb. 2.2 zeigt einen Überblick über die lokalen Effekte, die zu Verschiebungen der Niederschläge von der GMWL führen können.

2.2.3 Tritium

2.2.3.1 Tritium im Niederschlag

Tritium (^3H) ist das schwerste Isotop des Wasserstoffs. Es ist radioaktiv und zerfällt (β^- -Zerfall) mit einer Halbwertszeit von 12,32 Jahren [Lucas & Unterwiesing, 2000] zu ^3He .



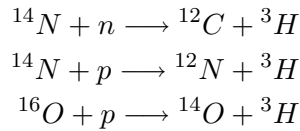
Tritiumkonzentrationen werden üblicherweise in „tritium units“ (TU) angegeben wobei gilt:

$$1\text{TU} \hat{=} \frac{^3\text{H}}{^1\text{H}} = 10^{-18}$$

Eine Tritiumkonzentration von 1 TU entspricht einer Radioaktivität von 0,118 Bq/kg.

Tritium wird **kosmogen** in der oberen Atmosphäre durch Reaktionen von Protonen (p) und Neutronen (n) der kosmischen Strahlung mit Sauerstoff und Stickstoff gebildet.

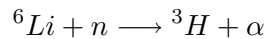
Die wichtigsten Reaktionen sind dabei:



Die mittlere atmosphärische Produktionsrate beträgt ca. $2500 \text{ Atome m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ mit leichten Variationen in der geomagnetischen Breite [Rozanski *et al.*, 1991].

Wie auch die beiden stabilen Wasserstoffisotope ${}^1\text{H}$ und ${}^2\text{H}$, kommt Tritium als Teil des Wassermoleküls vor und findet sich somit im Niederschlag wieder. Für die Untersuchung der natürlichen Hintergrundkonzentration von Tritium im Niederschlag existieren nur wenige Untersuchungen. So gibt Brown [1961] natürliche Hintergrundwerte für Ottawa (45°N) von ca. 15 TU an (Wasser vor 1951). Untersuchungen von Kaufman & Libby [1954] (Wasser von 1928 bis 1953) zeigen für mittlere Breiten Hintergrundkonzentrationen von 5,2 TU für Niederschläge aus dem Mississippi Gebiet, von 7,7 TU für Lake Michigan und Untersuchungen an französischen Weinen von 5 TU.

Neben der kosmogenen Produktion kann Tritium **geogen** im Boden produziert werden. Die während des Zerfalls von Uran und Thorium im Gestein produzierten Neutronen induzieren einen radioaktiven α -Zerfall des Lithiums im Gestein mit Tritium als Zerfallsprodukt.



Die daraus resultierende Produktionsrate ist mit $200 \text{ Atome m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ um eine Größenordnung kleiner als die atmosphärische Produktionsrate. Mit Ausnahme von Gesteinen hoher Lithiumkonzentration ist dieser Anteil an der Tritiumkonzentration vernachlässigbar und bewegt sich im Bereich von 0,1 TU oder weniger [Clark & Fritz, 1997].

Die weitaus größte Quelle für Tritium ist **anthropogener** Natur - Tritium aus therm nuklearen Bombentests (kurz „Bombentritium“). Während der Detonation werden große Mengen an Neutronen freigesetzt, die ähnlich der kosmogenen Produktion zur Aktivierung des atmosphärischen Stickstoffs führen und Tritium bilden. Die Geschichte des Bombentritiums beginnt 1951 mit dem Test der ersten therm nuklearen Bombe gefolgt von der Hauptphase der Bombentests in der Nordhemisphäre zwischen 1952 und 1962.

Entsprechend sehen wir in Abb. 2.3 einen starken Anstieg der Tritiumkonzentration um mehrere Größenordnungen mit einem Maximum im Jahre 1963. Diese Niederschlagsdaten aus der Nähe von Ottawa stellen die längste Datenreihe des Netzwerkes „Global Network of Isotopes in Precipitation“ (GNIP) der IAEA dar. Zum einen sehen wir, dass zum heutigen Zeitpunkt die Tritiumkonzentrationen wieder auf ein Maß vergleichbar mit den Hintergrundwerten (vor 1951) abgenommen haben. Hauptursache ist das „Auswaschen“ des Tritiums aus der Atmosphäre durch den Niederschlag. Zum anderen sehen wir, dass die Tritiumkonzentrationen eine Funktion der geographischen Breite sind und einen deutlichen Jahresgang besitzen, da der Haupteintrag des Tritiums aus der Stratosphäre in die Troposphäre in mittleren bis hohen Breiten stattfindet und jahreszeitlich variiert (Maximum im Frühjahr) [Clark & Fritz, 1997].

2.2.3.2 Datierung mit ${}^3\text{H}$ und ${}^3\text{H}$ - ${}^3\text{He}$

Die Datierung von Grundwasser mit Tritium beinhaltet mehrere Methoden. Die Eigenschaft der **Radioaktivität** des Tritiums nutzt man, indem man mit Hilfe des Zerfallsge-

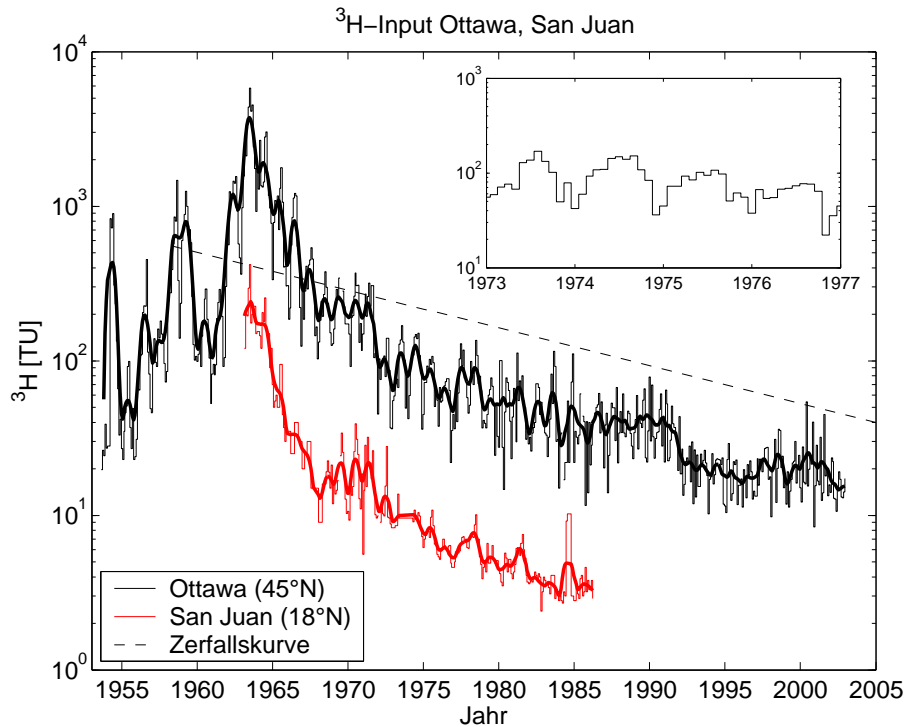


Abbildung 2.3: Tritiumzeitreihe von Ottawa und San Juan.

Monatsmittel (dünne Linien) und Jahresmittel (dicke Linien) der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag. Tritiumkonzentrationen im Niederschlag erreichten ein Maximum Mitte der 60er Jahre auf Grund der anthropogenen Produktion durch thermonukleare Bombentests. Heutige Konzentrationen entsprechen weitgehend den Vorbombenwerten. Eingezeichnet ist zusätzlich eine Zerfallskurve für eine Tritiumkonzentration von 40 TU im Grundwasser des Jahres 2005.

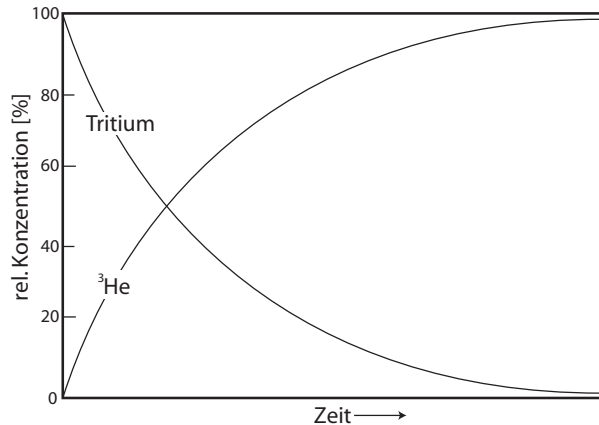
setzes die Zeit t berechnen kann, die vergangen ist um eine initiale Tritiumkonzentration ${}^3H(0)$ auf einen bestimmten Wert ${}^3H(t)$ zerfallen zu lassen.

$${}^3H(t) = {}^3H(0) \cdot e^{-\lambda t} \quad (2.4)$$

$$t = -\frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{{}^3H(t)}{{}^3H(0)} \quad (2.5)$$

Die Konstante λ bezeichnet man als Zerfallskonstante. Sie entspricht $\ln(2)/t_{1/2}$ mit der Halbwertszeit $t_{1/2} = 12,32$ Jahren, d.h. $\lambda = 0,05626 \text{ a}^{-1}$. Grundlegend für diese Methode ist die genaue Kenntnis der anfänglichen Tritiumkonzentration ${}^3H(0)$.

Diese Methode - in etwas abgewandelter Form - ist graphisch in Abb.2.3 dargestellt. Die Zerfallskurve zeigt die Zurückextrapolation einer Tritiumkonzentration von 40 TU im Jahre 2005. In einer vereinfachten Modellvorstellung ergibt sich das Wasseralter aus dem Punkt an dem die Zerfallskurve die Tritium-Inputfunktion (hier für Ottawa) schneidet. Die Form der Inputfunktion erlaubt jedoch keine eindeutige Datierung dieser Art, da mehrere Schnittpunkte und somit mehrere Wasseralter existieren. Diese Methode erlaubt letztlich nur eine Aussage über das Mindestalter des Wassers. Die Datierung mit Hilfe von Tritium ist trotz dieses Nachteils ein wichtiges Analysewerkzeug, da sich Grundwässer zumindest qualitativ als Vorbombenwässer (kein oder sehr wenig Tritium), Wässer aus dem Bombenmaximum (hoher Tritiumwert von über 20–100 TU je nach Inputfunktion) oder als Nachbombenwässer (wenige TU) einstufen lassen.

Abbildung 2.4: Prinzip der ^3H - ^3He -Datierung.

In gleicher Weise wie Tritium zerfällt wächst ^3He im Grundwasser an.

Darüber hinaus existieren noch weitere Varianten der Tritiumdatierung, die letztlich die starke Markierung des Wassers aus der Zeit des Bombenmaximums zur Grundlage haben.

Um den Nachteil der nicht eindeutigen Datierung mit Hilfe der Tritiumdatierung auszugleichen, verwendet man das Zerfallsprodukt ^3He des Tritiumzerfalls in der so genannten **^3H - ^3He -Datierung**. Einen Überblick über die Methode gibt Schlosser *et al.* [1988]. In gleichem Maße wie Tritium im Wasser zerfällt wächst ^3He an (auch als tritiogenes Helium bezeichnet). Abb. 2.4 zeigt dieses Verhalten qualitativ. Tritium zerfällt, wie bereits erwähnt, nach Gleichung 2.5. ^3He wächst nach:

$$^3\text{He}(t)_{\text{trit}} = ^3\text{H}(0) \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \quad (2.6)$$

an, wobei $^3\text{He}(t)_{\text{trit}}$ die zur Zeit t produzierte Menge an ^3He und $^3\text{H}(0)$ die anfängliche Tritiummenge (Zeitpunkt 0) ist. Demzufolge berechnet sich das ^3H - ^3He -Alter aus der zum Zeitpunkt t gemessenen Tritiummenge $^3\text{H}(t)$ und tritiogen produzierten Helium-Menge $^3\text{He}(t)_{\text{trit}}$:

$$t = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left(1 + \frac{^3\text{He}(t)_{\text{trit}}}{^3\text{H}(t)} \right) \quad (2.7)$$

Diese Altersberechnung ist dabei unabhängig von der anfänglichen Tritiumkonzentration und somit vom zeitlichen Verlauf des Tritiumeintrages. Schlussendlich besteht die Herausforderung in der Bestimmung der tritiogenen Komponente der gemessenen ^3He -Konzentration des Wassers, die sich aus einem Gleichgewichtsanteil, einem radiogenen Anteil, einem „Excess Air“-Anteil und eben dem tritiogenen Anteil zusammensetzt. Im folgenden Kapitel wird unter anderem gezeigt wie sich aus den Messungen der Edelgase (He, Ne, Ar, Kr und Xe) die tritiogene ^3He -Konzentration bestimmen lässt (Gleichung 2.38).

2.2.4 Edelgase im Grundwasser

Ein wesentlicher Schwerpunkt dieser Tracerstudie liegt auf dem Einsatz von gelösten Edelgasen im Grundwasser. Edelgase sind auf Grund ihrer Inertheit gegenüber chemi-

schen und biologischen Prozessen besonders als Tracer geeignet und können im Wesentlichen als konservativ betrachtet werden. Im Grundwasser finden sich verschiedene Edelgaskomponenten wieder. Zum einen stellt sich im Bereich der ungesättigten Bodenzone ein Lösungsgleichgewicht zwischen den atmosphärischen Edelgasen und dem Grundwasser während der Infiltration des Niederschlages ein. Eingeschlossene Luftblasen im Boden lösen sich auf Grund des hydrostatischen Druckes zusätzlich im Grundwasser und erzeugen einen so genannten Luftüberschuss der Edelgase über dem Gleichgewichtszustand - auch als „Excess Air“ bezeichnet. Im Boden können nach der Infiltration der Niederschläge weitere nichtatmosphärische Quellen zur Anreicherung der Edelgase im Grundwasser beitragen - radiogene bzw. terrigene Quellen. Die Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon stehen im Fokus der Untersuchungen und deren Eigenschaften sollen im Folgenden im Detail betrachtet werden. Eine untergeordnete Rolle spielt das radioaktive Edelgas Radon. Dessen Eigenschaften sollen hier nur kurz erläutert werden insofern sie für die Interpretation der Ergebnisse relevant sind.

2.2.4.1 Atmosphärische Komponente

Die Atmosphäre gilt, mit Ausnahme von Helium und Radon, als Hauptreservoir für Edelgase im Grundwasser. Die Edelgaszusammensetzung der Atmosphäre wird dabei als zeitlich konstant angenommen. Die Tabellen 2.3, 2.4 und 2.5 geben einen Überblick über deren Häufigkeiten und über die Isotopen- und Elementverhältnisse in der Atmosphäre.

Lediglich die leichten Edelgase ^3He und ^4He besitzen eine signifikante Senke - das thermische Entweichen in die Exosphäre. Die Senkenflüsse liegen dabei für ^3He bei $(6-11)\cdot 10^4$ Atome $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ und für ^4He bei $(2-4)\cdot 10^{10}$ Atome $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ [Torgersen, 1989]. Diese Flüsse sind mit den Quellflüssen aus Erdmantel und -kruste von insgesamt $(15-17,3)\cdot 10^4$ Atome $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ für ^3He und $(9-19)\cdot 10^9$ Atome $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ für ^4He vergleichbar [Torgersen, 1989], so dass das atmosphärische He-Inventar als zeitlich konstant betrachtet werden kann. Ozima & Podosek [1983] geben die atmosphärische He-Konzentration zu 5,24 ppm an mit einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis (R_a) nach Clarke *et al.* [1976] von $R_a = 1,384\cdot 10^{-6}$.

Neon besitzt 3 Isotope ^{20}Ne (90,5%), ^{21}Ne (0,268%) und ^{22}Ne (9,23%) mit einer Gesamtkonzentration in der Atmosphäre von 18,18 ppm und einem $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Isotopenverhältnis von 9,80. Der Ursprung der atmosphärischen Ne-Signatur wird nach wie vor kontrovers diskutiert [Dickin, 1995; Ozima & Podosek, 1983]. Während ^{21}Ne und ^{22}Ne in geringen Mengen in der Erdkruste produziert werden, ist ^{20}Ne nicht nukleogenem Ursprungs (nukleogene Produktionsraten sind vernachlässigbar).

Das weitaus häufigste Edelgas in der Atmosphäre ist **Argon** mit 9340 ppm. Neben den Isotopen ^{36}Ar (0,3371%) und ^{38}Ar (0,0632%) ist ^{40}Ar (99,6%) das häufigste Isotop mit einem $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnis von 295,5 [Steiger & Jäger, 1977] (der ursprüngliche Wert von 296,0 nach Nier [1950] wird für geochronologische Anwendungen nicht verwendet). Der hohe atmosphärische Anteil resultiert hierbei hauptsächlich aus dem Zerfall von ^{40}K zu ^{40}Ar in der Erdkruste und anschließender Ausgasung in die Atmosphäre.

Die schweren Edelgase **Krypton** und **Xenon** zeigen die geringsten atmosphärischen Konzentrationen von 1,14 ppm und 0,087 ppm. Sie besitzen eine Vielzahl von Isotopen

Edelgas	Volumenanteil an Luft	Isotop	relative isotopische Häufigkeit
He	$(5,24 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	^3He	0,001348
		^4He	100
Ne	$(1,82 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	^{20}Ne	90,5
		^{21}Ne	0,268
		^{22}Ne	9,23
Ar	$(9,34 \pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	^{36}Ar	0,3371
		^{38}Ar	0,0632
		^{40}Ar	99,60
Kr	$(1,14 \pm 0,01) \cdot 10^{-6}$	^{78}Kr	0,347
		^{80}Kr	2,257
		^{82}Kr	11,52
		^{83}Kr	11,48
		^{84}Kr	57,00
		^{86}Kr	17,40
Xe	$(8,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-8}$	^{124}Xe	0,0951
		^{126}Xe	0,0887
		^{128}Xe	1,919
		^{129}Xe	26,44
		^{130}Xe	4,070
		^{131}Xe	21,22
		^{132}Xe	26,89
		^{134}Xe	10,43
		^{136}Xe	8,857

Tabelle 2.3: Edelgaszusammensetzung trockener Luft.

Werte nach Ozima & Podosek [1983], He-Isotopenverhältnis nach Clarke et al. [1976], ^{36}Ar nach Steiger & Jäger [1977]

Isotopenverhältnis	
$^3\text{He}/^4\text{He}$	$1,384 \cdot 10^{-6}$
$^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$	0,3185
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	9,80
$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	0,029
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	295,5
$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	0,19

Tabelle 2.4: Atmosphärische Edelgas-Isotopenverhältnisse nach Tabelle 2.3.

Verhältnis a/b	a				
	He	Ne	Ar	Kr	Xe
He	1	3,47	$1,78 \cdot 10^3$	0,218	0,0166
Ne	0,288	1	514	0,0627	$4,79 \cdot 10^{-3}$
Ar	$5,61 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	1	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$
Kr	4,60	15,9	$8,19 \cdot 10^3$	1	0,0763
Xe	60,2	209	$1,07 \cdot 10^5$	13,1	1

Tabelle 2.5: Atmosphärische Edelgas-Elementverhältnisse nach Tabelle 2.3.

mit den häufigsten Vertretern ^{84}Kr mit 57% und ^{132}Xe mit 26,89%.

Das schwerste Edelgas **Radon**, das ebenfalls in dieser Tracerstudie zur Anwendung kommt, besitzt keine stabilen Isotope. Radon ist Bestandteil der Uran-Zerfallskette und wird durch den α -Zerfall des Radiums (Ra) gebildet. Quelle des atmosphärischen Radons ist somit die Erdkruste. In der Natur finden sich die 3 Isotope ^{219}Rn , ^{220}Rn und ^{222}Rn mit Halbwertszeiten von 3,9s, 56s und 3,82 Tagen. ^{219}Rn und ^{220}Rn werden auf Grund ihrer sehr kurzen Halbwertszeiten nicht oder nur selten in der Hydrologie verwendet. Radonkonzentrationen werden gewöhnlich als Aktivitätskonzentrationen angegeben, d.h. die vorherrschende Aktivität in Becquerel (1 Bq = 1 Zerfall/s) pro Volumen. Dabei entspricht 1 Bq einem Gasvolumen von $7,8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{STP}$ für ^{222}Rn . Die Stärke des ^{222}Rn -Flusses aus der kontinentalen Erdkruste beträgt $(20 - 100) \text{ Bq m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ und hängt hauptsächlich von der Bodenfeuchte, der Porosität und Körnigkeit des Bodens ab [Levin *et al.*, 2002]. Die atmosphärischen Radonkonzentrationen unterliegen somit starken räumlichen Variationen mit Werten von 10^{-1} Bq/m^3 für die Antarktische Küste bis Werten von 10^2 Bq/m^3 in einigen kontinentalen Regionen [Sanak, 1992].

2.2.4.2 Löslichkeit im Wasser

In Wasser, das in Kontakt mit der Atmosphäre steht, stellt sich ein Lösungsgleichgewicht zwischen der Gaskonzentration in Gasphase C^g und der in Wasser C^w ein - die s.g. Gleichgewichtskonzentration C^{eq} . Gastransfargeschwindigkeiten liegen hierbei in der Größenordnung von 10^{-5} m/s [Kipfer *et al.*, 2002], d.h. dass z.B. in Seen pro Tag eine Wasserschicht von 1 m Dicke mit Gas gesättigt werden kann.

Die Proportionalität der Konzentrationen im Wasser und in der Gasphase wird durch das Henry-Gesetz beschrieben:

$$C_i^g = H_i(T, S) \cdot C_i^w \quad (2.8)$$

wobei C_i^g und C_i^w die Konzentrationen der verschiedenen Gase i in der Gasphase und in der Wasserphase sind. $H_i(T, S)$ gibt den s.g. Henry-Koeffizienten an, der im Wesentlichen von Temperatur T und Salinität S des Wassers abhängt.

Je nach Wahl der Einheiten nimmt der Henry-Koeffizient H verschiedene Werte an. Sind die Einheiten für C_i^w und C_i^g identisch spricht man vom dimensionslosen Henry-Koeffizienten. Als Standard verwenden wir die Einheit $[L^w/L^g]$ (L^w Gasvolumen im Wasser in Liter, L^g Gasvolumen in der Gasphase in Liter).

Eine weit verbreitete Notation verknüpft die Partialdrücke p_i (in bar, atm, ...) der einzelnen Gase i in der Gasphase mit den Konzentrationen C_i^w (in $\text{cm}^3 \text{STP/g}$, mol/L , ...) im Wasser:

$$p_i = H_i(T, S) \cdot C_i^w \quad (2.9)$$

In der Praxis existieren eine Vielzahl von weiteren Möglichkeiten die Löslichkeit neben der des Henry-Koeffizienten H zu beschreiben:

- Die s.g. **Ostwald'sche Löslichkeit** L entspricht dem Kehrwert des Henry-Koeffizienten H :

$$L_i(T, S) = H_i(T, S)^{-1} \Rightarrow C_i^w = L_i(T, S) \cdot C_i^g \quad (2.10)$$

Auch hier ist die Wahl der Einheiten frei. Analog zum Henry-Koeffizienten verwenden wir hier die Einheit $[L^g/L^w]$.

- Der **Bunsenkoeffizient** $\beta(T, S)$ gibt das Volumen des gelösten Gases (bei Standardtemperatur und -druck) pro Volumen des Wassers an bei einem Partialdruck des Gases von 1 atm.

$$\beta_i = \frac{C_i^{rw}}{p_i} \Rightarrow C_i^{rw} = \beta_i \cdot p_i \quad (2.11)$$

Die Einheit des Bunsenkoeffizienten ist somit z.B. $[\text{cm}^3\text{STP cm}^{-3} \text{atm}^{-1}]$. Um das Wasservolumen in eine Masse umzurechnen, benutzt man die in Anhang A.2 angegebene Dichtefunktion des Wassers.

- Die **Molfraktions-Löslichkeit** X_i gibt, analog zum Bunsenkoeffizient, die Anzahl der Mole des gelösten Gases n_i pro Anzahl der Mole des Wassers n_w an, bei einem Partialdruck der gelösten Gase von 1 atm.

$$\begin{aligned} x_i^w &= \frac{n_i}{n_w} \\ X_i &= \frac{x_i^w}{p_i} \Rightarrow x_i^w = X_i \cdot p_i \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die Einheit dieser Darstellung ist demzufolge $[\text{mol mol}_w^{-1} \text{atm}^{-1}]$.

- Eine sehr einfache und praktische Methode die Löslichkeit der Gase anzugeben ist die der **Gleichgewichtskonzentration** $C_i^{eq}(T, S, P_0)$, die per Definition der Konzentration im Wasser ($\text{cm}^3\text{STP/g, \dots}$) bei einem atmosphärischen Totaldruck von 1 atm (wasserdampfgesättigt) entspricht. Um aus dem atmosphärischen Totaldruck p_{tot} die Partialdrücke p_i bestimmen zu können, muss der temperaturabhängige Wasserdampfdruck $e_w(T)$ berücksichtigt werden (siehe Anhang A.1).

$$p_i = z_i [p_{tot} - e_w(T)] \quad (2.13)$$

Hierbei sind z_i die sehr gut bekannten Mol- oder Volumenfraktionen (Mischungsverhältnisse) der Edelgase in der Atmosphäre (siehe Tabelle 2.3). Die Umrechnung der so angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen $C_i^{eq}(T, S, P_0)$ auf eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Druck erfolgt nach:

$$C_i^{eq}(T, S, P) = C_i^{eq}(T, S, P_0) \frac{p_{tot} - e_w(T)}{p_0 - e_w(T)} \quad (2.14)$$

Die Änderung des Totaldruckes kann in Abhängigkeit zur Höhe h nach der Barometrischen Höhenformel angegeben werden:

$$p_{tot} = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{h}{h_0}\right) \quad (2.15)$$

wobei p_0 der Druck auf Meereshöhe (1 atm) und h_0 die so genannte Skalenhöhe ist. Lokal können diese Werte leichte Abweichungen zeigen. Die Skalenhöhe definiert formal die Höhe, bei der der Luftdruck auf den Wert $1/e$ abgefallen ist. Die Berechnung erfolgt nach $h_0 = RT/Mg$ mit der universellen Gaskonstante R , einer mittleren Temperatur der unteren Atmosphäre T und dem Molekulargewicht M von 28,96 g/Mol der Luft. Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] schlagen einen Wert für die Skalenhöhe von $h_0=8300$ m vor, der bis zu einer Höhe von ca. 1800 m nur um ca. 1‰ von U.S. Standardatmosphäre abweicht.

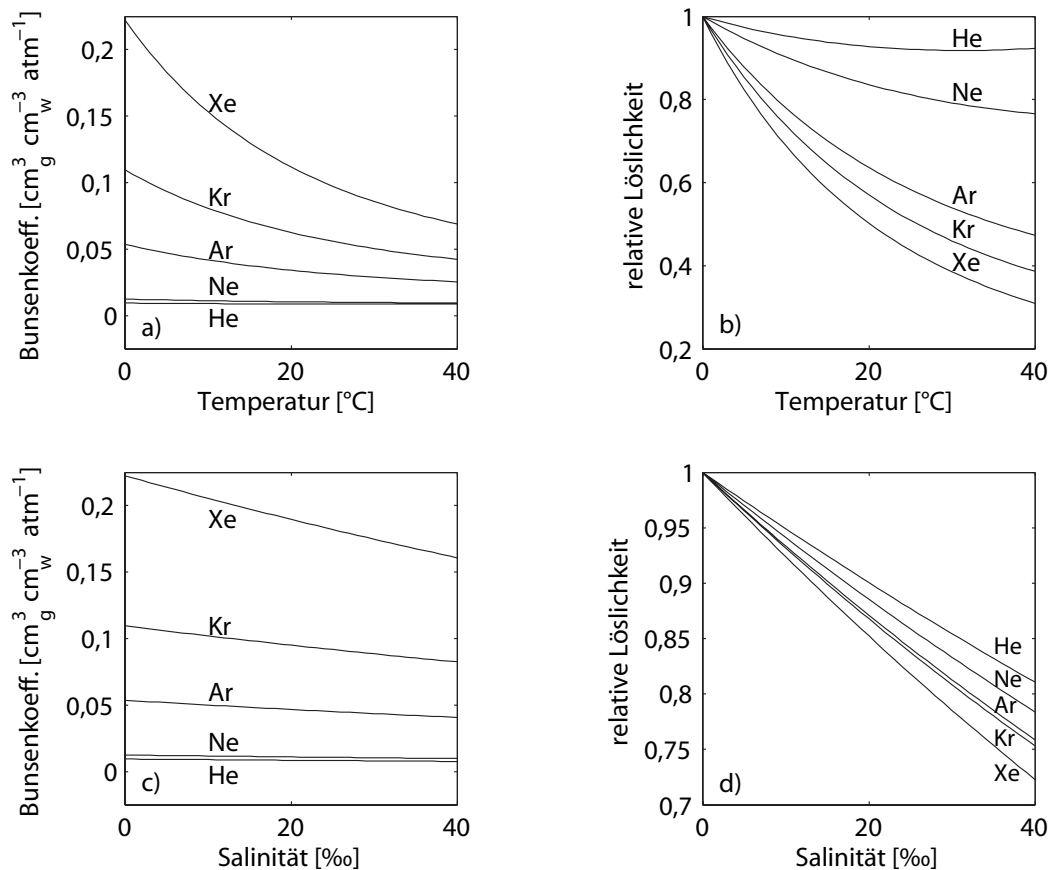


Abbildung 2.5: Löslichkeit der Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe. Die Löslichkeit wird als Bunsenkoeffizient β angegeben. He, Ne, Ar und Kr werden durch die Löslichkeiten von „Weiss“ beschrieben, Xe durch die von „Clever“. **Abb.a:** Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur bei $S=0\text{‰}$. **Abb.b:** Relative Löslichkeiten bezüglich $T=0^\circ\text{C}$ bei $S=0\text{‰}$. **Abb.c:** Löslichkeiten in Abhängigkeit von der Salinität bei $T=0^\circ\text{C}$. **Abb.d:** Relative Löslichkeiten bezüglich $S=0\text{‰}$ bei $T=0^\circ\text{C}$.

Mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentration lässt sich das Henry-Gesetz auch schreiben als:

$$C_i^{eq}(T, S, P) = \frac{1}{H_i(T, S)} \cdot [p_{tot} - e_w(T)] \cdot z_i \quad (2.16)$$

Wie bereits erwähnt sind die Löslichkeiten der Edelgase von der Temperatur und Salinität des Wassers abhängig. Hierfür sind verschiedene Datensätze verfügbar. So geben Weiss [1970, 1971] und Weiss & Kyser [1978] Gleichgewichtskonzentrationen für Helium, Neon, Argon und Krypton in Abhängigkeit von Temperatur und Salinität an. In Benson & Krause [1976] finden sich ebenfalls temperaturabhängige Henry-Koeffizienten für diese Edelgase und zusätzlich für Xenon. Clever [1979a,b, 1980] geben Molfraktionslöslichkeiten aller Edelgase als Funktion der Temperatur an. Die entsprechenden Daten finden sich in den Anhängen A.3 bis A.5.

Allgemein beschreibt die s.g. Setchenow-Gleichung den Zusammenhang zwischen

Löslichkeit und Salinität nach:

$$\ln \left(\frac{\beta_i(T, 0)}{\beta_i(T, S)} \right) = K_i \cdot c_{NaCL} \quad (2.17)$$

mit den Bunsenkoeffizienten β_i [$\text{cm}^3\text{STP/g}$] der Edelgase i , der Temperatur T [K], der Salinität S [‰], den Salzgehalt-Koeffizienten K_i [L/mol] und der Mol-Volumenkonzentration (Molarität) von Kochsalz c_{NaCL} [L/mol]. Die Salzgehalt-Koeffizienten K_i wurden von Smith & Kennedy [1983] empirisch bestimmt und finden sich in Anhang A.6. Die Umrechnung zwischen Salinität S in [‰] und der Molarität c_{NaCL} in [L/mol] erfolgt dabei nach:

$$c_{NaCL} = S \cdot \frac{\rho(T, S)}{M_{NaCL}} \quad (2.18)$$

mit der Dichtefunktion von Wasser $\rho(T, S)$ [kg/L] nach Gill [1982] (siehe Anhang A.2) und der molaren Masse M_{NaCL} von NaCl (58,443 g/mol).

In den Arbeiten von Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] und Beyerle *et al.* [2000] werden die Löslichkeiten der verschiedenen Datensätze verglichen. Es zeigt sich, dass die Unterschiede im Temperaturbereich von 0–40°C kaum mehr als 1% betragen. Speziell im Bereich bis 10°C zeigen die Löslichkeiten eine Abweichung zwischen den Datensätzen von maximal 1,7 %. Verglichen mit typischen Messfehlern von 1–2% zeigt sich jedoch, dass die verschiedenen Datensätze konsistent zueinander sind. Für Grundwasserstudien verwenden wir nach Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] die Löslichkeiten nach „Weiss“, erweitert durch die Löslichkeit für Xe nach „Clever“. Die Löslichkeit Xenons in Abhängigkeit von der Salinität wird mit Hilfe der Setchenow-Gleichung nach Smith & Kennedy [1983] beschrieben.

Abb. 2.5 zeigt die Löslichkeiten für Helium, Neon, Argon und Krypton nach „Weiss“ und für Xenon nach „Clever“ in Abhängigkeit von Temperatur und Salinität. Es zeigt sich, dass die Löslichkeiten der Edelgase mit sinkender Temperatur und Salinität zunehmen. Schwerere (und damit größere) Edelgase sind besser löslich als leichtere, und deren Löslichkeiten reagieren sensitiver auf Änderungen der Temperatur und Salinität.

So wie die Löslichkeiten der Edelgase untereinander von deren Größe (Masse) bestimmt werden, finden sich in kleinerem Maß Unterschiede in den Löslichkeiten der Isotope. Dies führt zu ähnlichen **Fraktionierungseffekten** wie bereits bei den stabilen Isotopen des Sauerstoffs und Wasserstoffs in Kapitel 2.2.2 erläutert. Edelgas-Isotopenverhältnisse werden meist in δ -Notation relativ zu einem atmosphärischen Standard angegeben. Benson & Krause [1980] definieren so z.B. das Helium-Isotopenverhältnis im Wasser als:

$$\delta(^3\text{He})_{eq}[\%] = \delta(^3\text{He}/^4\text{He})_{eq}[\%] = \frac{R_{eq} - R_{Luft}}{R_{Luft}} \cdot 100 = \left(\frac{R_{eq}}{R_{Luft}} - 1 \right) \cdot 100 \quad (2.19)$$

mit den Isotopenverhältnissen $^3\text{He}/^4\text{He}$ im Wasser (bei Gleichgewicht) R_{eq} und in Luft R_{Luft} (siehe Tabelle 2.4). Benson & Krause [1980] finden eine temperaturabhängige Verschiebung des He-Isotopenverhältnisses auf Grund der besseren Löslichkeit von ^3He zu ^4He im Wasser von -1,8 % bis -1,5% im Bereich von 0 bis 40°C. Der Effekt durch die Salinität des Wassers kann dabei vernachlässigt werden. Die Fraktionierung der schwereren Edelgase nimmt auf Grund der geringeren relativen Massenunterschiede kleinere Werte im Promillebereich an. Aeschbach-Hertig [1994] findet für die Neon-Fraktionierung

einen Wert von $\delta(^{20}\text{Ne})_{eq} = \delta(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{eq} = -1\%$. Beyerle *et al.* [2000] geben Werte für Neon und Argon von $\delta(^{20}\text{Ne})_{eq} = (-2,0 \pm 1,9)\%$ und für $\delta(^{36}\text{Ar})_{eq} = \delta(^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar})_{eq} = (-1,5 \pm 1,2)\%$ an. Für die schweren Edelgase Krypton und Xenon liegen keine Daten vor.

Die obige Diskussion zeigt, dass die Edelgaslöslichkeiten und damit die Gleichgewichtskonzentrationen wesentlich von den Parametern der Temperatur und des Druckes kontrolliert werden (die Salinität kann bei Grundwasser häufig zu 0‰ vorgegeben werden). Damit stellen die Edelgaskonzentrationen von Grundwasser ein Proxy für die mittlere Bodentemperatur dar. Niederschlag, der sich durch die ungesättigte Bodenzone bewegt, steht im Gleichgewicht mit der dortigen Bodenluft bei entsprechender Temperatur. Die saisonalen Fluktuationen der Bodentemperatur nehmen in der Regel exponentiell mit der Tiefe ab und dringen dabei nur wenige Meter tief ein [Stute & Schlosser, 2000]. Typische Variationen der Lufttemperatur in Europa mit 10°C finden sich als Fluktuationen mit einer Amplitude von ca. 1,4°C im Boden wieder (ca. 5 m Tiefe). Je nach Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone sollten die Edelgase somit die mittlere Bodentemperatur widerspiegeln. Unterschiede von diesem Verhalten zeigen sich lediglich bei sehr hohen Infiltrationsraten, bei flachem Grundwasserspiegel (geringe Mächtigkeit der ungesättigten Zone) oder in Regionen, in denen das Grundwasser nicht genügend Zeit hat um ein Gleichgewicht mit der Bodenluft zu bilden, wie z.B. in Karstregionen [Stute & Schlosser, 2000].

Die Druckabhängigkeit der Edelgaslöslichkeiten liefert seinerseits die Möglichkeit der Quantifizierung der Infiltrationshöhe des Grundwassers (des Druckes während der Infiltration des Niederschlages). Mit zunehmender Höhe nimmt der atmosphärische Druck ab, so dass weniger Edelgase gelöst werden. Problematisch an dieser Stelle ist jedoch der gegenläufige Effekt der Temperaturabnahme mit steigender Höhe und damit der erhöhten Löslichkeit der Edelgase [Aeschbach-Hertig *et al.*, 1999; Ballentine & Hall, 1999; Manning & Solomon, 2003].

2.2.4.3 „Excess Air“-Komponente

Im Gegensatz zu Oberflächenwasser, das im Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht, findet man bei Grundwasser häufig erhöhte Edelgaskonzentration vor, die weit über dem Lösungsgleichgewicht liegen können. Typischerweise findet man Übersättigungen von 10-50% [Kipfer *et al.*, 2002] aber auch vereinzelt sehr hohe Werte über 100% [Beyerle *et al.*, 2003]. Es zeigt sich, dass die Zusammensetzung dieses Überschusses im Allgemeinen atmosphärische Isotopenverhältnisse aufweist. Aus diesem Grund wird der Überschuss auch als „Luftüberschuss“ oder „Excess Air“ bezeichnet [Heaton & Vogel, 1981].

Man nimmt an, dass der Grund für den Überschuss an atmosphärischen Gasen der Einschluss von Luftblasen ist, die sich im Porenraum bzw. Kapillarraum der ungesättigten Bodenzone befinden. Die Luftblasen können z.B. durch Fluktuationen des Grundwasserspiegels ins Grundwasser gelangen. Durch steigenden hydrostatischen Druck im Grundwasser mit zunehmender Tiefe kollabieren diese Luftblasen und lösen sich ganz oder teilweise auf.

Es existieren verschiedene Modelle, die die Entstehung von Excess Air im Grundwasser beschreiben. Wie auch die Edelgaslöslichkeiten im Wasser durch eine ganze Reihe verschiedener Darstellungen beschrieben werden können (siehe Kap. 2.2.4.2), so sind auch die Modellbeschreibungen von den verwendeten Einheiten abhängig. In der Literatur findet man Beschreibungen bei denen Edelgaskonzentrationen im Wasser C_i^w als [cm³STP/g] und

Konzentrationen im Gasraum als Partialdrücke p_i in [atm] angegeben werden [Aeschbach-Hertig *et al.*, 1999, 2000]. Die entsprechenden Henry-Koeffizienten (siehe Gleichung 2.8) sind damit nicht mehr dimensionslos. Im Folgenden werden auf Grund der besseren Darstellbarkeit und Interpretierbarkeit alle Edelgaskonzentrationen sowohl in der Wasser- als auch in der Gasphase in [mol/L] angegeben. Die Umrechnung zwischen Partialdrücken p_i und Konzentrationen in der Gasphase C_i^g erfolgt nach:

$$p_i = RT \cdot \frac{n_i}{V} = RT \cdot C_i^g \quad (2.20)$$

mit der universellen Gaskonstante $R = 8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, der Temperatur T , der Gasmenge n_i des gelösten Edelgases i und des Luftvolumens V .

Unter Berücksichtigung des Wasserdampfdruckes $e_w(T)$ (siehe Anhang A.1) und den molaren Häufigkeiten z_i der Edelgase in der Atmosphäre (siehe Tabelle 2.3) berechnet sich die Edelgaskonzentration im Gasraum aus dem atmosphärischen Totaldruck p_{tot} nach:

$$C_i^g(T, P) = \frac{(p_{tot} - e_w(T))}{RT} \cdot z_i \quad (2.21)$$

Mit der Wahl dieser Einheiten ist der Henry-Koeffizient $H_i(T, S)$ in der Henry-Gleichung somit dimensionslos:

$$C_i^g = H_i(T, S) \cdot C_i^w \quad (2.22)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen $C_i^{eq}(T, S, P)$, die sich bei einer bestimmten Temperatur T , Salinität S und Druck P im Wasser einstellen, ergeben sich aus:

$$C_i^{eq}(T, S, P) = \frac{C_i^g(T, P)}{H_i(T, S)} = \frac{(p_{tot} - e_w(T))}{RT} \cdot \frac{z_i}{H_i(T, S)} \quad (2.23)$$

Ausgehend davon können die Excess Air Modelle bezüglich der Gleichgewichtskomponente wie folgt beschrieben werden. Abbildung 2.6 stellt die Prozesse der verschiedenen Modelle schematisch dar.

Das erste Modell - **UA-Modell** (unfractionated excess air) - geht von der totalen Auflösung der eingeschlossenen Gasblasen aus, so dass die Edelgaskonzentration im Wasser C_i^{UA} die Summe der Gleichgewichtskonzentration C_i^{eq} (Gleichung 2.23) und der Gaskonzentration in der Luftblase ist. Dabei nimmt man an, dass die Zusammensetzung der Gase der atmosphärischen Zusammensetzung C_i^{atm} entspricht.

$$C_i^{UA} = C_i^{eq} + AC_i^{atm} \quad (2.24)$$

Der Parameter A beschreibt dabei das Volumenverhältnis zwischen Gasblasen und Wasser mit $A = V^g/V^w$. Zusammen mit dem Henry-Gesetz (Gleichung 2.22) ergibt sich:

$$C_i^{UA} = C_i^{eq} \cdot (1 + AH_i) \quad (2.25)$$

Vergleicht man jedoch die Excess Air Werte dieses Modells mit tatsächlichen Grundwasserdaten so zeigt sich, dass die Elementzusammensetzung im Grundwasser eine größere Häufigkeit an schweren Edelgasen aufweist und daher Excess Air nicht allein durch die totale Auflösung der Luftblasen beschrieben werden kann.

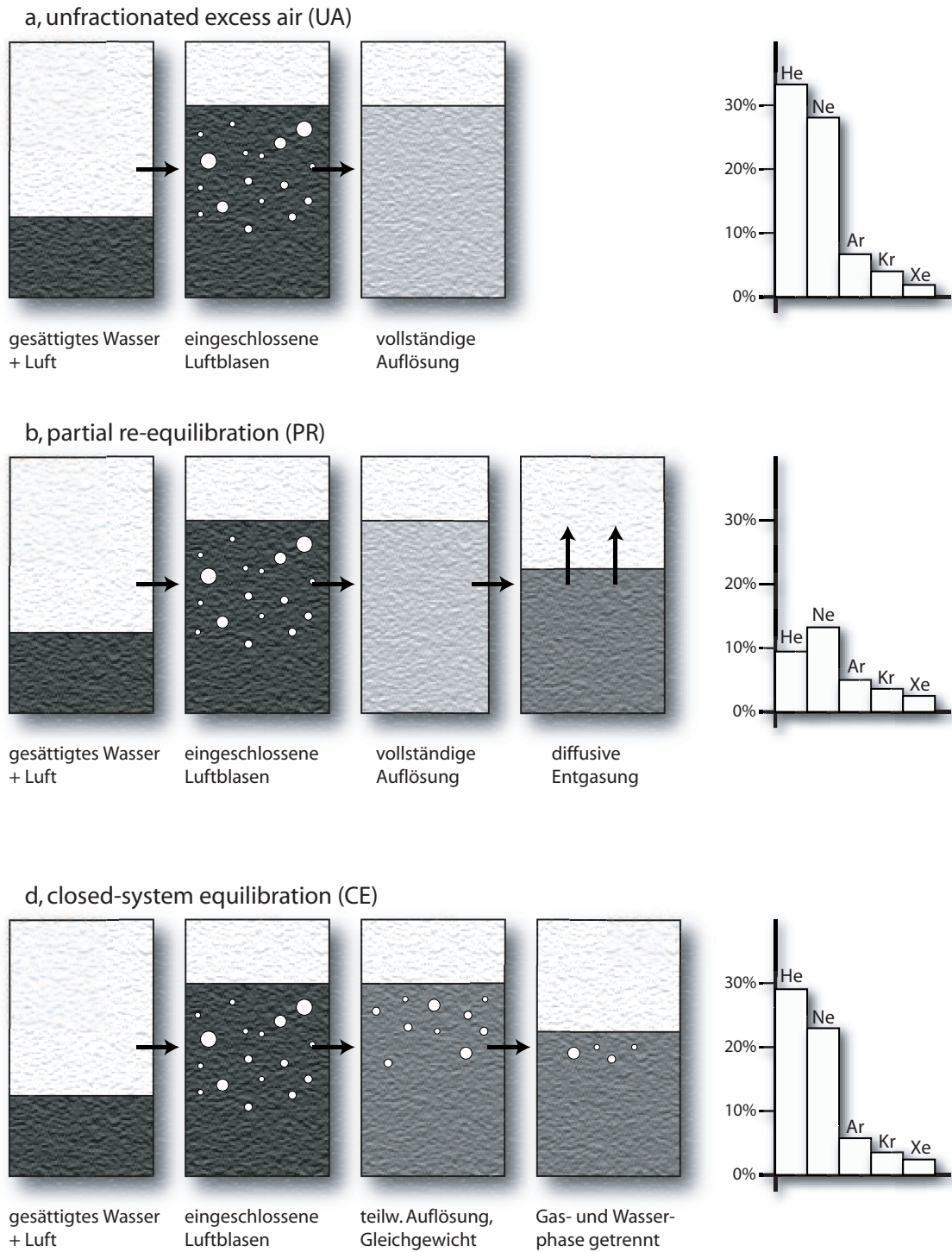


Abbildung 2.6: „Excess Air“-Modelle

Die Abbildung zeigt schematisch die Entstehung von Excess Air nach den verschiedenen Modellen. Die Darstellungen rechts zeigen die Excess Air Muster als Übersättigungen in % gegenüber der Gleichgewichtskonzentration. Die Werte gelten für die folgenden Parameter: $T=10^{\circ}\text{C}$, $A=3\text{cm}^3/\text{L}$, $R=0,7$; $F=0,1$.

Das UA-Modell wurde dahingehend erweitert, dass in einem zweiten Schritt, nach der totalen Auflösung der Luftblasen, ein Teil der gelösten Gase diffusiv mit der Umgebung ausgetauscht wird (Reäquilibration) und damit verloren gehen. Das Modell wird als **PR-Modell** (partial reequilibration) bezeichnet [Stute *et al.*, 1995]. Dieser Vorgang ist stark von den Diffusionskoeffizienten D der Gase abhängig und bevorzugt daher den Verlust der leichteren, mobileren Edelgase Helium und Neon (Fraktionierung). Die resultierenden Konzentrationen C_i^{PR} im Wasser zeigen damit eine größere Häufigkeit an schweren Edelgasen.

$$\begin{aligned} C_i^{PR} &= C_i^{eq} + AC_i^{atm} \cdot e^{-R \frac{D_i}{D_{Ne}}} \\ &= C^{eq} \cdot \left(1 + AH_i \cdot e^{-R \frac{D_i}{D_{Ne}}} \right) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Der neu eingeführte Parameter R entspricht dem Grad der Reäquilibration und wird durch das Verhältnis zwischen resultierendem Excess Air C_{Ne}^{ex} und initialem Excess Air $C_{0,Ne}^{ex}$ bezogen auf Neon gegeben durch $R = -\ln(C_{Ne}^{ex}/C_{0,Ne}^{ex})$. Die Diffusionskoeffizienten der Edelgase werden dabei ebenfalls auf Neon D_{Ne} bezogen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass dieses Modell sehr häufig hohe initiale Excess Air Werte liefert, die unrealistisch erscheinen (sehr hoher hydrostatischer Druck nötig).

Aeschbach-Hertig *et al.* [2000] entwickelten ein weiteres Modell - das **CE-Modell** (closed-system equilibration). Ausgangspunkt ist die Vorstellung, dass eingeschlossene Luftblasen auf Grund des hydrostatischen Druckes nicht vollständig, sondern nur teilweise aufgelöst werden können. Dadurch stellt sich ein neues Gleichgewicht im geschlossenen System zwischen Luftblasen und dem umgebenden Wasser je nach Löslichkeit (Henry-Koeffizient) ein. In der Wasserphase findet sich somit ein Luftüberschuss, der im Vergleich zur atmosphärischen Zusammensetzung an schweren Edelgasen angereichert ist (Fraktionierung).

Im Ausgangszustand befindet sich ein Gasvolumen V_{ini}^g in Kontakt mit einem Wasservolumen V^w . Das Volumenverhältnis wird durch den Parameter $A = V_{ini}^g/V^w$ beschrieben. In der Wasserphase liegt anfänglich die Gleichgewichtskonzentration C_i^{eq} vor, im Gasvolumen entsprechend die atmosphärische Zusammensetzung C_i^{atm} . Es wird davon ausgegangen, dass der Druck in der Wasser- und Gasphase gleich ist und sich nur aus dem atmosphärischen und hydrostatischen Druck zusammensetzt. Druckänderungen durch Kapillarkräfte werden vernachlässigt, obwohl sie nach Holocher *et al.* [2003] Einfluss auf die Auflösung von Gasblasen haben können. In dieser Konfiguration entspricht die Gesamtkonzentration C_i^{ges} im geschlossenen System (Gas- und Wasserphase) C_i^{UA} aus Gleichung 2.24:

$$\begin{aligned} C_i^{ges} &= C_i^{eq} + AC^{atm} \\ &= C_i^{eq}(1 + AH_i) \end{aligned} \quad (2.27)$$

Nach teilweiser Lösung der Luftblasen und Verringerung des Volumens auf V^g stellt sich eine neue Gaskonzentration C^{CE} in der Wasserphase ein, die mit der Konzentration in der Gasphase C^g über das Henry-Gesetz verknüpft ist $C_i^g = H_i C_i^{CE}$. Die Änderung des Gasvolumens wird hierbei mit dem Parameter $F = V^g/V_{ini}^g$ beschrieben, der auch als „Fraktionierung“ bezeichnet wird. Die Gesamtkonzentration in diesem Zustand ist:

$$\begin{aligned} C_i^{ges} &= C_i^{CE} + F \cdot AC^{atm} \\ &= C_i^{CE}(1 + FAH_i) \end{aligned} \quad (2.28)$$

Da die Gesamtkonzentrationen vor und nach der Lösung der Luftblasen im geschlossenen System gleich sein müssen, können Gleichung 2.27 und 2.28 gleichgesetzt werden. Die gesuchte Edelgaskonzentration C^{CE} in der Wasserphase berechnet sich schlussendlich nach:

$$C_i^{CE} = C_i^{eq} \left(1 + \frac{(1-F)AH_i}{1+FAH_i} \right) \quad (2.29)$$

Für den Spezialfall, dass die Luftblasen komplett aufgelöst werden, ergibt sich $F = 0$ und das CE-Modell geht in das UA-Modell über.

Wie wir gesehen haben ist die Beschreibung des fraktionierten Luftüberschusses allein durch den Parameter A (Volumenverhältnis der eingeschlossenen Luft) nicht mehr ausreichend. Häufig wird in diesem Fall die Größe des Überschusses als relativer Neon-Überschuss (auch „Neon-Excess“) ΔNe angegeben, der von der Zusammensetzung des Excess Air unabhängig ist:

$$\Delta Ne[\%] = \left(\frac{C_{Ne}^m - C_{Ne}^{eq}}{C_{Ne}^{eq}} \right) \cdot 100\% = \frac{C_{Ne}^{ex}}{C_{Ne}^{eq}} \cdot 100\%$$

Neben dem Effekt des Luftüberschusses findet man in verschiedenen Grundwasserstudien vereinzelt den physikalisch verwandten Prozess der **Entgasung** [Lippmann *et al.*, 2003; Aeschbach-Hertig *et al.*, 2003; El-Gamal, 2005]. Durch Änderung des hydrostatischen Druckes im Grundwasserkörper (z.B. während der Probennahme durch Pumpen) oder durch biologische Prozesse (Methanbildung) können sich Gasblasen im Grundwasser bilden, die mit dem Wasser austauschen und zu einer neuen Gleichgewichtskonzentration führen. In diesem Fall werden Edelgase aus der Wasserphase entfernt. Die Beschreibung dieses Vorganges kann wieder, wie auch bei Excess Air, durch zwei wesentliche Modellvorstellungen beschrieben werden - einer diffusiv kontrollierten Entgasung des Wassers (DD-Modell, diffusion-controlled degassing) und einer löslichkeitskontrollierten Entgasung (SD-Modell, solubility-controlled degassing). Die diffusive Entgasung entspricht dabei dem PR-Modell für Excess Air nach Gleichung 2.26 in der Form:

$$C_i^{DD} = C_i^{eq} \cdot \left(1 + AH_i \cdot e^{-L \frac{D_i}{D_{Ne}}} \right) \quad (2.30)$$

wobei L , ähnlich zum Parameter R bei Excess Air, den Grad des Gasverlustes beschreibt.

Ein mit dem CE-Modell vergleichbares Entgasungsmodell (SD-Modell) geht von der Einstellung eines neuen Gleichgewichtes zwischen Gas- und Wasserphase nach dem Henry-Gesetz aus. Die Schreibweise entspricht dabei exakt dem CE-Modell nach Gleichung 2.29. Für $F < 1$ beschreibt die Gleichung Excess Air und für $F > 1$ Entgasung. Für den Fall $A=0$ - also im Fall, dass anfänglich keine Luftblasen im Wasser existieren - ist der Parameter F jedoch nicht definiert, so dass eine andere Darstellung gewählt werden muss:

$$C_i^{SD} = C_i^{eq} \left(1 + \frac{(A-B)H_i}{1+BH_i} \right)$$

mit dem anfänglichen Volumenverhältnis der Blasen $A = V_{ini}^g/V^w$ und dem Verhältnis nach der Blasenbildung $B = V^g/V^w$.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das CE-Modell nach den bisherigen Erfahrungen den Großteil der Edelgasdaten verschiedener Grundwasserstudien zufriedenstellend

erklären kann und es das bisher einzige Modell darstellt, das Entgasung ansatzweise korrekt beschreibt.

Geht man von dem grundlegenden Gedanken aus, dass durch Erhöhung des hydrostatischen Druckes Luftblasen teilweise aufgelöst werden und Excess Air „erzeugen“, so liegt die Vermutung nahe, dass Excess Air als Klimaproxy verstanden werden kann. Da der hydrostatische Druck hauptsächlich vom Grundwasserspiegel abhängt, kann die Menge an Excess Air mit der Amplitude der Wasserspiegelschwankungen korreliert sein und damit als Proxy für die Niederschlagsmenge dienen [Aeschbach-Hertig *et al.*, 2002b,a; Beyerle *et al.*, 2003; Kulongoski *et al.*, 2004].

2.2.4.4 Nichtatmosphärische Edelgaskomponenten

Neben den atmosphärischen Edelgasen existieren weitere Quellen für gelöste Edelgase im Grundwasser - die so genannten radiogenen bzw. terrigenen Edelgase. Die radiogene Produktion von Edelgasen (z.B. He, ^{40}Ar , Kr, Xe) erfolgt zum einen direkt aus dem Zerfall von radioaktiven Nukliden wie z.B. ^3H , Uran und Thorium oder durch sekundäre Reaktionen zwischen α -Teilchen mit dem umliegenden Material (z.B. für Neon). Als terrigene Edelgase werden in der Literatur häufig Edelgase bezeichnet, deren Komponenten aus verschiedenen geochemischen Reservoiren der Erde, wie z.B. dem Erdmantel oder der Erdkruste, stammen. Ein Beispiel hierfür ist Helium.

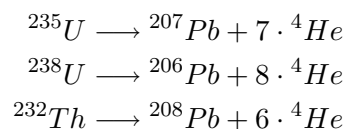
Nichtatmosphärisches Helium Die Produktion der beiden Helium-Isotope ^3He und ^4He erfolgt durch Kernprozesse. ^4He geht aus den α -Zerfällen der langlebigen Radioisotope Uran und Thorium hervor. ^3He wird hauptsächlich durch sekundäre Kernreaktionen, die durch α -Teilchen oder Neutronen der kosmischen Strahlung induziert werden, produziert.

Auf der Erde findet man $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisse, die über mehrere Größenordnungen von 10^{-9} (in Uranmineralien [Clarke & Kugler, 1973]) bis 10^{-4} (in vulkanischer Lava [Kurz *et al.*, 1983]) variieren. Sie stellen eine Mischung von 3 primären Helium-Komponenten mit charakteristischen Isotopenverhältnissen dar. Mamyrin & Tolstikhin [1984] geben die folgenden Komponenten an:

Komponente	Produktionmechanismus	$^3\text{He}/^4\text{He}$
radiogen	radioaktiver Zerfall U, Th	$2 \cdot 10^{-8}$
primordial	Kernfusion	$3 \cdot 10^{-4}$
Spallation	Neutronenreaktionen der kosmischen Strahlung	$2 \cdot 10^{-1}$

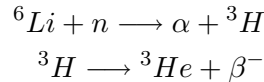
Tabelle 2.6: *Terrestrische Heliumkomponenten [Mamyrin & Tolstikhin, 1984].*

Die isotopische Zusammensetzung des Heliums der **Erdkruste** ist radiogenen Ursprungs. ^4He wird ständig innerhalb der Zerfallsreihen von Uran und Thorium produziert:



Neben der direkten Produktion von ^4He wird ^3He indirekt durch sekundäre Kernreaktionen - so genannte (α, n) -Reaktionen - gebildet.

Zusätzlich zu den Neutronen aus der Kernspaltung von Uran und Thorium erzeugen α -Teilchen bei Reaktionen mit leichten Kernen gesteinsbildender Materialien (Si, Na,...) Neutronen. Der resultierende Neutronenfluss ist damit proportional zur Uran- und Thoriumkonzentration des Gesteins. Diese Neutronen induzieren schlussendlich Kernreaktionen leichter Spurenelemente (^6Li , ^9Be , ^{14}N) mit dem Zerfallsprodukt ^3H , das daraufhin zu ^3He zerfällt. Morrison & Pine [1955] geben die folgende (n, α) -Reaktion mit ^6Li als wichtigste ^3He -Quelle an:



Dementsprechend hängt das radiogene $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis ebenfalls von der Menge des Lithiums im Gestein ab. Mit gegebenen Uran-, Thorium- und Lithiumkonzentrationen kann das radiogene $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis berechnet werden und liegt bei typischem krustalem Gestein bei $2 \cdot 10^{-8}$ mit höheren Werten für lithiumreiche Materialien und geringeren Werten für Uranminerale [Dickin, 1995]. Torgersen [1989] gibt eine Abschätzung der Heliumproduktionsraten für die Erdkruste. Dabei wird eine obere kontinentale Kruste, eine untere kontinentale Kruste und eine ozeanische Kruste unterschieden mit typischen Urangehalten von 2,8 ppm, 0,28 ppm und 0,075 ppm. Das typische Th/U-Verhältnis der Kruste wird mit 3,8 angenommen. Für diese Werte ergeben sich die folgenden Produktionsraten in Tabelle 2.7.

	^4He -Produktionsrate [Atome $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$]	^3He -Produktionsrate [Atome $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
kont. obere Kruste	$1,43 \cdot 10^6$	$5,56 \cdot 10^{-2}$
kont. untere Kruste	$1,82 \cdot 10^5$	$3,79 \cdot 10^{-4}$
ozeanische Kruste	$4,42 \cdot 10^4$	$5,57 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2.7: *He-Produktionsraten der Erdkruste [Torgersen, 1989].*

Da radiogenes Helium durch seine isotopische Signatur klar identifiziert werden kann, eignet es sich als Alterstracer für Grundwasser. Helium besitzt eine hohe Mobilität, so dass es aus dem Felsbett austreten und in geologischen Zeitskalen im Grundwasser akkumulieren kann (wenn kein Kontakt mit der Atmosphäre herrscht). Die Menge an akkumuliertem radiogenem Helium im Grundwasser gibt somit Auskunft über die Zeitdauer seitdem das Grundwasser vom atmosphärischen Kontakt abgeschlossen ist [Kipfer *et al.*, 2002]. Nimmt man eine konstante Akkumulationsrate J_{He} an, dann ergibt sich die Aufenthaltszeit τ des Grundwassers aus der radiogenen He-Konzentration $^4\text{He}_{\text{rad}}$ zu:

$$\tau = \frac{{}^4\text{He}_{\text{rad}}}{J_{\text{He}}} \quad (2.31)$$

Die Herausforderung dieser Methode besteht darin, geeignete Werte der Akkumulationsrate J_{He} zu bestimmen.

	^4He -Fluss [Atome $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	^3He -Fluss [Atome $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
kontinentale Kruste	$(8 \pm 3) \cdot 10^9$	270 ± 80
ozeanische Kruste	$(0,3 \pm 1,8) \cdot 10^9$	20 – 62
Mittelozeanischer Rücken	$(3 \pm 1,5) \cdot 10^9$	$(3,6 \pm 1) \cdot 10^4$
Subduktionszonen, Vulkane	$(0,7 - 0,8) \cdot 10^9$	$(6 - 9) \cdot 10^3$
kosmische Quellen	-	$1,2 \cdot 10^5$

Tabelle 2.8: *He-Flüsse in die Atmosphäre [Torgersen, 1989].*

Erhöhte $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse im Vergleich zum atmosphärischen Verhältnis (R_a) wurden erstmals von Clarke *et al.* [1969] in pazifischem Tiefenwasser mit $1,22 \cdot R_a$ gefunden. Dieser Überschuss wurde als Ausgasung der so genannten primordialen Helium-Komponente aus dem **Erdmantel** interpretiert. Als primordial bezeichnet man Elemente, die während der Entstehung der Erde aus dem solaren Nebel in die Erde eingebaut wurden. Ihre Zusammensetzung ist noch heute in Meteoriten konserviert. Die Helium-Isotopenverhältnisse bewegen sich dabei in einem Bereich von $200 \cdot R_a$. Messungen an vulkanischen Gasen, Mantelmineralien und ozeanischen Basalten bestätigen das Bild eines primordialen Erdmantels. So finden sich He-Isotopenverhältnisse von $(8 - 9) \cdot R_a$ [Craig *et al.*, 1978; Lupton *et al.*, 1989] in den Bildungszonen der ozeanischen Kruste am Mittelozeanischen Rücken (Basalte), weswegen sie oft als MORB (mid-ocean ridge basalts) bezeichnet werden. Dahingegen zeigen sich höhere Isotopenverhältnisse von $(15 - 37) \cdot R_a$ [Rison & Craig, 1983; Kaneoka & Takaoka, 1980] z.B. in ozeanischen Vulkanen (Hawaii, Island) - so genannten „Hot Spots“.

Klassisch wurden diese unterschiedlichen He-Isotopenverhältnisse mit der Unterteilung des Mantels in einen oberen verarmten („depleted“) Mantel ($^3\text{He}/^4\text{He} = (8 - 9) \cdot R_a$) und einem unteren primitiven („undepleted“) Mantel ($^3\text{He}/^4\text{He} = (15 - 37) \cdot R_a$) erklärt. In beiden Reservoiren soll nach den Modellvorstellungen das ursprüngliche primordiale Helium durch radiogenes Helium verdünnt worden sein. Besonders betroffen ist der obere verarmte Mantel mit höheren Uran-Thorium-Konzentrationen. Genauere Analysen zeigen jedoch, dass diese Vorstellung von zwei getrennten Reservoiren mit geochemischen als auch geophysikalischen Untersuchungen nicht verträglich ist (z.B. Untersuchung der charakteristischen Isotopie von Elementen wie Nd, Sr und Pb). Die vermeintliche primordiale Komponente wird hierbei durch die Subduktion kosmischer Staubpartikel [Allegre *et al.*, 1993] und dem Aufsteigen von Mantelmaterial aus der Kern-Mantel-Grenze erklärt [Class & Goldstein, 2005].

Tabelle 2.8 fasst die wichtigsten Helium-Flüsse aus dem Erdmantel in die Atmosphäre zusammen [Torgersen, 1989].

Eine weitere Helium-Komponente geht aus der Wechselwirkung von Teilchen der kosmischen Strahlung mit leichten Elementen hervor - das **kosmogene Helium**. Hauptsächlich führen Reaktionen zwischen Neutronen der kosmischen Strahlung (Primärstrahlung) und Sauerstoff- und Stickstoffatomen der Atmosphäre zu Kernreaktionen, die ^3He und ^3H produzieren. ^3H zerfällt anschließend zu ^3He . Diese Komponente liefert einen signifikanten Beitrag zur Zusammensetzung des atmosphärischen Heliums (siehe Tabelle 2.8). Neben den genannten Reaktionen führen andere Reaktionspfade

in der Atmosphäre zu so genannten Sekundärteilchen (Neutronen, Protonen), die als Teilchenschauer die Erdoberfläche erreichen können und dort wiederum Kernreaktionen (an Li, N, Ca, O, Be) induzieren und ^3He , ^3H und ^4He produzieren. Da jedoch die Atmosphäre große Teile der kosmischen Strahlung absorbiert, ist im Vergleich zur Primärstrahlung die Sekundärstrahlung stark abgeschwächt. Die Produktion von ^4He ist in diesem Prozess vergleichbar mit ^3He , so dass ein charakteristisches Isotopenverhältnis von $2 \cdot 10^{-1}$ ($10^5 \cdot R_a$) vorliegt [Torgersen, 1989]. Im oberen Bereich der Lithosphäre (10–30 m) kann die kosmogene ^3He -Produktion die radiogene Produktion um 2 bis 3 Größenordnungen übersteigen [Lal, 1987]. Mit zunehmender Tiefe gewinnt die radiogene Produktion an Bedeutung. Neben der Produktion von ^3He durch kosmische Strahlung wird kosmogener ^3He durch Meteoritenstaub auf der Erde deponiert. Meteoriten besitzen - wie bereits erwähnt - eine stark mit ^3He angereicherte Isotopensignatur von $200 \cdot R_a$ in Folge der Wechselwirkung mit der kosmischen Strahlung.

Eine weitere wichtige Komponente stellt das **tritiogene Helium** dar. Der Zerfall von Tritium produziert ^3He , das als so genanntes tritiogenes Helium bezeichnet wird. In Kapitel 2.2.3 sind die Eigenschaften und das Vorkommen von Tritium bereits diskutiert worden.

Nichtatmosphärisches Neon, Argon, Krypton und Xenon Grundwässer mit großen Verweilzeiten (größer 10^6 Jahre) zeigen leichte Abweichungen der Isotopenverhältnisse im Vergleich zur atmosphärischen Zusammensetzung beginnend bei Argon, gefolgt von Neon, Krypton und Xenon [Stute, 1989]. Dies deutet darauf hin, dass diese Edelgase ebenfalls nichtatmosphärische Quellen aufweisen.

^{40}Ar ist ein direktes Produkt des radioaktiven Zerfalls von ^{40}K . Natürliches Kalium besteht zu 0,0117% aus radioaktivem ^{40}K , das mit einer Halbwertszeit von $1,26 \cdot 10^9$ Jahren zu einem Großteil zu ^{40}Ca (89,5%, β^- -Zerfall) und zu einem geringeren Teil zu ^{40}Ar (10,5%, Elektroneneinfang) zerfällt. Ozima & Podosek [1983] geben eine Produktionsrate von $3,887 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{STP g}_{\text{Gestein}}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ an.

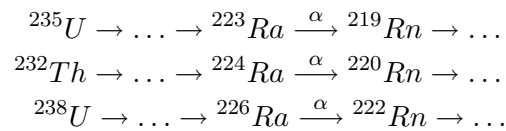
Neon-Isotope werden durch sekundäre Kernreaktionen - s.g. (α, n)-Reaktionen - in der Erdkruste produziert [Dickin, 1995; Ozima & Podosek, 1983]. So genanntes „radiogenes Neon“ entsteht dabei aus den Reaktionen $^{17}\text{O}(\alpha, n)^{20}\text{Ne}$, $^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}$ und $^{19}\text{F}(\alpha, n)^{22}\text{Ne}$. Auf Grund der sehr geringen Häufigkeit von ^{17}O im Gestein, ist die Produktion von ^{20}Ne vernachlässigbar. Entsprechend der radiogenen Produktion unterscheiden sich die Neon-Isotopenverhältnisse von denen der Atmosphäre (siehe Tabelle 2.4) mit $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} \approx 0$ und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = (0,3 - 1)$. Als weitere Neonquelle dient der Erdmantel (primordial), dessen Isotopenverhältnisse mit $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13$ und $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,07$ gegenüber der Atmosphäre leicht erhöht sind [Dickin, 1995]. Da nur ein geringer Teil der α -Teilchen sekundäre Kernreaktionen induziert, ist die Produktion von radiogenem Neon gegenüber He stark unterdrückt ($^{21}\text{Ne}/^4\text{He} \approx 10^{-7}$).

Die beiden schweren Edelgase Krypton (hauptsächlich ^{83}Kr , ^{84}Kr , ^{86}Kr) und Xenon (hauptsächlich ^{131}Xe , ^{132}Xe , ^{134}Xe , ^{136}Xe) entstehen aus der spontanen Spaltung von ^{235}U , ^{238}U und ^{232}Th . Die Produktionsraten der verschiedenen Kr- und Xe-Isotope liegen in der Größenordnung von $(10^{-16} - 10^{-17}) \text{ cm}^3 \text{STP g}_{\text{Uran}}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ [Ozima & Podosek, 1983]. Typische Grundwasserverweilzeiten, bei denen signifikante Menge an radiogenem Krypton

und Xenon akkumuliert werden, liegen theoretisch bei 10^8 bis 10^{10} Jahren [Stute, 1989].

radioaktive Edelgase - Argon, Krypton, Radon Neben den stabilen Edelgasisotopen existieren noch eine ganze Reihe von radioaktiven Edelgasisotopen, die durch nukleare Reaktionen produziert werden, wie z.B. ^{39}Ar , ^{81}Kr , ^{85}Kr und ^{222}Rn mit Halbwertszeiten von 269 Jahren, 229000 Jahren, 10,76 Jahren und 3,82 Tagen. ^{39}Ar und ^{81}Kr sind Isotope natürlichen Ursprungs, deren Produktion hauptsächlich in der Atmosphäre durch Interaktion zwischen Teilchen der kosmischen Strahlung und der Luft stattfindet (Spallation von ^{40}Ar zu ^{39}Ar und Spallation stabiler Krypton-Isotope zu ^{81}Kr). Teilweise wird ^{39}Ar zusätzlich im Gestein produziert und kann somit im Grundwasser akkumulieren. ^{85}Kr wird künstlich produziert und in Wiederaufbereitungsanlagen von Kernbrennelementen der Atomkraftwerke freigesetzt [Kipfer *et al.*, 2002]. Im Gegensatz zu den anderen Isotopen ist damit die atmosphärische Konzentration zeitlich nicht konstant sondern steigt seit den 50er Jahren stetig an.

In dieser Grundwasserstudie findet ^{222}Rn in begrenztem Maß Anwendung. Radon ist Bestandteil der Zerfallsreihen der langlebigen Radioisotope ^{235}U , ^{232}U und ^{238}U und geht dabei durch einen α -Zerfall aus Radium (Ra) hervor:



Wie bereits in Kapitel 2.2.4.1 erwähnt, werden ^{219}Rn und ^{220}Rn wegen der relativ geringen Halbwertszeiten von 3,92 s und 56 s nicht in der Hydrologie als Tracer genutzt. Dahingegen eignet sich ^{222}Rn mit einer Halbwertszeit von 3,82 Tagen besonders für die Untersuchungen von schnell ablaufenden Transportvorgängen oder Grundwasserverweilzeiten von wenigen Wochen.

Radium und Uran - die Vorläufer des Radons - sind Bestandteile fast aller Gesteins- und Bodentypen. Die ^{222}Rn -Konzentration im Boden ist damit direkt proportional mit deren Menge und variiert mit der Art des Gesteins. Relativ hohe Radon-Konzentrationen erwartet man umhin in kristallinem bzw. magmatischem Gestein wie Granit, Gneis oder Schiefer. Selbst in einem Aquifer der gleichen Gesteinsart findet man mitunter große Variationen der Radon-Konzentrationen im Grundwasser, was darauf schließen lässt, dass die Vorläufer des Radonzerfalls (^{238}U , ^{226}Ra) nicht gleichmäßig im Boden verteilt sind [Cecil & Green, 2000] und die Radon-Konzentration durch zusätzliche Parameter kontrolliert wird. ^{222}Rn gelangt aus dem Bodenmaterial, in dem sich die Zerfallsvorläufer befinden, durch Diffusion oder durch den α -Recoil-Effekt in das umliegende Grundwasser. Dort stellt sich ein Gleichgewicht zwischen ^{222}Rn -Produktion und -zerfall mit einer typischen Zeitkonstante von 5 Halbwertszeiten also 20 Tagen [Hunkeler *et al.*, 1997] ein. Als α -Recoil-Effekt bezeichnet man die Tatsache, dass während des radioaktiven α -Zerfalls des Radiums, die Zerfallsenergie in die kinetische Energie des Radons und des α -Teilchens geht. Der resultierende Impuls ermöglicht Radon, eine Wegstrecke von 20 bis 70 nm zurückzulegen [Cecil & Green, 2000]. Findet der Radium-Zerfall nah einer Kornoberfläche oder einer Kluft bzw. Pore statt, kann Radon in das Porenvolumen entweichen. Demzufolge sind die hauptsächlichsten Parameter, die die Radon-Konzentration im Grundwasser beeinflussen, die spezifische Fläche der Klüfte oder Poren, die Kluftgröße bzw. Porengröße und die

Menge der Zerfallsvorläufer, die sich an der Oberfläche der Klüfte bzw. Poren befinden [Torgersen *et al.*, 1992]. Die Menge des ^{238}U , das die Radon-Konzentration im gesamten Boden kontrolliert, kann für die Radon-Konzentration im Grundwasser sogar eine untergeordnete Rolle spielen [Wood *et al.*, 2004].

Tabelle 2.9 gibt einen Überblick über die Variation von ^{222}Rn -Konzentrationen im Grundwasser.

^{222}Rn [Bq/L]	Gesteinsart	Quelle
13 - 887	min: Sedimentgestein, Schiefer max: kristallines Gestein (Granit, Gneis)	Choubey & Ramola [1997]
11 - 1961	min: mafisches Gestein, Carbonate (Dolomite, Kalkstein) max: kristallines Gestein (Quartze, Gneis, Schiefer)	Senior [1998]
3 - 40	keine Korrelation mit Urangehalt der Gesteine	Morrow [2001]
20,3 - 57,8	min: Sedimentgestein max: kristallines Gestein (Granit, Gneis)	Boehm [2002]

Tabelle 2.9: Gegenüberstellung von ^{222}Rn -Konzentrationen im Grundwasser zur Gesteinsart.

Grundlegend korrelieren die ^{222}Rn -Konzentrationen im Grundwasser mit der Gesteinsart. Meist findet man hohe Konzentrationen (max) in uranhaltigem Gestein (kristallines Gestein), wohingegen Sedimentgestein oft niedrige Konzentrationen (min) aufweist. Allerdings zeigen andere Studien keine direkte Korrelation zwischen Urangehalt und ^{222}Rn -Konzentrationen.

2.2.4.5 Komponentenseparation - inverse Modellierung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die verschiedenen Edelgaskomponenten im Grundwasser von diverse Faktoren wie Temperatur T , Salinität S des Wassers, atmosphärischer Druck (bzw. Partialdruck) P , Excess Air (A , F oder R) und radiogene Quellen bestimmt werden. Ziel jeder Edelgasuntersuchung ist es, aus der Zusammensetzung des Grundwassers Rückschlüsse auf diese Parameter zu ziehen, um daraus Aussagen über klimatische (z.B. Temperatur) oder geographische (z.B. Infiltrationshöhe) Bedingungen während der Infiltration der Niederschläge ins Grundwasser zu treffen. Die gemessenen Konzentrationen der Edelgase i im Grundwasser setzen sich aus den folgenden Komponenten zusammen:

$$C_i^m = C_i^{eq} + C_i^{ex} + C_i^{na} \quad (2.32)$$

mit der Gleichgewichtskonzentration C_i^{eq} im Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre, dem Excess Air Anteil C_i^{ex} und einem nichtatmosphärischen Anteil (radiogen, tritiogen...) C_i^{na} .

Gleichung 2.32 vereinfacht sich in der Form, dass alle Edelgase außer Helium über rein atmosphärische Isotope verfügen, so dass man sich auf die Verwendung der atmosphärischen Komponenten beschränkt und deshalb in den meisten Fällen Helium zur Modellierung also nicht direkt verwendet. Die Modellierung der Edelgaskomponenten redu-

ziert sich letztendlich auf die Verwendung der Excess Air Modelle (siehe Kapitel 2.2.4.3 Gleichungen 2.25, 2.26 und 2.29). Die Berechnung der nichtatmosphärischen Komponenten kann hiernach aus den gemessenen Konzentrationen und den modellierten atmosphärischen Komponenten erfolgen [Aeschbach-Hertig *et al.*, 1999, 2000; Kipfer *et al.*, 2002].

Je nach Art des Excess Air Modells (siehe 2.2.4.3) benötigt man zur Beschreibung der Edelgaskonzentrationen im Grundwasser bis zu 5 Parameter T , S , P , A , F (oder R). Mit vier Edelgasen (Ne, Ar, Kr, Xe) wäre damit das Gleichungssystem unterbestimmt und nicht lösbar. In der Praxis lassen sich jedoch Annahmen über einige der Parameter treffen - z.B. dass die Salinität bei Infiltration der Niederschläge $S \approx 0\%$ gesetzt werden kann. Zusätzlich besteht häufig die Möglichkeit den Druck P vorzugeben, der sich aus der Höhe des Grundwasserneubildungsgebietes ergibt. Das nun überbestimmte Gleichungssystem kann durch die so genannte „inverse modeling“ Technik zusammen mit der „Least-Square“-Methode (Methode der kleinsten Quadrate) gelöst werden. Bei dieser Methode werden die entsprechenden Parameter in der Form bestimmt, dass die Abweichung zwischen modellierten und gemessenen Werten minimiert wird (gewichtet mit den Messfehlern). Dieser Zusammenhang ist durch die so genannte χ^2 -Funktion ausgedrückt als:

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(C_i^m - C_i^{mod})^2}{\sigma_i^2} \quad (2.33)$$

mit modellierten Werten C_i^{mod} , Messwerten C_i^m und den entsprechenden 1σ -Messfehlern σ_i^2 der Edelgase i . Ein wesentlicher Vorteil dieses Ansatzes ist die Verwendung der Messfehler, die als Gewichtungsfaktoren der Einzelmessungen eingehen und damit die Fehler der ermittelten Parameter kontrollieren. Die Auswahl des geeigneten Excess Air Modells erfolgt auf Grund des χ^2 -Tests. Im Falle einer perfekten Beschreibung der physikalischen Vorgänge durch das Modell wird die Abweichung zwischen Modell und Messung im Mittel gerade dem statistischen Messfehler entsprechen. Damit wäre der Wert χ^2 gleich der Anzahl der Freiheitsgrade. Als Freiheitsgrad bezeichnet man die Anzahl der Datenpunkte (meist vier) minus der Anzahl der freien Parameter. Anhand der χ^2 -Verteilung lässt sich die Wahrscheinlichkeit bestimmen, dass die Abweichungen zwischen modellierten und gemessenen Daten allein durch die Messfehler bestimmt sind. Ein zu großes χ^2 deutet damit an, dass das Modell die Daten nicht ausreichend beschreiben kann. Alternativ lässt sich aus dem Wert χ^2 die Wahrscheinlichkeit bestimmen, dass ein χ^2 als zu hoch betrachtet wird (das Modell nicht die Wirklichkeit beschreibt) aber das Modell dennoch die richtige Beschreibung liefert. Ist die Wahrscheinlichkeit geringer als ein bestimmter Schwellenwert so muss das Modell als falsch abgelehnt werden. Die Wahl dieser Schwelle beruht hauptsächlich auf Erfahrungswerten und wird in dieser Arbeit mit 1% verwendet [Kipfer *et al.*, 2002].

Die Berechnung der einzelnen Edelgaskomponenten erfolgt aus den ermittelten Modellparametern (selbst diejenigen die nicht im Modell Verwendung fanden), gefolgt von der Berechnung der nichtatmosphärischen Anteile über Gleichung 2.32.

Um diese Vorgehensweise zu verdeutlichen wird im folgenden Beispiel die Berechnung der Helium-Komponenten aus den Neon-Komponenten dargestellt [Kipfer *et al.*, 2002]. Aus der inversen Modellierung aller Edelgase ergeben sich definierte Werte für T , A und F . Die Salinität S und der Druck P werden in der Regel vorgegeben. Helium sowie Neon besitzen neben der Gleichgewichtskomponente (eq) eine Excess Air Komponente (ex). Für Helium muss eine zusätzliche radiogene Komponente (rad) berücksichtigt werden und speziell für

^3He eine tritiogene Komponente (trit). Die einzelnen Komponenten sind untereinander durch das Elementverhältnis des Luftüberschusses $L^{ex} = C_{\text{He}}^{ex}/C_{\text{Ne}}^{ex}$, das Isotopenverhältnis im Lösungsgleichgewicht $R^{eq} = C_{^3\text{He}}^{eq}/C_{^4\text{He}}^{eq}$, das Isotopenverhältnis für Excess Air $R^{ex} = C_{^3\text{He}}^{ex}/C_{^4\text{He}}^{ex}$ und das radiogene Isotopenverhältnis $R^{rad} = C_{^3\text{He}}^{rad}/C_{^4\text{He}}^{rad}$ verknüpft.

$$C_{\text{Ne}}^m = C_{\text{Ne}}^{eq} + C_{\text{Ne}}^{ex} \quad (2.34)$$

$$\begin{aligned} C_{^4\text{He}}^m &= C_{^4\text{He}}^{eq} + C_{^4\text{He}}^{ex} + C_{^4\text{He}}^{rad} \\ &= C_{^4\text{He}}^{eq} + (L^{ex} \cdot C_{\text{Ne}}^{ex}) + C_{^4\text{He}}^{rad} \end{aligned} \quad (2.35)$$

$$\begin{aligned} C_{^3\text{He}}^m &= C_{^3\text{He}}^{eq} + C_{^3\text{He}}^{ex} + C_{^3\text{He}}^{rad} + C_{^3\text{He}}^{trit} \\ &= (R^{eq} \cdot C_{^4\text{He}}^{eq}) + (R^{ex} \cdot L^{ex} \cdot C_{\text{Ne}}^{ex}) + (R^{rad} \cdot C_{^4\text{He}}^{rad}) + C_{^3\text{He}}^{trit} \end{aligned} \quad (2.36)$$

Mit den gegebenen bzw. modellierten Parametern können die Gleichgewichtskomponenten berechnet werden, woraus sich direkt der Excess Air Anteil für Neon ergibt. Dieser wiederum erlaubt es, den radiogenen Anteil am ^4He zu bestimmen, woraufhin letztendlich alle Komponenten für ^3He festgelegt sind. Wie in Kapitel 2.2.4.2 erläutert, ist das Helium-Isotopenverhältnis auf Grund der besseren Löslichkeit von ^4He im Vergleich zu ^3He etwas geringer als das atmosphärische Verhältnis. Benson & Krause [1980] geben hierfür einen Wert von $R^{eq} = 1,36 \cdot 10^{-6}$ an. Werden für die Komponentenseparation nur die Edelgase Helium und Neon verwendet, wird die Zusammensetzung der Excess Air Komponente (L^{ex} und R^{ex}) meist als atmosphärisch angenommen. Unter Verwendung aller Edelgase ergibt sich die Zusammensetzung des Excess Air direkt aus den Excess Air Modellen. Das radiogene Isotopenverhältnis R^{rad} wird typischerweise mit $2 \cdot 10^{-8}$ angenommen, kann jedoch durchaus in einem gewissen Bereich variieren [Stute *et al.*, 1992; Aeschbach-Hertig *et al.*, 1998; Holocher *et al.*, 2001]. Unter Verwendung der Gleichungen 2.34 bis 2.36 lässt sich daraus die tritiogene Komponente berechnen:

$$\begin{aligned} C_{^3\text{He}}^{trit} &= C_{^4\text{He}}^m \cdot (R^m - R^{rad}) - C_{^4\text{He}}^{eq} \cdot (R^{eq} - R^{rad}) \\ &\quad - L^{ex} \cdot (C_{\text{Ne}}^m - C_{\text{Ne}}^{eq}) \cdot (R^{ex} - R^{rad}) \end{aligned} \quad (2.37)$$

2.2.5 Schwefelhexafluorid SF_6

2.2.5.1 Physikalische und chemische Eigenschaften

Schwefelhexafluorid (SF_6) ist unter Normalbedingungen ein farbloses, geruchloses, nicht brennbares und chemisch inertes Gas (edelgasähnliche Elektronenkonfiguration) mit einer fünfmal höheren Dichte als Luft. Es besitzt eine sehr hohe Elektronenaffinität (Elektronenegativität) und reagiert deshalb stark mit Elektronen durch Elektroneneinfang oder -anlagerung. Aus diesem Grund eignet sich SF_6 sehr gut als Isolator, weswegen dessen Hauptanwendungsbereich in der Isolation elektrischer Mittel- und Hochspannungsanlagen liegt. Weiterhin findet es Anwendung als Schutzgas für Metallschmelzen (Magnesium, Aluminium) und als Füllgas von Schallschutzfenstern und Autoreifen (bis ca. zum Jahre 2000). Eine besondere Bedeutung bekommt SF_6 , da es als Treibhausgas in das Kyoto Protokoll aufgenommen wurde. Es besitzt das höchste gemessene Treibhauspotential eines Gases von 23900-mal dasjenige von CO_2 .

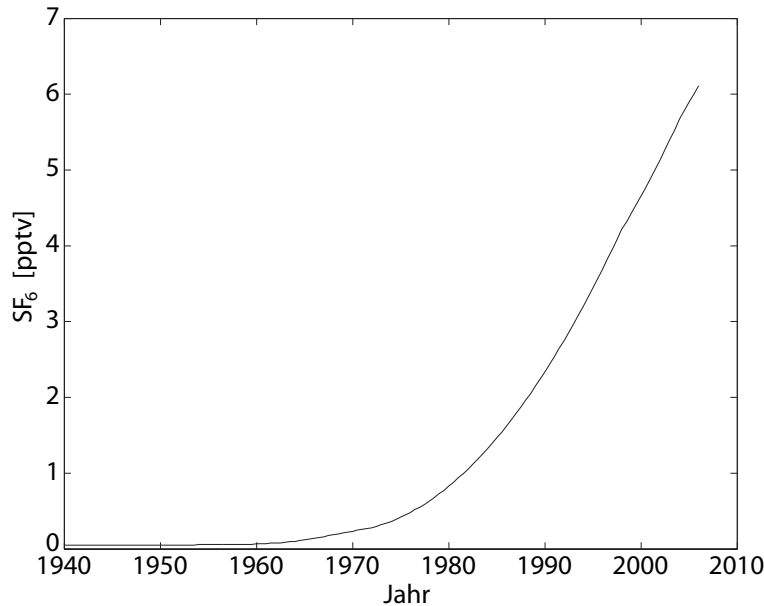


Abbildung 2.7: *Atmosphärischer Anstieg der globalen SF₆-Konzentration.*
 Quelle: IAEA [2006] und <http://water.usgs.gov/lab/software/aircurve/>

2.2.5.2 SF₆ in der Atmosphäre

SF₆ wird synthetisch aus elementarem Schwefel und Fluorgas hergestellt. Seit seiner Markteinführung im Jahre 1953 stieg die jährliche Produktion auf 85700 Tonnen (1995) an [Maiss & Brenninkmeijer, 1998]. Die Hauptquellen des SF₆-Eintrages in die Atmosphäre liegen in der nördlichen Hemisphäre. Über den Hemisphären Austausch wird SF₆ global verteilt. Atmosphärische Reinluft-Messungen seit den 70er Jahren zeigen, dass die mittleren atmosphärischen SF₆-Konzentrationen (Mischungsverhältnisse) in gleichem Maße ansteigen - von einem natürlichen Untergrundwert von $(0,054 \pm 0,009)$ pptv [Busenberg & Plummer, 2000] zu über 5 pptv [Thompson *et al.*, 2004]. Abbildung 2.7 zeigt den zeitlichen Konzentrationsverlauf [IAEA, 2006] (Zusammenstellung des U.S. Geological Survey (USGS), <http://water.usgs.gov/lab/software/aircurve/>). Der schnelle Anstieg der atmosphärischen Konzentrationen wird durch die lange atmosphärische Lebensdauer von 1935 bis 3200 Jahren [Patra *et al.*, 1997; Ravishankara *et al.*, 1993] begünstigt, sowie dem Fehlen von signifikanten Senken [Maiss & Brenninkmeijer, 1998] neben der Photolyse in der oberen Stratosphäre und der geringen Löslichkeit im Oberflächenwasser. Die Konzentration nimmt im Mittel um $(0,3 \pm 0,025)$ pptv pro Jahr zu [Burgess *et al.*, 2006]. Untersuchungen von Maiss & Brenninkmeijer [2000] lassen jedoch vermuten, dass die Zunahmerate wegen der Reduzierung industrieller Emissionen in der Nordhemisphäre zurückgeht.

Die atmosphärische Konzentration kann lokale Variationen aufweisen und besonders in industriell beeinflussten Gebieten über der mittleren atmosphärischen Reinluft-Konzentration liegen. Ho & Schlosser [2000] zeigen, dass der SF₆-Überschuss im Vergleich zu den Reinluftmessungen hoch variabel zwischen 0% und 4600% betragen kann, je nachdem welche atmosphärischen Transport- und Emissionsmuster vorliegen. Der effektive jährliche Überschuss, der besonders für Anwendungen im Grundwasser relevant ist, beträgt bis zu $(8 \pm 5)\%$.

Neben der anthropogenen Produktion existiert eine natürliche Komponente in einigen

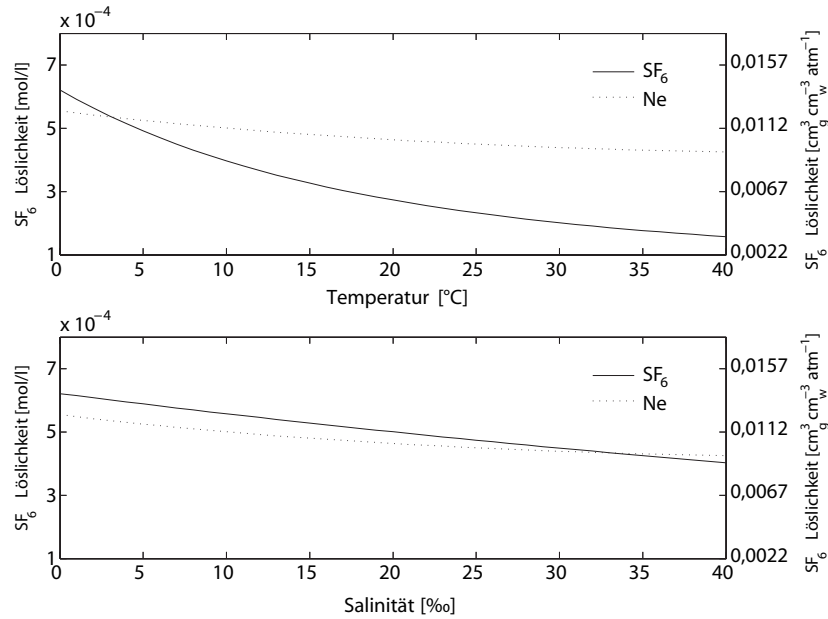


Abbildung 2.8: Bunsensche Löslichkeit von SF_6 nach Bullister et al. [2002]. Löslichkeit von SF_6 in Abhängigkeit von Temperatur und Salinität verglichen mit Neon. **oben:** Löslichkeit für $T = 0 - 40^\circ C$ und $S=0\text{‰}$ **unten:** Löslichkeit für $T = 0^\circ C$ und $S = 0 - 40\text{‰}$

Gesteinsarten. So finden Harnisch *et al.* [1996]; Harnisch & Eisenhauer [1998]; Harnisch *et al.* [2000]; Busenberg & Plummer [1997] hohe SF_6 -Konzentrationen vorwiegend in Fluoritgestein, Granit, heißen Quellen und vulkanischen Gebieten. Die Produktionsmechanismen von SF_6 im Gestein sind bisher jedoch ungeklärt. Kranz [1966] vermutet, dass in Fluoritgestein fluoridierte Kohlenwasserstoffe durch Reaktionen von Fluor und organischer Materie gebildet werden. Die nötige Aktivierungsenergie liefern α -Teilchen aus dem Zerfall von Uran und Thorium, die sich durch die Gesteinsmatrix bewegen. Ähnlich könnte demzufolge die Bildung von SF_6 ablaufen. Die Ergebnisse von Harnisch & Eisenhauer [1998] deuten ebenfalls an, dass die natürliche Produktion von SF_6 besonders in fluorithaltigem Gestein (z.B. Granit) beobachtbar ist und Radioaktivität eine Rolle spielt. Jedoch ist dieser Zusammenhang nicht eindeutig belegt.

2.2.5.3 Grundwasserdatierung mit SF_6

SF_6 eignet sich als Tracer für die Datierung von Grundwasser (0 bis ca. 45 Jahre), da es sich im Grundwasser weitgehend konservativ verhält. Weder reagiert es mit organischem Material noch wird es chemisch abgebaut. Die Eintragsfunktion von SF_6 ist gut bekannt und steigt monoton an, so dass eine gemessene Konzentration im Grundwasser in ein eindeutiges Wasseralter übersetzt werden kann (vergleiche Datierung mit Tritium).

Im Niederschlag, der sich in Kontakt mit der Atmosphäre befindet, stellt sich ein Lösungsgleichgewicht zwischen Wasser- und Gasphase nach dem Henry-Gesetz ein (siehe Kapitel 2.2.4.2 für eine ausführliche Darstellung). Die Löslichkeit wird - wie auch bei den Edelgasen - hauptsächlich von Temperatur und Salinität des Wassers kontrolliert. In dieser Arbeit verwenden wir die Löslichkeiten nach Bullister *et al.* [2002] in Frisch- und Salzwasser. Bullister *et al.* [2002] definieren die Löslichkeit im Bereich von $-0,5^\circ C$ bis

40°C ausgehend vom Henry-Gesetz unter Verwendung der Gleichgewichtskonzentration $C^{eq}(T, S, P)$:

$$\begin{aligned} C^{eq}(T, S, P) &= \frac{1}{H(T, S)} \cdot p \\ &= \frac{1}{H(T, S)} \cdot [p_{tot} - e_w(T)] \cdot z \end{aligned} \quad (2.38)$$

mit dem Henry-Koeffizienten H , dem Partialdruck p , dem atmosphärischen Totaldruck p_{tot} , dem Sättigungsdruck von Wasserdampf e_w und der atmosphärischen Mol- oder Volumenfraktion (Mischungsverhältnis) z von SF₆. Der Kehrwert $1/H$ des Henry-Koeffizienten wird auch als Bunsensche Löslichkeit bezeichnet. Die entsprechenden Werte für den Bunsenkoeffizienten $1/H$ in Abhängigkeit von Temperatur und Salinität sind in Anhang A.8 angegeben und in Abbildung 2.8 dargestellt.

Aus dieser Darstellung definieren Bullister *et al.* [2002] eine Funktion F :

$$F(T, S, P) = \frac{1}{H(T, S)} \cdot [p_{tot} - e_w(T)] \implies C^{eq}(T, S, P) = F \cdot z \quad (2.39)$$

mit deren Hilfe sich die Gleichgewichtskonzentrationen sehr einfach berechnen lassen, indem die jeweiligen Werte für F mit der Mol- oder Volumenfraktion z von SF₆ in der Gasphase multipliziert werden. Diese Daten sind ebenfalls in Anhang A.8 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Löslichkeit von SF₆ vergleichbar mit Neon ist, jedoch eine weitaus stärkere Temperaturabhängigkeit aufweist. Demzufolge ist eine hohe Genauigkeit der Temperaturmessung grundlegend für die Bestimmung von Gleichgewichtskonzentrationen.

Da es sich bei SF₆ - wie auch bei den Edelgasen - um einen Gastracer handelt, wird SF₆ ebenfalls von Luftüberschuss (Excess Air) beeinflusst, der einen signifikanten Anteil an der Gesamtkonzentration des Grundwassers haben kann (siehe Kapitel 2.2.4.3). Die Menge an gelöstem SF₆ im Grundwasser setzt sich aus verschiedenen Komponenten zusammen - der Gleichgewichtskomponente C^{eq} einer Excess Air Komponente C^{ex} und einer terrigenen (natürlichen) Komponente im Boden C^{terr} .

$$C^m = C^{eq} + C^{ex} + C^{terr} \quad (2.40)$$

In dieser Darstellung gehen wir davon aus, dass weder Kontamination noch Verlust (Ausgasung, Diffusion,...) eine Rolle spielen.

Der Schlüssel für die Anwendbarkeit von SF₆ als Datierungstracer liegt darin, dass die Gleichgewichtskonzentration im Grundwasser neben der Temperatur und Salinität hauptsächlich von der atmosphärischen Konzentration (Molfraktion z) bestimmt wird, die nicht konstant sondern eine Funktion der Zeit ist (siehe Abb. 2.7). Wie bereits erwähnt kann die terrigene Komponente mitunter signifikante Werte in bestimmten geologischen Regionen annehmen. Kann diese Komponente nicht quantifiziert werden, z.B. durch die Analyse von Tracern deren Produktion bzw. Quellen denen des natürlichen SF₆ entsprechen, kann SF₆ lediglich ein Mindestalter des Grundwassers liefern. Im Allgemeinen gehen wir davon aus, dass die terrigene Komponente vernachlässigt werden kann.

Die Bestimmung der Excess Air Komponente zeigte sich bisher problematisch, da der Zeitpunkt der Infiltration und damit die atmosphärische SF₆-Konzentration nicht bekannt

sind - eine Berechnung der Excess Air Komponente mit Hilfe der Menge an Excess Air A somit nicht möglich war (im Falle der kompletten Auflösung der im Grundwasser eingeschlossenen Gasblasen wäre $C^{ex} = A \cdot z$ nach dem UA-Modell). Busenberg & Plummer [2000] verwenden einen iterativen Ansatz zur Lösung dieses Problems. Ausgehend von einem gemessenen Wert für z wird das Wasseralter zunächst unter der Annahme, dass kein Excess Air vorhanden ist, bestimmt. Aus diesem geschätzten Alter wird die entsprechende atmosphärische Konzentration z' bestimmt, die zusammen mit der Menge an Excess Air A (aus den Edelgasanalysen) wiederum zur Altersbestimmung verwendet wird. Dieser Vorgang wird wiederholt bis die Prozedur konvergiert.

Wir verwenden einen direkteren Ansatz [El-Gamal, 2005], der davon ausgeht, dass für ein konservatives Gas C^{eq} und C^{ex} lineare Funktionen von z sind, demzufolge das Verhältnis C^{ex}/C^{eq} unabhängig davon ist. Ist dieses Verhältnis für ein Gas bekannt, z.B. für Neon, kann es für alle anderen Gase berechnet werden. Die Vorgehensweise soll für Excess Air nach dem CE-Modell gezeigt werden.

Gleichung 2.29 beschreibt die Zusammensetzung der gelösten Gase nach dem CE-Modell (für den Fall $F = 0$ geht das CE-Modell in das UA-Modell über):

$$\begin{aligned} C_i^m &= C_i^{eq} + C_i^{ex} \\ &= C_i^{eq} \left(1 + \frac{(1-F)AH_i}{1+FAH_i} \right) \end{aligned} \quad (2.41)$$

mit den Parametern $A = V^g/V^w$, der das Volumenverhältnis zwischen Gasblase- und Wasserphase beschreibt und dem Parameter $F = V^g/V_{ini}^g$, der beschreibt, inwieweit sich das Volumen der Gasblase geändert hat. Hieraus ergibt sich die Excess Air Komponente C^{ex} nach:

$$C_i^{ex} = C_i^{eq} \cdot \frac{(1-F)AH_i}{1+FAH_i} \quad (2.42)$$

Daraus folgt nun, dass das Verhältnis zwischen C^{ex}/C^{eq} nur von den Parametern A , F und H bestimmt wird und damit unabhängig von der jeweiligen atmosphärischen Molfraktion z ist. Dieses Verhältnis geben wir nun für SF_6 und z.B. Neon an (es kann prinzipiell jedes andere Edelgas verwendet werden):

$$\frac{C_{SF_6}^{ex}}{C_{SF_6}^{eq}} = \frac{(1-F)AH_{SF_6}}{1+FAH_{SF_6}} \quad (2.43)$$

$$\frac{C_{Ne}^{ex}}{C_{Ne}^{eq}} = \frac{(1-F)AH_{Ne}}{1+FAH_{Ne}} \quad (2.44)$$

Die Kombination von Gleichung 2.43 und 2.44 ergibt einen Ausdruck in dem - mit anderen Worten - die Excess Air Komponente von SF_6 in Abhängigkeit vom Neonüberschuss angegeben werden kann.

$$\frac{C_{SF_6}^{ex}}{C_{SF_6}^{eq}} = \frac{C_{Ne}^{ex}}{C_{Ne}^{eq}} \cdot \frac{1/H_{Ne} + AF}{1/H_{SF_6} + AF} \quad (2.45)$$

Die Menge an Excess Air wird häufig als relativer Neon-Überschuss ΔNe in [%] angegeben mit:

$$\Delta Ne[\%] = \frac{C_{Ne}^{ex}}{C_{Ne}^{eq}} \cdot 100\% \quad (2.46)$$

Zusammen mit Gleichung 2.45 und durch Ersetzen von $C_{SF_6}^{ex}$ aus Gleichung 2.42 ergibt sich schlussendlich die gesuchte Gleichgewichtskonzentration von SF_6 zu:

$$C_{SF_6}^{eq} = \frac{C_{SF_6}^m}{\left(1 + \frac{\Delta Ne[\%]}{100\%} \frac{1/H_{Ne} + AF}{1/H_{SF_6} + AF}\right)} \quad (2.47)$$

Mit Hilfe der Gleichgewichtskonzentration und dem Henry-Gesetz (Gleichung 2.38) wird daraufhin die entsprechende atmosphärische Molfraktion z bzw. der entsprechende atmosphärische Partialdruck p von SF_6 berechnet und mit der zeitabhängigen atmosphärischen Konzentration (Abb. 2.7) verglichen, um daraus die Aufenthaltszeit des Grundwassers zu bestimmen. Es ist offensichtlich, dass hierfür die Parameter T , S , P , A und F benötigt werden, so dass die Grundwasserdatierung mit SF_6 immer mit der Analyse von Edelgasen kombiniert werden muss, aus denen sich die entsprechenden Parameter bestimmen lassen.

Kapitel 3

Probenahme- und Messmethodik

3.1 Stabile Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$

Wasserproben der stabilen Isotope werden typischerweise in 50 ml Glasflaschen genommen und am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg analysiert. Für die Analyse des Sauerstoffisotopenverhältnisses $\delta^{18}\text{O}$ werden - vereinfacht ausgedrückt - ca. 5 ml der Wasserprobe für ca. 6 Stunden mit CO_2 -Gas equilibriert. Über die Kohlensäure-Reaktion tauschen Wasser und CO_2 Sauerstoffisotope aus, so dass das CO_2 -Gas die Isotopie des Wassers annimmt. Anschließend wird das CO_2 -Gas in einem MAT 252 Massenspektrometer der Firma Finnigan analysiert. Die absolute Messgenauigkeit liegt bei 0,05‰ [Neubert, 1998].

Für die Analyse der Wasserstoff-Isotopie $\delta^2\text{H}$ werden ca. 2 μl Probe in einen auf 850°C geheizten Chrom-Reaktor eingespritzt, wo die Wasserprobe zu H_2 reduziert wird, das anschließend im Massenspektrometer analysiert werden kann. Die absolute Messgenauigkeit bei diesem Prozess liegt bei 1‰ [Keck, 2001].

3.2 Tritium

Für die Tritiumanalyse werden Wasserproben typischerweise in 1 Liter Glasflaschen verwendet. Je nach Tritiumkonzentration können zwei Methoden angewandt werden. Bei Tritiumkonzentrationen größer als ca. 5 TU kommt die radiometrische Technik (Low-Level-Proportionalzählrohr) zur Anwendung bei der mind. 8 ml Probe mit Hilfe von Magnesium bei 600°C zu H_2 -Gas zersetzt werden. In einem Zählrohr werden anschließend die Tritiumzerfälle des H_2 -Gases für 8–24 Stunden detektiert, woraus sich die Tritiumkonzentration bestimmen lässt. Die Messgenauigkeit liegt bei ± 1 TU.

Bei geringeren Tritiumkonzentrationen als 5 TU wird im Allgemeinen die so genannte ^3He -Anwachsmethode nach Clarke *et al.* [1976] verwendet. Diese Methode ist bei weitem genauer (typische Fehler 1–3%) und zeichnet sich durch eine geringere Nachweisgrenze von wenigen mTU aus [Bayer *et al.*, 1989; Sültenfuss *et al.*, 2004]. Hierbei wird in einem ersten Schritt die Wasserprobe in einer speziellen Vakuum-Extraktionseinheit entgast [Bayer *et al.*, 1989], wobei unter anderem sämtliches Helium aus dem Wasser entfernt wird. In luftdicht abgeschlossenen Glasampullen wird die Probe typischerweise für 3 bis 6 Monate aufbewahrt, so dass erneut tritiogenes ^3He aus dem Zerfall von Tritium akkumulieren kann. Aus einer massenspektrometrischen Messung der tritiogenen ^3He -Konzentration lässt sich die Tritiumkonzentration bestimmen.

Im Zuge dieser Arbeit wurden alle Grundwasserproben zuerst radiometrisch am Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg untersucht (Details siehe Grothe [1992]), woraufhin vereinzelte Proben mit niedrigen Tritiumkonzentrationen erneut mit der ^3He -Anwachs-Methode am Institut für Umweltphysik der Universität Bremen gemessen wurden [Sültenfuss *et al.*, 2004].

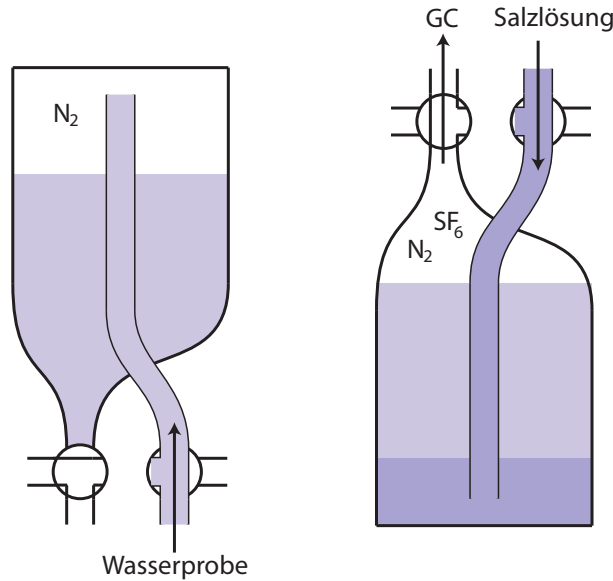
3.3 Edelgase

Da es sich im Gegensatz zu den stabilen Isotopen oder Tritium bei den Edelgasen um im Wasser gelöste Gase handelt, muss bei der Probennahme darauf geachtet werden, dass die Wasserprobe nicht in Kontakt mit der Atmosphäre treten kann. Zudem erfordert die hohe Diffusivität besonders von Helium hochvakuumdichte Behälter. Der Transfer der Wasserprobe erfolgt idealerweise über ein kurzes Schlauchstück in ein ca. 1 m langes Kupferrohr (entspricht ca. 40 ml Wasser), das an beiden Enden mit Quetschen (Edelstahlklemmen) ausgerüstet ist. Nachdem das Kupferrohr mehrmals durchspült wurde, werden die Quetschen geschlossen und damit hochvakuumdicht verschlossen. Die He-Leckrate während der Lagerung der Proben ist sehr gering und beträgt ca. 10^{-15} cm³STP/Tag [Bayer *et al.*, 1989].

Die massenspektrometrische Analyse der Edelgasproben wurde an der ETH Zürich durchgeführt. Eine genaue Beschreibung der Messapparatur findet sich unter Beyerle *et al.* [2000]. Die Kupferrohre mit den Wasserproben werden mit einem speziellen Anschluss hochvakuumdicht an die Gasextraktions- und Aufbereitungsanlage des Spektrometers angeschlossen und quantitativ zu 99,999 % entgast. Über verschiedene Reinigungs- und Trennungsschritte wird das Gas anschließend massenspektrometrisch gemessen. Nur ein geringer Teil der Proben wurde zu Vergleichsmessungen am Messsystem des Instituts für Umweltphysik der Universität Heidelberg analysiert. Dieses System wird in dieser Arbeit ausführlich vorgestellt werden (siehe Teil II).

3.4 SF₆

Für die Probennahme von SF₆ gelten ähnliche Vorsichtsmaßnahmen wie für die Edelgase. Um der Kontaminationsgefahr durch Luft zu begegnen werden speziell gefertigte Behälter - so genannte „Waschflaschen“ - verwendet (siehe Abb. 3.1). Es existieren Flaschen verschiedener Volumina (0,7 - 2 Liter), die je nach zu erwartender SF₆-Konzentration ausgewählt werden. Dabei gilt, dass mit größeren Flaschen geringere Konzentrationen nachweisbar sind. Vor der eigentlichen Probennahme werden die Flaschen im Labor evakuiert und mehrfach mit hochreinem Stickstoff gespült, damit die Flaschen vollkommen luft- und damit SF₆-frei sind. Die Flaschen werden mit einem leichten Stickstoffüberdruck versehen (100–300 mbar) um zu vermeiden, dass Luft durch die Ventile angesaugt werden kann. Bevor eine Wasserprobe abgefüllt werden kann, wird mit Hilfe einer Pumpe der Druck in der Flasche auf ca. 200 mbar reduziert. Auf Grund des Restdruckes kann die Flasche nicht vollständig mit Wasser gefüllt werden und es verbleibt, je nach Flaschengröße, ein Gasvolumen von ca. 150 ml - der so genannte Headspace. Zwischen der Wasserphase und dem Headspace stellt sich ein Lösungsgleichgewicht nach dem Henry-Gesetz ein. Auf Grund der schlechten Löslichkeit des SF₆ im Wasser befindet sich der Großteil des SF₆ im Headspace, der mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC) gemessen werden kann. Hierfür wird

Abbildung 3.1: SF_6 Probenahmebehälter „Waschflaschen“.

links: Waschflasche bei Abfüllung der Probe; **rechts:** Waschflasche bei Anschluss an Gaschromatograph (GC)

Salzlösung über das Steigrohr der Flasche eingefüllt, das sich auf Grund der größeren Dichte als das Probenwasser am Flaschenboden sammelt und den Headspace aus der Flasche hinauspresst. Die Analysen erfolgten im Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg an einem GC vom Typ Shimadzu GC-8AIE. Die Nachweisgrenze für SF_6 liegt bei ca. 0,01 fmol (10^{-18} mol). Aus der SF_6 -Konzentration im Headspace kann mit Hilfe der Löslichkeit von SF_6 bei bekannter Temperatur die Konzentration im Wasser berechnet werden. Eine genaue Darstellung findet sich in von Rohden & Ilmberger [2001].

3.5 Radon (^{222}Rn)

Die ^{222}Rn -Analyse von Grundwasser erfordert ein Wasservolumen von ca. 250 ml. Die Proben werden in Glasflaschen abgefüllt und später im Labor analysiert (Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg). Über eine Glasfritte wird Stickstoff durch die Wasserprobe gepumpt, wobei sich ein Lösungsgleichgewicht zwischen Gasblasen und Wasser einstellt - die Probe entgast. ^{222}Rn gelangt so über einen Luftkreislauf zum Messgerät „Rad7“ der Firma Durrige (Bedford, Massachusetts, USA). Über eine kleine Öffnung wird das Stickstoff-Radon-Gas ins Innere eines Halbleiterdetektors gesaugt, der energieaufgelöste α -Spektren ermittelt (0–10 MeV). Für die Analyse werden nicht die α -Zerfälle des ^{222}Rn ermittelt, sondern die des ^{218}Po eines Tochterkerns des ^{222}Rn . ^{218}Po besitzt eine Halbwertszeit von 3,05 min, so dass sich nach ca. 15 min ein Gleichgewicht zwischen ^{222}Rn und ^{218}Po eingestellt hat. Aus der Anzahl der ^{218}Po -Zerfälle kann somit auf die ^{222}Rn -Konzentration geschlossen werden. Diese Art von Messablauf wird als „RadH₂O“ bezeichnet und besitzt eine Nachweisgrenze von $(100 \pm 30) \text{ Bq/m}^3$. Eine umfangreiche Beschreibung findet sich unter Kluge [2005].

Kapitel 4

Untersuchungsgebiet

Die folgende Beschreibung des Untersuchungsgebietes der Odenwaldregion in Hinblick auf Geographie, Geologie und Hydrogeologie ist an die Arbeit von Vero [2007] angelehnt und fasst deren Darstellungen zusammen.

4.1 Geographische und Klimatische Einordnung

Das Untersuchungsgebiet umfasst eine Fläche von ca. 1800 km² und konzentriert sich auf den hessischen Teil des Odenwaldes sowie der geologischen Struktur des so genannten Spredlinger Horstes. Das Untersuchungsgebiet erstreckt sich südlich des Mains bis zum Neckar. Die hessische Landesgrenze begrenzt das Untersuchungsgebiet sowohl in südlicher wie auch östlicher Richtung. Die westliche Begrenzung verläuft im nördlichen Oberrheingraben (Hessische Rheinebene) entlang der Linie Langen - Darmstadt - Heppenheim.

4.1.1 Geographische Einordnung

Das Untersuchungsgebiet gehört zu den hessischen Mittelgebirgen und gliedert sich in zwei Teilgebiete - dem Vorderen Odenwald im Westen und dem Hinteren Odenwald im Osten (siehe Abbildungen 4.1 bis 4.4).

Der ca. 650 km² große Vordere Odenwald besteht hauptsächlich aus dem erosiv freigelegten kristallinen Grundgebirge und wird daher als Kristalliner Odenwald bezeichnet. Am Westrand grenzt sich dieses Gebiet tektonisch von der Rheinebene ab und ist gegenüber dem so genannten Hessischen Ried, als Teil der nördlichen Rheinebene, um bis zu 450 m tektonisch herausgehoben. Der Kristalline Odenwald erstreckt sich über einen Höhenbereich von 190 m bis 600 m üNN. Morphologisch zeichnet sich der Vordere Odenwald durch eine starke Zertalung, ein eng verzweigtes Gewässernetz und steile Täler aus. An den westseitigen Talrändern findet man häufig Lössaufwehungen mit Mächtigkeiten von bis zu 15 m (Wesnitztal). Das Gebiet ist vornehmlich bewaldet und wird je nach Bodenbeschaffenheit weidewirtschaftlich oder ackerbaulich genutzt.

Nördlich des Vorderen Odenwaldes ist die ca. 234 km² große geologische Struktur des Spredlinger Horstes vorgelagert (Teil des Messeler und Reinheimer Hügellandes) mit Höhen zwischen 140 bis 280 m üNN. Dieses Gebiet wird hauptsächlich durch tertiäre und quartäre Sedimente überdeckt. Die Böden bestehen hauptsächlich aus tonigem und sandigem Material und eignen sich nur in geringem Maße zur landwirtschaftlichen Nutzung, so

4.1. GEOGRAPHISCHE UND KLIMATISCHE EINORDNUNG

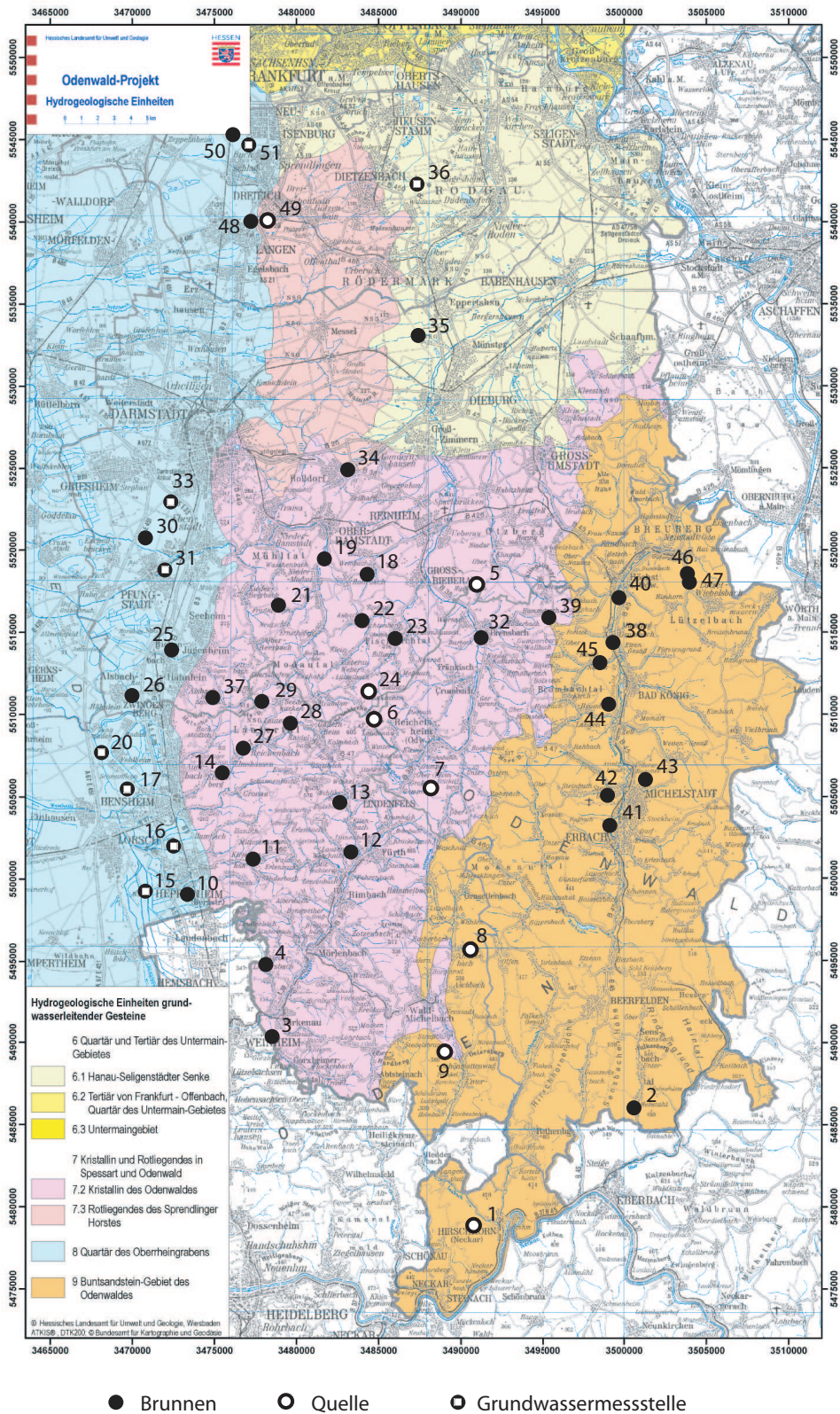


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der hydrogeologischen Teilräume der Odenwaldregion und den Probennahmestellen.

4.1. GEOGRAPHISCHE UND KLIMATISCHE EINORDNUNG

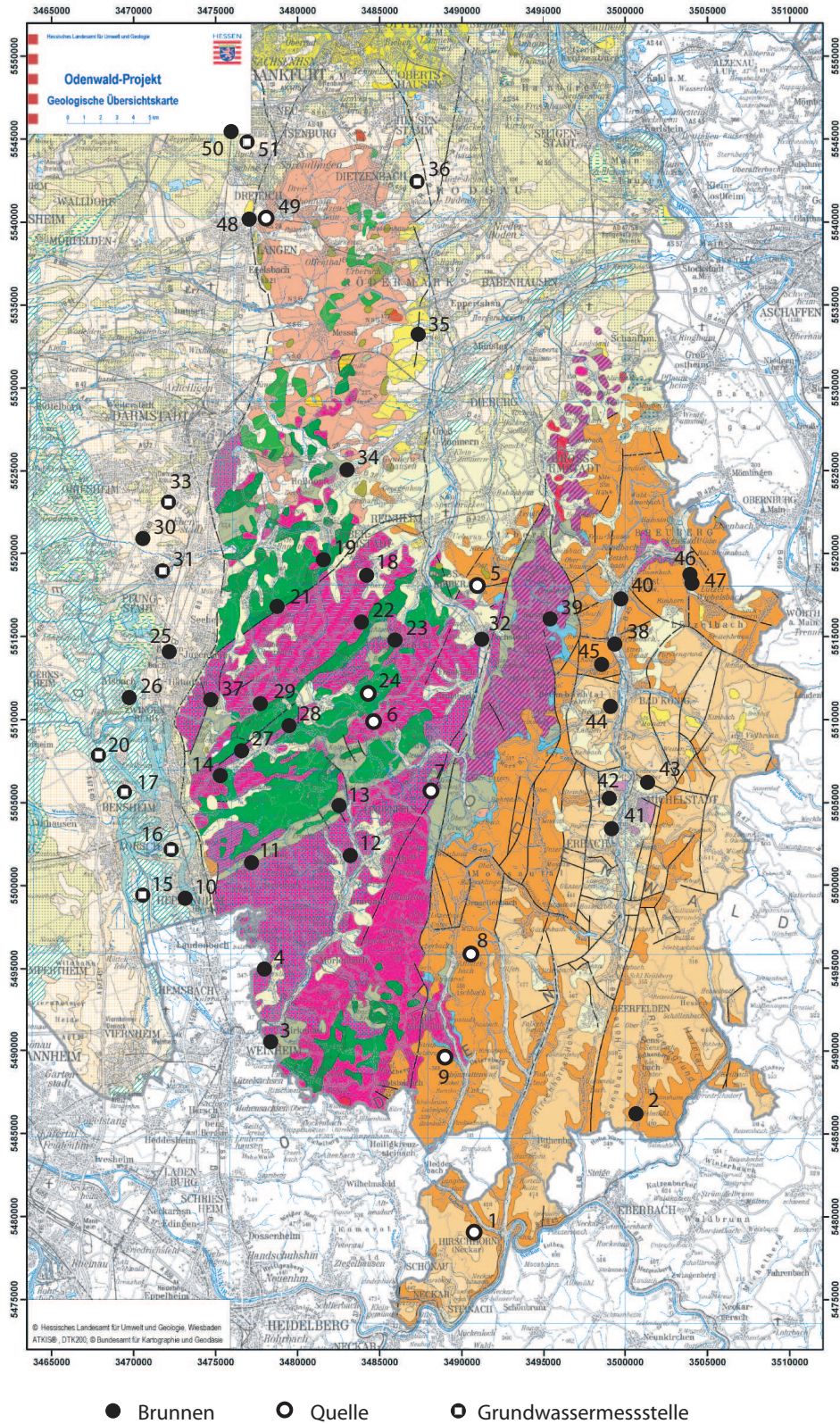


Abbildung 4.2: Geologie der Odenwaldregion.

4.1. GEOGRAPHISCHE UND KLIMATISCHE EINORDNUNG

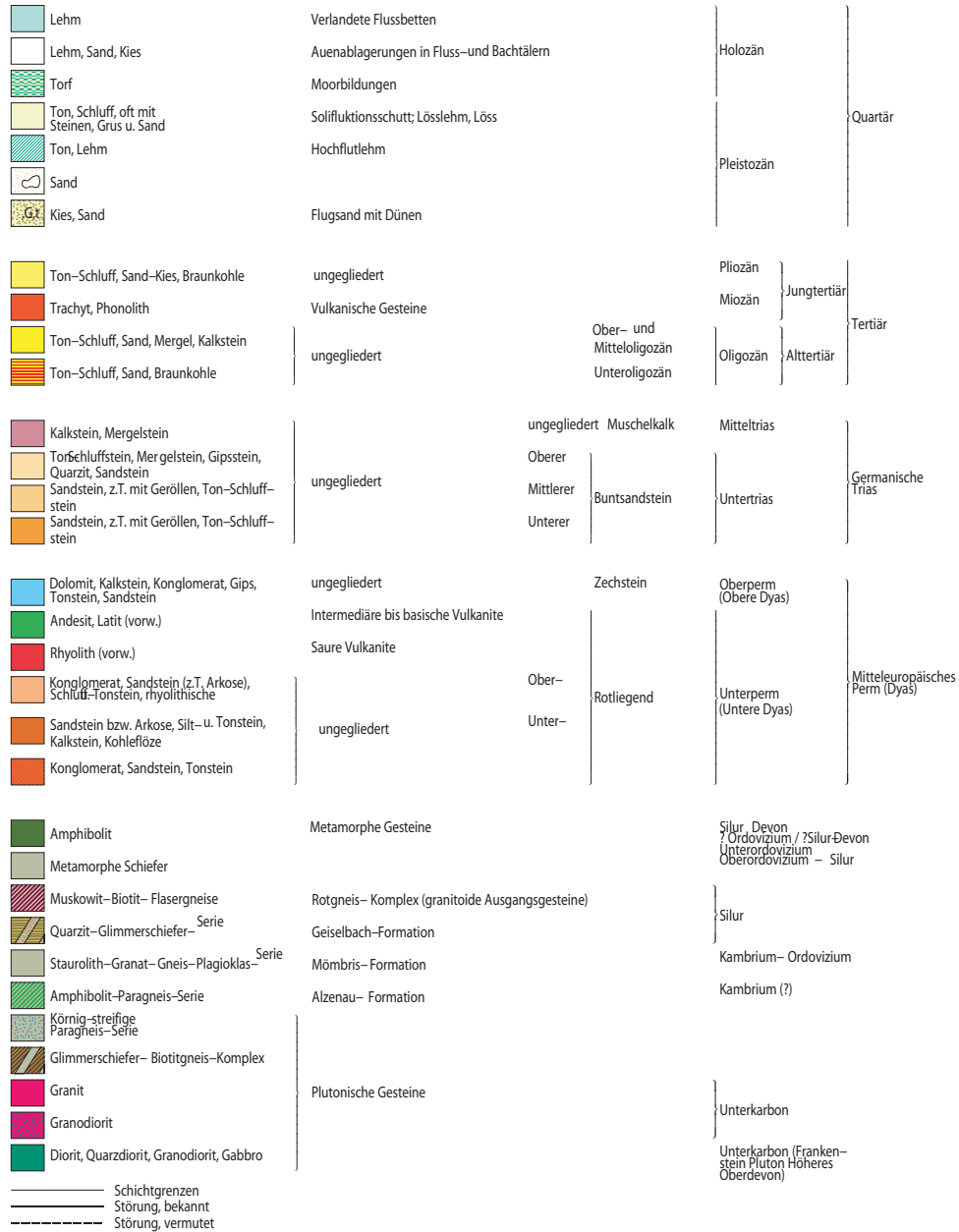


Abbildung 4.3: Legende für Abb. 4.2.

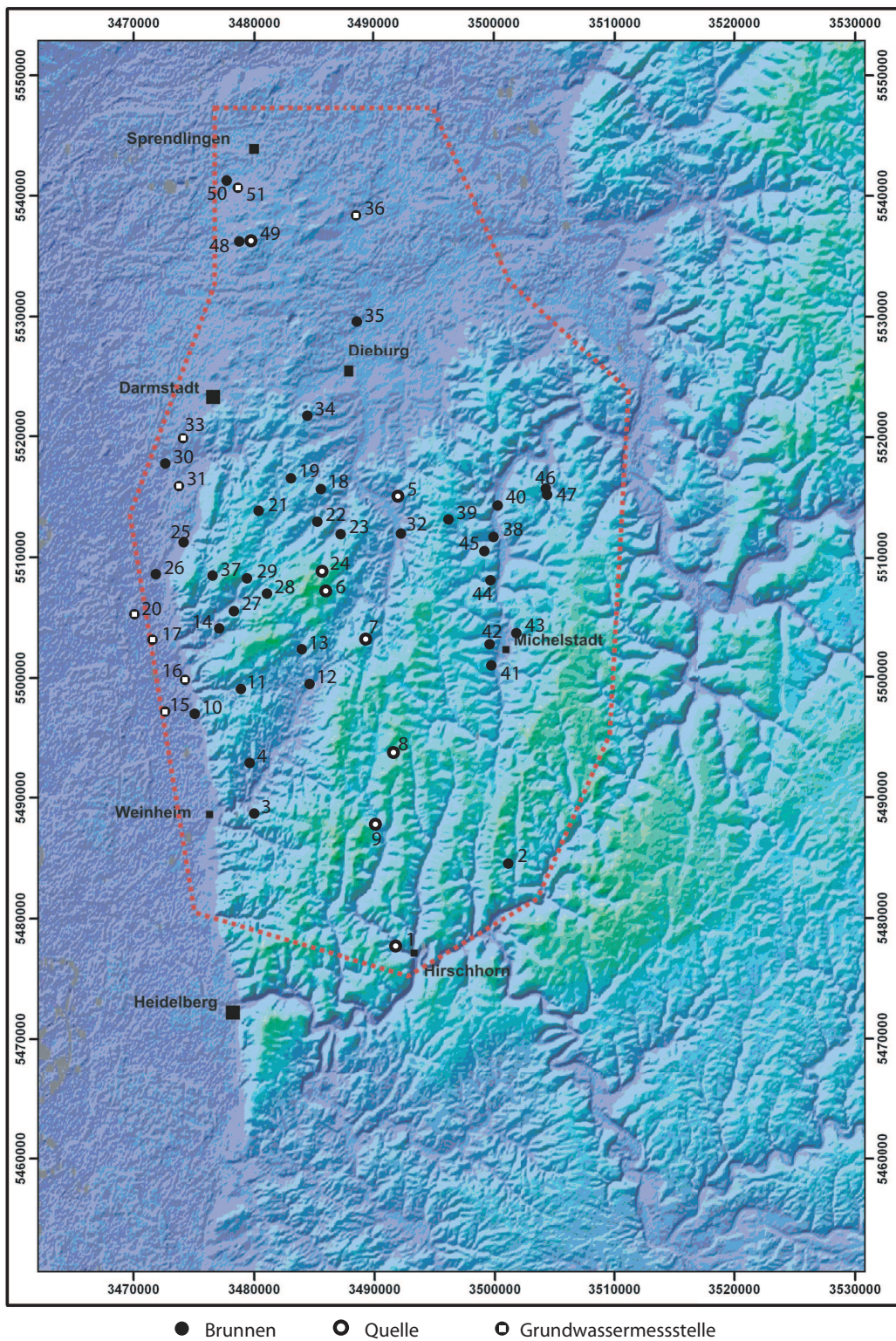


Abbildung 4.4: Morphologie der Odenwaldregion mit den Probennahmestellen. Die rote Signatur grenzt das Untersuchungsgebiet ein. Die starke Zertalung durch die Abflusssysteme ist deutlich zu erkennen.

dass ca. 63% des Spredlinger Horstes bewaldet sind. Die Vorfluter entwässern in Richtung Westen in den Rhein, nach Osten in die Gersprenz und in nördliche Richtung in den Main.

Der Hintere Odenwald mit einer Fläche von ca. 669 km², wird durch das Gestein des Buntsandsteins aufgebaut, weshalb die Bezeichnung als Buntsandstein-Odenwald gebräuchlich ist. Diese Region zeichnet sich durch in NE-SW-verlaufende Rücken und Hochflächen aus mit Höhenlagen von 150 m bis 550 m üNN. Im Vergleich zum Kristallinen Odenwald ist der Buntsandstein-Odenwald weniger stark zertalt, mit einem weniger eng verzweigten Vorflutersystem, das tektonisch an die Talverläufe gebunden in NNE-Richtung entwässert. Größere Lössvorkommen beschränken sich meist auf Hochebenen, die vorwiegend ackerbaulich bewirtschaftet werden. Der Übergang zum Kristallin erfolgt tektonisch bedingt durch Steilkanten oder allmählich durch diskordante¹ Auflagerungen des Buntsandsteins auf dem Kristallin.

4.1.2 Klimatische Einordnung

Das Untersuchungsgebiet befindet sich in der Westwindzone. In den Wintermonaten herrscht eine südwestliche Hauptwindrichtung vor, die in den Sommermonaten stärker nördlich geprägt ist. Das Klima ist warm gemäßigt, vom Typ „sommerkühler, ozeanisch feuchter Mittelgebirgscharakter“ mit durchschnittlichen Temperaturen des wärmsten Monats Juli von ca. 17–20°C und kältesten Januartemperaturen von ca. -0,1 bis 2 °C (aus Umweltatlas Hessen und Kapitel 5.2.2).

Bedingt durch die Hauptwindrichtung und Morphologie des Odenwaldes zeigen die **Niederschläge** starke räumliche Unterschiede. An der Westseite des Odenwaldes erreichen auf Grund der Stauwirkung die Niederschläge ein Maximum und dementsprechend geringere Niederschläge auf den Leeseiten. Geringe Niederschläge mit 625–800 mm/a (langjähriges Mittel von 1901 bis 2000) beobachtet man westlich des Odenwaldes im Bereich des Hessischen Rieds, des Spredlinger Horstes, sowie nördlich in der Untermainebene. Erreichen die Luftmassen den Vorderen Odenwald (Kristallin) steigen die Niederschläge am westlichen Rand auf 700–900 mm/a an und können Werte in Höhenlagen von 800–1300 mm/a annehmen. Im Buntsandstein-Odenwald ist eine Differenzierung der Niederschläge von Nord nach Süd erkennbar mit Niederschlägen von 700–900 mm/a im nördlichen Teil und bis zu 1200 mm/a in den südlichen Höhenlagen. Im jährlichen Verlauf zeigen sich 3 Maxima der Niederschlagsmenge. Hohe Niederschläge findet man in den Sommermonaten Juni/Juli und zwischen Oktober/November, sowie Januar/Februar.

Die Höhe der **Evaporation** der Niederschläge ist ebenfalls räumlich verschieden. Im Kristallin findet man je nach Höhenlage langjährige Mittelwerte (1901–2000) zwischen 500–650 mm/a ähnlich den Werten des Spredlinger Horstes mit 600–650 mm/a. Das Gebiet des Buntsandsteins zeigt, wie auch bei der Niederschlagsmenge, eine Differenzierung mit nördlichen Verdunstungsraten um 625 mm/a und niedrigeren Werten von 450–525 mm/a im südlichen Buntsandstein.

¹winkliges oder unregelmäßiges Aneinanderstoßen von Gesteinsschichten

4.2 Geologie und Hydrogeologie der Odenwaldregion

Der Untergrund der Odenwaldregion wird durch das präkarbonische², kristalline Grundgebirge gebildet, das von Festgestein des Perms³ (Rotliegendes, Zechstein), Buntsandsteins⁴ und Muschelkalks⁵ (in der Region des Michelstädter Grabens) überlagert wird.

4.2.1 Kristalliner Odenwald

Die Gesteinszusammensetzung des Kristallinen Odenwaldes erlaubt eine Untergliederung des Odenwaldes in 3 Teilbereiche - den Böllsteiner Odenwald, die Otzberg-Zone und den Bergsträßer Odenwald.

Die flächenmäßig kleinsten Teilgebiete - der Böllsteiner Odenwald im Nordosten des Kristallins und westlich davon die Otzberg-Zone - bestehen aus Gneisen und Amphiboliten. Die besondere Struktur der Otzberg-Zone wird hierbei als Störungszone mit der so genannten Otzberg Störung an deren Westrand interpretiert.

Der flächenmäßig bedeutendste Teil des Kristallins wird durch den Bergsträßer Odenwald gebildet, der hauptsächlich aus magmatischen Gesteinen aufgebaut ist. Diese werden von 5 Metamorphitzügen - so genannten „Schieferzügen“ - in NE-SW-Richtung umrahmt. Sie bestehen im Wesentlichen aus Gneisen, Schiefen, Quarziten und vereinzelt aus Marmor und Kalksilikatfelsen. Die Magmatite setzen sich z.B. aus Gabbros, Diorith und Graniten zusammen. Tendenziell überwiegen im nördlichen Teil des Bergsträßer Odenwaldes basische bzw. mafische Gesteine (silikatarmer Minerale) mit zunehmendem Anteil an sauren Gesteinen (silikatreiche Minerale) in Richtung Süden. Durch den speziellen Aufbau des Kristallins werden dessen Verwitterungseigenschaften definiert. Magmatische Gesteine sind meist tiefgründig verwittert und bilden Vergrusungszonen⁶ mit Mächtigkeiten bis zu 30 m.

Die Grundwasserführung im Kristallin ist hauptsächlich an das Vorhandensein von Diskontinuitäten gekoppelt. Im unverwitterten Zustand beschränkt sich die Wasserwegsamkeit auf Klüfte, Störungszone sowie hydrothermale und magmatische Gänge. Das Festgestein ist somit als Kluftgrundwasserleiter ausgeprägt mit geringen Durchlässigkeiten. Die Klüftigkeit nimmt mit zunehmender Tiefe ab, wodurch kaum tiefreichende Wasserwegsamkeiten auftreten. Das Grundwasser im Kristallin bewegt sich flächig in den Porengrundwasserleitern der Verwitterungszonen (Vergrusungszonen) mit mäßigen Durchlässigkeiten. Das Porengrundwasser der Lockersedimente in Tälern wird meist durch Klüfte in den Talrändern oder Hangschutt gespeist. Teilweise fließt das Grundwasser unter Auelehmdeckschichten, die aus Lehm Böden oder Lössauflagen mit Mächtigkeiten bis zu 15 m bestehen.

Die Wassergewinnung im kristallinen Festgestein erfolgt hauptsächlich über Quellsungen entlang von Klüften oder Störungen. Die Schüttungseigenschaften der Quellen werden dabei durch die Mächtigkeiten und die flächige Verteilung der Vergrusungszonen

²Karbon = Periode der Erdgeschichte vor 360–300 Millionen Jahren

³Perm = Periode der Erdgeschichte vor 300–251 Millionen Jahren

⁴Buntsandstein = Periode der Erdgeschichte vor 251–245 Millionen Jahren

⁵Muschelkalk = Periode der Erdgeschichte vor 245–235 Millionen Jahren

⁶Unter Vergrusung versteht man die Prozesse des Gesteinszerfalls durch Verwitterung zu Grus. Wobei Grus aus kleinen, eckig-kantigen Gesteinsstücke von 2–6 mm Durchmesser besteht.

bestimmt. Mächtige Vergrusungszonen dämpfen jahreszeitliche Schwankungen der Niederschläge, so dass das Schüttungsverhalten der entsprechenden Quellen wenig Schwankungen aufweist. Neben den Quellen wird Grundwasser aus Brunnen gewonnen, die meist in Talauen entlang von Kluft- und Störungszonen zu finden sind. Typischerweise sind Brunnen zwischen 15 m und 35 m abgeteuft.

4.2.2 Rotliegendes - Spredlinger Horst

Der Spredlinger Horst besteht aus tektonisch herausgehobenen Rotliegend-Sedimenten des Perms. Die Sedimente bestehen aus Wechsellagen von Sand- und Schluffstein, Konglomeraten und Brekzien mit Tonsteinzwischenlagen sowie Vulkaniten (Vulkanitdecken und -schlote). Die Gesteinszusammensetzung ist vorwiegend silikatisch bzw. sauer. Neben den Rotliegend-Sedimenten sind der Zechstein⁷ als Karbonatserie mit Mächtigkeiten zwischen 10 m – 103 m aufgeschlossen.

Das Rotliegende wird hauptsächlich als Kluftgrundwasserleiter mit geringen bis sehr geringen Durchlässigkeiten eingestuft. Kluftsysteme sind in Sandsteinen und Vulkaniten vorhanden jedoch in Ton- und Schluffstein unterdrückt. Generell ist das Kluftsystem im Spredlinger Horst wenig entwickelt und flächenhaft gering ausgebreitet, weshalb wenig Grundwasser geführt wird und eine Grundwassergewinnung meist unrentabel ist. Vereinzelt findet Grundwasserentnahme an Störungszonen statt mit der Einschränkung, dass in diesen Gebieten häufig arsenbelastete Wässer auftreten (geogen beeinflusst). Insgesamt ist das Gebiet des Spredlinger Horstes für die Grundwassergewinnung von geringer Bedeutung.

4.2.3 Buntsandstein-Odenwald

Der Buntsandstein-Odenwald besteht aus klastischem⁸ Sedimentgestein (Trümmergestein) des Buntsandsteins, das diskordant auf dem Kristallin aufliegt. Im Buntsandstein-Odenwald findet man die gesamte Abfolge des Unteren bis Oberen Buntsandsteins mit einer Mächtigkeit von bis zu 450 m. Die Mächtigkeit nimmt von Westen nach Osten zu. Vorwiegend findet man in Schichten des Unteren Buntsandsteins mit Mächtigkeiten von ca. 230 m mittel- bis grobkörnigen Sandstein mit Ton- und Schluffstein-Einschaltungen. Der mittlere Buntsandstein mit einer Mächtigkeit von ca. 180 m ist ebenfalls aus mittel- bis grobkörnigem Sandstein aufgebaut und mit Wechsellagerungen aus Feinsand- und Ton- bzw. Schluffstein überlagert. Mit einer Mächtigkeit von ca. 40 m finden sich im Oberen Buntsandstein fein- bis mittelkörniger Sandstein mit Schluffauflagen wieder. Das Vorkommen des Oberen Buntsandsteins ist auf Hochflächen und den Senkungsbereich des Michelstädter Grabens begrenzt. Im Michelstädter Graben finden sich zudem die jüngsten Gesteine des Muschelkalks mit Mergel- und Kalkstein (örtlich verkarstet).

Für die Wassergewinnung im Buntsandstein-Odenwald sind die Schichten des Unteren und Mittleren Buntsandsteins von Bedeutung. Der Obere Buntsandstein besitzt mit sehr geringen Durchlässigkeiten die Eigenschaften eines Grundwasserhemmers. Als Solschicht dient in ungestörten Systemen oberpermischer Bröckelschiefer. Lokal findet man einen ausgeprägten Stockwerksaufbau durch grundwasserhemmende Ton- und Schluffstein-

⁷Rotliegend und Zechstein bilden die geologische Epoche des Perms.

⁸klastisches Material = Material aus der mechanischen Zerstörung anderer Gesteine

Teilraum	Gewässernetzdichte [km/km ²]
Kristalliner Odenwald	1,75
Spredlinger Horst	1,50
Buntsandstein Odenwald	0,80

Tabelle 4.1: *Gewässernetzdichten der hydrogeologischen Teilräume des Untersuchungsgebietes nach Vero [2007].*

schichten. Großräumig ist der Stockwerksaufbau stark durch Störungen unterbrochen, so dass eine Bestimmung der Grundwasserfließrichtungen erschwert ist. Die Schichtfolge des Buntsandsteins wird durch Hang-, Schutt- und Lössauflagen überdeckt. Oberhalb der Vorfluter treten häufig Schichtquellen aus, deren Quellschüttungen in Zeiten ohne Grundwasserneubildung zum Erliegen kommen. Die Vorfluter (z.B. Mümling) schneiden die verschiedenen Schichten des Buntsandsteins in unterschiedlichen Stockwerken an (beginnend vom Mittleren zum Unteren Buntsandstein). Dadurch kann ein Teil des Wassers direkt oder durch Versickerung über Klüfte (in Störungszonen) in tiefere Grundwasserleiter infiltrieren. Besonders häufig ist dies im Bereich des Michelstädter Grabens und im südlichen Buntsandstein-Odenwald der Fall. In der Region des Michelstädter Grabens treten tektonisch bedingt Klüfte mit größerer Öffnungsweite und damit höheren Durchlässigkeiten auf.

Die Wassergewinnung basiert im westlichen und südlichen Buntsandstein-Odenwald auf der Fassung von Schicht- und Stauquellen. Im nördlichen und zentralen Buntsandstein hingegen werden vorwiegend Brunnen mit Tiefen zwischen 50 m und 150 m verwendet, um Grundwasser aus dem Unteren und Mittleren Buntsandstein zu fördern.

4.2.4 Oberrheingraben

Der Oberrheingraben ist mit tertiären und quartären Lockersedimenten gefüllt. Die tertiären Sedimente weisen Mächtigkeiten bis zu 2000 m auf und werden von bis zu 100 m mächtigen quartären Sedimenten überlagert. Die Sedimente sind meist silikatisch und im Bereich der östlichen Grabenverwerfung lückenhaft durch Tonhorizonte getrennt. Es lassen sich der Tiefe nach folgende Horizonte unterscheiden: Zwischenhorizont 1 (ZH1), Oberer Zwischenhorizont (OZH), Zwischenhorizont 2 (ZH2) und Zwischenhorizont 3 (ZH3). Die Horizontmächtigkeiten nehmen in westlicher Richtung des Grabens ab.

4.2.5 Untermainsenke

Durch die tektonische Hebung des Spredlinger Horstes und gleichzeitiger Senkung der Untermainsenke wurde die Untermainsenke gebildet, die sich westlich des Spredlinger Horstes und nordöstlich des Kristallins erstreckt. Die Ebene besteht aus tertiären und quartären Ablagerungen wie Kiese, Sande und Tone.

4.2.6 Abfluss- und Gewässersystem

Die Wasserscheiden des Rheins, Neckars und Mains gliedern das Arbeitsgebiet in verschiedene Teilgebiete auf. Die Wasserscheide des Rhein-Mains teilt den Kristallinen Oden-

Isotop/Tracer	2003		2004		2005	
	P	A	P	A	P	A
$\delta^{18}\text{O}$	ja	ja	ja	ja	ja	ja
$\delta^2\text{H}$	ja	ja	ja	ja	ja	ja
SF_6	ja	ja	ja	ja	ja	ja
^3H	ja	ja	ja	ja	ja	ja
CFC's	ja	nein	ja	nein	ja	nein
Edelgase	ja	ja	ja	nein	ja	ja
Radon	nein	nein	nein	nein	ja	ja

Tabelle 4.2: Überblick über Probennahmen und Analysen der Feldkampagnen.

„P“ = beprobt, „A“ = analysiert

wald vom Buntsandstein. Die Main-Neckar-Wasserscheide unterteilt einen nördlichen und südlichen Buntsandstein-Odenwald.

Die Morphologie des Kristallinen Odenwaldes zeigt eine starke Zertalung und eine enges Gewässernetz. Die Vorfluter entwässern über steile Gefällstrecken und Kerbtäler in Richtung Westen in die Rheinebene. Das Talsystem richtet sich in NE-SW aus mit Nebentälern in NW-SE-Richtung. Südlich von Darmstadt schwenken die Täler in NNE-Richtung um, wodurch es in dieser Region zur Verzahnung von Abflusssystemen und Einzugsgebieten kommt. In nördlicher Richtung entwässert der Kristalline Odenwald über breite und flache Muldentäler. Die Hauptvorflut bildet die Gersprenz. Die westseitige Entwässerung in das Hessische Ried erfolgt über die Vorflut der Weschnitz.

Der Spedlinger Horst entwässert sowohl in östliche, nördliche wie auch westliche Richtung.

Die Dichte, Richtung und Verteilung des Gewässernetzes wird durch geologische und tektonische Eigenschaften der Gesteinseinheiten bestimmt. Mit deren Hilfe lassen sich Aussagen über die hydrogeologische Beschaffenheit des Untergrundes treffen. Die Gewässernetzdichte (mittlere Flusslänge in km pro Fläche in km^2) gibt dabei Auskunft über die Durchlässigkeiten der oberirdischen Einzugsgebiete. Dabei gilt, dass niedrige Gewässernetzdichten hohe Durchlässigkeiten kennzeichnen. Die Gewässernetzdichten der 3 hydrogeologischen Teilräume sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

4.3 Messkampagnen und Messstellen

Für die Charakterisierung der Grundwässer in der Odenwaldregion wurden 3 Messkampagnen durchgeführt. Beginnend im Herbst 2003 wurden 52 Probennahmestellen bestehend aus Quellen, Brunnen und Grundwassermessstellen beprobt. Die Beprobungen wurden in den Folgejahren 2004 und 2005 wiederholt mit dem Unterschied, dass im Jahre 2005 die Beprobung im Frühjahr erfolgte. Der Fokus dieser Arbeit steht auf der Verwendung von Tracer- und Isotopenuntersuchungen verschiedener stabiler und radioaktiver Isotope sowie Gastracern. Tabelle 4.2 zeigt die beprobten und analysierten Tracer und Isotope der 3 Kampagnen im Überblick. Auf Grund der limitierten Laborkapazität konnten Proben teilweise nicht analysiert werden. Parallel erfolgte in der Partnerarbeit von Vero [2007] die

Analyse von hydrochemischen Daten an denselben Probennahmestellen.

Die Auswahl der einzelnen Messstellen erfolgte nach mehreren Gesichtspunkten. Die Anzahl und Verteilung der Probennahmestellen muss die verschiedenen Teilgebiete des Odenwaldes repräsentieren. Um besonders die Frage zu klären, inwieweit Randzuflüsse vom Kristallin ins Hessische Ried existieren, ist die Messstellendichte am Westrand des Kristallins und Ostrand des Hessischen Rieds erhöht. Brunnen und Grundwassermessstellen wurden bei der Auswahl bevorzugt, da nur hier eine ungestörte Probennahme von Gastracern möglich ist. Entsprechend beschränkte sich die Probennahme bei Quellen auf die Isotope des Wassers ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, ^3H). Die Brunnen oder Grundwassermessstellen sollten wenn möglich einen relativ großen Tiefenbereich überdecken, um verschiedene Grundwasserkörper charakterisieren zu können. Anhang B.2 listet die Probennahmestelle mit ihren Eigenschaften auf.

Kapitel 5

Ergebnisse der Tracerstudie

5.1 Stabile Isotope - $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$

5.1.1 Rekonstruktion der LMWL

Für die Auswertung und Interpretation der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ ist die Kenntnis der „Lokal Meteoric Waterline“ (LMWL), d.h der isotopischen Zusammensetzung der Niederschläge im Untersuchungsgebiet, unerlässlich. Da für den Bereich des Odenwaldes keine Niederschlagsdaten vorhanden sind, muss die LMWL mit Hilfe anderer Messstationen, die sich in der Nähe des Odenwaldes befinden, rekonstruiert werden. Innerhalb des „GNIP“-Programmes (Global Network of Isotopes in Precipitation) der IAEA finden sich verschiedene Messstationen, deren geographischen Gegebenheiten mit dem Untersuchungsgebiet vergleichbar sind, um sie als repräsentativ für den Odenwald anzusehen. Für die weiteren Untersuchungen wurden die Stationen „Karlsruhe“ (Zeitreihe 1978-2001), „Stuttgart“ (Zeitreihe 1978-2001) und „Würzburg“ (Zeitreihe 1978-2001) in Hinblick auf ihre geographische Lage ausgewählt. Diese Stationen sind nur ca. 150 km vom Untersuchungsgebiet entfernt wobei Würzburg nördlich, Karlsruhe und Stuttgart südlich des Odenwaldes gelegen sind, so dass Fraktionierungseffekte verursacht durch den Latitude-Effekt (siehe Kap.2.2.2.2) berücksichtigt werden. Die geographischen Höhen der Stationen überdecken mit 120 m (Karlsruhe), 259 m (Würzburg) und 315 m (Stuttgart) den Bereich der Probennahmestationen im Odenwald mit 93 m bis 475 m zwar nicht vollständig, grundlegend sollten aber isotopische Fraktionierungen der Grundwasserproben durch den Höheneffekt weitgehend repräsentiert werden.

Abb. 5.1 zeigt die aus den Niederschlagsdaten von Karlsruhe, Stuttgart und Würzburg rekonstruierte LMWL. Mit $\delta^2\text{H} = 7,91 \cdot \delta^{18}\text{O} + 5,58$ ist sie im Vergleich zu GMWL nach Rozanski *et al.* [1993] mit $\delta^2\text{H} = 8,13 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10,8$ auf Grund der speziellen lokalen meteorologischen Gegebenheiten leicht verschoben.

Die Werte der Grundwasserproben befinden sich zum einen auf der GMWL und im Streubereich der Niederschlagswerte und damit nah an der LMWL. Die Grundwasserproben zeigen somit, dass im Bereich des Odenwaldes keine signifikante Isotopenfraktionierung der Niederschläge durch Evaporation (siehe Kap. 2.2.2.3) stattfindet. Auf Grund der geringen Streuung der Daten ist es nicht sinnvoll eine Steigung der MWL (meteorische Wasserlinie) der Grundwasserproben anzugeben.

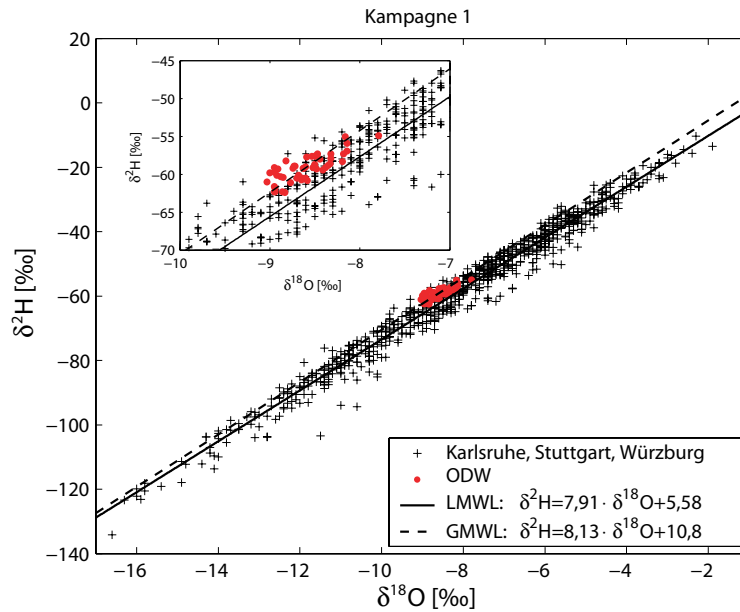


Abbildung 5.1: Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ der Kampagne 1 im Vergleich zur LMWL und GMWL.

5.1.2 Jahreszeitliche Grundwasserneubildung

Mit Hilfe der LMWL kann man die jahreszeitliche Verteilung der Grundwasserneubildung im Untersuchungsgebiet abschätzen, indem die jahreszeitliche Variation der Isotopenverhältnisse im Niederschlag mit der isotopischen Signatur der Grundwasserproben verglichen wird. Bildet man die Mittelwerte der Isotopenverhältnisse im Niederschlag δN gewichtet mit der Niederschlagsmenge N , so ergeben sich charakteristische Niederschlagsisotopien $\overline{\delta N}$ der verschiedenen Jahreszeiten.

$$\overline{\delta N} = \frac{\sum (N \cdot \delta N)}{\sum N} \quad (5.1)$$

Abb. 5.2 zeigt die charakteristischen Niederschlagswerte für Winter- und Sommerhalbjahre, für Ganzjahresniederschläge und für die Monate Februar und August (Werte der einzelnen Vergleichsstationen für die Jahre 1978 bis 2001 gemittelt; Fehler sind Standardabweichungen der Mittelwerte voneinander). Die gemittelten Daten der Grundwasserproben befinden sich im Wesentlichen nahe der Ganzjahresniederschläge mit leichter Tendenz zu den Winterhalbjahren. Die Grundwasserneubildung findet somit über das Jahr weitgehend gleichverteilt statt, mit einer leichten Erhöhung im Winterhalbjahr. Man findet weder reine Winter- noch Sommerniederschläge im Grundwasser. Dieses Ergebnis deckt sich mit der jahreszeitlichen Verteilung der Niederschläge im Untersuchungsgebiet, deren Maxima im Juni/Juli, Oktober/November sowie Januar/Februar liegen (siehe Kapitel 4.1.2). Rau [1999] findet ein ähnliches Ergebnis für eine Grundwasserstudie in der Fränkischen Alb. Er begründet dieses Verhalten damit, dass starke Sommerniederschläge meist schnell über hochpermeable Strukturen infiltrieren können und damit punktuell zur Grundwasserneubildung beitragen. Diese Erkenntnis steht dabei im Einklang mit der fehlenden Anreicherung schwerer Isotope durch Evaporation. Winterniederschläge hingegen

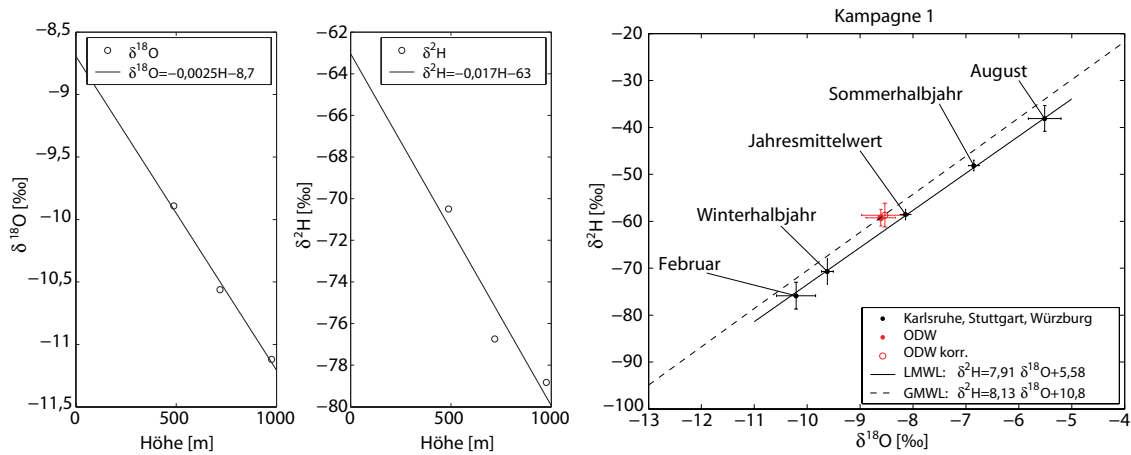


Abbildung 5.2: Abschätzung der jahreszeitlichen Niederschlagsverteilung.

links und Mitte: lokaler Höheneffekt im $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ ermittelt aus den Niederschlagsdaten von Neuherberg, Hohenpeissenberg und Garmisch. **rechts:** Mittelwerte $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ gewichtet mit der Niederschlagsmenge für verschiedene Jahreszeiten im Vergleich zu den Grundwasserproben der Kampagne 1.

infiltrieren flächig über die ungesättigte Bodenzone. Damit ist die Grundwasserneubildung über das Jahr weitgehend ausgeglichen. Der Teil der Niederschläge, der nicht zur Grundwasserneubildung beiträgt oder durch oberirdischen Abfluss dem System entzogen wird, wird damit hauptsächlich durch Transpiration der Pflanzen beeinflusst, was keine Isotopenfraktionierung zur Folge hat.

Für eine genaue quantitative Analyse müssen die Isotopenverhältnisse der Grundwasserproben auf eine einheitliche Höhe korrigiert werden, um die Isotopenfraktionierung auf Grund des Höheneffektes zu eliminieren (siehe Kapitel 2.2.2.2). Dieses Vorgehen ist jedoch grundsätzlich nicht möglich, da die Infiltrationshöhen der Niederschläge unbekannt sind. So kann Grundwasser z.B. aus dem Hessischen Ried von größeren Höhen des Odenwaldes stammen. Um diesen Effekt zu erfassen wurden die Niederschlagsdaten bereits so gewählt, dass tiefere und höhere Stationen zum Vergleich herangezogen werden. Um jedoch in erster Näherung eine Vorstellung des Höheneffektes zu bekommen, sind die höhenkorrigierten Grundwasserdaten ebenfalls in Abb. 5.2 eingezeichnet (die Korrektur wird bezüglich der Höhen der Probennahmestellen durchgeführt). In der Literatur finden sich Angaben über den Höheneffekt, die über einen relativ großen Bereich streuen von $-0,15\text{‰}/100\text{ m}$ bis $-0,5\text{‰}/100\text{ m}$ für $\delta^{18}\text{O}$ und entsprechend $-1,2\text{‰}/100\text{ m}$ bis $-4\text{‰}/100\text{ m}$ für $\delta^2\text{H}$ [Yurtsever & Gat, 1981]. Für eine bessere Abschätzung des Höheneffektes wurde deshalb der lokale Zusammenhang zwischen Isotopie und geographischer Höhe ermittelt. Das „Global Network of Isotopes in Precipitation“ (GNIP) stellt eine ganze Reihe von Messdaten für Deutschland zur Verfügung. Aus diesen Daten wurden 3 Stationen - Neuherberg, Hohenpeissenberg, Garmisch - ausgewählt, die regional eng benachbart liegen um sowohl den Latitude- als auch Longitude-Effekt auf die stabilen Isotope zu kompensieren. Von diesen Stationen wurden ebenfalls die Mittelwerte der Isotopenverhältnisse gewichtet mit der Niederschlagsmenge über die gleichen klimatischen Zeiträume gebildet und gegen die Höhe korreliert. Die so bestimmten Daten sind in Abb. 5.2 gezeigt. Es zeigt sich der erwartete Höheneffekt im Bereich der Literaturwerte mit $-0,25\text{‰}/100\text{ m}$ für $\delta^{18}\text{O}$ und $-1,7\text{‰}/100\text{ m}$ für $\delta^2\text{H}$. Die Höhenkorrektur der Grundwasserdaten bezieht sich auf die mittlere Höhe der

Vergleichsstationen mit 231 m. Da Probennahmestellen sowohl oberhalb als auch unterhalb der Vergleichsstationen liegen, zeigt die Höhenkorrektur praktisch keinen Effekt.

Mit Hilfe einer einfachen Zweikomponenten-Mischung kann die jahreszeitliche Verteilung der Grundwasserneubildung näherungsweise angegeben werden. Die mittlere Isotopie des Grundwasser $\overline{\delta G}$ ist das Resultat einer Mischung von Sommer- und Winterniederschlägen mit mittleren Isotopien von $\overline{\delta N_s}$ und $\overline{\delta N_w}$ (Indizes „s“ und „w“ für Sommer und Winter):

$$\overline{\delta G} = \frac{\overline{\delta N_s} \cdot G_s + \overline{\delta N_w} \cdot G_w}{G} \quad (5.2)$$

Wobei G_s , G_w und G die mittleren Grundwasserneubildungsraten im Sommer (s), Winter (w) und im ganzjährigen Mittel sind. Hiernach berechnet sich der Anteil der Grundwasserneubildung im Winterhalbjahr an der ganzjährigen Neubildungsrate zu:

$$\frac{G_w}{G} = \frac{\overline{\delta G} - \overline{\delta N_s}}{\overline{\delta N_w} - \overline{\delta N_s}} \quad (5.3)$$

und liegt für $\delta^{18}\text{O}$ bei $(62 \pm 12)\%$ und für $\delta^2\text{H}$ bei $(51 \pm 11)\%$. Der Unterschied in beiden Isotopenverhältnissen kommt durch die Verschiebung der Grundwasserisotopien im Vergleich zur LMWL der Vergleichsdaten zustande. Der Grund hierfür ist unklar. Eine Verschiebung wie sie hier zu beobachten ist führt zu einem Deuterium-Exzess der Grundwasserproben, der sich entgegen den Erwartungen von den Niederschlagsdaten unterscheidet. Dieser Wert wird maßgeblich durch die Luftfeuchte während der Entstehung des Wasserdampfes beeinflusst (siehe Kapitel 2.2.2.3) und kann für die Identifizierung verschiedener Quellgebiete des Wasserdampfes verwendet werden. Ein Grund, weshalb sich die Quellgebiete des Niederschlags der Grundwasserproben von den Niederschlagsdaten unterscheidet, ist nicht ersichtlich.

Tabelle 5.1 fasst die mittleren Isotopien der Niederschläge und Grundwasserproben nochmals zusammen.

	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
Februar	$(-10, 21 \pm 0, 37)\%$	$(-75, 87 \pm 2, 87)\%$
Winterhalbjahr	$(-9, 62 \pm 0, 11)\%$	$(-70, 72 \pm 2, 72)\%$
Jahresmittelwert	$(-8, 14 \pm 0, 1)\%$	$(-58, 57 \pm 1, 12)\%$
Sommerhalbjahr	$(-6, 85 \pm 0, 1)\%$	$(-47, 12 \pm 1, 17)\%$
August	$(-5.51 \pm 0, 31)\%$	$(-38, 1 \pm 2, 77)\%$
Grundwasserproben unkorrigiert	$(-8, 61 \pm 0, 28)\%$	$(-59, 25 \pm 2, 83)\%$
Grundwasserproben höhenkorrigiert	$(-8.53 \pm 0.44)\%$	$(-58.71 \pm 2.53)\%$
Anteil Grundwasserneubildung im Winter (unkorrigierte Daten)	$(64 \pm 7)\%$	$(51 \pm 7)\%$

Tabelle 5.1: *Mittlere Grundwasser- und Niederschlagsisotopie (niederschlagsgewichtet). Mittlere $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte der Vergleichsstationen gewichtet mit deren Niederschlagsmengen und mittlere Grundwasserisotopie für unkorrigierte und höhenkorrigierte Werte. Anhand von Gleichung 5.3 berechneter Anteil der Grundwasserneubildung im Winterhalbjahr im Vergleich zur jährlichen Grundwasserneubildung.*

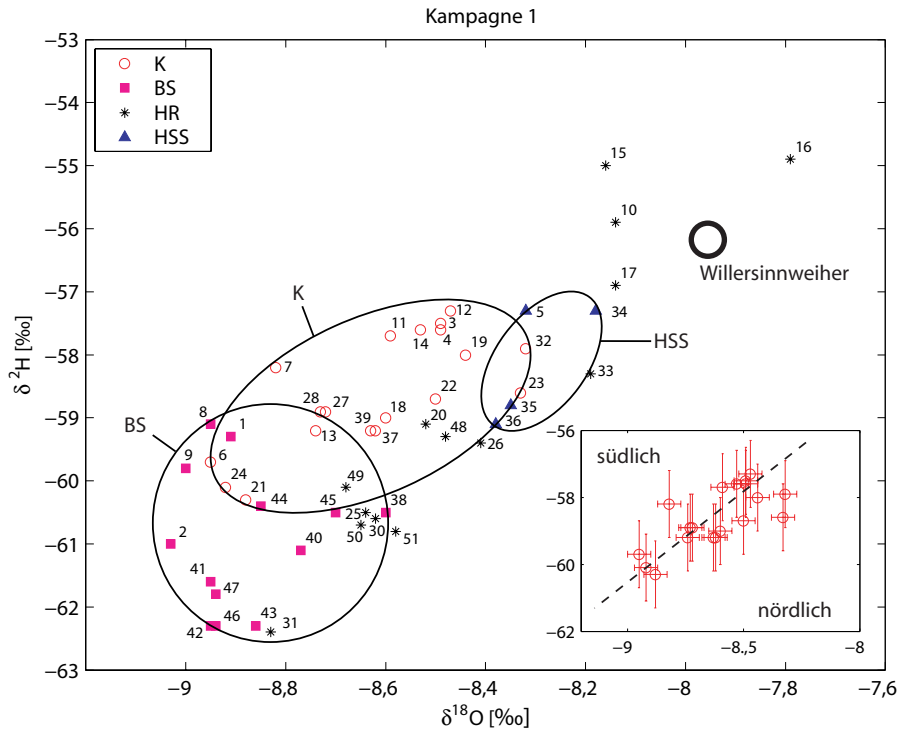


Abbildung 5.3: Detaildarstellung der Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ der Grundwasserproben Kampagne 1.

Die Wässer sind nach ihrer Herkunft geordnet (K = Kristallin, BS = Buntsandstein, HR = Hessisches Ried, HSS = Hanau-Seligenstädter-Senke). Je nach Herkunft lassen sich charakteristische Gruppierungen finden. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sind keine Fehlerbalken eingezeichnet. Die kleine unten rechts Darstellung zeigt die Daten des Kristallins im Detail. Proben des südlichen und nördlichen Kristallins unterscheiden sich systematisch voneinander. Die gestrichelte Linie dient zur Verdeutlichung der Trennung. Eingezeichnet ist ebenfalls die Isotopie von Grundwasser nah des Willersinnweihers, das nicht durch den Odenwald beeinflusst ist [Wollschläger, 2003].

5.1.3 Räumliche Grundwasserneubildung

Abb.5.3 zeigt die Messdaten der Grundwasserproben im Detail. In dieser Darstellung sind die Proben nach ihrer geologischen und damit auch räumlichen Herkunft unterschieden. Wir sehen, dass die isotopische Zusammensetzung eine Separation der Grundwässer nach ihrer räumlichen Herkunft zulässt. So finden wir charakteristische Isotopenverhältnisse für Proben aus dem kristallinen Teil des Odenwaldes und des Buntsandsteins. Wässer aus der Hanau-Seligenstädter-Senke ordnen sich nahe der kristallinen Wässer ein. Im Gegensatz dazu verteilen sich die Isotopenverhältnisse der Proben des Hessischen Rieds im gesamten Bereich mit einer Konzentration nahe der kristallinen Daten. Dies legt die Vermutung nahe, dass Wasser des Hessischen Rieds teilweise aus dem kristallinen Bereich stammt. Eine Ausnahme bilden die Proben 10, 15 und 16, die sich deutlich von den restlichen Gruppierungen unterscheiden. Offensichtlich wird deren Wasser zu einem großen Teil aus Quellgebieten gespeist, deren isotopische Signatur nicht im Odenwald vorzufinden ist. Diese Vermutung wird dadurch bekräftigt, dass sich diese Proben räumlich nah beieinander befinden.

Die Detaildarstellung der kristallinen Proben zeigen zudem eine - wenn auch schwach

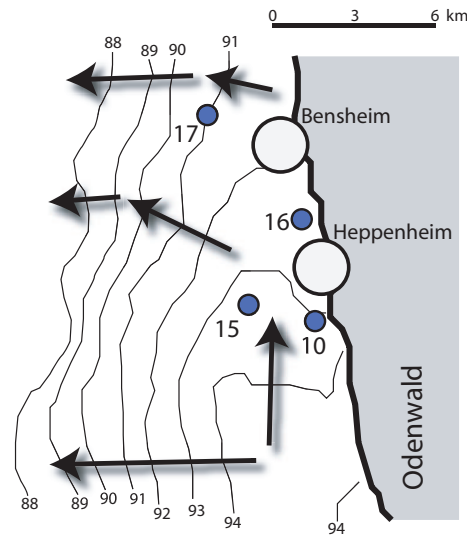


Abbildung 5.4: Grundwassergleichen und -fließrichtungen um Heppenheim im Oktober 2005. Grundwassergleichen sind in Meter über Meeresspiegel angegeben. Grundwasserfließlinien verlaufen senkrecht zu Grundwassergleichen. (Quelle: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie)

ausgeprägte - Systematik (kleine Darstellung in Abb. 5.3). Die Isotopenverhältnisse $\delta^2\text{H}$ der Proben 3, 4, 6, 7, 11, 12, 13, 14, 24, 27 und 28 sind systematisch über den Proben 18, 19, 21, 22, 23, 32, 37 und 39 erhöht, gleichbedeutend mit unterschiedlichen Deuterium-Exzessen (siehe Kapitel 2.2.2.3). Es zeigt sich, dass der Kristalline Odenwald entlang der Probenlinie 14, 27, 28 und 24 (siehe Karte 4.2) in einen nördlichen und südlichen Bereich aufgeteilt wird, deren isotopische Signaturen unterschiedlich sind. Dementsprechend setzen sich die Proben der Hanau-Seligenstädter-Senke nördlich der kristallinen Daten fort (Proben 5, 34, 35, 36). Deren isotopische Verwandtschaft mit den kristallinen Proben ist damit eindeutig und lässt auf ähnliche Grundwasserneubildungsgebiete schließen. Es lassen sich weitere lokale Gruppierungen finden (z.B. Proben 3, 4, 11, 12, 14), die räumlich benachbart sind und kleinräumige Einzugsgebiete markieren. Jedoch ist diese Beziehung häufig nicht durchgängig eindeutig.

Ähnliche detaillierte lokale Strukturen lassen sich ebenfalls in den Proben des Buntsandsteins finden. Räumlich benachbarte Gebiete zeichnen sich durch ähnliche isotopische Signaturen aus - wie z.B. das Proben set 41, 42, 43 oder Set 38, 40, 44, 45 - und deuten auf gleiche Grundwasserneubildungsgebiete hin.

Im Gegensatz zu den kristallinen Proben oder den Proben des Buntsandsteins findet man keine derartigen Gruppierungen in den Proben des Hessischen Rieds vor. Hier unterscheiden sich räumlich eng benachbarte Proben mitunter stark in ihrer isotopischen Signatur. Eine erste Vermutung, die dieses Verhalten erklären würde, ist, dass die Proben aus den verschiedenen Grundwasserleitern des Hessischen Rieds stammen. Es zeigt sich jedoch, dass die mittleren Filtertiefen dieser Probennahmestellen nicht mit den stabilen Isotopendaten korreliert sind und keine offensichtliche isotopische Trennung der Grundwasserleiter zulassen.

Eine Ausnahme bilden die bereits erwähnten Proben 10, 15 und 16, deren Isotopenverhältnisse sich relativ stark von den restlichen Daten - insbesondere denen des Hessischen Rieds - unterscheiden. Die isotopische Signatur weist deutlich auf Grundwasser

hin dessen Quellregionen sich von den übrigen Gebieten unterscheiden. Abb. 5.4 zeigt einen Kartenausschnitt der Grundwassergleichen von Oktober 2005 im Bereich dieser Probennahmestellen (Quelle: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie). Anhand der Grundwassergleichen können die Hauptfließrichtungen senkrecht zu den Gleichen bestimmt werden. Die Grundwasserströmung ist im odenwaldnahen Hessischen Ried hauptsächlich in Westrichtung gerichtet. Im Bereich um Heppenheim ist eine deutliche Änderung der Grundwassergleichen vorhanden, deren Ausrichtung eine Grundwasserfließrichtung nördlich, parallel zum Odenwald impliziert, was ein Grund für die isotopische Verschiebung der Grundwässer in dieser Region darstellen kann. Diese Vermutung wird durch die Arbeit von Wollschläger [2003] gestützt. Untersuchungen des Grundwassers des Willersinnweihers ca. 25 km südwestlich Heppenheims zeigen Isotopien von $\delta^{18}\text{O}=-7,9\%$ und $\delta^2\text{H}=-56,5\%$. Auf Grund der Entfernung zum Odenwald, der östlich gerichteten Grundwasserfließrichtung und der Tatsache, dass sich dieses Untersuchungsgebiet jenseits des Rheins befindet, kann davon ausgegangen werden, dass das dortige Grundwasser nicht durch Wasser des Odenwaldes beeinflusst sein kann. Entsprechend markiert diese Isotopensignatur vom Odenwald unbeeinflusstes Grundwasser des Hessischen Rieds, das entweder lokal in der Oberrheinebene oder möglicherweise im Pfälzer Wald westlich der Rheinebene infiltriert sein kann. Die hier gefundenen Werte zeigen indes eine gute Übereinstimmung mit den Werten der Proben 10, 15 und 16 und bestärken damit die Vermutung, dass diese Proben vom Odenwald nur gering beeinflusst sind.

Der Grund für die Ausbildung größerer charakteristischer Gruppierungen des Buntsandsteins und des Kristallins, ist vermutlich in der Evolution der Niederschläge zu finden. Der Odenwald befindet sich in der Westwindzone mit einer Hauptwindrichtung aus Südwest in den Wintermonaten und einer nördlicher ausgeprägten Windrichtung in den Sommermonaten. Luftmassen treffen demzufolge zuallererst auf den kristallinen Teil des Odenwaldes und beginnen dort abzuregnen. Während dieser ersten Phase ändert sich die isotopische Zusammensetzung der Niederschläge wie auch des Wasserdampfes in den Luftmassen (siehe Kapitel 2.2.2.2). Die Niederschläge, die den Buntsandstein erreichen, unterscheiden sich somit von denen des Kristallins. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass auf Grund der Morphologie des Odenwaldes die Zirkulationsmuster der Luftmassen weitaus komplizierter verlaufen als sie durch eine reine Westwindströmung erklärt werden können.

Abb. 5.5 zeigt die Isotopenverhältnisse des $\delta^{18}\text{O}$ im Vergleich zur Höhe der Probennahmestellen. Auch in dieser Darstellung lassen sich die verschiedenen Grundwässer nach ihrer Herkunft unterscheiden. Die Daten des Kristallins deuten die erwartete Entwicklung der Niederschlagsisotopie auf Grund der Windströmung an (Höheneffekt). Jedoch ist in dieser Darstellung zu beachten, dass die Höhen der tatsächlichen Grundwasserneubildungsgebiete nicht bekannt sind. Tiefer gelegene Probennahmestellen erhalten mit Sicherheit Grundwasser, das in größeren Höhen eingetragen wurde. Die aufgetragenen Höhen der Probennahmestellen können damit bestenfalls einen minimalen Höheneffekt beschreiben. Für die kristallinen Daten ergibt sich ein Höheneffekt für $\delta^{18}\text{O}$ von $-0,2\%/100\text{ m}$.

Alle weiteren Gruppen - wie der Buntsandstein oder das Hessische Ried - zeigen diese Art von Höheneffekt nicht im Einklang mit der Vorstellung einer vom Westwind geprägten Luftströmung.

Ein Vergleich mit dem erwarteten Höheneffekt, aus den Niederschlagsdaten der GNIP-Datenbank in Abb. 5.5, kann Aussagen über die tatsächlichen Infiltrationshöhen der Nie-

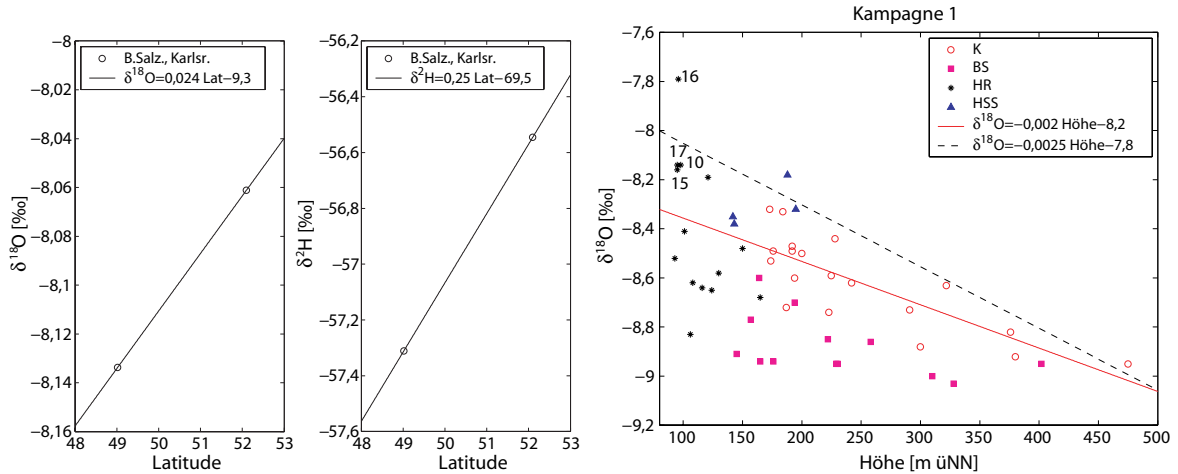


Abbildung 5.5: Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ in Abhängigkeit von der Höhe der Probennahmestellen. **links und Mitte:** GNIP-Daten der Stationen Bad Salzungen und Karlsruhe zur Bestimmung des Latitude-Effektes. **rechts:** Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ der Grundwasserproben Kampagne 1 im Vergleich zum Höheneffekt des Kristallins (durchgezogene Linie) und dem erwarteten Höheneffekt der Niederschläge (gestrichelte Linie).

derschläge liefern. Für die Berechnung der Höhenabhängigkeit der Niederschlagsisotopie wurden - wie bereits in Abb. 5.2 dargestellt - 3 Stationen südlich des Odenwaldes verwendet (Neuherberg, Hohenpeissenberg und Garmisch) mit Höhen von 489 m, 977 m und 720 m. Im Mittel befinden sich diese Stationen auf einer geographischen Breite von $47,8^\circ\text{N}$. Da die Odenwaldregion sich bei ca. $49,7^\circ\text{N}$ befindet muss für einen exakten Vergleich mit den Niederschlagsdaten die Änderung der isotopischen Zusammensetzung der Niederschläge auf Grund des Latitude-Effektes (siehe Kapitel 2.2.2.2) berücksichtigt werden. Der Latitude-Effekt kann ebenfalls durch Niederschlagsdaten der GNIP-Datenbank bestimmt werden. Die Stationen Bad Salzungen (Höhe=100 m, Länge= $8,73^\circ\text{E}$, Breite= $52,1^\circ\text{N}$) und Karlsruhe (Höhe=120 m, Länge= $8,38^\circ\text{E}$, Breite= $49,02^\circ\text{N}$) erfüllen die Voraussetzungen für die unabhängige Bestimmung des Latitude-Effektes, da die geographischen Höhen und Längen untereinander und mit dem Odenwald vergleichbar sind. Abb. 5.5 zeigt die niederschlagsgewichteten, mittleren isotopischen Zusammensetzungen der Niederschläge dieser beiden Stationen. Daraus ergibt sich ein Latitude-Effekt für die Niederschläge von $\delta^{18}\text{O} = 0,024 \cdot \text{Breite} - 9,3$ und $\delta^2\text{H} = 0,25 \cdot \text{Breite} - 69,5$.

Die Korrektur der Höhenabhängigkeit der Niederschläge aus Abbildung 5.2 durch den Latitude-Effekts ergibt einen Höheneffekt des $\delta^{18}\text{O}$ für die Niederschläge des Odenwaldes von:

$$\delta^{18}\text{O} = -0,0025 \cdot H - 7,8 \quad (5.4)$$

mit H als Höhe üNN.

Im Vergleich mit diesem Höheneffekt, der ebenfalls in Abb. 5.2 eingezeichnet ist, ist die Höhenabhängigkeit der Isotope des Kristallins wie erwartet geringer. Gleichung 5.4 erlaubt zudem die Abschätzung der mittleren Infiltrationshöhen der Grundwasserproben. Proben, die nah an der Niederschlagsisotopie liegen zeigen Infiltrationshöhen bzw. -gebiete nah der Probennahmestellen. Häufig ist dies erwartungsgemäß bei höher gelegenen Probennahmestellen der Fall.

In Hinblick auf die Fragestellung inwieweit Grundwasser des Odenwaldes ins Hessische Ried gelangt, sind die Proben dieser Teilregion von besonderem Interesse. Die

Isotopenverhältnisse der Proben des Hessischen Rieds streuen über einen weiten Bereich bei niedrigen Höhen der Probennahmestellen bis ca. 160 m Höhe. Mit Ausnahme der bereits erwähnten Proben 10, 15, 16 und 17 zeigen alle übrigen Proben damit mittlere Infiltrationshöhen oberhalb der Probennahmestellen mit Höhen zwischen 240 m und 410 m üNN. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Grundwässer sich aus Beimischungen verschiedener Wasserkomponenten zusammensetzen, handelt es sich dabei um mittlere Infiltrationshöhen. Signifikante Mengen der Grundwasserneubildung im Randgebiet des Hessischen Rieds finden somit in den Höhenlagen des Odenwaldes statt.

5.2 Edelgase

Bevor in diesem Kapitel die Edelgasdaten der Kampagne 1 im Detail besprochen werden, soll mit einer qualitativen Analyse der Messdaten begonnen werden, um einen Eindruck von den vorhandenen Edelgaskomponenten zu bekommen.

Abb. 5.6 zeigt verschiedene Darstellungen, mit denen sich die Komponentenzusammensetzung der Edelgase veranschaulichen lässt. Die obere Darstellung zeigt die Neon- und Xenon-Daten der Kampagne 1 im Vergleich. Mit Hilfe dieser Darstellungen können Infiltrationstemperaturen und Excess Air abgeschätzt werden. Wasser, das sich im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindet, besitzt eine bestimmte Menge an Edelgasen, die durch die Löslichkeiten - und damit Temperatur, Salinität und Druck - definiert sind. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Lösungsgleichgewichte bei verschiedenen Temperaturen (Druck entspricht einer Höhe von 100 m). Messwerte, die von dieser Linie entfernt liegen, zeigen Excess Air, da die Excess Air Komponente hauptsächlich durch Neon bestimmt wird. Die Excess Air Geraden sind hier für den unfraktionierten Fall, d.h. mit atmosphärischen Ne/Xe-Verhältnissen berechnet. Die Daten zeigen Infiltrationstemperaturen von ca. 6 bis 15°C (meist ca. 8 bis 11°C) und variable Excess Air Konzentrationen für alle Proben.

Die untere Darstellung von Abb. 5.6 veranschaulicht die verschiedenen He-Komponenten neben der Gleichgewichtskomponente - tritiogenes, radiogenes und Mantelhelium. Excess Air ist in dieser Darstellung nicht zu erkennen, da Helium und Neon ähnlich stark von Excess Air beeinflusst werden. Eingezeichnet ist zum einen die Mischungsgerade zwischen Wasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre ohne Excess Air (bei 10°C und einer Höhe von 100 m, d.h. $^3\text{He}/^4\text{He}=1,36021 \cdot 10^{-6}$ und $\text{Ne}/\text{He}=4,34$) und radiogenem Helium ($^3\text{He}/^4\text{He}=2 \cdot 10^{-8}$ und $\text{Ne}/\text{He}=0$) sowie die Mischungsgerade zwischen Lösungsgleichgewicht zusammen mit Excess Air (atmosphärische Element- und Isotopenverhältnisse) und radiogenem Helium. Proben, die sich entlang den Mischungsgeraden zu kleineren Ne/He-Verhältnissen bewegen zeigen zunehmende Anteile radiogenem Heliums (^4He). Diese Proben können generell dazu verwendet werden, um das Endglied der radiogenen Heliumkomponente zu bestimmen (siehe 5.2.3), was besonders in Hinblick auf die Datierung der Grundwässer nötig sein wird. Um signifikante Mengen an radiogenem Helium akkumulieren zu können muss Grundwasser meist tief in die Erdkruste hinein zirkulieren. Für diese Proben ist damit ein relativ hohes Wasseralter zu erwarten. Proben, die oberhalb der Mischungsgeraden liegen, zeigen eine Erhöhung der ^3He -Konzentration im Vergleich zu ^4He und damit zum einen tritiogenes Helium aus dem Zerfall von Tritium. Signifikante Mengen tritiogenem Heliums deuten auf Wasser hin, das in der Zeit des Tritium-Bombenpeaks infiltriert ist. Andererseits kann eine erhöhte ^3He -Konzentration zusammen mit signifikanten Mengen radiogenem Heliums auf Helium

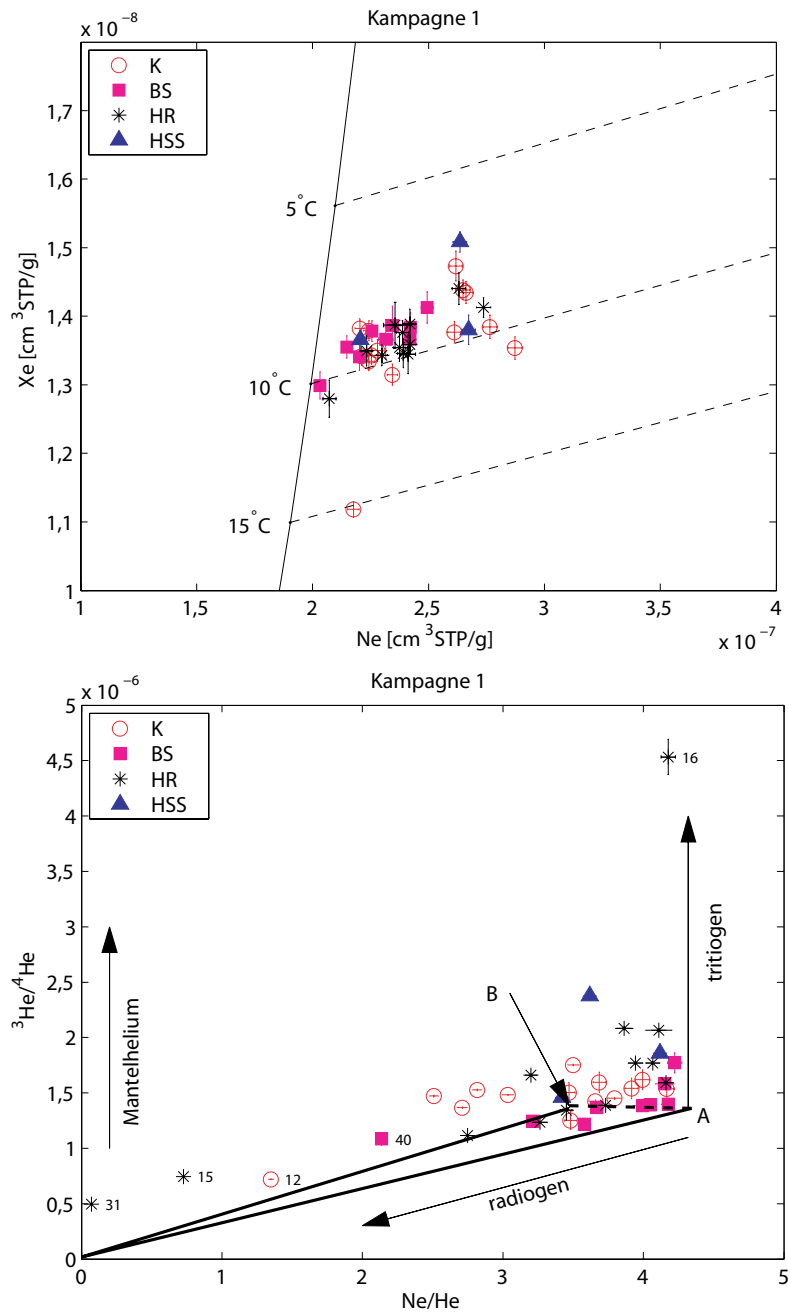


Abbildung 5.6: Edelgaskomponenten der Kampagne 1.

oben: Xe- und Ne-Daten zeigen Variationen der Infiltrationstemperaturen (durchgezogene Linie) und Excess Air Menge (gestrichelte Linien). Die Gleichgewichtsgerade (durchgezogene Linie) ist für verschiedene Temperaturen berechnet und einer geographischen Höhe von 100 m. Die Excess Air Geraden (gestrichelte Linien) sind für den Fall unfraktionierter Excess Air berechnet (atmosphärisches Ne/Xe-Verhältnis). **unten:** 3-Komponenten-Darstellung zeigt radiogene, tritogene und Mantelkomponenten. Durchgezogene Linien repräsentieren Mischungsgeraden von radiogenem Helium mit $^3\text{He}/^4\text{He} = 2 \cdot 10^{-8}$ und luftgesättigtem Wasser bei 10°C. Gestrichelte Linie repräsentiert luftgesättigtes Wasser ohne (A) und mit (B) Excess Air (Isotopen- und Elementverhältnisse von Luft).

hindeuten, das aus dem Erdmantel stammt. Die Messwerte zeigen variable Mengen an tritiogenem Helium mit teilweise hohen Werten, was darauf hindeuten kann, dass die Grundwässer des Untersuchungsgebietes signifikante Anteile von Grundwasser aus der Zeit des Bombenpeaks enthalten (Probe 16, 53).

Zu Beginn jeglicher Edelgasstudie steht die Bestimmung der einzelnen Edelgaskomponenten wie der Gleichgewichtskomponente, Excess Air und radiogenen Komponenten aus den gemessenen Daten. Nach den Erläuterungen in Kapitel 2.2.4.5 verwenden wir die Methode der inversen Modellierung mit Hilfe des χ^2 -Tests. Als Software wird das in Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] erläuterte *MatLab*-Programm „noble90“ verwendet.

5.2.1 Inverse Modellierung - Modellauswahl

In Kapitel 2.2.4.3 wurden bereits die verschiedenen Modelle für die Beschreibung der Excess Air Komponente beschrieben. Im Folgenden soll erläutert werden auf welcher Grundlage die Modellauswahl erfolgte.

Sämtliche Edelgasdaten der Kampagnen 1 und 3 wurden mit Hilfe der MatLab-Software „noble90“ ausgewertet [Aeschbach-Hertig *et al.*, 1999]. Für die Beurteilung der Güte eines Modells dient, wie in Kapitel 2.2.4.5 gezeigt, der Wert χ^2 , d.h. die quadratische Abweichung der modellierten Edelgaskonzentrationen von den gemessenen nach Gleichung 2.33. Niedrige χ^2 -Werte, die mit der Anzahl der Freiheitsgrade vergleichbar sind, sind gleichbedeutend damit, dass das Modell die gemessenen Gaskonzentrationen korrekt beschreiben kann.

Für die Beurteilung der Modelle geht man im Wesentlichen in zwei Schritten vor. Zum einen muss das Modell in der Lage sein die einzelnen Proben eines Probensatzes korrekt zu modellieren. Wie erläutert verwenden wir hierfür den χ^2 -Test. Aus dem Wert für χ^2 (und der Anzahl der Freiheitsgrade) berechnet man die Wahrscheinlichkeit, dass die Abweichungen zwischen modellierten und gemessenen Daten allein durch die Messfehler bestimmt sind. Zu kleine Wahrscheinlichkeiten deuten damit daraufhin, dass das Modell die Edelgasdaten nicht „erklären“ kann. Als „Grenzwahrscheinlichkeit“, unterhalb der man die modellierten Werte nicht mehr akzeptiert, verwenden wir 1%.

Die Beurteilung der einzelnen Proben allein genügt jedoch nicht. Der Vorteil der Verwendung von χ^2 liegt unter anderem darin, dass die Summe der χ^2 ebenfalls eine χ^2 -Verteilung besitzt. Im zweiten Schritt beurteilt man anhand der Summe aller χ^2 -Werte inwieweit das Modell in der Lage ist, die Gesamtheit der Proben zufriedenstellend zu erklären. Die Summe der χ^2 ergibt wieder zusammen mit der Summe der Freiheitsgrade die Wahrscheinlichkeit, dass die Abweichungen der modellierten Werte aller Proben von den gemessenen Werten nur vom Messfehler bestimmt wird. Auch hier wird als Grenze 1% verwendet. So kann durchaus der Fall auftreten, dass zwar die Einzelproben durch das Modell gerade noch erklärt werden, jedoch im Gesamtkontext das Modell verworfen werden muss (vgl. Ballentine & Hall [1999]).

Typischerweise zeigen sich je nach Modell Unterschiede in den modellierten Edelgastemperaturen auf Grund der unterschiedlichen Interpretation der Daten hinsichtlich Excess Air. Zusammengehörige Proben sollten deshalb stets mit einem Modell interpretiert werden, da sonst künstliche Temperaturunterschiede generiert werden.

Parameter	Modell (freie Parameter)		
	UA (TA)	PR (TAR)	CE (TAF)
Probenanzahl	40	40	40
Proben mit Wahrsch. <1%	5	2	2
Freiheitsgrad pro Probe	2	1	1
χ^2 Mittel	4,35	2,15	2,56
Min	0,03	0	0,01
Max	21,20	15,75	15,75
Wahrscheinlichkeiten [%] Mittel	33,83	28,09	32,48
Min	0	0,01	0,01
Max	98,63	97,40	93,45
NGT [°C] Mittel	8,87	9,26	9,20
Min	5,78	6,88	6,47
Max	13,79	15,83	15,39
A [cm ³ STP/kg] Mittel	2,89	4,74	6,84
Min	0	0	0
Max	30,33	30,36	33,68
F (R) Mittel	-	0,38	0,33
Min	-	0	0
Max	-	2,02	0,82
Summe Freiheitsgrade (38 Proben)	76	38	38
Summe χ^2 (38 Proben)	145	78,6	62,8
Wahrsch. (38 Proben)	<<1%	<<1%	0,8%

Tabelle 5.2: Vergleich der Modellparameter.

Die Tabelle fasst die Modellparameter, χ^2 und Wahrscheinlichkeiten der Modelle UA, PR und CE zusammen, die sich nach Modellierung von 40 Proben der Kampagne 1 ergeben. In Klammern sind jeweils die modellierten Parameter angegeben. Die Drücke P wurde jeweils vorgegeben, entsprechend den Höhen der Probennahmestellen. Die Beurteilung des Gesamtdatensatzes erfolgt mit 38 Proben (siehe Text). Auf die Parameter A und F wird nochmals gesondert in Kapitel 5.2.4 eingegangen.

Tabelle 5.2 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der Modelle UA (unfractionated excess air), PR (partial re-equilibration) und CE (closed-system equilibration) anhand der Edelgasdaten der Kampagne 1. Der Druck P wurde jeweils vorgegeben, entsprechend den Höhen der Probennahmestellen. Alle Modelle sind in der Lage den Großteil der Proben für sich betrachtet zu erklären. Die Modelle CE und PR versagen nur in 2 von 40 Fällen, wohingegen das UA-Modell 5 Proben nicht erklären kann. Im Mittel finden wir Wahrscheinlichkeiten von ca. 30% wobei das CE- und UA-Modell etwas besser abschneiden als das PR-Modell. Entsprechend verhalten sich die χ^2 verglichen mit den Freiheitsgraden. Die endgültige Beurteilung, welches der 3 Modelle die Edelgasdaten am besten erklären kann, liefert ein Vergleich der Summe der χ^2 -Werte für das gesamte Probenet. Da einzelne Proben jeweils durch die Modelle nicht erklärt werden können, würden diese Proben die Summe der χ^2 in der Art erhöhen, dass keines der Modell zufriedenstellende Ergebnisse liefern würde. Aus diesem Grund wurden bei der Betrachtung der Gesamtwahrscheinlichkeiten 2 Proben entfernt, die in allen Modellen schlechte Ergebnisse lieferten. Insgesamt zeigt sich, dass das CE-Modell die Daten am besten erklären kann. Die Grenzwahrscheinlichkeit von 1% wird nicht erreicht aber die

Gesamtwahrscheinlichkeit liegt mit 0,8% nur wenig darunter. Unter Verwendung der Daten der Kampagne 3 ergeben sich ähnliche Ergebnisse, bei denen das CE-Modell die besten Resultate liefert.

Für alle folgenden Betrachtungen verwenden wir daher das CE-Modell. Alternativ werden die modellierten Parameter als Modellbezeichnung angegeben. So entspricht die Bezeichnung „TAF-Modell“ dem CE-Modell mit den freien Parametern der Temperatur T , Excess Air A und der Fraktionierung F . Auf die Parameter A und F wird in Kapitel 5.2.4 nochmals gesondert eingegangen.

5.2.2 Infiltrationshöhen und -temperaturen

Da die Löslichkeiten der Edelgase im Grundwasser von der Temperatur T , Salinität S und dem Druck P während der Infiltration der Niederschläge bestimmt wird, stellen die Edelgasanalysen ein Werkzeug für die Bestimmung dieser Parameter dar. Weitere Parameter werden benötigt, um den Anteil des Excess Air im Grundwasser zu beschreiben - Menge an Excess Air A und je nach Excess Air Modell die Fraktionierung F oder Reäquilibrierung R (siehe Kapitel 2.2.4). Der atmosphärische Druck ist dabei mit der geographischen Höhe (Einheit [m]) über die barometrische Höhenformel verknüpft ($P_0 = 1 \text{ atm}$):

$$P = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{H}{8300}\right) \quad (5.5)$$

Prinzipiell sollte damit die Möglichkeit gegeben sein, die Infiltrationstemperatur und -höhe bestimmen zu können. Problematisch an dieser Stelle ist jedoch, dass Temperatur und Druck miteinander korreliert sind. Mit zunehmender geographischer Höhe nimmt sowohl der Druck als auch die Temperatur ab, was sich gegenläufig auf die Menge an gelösten Edelgasen auswirkt. Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit der Edelgase zu, was durch sinkende Partialdrücke teilweise ausgeglichen wird. So wird z.B. für Xenon die Druckerniedrigung bei einem Höhenunterschied von 100 m durch eine Temperaturerniedrigung von 0,35°C kompensiert. Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] und Kipfer *et al.* [2002] zeigen, dass besonders bei zusätzlichem Vorhandensein von Excess Air die Effekte der Temperatur und des Druckes auf die Löslichkeit der Edelgase kaum mehr voneinander getrennt werden können. Die gleichzeitige Modellierung von T , P und A führt zu sehr großen Unsicherheiten in der Bestimmung dieser Parameter. Eine genauere Analyse von Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] zeigt, dass bei typischen Fehlern der Edelgasanalysen von 1% und gleichzeitiger Modellierung von T , P und A , Temperatur und Druck nur mit einer Genauigkeit von $\pm 3^\circ\text{C}$ und $\pm 700 \text{ m}$ bestimmt werden können. Um zumindest eine „Auflösung“ von $\pm 200 \text{ m}$ und $\pm 1^\circ\text{C}$ zu erreichen, würde eine Messgenauigkeit von weniger als 0,3% benötigt [Manning & Solomon, 2003], was mit den derzeitigen analytischen Methoden nicht erreichbar ist. Dementgegen können Infiltrationstemperatur oder -höhe mit hohen Genauigkeiten von $\pm 0,3^\circ\text{C}$ und $\pm 60 \text{ m}$ berechnet werden, wenn entweder Temperatur oder Druck vorgegeben werden [Aeschbach-Hertig *et al.*, 1999].

Tatsächlich zeigt die gleichzeitige Modellierung von T , P und A der Edelgasdaten von Kampagne 1 typische Temperaturfehler von bis zu $\pm 2,5^\circ\text{C}$ und Höhenfehler bis zu $\pm 650 \text{ m}$. Die berechneten Infiltrationshöhen liegen zwischen -1700 m und 920 m und damit teilweise unterhalb der eigentlichen Probennahmestellen oder oberhalb der maximalen geographischen Höhen des Odenwaldes. Dieses Vorgehen ist somit nicht geeignet um

Infiltrationstemperaturen und -höhen zu bestimmen.

Aeschbach-Hertig *et al.* [1999], Ballentine & Hall [1999] und Manning & Solomon [2003] zeigen, dass unter den Umständen, dass weder Infiltrationstemperaturen noch -höhen bekannt sind, die Verwendung von so genannten Temperatur-Höhe-Paaren (T-H-Paaren) eine Bestimmung der Infiltrationstemperaturen und -höhen ermöglichen kann. Hierbei werden entweder Serien von Temperaturen oder Höhen vorgegeben und der entsprechend freie Parameter modelliert. Hieraus ergeben sich zusammengehörige Temperatur-Höhen-Paare mit akzeptablen Fehlern. Die tatsächliche Infiltrationstemperatur und -höhe entspricht dann dem Schnittpunkt zwischen den Linien der T-H-Paare und der lokalen Änderung der Infiltrationstemperatur in Abhängigkeit der Höhe (siehe Abb. 5.7).

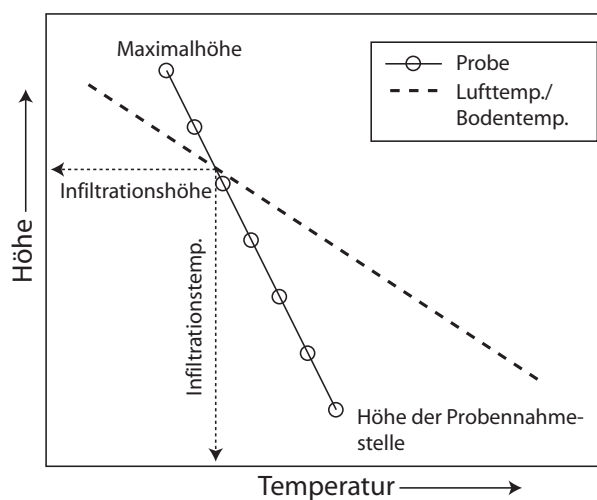


Abbildung 5.7: Bestimmung von Infiltrationstemperatur und -höhe.

Bei Vorgabe der Temperatur oder der Höhe lassen sich aus den Edelgasdaten zusammengehörige Temperatur-Höhen-Paare berechnen. Die tatsächliche Temperatur oder Höhe der Probe wird aus dem Schnittpunkt zwischen den T-H-Paaren und dem tatsächlichen lokalen Verlauf der Infiltrationstemperatur (Luft- oder Bodentemperatur) ermittelt.

Die Limitierung dieser Methode besteht darin, den lokalen Verlauf der Infiltrationstemperatur zu bestimmen. Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] gehen davon aus, dass die Infiltrationstemperatur bzw. Edelgastemperatur der mittleren Lufttemperatur entspricht, deren Verlauf meist hinreichend gut bekannt ist. Andererseits scheint unter der Annahme, dass Grundwasser in der ungesättigten Bodenzone nicht abgeschlossen ist sondern in Kontakt mit der Bodenluft steht, die Vorstellung plausibel, dass die Infiltrationstemperatur bzw. Edelgastemperatur weitgehend der Bodentemperatur in der Höhe des Wasserspiegels entsprechen sollte. Ausnahmen existieren wenn sich der Grundwasserspiegel nah an der Oberfläche befindet oder große Niederschlagsmengen infiltrieren [Stute & Schlosser, 2000; Kipfer *et al.*, 2002].

Typischerweise liegen mittlere Bodentemperaturen um etwa $1-2^{\circ}\text{C}$ über der mittleren Lufttemperatur [Kipfer *et al.*, 2002; Manning & Solomon, 2003]. Besonders in alpinen Gebieten kann die Schneebedeckung des Bodens ein Auskühlen verhindern und zu 3°C erhöhten Bodentemperaturen führen. Andererseits finden Smith *et al.* [1964] und Zuber

et al. [1995] niedrigere Bodentemperaturen unterhalb der Lufttemperatur. Zuber *et al.* [1995] geben eine Bodentemperatur von 1°C unterhalb der Lufttemperatur an. Stute & Sonntag [1992] und Stute & Schlosser [1993] zeigen ebenfalls niedrigere Edelgastemperaturen, die $0,8^{\circ}\text{C}$ und $2,2^{\circ}\text{C}$ unter der Lufttemperatur liegen. Die Autoren vermuten eine reduzierte Bodentemperatur auf Grund der vorherrschenden Vegetation im Infiltrationsgebiet. In bewaldeten Gebieten kann die Bodentemperatur wegen der Abschattung des Bodens im Vergleich zu Acker- oder Grünflächen unterdrückt sein. Kappelmeyer [1968] gibt reduzierte Bodentemperaturen zwischen freien und bewaldeten Gebieten mit $1,1^{\circ}\text{C}$ an.

Diese Zusammenstellung zeigt, dass der Zusammenhang zwischen mittlerer Lufttemperatur und Bodentemperatur stark von den lokalen Parametern definiert wird und für die Odenwaldregion gesondert ermittelt werden muss.

5.2.2.1 Lufttemperatur

Für die Bestimmung der mittleren **Lufttemperatur** in Abhängigkeit von der geographischen Höhe stellt der Deutsche Wetterdienst (DWD) mehrere Messstationen im Bereich der Odenwaldregion zur Verfügung. Hiervon wurden 11 Stationen in Hinblick auf eine relativ gute Repräsentation der Odenwaldregion mit verschiedenen Höhen ausgewählt (siehe Anhang B.1).

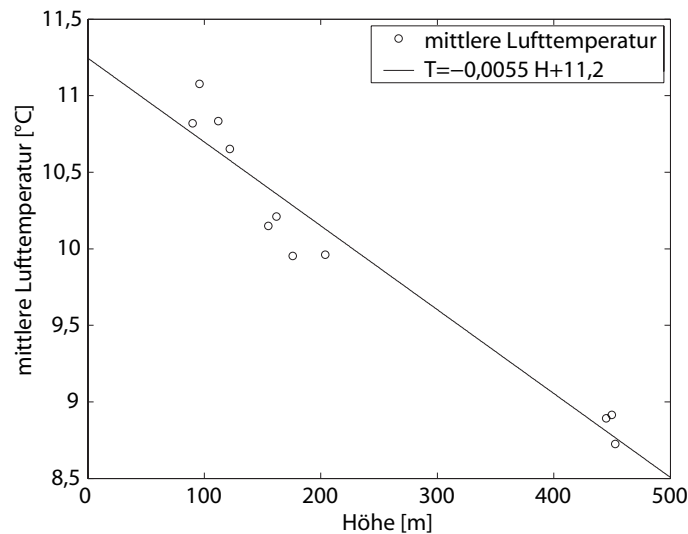


Abbildung 5.8: *Mittlere jährliche Lufttemperatur in Abhängigkeit der Höhe. Lufttemperaturen wurde aus Monatsmittel der Jahre 1990 bis 2005 von 11 Messstationen gebildet. Quelle: Deutscher Wetterdienst (DWD)*

Abb. 5.8 zeigt die mittlere jährliche Lufttemperatur dieser 11 Stationen, berechnet aus Monatsmittelwerten für die Jahre 1990 bis 2005. Es zeigt sich ein typischer Verlauf mit einer Temperaturänderung von $0,55^{\circ}\text{C}$ pro 100 m. Ähnliche Werte werden unter anderem ebenfalls in Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] und Manning & Solomon [2003] verwendet. Gemittelt über den Beobachtungszeitraum schwanken die Monatsmittel beispielhaft für eine Station bei 204 m Höhe zwischen $1,75^{\circ}\text{C}$ im Januar und $19,1^{\circ}\text{C}$ im Juli.

5.2.2.2 Bodentemperatur

Saisonale Schwankungen der Lufttemperatur dringen nur wenige Meter in den Boden vor, da die Amplitude der Bodentemperaturschwankungen exponentiell mit der Tiefe abnimmt [Stute & Schlosser, 1993]. Typische Variationen der Lufttemperatur Europas von 10°C finden sich als Fluktuationen von ca. 1,4°C in einer Bodentiefe von 5 m wieder. Hinzu kommt eine Erhöhung der mittleren Bodentemperatur durch den geothermalen Wärmefluss um ca. 3°C/100 m [Stute & Sonntag, 1992]. Temperaturschwankungen des Bodens können jedoch je nach Bodenbeschaffenheit und klimatischen Randbedingungen bis zu einer Tiefe von 10 m (ca. 1°C Schwankung) in den Edelgastemperaturen abgebildet werden [Stute & Schlosser, 1993; Pollack *et al.*, 2005]. Handelt es sich um sehr flache Grundwasserkörper mit Wasserspiegeln deutlich geringer als 10 m Tiefe, so zeigen Edelgastemperaturen die mittlere Bodentemperatur gewichtet mit der Grundwasserneubildungsrate. Daher würden Niederschläge, die in den Wintermonaten infiltrieren, niedrigere Edelgastemperaturen zeigen.

Um eine fundierte Aussage über die Verteilung der Bodentemperatur treffen zu können, verwenden wir Messdaten, die ebenfalls vom DWD bereitgestellt werden. Der DWD unterhält 2 Messstationen in der Odenwaldregion (siehe Anhang B.2) mit Zeitreihen von 1990 bis 2005 der Bodentemperatur in den Tiefen 5, 10, 20, 50 und 100 cm. Ein Ausschnitt der Daten ist in Abb. 5.9 dargestellt. Man sieht deutlich die saisonalen Schwankungen mit Maximalwerten in den Sommermonaten und Minimalwerten in den Wintermonaten. Mit zunehmender Tiefe nehmen die Amplituden der Temperaturschwankungen ab. Trägt man die mittleren Bodentemperaturen nach ihrer Tiefe auf, so zeigt sich hier ebenfalls eine exponentielle Annäherung an eine mittlere Grenztemperatur, die bei einer geographischen Höhe von 96 m bei 10°C und bei 453 m Höhe bei 11,99°C liegt. Die Temperaturabnahme mit der Höhe von 0,56°C/100 m ist damit ähnlich der mittleren Lufttemperatur (0,55°C/100 m) und liegt 1,3°C oberhalb der Lufttemperatur (siehe Abb. 5.9).

5.2.2.3 Bestimmung der Infiltrationstemperaturen und -höhen

Zusammen mit den lokalen Temperaturverläufen der Lufttemperatur und der Bodentemperatur, soll nun versucht werden die Infiltrationstemperaturen und -höhen der Proben zu bestimmen.

Als fester Parameter wurden die Infiltrationshöhen gewählt und demnach die Edelgastemperaturen modelliert. Im Gegensatz zu den Temperaturen sind die Bereiche in denen die Infiltrationshöhen variieren können bekannt. Die minimale Höhe ist dabei der Höhe der jeweiligen Probennahmestelle gleichgesetzt. Als maximal mögliche Höhe wird die maximale Höhe im Einzugsgebiet verwendet [Vero, persönliche Mitteilung]. Besonders für die Proben des Hessischen Rieds findet man Höhendifferenzen von bis zu 350 m.

Für die Modellierung der Excess Air Komponente zeigt das *TAF*-Modell (CE-Modell nach Aeschbach-Hertig *et al.* [1999]) die besten Ergebnisse. Als Schwellenwert für den χ^2 -Test wird eine Wahrscheinlichkeit von 1% verwendet. Unter dieser Bedingung lassen sich mit dem *TAF*-Modell 38 von 40 Proben zufriedenstellend modellieren. Für einen Freiheitsgrad pro Probe ergeben sich für die akzeptierten Proben χ^2 -Werte von 0,01 bis 5,43 entsprechend Wahrscheinlichkeiten 93,5% bis 2%. Für den gesamten Datenbestand der Kampagne 1 von 38 Freiheitsgraden und einer Summe der χ^2 von 62,9 ist damit das *TAF*-Modell innerhalb der 1%-Ausschlussgrenze akzeptiert. Im Gegensatz dazu lassen sich z.B. für das *TA*-Modell nur 35 von 40 zufriedenstellend modellieren. In der Gesamtbeurteilung des Modells würde man dieses Modell nicht akzeptieren können

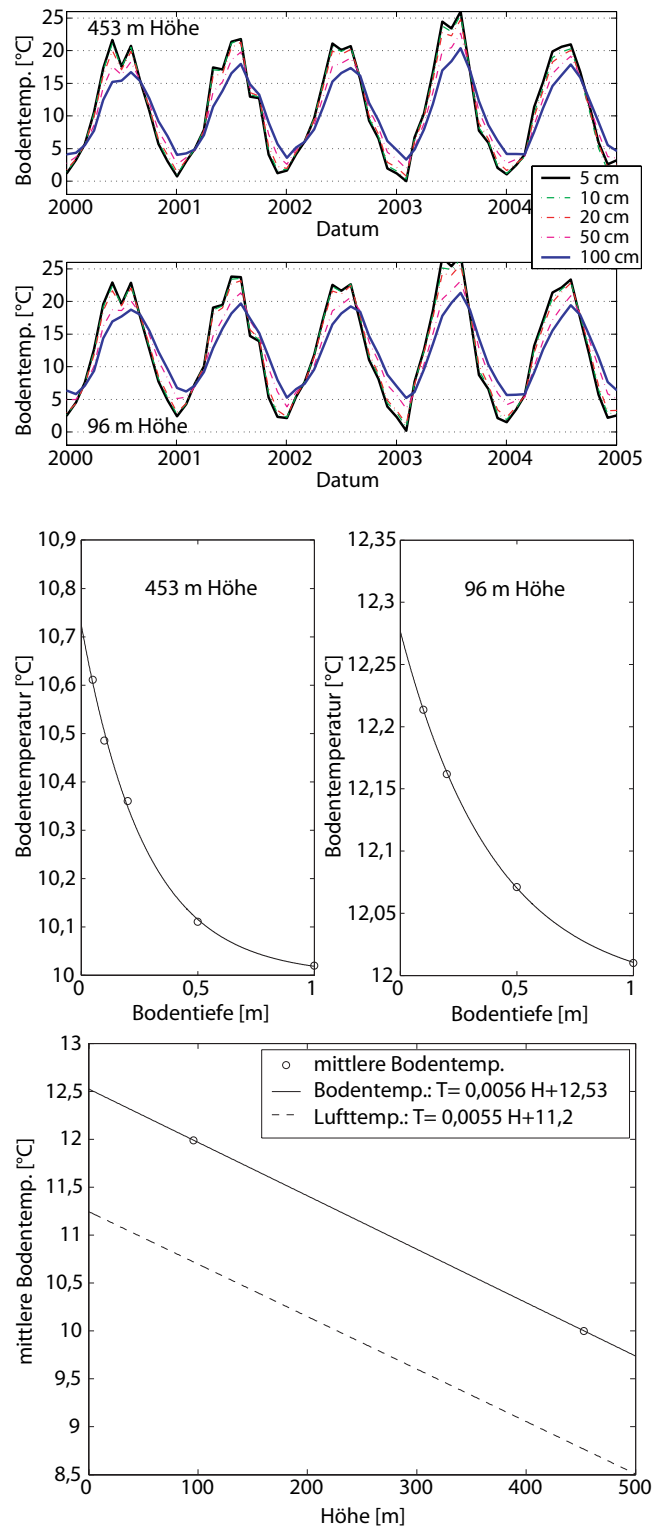


Abbildung 5.9: Bestimmung der Bodentemperaturen.

oben: Saisonale Schwankung der Bodentemperatur in verschiedenen Bodentiefen zweier Messstationen in der Odenwaldregion. **Mitte:** Mittlere Bodentemperatur in verschiedenen Bodentiefen. **unten:** Verlauf der Bodentemperatur in Abhängigkeit von der Höhe (durchgezogene Linie) verglichen mit der mittleren Lufttemperatur (gestrichelte Linie).

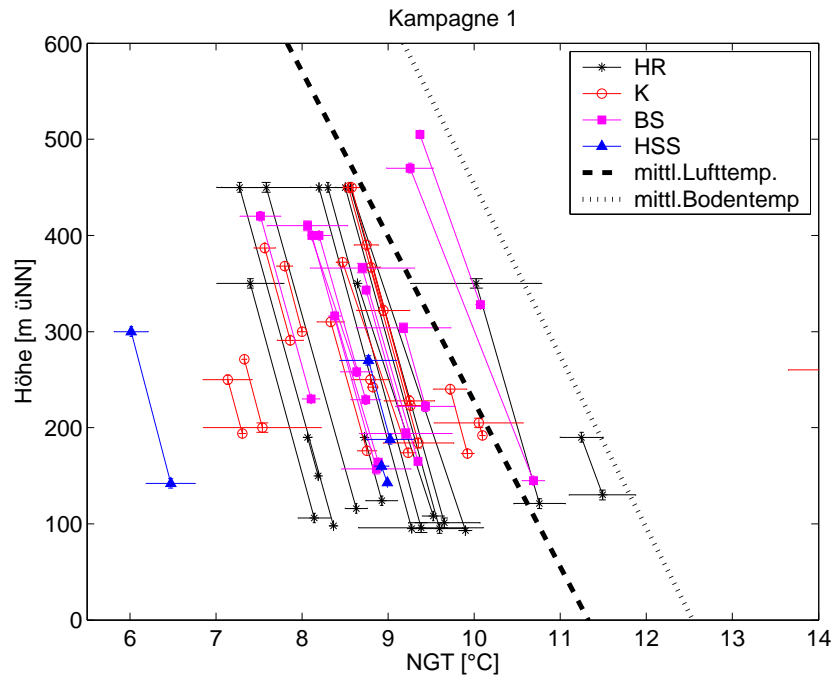


Abbildung 5.10: Infiltrationstemperaturen (NGT) und -höhen der Kampagne 1. T-H-Paare zur Bestimmung der Infiltrationstemperaturen (NGT) und -höhen anhand der Edelgasdaten von Kampagne 1.

(unter Verwendung der 38 Proben des *TAF*-Modells ergeben sich im *TA*-Modell 2 mal 38 Freiheitsgrade, $\chi^2=150$). Vergleicht man die modellierten Edelgastemperaturen der beiden Modelle, so unterscheiden sie sich im Mittel um ca. 3% (zwischen 0,01% und 14%), wobei die größten Unterschiede bei den Proben zu beobachten sind, deren χ^2 -Werte am größten sind. Insgesamt liegen die modellabhängigen Unterschiede der Edelgastemperaturen innerhalb der Temperaturfehler, so dass die Auswahl des Modells unkritisch ist.

Abb. 5.10 stellt die so ermittelten T-H-Paare der Proben von Kampagne 1 im Temperatur-Höhe-Diagramm dar. Nur Proben, die zufriedenstellend modelliert werden konnten sind eingezeichnet. Es zeigt sich, dass nur ein geringer Teil der zusammengehörigen T-H-Paare tatsächlich die Geraden der Lufttemperatur oder der Bodentemperatur schneiden. Offensichtlich liegen die Edelgastemperaturen um ca. 2°C bis 4°C unterhalb der erwarteten Werte (Bodentemperaturen). Letztendlich lässt sich deshalb ebenfalls mit diesem Ansatz keine Aussage über Infiltrationstemperaturen oder -höhen treffen. Selbst für den Fall, dass es Schnittpunkte zwischen den lokalen Temperaturverläufen der Luft- oder Bodentemperatur und den T-H-Paaren geben würde, schneiden sie sich unter einem sehr kleinen Winkel, so dass der Fehler in der Bestimmung der Infiltrationshöhen ca. 100 m betragen würde.

Im Folgenden wird versucht eine Begründung für die unerwartet niedrigen Edelgastemperaturen zu finden.

Diskussion der Edelgastemperaturen Wie wir in Abb. 5.10 sehen konnten liegen die Edelgastemperaturen der Proben von Kampagne 1 unterhalb den erwarteten Temperatu-

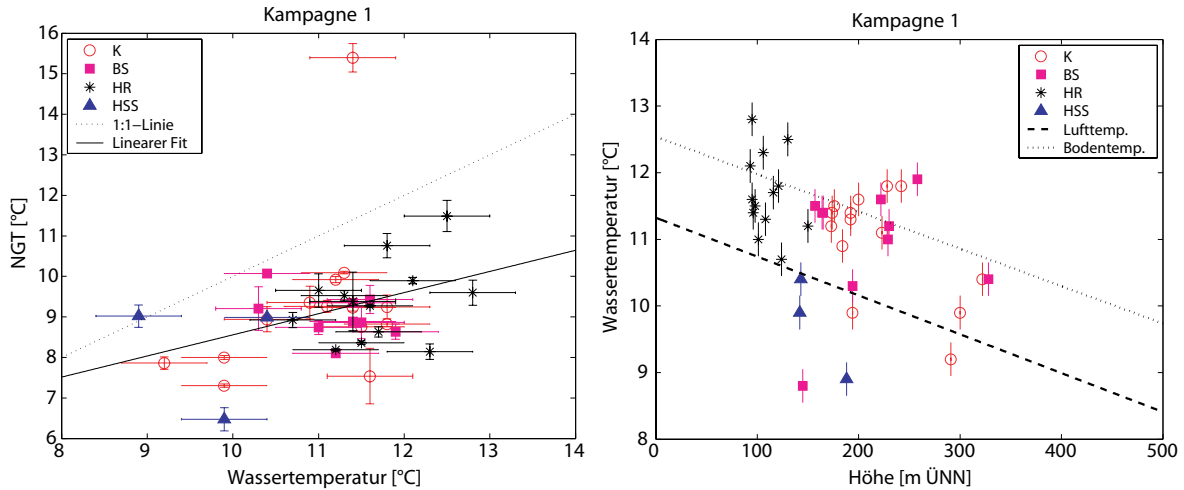


Abbildung 5.11: Edelgastemperaturen (NGT) und Wassertemperaturen der Kampagne 1. **links:** Vergleich der Edelgastemperaturen (NGT) und tatsächlichen Wassertemperaturen. **rechts:** Abhängigkeit der Wassertemperaturen von der Höhe der Probennahmestellen und Vergleich mit dem Verlauf der Bodentemperatur und Lufttemperatur.

ren der Bodentemperatur oder mittleren Lufttemperatur. Wie bereits Stute *et al.* [1992] vermuten, spielt die Vegetation im Infiltrationsgebiet eine wichtige Rolle für die Temperatur des Bodens. In deren Studie konnten bis zu 2°C niedrigere Edelgastemperaturen auf Grund von bewaldeten Infiltrationsgebieten identifiziert werden. Es erscheint wahrscheinlich, dass dies ebenfalls für die Grundwasserproben des Odenwaldes der Fall sein könnte, da große Teile der Region bewaldet sind. Im Gegensatz dazu spiegeln die ermittelten Bodentemperaturen diesen Effekt möglicherweise nicht korrekt wieder, da die Messstationen in vermutlich gering bewaldeten Regionen in der Nähe von Siedlungsgebieten liegen.

Edelgastemperaturen vor allem flacher und junger Grundwässer sollten mit den gemessenen Wassertemperaturen vergleichbar sein. Ausnahmen bilden tief zirkulierende und damit häufig alte Grundwässer, die auf Grund des geothermalen Temperaturgradienten während der Zirkulation erwärmt werden können. Generell sind somit niedrigere Edelgastemperaturen im Vergleich zu den tatsächlichen Wassertemperaturen möglich.

Abb. 5.11 zeigt den Vergleich der tatsächlichen Wassertemperaturen während der Probennahme und den Edelgastemperaturen (NGT), bei denen die Höhe der Probennahmestellen als Infiltrationshöhe angenommen wurde. Eingezeichnet ist der lineare Fit aller Proben im Vergleich zur 1:1-Relation. Zwar zeigen die Edelgastemperaturen eine Korrelation mit den Wassertemperaturen, jedoch liegen sie im Mittel zwischen 1,5°C und 2,5°C niedriger als die Wassertemperaturen. Zudem streuen die Werte sehr stark mit maximalen Abweichungen von ca. 4°C. Dieses Verhalten wirft zunächst die Frage auf, inwieweit die gemessenen Wassertemperaturen den tatsächlichen Temperaturen des Wassers im Aquifer entsprechen. Vorstellbar wäre, dass zwischen Messung und Entnahme der Proben, das Wasser erwärmt oder abgekühlt werden kann. Speziell Probe 12 mit einer zu niedrigen Wassertemperatur könnte eine derartige Beeinflussung zeigen. Die Probennahme erfolgte im Winter, so dass es hier zu einer Abkühlung des Wassers gekommen sein kann. Andererseits erscheint die Edelgastemperatur von über 15°C unrealistisch obwohl es keinen Hinweis darauf gibt, dass die Edelgasanalyse fehlerhaft war.

Abb. 5.11 zeigt weiterhin die tatsächlichen Wassertemperaturen in Abhängigkeit zur Höhe der Probennahmestellen. Zum Vergleich sind die höhenabhängigen Boden- und Lufttemperaturen (siehe oben) herangezogen. In erster Näherung stimmen für den Großteil der Proben die tatsächlichen Wassertemperaturen mit den Bodentemperaturen in den entsprechenden Höhen überein, so dass davon ausgegangen werden kann, dass der hier gezeigte Verlauf der Bodentemperatur repräsentativ für das Untersuchungsgebiet ist. Einige Proben weichen davon ab und zeigen niedrigere Wassertemperaturen als sie auf Grund der Bodentemperatur haben dürften. Möglicherweise zeigt sich hier der erwähnte lokale Vegetationseffekt oder eine Beeinflussung der Wassertemperaturen während der Probennahme (Proben befinden sich nahe der Lufttemperatur). An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Bodentemperaturen möglicherweise nicht repräsentativ für das gesamte Untersuchungsgebiet sind (siehe oben).

Die Daten der stabilen Isotope des Sauerstoffs und Wasserstoffs zeigen im Wesentlichen eine Grundwasserneubildung, die über das gesamte Jahr gleichmäßig verteilt ist, mit einer leichten Erhöhung in den Winterhalbjahren (Kapitel 5.1.2). Zusammen mit den saisonalen Variationen der Luft- oder Bodentemperaturen scheint es jedoch unwahrscheinlich, dass die Verringerung der Edelgastemperaturen um 2°C bis 4°C allein durch die saisonale Gewichtung der Grundwasserneubildung hervorgerufen werden kann. Insbesondere müsste man diesen Effekt ebenfalls in den tatsächlichen Wassertemperaturen finden.

Einfluss der Sauerstoffzehrung Offensichtlich scheiden klimatische oder auch technische Ursachen als Erklärung für unterschiedliche Wasser- und Edelgastemperaturen weitgehend aus. Damit rückt die Modellierung der Edelgasdaten in den Blickpunkt. Wie bereits erwähnt liefert die Modellierung mit Hilfe des CE-Modells (*TAF*-Modell) bis auf wenige Ausnahmen ausreichend niedrige χ^2 -Werte und damit glaubhafte Beschreibungen der Edelgasdaten. Das bedeutet jedoch grundsätzlich nicht, dass das Modell an sich sämtliche physikalischen Abläufe, die tatsächlich bei der Bildung des Grundwassers ablaufen, im Detail nachzeichnen kann. Physikalische Vorgänge, die konzeptionell nicht im Modell enthalten sind, kann das Modell naturgemäß nicht erklären. Um zu niedrige Edelgastemperaturen zu erklären, sind zusätzliche Druckeffekte vorstellbar, die vom derzeitigen Modell nicht erfasst werden können. In unserer Modellierung werden die Drücke als feste Parameter vorgegeben und sowohl Temperatur als auch Excess Air modelliert (*TAF*-Modell). Unterscheiden sich jedoch die tatsächlichen Drücke während der Infiltration der Niederschläge von den vorgegebenen, so wirkt sich dies auf die Interpretation der Edelgastemperaturen aus. Als zu niedrig vorgegebene Drücke werden vom Modell durch höhere Edelgastemperaturen kompensiert, um die Edelgasdaten zu erklären. Dieser Tatsache wurde bereits Rechnung getragen, indem sowohl die minimal als auch die maximal möglichen Höhen (und damit Drücke) der Infiltrationsgebiete für die Modellierung der Edelgastemperaturen verwendet wurden. In beiden Fällen sind die Edelgastemperaturen jedoch niedriger als die tatsächlichen Wassertemperaturen und geringer als erwartet.

Bereits Stute & Schlosser [1993] beschreiben den Einfluss der Sauerstoffzehrung in der ungesättigten Bodenzone auf die Edelgastemperaturen. Die grundlegende Idee besteht darin, dass in der Bodenluft der ungesättigten Zone ein Teil des Sauerstoffs durch biologische Aktivität verbraucht bzw. gezehrt wird. Kann die Zehrung nicht durch die Produktion anderer Gase wie z.B. CO₂ ausgeglichen werden, erhöhen sich dadurch (bei konstantem

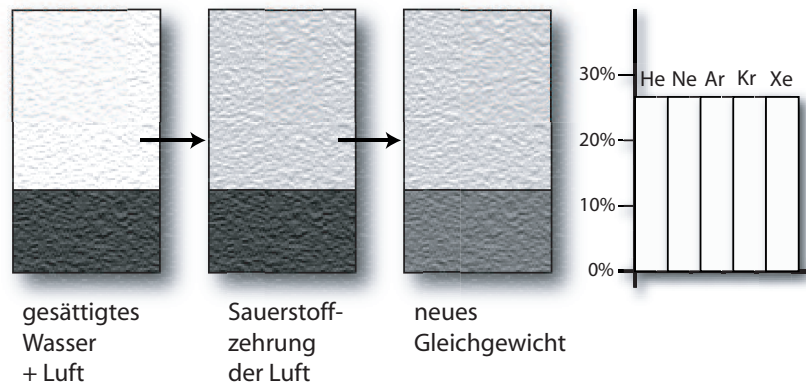


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung des Effektes der Sauerstoffzehrung. Der Effekt der Sauerstoffzehrung erhöht die Partialdrücke aller Edelgase im gleichem Maße bis zu 26% bei maximaler Sauerstoffzehrung (siehe Text). Vergleiche mit den Darstellungen von Kapitel 2.2.4.3 und Abb. 2.6.

Totaldruck) die Partialdrücke der einzelnen Edelgase in der Bodenluft. Entsprechend lösen sich mehr Edelgase im Wasser, was durch die Modelle bei denen der Totaldruck als fester Parameter vorgegeben ist als eine niedrigere Edelgastemperatur „erklärt“ wird. Verwendet man andererseits die Temperatur als festen Modellparameter und modelliert den Druck bzw. die Infiltrationshöhe (*AFP*-Modell), ergeben sich dementsprechend Drücke, die Infiltrationshöhen weit unterhalb der eigentlichen Probennahmestellen entsprechen.

So zeigen Beyerle *et al.* [1999], dass die Sauerstoffzehrung im Grundwasser unterhalb einer Flusssohle innerhalb weniger Stunden im Extremfall ca. 25% betragen kann. Ma *et al.* [2004] finden in ähnlicher Weise Edelgastemperaturen 2°C bis 5°C unterhalb der Wasser- und Bodentemperaturen. Hall *et al.* [2005] erklären die Diskrepanz teilweise mit der Zehrung des Sauerstoffs in der ungesättigten Bodenzone. Bisher existieren jedoch keine Studien, die diese Überlegungen tatsächlich experimentell stützen können.

Um den Effekt der Sauerstoffzehrung abzuschätzen, betrachten wir die Änderung des Sauerstoff-Mischungsverhältnisses (bzw. des Partialdruckes) der Luft durch die Sauerstoffzehrung:

$$\tilde{z}_{O_2} = a \cdot z_{O_2} \quad \text{mit} \quad 0 \leq a \leq 1 \quad (5.6)$$

mit dem Sauerstoff-Mischungsverhältnis vor der Sauerstoffzehrung z_{O_2} und danach \tilde{z}_{O_2} . Der Parameter a beschreibt die Stärke der Zehrung zwischen 0 und 100%.

Entsprechend ändern sich die Mischungsverhältnisse (bzw. Partialdrücke) der übrigen Gase i :

$$\tilde{z}_i = b \cdot z_i \quad \text{mit} \quad b \cdot \sum_i z_i + a \cdot z_{O_2} = 1 \quad (5.7)$$

mit den Mischungsverhältnissen z_i der Gase (außer Sauerstoff) vor der Zehrung des Sauerstoffs und danach \tilde{z}_i . Entsprechend dem Parameter a gibt b die Änderung der Mischungsverhältnisse der Gase außer Sauerstoff an, wenn Sauerstoff im Boden mit der Stärke a gezehrt wird. Mit der Zusammensetzung der Luft von $z_{O_2} = 0,209$ und entsprechend

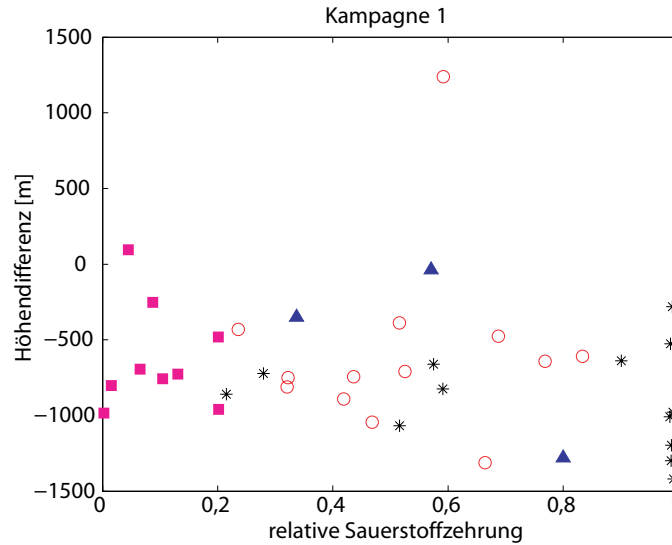


Abbildung 5.13: *Effekt der Sauerstoffzehrung auf modellierte Infiltrationshöhe.*

Aus der Höhe der Probennahmestellen und der entsprechenden Wassertemperatur lassen sich die erwarteten initialen Sauerstoffkonzentrationen im Grundwasser aus der Löslichkeit des Sauerstoffs berechnen. Die Differenz zu den gemessenen Sauerstoffkonzentrationen im Grundwasser während der Probennahme gibt die relative Sauerstoffzehrung an. Die Höhendifferenz ist ein Maß für den Druckeffekt, den Sauerstoffzehrung auf die Edelgasdaten haben würde. Sie berechnet sich aus den modellierten Infiltrationshöhen bei vorgegebener Temperatur im AFP-Modell minus den Höhen der Probennahmestellen.

$z_i = 0,791$, gilt demnach für b :

$$b = \frac{1 - 0,209 \cdot a}{0,791} \Rightarrow 1 \leq b \leq 1,264 \quad (5.8)$$

Bei maximaler Sauerstoffzehrung im Boden können damit die Partialdrücke der Edelgase um ca. 26% erhöht werden. Entsprechend ändern sich die Edelgaskonzentrationen in der Wasserphase C_i^{eq} zusammen mit Gleichung 2.16 zu:

$$C_i^{eq}(T, S, P) = \frac{[p_{tot} - e_w(T)]}{H_i(T, S)} \cdot \tilde{z}_i = \frac{[p_{tot} - e_w(T)]}{H_i(T, S)} \cdot b \cdot z_i \quad (5.9)$$

mit dem atmosphärischen Totaldruck p_{tot} , dem Wasserdampfdruck $e_w(T)$ und den Henry-Konstanten H_i der Edelgase i . Abb. 5.12 stellt den Effekt der Sauerstoffzehrung schematisch dar und zeigt, dass alle Edelgaskonzentrationen gleich stark zunehmen.

Die Änderung der Partialdrücke bei totaler Sauerstoffzehrung würde während der Modellierung der Edelgase als ein Höhenunterschied von ca. -1900m interpretiert werden (AFP-Modell). Andererseits führt die Modellierung bei vorgegebenem Druck und totaler Sauerstoffzehrung zu einem Offset der Temperatur von ca. 6°C (TAF-Modell). Tatsächlich zeigen die Ergebnisse der Edelgasdaten der Kampagne 1 bei Verwendung des AFP-Modells (fester Temperatur und freiem Druck) Infiltrationshöhen bis zu -1000 m.

Da während der Probennahme der Sauerstoffgehalt des Wassers gemessen wurde, kann damit versucht werden den Effekt der Sauerstoffzehrung zu untersuchen. Aus der Löslichkeit von Sauerstoff im Wasser in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes

kann ein initialer Sauerstoffgehalt des Wasser berechnet werden, der sich bei der gemessenen Wassertemperatur und bei einem Druck, der der Höhe der Probennahmestelle entspricht, ergeben würde. Die Differenz zum tatsächlichen Sauerstoffgehalt der Wasserprobe während der Probennahme entspricht der Sauerstoffzehrung. Der Druckeffekt, der durch die Sauerstoffzehrung hervorgerufen werden würde, ergibt sich direkt aus der Differenz der modellierten Infiltrationshöhen im *AFP*-Modell bei vorgegebener Temperatur und den Höhen der Probennahmestellen. Abb. 5.13 vergleicht die Zehrung mit dem Druckeffekt (Höhendifferenz). Die Darstellung zeigt deutlich, dass die Modellierung der Infiltrationshöhen sehr große Unterschiede zu den Höhen der Probennahmestellen zeigt. Höhendifferenzen kleiner Null zeigen, dass die modellierten Infiltrationshöhen unterhalb der minimal möglichen Infiltrationshöhen liegen. Wie zu erwarten war ist jedoch keine Korrelation vorhanden, da neben der hypothetischen Sauerstoffzehrung in der ungesättigten Bodenzone, Sauerstoff hauptsächlich im Aquifer selbst gezehrt wird, was aber keine Auswirkungen auf die Edelgaskonzentrationen hat. Im Nachhinein lässt sich jedoch nicht feststellen zu welchem Zeitpunkt die Zehrung tatsächlich erfolgte. Selbstverständlich ist eine Kombination der Sauerstoffzehrung in der Bodenluft der ungesättigten Zone und im Grundwasser selbst zu erwarten. Allein mit Hilfe der vorliegenden Daten ist es folglich nicht möglich die Präsenz der Sauerstoffzehrung zu bestätigen oder zu verwerfen, noch den Einfluss auf die vorliegenden Edelgasdaten quantitativ abzuschätzen.

Zukünftige Untersuchungen der Bodenluft im Bereich des Wasserspiegels werden zeigen können, inwieweit Sauerstoffzehrung in der ungesättigten Bodenzone tatsächlich Ursache für die besagten Effekte sein kann.

5.2.2.4 Einfluss der Infiltrationstemperaturen und -höhen auf die Altersbestimmung

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, ist es anhand der Edelgasdaten nicht möglich die Infiltrationstemperaturen oder -höhen zu bestimmen. Diese Parameter können lediglich durch die tatsächlichen Wassertemperaturen und die Höhen der Probennahmestellen angenähert werden. In diesem Abschnitt wird diskutiert, inwieweit die Unsicherheiten der Temperaturen und Höhen Auswirkungen auf die Datierung der Grundwasserproben hat.

Auswirkung auf ^3H - ^3He -Alter Für diese Sensitivitätsanalyse werden die ^3H - ^3He -Alter der Grundwasserproben der Kampagne 1 berechnet, indem die Edelgasdaten mit verschiedenen Parametern modelliert werden. Aus den errechneten Werten für Temperatur, Druck, Excess Air und Fraktionierung lassen sich anschließend - wie in Kapitel 2.2.4.5 gezeigt - die einzelnen Edelgaskomponenten separieren um schlussendlich zusammen mit den Tritiumanalysen (Kap. 2.2.3) das ^3H - ^3He -Alter zu bestimmen. Die absoluten Wasseralter spielen hierbei noch keine Rolle und werden im folgenden Kapitel 5.3 ausführlich diskutiert. Um den Einfluss der verschiedenen Parameter zu studieren sind lediglich die Unterschiede in den berechneten ^3H - ^3He -Altern von Bedeutung.

Abbildung 5.14 zeigt die Ergebnisse. Für die Interpretation der Daten wurde in allen Fällen das CE-Modell verwendet. Als Ausgangspunkt wird das *TAF*-Modell verwendet, bei dem der Druck als Höhe der Probennahmestation vorgegeben wird und Temperatur T , Excess Air A und Fraktionierung F berechnet werden.

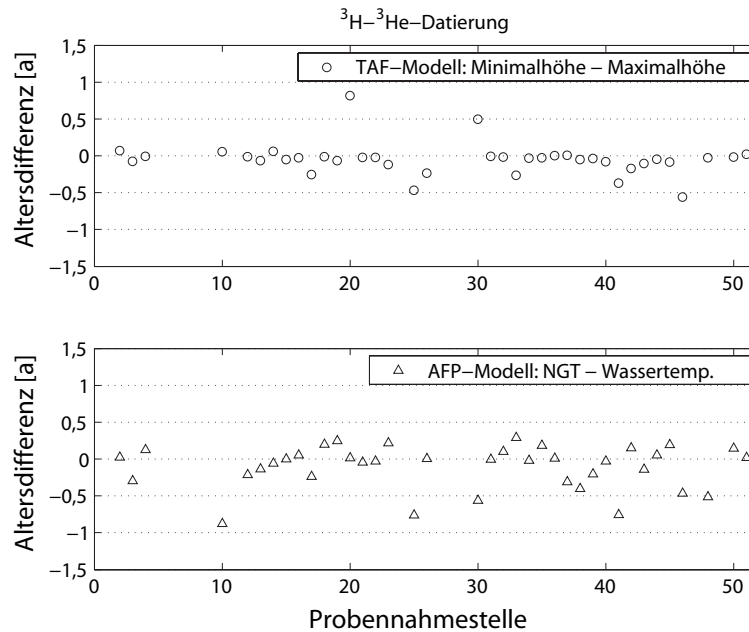


Abbildung 5.14: ^3H - ^3He -Altersdifferenzen bei Verwendung verschiedener Modellparameter. Die Modellierung der ^3H - ^3He -Alter erfolgte anhand des *CE*-Modells. **oben:** Alter des *TAF*-Modells bei vorgegebener Mindesthöhe minus dem *TAF*-Modell bei Verwendung der Maximalhöhe. **unten:** Alter des *TAF*-Modells bei vorgegebener Mindesthöhe minus dem *AFP*-Modell bei Verwendung der Wassertemperatur.

Ein Vergleich mit den Ergebnissen des *TAF*-Modells, bei dem der Druck als maximale Höhe der Einzugsgebiete vorgegeben wird, zeigt die Sensitivität gegenüber der Unsicherheit des Druckes bzw. der Infiltrationshöhen. Aus Abb. 5.14 sehen wir, dass die maximalen Abweichungen zwischen den ^3H - ^3He -Altern der beiden Modelle im Mittel $(-0,05 \pm 0,22)$ Jahre beträgt mit einem Maximalwert von 0,8 Jahren. Damit ist die Unsicherheit der Altersbestimmung durch die Druckunsicherheit weit geringer als die eigentlichen Fehler der einzelnen Alter (typischerweise 0,5 - 5 Jahre). Ein Vergleich mit den Werten des *AFP*-Modells, bei dem die Wassertemperatur vorgegeben und der Druck als freier Parameter modelliert wurde, zeigt die Sensitivität gegenüber der Unsicherheit in der Infiltrationstemperatur. In ähnlicher Weise finden sich Altersunterschiede im Mittel mit $(-0,11 \pm 0,29)$ Jahren zum *TAF*-Modell (bei Minimalhöhe), die damit nicht signifikant voneinander abweichen.

Zusammenfassend zeigen die Unsicherheiten in Infiltrationstemperatur und -höhe keine signifikanten Auswirkungen auf die Altersbestimmung mittels ^3H - ^3He . Insgesamt scheint es sinnvoll im weiteren Verlauf das *TAF*-Modell zu verwenden, da man hier die beste Kontrolle über die Randbedingungen des Druckes besitzt und die Ergebnisse der modellierten Parameter insgesamt physikalisch sinnvoller erscheinen als bei Verwendung des *AFP*-Modells (Infiltrationshöhen liegen unterhalb der Mindesthöhen).

Auswirkung auf SF_6 -Alter Die Kenntnis der Infiltrationstemperaturen und -höhen beeinflusst die Grundwasserdatierung mittels SF_6 insofern, dass die Löslichkeit des SF_6 von der Temperatur des Wassers und dem atmosphärischem Druck (bzw. Höhe) bestimmt

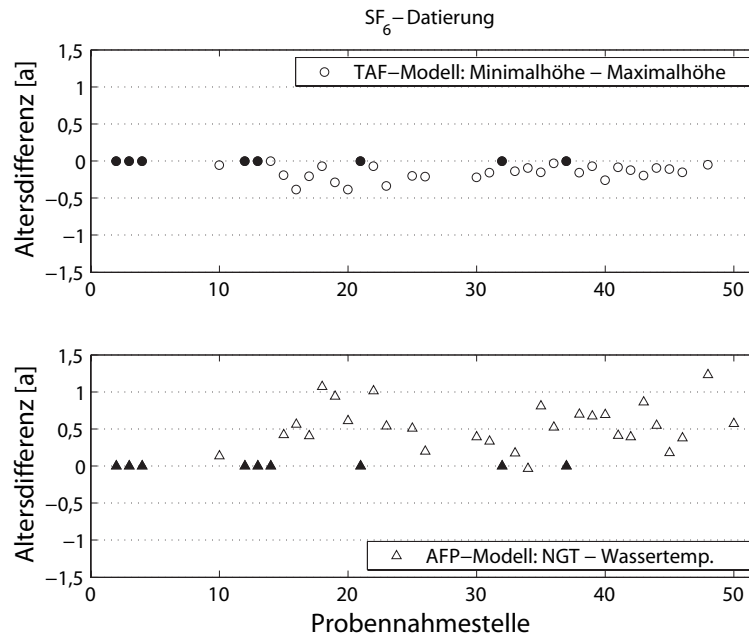


Abbildung 5.15: SF_6 -Altersdifferenzen bei Verwendung verschiedener Modellparameter. Die Modellierung der SF_6 -Alter erfolgte anhand des CE-Modells. Ausgefüllte Punkte zeigen Proben mit zu hohen SF_6 -Konzentrationen, die nicht datiert werden können. **oben:** Alter des TAF-Modells bei vorgegebener Mindesthöhe minus dem TAF-Modell bei Verwendung der Maximalhöhe. **unten:** Alter des TAP-Modells bei vorgegebener Mindesthöhe minus dem AFP-Modell bei Verwendung der Wassertemperatur.

wird. Hinzu kommt, dass SF_6 als Gastracer ebenfalls von Excess Air beeinflusst ist. Die Modellierung der entsprechenden Parameter mit Hilfe der Edelgase bildet somit die Basis der SF_6 -Datierung.

Abb. 5.15 stellt die Altersdifferenzen je nach verwendetem Modell dar. Wie in Kapitel 5.3.1 gezeigt wird, weisen einige Proben ein Übersättigung mit SF_6 auf und können daher nicht datiert werden. Diese Proben, deren Altersunterschied gleich Null ist, sind mit ausgefüllten Symbolen dargestellt. Im Gegensatz zu den ^3H - ^3He -Altern zeigen die SF_6 -Alter etwas größere Unterschiede (siehe Abb. 5.15). Die stärker temperaturabhängige Löslichkeit von SF_6 im Vergleich zu den Edelgasen führt zu größeren Altersunterschieden je nach Infiltrationstemperatur im Mittel von $(0,41 \pm 0,35)$ Jahren (nur datierbare Proben). Ähnlich der ^3H - ^3He -Datierung wirken sich die Unsicherheiten im Druck bzw. der Infiltrationshöhe aus. Hier finden wir im Mittel einen Altersunterschied von $(-0,23 \pm 0,65)$ Jahren. Verglichen mit typischen Altersfehlern der SF_6 -Datierung von 0,5 bis 3 Jahren, sind die Unsicherheit der Infiltrationshöhen auf die Datierung von geringer Bedeutung.

5.2.3 Radiogene Heliumkomponente

Abb. 5.6 zeigt, dass einige Proben deutliche Signaturen radiogenen Heliums zeigen (12, 15, 31). Deren He-Isotopenverhältnisse sind jedoch über dem herkömmlichen radiogenen Endglied mit $(^3\text{He}/^4\text{He})_{rad} = R_{rad} = 2 \cdot 10^{-8}$ [Mamyryn & Tolstikhin, 1984] erhöht. Grund hierfür kann grundsätzlich eine tritiogene ^3He -Komponente aber auch eine radiogene Komponente sein, die mit einer leichten Mantelsignatur (höhere $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse) versehen ist und damit von der typischen radiogenen Zusammensetzung abweicht. Typischerwei-

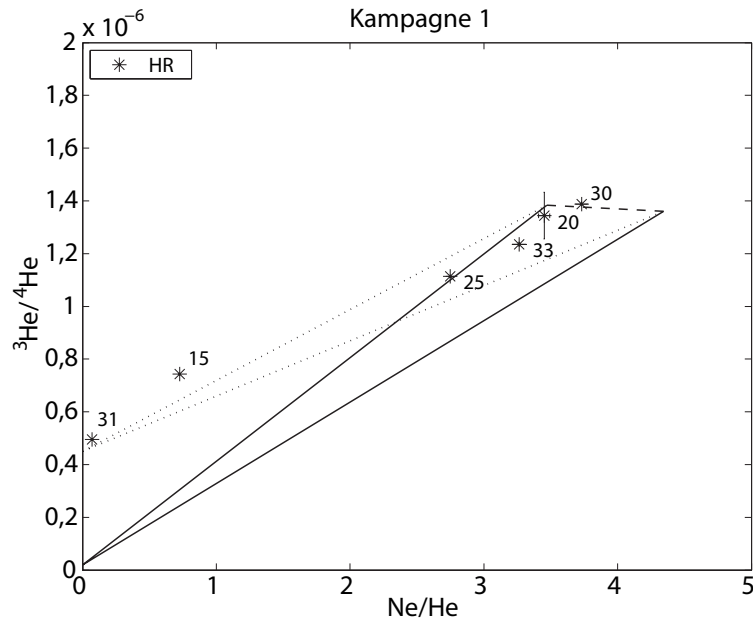


Abbildung 5.16: Abschätzung der radiogenen He-Komponente. 3-Komponenten-Darstellung der tritiumfreien Proben für die Abschätzung der radiogenen He-Komponente.

se findet man größere Menge an radiogenem Helium oder Mantelhelium in alten, tief zirkulierenden Grundwässern. Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Grundwässer kein tritogenes Helium aus dem Zerfall des Bombentritiums aufweisen. Um diese Vermutung zu stärken können die Tritiumanalysen der Grundwasserproben herangezogen werden. Wasser, das heute eine Tritiumkonzentration von weniger als 1 TU besitzt, stammt aus der Zeit vor den atmosphärischen Atombombentests 1952. Geht man weiterhin von einer natürlichen Hintergrundkonzentration von 5 TU aus und nimmt in erster Näherung an, dass sämtliches Tritium zerfallen ist, so kann im Grundwasser eine maximale tritogene ^3He -Konzentration äquivalent zu 5 TU auftreten. Dies entspricht¹ $1,24 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{g}$. Unter Verwendung von Wasserproben deren Tritiumkonzentration geringer als 1 TU ist kann damit die radiogene Heliumkomponente bestimmt werden.

Probe 12 besitzt eine relativ hohe Tritium-Konzentration von 14,8 TU, weshalb eine signifikante Menge an tritogenem Helium wahrscheinlich ist. Die Proben 15, 20, 25, 31 und 33 zeigen mit Tritiumkonzentrationen $< 0,5 \text{ TU}$ praktisch kein Tritium, womit es sich um Vorbombenwasser (vor 1952) handelt. Damit ist ebenfalls die tritogene He-Konzentration sehr gering. Abb. 5.16 stellt diese Proben dar. Der Umstand, dass sämtliche Proben aus dem Hessischen Ried aus relativ tiefen Brunnen stammen (54 m bis 132 m), unterstützt die Vermutung, dass diese Proben auf Grund ihres Alters signifikante Anteile von Vorbombenwasser besitzen. Diese Proben zeigen ein deutlich unterschiedliches radiogenes Endglied mit einem höheren He-Isotopenverhältnis als $R_{rad} = 2 \cdot 10^{-8}$. Wie wir sehen können befinden sich nicht alle Daten auf einer Mischungslinie, so dass es nur möglich ist, ein minimales radiogenes Isotopenverhältnis unter Verwendung von Probe 31 anzugeben. Bilden wir die Mischungsgeraden zwischen luftgesättigtem Wasser und Probe 31 (Probe mit dem größten radiogenen Anteil) so lässt sich ein Wert für das radiogene

¹Umrechnung: $1 \text{ cm}^3/\text{g} = 4,0193 \cdot 10^{14} \text{ TU}$

Isotopenverhältnis (Schnittpunkt mit der y-Achse) von ca. $R_{rad} = 4,5 \cdot 10^{-7}$ abschätzen.

Für die genaue Bestimmung des radiogenen Endgliedes R_{rad} verwenden wir die modellierten Parameter der Probe 31 (*TAF*-Modell) und berechnen daraus die Gleichgewichts- und Excess Air Konzentration für ^3He und ^4He . Da praktisch kein Tritium vorhanden ist, kann die tritiogene ^3He -Konzentration vernachlässigt werden [Stute *et al.*, 1992].

$$\begin{aligned} R_{rad} &= \frac{C_{^3\text{He}}^{rad}}{C_{^4\text{He}}^{rad}} = \frac{C_{^3\text{He}}^m - C_{^3\text{He}}^{eq} - C_{^3\text{He}}^{ex}}{C_{^4\text{He}}^m - C_{^4\text{He}}^{eq} - C_{^4\text{He}}^{ex}} \\ &= (4,79 \pm 0,45) \cdot 10^{-7} \end{aligned} \quad (5.10)$$

Wobei C^m , C^{eq} und C^{ex} die gemessenen Gleichgewicht- und Excess Air Konzentrationen sind.

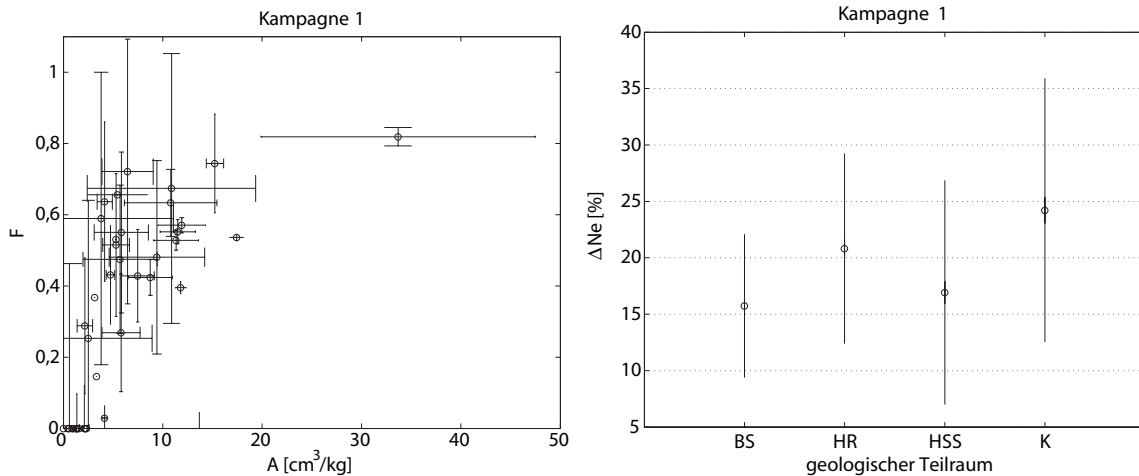
Es zeigt sich, dass dieser Wert abhängig vom jeweiligen Excess Air Modell lediglich um weniger als 1% schwankt (deutlich geringer als der Fehler).

Eine radiogene Heliumkomponente mit einer erhöhten Mantelsignatur erscheint unter Anbetracht der Tatsache, dass sich sämtliche Proben im tektonisch aktiven Gebiet des Hessischen Rieds befinden (Oberrheingraben) als wahrscheinlich. Grundsätzlich würde man erwarten, dass mit zunehmender Tiefe der Probennahmestelle die radiogene Signatur zunimmt. Tatsächlich ist Probe 31 mit der ausgeprägtesten radiogenen Signatur die tiefste Probennahmestelle im Hessischen Ried mit 153 m. Die übrigen Proben zeigen jedoch keine eindeutige Korrelation mit den Tiefen der Probennahmestellen. Vermutlich ist das Vorhandensein der radiogenen Komponente stark an Bruchzonen im Randbereich des Odenwaldes gekoppelt, bei denen tief zirkulierende Wässer auftreten können. Da es sich bei dem Untersuchungsgebiet um ein sehr heterogenes System handelt, ist die hier gezeigte Bestimmung der radiogenen Komponente nur für die Daten des Hessischen Rieds gültig.

Die Abschätzung des radiogenen Endgliedes für die Teilräume des Kristallins und des Buntsandsteins gestaltet sich schwieriger, da hierfür nur wenige Daten zur Verfügung stehen. Abb. 5.6 zeigt im Wesentlichen nur zwei Proben, die offensichtlich durch eine radiogene Heliumkomponente beeinflusst sind - Probe 12 für das Kristallin und Probe 40 für den Buntsandstein. Da beide Proben messbare Tritiumkonzentrationen besitzen mit 14,8 TU und 7,5 TU lassen sich ebenfalls tritiogene ^3He -Konzentrationen erwarten, auf Grund derer die Proben in Abb. 5.6 überhalb der Mischungslinien liegen. Hierfür ist ein radiogenes Isotopenverhältnis von $2 \cdot 10^{-8}$ vereinbar. So würde sogar im Gegenteil die Verwendung des Isotopenverhältnisses von $4,79 \cdot 10^{-7}$ für das Kristallin zu negativen tritiogenen Heliumanteilen der Probe 12 und einiger Proben die sich nah an der Gleichgewichtskonzentration befinden, führen.

Dementsprechend wird die radiogene Komponente für das Hessische Ried mit einem He-Isotopenverhältnis von $4,79 \cdot 10^{-7}$ angenommen. Für die übrigen Teilräume des Untersuchungsgebietes wird der Literaturwert von $2 \cdot 10^{-8}$ verwendet.

Die Auswirkung auf die Altersbestimmung der Grundwasserproben mittels ^3H - ^3He -Datierung ist offensichtlich. Bei Proben aus dem Hessischen Ried, die sich mit einem radiogenen Isotopenverhältnis von $2 \cdot 10^{-8}$ noch weit oberhalb der Mischungslinie befinden, würde die Differenz zwischen Mischungslinie und Probe als tritiogenes Helium interpretiert werden. Mit einem Isotopenverhältnis von $4,79 \cdot 10^{-7}$ liegen diese Proben weitaus näher an den Mischungslinien und zeigen damit weit weniger tritiogenes Helium. Zusammen mit

Abbildung 5.17: *Excess Air* der Kampagne 1.

links: Eingeschlossene Luftkonzentration A in $\text{cm}^3\text{STP}/\text{kg}$ und Fraktionierung F (Probe 10 ist nicht dargestellt - siehe Text). **rechts:** Luftüberschuss ΔNe in % im Vergleich zu den geologischen Teilräumen des Untersuchungsgebietes (BS = Buntsandstein, HR = Hessisches Ried, HSS = Hanau-Seligenstädter-Senke, K = Kristallin).

den gemessenen Tritiumkonzentrationen führt dies zu geringeren Wasseraltern. Jedoch ist gerade für die Proben des Hessischen Rieds, die praktisch kein Tritium besitzen, dieser Unterschied nicht relevant, da die Datierung hier auf Grund des fehlenden Tritiums nicht möglich ist. Die Wasseralter dieser Proben können unabhängig von der radiogenen Heliumkomponente nur als >45 Jahre eingestuft werden. Für Proben mit messbaren Tritiumkonzentrationen ergeben sich durch Änderung der radiogenen Komponente Unterschiede in den Wasseraltern zwischen 2% und 13%.

5.2.4 Excess Air Komponente

Wie bereits in Kapitel 5.2.1 erwähnt, zeigt ein Vergleich der Modelle zur Beschreibung der Excess Air Komponente nach den statistischen Gesichtspunkten des χ^2 -Tests, dass das CE-Modell nach Aeschbach-Hertig *et al.* [1999] als einziges Modell in der Lage ist die Edelgasdaten zuverlässig zu beschreiben. Jedoch zeigt der Modellvergleich der Parameter der eingeschlossenen Luftkonzentration A eine Besonderheit in der Form, dass A in allen Modellen relativ ähnliche maximale Werte annimmt (siehe Tabelle 5.2). Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als dass A in den verschiedenen Modellen eine leicht unterschiedliche Bedeutung besitzt. Der Parameter der eingeschlossenen Luftkonzentration A hat im UA-Modell direkt die Bedeutung der Menge an Excess Air, da die Luftblasen komplett aufgelöst werden. Dahingegen gibt dieser Parameter im CE-Modell nur die Menge an Luft an, die in der Bodenmatrix vom Wasser umschlossen ist. Allein aus diesem Wert kann die Menge an Excess Air nicht bestimmt werden. Hinzu kommt der Parameter der Fraktionierung F , der angibt, welcher Luftanteil nach der teilweisen Auflösung der Blasen im Gasraum verbleibt (entsprechend ist $1-F$ der Anteil an Luft, der tatsächlich in die Bildung von Excess Air eingeht). Demnach findet bei $F=0$ eine totale Auflösung der Luftblasen statt und das CE-Modell ist äquivalent zum UA-Modell. Die eigentliche Excess Air Menge wird hier in ΔNe angegeben (siehe Kapitel 2.2.4.3). Daher findet man typischerweise bei direktem Vergleich der Modelle, dass für

Parameter	Mittelwert	Min	Max
A [cm ³ STP/kg]	6,4 ± 6,4	0,5	33,7
F	0,35 ± 0,28	0	0,82
ΔNe [%]	20,4 ± 9,7	4,9	46,1

Tabelle 5.3: *Excess Air der Kampagne 1.*

Für die Zusammenstellung der Daten wurden nur Proben verwendet, die zufriedenstellend modelliert werden konnten. Probe 10 wurde ebenfalls nicht einbezogen (siehe Text).

eine bestimmte Menge an Excess Air (ΔNe) im UA-Modell kleinere A -Werte auftreten als im CE-Modell. In Tabelle 5.2 zeigt sich dies darin, dass der mittlere Wert von A im UA-Modell mit 2,89 cm³STP/kg geringer ist als im CE-Modell mit 6,84 cm³STP/kg (bei relativ vergleichbaren ΔNe -Werten von 26% in beiden Modellen). Überraschenderweise ähneln sich in allen Modellen die Maximalwerte mit ca. 30 cm³STP/kg sehr stark. Es zeigt sich, dass nur eine Probe - Probe 10 - unabhängig vom Excess Air Modell einen hohen Wert von $A=30$ cm³STP/kg aufweist. Im CE-Modell finden wir zudem für diese Probe eine Fraktionierung $F=0$ (totale Auflösung der Luftblasen), d.h. dass das UA- und das CE-Modell identische Werte für Excess Air von $\Delta\text{Ne}=272\%$ liefern. Insgesamt deutet dieses Verhalten zwei Möglichkeiten an. Während der Probenahme oder -analyse kann eine Kontamination der Probe durch Luft stattgefunden haben. Wird Luft im Probenbehälter eingeschlossen aber nicht aufgelöst, „erzeugt“ dies einen hohen Werte A , jedoch keine Fraktionierung F der Luft. Andererseits erscheint ein extremer Wert von 272% Excess Air zwar sehr hoch aber im durchaus möglichen Bereich. Die Modellierung dieser Probe zeigt zudem keine Auffälligkeiten, so dass sie für die Interpretation der Edelgasdaten generell nicht ausgeschlossen werden kann. Interessanterweise zeigt diese Probe ebenfalls ungewöhnliche Werte der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ (siehe Kapitel 5.1.3), was insgesamt auf spezielle Infiltrationsbedingungen in der Quellregion hindeuten kann, die nicht mit den übrigen Proben vergleichbar sind. Es erscheint daher sinnvoll Probe 10 von der Diskussion der Excess Air Daten auszuschließen.

Nach den Überlegungen aus Kapitel 5.2.2 hinsichtlich der Edelgastemperaturen und Infiltrationshöhen verwenden wir den Parametersatz der Temperatur T , der eingeschlossenen Luftkonzentration A und Fraktionierung F um die Separation der Edelgaskomponenten durchzuführen. Der Druck P wird dabei durch die Höhen der einzelnen Probenahmestellen approximiert und für die Modellierung vorgegeben. Anhang B.6 stellt die Messergebnisse der Edelgasanalysen dar. Unter anderem finden sich dort die modellierten Parameter der eingeschlossenen Luftkonzentration A , Fraktionierung F und des Excess Air (Luftüberschuss) in ΔNe .

Abb. 5.17 stellt die ermittelten Werte für A und F graphisch dar und Tabelle 5.3 gibt einen Überblick über die mittleren Werte der Kampagne 1. Die Luftkonzentrationen A nehmen dabei im Mittel einen Wert von 6,4 cm³STP/kg an, die in einem typischen Bereich von 0,5 bis 33,7 cm³STP/kg variieren. Fraktionierungen F findet man im Mittel mit 0,35, die sich in einem Bereich von 0 bis 0,82 bewegen. Entsprechend ergeben sich aus der Kombination beider Parameter die tatsächlichen Luftüberschüsse in ΔNe im Mittel von 20,4% mit Minimalwerten von 4,9% und einem Maximalwert von 46,1% (Probe 10 ausgeschlossen).

Inwieweit die ermittelten Parameter A und F den tatsächlichen physikalischen Bedingungen während der Infiltration entsprechen lässt sich aus Abb. 5.17 abschätzen. Während der Modellierung der Edelgasdaten werden die Parameter A und F in der Weise angepasst, dass der gemessene Luftüberschuss erklärt werden kann. Denkbar wäre, dass andere Kombinationen von A und F ähnlich gute Beschreibungen des Luftüberschusses liefern könnten. Einen Hinweis darauf geben die typischerweise relativ großen Fehler in der Bestimmung von A und F , wie sie in Abb. 5.17 deutlich zu sehen sind.

Als eine der wenigen Arbeiten diskutieren Wilson & McNeill [1997] das Auftreten und die Variationen von Excess Air in Abhängigkeit von Randbedingungen wie z.B. der Lithologie, der Infiltrationstemperatur oder der Niederschlagsmenge. Beispielhaft sind in der rechten Darstellung von Abb. 5.17 die mittleren Luftüberschüsse in Abhängigkeit ihrer geologischen Herkunft (dem Buntsandstein, dem Hessischen Ried, der Hanau-Seligenstädter-Senke und des Kristallins) im Untersuchungsgebiet aufgetragen (Probe 10 wurde in die Darstellung nicht mit einbezogen). Im Wesentlichen zeigen sich keine Korrelationen schon allein aus der Tatsache heraus, dass die einzelnen Luftüberschüsse in einem großen Bereich streuen, so dass der Fehler der Mittelwerte relativ große Werte annimmt. Wilson & McNeill [1997] finden eine Systematik in der Ausbildung von Excess Air, die durch die Lithologie in der Form kontrolliert wird, dass die Bodenbeschaffenheit mit unterschiedlichen Poren- und Kluftgrößen die Bildung und Auflösung von Luftblasen begünstigen oder erschweren kann. Dass derartige Effekte in unseren Grundwasserproben nicht zu erkennen sind zeigt, dass die Infiltration der Niederschläge im gesamten Untersuchungsgebiet unter ähnlichen Bedingungen stattfindet.

5.3 Datierung des Grundwassers

Nachdem die Edelgasdaten entsprechend des CE-Modells erfolgreich interpretiert werden können, stehen alle nötigen Werkzeuge für die Datierung der Grundwasserproben zur Verfügung. Da es sich bei SF_6 um einen atmosphärischen Gastracer handelt, erfordert die SF_6 -Datierung die Kenntnis des Luftüberschusses, der aus den Edelgasanalysen berechnet wird. Die ^3H - ^3He -Datierung verwendet die Edelgasdaten direkt, indem deren Modellierung die Bestimmung der tritiogene Heliumkomponente ($^3\text{He}_{\text{trit}}$) ermöglicht.

5.3.1 SF_6 -Datierung

Die grundlegenden Konzepte der Grundwasserdatierung mittels SF_6 wurden bereits in Kapitel 2.2.5.3 im Detail beleuchtet. Ausgehend von der Tatsache, dass die atmosphärische SF_6 -Konzentration einem zeitlichen Trend unterliegt, kann eine Konzentrationsbestimmung des im Grundwasser gelösten SF_6 in eine Grundwasserverweilzeit übersetzt werden. Die genaue Kenntnis der SF_6 -Eintragsfunktion ist damit von wesentlicher Bedeutung.

5.3.1.1 Rekonstruktion der SF_6 -Inputfunktion

Die vom U.S. Geological Survey (USGS) zusammen gestellten Daten der globalen atmosphärischen Entwicklung des SF_6 in den letzten 50 Jahren seit dessen industrieller Produktion, stammen hauptsächlich von Reinluftmessungen (IAEA [2006], <http://water.usgs.gov/lab/software/aircurve/>) und berücksichtigen die Beeinflussung durch lokale Punktquellen in industrialisierten Regionen nicht. Eine Studie von Ho &

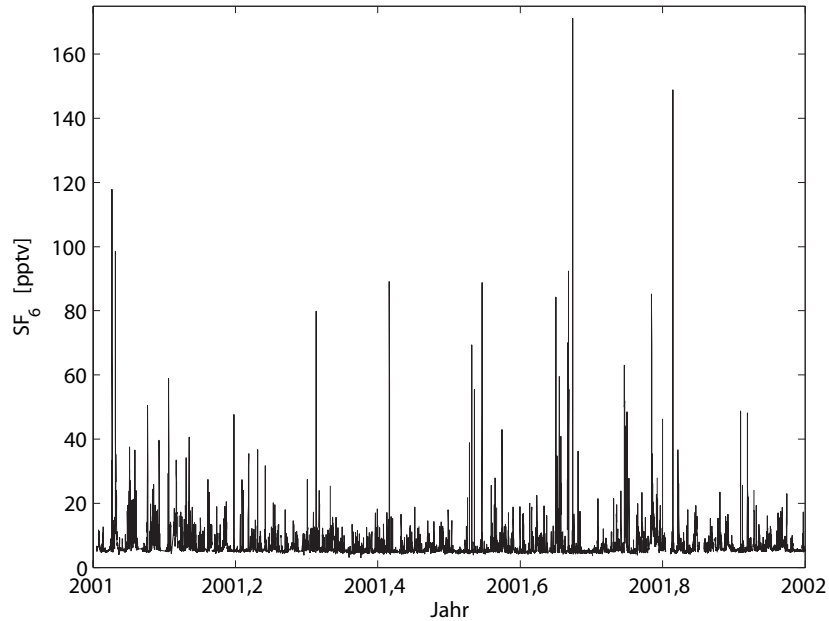


Abbildung 5.18: *Atmosphärische SF₆ Messungen des Jahres 2001 in Heidelberg.*
 Quelle: [Levin, persönliche Mitteilung]

Schlosser [2000] zeigt, dass in industriell beeinflussten Gebieten die atmosphärischen SF₆-Konzentrationen zeitlich hochvariabel sind mit Spitzenkonzentrationen von 4600% der Reinluftkonzentration. Im Mittel wird der daraus resultierende effektive SF₆-Überschuss im Grundwasser zu $(8 \pm 5)\%$ abgeschätzt (siehe Kapitel 2.2.5.2).

Das Untersuchungsgebiet der Odenwaldregion liegt in räumlicher Nähe der stark besiedelten und industriell ausgebauten Rhein-Neckar-Region. Daher ist eine Erhöhung der SF₆-Konzentrationen gegenüber von Reinluft zu erwarten. Die vorherrschende Windrichtung der Westwindzone begünstigt zudem theoretisch den Transport von SF₆-angereicherten Luftmassen in den Odenwald hinein. Für den Odenwald selbst liegen keine Messungen der atmosphärischen SF₆-Konzentrationen vor. Jedoch kann aus Luftmessungen der Stadt Heidelberg nahe des Odenwaldes die SF₆-Überhöhung abgeschätzt werden.

Abb. 5.18 zeigt stellvertretend SF₆-Luftmessungen der Stadt Heidelberg für das Jahr 2001 [Levin, persönliche Mitteilung]. Der zeitliche Konzentrationsverlauf ist hoch variabel mit Werten zwischen 2,7 pptv und 171 pptv und einem ganzjährigen Mittel von 6,9 pptv. Im Vergleich zur mittleren SF₆-Konzentration der Reinluftmessung des Jahres 2001 mit 4,65 pptv entspricht das einer SF₆-Überhöhung im Mittel von 46% mit Spitzenwerten von bis zu 3580%.

Auf Grund der Eigenschaft der ungesättigten Bodenzone, schnelle atmosphärische Konzentrationsänderungen nur gedämpft in die Bodenluft zu übertragen, spielen die Spitzenwerte der SF₆-Überhöhung keine Rolle für die SF₆-Konzentration des Grundwassers. Schnelle, kurzzeitige Höchstwerte werden nicht im Grundwasser bzw. im Wasser der ungesättigten Zone abgebildet. Ausschlaggebend für die Menge an gelöstem SF₆ im Grundwasser sind langfristige Erhöhungen der atmosphärischen Konzentration. Aus den Heidelberger Luftmessungen verwenden wir zur Berechnung der effektiven Überhöhung die 20% niedrigsten Werte (zweites Perzentil), die eine realistische Abschätzung der ständigen Un-

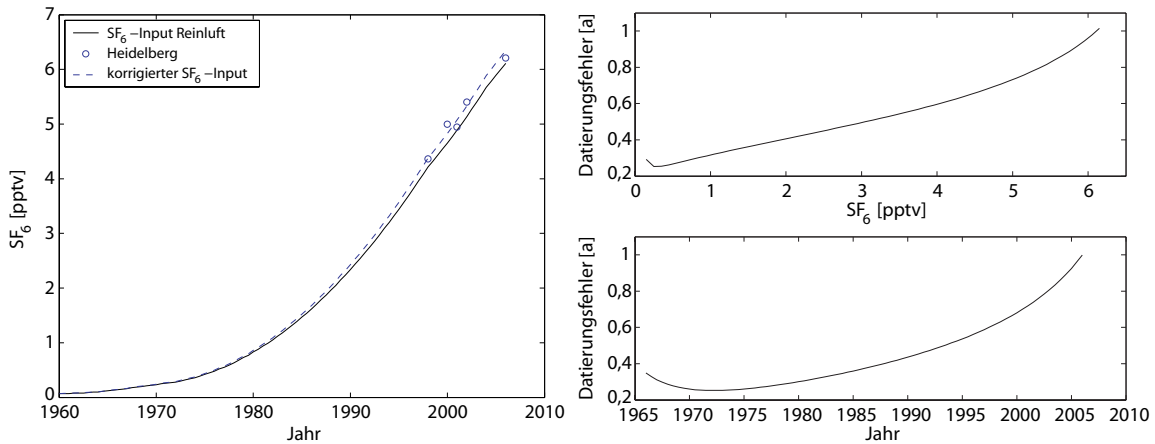


Abbildung 5.19: Atmosphärische SF_6 -Überhöhungen und resultierende Datierungsfehler.

links: Aus den Heidelberger Messdaten berechneter atmosphärischer SF_6 -Input im Vergleich mit Reinluftmessungen (USGS). **rechts:** Datierungsfehler in Abhängigkeit der SF_6 -Konzentration oder des Infiltrationsjahres durch die Überhöhung der atmosphärischen SF_6 -Konzentration.

tergrundkonzentration liefern sollten (ähnlich zu Ho & Schlosser [2000]). In Abb. 5.19 links sind zu den atmosphärischen SF_6 -Reinluftkonzentrationen zusätzlich die auf diese Art bestimmten Heidelberger SF_6 -Überhöhungen aufgetragen (der Jahre 1998, 2000–2002 und 2006). Im Vergleich zu den Reinluftmessungen sind die Heidelberger Konzentrationen im Mittel um $(3,8 \pm 2,6)\%$ überhöht. Geht man in erster Näherung davon aus, dass die lokalen SF_6 -Emissionsraten in ähnlicher Weise angestiegen sind wie die globalen, kann aus den Heidelberger Messungen der historische Verlauf der lokalen atmosphärischen SF_6 -Konzentration rekonstruiert werden [Oster *et al.*, 1996]. In unserem Fall werden dazu die SF_6 -Daten der Reinluftmessungen um 3,8% erhöht. Daraus ergibt sich die lokale atmosphärische SF_6 -Konzentration, wie sie ebenfalls in Abb. 5.19 dargestellt ist.

Inwieweit die SF_6 -Konzentrationen des Grundwassers im Untersuchungsgebiet beeinflusst werden, ist nur schwer abzuschätzen. Zum einen werden die Heidelberger Daten nicht repräsentativ für die gesamte Odenwaldregion sein. Große Teil der Region sind wesentlich weniger industrialisiert als die Ballungsräume westlich des Odenwaldes. Es scheint realistisch, dass die tatsächlichen SF_6 -Überhöhungen zwischen den Reinluftmessungen und den Heidelberger Daten wiederzufinden sind. Der Effekt auf die Datierung der Grundwasserproben ergibt sich direkt aus der Differenz beider SF_6 -Eintragsfunktionen und ist in Abb. 5.19 rechts dargestellt. Aus dem Verlauf der atmosphärischen Eintragsfunktionen folgt, dass der Datierungsfehler von der Größe der SF_6 -Konzentration bzw. vom Infiltrationszeitpunkt der Niederschläge abhängt. Mit zunehmender SF_6 -Konzentration erhöht sich ebenfalls der Unterschied beider Eintragsfunktionen. Der resultierende Datierungsfehler bleibt jedoch unter einem Jahr, so dass für die Datierung die Werte der Reinluftmessungen verwendet werden können mit einer Mindestunsicherheit von einem Jahr.

5.3.1.2 Ergebnisse

Ausgangspunkt der SF_6 -Datierung sind die im Grundwasser gemessenen SF_6 -Konzentrationen, die üblicherweise in [fmol/l] angegeben werden. Die Umrechnung in entsprechende atmosphärische Konzentrationen bzw. Mischungsverhältnisse in ppptv erlaubt die Datierung der Grundwässer durch den Vergleich mit dem zeitlichen Verlauf der

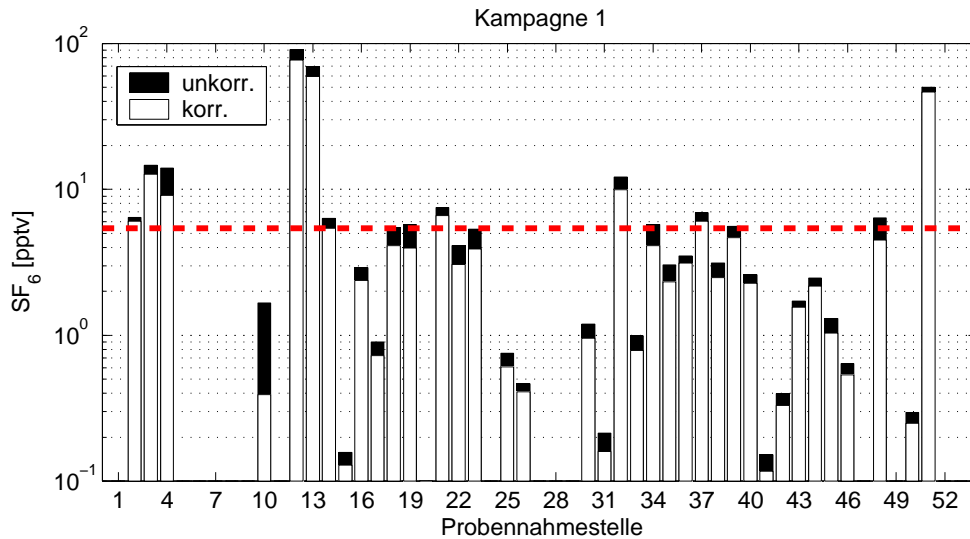


Abbildung 5.20: Ergebnisse der SF_6 -Analysen der Kampagne 1.

Die Abbildung zeigt die Ergebnisse der SF_6 -Analysen, die bereits mit Gleichung 2.39 in die entsprechenden atmosphärischen Konzentrationen umgerechnet sind. Weiße Balken stellen die auf Excess Air korrigierten Daten dar, schwarze Balken die unkorrigierten Daten. Die rot gestrichelte Linie markiert die atmosphärische SF_6 -Konzentration im Jahre 2003 mit 5,4 pptv.

atmosphärischen Konzentrationen (siehe Abb. 5.19).

Mit Hilfe der Löslichkeit von SF_6 nach Bullister *et al.* [2002] (siehe Kapitel 2.2.5.3) erfolgt die Umrechnung zwischen den Konzentrationen in der Wasserphase zu den atmosphärischen Konzentrationen mit Hilfe von Gleichung 2.39. Die Löslichkeit von SF_6 wird sowohl von der Temperatur und der Salinität des Wassers als auch von dem atmosphärischen Druck während der Infiltration der Niederschläge bestimmt. Die Edelgasdaten liefern hierfür die entsprechenden Parameter, indem die Infiltrationstemperaturen durch die Edelgastemperaturen bestimmt sind. Die Salinität kann wie üblich gleich Null gesetzt werden und der atmosphärische Druck ergibt sich aus der Höhe der Probennahmestellen. Da es sich bei SF_6 wie bei den Edelgasen um einen Gastracer handelt, wird SF_6 ebenfalls von Excess Air verfälscht. Aus diesem Grund wird die Excess Air Korrektur nach Gleichung 2.47 aus Kapitel 2.2.5.3 durchgeführt.

Anhang B.4 fasst die Ergebnisse der SF_6 -Analysen der Kampagnen 1 bis 3 zusammen. In Abb. 5.20 sind die bereits in atmosphärische Konzentrationen umgerechneten Ergebnisse der SF_6 -Analysen gezeigt. Zwei Dinge werden dabei deutlich. Zum einen zeigen alle Grundwasserproben detektierbare SF_6 -Konzentrationen von 0,04 fmol/l (0,1 pptv) bis hin zu sehr hohen Werten von 28 fmol/l (91 pptv). Nach der Excess Air Korrektur bewegen sich die SF_6 -Konzentrationen zwischen 0,03 fmol/l und 24 fmol/l mit entsprechenden atmosphärischen Konzentrationen von 0,08 pptv und 77 pptv. Qualitativ zeigen diese Ergebnisse, dass Grundwasseralter im Untersuchungsgebiet von maximal 45 Jahren zu erwarten sind.

Zum anderen zeigt der Vergleich mit der atmosphärischen Konzentration des Jahres 2003 von 5,4 pptv, dass ein wesentlicher Teil der Proben selbst nach der Excess Air Korrektur über dieser maximal möglichen Konzentration liegt und damit nicht datierbar ist. Deren Konzentrationen sind nicht allein durch die Gleichgewichtslösung von atmosphärischem SF_6 und Excess Air zu erklären. Kontamination der Wasserproben während

ID	Geologie	SF ₆ Alter [a vor 2003]	Fehler [a]	ID	Geologie	SF ₆ Alter [a vor 2003]	Fehler [a]
2	BS	0,0		31	HR	37,0	0,8
3	K	0,0		32	K	0,0	
4	K	0,0		33	HR	24,3	0,3
10	HR	29,4	0,1	34	HSS	6,3	0,3
12	K	0,0		35	HSS	14,0	0,3
13	K	0,0		36	HSS	10,3	0,5
14	K	0,8	0,3	37	K	0,0	
15	HR	38,5	0,9	38	BS	13,3	0,8
16	HR	13,7	0,3	39	K	3,8	0,3
17	HR	25,0	0,4	40	BS	14,3	0,3
18	K	6,2	0,3	41	BS	39,1	2,2
19	K	6,8	0,2	42	BS	30,7	3,5
20	HR	42,4	3,7	43	BS	18,4	0,3
21	K	0,0		44	BS	14,8	0,7
22	K	10,6	4,6	45	BS	22,1	0,3
23	K	7,0	6,5	46	BS	27,2	0,5
25	HR	26,3	0,4	48	HR	4,7	0,4
26	HR	29,1	0,6	50	HR	37,5	1,7
30	HR	22,8	0,5	51	HR	0,0	

Tabelle 5.4: *Ergebnisse der SF₆-Datierung der Kampagne 1.*

Die Ergebnisse können lediglich als Mindestalter interpretiert werden, da eine terrigene SF₆-Komponente die exakte Datierung der Proben stört.

der Probennahme durch Kontakt mit Luft kann weitgehend ausgeschlossen werden. Probennahmestellen bei denen keine blasenfreie Beprobung möglich war wurden grundsätzlich nicht beprobt. Eine Kontamination durch das Probennahmegerät kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da zeitlich eng aufeinander folgende Probennahmen sehr hohe als auch sehr niedrige SF₆-Konzentrationen lieferten. Fehler in der SF₆-Analytik können durch die Analyse von Mehrfachproben einer Probennahmestelle ausgeschlossen werden, die mehrheitlich identische Resultate lieferten.

Einen Hinweis auf die Herkunft der SF₆-Überhöhungen liefert deren Verteilung bezüglich der geologischen Herkunft der Proben. Der wesentliche Teil der Proben mit erhöhten SF₆-Konzentrationen befindet sich im kristallinen Bereich des Odenwaldes - Proben 3, 4, 12, 13, 21, 32 und 37. Dies deutet darauf hin, dass die Ursache der erhöhten SF₆-Konzentrationen in einer natürlichen bzw. terrigenen Komponente zu suchen ist, die besonders in Gebieten mit kristallinem Gestein vorzufinden ist [Harnisch & Eisenhauer, 1998; Harnisch *et al.*, 2000; Busenberg & Plummer, 2000]. Im Detail wird hierauf in Kapitel 5.4 eingegangen. Dieser Umstand wirkt sich nun dahingehend aus, dass die Datierung der Grundwasserproben mittels SF₆ speziell für das Kristallin fragwürdig erscheint, da keine Möglichkeit besteht, terrigen beeinflusste Proben von unbeeinflussten Proben zu trennen. Für die übrigen Teilräume des Odenwaldes - den Buntsandstein und das Hessische Ried - kann eine terrigene Beeinflussung ebenfalls nicht ausgeschlossen werden, da sich diese Gebiete in unmittelbarer Näherung des Kristallins befinden und speziell das Hessische Ried Wasser aus dem Kristallin bezieht.

Die Datierung mittels SF₆ kann damit nur Mindestalter der Grundwasserproben liefern. Tabelle 5.4 stellt die mittleren Aufenthaltszeiten der Kampagne 1 dar. Die Umrech-

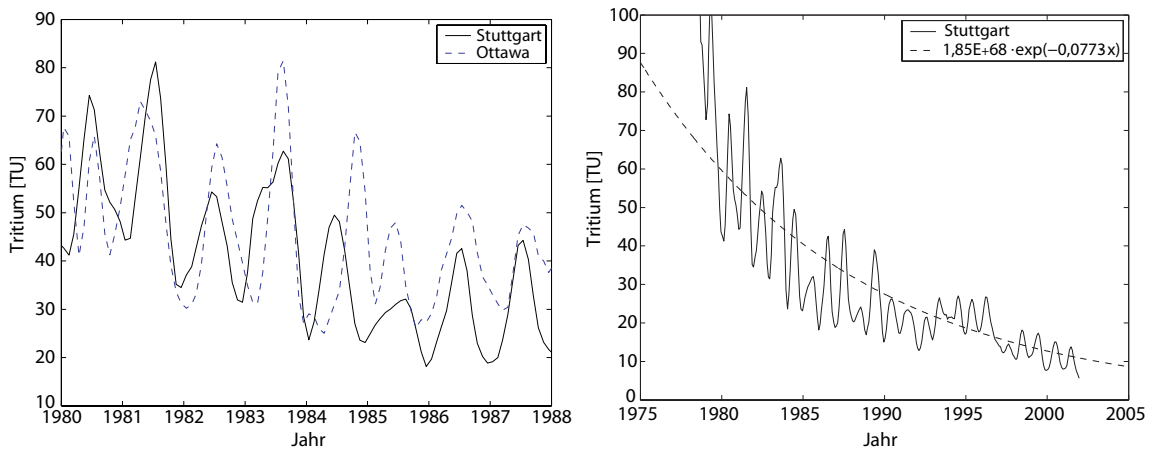


Abbildung 5.21: Tritiumeintrag des Niederschlages von Stuttgart und Ottawa.

links: Vergleich der Eintragsfunktionen Stuttgarts und Ottawas. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist repräsentativ ein Datenausschnitt der Jahre 1980 bis 1988 gezeigt. **rechts:** Extrapolation des Tritiumeintrages aus den Daten Stuttgarts für das Zeitintervall 2002 bis 2005.

nung der SF_6 -Konzentrationen auf atmosphärische Konzentrationen und deren Korrektur auf Excess Air erfolgte mit Hilfe den Parametern, die aus der Modellierung der Edelgasdaten mit Hilfe des *TAF*-Modells ermittelt wurden. Wie bereits in Kapitel 5.2.2.4 gezeigt wurde, wirkt sich die Art des verwendeten Modells kaum auf die SF_6 -Alter aus. Der überwiegende Teil der Proben des Kristallins zeigt nicht datierbare SF_6 -Konzentrationen oder Wasser geringen Alters mit Aufenthaltszeiten von bis 10 Jahren. Im Buntsandstein des Odenwaldes und dem Hessischen Ried findet man das gesamte Spektrum von einigen wenigen nicht datierbaren Proben (zu hohe SF_6 -Konzentrationen) bis hin zu gerade noch auflösbaren Verweilzeiten von ca. 40 Jahren. Das Hessische Ried zeigt etwas höhere Verweilzeiten im Mittel mit 25 Jahren im Vergleich zum Buntsandstein mit 20 Jahren.

5.3.2 ^3H - ^3He -Datierung

5.3.2.1 Rekonstruktion der ^3H -Inputfunktion

Die Methode der ^3H - ^3He -Datierung birgt den entscheidenden Vorteil im Vergleich zur Tritium-Datierung, dass die Tritiumeintragsfunktion nicht bekannt sein muss. Trotz alledem ist die Kenntnis des Tritiumeintrages sinnvoll, um - wie später gezeigt werden wird - Einflüsse wie Dispersion oder Mischung von Grundwasser quantifizieren zu können.

Für das Arbeitsgebiet selbst existieren keine Messungen des Tritiumeintrages über den Niederschlag, so dass eine Rekonstruktion aus überregionalen Daten notwendig ist. Die längste Zeitreihe Deutschlands (1961–2001) liegt für eine Messstation in Stuttgart vor [IAEA/WMO, 2004]. Diese Station sollte auf Grund der räumlichen Nähe zum Untersuchungsgebiet in guter Näherung die Niederschläge der Odenwaldregion repräsentieren können. Für die Zeit vor 1961 existieren keine Zeitreihen von Stationen, die sich in räumlicher Nähe des Untersuchungsgebietes befinden, so dass auf die Zeitreihe Ottawas zurückgegriffen werden muss.

Abb. 5.21 zeigt ausschnittsweise einen Vergleich der Zeitreihen Stuttgarts und Ottawas. Die Monatsmittelwerte der Tritiumkonzentrationen wurden durch Bildung eines gleitenden Mittels geglättet. Die Mittelung erfolgte über 6 Monate und berücksichtigt da-

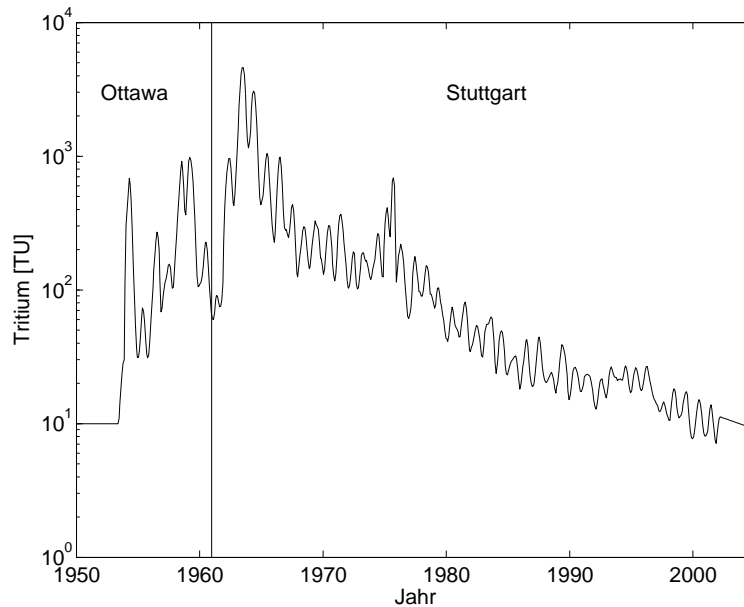


Abbildung 5.22: Rekonstruierte Tritiumeintragsfunktion des Untersuchungsgebietes.

mit Mischungsprozesse (Dispersion) während der Infiltration der Niederschläge. Obwohl kurzzeitige Unterschiede sowohl in den Amplituden als auch in den Phasen der zeitlichen Tritiumkonzentrationen existieren, zeigen die Daten nur geringfügige langfristige systematische Offsets zueinander. Der Tritiumeintrag für die Odenwaldregion wird daher aus der zusammengesetzten Eintragsfunktion Ottawas für das Zeitintervall 1953–1961 und Stuttgarts für 1961–2001 rekonstruiert. Als Approximation der Vorbombenkonzentrationen vor 1953 wird ein Wert von 10 TU angenommen (siehe Kapitel 2.2.3.1). Die fehlenden Daten für das Intervall 2002–2004 gewinnt man, indem die Abnahme der Tritiumkonzentration Stuttgarts durch einen exponentiellen Verlauf extrapoliert wird. Aus der entsprechenden Funktion $Tritium = 1,85 \cdot 10^{68} e^{-0,0773 \cdot \text{Jahr}}$ kann der mittlere Verlauf des Tritiumeintrages der Jahre 2002 bis 2004 angenähert werden. So berechnet sich z.B. der Tritiumeintrag des Jahres 2004 zu 9,7 TU. Abb. 5.22 stellt die so rekonstruierte Tritiumeintragsfunktion für das Untersuchungsgebiet dar.

5.3.2.2 Ergebnisse

Die Berechnung der ^3H - ^3He -Alter erfolgte mit Hilfe von Gleichung 2.7 nach der Bestimmung der tritiogenen Heliumkomponente mit Gleichung 2.38. Die tritiogene Heliumkomponente wird, wie bereits erwähnt, mit Hilfe des CE-Modells berechnet, indem die Temperatur T , Excess Air A und Fraktionierung F als freie Parameter modelliert wird. Der Druck P bzw. die Infiltrationshöhe wird als Höhe der Probennahmestellen vorgegeben.

Bei den so berechneten Wasseraltern handelt es sich um scheinbare Piston-Flow-Alter, d.h. dass während des Transportes eines Wasserpaketes zwischen Infiltration und Probenahme keinerlei Mischung oder Dispersion angenommen wird (siehe Kapitel 2.1.2). Es liegt in der Natur dieser Datierungsmethode, dass nur die „junge“ Wasserkomponente datiert werden kann, die einst signifikante Mengen an Tritium besaß (Nachbombenwasser).

5.3. DATIERUNG DES GRUNDWASSERS

ID	Geologie	^3H [TU]	$^3\text{He}_{trit}$ [TU]	Alter [a]
2	BS	10,75±0,93	2,27±0,36	3,43±0,57
3	K	17,53±1,48	3,38±2,63	3,15±2,26
4	K	12,9±1,52	11,71±3,01	11,54±2,4
10	HR	10,35±1,2	38,08±1,56	27,56±1,73
12	K	14,83±1,1	17,36±0,62	13,84±0,79
13	K	15,02±0,93	16,23±0,42	13,09±0,62
14	K	14,98±1,04	6,3±0,95	6,27±0,88
15	HR	0,02±0,05	14,7±2,87	>45
16	HR	10,04±1,43	73,35±9,26	37,81±2,99
17	HR	8,57±0,97	5,57±2,22	8,94±2,92
18	K	17,03±1,1	18,82±0,39	13,29±0,64
19	K	12,01±1,4	12,03±2,88	12,4±2,38
20	HR	0,01±0,12	3,87±2,4	>45
21	K	13,84±1,17	19,77±2,68	15,85±1,68
22	K	15,6±1,08	17,38±5,2	13,37±2,89
23	K	9,18±1,37	7,23±2,54	10,37±3
25	HR	0,09±0,06	1,94±1,12	>45
26	HR	1,8±0,12	9,87±2,01	33,36±3,25
28	K	10,28±1,56	8,17±2,48	10,45±2,68
30	HR	0,39±0,03	3,16±0,88	39,29±4,59
31	HR	0,06±0,07	0,92±6,53	>45
32	K	14,88±0,95	24,58±2,23	17,42±1,23
33	HR	0,03±0,11	2,13±0,95	>45
34	HSS	13,08±0,97	13,35±0,83	12,56±0,87
35	HSS	14,77±1,14	35,71±0,82	21,95±1,02
36	HSS	16,27±1,04	9,77±0,42	8,4±0,51
37	K	14,86±1,02	5,57±0,39	5,68±0,48
38	BS	7,82±1,19	5,77±0,79	9,87±1,55
39	K	11,76±0,98	4,2±12,78	5,46±4
40	BS	7,53±1,37	16,74±3,26	20,91±3,29
41	BS	2,05±0,15	4,52±0,31	20,82±1,24
42	BS	2,63±0,14	5,6±0,42	20,37±1,12
43	BS	2,18±0,09	1,95±0,45	11,39±1,96
44	BS	11,69±1,18	1,42±6,08	2,05±3
45	BS	6,94±1,44	9,32±2,1	15,21±3,14
46	BS	1,3±0,05	2,2±0,39	17,71±2,02
48	HR	12,4±1,38	12,17±0,5	12,22±1,05
50	HR	6,38±1,32	17,08±4,57	23,26±4,39
51	HR	9,93±1,09	17,35±55,78	18,05±6

Tabelle 5.5: ^3H - ^3He -Alter (*Piston Flow*) der Kampagne 1.

Wasser, das vor dem Bombenpeak infiltrierte, besaß kaum Tritium und entsprechend kaum tritiogenes Helium, so dass eine Beimischung dieses Wassers zu „jungem“ Wasser die ^3H - ^3He -Datierung nicht beeinflusst, da sowohl ^3H als auch ^3He gleichermaßen verdünnt werden. Die ^3H - ^3He -Alter sind damit nur scheinbar und geben ein Mindestalter an.

Tabelle 5.5 und Abb. 5.23 (oben) stellen die so berechneten Ergebnisse dar. Die Proben der Kampagne 1 zeigen Tritiumkonzentrationen bis zu 17,5 TU. Die geringsten Tritiumkonzentrationen finden sich in den Proben des Hessischen Rieds mit 5 Proben, die praktisch tritiumfreies Wasser zeigen (Proben 15, 20, 25, 31, 33). Entsprechend findet man hohe ^3H - ^3He -Alter im Wesentlichen im Hessischen Ried vor, wobei für die tritiumfreien Proben lediglich ein Mindestalter von ca. 45 Jahren angegeben werden kann. Die Proben des Kristallins zeigen im Mittel höhere Tritiumkonzentrationen und Wässer jüngeren Alters mit <17 Jahre. Der Buntsandstein zeigt sowohl geringe Verweilzeiten mit ca. 4 Jahren bis hin zu mittleren Werten von bis zu 20 Jahren.

Ein wesentlicher Diskussionspunkt der ^3H - ^3He -Datierung liegt in der Interpretation der Verweilzeiten hinsichtlich der Mischung von Wasserpaketen verschiedenen Alters. Jenkins & Clarke [1976] und Schlosser [1992] zeigen, dass wegen des Zerfalls des Tritiums, das ^3H - ^3He -Alter einer Mischung von Wasserpaketen keine lineare Funktion der Wasseralter der einzelnen Wasserpaket ist. Im Allgemeinen wird das Alter der Mischung in Richtung der Komponente mit höherer Tritiumkonzentration verschoben. Inwieweit die scheinbaren ^3H - ^3He -Alter durch Mischung beeinflusst sind, kann durch einen Vergleich mit der Tritiumeintragsfunktion ermittelt werden. Die Summe der gemessenen Tritiumkonzentration und der tritiogenen ^3He -Konzentration (beides in TU) entspricht der initialen Tritiumkonzentration während der Infiltration des Wassers. Mit den berechneten Wasseraltern können die initialen Tritiumkonzentrationen zusammen mit dem Tritiumeintrag auf ihre Konsistenz verglichen werden.

Befinden sich die initialen Tritiumkonzentrationen nahe der Tritiumeintragsfunktion, so zeigen die entsprechenden Proben konsistente ^3H - ^3He -Alter. Der Effekt der Mischung durch Dispersion, d.h. einer Mischung von Grundwässern verschiedener Wasseralter, ist hierbei gering, kann aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden [Aeschbach-Hertig *et al.*, 1998]. Proben, die sich oberhalb der Eintragsfunktion befinden zeigen deutlich den Effekt der Dispersion. Dieses Verhalten ließe sich mit dem so genannten Dispersionsmodell beschreiben (siehe Kapitel 2.1.2). Befinden sich Proben unterhalb der Eintragsfunktion zeigen diese Proben ebenfalls Mischungsprozesse. Neben der Mischung von Wässern unterschiedlichen Alters im Sinne der Dispersion, handelt es sich hierbei meist um so genannte binäre Mischung, d.h. um Mischung zwischen zwei Wasserpaketen stark unterschiedlichen Wasseralters. Wasser, das vor dem Bombenpeak infiltrierte besitzt kein Tritium und dementsprechend kein/kaum tritiogenes Helium. Die Mischung mit „jungem“ Wasser, d.h. Wasser, das nach oder während des Bombenpeaks infiltrierte, „verdünnt“ sowohl die ^3H als auch die ^3He -Konzentration. Die ^3H - ^3He -Alter bleiben davon unberührt, jedoch ist die initiale ^3H -Konzentration im Vergleich zur Eintragsfunktion reduziert.

Abb. 5.23 stellt diesen Vergleich grafisch dar. Sämtliche Proben des Kristallins zeigen initiale Tritiumkonzentrationen, die eine sehr gute Übereinstimmung mit der Eintragsfunktion zeigen, so dass deren scheinbare ^3H - ^3He -Alter als konsistent betrachtet werden können und der Einfluss von Mischungseffekten gering ist. Entsprechendes gilt für die Proben der Hanau-Seligenstädter-Senke. Ein wesentlicher Teil der Proben des Buntsandsteins

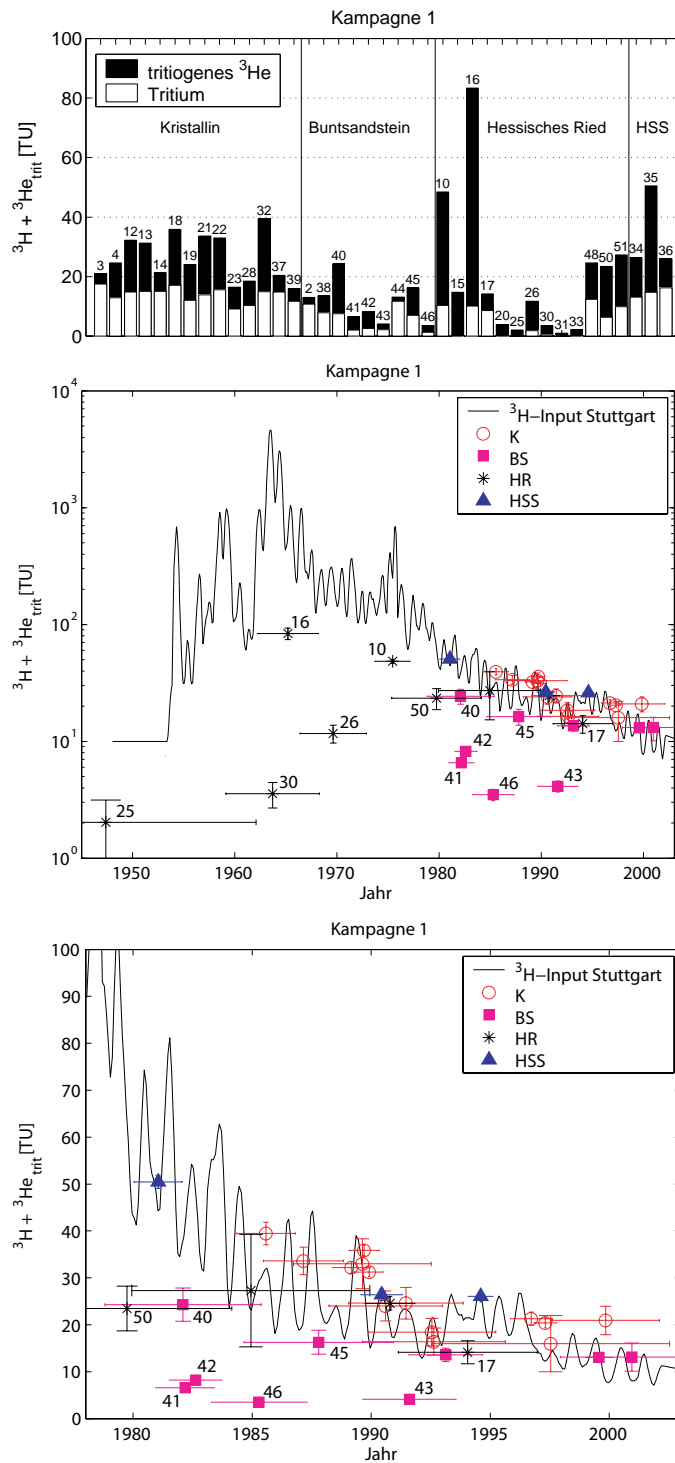


Abbildung 5.23: ^3H - ^3He -Konsistenz-Test

oben: Initiales Tritium als Summe der gemessenen Tritium- und tritiogenen He-Konzentration. Die Nummern der Probennahmestellen sind oberhalb der Balken dargestellt. **Mitte:** Vergleich der initialen Tritiumkonzentrationen (Summe der gemessenen Tritium- und tritiogenen He-Konzentrationen) der Kampagne 1 im Vergleich mit der Tritiumeintragsfunktion der Odenwald-region. Die Proben sind nach ihrer geologischen Herkunft geordnet. **unten:** Detaildarstellung der „jüngeren“ Proben.

(40, 41, 42, 43, 45, 46) und des Hessischen Rieds (10, 16, 20, 25, 26, 30, 50) zeigen initiale Tritiumkonzentrationen teilweise weit unterhalb der Eintragsfunktion. Diese Grundwässer zeigen offensichtlich Mischungen zwischen jungem Nachbomben- und altem Vorbombenwasser. Die tatsächlichen Wasseralter dieser Proben lassen sich nicht feststellen, da das Alter der „alten“ Komponente nicht bestimmt werden kann.

Aus dieser Darstellung lässt sich unter Annahme binärer Mischung der Anteil der alten Vorbombenkomponente (R_{alt}) abschätzen. Ist die junge Komponente M_{jung} mit der ^3H - ^3He -Methode korrekt datiert, so wird der Unterschied zur Eintragsfunktion $E(t)$ allein durch die Menge der alten, tritiumfreien Komponente bestimmt. Für die Proben, die sich unterhalb der Eintragsfunktion mit der Tritiumkonzentration $C(t)$ befinden, ergeben sich damit die Anteile der alten Komponente nach:

$$R_{alt} = \frac{M_{alt}}{M_{ges}} = 1 - \frac{M_{jung}}{M_{ges}} = 1 - \frac{C(t)}{E(t)} \quad (5.11)$$

Die entsprechenden Werte sind in Tabelle 5.6 aufgelistet und zeigen Beimischungen alten Wassers von 30% bis hin zu 100% (für die Proben ohne Tritium). Die Unsicherheiten der Mischungsverhältnisse beruhen hauptsächlich auf den Unsicherheiten der Datierung. Für tritiumfreie Proben mit Aufenthaltszeiten über 45 Jahren kann kein Datierungsfehler angegeben werden. Daher werden hier die Fehler der Mischungsverhältnisse aus den Unsicherheiten des initialen Tritiums ermittelt.

Eine Ursache der zum Teil hohen Beimischungen alten Wassers kann im Aufbau der Probennahmestellen zu finden sein. Im Bereich des Buntsandsteins erfolgt die Grundwassergewinnung aus dem Unteren und Mittleren Buntsandstein. Für eine effizientere Wasserextraktion sind die Trinkwasserbrunnen meist mit Filtern in verschiedenen Tiefen ausgerüstet. So zeigen z.B. die Brunnen 41, 42 und 43 Soltiefen von 136 m bis 200 m mit Filterstrecken, die von 60 m bis zur Brunnensole ausgebaut sind. Zusätzlich dazu ist der großräumige Stockwerksaufbau des Unteren und Mittleren Buntsandsteins durch Störungen stark unterbrochen, so dass Grundwasser verschiedener Stockwerke bzw. Verweilzeiten leicht gemischt werden kann. Zum anderen schneiden die Vorfluter dieser Region die Schichten des Buntsandsteins an und können damit junges Wasser direkt oder indirekt über Klüfte in tiefe Grundwasserleiter infiltrieren.

Die im Hessischen Ried gelegenen Probennahmestellen zeigen teilweise ähnliche Ausbauten wie die des Buntsandsteins mit langen Filterstrecken (Probennahmestellen 25 und 30). Für diese Fälle ist eine Mischung von Grundwässern verschiedener Verweilzeiten sehr wahrscheinlich.

Dahingegen sind die Probennahmestellen des Kristallins meist weniger tief ausgebaut und zum überwiegenden Teil mit kürzeren Filterstrecken versehen, so dass Mischung stark unterschiedlicher Grundwässer weniger wahrscheinlich ist. Zudem ist das Kristallin als Kluftgrundwasserleiter aufgebaut, bei dem die Wasserwegsamkeiten auf Klüfte oder auf das Vorhandensein von Vergrusungszonen beschränkt sind, so dass sich im Vergleich zum Buntsandstein kein Stockwerksaufbau des Grundwassers mit stark unterschiedlichen Wasseraltern ausbilden kann.

Leider existieren nicht für alle Probennahmestellen exakte Ausbaupläne, so dass möglicherweise weitere Gründe vorliegen, die zur Mischung von altem und jungem Grundwasser führen könnten. Gerade bei Grundwassermessstellen besteht durch unsachgemäßen Ausbau die Gefahr der Leckage zwischen verschiedenen Grundwasserleitern und damit der Mischung verschiedener Grundwässer.

ID	rel. Anteil alten Wassers R_{alt}
10	$0,85 \pm 0,30$
16	$0,85 \pm 0,20$
17	$0,35 \pm 0,20$
20	$0,60 \pm 0,40$
25	$0,80 \pm 0,45$
26	$0,95 \pm 0,05$
30	$1,00 \pm 0,05$
31	$0,90 \pm 0,10$
40	$0,35 \pm 0,25$
41	$0,85 \pm 0,05$
42	$0,85 \pm 0,05$
43	$0,80 \pm 0,05$
45	$0,40 \pm 0,30$
46	$0,90 \pm 0,05$
50	$0,65 \pm 0,40$

Tabelle 5.6: *Relativer Anteil Vorbombenwassers an der binären Mischung. Abgeschätzter Anteil „alten“ Vorbombenwassers der Proben, die binäre Mischung zeigen. Die Fehler der Abschätzungen beruhen auf den Datierungsfehler.*

5.3.3 Vergleich der SF₆- und ³H-³He-Datierung

Neben den beiden Alterstracern Tritium und ³He, die in Kombination das ³H-³He-Alter bestimmen, kann der Vergleich mit einem dritten Alterstracer - dem SF₆ - weitere Informationen über das Grundwassersystem des Odenwaldes liefern und die Konsistenz der ermittelten Grundwasseralter sicherstellen.

Abb. 5.24 zeigt die ³H-³He- und SF₆-Alter im Vergleich. Hierbei handelt es sich wie bereits besprochen um so genannte Piston-Flow-Alter, bei denen Dispersion oder Mischung außer Acht gelassen sind. Sind eben diese Effekte zu vernachlässigen, sollten die Grundwasseralter der beiden Datierungsmethoden identische Werte liefern und sich entlang der 1:1-Linien ansiedeln. Ein gewisser Teil der Proben aus allen Teilbereichen des Odenwaldes zeigt eine gute Übereinstimmung, wobei deren Wasseralter entweder identische oder zumindest innerhalb der Datierungsfehler konsistente Werte liefern. Der wesentliche Teil der Proben befindet sich jedoch oberhalb oder unterhalb der 1:1-Linie und zeigt damit deutlich unterschiedliche Alter je nach Datierungsmethode.

Proben, die oberhalb der 1:1-Linie liegen zeigen Anzeichen binärer Mischung, d.h. einer Mischung von „jungem“ Wasser, das signifikante Mengen der Alterstracer besitzt und „altem“ Wasser, das keine der Alterstracer mehr aufweist und deshalb nicht mehr datierbar ist. Mischt sich in diesem Sinne junges und altes Wasser, „verdünnt“ sich die SF₆-Konzentration des Wassers und das mittlere Alter nimmt damit zu. Diese Mischung zeigt sich jedoch nicht in der ³H-³He-Datierung, da hier sowohl Tritium als auch ³He in gleichem Maße verdünnt werden. Deshalb wandern diese Proben in Abb. 5.24 in den oberen Sektor oberhalb der 1:1-Linie. Hier finden sich teilweise dieselben Proben wieder, die auch schon in Abb. 5.23 der ³H-³He-Datierung (Kapitel 5.3.2.2) binäre Mischung zeigten - Proben 41, 42, 43, 45, 46 und 50.

Zum Teil finden wir jedoch auch Proben, die bei den Betrachtungen der ³H-³He-

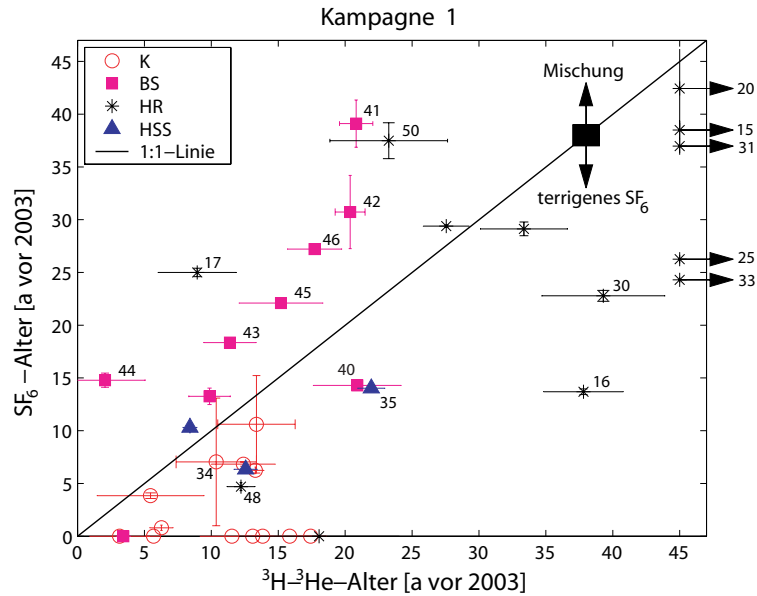


Abbildung 5.24: Vergleich der SF_6 - und 3H - 3He -Piston-Flow-Alter der Kampagne 1. Die Proben sind nach ihrer geologischen Herkunft geordnet. Proben für die nur ein Mindestalter angegeben werden kann sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Proben oberhalb der 1:1-Linien kennzeichnen binäre Mischung. Proben unterhalb der 1:1-Linie zeigen erhöhte SF_6 -Konzentrationen durch terrigenes SF_6 .

Datierungen auf binäre Mischung hindeuteten, unterhalb der 1:1-Linie wieder und damit in einem Bereich, der nicht von Mischung geprägt ist. Proben, die unterhalb der 1:1-Linie angesiedelt sind zeigen nach unserer Auffassung die Präsenz einer terrigenen SF_6 -Komponente im Untersuchungsgebiet. In Kapitel 5.3.1.2 wurde diese Komponente bereits besprochen. Eine zusätzliche Quelle an SF_6 , die bei der Datierung unbeachtet bleibt, verschiebt die SF_6 -Alter in Richtung jüngerer Aufenthaltszeiten, da mehr SF_6 im Wasser vorhanden ist als es durch die tatsächlichen Wasseralter erklärt werden kann. In Abb. 5.24 zeigen insbesondere Proben des Kristallins eine terrigene SF_6 -Komponente. Diese Beobachtung deckt sich damit, dass terrigenes SF_6 meist in kristallinem Gestein gegenwärtig zu sein scheint (siehe Erläuterungen in Kapitel 5.3.1.2). Weiterhin finden wir terrigene SF_6 -Signaturen in den Proben der Hanau-Seligenstädter-Senke und des Hessischen Rieds (Proben 34, 35 und 15, 16, 20, 25, 30, 31, 33, 48) vor, was als Indiz dafür angesehen werden kann, dass deren Grundwasserneubildung im Bereich des Kristallins stattfindet.

Eine detailliertere Analyse dieser Darstellung ist jedoch nicht möglich, da sich die Effekte der Mischung und der terrigenen SF_6 -Quelle nicht voneinander trennen lassen. So ist es z.B. möglich, dass Mischwässer ebenfalls signifikante Mengen terrigenen SF_6 akkumuliert haben können, so dass sie in dieser Darstellung nicht als Mischwässer identifizierbar sind.

Zusammenfassend zeigt der Vergleich der SF_6 - und 3H - 3He -Datierungen konsistente Einflüsse der binären Mischung auf Teile der Proben des Hessischen Rieds und des Buntsandsteins, so dass die Datierung mittels 3H - 3He insgesamt glaubhafte (scheinbare) Wasseralter liefert.

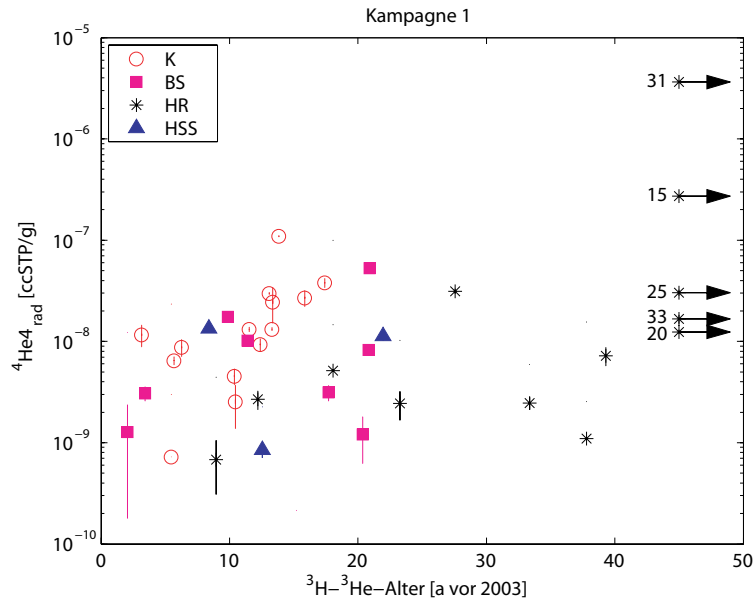


Abbildung 5.25: Radiogene He-Konzentration als Funktion der $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter der Kampagne 1. Pfeile deuten Wasseralter an, die größer als 45 Jahre sind.

5.3.4 Datierung mittels radiogenem Helium

Grundsätzlich stellt die Bestimmung der radiogenen Heliumkomponente eine weitere Möglichkeit für die Datierung von Grundwässern dar (siehe 2.2.4.4). Je länger Grundwasser in Kontakt mit der Gesteinsmatrix des Aquifers steht um so mehr radiogenes Helium aus dem Zerfall von Uran und Thorium kann akkumuliert werden. Verschiedene Arbeiten zeigen die Möglichkeit der Datierung von Grundwässern im Zeitbereich von 10^3 bis 10^8 Jahren [Marty *et al.*, 1993; Stute *et al.*, 1992; Mazor & Bosch, 1992] und in Ausnahmefällen sogar bis hin zu 10^1 Jahren [Solomon *et al.*, 1996]. Die Bestimmung der Aufenthaltszeiten der Grundwässer nach Gleichung 2.31 setzt die Kenntnis des radiogenen Heliumflusses bzw. der Akkumulationsrate J_{He} voraus. Die Literaturangaben hierfür variieren in einem Bereich von $(0,13 - 0,91) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{STP kg}_{\text{Wasser}}^{-1} \text{ a}^{-1}$ [Solomon *et al.*, 1996; Van der Hoven *et al.*, 2005] und zeigen, dass die Akkumulationsraten starken lokalen Variationen unterliegen können. Die Werte übersteigen dabei häufig die entsprechenden lokalen „in situ“-Produktionsraten, die sich allein aus dem Zerfall der meist gut bekannten Uran- und Thoriumkonzentrationen der Gesteinsmatrix ergeben würden. Die Quantifizierung der in Frage kommenden Quellen radiogenen Heliums stellt dabei die wesentliche Herausforderung dar. Zusätzliche krustale Helium-Flüsse sowie die Freisetzung von eingeschlossenem Helium in der Gesteinsmatrix können hierfür verantwortlich sein. Deren Quantitäten sind jedoch in den überwiegenden Fällen nicht genau bestimmbar und erschweren damit die Datierbarkeit der Grundwässer durch radiogenes ^4He .

Für das Untersuchungsgebiet sind auf Grund der stark unterschiedlichen geologischen Verhältnisse keine einheitlichen lokalen Akkumulationsraten zu erwarten. Zudem scheint die Anwendbarkeit dieser Methode auf Grund der relativ jungen $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Grundwasseralter begrenzt zu sein. Die radiogenen Heliumkonzentrationen können jedoch für eine qualitative Bestätigung der $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter verwendet werden. Abb. 5.25 stellt die radiogenen Heliumkonzentrationen als Funktion der $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter dar. Auf Grund der hohen Variabilität

der Konzentrationen im Bereich von $6,8 \cdot 10^{-10}$ bis $3,6 \cdot 10^{-6}$ cm³STP/g sind die Daten logarithmisch aufgetragen. Generell zeigt sich, dass für den Bereich des Kristallins und des Hessischen Rieds mit zunehmendem Alter mehr radiogenes Helium akkumuliert wird. Die einzelnen Daten streuen indessen relativ stark und zeigen keinen einfachen linearen Zusammenhang wie man ihn mit der einfachen Vorstellung der Akkumulation radiogenen Heliums in Abhängigkeit der Verweilzeit erwarten würde. Dennoch findet man die höchsten radiogenen Heliumkonzentrationen des Untersuchungsgebietes in den mittels ³H-³He nicht mehr datierbaren Proben wieder (Proben 15 und 31), was auf wesentlich höhere Verweilzeiten im Bereich von 10² bis 10³ Jahren hindeutet (mit den oben angegebenen Akkumulationsraten).

Für die Bereiche des Buntsandsteins und der Hanau-Seligenstädter-Senke streuen die radiogenen Heliumkonzentrationen ebenfalls über 2 Größenordnungen und zeigen keine offensichtliche Akkumulation radiogenen Heliums mit zunehmender Verweilzeit. Daher sind in diesen Bereichen keine Verweilzeiten zu erwarten, die die scheinbaren ³H-³He-Alter um mehrere Größenordnungen übersteigen (selbst für Proben, die Mischung mit altem Wasser zeigen).

5.4 Natürliche bzw. terrigene SF₆-Quelle

Aus dem Vergleich der Grundwasserdatierungen mittels SF₆ und ³H-³He zeigt sich deutlich, dass große Teile der Grundwasserproben überhöhte SF₆-Konzentrationen aufweisen (siehe Kapitel 5.3.3), die nicht mit den Wasseraltern im Einklang stehen. Sowohl Kontamination als auch Fehler in den Analysen können ausgeschlossen werden, da in allen 3 Kampagnen ähnliche SF₆-Konzentrationen ermittelt wurden. Die Daten zeigen weiterhin, dass die hauptsächlichen Überhöhungen im Teilgebiet des Kristallins zu finden sind oder in den Regionen nahe des Kristallins. Diese Tatsache wertet wir als deutlichen Hinweis darauf, dass es sich bei den überhöhten SF₆-Konzentrationen um natürliches oder terrigenes SF₆ handelt. Wie bereits erwähnt beschreiben verschiedene Autoren die Präsenz von terrigenem SF₆ in kristallinem Gestein [Harnisch & Eisenhauer, 1998; Harnisch *et al.*, 2000; Busenberg & Plummer, 2000], was durch unsere Untersuchungen bestätigt werden kann. Multitracerstudien, die diesen Umstand näher untersuchen, existieren dahingegen nicht. Über die Ursache und die Bildungsmechanismen liegen keine gesicherten Erkenntnisse vor. Kranz [1966] und Harnisch & Eisenhauer [1998] spekulieren, dass die Bildung von terrigenem SF₆ an den Zerfall radioaktiver Elemente, wie z.B. Uran oder Thorium, gebunden ist. Deren Zerfallsprodukte (α -Teilchen) liefern die für die Bildung des SF₆ nötige Aktivierungsenergie. Die Freisetzung von SF₆ kann mit Hilfe des α -Recoil-Effektes (Rückstoß) begünstigt werden, bei dem α -Teilchen Störungen in der Gesteinsmatrix verursachen durch die sich ebenfalls SF₆ bewegen könnte.

Unter der Annahme, dass die Bildung von terrigenem SF₆ an radioaktive Elemente in der Bodenmatrix gebunden ist, sollte eine Korrelation zwischen der Menge an terrigenem SF₆ und radioaktiven Elementen oder deren Zerfallsprodukten, wie z.B. radiogenem Helium oder Radon, zu finden sein.

Die Abschätzung der terrigenen SF₆-Konzentration erfolgt durch die Bestimmung der einzelnen SF₆-Komponenten. Die gemessene Konzentration C^m setzt sich aus der Gleichgewichtskonzentration C^{eq} , der Excess Air Komponente C^{ex} und der terrigenen Komponente C^{terr} zusammen. Die Gleichgewichtskonzentration kann anhand der Datierung mittels ³H-³He rekonstruiert werden und ist durch die atmosphärische SF₆-Konzentration

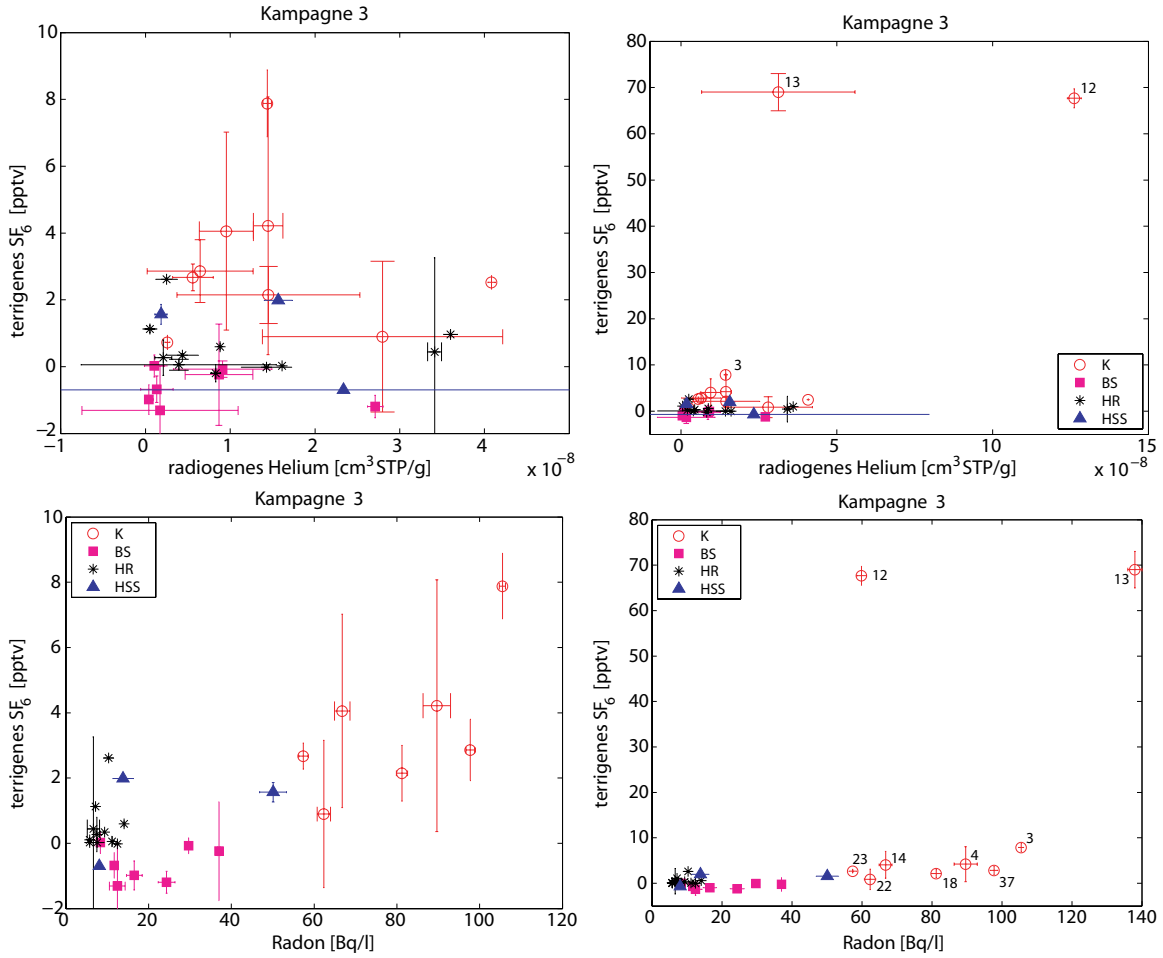


Abbildung 5.26: Terrigenes SF₆ als Funktion der Radon- und radiogenen He-Konzentration der Kampagne 3.

oben: Terrigene SF₆-Konzentration als Funktion der Radon-Konzentration aller Proben (rechts) und in der Detaildarstellung (links). **unten:** Terrigene SF₆-Konzentration als Funktion der radiogenen He-Konzentration aller Proben (rechts) und in der Detaildarstellung (links).

zum Zeitpunkt t_{in} der Infiltration der Niederschläge festgelegt. Excess Air kann mit Hilfe der Edelgase bestimmt werden. Letztendlich bleibt die terrigene Komponente nach:

$$C^{terr} = C^m - C^{ex} - C^{eq}(t_{in}) \quad (5.12)$$

Zusätzlich muss noch die Mischung von altem SF₆-freiem mit jungem Wasser berücksichtigt werden. Die Mischungsverhältnisse können wie in Kapitel 5.3.2.2 gezeigt wurde ebenfalls aus den ³H-³He-Altern im Vergleich mit dem Tritiumeintrag abgeschätzt werden. Dabei wird die Hintergrundkonzentration des SF₆ in „alten“ Proben mit 0,054 ppt angenommen (siehe SF₆-Eintragsfunktion Abb. 2.7).

Abb. 5.26 oben zeigt den Vergleich der terrigenen SF₆-Konzentration im Vergleich zur radiogenen Heliumkomponente der Kampagne 3. Terrigenes SF₆ ist hierbei in atmosphärischen Konzentrationen in Einheiten von pptv angegeben. Die Werte bewegen sich zwischen nahe Null bis hin zu sehr hohen Überhöhungen von bis zu 70 pptv der Proben

12 und 13. Negative terrigene Konzentrationen rühren von einer Überkorrektur der Mischung von jungem und altem Wasser her. Die allgemeine Aussagekraft dieser Proben wird dadurch jedoch nicht verändert. Generell zeigen die Daten des Kristallins höhere SF_6 -Konzentrationen mit ebenfalls höheren radiogenen He-Konzentrationen. Jedoch ist keine eindeutige Korrelation zu finden. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben der übrigen Regionen des Hessischen Rieds oder des Buntsandsteins keinen Zusammenhang der beiden Tracer mit nur geringen terrigenen Anteilen, was darauf hindeutet, dass in diesen Gebieten keine terrigene Quelle existiert.

Während der Kampagne 3 wurde als zusätzlicher Tracer die Radonkonzentration des Grundwasser analysiert (siehe Kapitel 2.2.4.4). Als Element, das aus dem radioaktiven α -Zerfall des Radiums im Boden hervorgeht kann Radon möglicherweise ebenfalls einen Hinweis auf die Entstehung des terrigenen SF_6 liefern.

Abb. 5.26 unten zeigt den Zusammenhang zwischen terrigenem SF_6 und Radon der Kampagne 3. Die größten Radon-Konzentrationen finden sich wie erwartet im Kristallin mit Werten zwischen 57 Bq/l und 138 Bq/l. Die Proben des Hessischen Rieds zeigen die geringsten Konzentrationen von 5,8 Bq/l bis 14 Bq/l. Entsprechend liegen die Werte des Buntsandsteins und der Hanau-Seligenstädter Senke im Zwischenbereich von 8,3 Bq/l bis 50 Bq/l. Dies zeigt deutlich, dass die hauptsächlichen Radonquellen im Kristallin zu finden sind. Auf Grund der geringen Halbwertszeit Radons von 3,82 Tagen weisen die Grundwässer des Hessischen Rieds oder des Buntsandsteins, die ursprünglich im Kristallin gebildet wurden, keine signifikanten Mengen von Radon mehr auf. Entsprechend ist eine Korrelation zwischen Radon und terrigenem SF_6 nicht zu erwarten, da SF_6 im Grundwasser akkumuliert, Radon jedoch zerfällt. Dementsprechend findet sich keine Korrelation in den Regionen des Hessischen Rieds und des Buntsandsteins. Die Daten des Kristallins zeigen interessanterweise in der Detaildarstellung der Abb. 5.26 unten eine relativ gute Übereinstimmung. Jedoch zeigen die Proben 12 und 13 Werte, die wiederum weitab von einer einfachen Korrelation zwischen Radon und terrigenem SF_6 liegen.

Zusammenfassend stützen die Daten die Vermutung, dass die Bildung von terrigenem SF_6 mit dem Vorhandensein radioaktiver Elemente im Boden einhergeht, die besonders im kristallinen Teil des Odenwaldes zu finden sind. Die vorhandenen Daten sind jedoch nicht aussagekräftig genug, um auf die genauen Bildungsprozesse des terrigenen SF_6 schließen zu können.

Damit wird die Methode der Grundwasserdatierung mit Hilfe von SF_6 besonders in Regionen mit kristalliner Lithologie in Frage gestellt. Analysen anderer Tracer, wie z.B. Radon oder radiogenem Helium, könnten jedoch in zukünftigen Arbeiten Hinweise auf die Anwendbarkeit der Methode liefern.

5.5 Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit des Grundwassers gibt die Konzentration der gelösten Ionen (Summe der Kationen und Anionen) im Wasser an. Da gelöste Salze als Ionen vorliegen, ist die Leitfähigkeit ein Maß für den Salzgehalt des Wassers. Die Leitfähigkeit kann daher dazu verwendet werden, Grundwasserkörper verschiedener geologischer Zusammensetzungen bzw. deren Grundwässer voneinander zu unterscheiden.

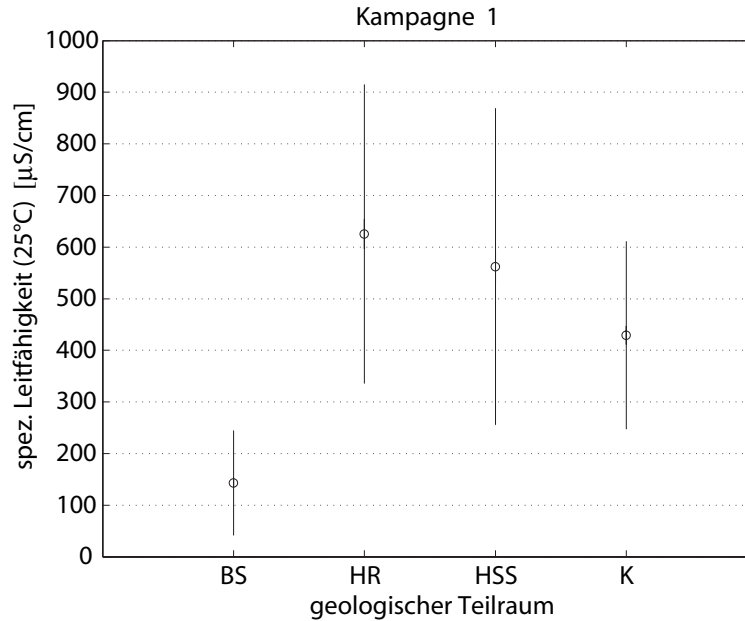


Abbildung 5.27: Spezifische Leitfähigkeit bei 25°C der Proben von Kampagne 1.

Abb. 5.27 stellt die mittleren spezifischen Leitfähigkeiten der Proben von Kampagne 1 in Abhängigkeit der geologischen Teilräume des Untersuchungsgebietes dar. Die Daten des Buntsandsteins zeigen geringere Leitfähigkeiten mit $143 \pm 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ als die Proben des Kristallins mit $429 \pm 180 \mu\text{S}/\text{cm}$, womit eine grobe Einteilung der Grundwässer nach ihrer Herkunft ermöglicht wird.

Im Mittel zeigen die Proben des Hessischen Rieds die höchsten Leitfähigkeiten, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass das Grundwasser des Hessischen Rieds durch salzhaltiges Tiefenwasser des Tertiärs beeinflusst ist [Vero, persönliche Mitteilung]. Besonders deutlich zeigen die Proben 10, 16, 17 dieses Verhalten mit den höchsten Leitfähigkeiten im Mittel von $1080 \pm 280 \mu\text{S}/\text{cm}$. Diese Vermutung steht im Einklang mit den Ergebnissen der ^3H - ^3He -Datierung, die für die Proben des Hessischen Rieds zu einem großen Teil binäre Mischung zwischen jungem und altem, tritiumfreiem Grundwasser erkennen lässt.

Die Proben der Hanau-Seligenstädter-Senke sind in ihren Leitfähigkeiten von $562 \pm 306 \mu\text{S}/\text{cm}$ vergleichbar mit denen des Kristallins, was darauf hindeutet, dass diese Probennahmestellen teilweise Wasser aus dem Kristallin beziehen.

5.6 Vergleich der Messkampagnen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messkampagnen 2 und 3 mit denen der Kampagne 1 verglichen. Kampagne 2 wurde im Herbst/Winter 2004 und damit im gleichen Zeitraum ein Jahr nach Kampagne 1 durchgeführt, um eventuelle langfristige Veränderungen im Grundwassersystem der Odenwaldregion zu untersuchen. Kampagne 3 hingegen fand im Frühjahr 2005 statt. Die Probennahme erfolgte damit in einer anderen Jahreszeit und kann gegebenenfalls Hinweise auf saisonale Unterschiede in der Grundwasserneubildung oder Grundwasserbeschaffenheit zeigen.

Der Vergleich zwischen Kampagne 1 und 2 reduziert sich auf den Vergleich der

stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$, Tritium und SF_6 , da hierfür keine Edelgasdaten vorliegen. Generell sollte jedoch ein Vergleich dieser Tracer genug Informationen beinhalten um Aussagen über die langfristigen Änderungen und die Wiederholbarkeit der Analysen zu treffen.

Die Ergebnisse der Grundwasserdatierungen in Kapitel 5.3.2 zeigen Verweilzeiten der Grundwässer von größer als 2 Jahren bis hin zu >45 Jahren teilweise mit Mischungen zwischen alten und jungen Grundwässern (binäre Mischung). Zudem ist davon auszugehen, dass Proben, die nicht durch binäre Mischung beeinflusst wurden, teilweise aus Wässern verschiedener Verweilzeiten zusammengesetzt sind (Dispersion). Insofern ist besonders bei älteren Wässern nicht zu erwarten, dass kurzzeitige saisonale Effekte der Grundwasserneubildung, z.B. in der isotopischen Zusammensetzung dieser Proben, archiviert bleibt. Allenfalls können Proben, die geringe Verweilzeiten von wenigen Jahren aufweisen, relativ ungestörte saisonale Informationen tragen. Für ältere Wässer, die binäre Mischung zeigen, sind indes Änderungen der Mischungsverhältnisse der jungen und alten Komponente denkbar. Durch klimatische Änderungen, wie z.B. trockene Sommer oder Winter mit wenig Grundwasserneubildung, können sich die hydraulischen Gegebenheiten im Untersuchungsgebiet ändern und die Stärke und Art der Mischung beeinflussen.

5.6.1 Stabile Isotope - $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$

Abb. 5.28 zeigt die Daten der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ der Kampagnen 2 und 3. Die Bereiche, in denen sich die Daten des Hessischen Rieds, des Buntsandsteins, des Kristallins und der Hanau-Seligenstädter-Senke aus Kampagne 1 befinden, sind zum besseren Vergleich ebenfalls dargestellt (siehe Abb. 5.3). Identisch mit den Daten der Kampagne 1 finden wir in den beiden folgenden Kampagnen ebenfalls charakteristische Gruppierungen der Proben, die räumlich benachbart sind. Die Daten des Hessischen Rieds streuen ebenfalls über den gesamten Bereich mit einer stärkeren Konzentration nahe der kristallinen Daten. Die Proben 10, 15, 16 und 17 zeigen, wie auch schon bei Kampagne 1, eine deutliche Abweichung von den restlichen Proben. Bis auf einzelne Proben entsprechen die Gruppierungen der Daten der Kampagne 2 und 3 im Wesentlichen denen aus Kampagne 1. Die entsprechenden Proben, die signifikante Abweichungen zeigen, sind in der Abbildung mit Pfeilen gekennzeichnet (Kampagne 2: Proben 1, 8, 36; Kampagne 3: Proben 1, 2, 6, 7, 8, 23, 36). Betrachtet man die ^3H - ^3He -Alter dieser Proben (insofern sie datiert wurden), so handelt es sich hierbei um jüngere Proben mit Verweilzeiten geringer als 10 Jahren. Damit wäre es grundsätzlich denkbar, dass diese Proben saisonale bedingte Änderungen der Grundwassercharakteristik zeigen. Vorstellbar wäre, dass die Zirkulationsmuster der Luftmassen von Jahr zu Jahr leichte Unterschiede aufweisen und dementsprechend die Niederschläge unterschiedlich in den Odenwald eingetragen und verteilt werden. Eine genauere Bewertung ist, bedingt durch die doch geringen Unterschiede, kaum möglich. In Abb. 5.28 sind ebenfalls die kristallinen Daten nochmals detaillierter dargestellt (kleine Abbildungen). Wie bereits in Kampagne 1 ist es auch hier möglich, Proben aus dem nördlichen Kristallin anhand ihrer Signatur von Proben des südlichen Kristallins zu unterscheiden. Verglichen mit der Trennung (gestrichelten Linien) von Kampagne 1 sind die Werte der Kampagne 3 leicht verschoben. Kampagne 2 zeigt hierfür sehr ähnliche Werte wie die der Kampagne 1.

Insgesamt zeigen damit die Daten der stabilen Isotope keine wesentlichen Unterschiede zwischen den einzelnen Kampagnen, so dass - bis auf wenige Ausnahmen - ein Einfluss

5.6. VERGLEICH DER MESSKAMPAGNEN

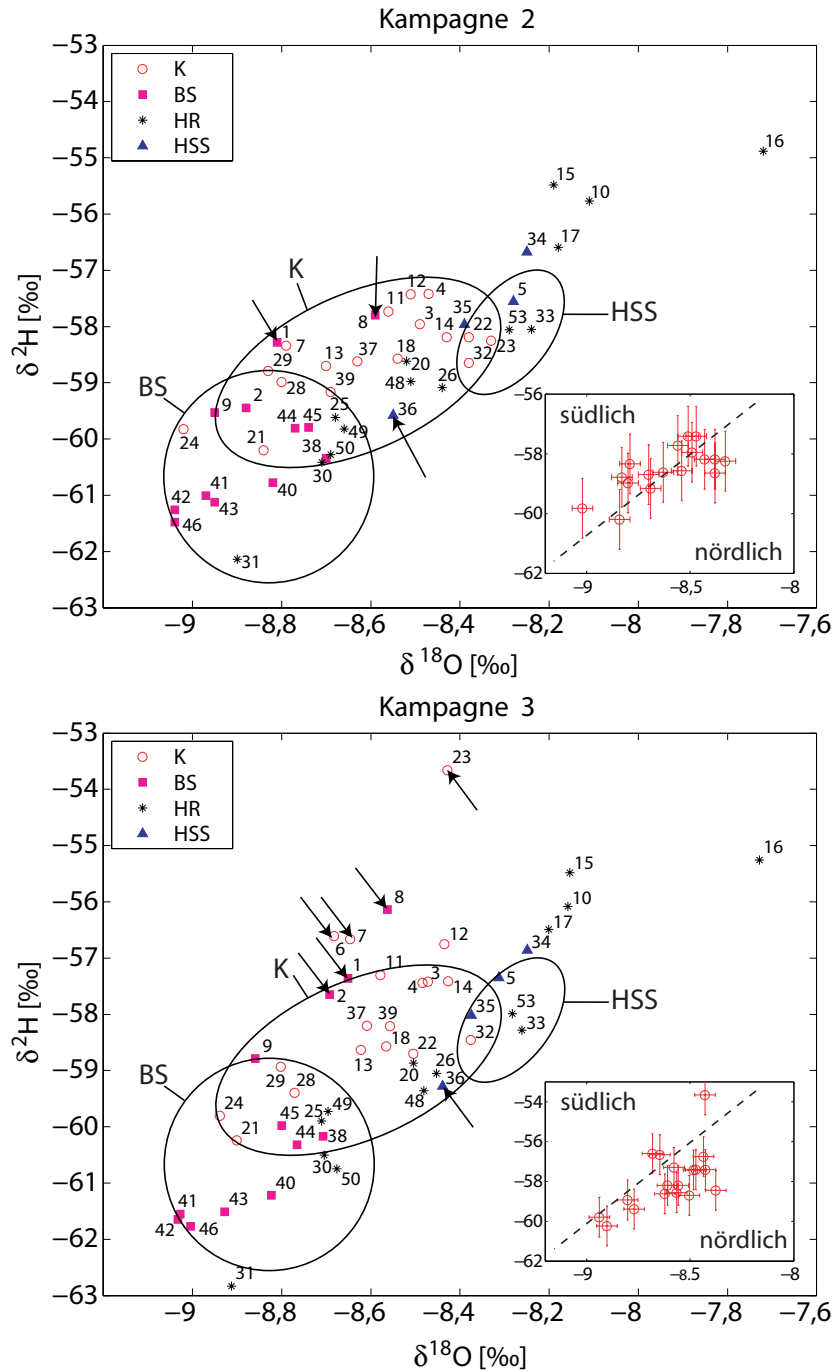


Abbildung 5.28: Stabile Isotope $\delta^{18}O$ und δ^2H der Kampagne 2 und 3.

Die beiden Darstellungen zeigen die stabilen Isotope $\delta^{18}O$ und δ^2H der Kampagnen 2 und 3 im Detail. Die Bereiche, in denen sich die Daten des Hessischen Rieds, des Buntsandsteins, des Kristallins und der Hanau-Seligenstädter-Senke aus Kampagne 1 befinden, sind hier ebenfalls dargestellt. Pfeile markieren Datenpunkte, die sich wesentlich von denen der Kampagne 1 unterscheiden. Die kleinen Darstellungen zeigen die Daten des Kristallins im Detail mit den Trennlinien für nördlich und südlich lokalisierte Daten der Kampagne 1.

Parameter	Kampagne	
	K1	K3
Probenanzahl	40	41
Proben mit Wahrsch. <1%	2	2
χ^2 Mittel	1,65	1,71
Min	0,01	0
Max	5,43	5,3
Wahrscheinlichkeiten [%] Mittel	34,17	35,52
Min	1,98	2,13
Max	93,45	98,8
NGT [°C] Mittel	9,2	9,28
Min	6,47	7,25
Max	15,39	10,94
A [cm ³ STP/kg] Mittel	7,04	19,1
Min	0,48	1,58
Max	33,68	109,24
F (R) Mittel	0,34	0,66
Min	0	0
Max	0,82	0,96
Δ Ne [%] Mittel	26,67	21,06
Min	4,9	2,9
Max	273	51,79
Summe Freiheitsgrade	38 (38 Proben)	39 (39 Proben)
Summe χ^2 (38 Proben)	62,8	66,7
Wahrsch. (38 Proben)	0,8%	0,6%

Tabelle 5.7: Vergleich der Modellparameter der Kampagnen 1 und 3.

Die Werte der modellierten Parameter entsprechen den Daten der Proben, die zufriedenstellend modelliert werden konnten.

saisonalen oder großräumiger zeitlicher Änderungen der isotopischen Zusammensetzung des Grundwassers weitgehend ausgeschlossen werden können. Die zeitliche und räumliche Grundwasserneubildung im Untersuchungsgebiet erscheint damit aus dem Blickwinkel der stabilen Isotope für alle Kampagnen vergleichbar.

5.6.2 Edelgase

Für die Edelgasdaten der Kampagne 3 gelten ähnliche Aussagen wie für Kampagne 1 in Hinblick auf deren **Modellierbarkeit** (siehe Tabelle 5.7). Das CE-Modell liefert durchweg bessere Erklärungen der Daten im Vergleich zu den Modellen UA und PR. Das CE-Modell ist nach den Ergebnissen des χ^2 -Tests in der Lage 39 aus 41 Proben der Kampagne 3 zufriedenstellend zu erklären (Wahrscheinlichkeiten > 1%) mit Wahrscheinlichkeiten von 2,1% bis 98,8% und entsprechenden χ^2 -Werten von 5,3 bis 0. Der gesamte Datenbestand der 39 erklärten Proben verfehlt, wie auch schon bei Kampagne 1 (siehe Tabelle 5.2), den χ^2 -Test nur knapp mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,6% und einer Summe der χ^2 von 66,7 bei 39 Freiheitsgraden.

Die Parameter für **Excess Air** A und der **Fraktionierung** F unterscheiden sich leicht mit im Mittel höheren Werten für Kampagne 3 von $A = 19,1$ cm³STP/kg und $F = 0,66$ im Vergleich zu den Daten der Kampagne 1 (siehe Tabelle 5.7). Die Kombination beider Parameter führt zur tatsächlichen Menge an Excess Air in Δ Ne und zeigt vergleichbare

5.6. VERGLEICH DER MESSKAMPAGNEN

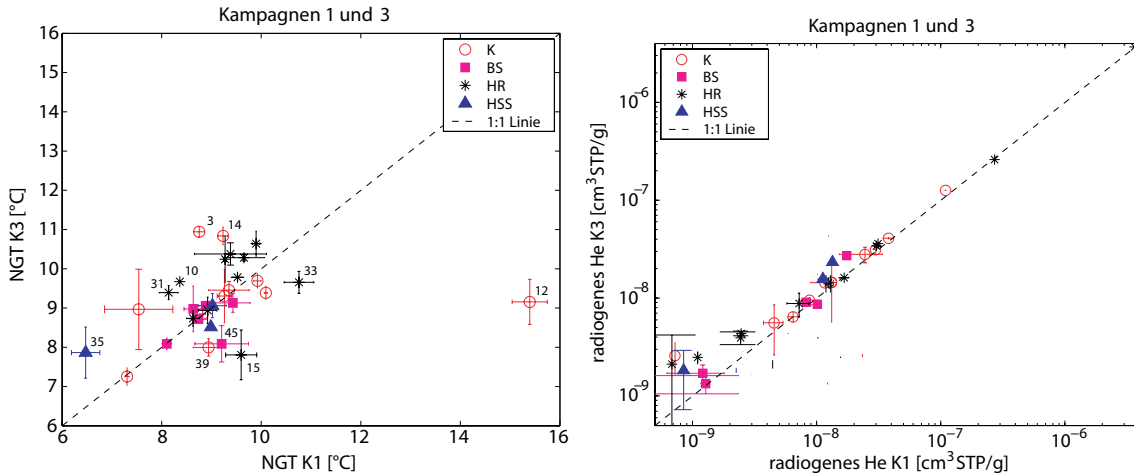


Abbildung 5.29: Vergleich der Edelgastemperaturen und radiogenen He-Konzentrationen der Kampagnen 1 und 3.

Werte im Mittel von 27% für Kampagne 1 und 21% für Kampagne 3. Im Gegensatz zu Kampagne 1 treten jedoch keine Proben mit extrem erhöhten Excess Air Werten von über 200% auf (Probe 10 in Kampagne 1), was darauf hindeutet, dass es sich bei der entsprechenden Probe der Kampagne 1 wahrscheinlich um eine Fehlmessung bzw. um Kontamination mit Luft handelte. Der ungewöhnlich hohe Wert von $A = 109 \text{ cm}^3\text{STP/kg}$ in Kampagne 3 (Probe 3) wird durch eine Fraktionierung von $F = 0,96$ dahingehend „ausgeglichen“, als dass diese Probe eine geringe Menge an Excess Air von $\Delta\text{Ne}=3\%$ zeigt. Das gleichzeitige Auftreten sehr hoher Werte von A in F ist häufig ein Hinweis darauf, dass es sich hierbei um einen Artefakt der Edelgasanalyse bzw. -modellierung handeln kann [Aeschbach-Hertig *et al.*, 2002c]. In diesen Fällen zeigen die Parameter meist hohe Unsicherheiten, was darauf hindeutet, dass die Systematik der Edelgasdaten in Bezug auf Excess Air nicht eindeutig beschrieben bzw. interpretiert werden kann. Da jedoch im vorliegenden Fall die Parameter A , F und die Edelgastemperatur keine ungewöhnlich hohen Fehler aufweisen, müssen diese Werte als korrekt angenommen werden.

Eine gewisse Änderung in den Parametern für Excess Air in den verschiedenen Kampagnen erscheint nicht ungewöhnlich in Anbetracht der Tatsache, dass diese Parameter durch die Art der Grundwasserneubildung moduliert werden. Langfristig ist sicherlich davon auszugehen, dass die Art und Stärke der Niederschlagsinfiltration von Jahr zu Jahr durchaus Unterschiede zeigen kann.

Ein Vergleich der **Edelgastemperaturen** der Kampagnen 1 und 3 liefert ebenfalls ähnliche Werte und zeigt fast identische mittlere Temperaturen von $9,2^\circ\text{C}$ für Kampagne 1 und $9,3^\circ\text{C}$ für Kampagne 3 (siehe Tabelle 5.7). Abb. 5.29 stellt die Edelgastemperaturen der beiden Kampagnen nochmals im Vergleich dar. Einige Proben (3, 10, 14, 15, 31, 33, 35, 39, 45) zeigen hierbei größere Abweichung, außerhalb der Unsicherheiten der Edelgastemperaturen, von bis zu 2°C sowohl zu größeren als auch kleineren Temperaturen hin verschoben. Es zeigt sich weiterhin, dass die sehr hohe Edelgastemperatur der Probe 12 von 15°C aus Kampagne 1 nicht bestätigt werden kann. Für den Versuch der Bestimmung der Infiltrationshöhen bedeuten diese Ergebnisse, dass dies ebenfalls für Kampagne 3 nicht möglich ist, da der überwiegende Teil der Edelgastemperaturen niedriger ist als sie auf

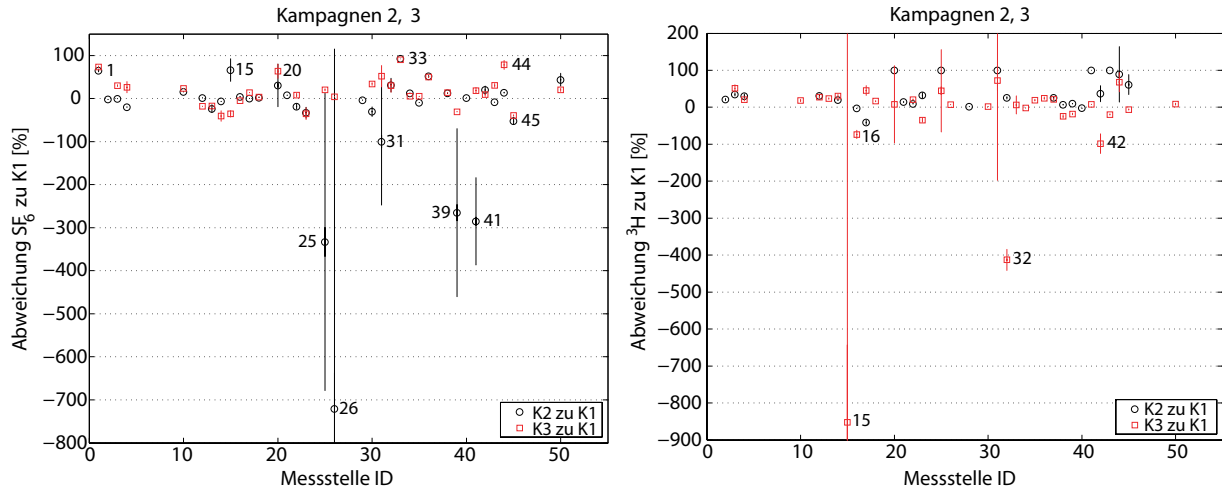


Abbildung 5.30: Abweichungen der Alterstracer SF_6 und Tritium zwischen den Kampagnen 2 und 3 zu Kampagne 1.

In den jeweiligen Abbildungen sind die Abweichungen in % der gemessenen SF_6 - und der Tritiumkonzentrationen zwischen den Kampagnen 2 und 3 im Vergleich zu Kampagne 1 berechnet. Negative Werte entsprechen damit geringeren Konzentrationen der Proben von Kampagne 1 verglichen mit Kampagne 2 und 3.

Grund der abgeschätzten Boden- und Lufttemperaturen sein dürften (siehe Kapitel 5.2.2).

Abb. 5.29 rechts zeigt den Vergleich der **radiogenen Heliumkomponenten** der Kampagne 1 und 3. Auf Grund des großen Bereichs in dem die Daten streuen sind sie logarithmisch aufgetragen. In dieser Darstellung zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung beider Kampagnen, deren radiogenen Heliumkonzentrationen im Bereich von 10^{-10} bis 10^{-6} cm^3STP/g liegen. Wie auch bei Kampagne 1 zeigt sich für das Hessische Ried eine radiogene Heliumkomponente mit einem $^3He/^4He$ -Isotopenverhältnis von $(4,79 \pm 0,45) \cdot 10^{-7}$ (nicht dargestellt, vergleiche Kapitel 5.2.3). Für die übrigen Regionen des Untersuchungsgebietes erscheint die radiogene Komponente mit dem typischen Isotopenverhältnis von $2 \cdot 10^{-8}$ vereinbar zu sein.

Zusammenfassend zeigen die Edelgasdaten der Kampagnen 1 und 3, bis auf vereinzelte lokale Abweichungen, keine wesentlichen systematischen Unterschiede.

5.6.3 Datierung

Abb. 5.30 stellt die Abweichungen in % der gemessenen SF_6 - und Tritiumkonzentrationen zwischen den Daten der Kampagne 1 und den Kampagnen 2 und 3 dar. Negative Werte zeigen geringere Konzentrationen der Alterstracer von Kampagne 1 im Vergleich zu den Werten der folgenden Kampagnen.

Da für Kampagne 2 keine Edelgasdaten verfügbar sind, muss der hier gezeigte Vergleich auf die gemessenen **SF_6 -Konzentrationen** anstatt der auf Excess Air korrigierten Werte beschränkt bleiben. Die SF_6 -Konzentrationen zeigen zum Teil sehr hohe Abweichungen von über 50% bis hin zu mehreren 100%, wobei die größten Unterschiede zwischen Kampagne 1 und 2 festzustellen sind - Proben 1, 15, 25, 26, 31, 33, 39, 41 und 45. Wesentlich weniger Proben der Kampagne 3 zeigen Abweichungen über 50%

- Proben 1, 15, 20, 33 und 44. Im Wesentlichen weisen die Proben geringerer SF₆-Konzentrationen größere Unterschiede auf. Bedingt durch die geringen Konzentrationen sind hier die Unsicherheiten wesentlich größer, so dass die Abweichungen meist nicht signifikant sind. Gerade für die Proben niedriger SF₆-Konzentrationen führen kleine Konzentrationsänderungen - sei es durch Kontamination oder durch natürliche Variation - zu sehr großen relativen Abweichungen. Ein weiterer Grund für die Abweichungen ist die terrigene SF₆-Quelle, die im Untersuchungsgebiet identifiziert werden konnte. Es erscheint durchaus denkbar, dass die terrigenen SF₆-Konzentrationen mehr oder minder starke Schwankungen zeigen können, je nach Stärke und Ort der Niederschlagsinfiltration, so dass besonders Proben deren Grundwasserneubildung im Kristallin stattfindet von Jahr zu Jahr schwankende SF₆-Konzentrationen aufweisen können. Saisonale Abweichungen der Charakteristik des Grundwassersystems des Odenwaldes bestehen vom Blickpunkt der gemessenen SF₆-Konzentrationen nicht.

Die in Abb. 5.30 rechts gezeigten **Tritiumkonzentrationen** als Abweichungen zwischen den Kampagnen zeigen insgesamt im Vergleich zu den SF₆-Daten weniger Variationen. Dennoch finden sich auch hier sehr große Unterschiede von mehreren 100% (Proben 15, 32, 42 der Kampagne 3). Hier schwanken die Werte der Kampagne 3 wesentlich stärker als von Kampagne 2. Die Abweichungen der Daten zwischen Kampagne 1 und 2 sind hauptsächlich dadurch bedingt, dass für Kampagne 2 keine massenspektrometrischen Analysen der Tritiumkonzentrationen vorliegen, so dass Werte unter ca. 3 TU sehr stark fehlerbehaftet sind. Teilweise findet man praktisch tritiumfreie Proben, für die mit der radiometrischen Analyse in Kampagne 2 eine Tritiumkonzentration von 0 TU angenommen werden muss, die aber dennoch massenspektrometrisch messbare Werte in Kampagne 1 liefern. Der Vergleich mit den wesentlich genaueren massenspektrometrischen Analysen schlägt sich in einer großen relativen Abweichung nieder (Proben mit Abweichungen von +100%).

Vergleicht man die Ergebnisse der **SF₆- und ³H-³He-Datierungen** der Kampagne 3 miteinander, so zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei Kampagne 1 (siehe Kapitel 5.3.3 Abb. 5.24). Abb. 5.31 oben zeigt, dass ein Teil der Proben konsistente Wasseralter der beiden Datierungsmethoden zeigen. Der Großteil befindet sich jedoch oberhalb oder unterhalb der 1:1-Linie. Damit zeigen, wie auch bei Kampagne 1, fast alle Proben des Kristallins die Anwesenheit einer terrigenen SF₆-Quelle (Daten unterhalb der 1:1-Linie). Teilweise sind davon ebenfalls die Proben des Hessischen Rieds und der Hanau-Seligenstädter-Senke betroffen (Hessisches Ried: 10, 15, 16, 20, 25, 26, 30, 31, 33, 53; Hanau-Seligenstädter-Senke: 34, 35), was ein Hinweis darauf ist, dass diese Proben Grundwasser aus dem Kristallin beziehen.

Abb. 5.31 Mitte zeigt den Test der ³H-³He-Alter auf Konsistenz mit der Tritium-Eintragsfunktion Stuttgarts. Wie auch bei Kampagne 1 zeigen alle Proben des Kristallins sehr gute Übereinstimmungen mit der Eintragsfunktion, womit die scheinbaren ³H-³He-Alter nur geringfügig von Mischungsprozessen beeinflusst sein können. Der Wert der Probe 32 kann in dieser Darstellung als offensichtliche Fehlmessung der Tritiumkonzentration (oder möglicherweise Kontamination) identifiziert werden, da deren Daten nicht durch Dispersion oder Mischung erklärbar sind. Bis auf wenige Ausnahmen zeigen dieselben Proben des Hessischen Rieds und des Buntsandsteins wie bei Kampagne 1 Mischung zwischen altem (tritiumfreiem) und jungem Wasser. In Tabelle 5.8 sind die Mischungsverhältnisse unter der Annahme binärer Mischung im Vergleich mit Kampagne 1 angegeben. Die Un-

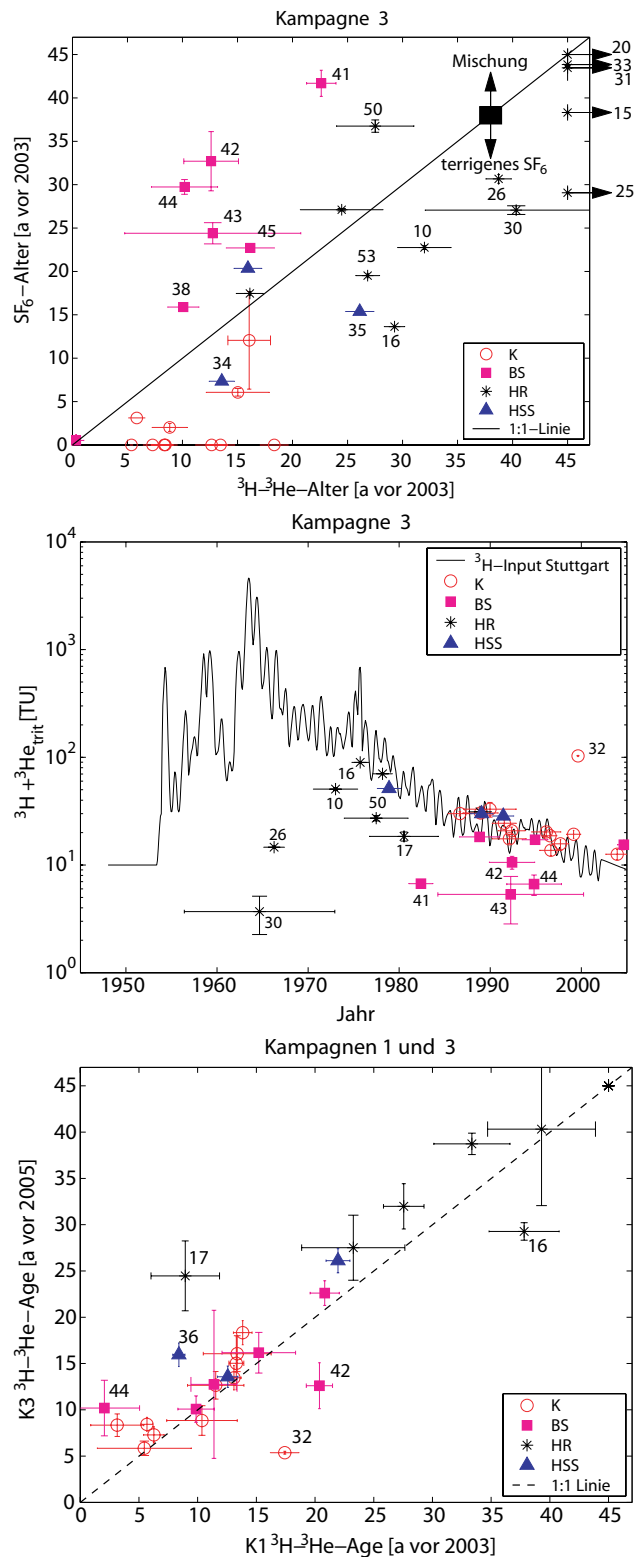


Abbildung 5.31: Aufenthaltszeiten der Grundwasserproben der Kampagne 3. **oben:** Vergleich der SF₆- und ³H-³He-Alter (Piston-Flow) der Kampagne 3. **Mitte:** Konsistenz-Test der ³H-³He-Alter. **unten:** Vergleich der ³H-³He-Alter der Kampagne 1 und 3.

ID	rel. Anteil alten Wassers R_{alt}	
	K1	K3
10	$0,85 \pm 0,30$	$0,60 \pm 0,25$
16	$0,85 \pm 0,20$	$0,85 \pm 0,55$
17	$0,35 \pm 0,20$	$0,75 \pm 0,10$
20	$0,60 \pm 0,40$	$0,85 \pm 0,85$
25	$0,80 \pm 0,45$	$0,80 \pm 0,35$
26	$0,95 \pm 0,05$	$0,95 \pm 0,05$
30	$1,0 \pm 0,05$	$1,0 \pm 0,05$
31	$0,90 \pm 0,10$	keine Daten
35	$0 \pm 0,10$	$0,40 \pm 0,40$
40	$0,35 \pm 0,25$	keine Daten
41	$0,85 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,05$
42	$0,85 \pm 0,05$	$0,40 \pm 0,05$
43	$0,80 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,20$
44	0	$0,65 \pm 0,10$
45	$0,40 \pm 0,30$	$0 \pm 0,30$
46	$0,90 \pm 0,05$	keine Daten
50	$0,65 \pm 0,40$	$0,85 \pm 0,25$
53	keine Daten	$0,30 \pm 0,20$

Tabelle 5.8: *Relativer Anteil Vorbombenwassers an der binären Mischung. Abgeschätzter Anteil „alten“ Vorbombenwassers der Proben von Kampagne 1 und Kampagne 3, für die binäre Mischung angenommen werden kann.*

sicherheiten der Mischungsverhältnisse beruhen hauptsächlich auf den Unsicherheiten der Datierung. Für tritiumfreie Proben, deren Aufenthaltszeiten lediglich mit >45 Jahren angegeben werden können, werden die Unsicherheiten des initialen Tritiums für die Fehlerrechnung verwendet. Generell zeigt die Abschätzung Beimischungen alten Wassers, die in beiden Kampagnen innerhalb der Unsicherheiten für den überwiegenden Teil der Proben miteinander vergleichbar sind.

Abb. 5.31 unten zeigt letztendlich die ^3H - ^3He -Alter der Grundwasserproben von Kampagne 1 und 3 im direkten Vergleich. Der Großteil der Proben befindet sich auf oder nah der 1:1-Linie und zeigt damit identische Wasseralter. Es finden sich sowohl Proben oberhalb als auch unterhalb der 1:1-Linie (Probe 32 kann als Fehlmessung bzw. Kontamination ausgeschlossen werden) mit teilweise größeren Abweichungen (Hessisches Ried: 16, 17; Buntsandstein: 42, 44; Hanau-Seligenstädter-Senke: 36). Diese Proben zeigen ebenfalls Änderungen in den Mischungsverhältnissen zwischen altem und jungem Wasser (siehe Tabelle 5.8) mit größeren Beimischungen jungen Wassers für Proben mit geringeren Altern und entsprechend größeren Beimischungen älteren Wassers bei Proben mit höheren Altern in Kampagne 3. Besonders im Hessischen Ried findet man große Galerien von Pumpstationen für die Trinkwassergewinnung dieser Region nahe der Probennahmestellen. Eine Erhöhung oder Verringerung von Pump- bzw. Entnahmeraten sowie eine Änderung der Grundwasserneubildungsraten kann die Grundwasserdynamik in diesen Gebieten verändern (Stichwort: Absenkungstrichter), womit z.B. Strömungsrichtungen des Grundwassers oder die Mischungsanteile zwischen alten und jungen Wässern verändert werden können. Beispielhaft zeigt Abb. 5.32 den zeitlichen Verlauf des Grundwasserstan-

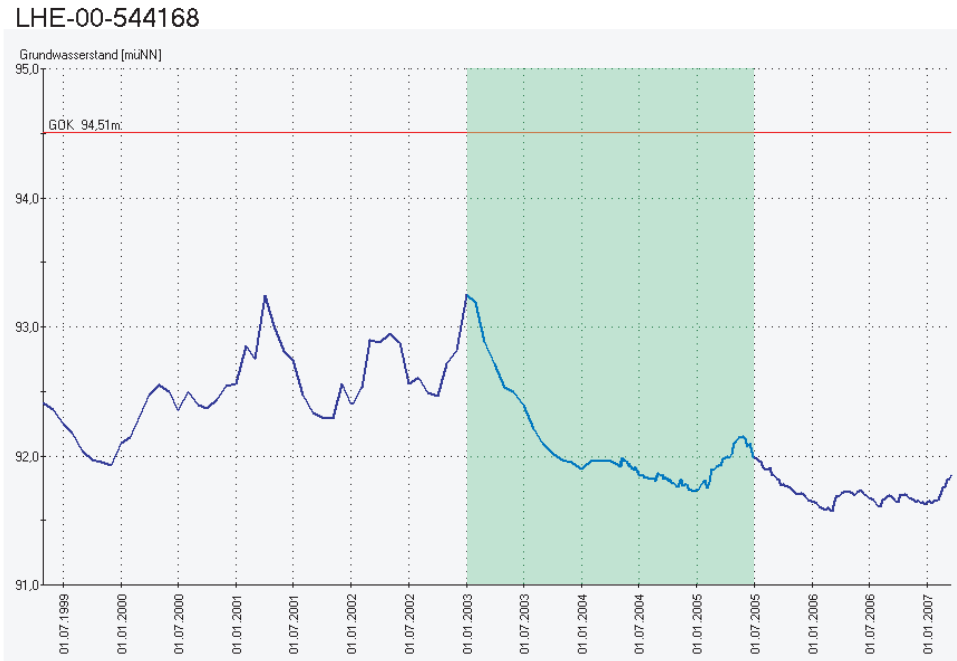


Abbildung 5.32: Zeitlicher Verlauf des Grundwasserstandes nahe der Probennahmestelle 17.
Quelle: [Grundwasser-Online.de]

des nah der Probennahmestelle 17 [Quelle: Grundwasser-Online.de]. Im Jahr 2003 - dem Jahr der ersten Messkampagne - war der Grundwasserstand mit ca. 93 m müNN gegenüber dem Jahr 2005 der Kampagne 3 um über 1 m erhöht. Zwischen 2003 und 2005 nahm der Grundwasserstand stetig ab, was möglicherweise zu den erwähnten Änderungen der Grundwasserdynamik in dieser Region und damit zu den unterschiedlichen Altern der Probennahmestelle 17 führen kann.

Zusammenfassend zeigen die Daten der SF₆- und ³H-³He-Datierung der Kampagne 3 bis auf wenige Proben vergleichbare Wasseralter mit denen der Kampagne 1 und 2 bis hin zu >45 Jahren. Insbesondere kann die Präsenz einer terrigenen SF₆-Quelle im Kristallin bestätigt werden.

Abschließend zeigt der hier dargestellte Vergleich der Analysedaten der Kampagnen 1, 2 und 3 bis auf wenige lokal beschränkte Ausnahmen, keine grundlegenden Änderungen der Grundwassercharakteristik im Untersuchungsgebiet.

5.7 Diskussion der Analysedaten

Die in dem vorherigen Kapitel gezeigten Analysedaten sollen hier nun zu einem Gesamtbild der Grundwassercharakteristik der Odenwaldregion zusammengefasst werden. Auf Grund des sehr heterogenen Aufbaus des Untersuchungsgebietes sowohl aus Sicht der Geologie als auch der Hydrologie, wird es nicht möglich sein systemweite Fließlinien des Grundwassers anzugeben. Die Ergebnisse der Studie sollen zum einen in Hinblick auf die Grundwassercharakteristik der einzelnen Teilgebiete des Odenwaldes diskutiert werden. Zum anderen

soll eine wesentliche Fragestellung der Studie beantwortet werden, inwieweit Randzuflüsse des Odenwaldes ins Hessische Ried existieren.

5.7.1 Allgemeine Eigenschaften

Abb. 5.33 stellt die ^3H - ^3He -Alter der Kampagne 1 als interpolierte Konturlinien nach dem Kriging-Verfahren dar.

Lediglich für eine Probennahmestelle der Probe 11, für den kein ^3H - ^3He -Alter in Kampagne 1 existiert, wurde der entsprechende Wert der Kampagne 3 verwendet. Gerade in diesem Bereich des Untersuchungsgebietes ist die Datendichte relativ gering, so dass die Ergänzung des Datenbestandes der Kampagne 1 sinnvoll erscheint. Die Diskussion des vorherigen Kapitels 5.6 hat gezeigt, dass die Daten der verschiedenen Kampagnen untereinander ohne wesentliche Abweichungen vergleichbar sind.

Für die Interpolation der ^3H - ^3He -Alter über das gesamte Untersuchungsgebiet blieben dessen geologische Untergrundverhältnisse sowie dessen Morphologie außer Acht. Unterlegt ist ein Ausschnitt der Abb. 4.4, die die Morphologie des Odenwaldes zeigt. Pfeile deuten die Evolution des Grundwassers in Hinblick auf ihre Verweilzeiten an. Üblicherweise kann dies als Indikator für generelle Fließrichtungen des Grundwassers verstanden werden. Jedoch darf dieses Bild nicht überinterpretiert werden, da gerade in Gebieten mit geringer Datendichte, die Interpolation der ^3H - ^3He -Alter auf Grund der starken Zertalung des Odenwaldes kaum fundierte Werte liefern kann (z.B. im südlichen Buntsandstein, im nördlichen Hessischen Ried und im Spredlinger Horst). Hinzu kommt der sehr stark heterogene Aufbau des Untersuchungsgebietes, so dass die vorliegende Datendichte nicht ausreicht um zusammenhängende Fließlinien des Grundwassers exakt wiederzugeben. In Regionen höherer Datendichte kann anhand der Konturlinien jedoch die Möglichkeit bestehen generelle Komponenten der Fließrichtungen anzugeben.

Bei der Bestimmung von Fließlinien mit Hilfe der ^3H - ^3He -Alter muss beachtet werden, dass es sich hierbei lediglich um scheinbare Alter handelt (Piston Flow Alter). Wie wir in Kapitel 5.3.2.2 sehen konnten, zeigen Proben des Buntsandsteins und des Hessischen Rieds signifikante Beimischungen alten Grundwassers, das vor 1950 infiltrierte. Für diese Proben kann nur das Alter der jungen Komponente angegeben werden, d.h. ein Mindestalter des Grundwassers. Letztendlich zeigt jedoch eine Änderung der Verweilzeiten dieser Proben, dass sich das Alter der jungen Komponente geändert hat.

Da für die Probennahme Messstellen verschiedener Tiefen verwendet wurden, soll zunächst diskutiert werden, inwieweit die Altersverteilung des Grundwassers von der Tiefe der Proben bestimmt wird. Abb. 5.34 stellt die ^3H - ^3He -Alter gegen die Filterunterkanten der Messstellen dar (nicht für alle Messstellen bekannt). Die Filterunterkanten werden als Maß für die maximale Tiefe des extrahierten Grundwassers verwendet.

Für das Teilgebiet des Kristallins, dessen Proben - wie sich zeigte - keine Zumischung alten Wassers aufweisen, existiert keine Korrelation zwischen der Tiefe des gefördert Wassers und dem Alter. Dieses Ergebnis ist insofern erklärbar, als dass die Wasserwegsamkeiten in diesem Gebiet stark an Klüfte gekoppelt sind (siehe Kapitel 4). Durchgehende Aquifersysteme mit stockwerksartigem Aufbau existieren kaum. Je nach Art und Ausprägung der Klüftigkeit einer Region können Grundwässer schnell in tiefe wasserführende Schichten infiltrieren, so dass die Verweilzeiten der Grundwässer nicht zwangsläufig mit der Tiefe zunehmen müssen.

Die hier gezeigten Datenpunkte der Hanau-Seligenstädter-Senke (34, 36) genügen nicht

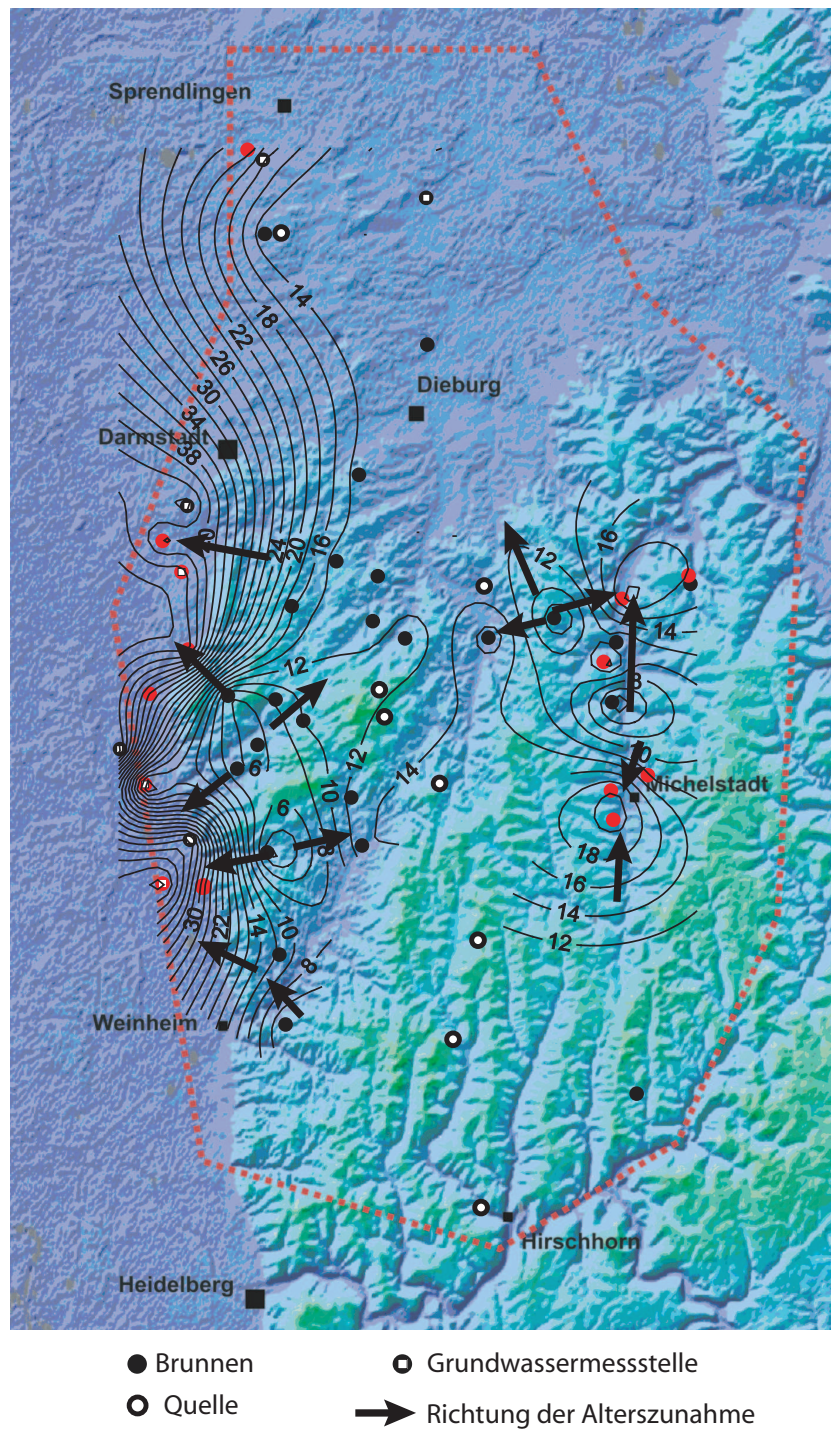


Abbildung 5.33: Konturlinien der ^3H - ^3He -Alter der Kampagne 1. Interpolierte Konturlinien (Kriging-Methode) der scheinbaren ^3H - ^3He -Alter von Kampagne 1 im Vergleich mit der Morphologie des Untersuchungsgebietes. Pfeile geben die Richtungen zunehmenden Grundwasseralters an und können nur bedingt als zusammenhängende Fließlinien verstanden werden. Rot markierte Probenahmestellen zeigen binäre Mischung zwischen altem und jungem Grundwasser.

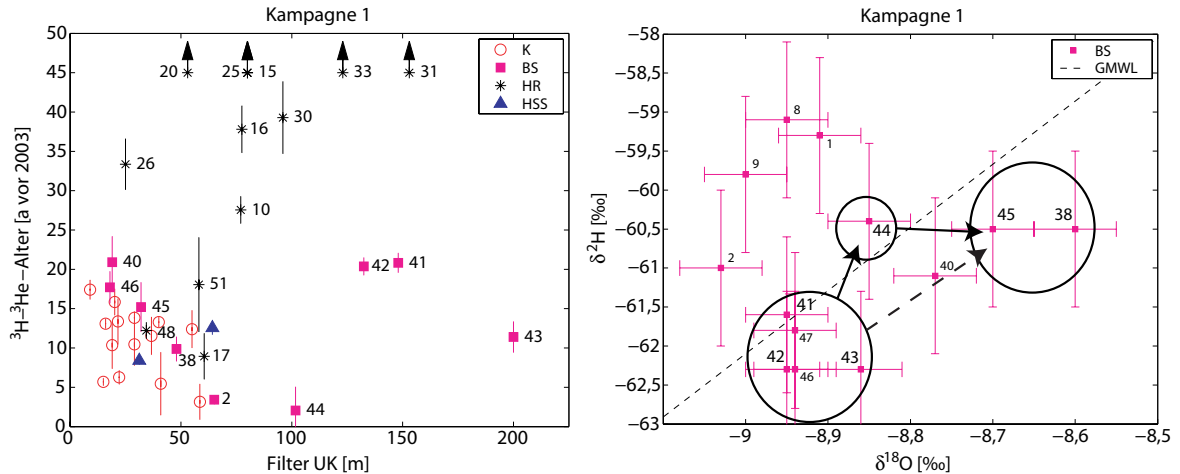


Abbildung 5.34: ^3H - ^3He -Alter und stabile Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ der Kampagne 1.

links: Scheinbare ^3H - ^3He -Alter im Vergleich zur Filterunterkante der Messstellen. **rechts:** Die Proben 41, 42, 43, 44, 45 und 38 zeigen laut ihrer ^3H - ^3He -Alter eine zusammenhängende Strömungskomponente. Entsprechend dazu zeigt sich eine Entwicklung der stabilen Isotope mehr oder weniger parallel zur GMWL (siehe Text).

um eine Aussage über die Altersverteilung in Abhängigkeit der Tiefe zu treffen. Für die weiteren Proben 5 und 35 sind keine Ausbaudaten der Probennahmestellen vorhanden.

Im Buntsandstein zeigt sich zunächst ebenfalls keine Korrelation zwischen Alter und Tiefe der Proben. Jedoch zeigen die Proben größerer Tiefen (41, 42, 43) zum Teil hohe Beimischungen alten Vorbombenwassers, so dass deren ^3H - ^3He -Alter nur Mindestalter angeben können. Die jungen Wasserkomponenten erscheinen jedoch in jeder Tiefe gleichmäßig verteilt. Im Gegensatz zum Kristallin erfolgt die Grundwasserspeicherung im Buntsandstein teilweise stockwerksartig hauptsächlich im Unteren und teilweise im Mittleren Buntsandstein. Zum einen ist der großräumige Stockwerksaufbau durch Störungen stark unterbrochen. Zum anderen schneiden die Vorfluter dieser Region die Schichten des Buntsandsteins an und können damit - in Hinblick auf die Datierung - junges Wasser direkt oder indirekt über Klüfte in tiefe Grundwasserleiter infiltrieren.

Die Interpretation der Daten des Hessischen Rieds wird insofern erschwert, als dass der Großteil der Proben nicht datierbar ist und hierfür nur ein Mindestalter von >45 Jahren angegeben werden kann. Teile der datierbaren Proben sind - wie auch im Buntsandstein - Mischungen zwischen altem Vorbombenwasser und jungem Wasser, so dass hier ebenfalls die ^3H - ^3He -Alter nur als Mindestalter bzw. als Alter der jungen Komponente angesehen werden können. Abb. 5.34 zeigt für die Proben des Hessischen Rieds ansatzweise den erwarteten Verlauf, der sich bei einem stockwerksartigen Aufbau der Grundwasserleiter ergeben sollte. Ältere Wässer finden sich in tieferen Probennahmestellen. Die tiefste Probe (31) besitzt zudem eine sehr hohe radiogene ^4He -Konzentration und ist damit vermutlich wesentlich älter als die übrigen Proben. Aber auch hier finden sich hohe Verweilzeiten in geringeren Tiefen (15, 20, 25), wobei Probe 15 zusätzlich eine erhöhte radiogene ^4He -Konzentration aufweist und damit wesentlich älter als 45 Jahre zu sein scheint. Da sich die Messstellen des Hessischen Rieds nah am Übergang zum Kristallin befinden, ist hier davon auszugehen, dass der stockwerksartige Aufbau der Grundwasserleiter gestört sein kann und daher zum einen ältere und jüngere Wässer mischen und zum anderen alte Wässer mit zum Teil hohen radiogenen ^4He -Konzentrationen in geringeren Tiefen zu

finden sind.

In Hinblick auf die Interpretation der ^3H - ^3He -Alter in Abb. 5.34 hat dies zur Folge, dass besonders für das Hessische Ried eine Änderung der Verweilzeiten von Probennahmestellen verschiedener Tiefen nicht als Fließrichtung interpretiert werden darf. Das Kristallin scheint in dieser Hinsicht unkritisch. Für den Buntsandstein können Fließrichtungen zumindest abgeschätzt werden, wenn man die Änderung des Wasseralters der jungen Komponente für Mischwässer betrachtet. Insgesamt scheinen die Möglichkeiten der Dateninterpretation begrenzt zu sein, da man wegen der für die Größe des Untersuchungsgebietes geringen Anzahl der Proben weder auf die Diskussion der Mischwässer verzichten kann noch den Vergleich auf Proben gleicher Tiefe einschränken kann.

Die ^3H - ^3He -Alter der Abb. 5.34 zeigen zunächst eine relativ gute Übereinstimmung mit der Morphologie des Odenwaldes. Für die Regionen, in denen genügend Daten vorhanden sind, kann die Änderung der Verweilzeiten entlang der Höhenzüge räumlich aufgelöst werden. Abseits von Höhenzügen nehmen die Verweilzeiten (bei entsprechend hoher Datendichte) des Grundwassers in Richtung der Täler zu, im Einklang mit der Vorstellung, dass Niederschlag bzw. Grundwasser meist in größeren Höhen entlang der Höhenzüge gebildet wird und talabwärts fließt. Um die Identifizierung von Fließrichtungen oder ähnlichen Grundwasserneubildungsgebieten zusätzlich zu stützen, können die stabilen Isotope - $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ - verwendet werden (Kapitel 5.1). Grundwässer, die sich entlang einer Fließrichtung befinden, sollten entweder ähnliche stabile Isotope zeigen oder eine Evolution der stabilen Isotope auf Grund von Beimischungen verschiedener Grundwässer mit anderer Isotopie. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Teilregionen des Untersuchungsgebietes diskutiert.

5.7.2 Buntsandstein

Als erstes Beispiel sehen wir uns zunächst die Charakteristik des Grundwassers im Buntsandstein an. Backhaus & Rawanpur [1978] vermuten anhand von tektonischen und hydrogeologischen Auswertungen der Geometrie der Bruchschollen des Buntsandsteins [Backhaus *et al.*, 1974] und anhand von Trockenwetter-Abflussmessungen in diesem Gebiet eine nördlich gerichtete Grundwasserfließrichtung. Anhand der ^3H - ^3He -Alter zeichnet sich ebenfalls gebietsweise eine nördlich gerichtete Strömungskomponente des Grundwassers ab, die entlang der Fließrichtung des Flusses „Mümling“ und entsprechend der Morphologie des Buntsandsteins verläuft (44 \rightarrow 45, 38, 40). Stellenweise, in Gebieten hoher Datendichte, lassen die ^3H - ^3He -Alter seitliche Zuströmungen von Grundwasser vermuten. Im Bereich Michelstadt ist die Zunahme der Verweilzeiten in Richtung Norden gestört. Die Daten lassen vermuten, dass hier Zuströmungen von Grundwasser aus allen Richtungen stattfindet, was durch die sehr starke Zerklüftung der Grundwasserleiter im Zusammenhang mit der Grabenstruktur im Kernbereich des Michelstädter Grabens bedingt sein kann. Auf Grund der starken Zerklüftung in dieser Region, ist jedoch die Interpretation der ^3H - ^3He -Alter in Hinblick auf Fließrichtungen begrenzt, so dass besonders im Kernbereich des Michelstädter Grabens (Proben 41, 42, 43) die Verteilung der Grundwasseralter ein falsches Bild der Fließrichtungen zeichnen kann.

Betrachtet man diese Vorstellung einer nördlich gerichteten Strömungskomponente nach Backhaus & Rawanpur [1978] mit seitlichen Zuströmungen lokal infiltrierten Wassers, so sollte sich eine Evolution der stabilen Isotope entlang einer „Mischungslinie“ finden las-

sen, falls sich die zuströmenden Wässer isotopisch voneinander unterscheiden. Geht man zusätzlich davon aus, dass die Niederschläge durch das sukzessive Ausregnen einer Luftmasse gebildet werden, dann verteilen sich die stabilen Isotope entlang bzw. parallel zur Meteorischen Wasserlinie (GMWL) (vergleiche Rayleigh-Destillation und Höheneffekt in Kapitel 2.2.2). Abb. 5.34 stellt nochmals die Daten der stabilen Isotope des Buntsandsteins dar. Markiert sind die entsprechenden Proben, die eine isotopische Evolution zeigen sollten, falls die Vorstellung einer nördlichen Strömungsrichtung korrekt ist. Die isotopische Verschiebung der Proben 41, 42, 43 \rightarrow 44 \rightarrow 45, 38 entspricht dabei mehr oder minder dem erwarteten Verlauf, bei dem zumindest die beiden Endgruppen entlang der GMWL verschoben sind. Entsprechend des Höheneffektes der stabilen Isotope sind die höher gelegenen Proben 41, 42, 43 (mittlere Höhe ca. 240 m) stärker an schweren Isotopen angereichert als die tieferen Proben 45 und 38 (Höhe ca. 170 m). Probe 40 weicht von dieser Vorstellung ab, da diese Probe am ehesten mit den räumlich benachbarten Proben 45 und 38 vergleichbar sein sollte. Das zeigt, dass die Strömungsmuster des Grundwassers im Detail sicherlich weitaus komplexer verlaufen, als sie durch die hier vorliegenden Daten - besonders der ^3H - ^3He -Alter - aufgelöst werden können.

5.7.3 Hanau-Seligenstädter-Senke

Grundsätzlich zeigen die stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ der Proben der Hanau-Seligenstädter-Senke die isotopische Verwandtschaft des Grundwassers mit dem des Kristallins (siehe Abb. 5.3). Damit findet vermutlich ein Teil der Grundwasserneubildung dieser Region im Kristallin statt. Isotopische Signaturen des Buntsandsteins sind hingegen nicht zu finden, was insofern verwunderlich ist, als dass die Morphologie und die ^3H - ^3He -Alter einen Zustrom von Grundwasser aus dem Buntsandstein in die Hanau-Seligenstädter-Senke vermuten lassen würden. Für die Charakterisierung des Grundwassers der Hanau-Seligenstädter-Senke existieren jedoch zu wenige Datenpunkte, besonders in unmittelbarer Nähe zum Buntsandstein.

5.7.4 Kristallin und Hessisches Ried

Die Diskussion des Kristallins beschränkt sich auf den westlichen Teil zum Hessischen Ried hin, da hier die Dichte der Probennahmestellen relativ hoch ist. Auch hier kann die räumliche Altersverteilung in Kombination mit den stabilen Isotopen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ mögliche Grundwasserneubildungsgebiete und Fließrichtungen identifizieren.

Ein Ergebnis aus den Untersuchungen der stabilen Isotope in Kapitel 5.1.3 war, dass sich die Daten des nördlichen und südlichen Kristallins systematisch unterscheiden. Proben des nördlichen Teils zeigen einen kleineren Deuterium-Exzess als südliche Proben. Die isotopische Trennung erfolgt entlang der Probenlinie 14, 27, 28, 24, d.h. dass Proben südlich dieser „Trennlinie“ von Proben nördlich davon unterschieden werden können. Die Frage, zu welchem Bereich diese Proben selbst gezählt werden können, beantwortet die Morphologie des Odenwaldes in dieser Region. Südlich der Proben 14, 27, 28, 24 befindet sich ein Höhenzug mit Höhen bis zu 550 m, der eine Hauptwasserscheide in dieser Region darstellt. Abbildung 5.35 zeigt die von Vero [2007] bestimmten Einzugsgebiete, Abflusspenden² und Wasserscheiden des Odenwaldes. Es erscheint damit plausibel, dass dieser Höhenzug nördliche von südlichen Grundwässern voneinander trennt. Die Proben 14, 27,

²Abfluss = Wasservolumen, das pro Zeiteinheit eine bestimmte Querschnittsfläche durchströmt

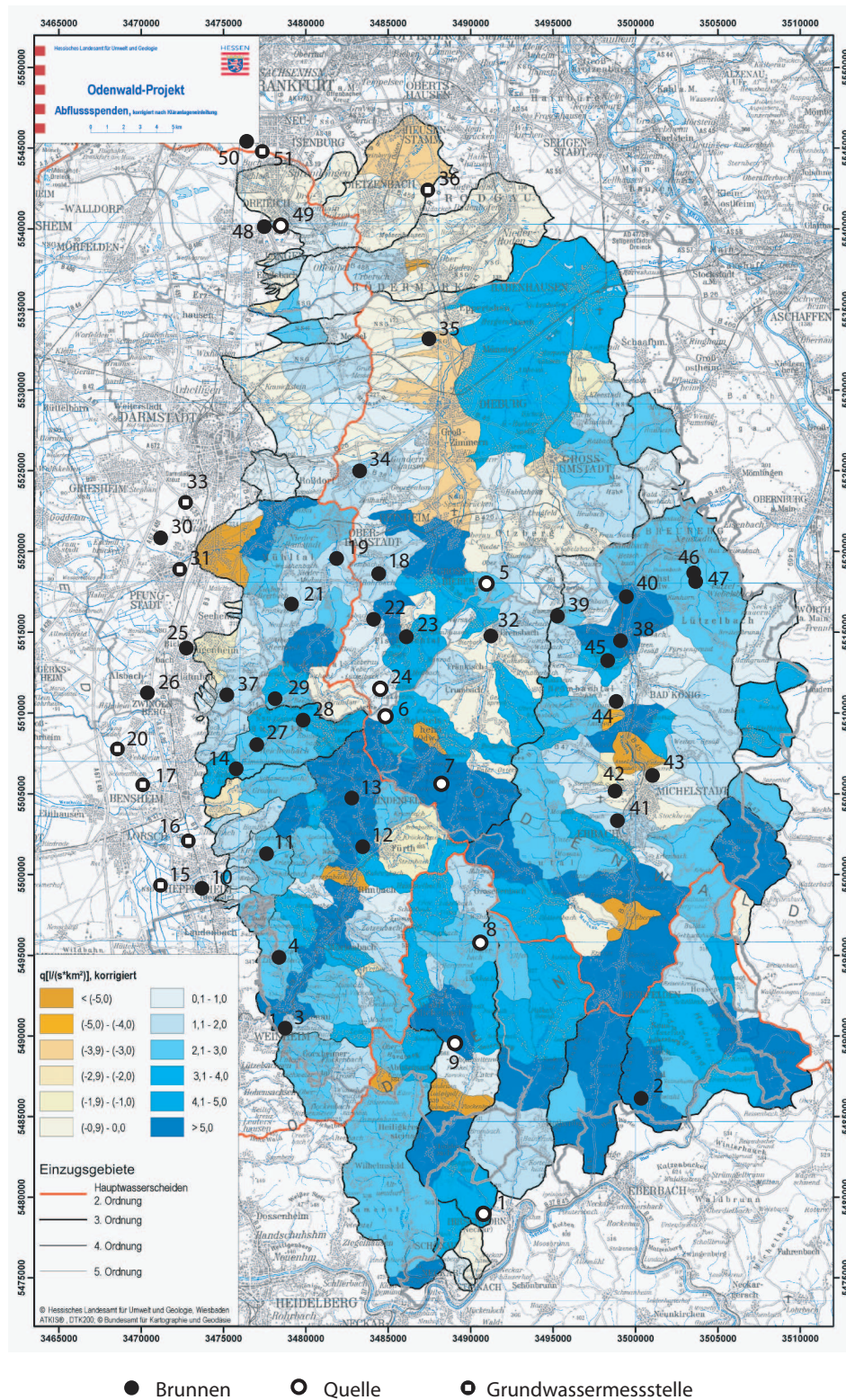


Abbildung 5.35: Überblick über Grundwassereinzugsgebiete und Wasserscheiden des Odenwaldes
Quelle: Vero [2007]

28, 24 zählen damit zu dem nördlichen Teil. Da die stabilen Isotope die Bildungsprozesse der Niederschläge archivieren, zeigen diese Ergebnisse, dass die Niederschläge, aus denen das nördliche Grundwasser gebildet wird, sich von den südlichen leicht unterscheiden. Möglicherweise deutet dies auf besondere Zirkulationsmuster der Luftmassen beim Eintritt in den Odenwald in dieser Region hin.

Die Verteilung der ^3H - ^3He -Alter zeigt zunächst, dass nördlich der Wasserscheide im Bereich der Proben 14, 27, 28 und südlich der Wasserscheide bei Probe 11 die jüngsten Wasseralter dieser Region von ca. 2–10 Jahren zu finden sind. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Vermutung, dass der dortige Höhenzug als Grundwasserneubildungsgebiet und Wasserscheide auftritt. Da keine Daten aus höheren Lagen des Höhenzuges selbst vorhanden sind, genügt die räumliche Auflösung der Proben jedoch nicht um den nördlichen und südlichen Abstrom des Grundwassers aufzulösen.

Trotz der relativ hohen Datendichte in diesem Teil des Untersuchungsgebietes zeigt sich auf Grund der sehr starken Zertalung dieser Region, dass die räumliche Auflösung der Messstellen noch zu gering ist, als dass man genauere Aussagen über kleinräumige Grundwasserströmungen treffen könnte.

Eine wesentliche Fragestellung dieser Arbeit ist, inwieweit Zuflüsse aus dem Kristallin des Odenwaldes in das Hessische Ried zu verzeichnen sind (siehe auch Kapitel 5.7.5). Die ^3H - ^3He -Alter zeigen hier auf den ersten Blick ein relativ klares Bild. In Richtung des Hessischen Rieds nehmen die Grundwasserverweilzeiten der Proben des Kristallins zu. Damit stützen die Verweilzeiten des Grundwassers die Ergebnisse der stabilen Isotope. Die isotopische Signatur der Grundwässer im Hessischen Ried zeigt, dass signifikante Mengen des Grundwassers in größeren Höhen als dem Hessischen Ried gebildet worden sein müssen (Kapitel 5.1.3). Dies steht ebenfalls im Einklang mit der Grundwasserströmung im Hessischen Ried. Abb. 5.36 zeigt die Grundwassergleichen der Hessischen Oberrheinebene im Oktober 2005 [Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden]. Da die Grundwasserströmung senkrecht zu den Grundwassergleichen erfolgt, zeigt die Abbildung, dass eine generelle Strömungsrichtung vom Odenwald ins Hessische Ried hinein existiert.

Im Bereich der Messstellen 10, 15 und 16 im Hessischen Ried, deren isotopische Signaturen im $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ andere Grundwasserneubildungsgebiete als den Odenwald (Kristallin) vermuten lassen, zeigt die Verteilung der ^3H - ^3He -Alter, dass zumindest geringe Mengen Grundwassers aus dem Kristallin in diesen Teil des Hessischen Rieds einströmt.

Zusammengefasst ergibt sich damit das erwartete Bild, dass ein Teil der Grundwasserneubildung des Hessischen Rieds tatsächlich im Kristallin stattfindet.

5.7.5 Zuflüsse in das Hessische Ried

Das vorhergehende Kapitel hat gezeigt, dass der überwiegende Teil der Proben des Hessischen Rieds Anteile von Wasser aus dem Kristallin aufweist. In diesem Kapitel soll versucht werden die Menge des Grundwassers abzuschätzen, das aus dem Kristallin in das Hessische Ried infiltriert.

Dabei muss man grundsätzlich mehrere Arten von Zuflüssen unterscheiden. Zum einen handelt es sich dabei um Niederschläge, die entweder direkt im Hessischen Ried gebildet werden und dort versickern oder um Wasser, das oberirdisch aus dem Kristallin, z.B. über Flüsse ins Hessische Ried eingetragen wird und versickert (Uferfiltration). Zum anderen findet unterirdischer Zufluss von Grundwasser aus dem Kristallin ins Hessische Ried

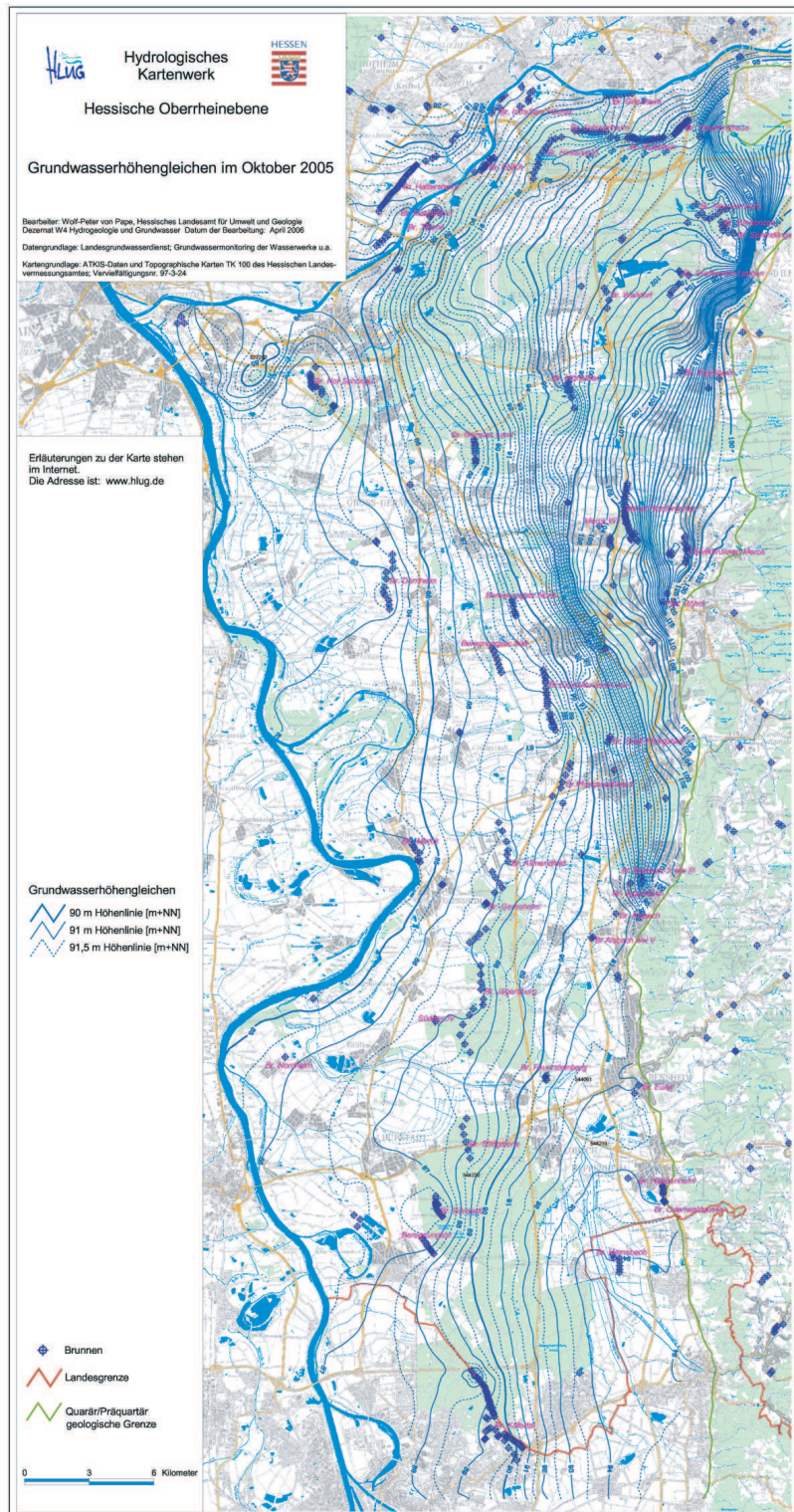


Abbildung 5.36: Grundwassergleichen der Hessischen Oberrheinebene im Oktober 2005.
 Quelle: Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden

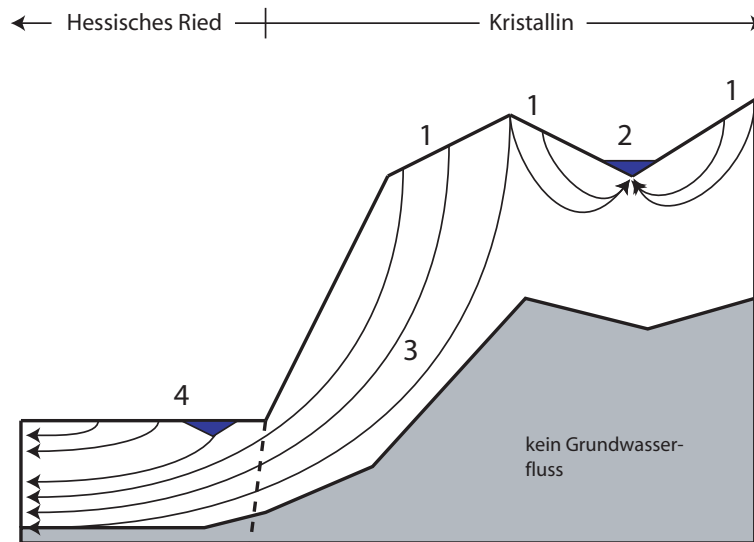


Abbildung 5.37: Schematische Darstellung der möglichen Zuflussarten aus dem Kristallin ins Hessische Ried.

Die Abbildung wurde nach Manning & Solomon [2003] entworfen. 1: Grundwasserbildung im Kristallin, 2: Oberflächiger Abfluss der Niederschläge durch Flüsse aus dem Kristallin, 3: Randzuflüsse durch unterirdischen Grundwasserzustrom ins Hessische Ried („Mountain Block Recharge“), 4: lokale Grundwasserneubildung im Hessischen Ried durch Versickerung von Niederschlägen oder Versickerung von Oberflächenwasser (Uferfiltration, Punkt 2)

statt. Dieser Anteil wird in der Literatur häufig als „Mountain Block Recharge“ (z.B. Manning & Solomon [2003]) oder auch als „Randzufluss“ bezeichnet. Abb. 5.37 stellt diese Komponenten schematisch dar. An dieser Stelle soll jedoch deutlich darauf hingewiesen werden, dass die Vorstellung einer geschlossenen unterirdischen Wasserströmung, wie man sie aus geschlossenen stockwerksartigen Aquifersystemen kennt, hier in dieser Art nicht zutreffen kann. Es ist davon auszugehen, dass im Untersuchungsgebiet auf Grund seines sehr heterogenen Aufbaus mit geklüfteten Grundwasserleitern die Wasserwegsamkeiten weitaus komplizierter verlaufen und nur in bedingtem Maße von zusammenhängenden „Fließlinien“ des Grundwassers gesprochen werden kann. Dieser Umstand hat zur Folge, dass die Berechnung der Zuflüsse aus dem Kristallin nur mit großen Unsicherheiten abgeschätzt werden kann.

Für die Bestimmung der gesamten Zuflüsse verwendet man die Datierung des Grundwassers, woraus sich dessen lineare Fließgeschwindigkeit (Abstandsgeschwindigkeit) v (z.B. [m/a]) als Quotient der zurückgelegten Wegstrecke s (in [m]) und der Zunahme der Verweilzeit Δt (in [a]) berechnen lässt. Der Parameter der Porosität n liefert gemeinsam mit der Geschwindigkeit v die so genannte Filtergeschwindigkeit v_r (in [m/a]). Diese Filtergeschwindigkeit ist ebenfalls als Neubildungs- oder Zuflussrate q (in [m/a]=[m³/(m² a)]) zu verstehen, welche die Wassermenge angibt, die pro (vertikaler) Fläche und Zeit zuströmt:

$$q = v_r = v \cdot n = \frac{s}{\Delta t} \cdot n \quad (5.13)$$

Neben der nur ungenau bestimmbaren Wegstrecke s wird die Bestimmung der Zuflussraten erschwert, da es sehr wahrscheinlich ist, dass nur ein Teil des Grundwassers des Hessischen Rieds tatsächlich aus dem Kristallin stammt und zusätzlich Wasser

zu finden ist, das z.B. lokal im Hessischen Ried infiltriert ist. Der kristalline Anteil des Grundwassers einer Messstelle des Hessischen Rieds wird als Zufluss-Fraktion X bezeichnet. Für die Bestimmung der Fließgeschwindigkeiten wirkt sich diese Mischung derart aus, dass ebenfalls die Grundwasseralter als Mischalter zu verstehen sind. Damit können die Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers aus dem Kristallin nur für diejenigen Proben berechnet werden, bei denen die kristalline Komponente genau datierbar ist.

Neben der Bestimmung des Gesamtzuflusses ins Hessische Ried stellt die Unterscheidung zwischen Randzuflüssen durch unterirdischen Zufluss (Punkt 3 in Abb. 5.37), dem Eintrag von Wasser aus dem Kristallin durch oberirdischen Abfluss und anschließender Versickerung (Uferfiltration, Punkt 2 in Abb. 5.37) oder der Versickerung von Niederschlägen des Hessischen Rieds eine wesentliche Herausforderung dar. Für die Separation der Komponenten, die zur Grundwasserneubildung im Hessischen Ried beitragen, können grundsätzlich verschiedene Methoden verwendet werden [Manning & Solomon, 2003, 2005]. Die Menge des oberirdischen Zuflusses könnten direkt mit Hilfe von Abflussmessungen an den Vorflutern des betreffenden Gebietes ermittelt werden. Hierfür sind jedoch sehr detaillierte Analysen nötig, um den Anteil der Infiltration der Vorfluter ins Grundwasser von dem Gesamtabfluss der Vorfluter zu trennen. Kennt man die Menge der Gesamtinfiltration, so ergibt sich aus der Differenz zur oberirdischen Infiltration der Anteil des Randzuflusses. Die Fähigkeit der Flüsse, Wasser in die Grundwasserspeicher zu infiltrieren (Uferfiltration), wird häufig dadurch begrenzt, dass deren Sohlen bzw. Uferbereiche kolmatiert sind. Unter Kolmation versteht man den Ablagerungsprozess von Schweb- und Sinkstoffen aus Gewässern auf deren Sohlen oder Uferzonen. Mit diesem Prozess ist die Abnahme der Durchlässigkeit verbunden und der damit einhergehenden Verfestigung des Filtermaterials. So zeigt Müller [1999], am Beispiel des Modau-Sandbach-Flusssystem im Hessischen Ried, dass nur ca. 7,6% des Jahresdurchflusses zur Grundwasserneubildung beitragen. Der hauptsächlichste Teil der Infiltration findet im Schwemmfächer des Flusssystemes statt.

Die Separation der Zufluss-Komponenten durch isotopische Methoden beinhaltet die Verwendung verschiedener Tracer, welche die unterschiedlichen Transportmechanismen (ober- oder unterirdisch) markieren. So können die stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ - wie bereits gezeigt wurde - Grundwässer identifizieren, die signifikant durch Zuflüsse aus dem Kristallin beeinflusst wurden. Die Unterscheidung zwischen oberirdischen oder unterirdischen Zuflüssen ist hier nicht möglich, da in beiden Fällen die stabilen Isotope die Signatur der Grundwasserneubildung in den Höhenzügen des Kristallins unverändert beibehalten. Edelgasanalysen ihrerseits sind als Werkzeug für die Bestimmung von Randzuflüssen geeignet, da die gelösten Edelgase ihre Signatur (z.B. Edelgastemperatur) während der Bildung der Niederschläge nur so lang beibehalten, wie sie von der Atmosphäre abgeschlossen sind (unterirdischer Zufluss). Der Kontakt mit der Atmosphäre während des oberirdischen Zuflusses würde die entsprechenden Edelgassignaturen auslöschen. Grundwässer des Hessischen Rieds, die auf Grund der Edelgasdaten Grundwasserneubildungsgebiete in den Höhenlagen des Kristallins aufweisen, müssen damit über unterirdische Randzuflüsse ins Hessische Ried eingetragen worden sein. Wie sich jedoch in Kapitel 5.2.2 gezeigt hat, zeigen die Edelgasdaten eine Systematik, die es nicht erlaubt Infiltrationshöhen und -temperaturen zu bestimmen.

Damit wird es nicht möglich sein, Randzuflüsse von oberirdischen Zuflüssen zu separieren, so dass letztlich die Abschätzung des Gesamtzuflusses von Grundwasser aus dem Kristallin in das Hessische Ried im Vordergrund steht.

5.7.5.1 Zufluss-Fraktion X

Die Proben 48, 49, 50 und 51 des Hessischen Rieds werden von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen, da sie sich im äußeren nördlichen Teil des Untersuchungsgebietes befinden und damit relativ weit vom Kristallin entfernt sind. Die Grundwasserneubildung dieser Proben findet damit sehr wahrscheinlich im Spredlinger Horst nördlich des Kristallins statt, wo zu wenige Probennahmestationen existieren, um deren Zufluss-Fractionen und Fließgeschwindigkeiten abzuschätzen.

Für die Berechnung der Menge des Zuflusses aus dem Kristallin ins Hessische Ried benötigt man den Anteil des Wassers in den Proben des Hessischen Rieds, das tatsächlich aus dem Kristallin stammt. Es ist wahrscheinlich, dass in den Proben des Hessischen Rieds Anteile von lokal infiltriertem Wasser existieren. Sehr eindrücklich zeigen dies die Proben 10, 15 und 16, die auf Grund ihrer isotopischen Signatur als Wässer identifiziert werden konnten, die nur geringe Anteile von kristallinem Wasser enthalten. Um den Anteil des Wassers aus dem Kristallin zu bestimmen, benötigt man einen Tracer oder Proxy, der dieses Wasser identifiziert bzw. markiert und von dem die entsprechenden Quantitäten (Endglieder) im Hessischen Ried und im Kristallin bekannt sind.

Für die Berechnung der Zufluss-Fraktion X aus dem Kristallin wendet man dabei eine einfache lineare Zweikomponentenmischung an. Lokal infiltriertes Grundwasser des Hessischen Rieds trägt eine bestimmte charakteristische Eigenschaft P_{HR} , Wasser aus dem Kristallin die Eigenschaft P_K . Demnach ergibt sich der im Grundwasser gemessene Wert P_m aus der Mischung beider Komponenten mit der Fraktion X zu:

$$\begin{aligned} P_m &= X \cdot P_K + (1 - X) \cdot P_{HR} \\ X &= \frac{P_m - P_{HR}}{P_K - P_{HR}} \end{aligned} \quad (5.14)$$

Ein sinnvoller Proxy sind die Edelgastemperaturen ($P_i = \text{NGT}$), die die Infiltrationstemperaturen (bzw. Infiltrationshöhen) der Grundwässer archivieren und mit steigender Höhe abnehmen. Zudem verhalten sich die Edelgastemperaturen konservativ. Wie bereits erwähnt wurde zeigen die Edelgastemperaturen systematisch geringere Werte, als sie auf Grund der vorherrschenden Bodentemperaturen sein müssten (siehe Kapitel 5.2.2). Damit scheiden die Edelgastemperaturen für die Bestimmung der Zufluss-Fraktion aus, da sie möglicherweise nicht die Infiltrationstemperaturen widerspiegeln. Aus eben diesem Grund können die Edelgase nicht für die Berechnung der Infiltrationshöhen verwendet werden.

Die stabilen Isotope können grundsätzlich ebenfalls als Proxy der Zufluss-Fraktion verwendet werden ($P_i = \delta^{18}O_i$), da diese eine höhenabhängige Zusammensetzung aufweisen. Niederschläge, die in größeren Höhen infiltrieren, sind an schweren Isotopen angereichert. Für Grundwasser des Hessischen Rieds, das nicht bzw. kaum vom Kristallin beeinflusst ist, kann anhand der Probe 16 mit dem niedrigsten $\delta^{18}O$ -Wert das Endglied im Einklang mit dem Wert aus Wollschläger [2003] zu $P_{HR} = \delta^{18}O_{HR} = -7,79\text{‰}$ abgeschätzt werden (siehe Kapitel 5.1.3). Die Bestimmung des Endgliedes im Kristallin P_K gestaltet sich jedoch ungleich schwieriger, da die mittleren Infiltrationshöhen der Grundwässer nicht unabhängig von den stabilen Isotopen bestimmt werden können. Eine Abschätzung der mittleren Infiltrationshöhe im Kristallin von ca. 400 m (Unsicherheit von ± 200 m) führt zusammen mit der Höhenabhängigkeit des $\delta^{18}O$ aus Gleichung 5.4

ID	Höhe [m]	$\delta^{18}\text{O}_m$ [‰]	X aus $\delta^{18}\text{O}$	T_m [°C]	X aus T_m
10	98	-8,14	$0,3 \pm 0,2$	11,5	$0,3 \pm 0,3$
15	95	-8,16	$0,4 \pm 0,2$	12,8	-
16	96	-7,79	$0,0 \pm 0,1$	11,4	$0,3 \pm 0,3$
17	95	-8,14	$0,3 \pm 0,2$	11,6	$0,2 \pm 0,3$
20	93	-8,52	$0,7 \pm 0,4$	12,1	-
25	116	-8,64	$0,8 \pm 0,4$	11,7	$0,1 \pm 0,3$
26	101	-8,41	$0,6 \pm 0,3$	11	$0,6 \pm 0,4$
30	108	-8,62	$0,8 \pm 0,4$	11,3	$0,4 \pm 0,3$
31	106	-8,83	$1,0 \pm 0,5$	12,3	-
33	121	-8,19	$0,4 \pm 0,2$	11,8	$0,1 \pm 0,3$

Tabelle 5.9: Berechnung der Zufluss-Fraktion X .

Die Berechnungen erfolgten nach Gleichung 5.14 für die stabilen Isotope mit $P_{HR} = \delta^{18}\text{O}_{HR} = -7,79\text{‰}$, $P_K = \delta^{18}\text{O}_K = -8,8\text{‰}$ und mit Hilfe der Wassertemperaturen mit $P_{HR} = T_{HR} = 11,9^\circ\text{C}$ und $P_K = T_K = 10,3^\circ\text{C}$.

von $\delta^{18}\text{O} = -0,0025 \cdot H - 7,8$ zu einem Endglied von $P_K = \delta^{18}\text{O}_K = -8,8\text{‰}$ ($\pm 0,5\text{‰}$). Tabelle 5.9 zeigt die nach Gleichung 5.14 berechneten Zufluss-Fractionen. Hierfür ergeben sich Werte zwischen 20% und 100%. Neben der Probe 16, die per Definition keinen Zufluss aus dem Kristallin besitzt, zeigen die Proben 10 und 15 (17) ebenfalls wie erwartet nur geringe Anteile kristallinen Wassers.

Als weiterer möglicher Proxy steht die gemessene Temperatur der Wasserproben zur Verfügung. Wie bereits in Kapitel 5.2.2 erläutert wurde, sollten besonders für flache Grundwässer die gemessenen Wassertemperaturen der Proben gut mit den Infiltrationstemperaturen übereinstimmen. Grundwässer, die demnach im Kristallin infiltrierten, müssten niedrigere Temperaturen zeigen als lokal im Hessischen Ried gebildetes Grundwasser. Die Ergebnisse der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ aus Kapitel 5.1.2 haben gezeigt, dass die Saisonalität der Grundwasserneubildung ganzjährig gleichmäßig verteilt ist und deshalb saisonal bedingte Temperaturänderungen hier vernachlässigt werden können. Der wesentliche Nachteil bei der Verwendung der Wassertemperaturen ist jedoch, dass sie sich nicht konservativ verhalten können und es möglich ist, dass sie während des Transportes im Grundwasserleiter verändert werden. Aus diesem Grund kann mit dieser Methode ebenfalls nur eine sehr grobe Abschätzung der Zufluss-Fraktion X versucht werden.

Ein deutliches Beispiel für das nicht konservative Verhalten der Wassertemperatur findet sich ebenfalls in dem Probenstet 10, 15 und 16. Während die Proben 10 und 16 Wassertemperaturen von $11,5^\circ\text{C}$ und $11,4^\circ\text{C}$ zeigen unterscheidet sich Probe 15 durch eine erhöhte Temperatur von $12,8^\circ\text{C}$. Die Tatsache, dass diese Probe ebenfalls eine erhöhte radiogene ^4He -Konzentration aufweist, deutet darauf hin, dass zumindest anteilig tief zirkulierendes Wasser in der Probe zu finden ist, das auf Grund des geothermalen Temperaturgradienten in der Erdkruste erwärmt wurde (siehe Kapitel 5.2.3). Ein ähnliches Verhalten zeigt ebenfalls Probe 31 mit einer hohen Wassertemperatur von $12,3^\circ\text{C}$ und einer erhöhten radiogenen ^4He -Konzentration.

Dass die gemessenen Wassertemperaturen jedoch in den meisten Fällen in erster Näherung ein gutes Maß für die Infiltrationstemperaturen darstellen sollten, zeigt Abb. 5.11. Die Wassertemperaturen sind dabei vergleichbar mit dem Verlauf der mittleren Bodentemperatur in Abhängigkeit der Höhe. Die Infiltrationstemperatur selbst sollte nach

der allgemeinen Vorstellung der Grundwasserbildung der Bodentemperatur entsprechen.

Mit Hilfe der höhenabhängigen Bodentemperatur $T = -0,0056 \cdot H + 12,53$ (siehe Kapitel 5.2.2) lässt sich aus einer mittleren Höhe der Probennahmestellen des Hessischen Rieds von 120 m das entsprechende Endglied $P_{HR} = T_{HR}=11,9^\circ\text{C}$ bestimmen. Für die Bestimmung des kristallinen Endgliedes T_K schätzen wir, wie auch schon bei den stabilen Isotopen, die Infiltrationshöhe des kristallinen Grundwassers zu 400 ± 200 m ab, so dass sich aus der höhenabhängigen Bodentemperatur ein Wert von $T_K=10,3^\circ\text{C}$ ergibt. Zwar liefern die stabilen Isotope die Information, dass Wasser des Hessischen Rieds anteilig aus dem Kristallin stammt, jedoch lassen sich daraus keine genaueren Infiltrationshöhen berechnen (Gleichung 5.4), da die stabilen Isotope ebenfalls aus einer Mischung verschiedener Wässer hervorgegangen sind und damit nur eine „Mischhöhe“ bestimmbar wäre.

Tabelle 5.9 stellt die mit diesen Parametern berechneten Zufluss-Fractionen dar. Für den Fall der Proben 15, 20 und 31 liegen die Wassertemperaturen höher als das Endglied des Hessischen Rieds. Diese Proben zeigen vermutlich das Problem, dass die Temperaturen nicht konservativ sind. In diesen Fällen wurde die Zufluss-Fraktion nicht berechnet. Auch mit Hilfe der Wassertemperaturen finden sich, wie schon bei der Berechnung der Zufluss-Fraktion anhand der stabilen Isotope, stark unterschiedliche Werte zwischen 10% und 60%. Infolge der Unsicherheit in der Abschätzung der Infiltrationshöhe und damit des Endgliedes T_K sind die Zufluss-Fractionen ebenfalls mit sehr großen Unsicherheiten behaftet. Ein qualitativer Vergleich mit den Zufluss-Fractionen anhand der stabilen Isotope bestätigt, dass die Proben des Hessischen Rieds aus kristallinen Wässern und aus Wässern des Hessischen Rieds zusammengesetzt sind, und dass das alleinige Vorhandensein kristallinen Wassers unwahrscheinlich ist. Ein genauerer Vergleich der Zufluss-Fractionen erscheint auf Grund der großen Unsicherheiten in den einzelnen Werten wenig sinnvoll.

Letztlich wäre es generell denkbar, die spezifische Leitfähigkeit des Wassers für eine Abschätzung der Zufluss-Fraktion X zu verwenden. Jedoch stellt sich hier ein ähnliches Problem wie im Falle der Wassertemperaturen dar. Die Leitfähigkeiten der Grundwässer sind nicht konservativ und können z.B. durch anthropogene Beeinflussung oder durch Mischung mit salzhaltigem Tiefenwasser (siehe Kapitel 5.5) Veränderungen zeigen. Zudem ist es nicht möglich auf Grund der sehr großen Streuung der Leitfähigkeiten (Kapitel 5.5) die Endglieder des Kristallins und des Hessischen Rieds abzuschätzen. Damit scheidet dieses Verfahren für die Bestimmung der Zufluss-Fraktion aus.

Insgesamt scheinen die Zufluss-Fractionen X anhand der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ die besser definierten Ergebnisse zu liefern, die zumindest teilweise durch die Wassertemperaturen gestützt werden können. In Anbetracht der großen Unsicherheiten bei der Bestimmung der Zufluss-Fractionen ist jedoch fraglich, inwieweit diese Abschätzungen sinnvoll sind und zu verwertbaren Ergebnissen führen. Letztlich können die stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ nur einen Hinweis auf den kristallinen Ursprung des Grundwassers liefern, jedoch keinen Beweis. In Anbetracht der Tatsache, dass keine weiteren Datensätze für die Bestimmung der Zufluss-Fraktion zur Verfügung stehen, sind die hier berechneten Werte jedoch für eine Abschätzung der Zuflussraten q anwendbar.

ID	Zufluss-Fraktion X aus $\delta^{18}O$	Komponente jungen Wassers aus 3H - 3He -Datierung
10	$0,3 \pm 0,2$	$0,15 \pm 0,30$
15	$0,4 \pm 0,2$	1
16	$0,0 \pm 0,1$	$0,15 \pm 0,2$
17	$0,3 \pm 0,2$	$0,65 \pm 0,2$
20	$0,7 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,4$
25	$0,8 \pm 0,4$	$0,2 \pm 0,45$
26	$0,6 \pm 0,3$	$0,05 \pm 0,05$
30	$0,8 \pm 0,4$	$0 \pm 0,05$
31	$1,0 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,1$
33	$0,4 \pm 0,2$	1

Tabelle 5.10: Vergleich der Zufluss-Fractionen X aus dem Kristallin anhand der stabilen Isotope und der Mischungsverhältnisse abgeleitet aus der Datierung der Grundwässer.

5.7.5.2 Bestimmung der Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten v und Zufluss-raten q

Für die Bestimmung der Grundwasser-Fließgeschwindigkeiten (Abstandsgeschwindigkeiten) v aus dem Kristallin ins Hessische Ried muss die Mischung von Grundwasserkomponenten verschiedener Verweilzeiten beachtet werden. Wie die Abschätzungen der Zufluss-Fraktion X im vorherigen Kapitel zeigte, setzen sich die Grundwässer sehr wahrscheinlich aus verschiedenen Anteilen kristalliner und im Hessischen Ried infiltrierter Niederschläge zusammen. Dementsprechend zeigen die 3H - 3He -Alter der Grundwasserproben eine Mischung zwischen den Altern der beiden Komponenten. Für die Berechnung der Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers aus dem Kristallin benötigt man das Alter der kristallinen Komponente. Kennt man die Fraktion X der kristallinen Komponente benötigt man für die Bestimmung (Mischungsrechnung) der „kristallinen Verweilzeit“ das Endglied der Verweilzeit im Hessischen Ried. Dieses Endglied kann jedoch sehr variable Werte je nach Ort der Probennahme im Hessischen Ried annehmen und kann kaum realistisch abgeschätzt werden. Eine Ausnahme bildet der Grenzfall einer tritiumfreien „alten“ Komponente des Hessischen Rieds. Unter der Vorstellung, dass der Anteil des Wassers, das nicht aus dem Kristallin stammt, tritiumfrei ist, würde das 3H - 3He -Alter nur die junge Komponente datieren, die folglich aus dem Kristallin stammt.

Der überwiegende Teil der Proben des Hessischen Rieds zeigte bei den Betrachtungen der 3H - 3He -Datierung in Kapitel 5.3.2, dass hier binäre Mischung zwischen alten und jungen Wässern sichtbar ist. Entspräche die junge Mischungskomponente dem Wert der Zufluss-Fraktion X aus dem Kristallin, so würde in diesem Fall die Altersbestimmung direkt das kristalline Wasser datieren. Inwieweit diese junge, datierbare Komponente allein durch Grundwasser aus dem Kristallin gebildet wird, zeigt ein Vergleich der Mischungsverhältnisse anhand der Datierungen (Tabelle 5.6) und der Zufluss-Fractionen X der stabilen Isotope (Tabelle 5.9).

Tabelle 5.10 fasst die Ergebnisse nochmals zusammen. Für einige Proben scheint die Annahme als grobe Abschätzung gerechtfertigt, dass die datierbare Wasserkomponente im Wesentlichen aus dem Kristallin zuströmt - Proben 10 und 20. Probe 16 kann von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen werden, da hier aller Wahrscheinlichkeit nach kein Wasser aus dem Kristallin zu finden ist. Proben, bei denen der Anteil der kristalli-

nen Komponente geringer ist als der Anteil der jungen Komponente (Proben 15, 17, 33), können als Hinweis darauf verstanden werden, dass die binäre Mischung nicht zwischen einer jungen und alten tritiumfreien Komponente stattfindet, sondern mit einer alten aber dennoch tritiumtragenden Komponente. Für Proben, die keine junge Komponente aufweisen jedoch einen Zufluss aus dem Kristallin, wäre es denkbar, dass der kristalline Anteil des Grundwassers ebenfalls eine sehr hohe Verweilzeit besitzt und tritiumfrei ist. In diesem Fall kann nur ein Mindestalter der Proben angegeben werden und damit eine maximale Fließgeschwindigkeit v .

Letztlich können nur Proben für eine genaue Bestimmung der Fließgeschwindigkeit v verwendet werden, bei denen die junge datierbare Komponente dem Kristallin zugeordnet werden kann. In Anbetracht der Tatsache, dass die Daten der Zufluss-Fractionen mit großen Unsicherheiten behaftet sind, muss davon ausgegangen werden, dass deren Aussagekraft zu gering ist, um die getrennte Datierung der einzelnen Komponenten des Kristallins und des Hessischen Rieds zu ermöglichen. In dem Fall, dass die Datierung des Grundwassers nicht allein auf den kristallinen Anteil zurückzuführen ist, sondern ebenfalls auf lokal im Hessischen Ried gebildetes junges Grundwasser (z.B. Uferfiltrat oder lokale Niederschläge, usw.), würde man möglicherweise die Grundwasseralter des kristallinen Wassers unterschätzen. Die Grundwasserdatierung kann damit nur für die Abschätzung einer oberen Grenze der Fließgeschwindigkeiten v verwendet werden. Da die Zufluss- bzw. Neubildungsrate q proportional zur Fließgeschwindigkeit v ist (Gleichung 5.13) kann damit ebenfalls nur eine obere Grenze der Zuflussrate angegeben werden.

Für die Berechnung der Fließgeschwindigkeiten sind zwei grundsätzliche Ansätze denkbar. Zunächst könnte man Paare von Probennahmestellen im Kristallin und im Hessischen Ried verwenden, die auf Grund der Verteilung der ^3H - ^3He -Alter gemeinsame Fließpfade vermuten lassen. Aus deren Abständen s und Altersunterschieden Δt würde man die Fließgeschwindigkeiten bestimmen. Offensichtlich ist die räumliche Auflösung der Probennahmestellen zu gering, als dass es mit letzter Sicherheit möglich ist festzustellen, inwieweit zwei Probennahmestellen an einem gemeinsamen Fließpfad teilnehmen. Die Probennahmestellen des Kristallins befinden sich zudem einige Kilometer vom Westrand des Kristallins entfernt, so dass aus hydrogeologischer Sicht ein (unterirdischer) Zustrom von Grundwasser aus diesen Probennahmestellen des Kristallins ins Hessische Ried unwahrscheinlich erscheint [Vero, persönliche Mitteilung]. Aus diesem Grund gehen wir davon aus, dass Grundwasser nur von der westlichen Höhenkante des Kristallins in direkter Nähe zum Hessischen Ried zuströmen kann und nicht aus dem inneren Odenwald (ähnlich der Abb. 5.37). Die Annahme ist insofern gerechtfertigt, als dass der westliche Rand des Kristallins sehr steil aufsteigt und die Luftmassen zum Ausregnen gezwungen werden und damit zur Grundwasserneubildung beitragen.

In diesem Fall liefert eine Abschätzung der möglichen Einzugsgebiete bzw. Neubildungsgebiete der Probennahmestellen des Hessischen Rieds auf Grund der Morphologie des westlichen Kristallins eine Näherung für die Fließlänge s des Grundwassers. Unter der Annahme, dass dort Grundwasserneubildung stattfindet, geben die ^3H - ^3He -Alter der entsprechenden Proben des Hessischen Rieds direkt die Fließdauer Δt an.

Tabelle 5.11 zeigt die so berechneten Fließgeschwindigkeiten. Teilweise kann die tatsächliche Alterszunahme Δt nicht bestimmt werden, da in diesen Fällen das ^3H - ^3He -Alter der Proben nur als >45 Jahre angegeben werden kann (15, 20, 25, 31, 33). Da die tatsächlichen Alter der Grundwässer weitaus größer sein können, zeigen diese Proben damit eine obere Grenze der Abstandsgeschwindigkeiten. Probennahmestelle 17 zeigt

ID	Abstand	Alter	Abstandsgeschw. v [m/a]	Zuflussrate q	
	[m]	[a]		[m ³ /(a m ²)]	[l/(s km ²)]
10	2000±500	27,6±1,7	73±19	<2,2±1,2	<70±39
15	5800±500	>45	<129±11	<3,9±2,0	<124±63
17	4000±500	8,9±2,9	447±156	<13,4±8,2	<431±263
20	4800±500	>45	<107±11	<3,2±1,6	<103±53
25	3000±500	>45	<67±11	<2,0±1,1	<64±34
26	3300±500	33,4±3,3	99±18	<3,0±1,6	<95±51
30	4800±500	39,3±4,6	122±19	<3,7±1,9	<118±62
31	3300±500	>45	<73±11	<2,2±1,2	<71±37
33	3800±500	>45	<84±11	<2,5±1,3	<81±42

Tabelle 5.11: Abschätzung der Fließgeschwindigkeiten v und Zuflussraten q . Die Zuflussraten q berechnen sich zusammen mit der Abstands- bzw Fließgeschwindigkeit v nach Gleichung 5.13. Die Porosität n wird zu $0,03\pm 0,015$ abgeschätzt [Vero, persönliche Mitteilung].

eine sehr hohe Geschwindigkeit von über 400 m/a, die weit über den übrigen Werten von ca. 67 bis 129 m/a liegt. Grund hierfür ist das sehr junge Alter der Probe 17 von ca. 9 Jahren in Kampagne 1. Vergleicht man deren Datierung aus Kampagne 1 mit Kampagne 3, so zeigt diese Probe einen signifikanten Unterschied zwischen beiden Kampagnen von 15 Jahren (Kampagne 3: 24,5 Jahre). Wie in Kapitel 5.6.3 erläutert wurde, besteht die Möglichkeit, dass diese Probennahmestelle veränderliche Grundwasserneubildungsgebiete bzw. Grundwasserzuflüsse zeigt, auf Grund von Änderungen der Grundwasserdynamik in dieser Region. Diese Probennahmestelle wird daher von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen. Die übrigen Proben zeigen relativ einheitliche Abstandsgeschwindigkeiten zwischen 67 und 129 m/a und im Mittel von (94 ± 24) m/a.

Nach Gleichung 5.13 führt die Abstands- bzw Fließgeschwindigkeit v zur Bestimmung der Zufluss- bzw. Neubildungsrate q . Da es anhand der Daten nicht möglich ist, allein das Wasser zu datieren, das aus dem Kristallin zuströmt, handelt es sich bei den Fließgeschwindigkeiten um Maximalwerte. Als weitere Schwierigkeit kommt dabei die Abschätzung der Porosität hinzu. Die Porosität des kristallinen Gesteins im Untersuchungsgebiet ist stark an das Vorhandensein von Diskontinuitäten gekoppelt und kann daher lokale Unterschiede zeigen. Als Porosität verwenden wir daher einen mittleren Wert von $0,03\pm 0,015$ [Vero, persönliche Mitteilung]. Die daraus ermittelten Zufluss- bzw. Neubildungsraten q des Grundwassers, das aus dem Kristallin ins Hessische Ried zufließt, sind in Tabelle 5.11 angegeben (in Einheiten von [m³/(a m²)] und [l/(s km²)]). Die einzelnen Werte zeigen große Unsicherheiten von bis zu 56% auf Grund der Unsicherheiten in der Bestimmung der Abstandsgeschwindigkeit und der Porosität. Dennoch ermöglichen die Ergebnisse zumindest eine Abschätzung der Größenordnung für die Rate des Zuflusses. Wir finden eine relativ große Streuung von 70 bis 118 l/(s km²) für Proben, die datierbare Wasseralter zeigen (ausgenommen Probe 17). Proben für die nur ein Alter von >45 Jahren angegeben werden kann, zeigen eine obere Grenze der Zuflussrate von 64 bis 124 l/(s km²).

Abschließend zeigen die Daten damit, dass die mittlere Zuflussrate von kristallinem Grundwasser ins Hessische Ried nur mit großen Unsicherheiten abgeschätzt werden kann. Als obere Grenze ergibt sich im Mittel ein Wert von $(2,8\pm 0,8)$ m³/(a m²) bzw. (90 ± 23) l/(s km²).

Neben der hier vorgestellten Studie existieren keine weiteren Untersuchungen, die Auskunft über die Größe des Grundwasserzuflusses bzw. des Randzuflusses aus dem Kristallin ins Hessische Ried geben können. Als Vergleichswert kann lediglich eine Arbeit von Gerdes [2003] herangezogen werden, bei der ein umfangreiches Grundwassermodell des Hessischen Rieds entworfen wurde, das unter anderem als Randbedingung einen Randzufluss aus dem Odenwald von ca. $2,51/(\text{s km}^2)$ annimmt. Dieser Wert ist damit um über eine Größenordnung kleiner als der hier ermittelte Wert und damit konsistent mit der Obergrenze des kristallinen Zuflusses. Grund hierfür ist zum einen, dass es innerhalb unserer Studie nicht möglich war unterirdische Zuflüsse von oberirdischen zu trennen. Die Größe des unterirdischen Randzuflusses allein kann somit nicht angegeben werden. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Bestimmung des Grundwasserzuflusses anhand der Isotopenmethoden die Grenze des Möglichen darstellt und damit besonders mit Hinblick auf die Komplexität des Untersuchungsgebietes nicht mehr als eine grobe Abschätzung ergeben kann.

Kapitel 6

Vergleich mit den Ergebnissen der hydrogeologischen Studie

In diesem Kapitel werden einige Ergebnisse der hier vorgestellten Isotopen- und Tracerstudie mit den Ergebnissen der hydrogeologischen und hydrochemischen Untersuchung von Dipl. Geologe G.Vero verglichen. Derzeit werden die Proben der Kampagnen 2003, 2004 und 2005 im Rahmen eines Abschlussberichtes [Vero, 2007] und einer Dissertation ausgewertet und können damit nur anhand weniger Beispiele mit den Ergebnissen dieser Arbeit verglichen werden. Die Darstellung der im Folgenden präsentierten Ergebnisse [Vero, persönliche Mitteilung] beruht daher auf vorläufigen Daten. Für eine detailliertere Verknüpfung der endgültigen Ergebnisse dieser beiden Arbeiten muss auf die entsprechende Dissertation von Dipl. Geologe G.Vero verwiesen werden.

6.1 Buntsandstein

Ein Ergebnis der Tracerstudie war die Identifizierung einer nördlich gerichteten Grundwasserströmung im Buntsandstein anhand der Verteilung der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ und teilweise der ^3H - ^3He -Alter, wie sie schon von Backhaus & Rawanpur [1978] gefunden werden konnte. Die Auswertung der hydrochemischen Parameter hinsichtlich der Hauptkationen und -anionen bestätigen dieses Verhalten ebenfalls. Eine Auswertung der Spurenelemente brachte keine zusätzlichen Erkenntnisse.

In Abb. 6.1 (oben) wird die elektrische Leitfähigkeit der Proben gegen den pH-Wert dargestellt. Dabei sind die Ergebnisse der drei Messkampagnen zusammengefasst. Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für den Gehalt an gelösten Salzen im Grundwasser und ist u.a. an den pH-Wert des Grundwassers gebunden. Die Grundwässer zeichnen sich generell durch sehr geringe Lösungsinhalte aus. Bemerkenswert ist zudem, dass die einzelnen Proben der verschiedenen Kampagnen keine größeren Schwankungsbreiten in ihren Lösungsinhalten aufweisen. Anhand der Leitfähigkeit lassen sich für die Proben des Buntsandsteins drei Gruppen identifizieren.

Gruppe 1 wird von den Proben der Messstellen 41 und 42 gebildet. Diese sind durch sehr geringe Lösungsinhalte charakterisiert, bei pH-Werten zwischen 5,5 und 6,0 und elektrischen Leitfähigkeiten zwischen 40 und 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Die Proben der Messstelle 44 und 45 mit pH-Werten zwischen 5,7 und 6,3 bilden Gruppe 2. Die Leitfähigkeiten liegen im Bereich von 105 und 110 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Etwas höhere

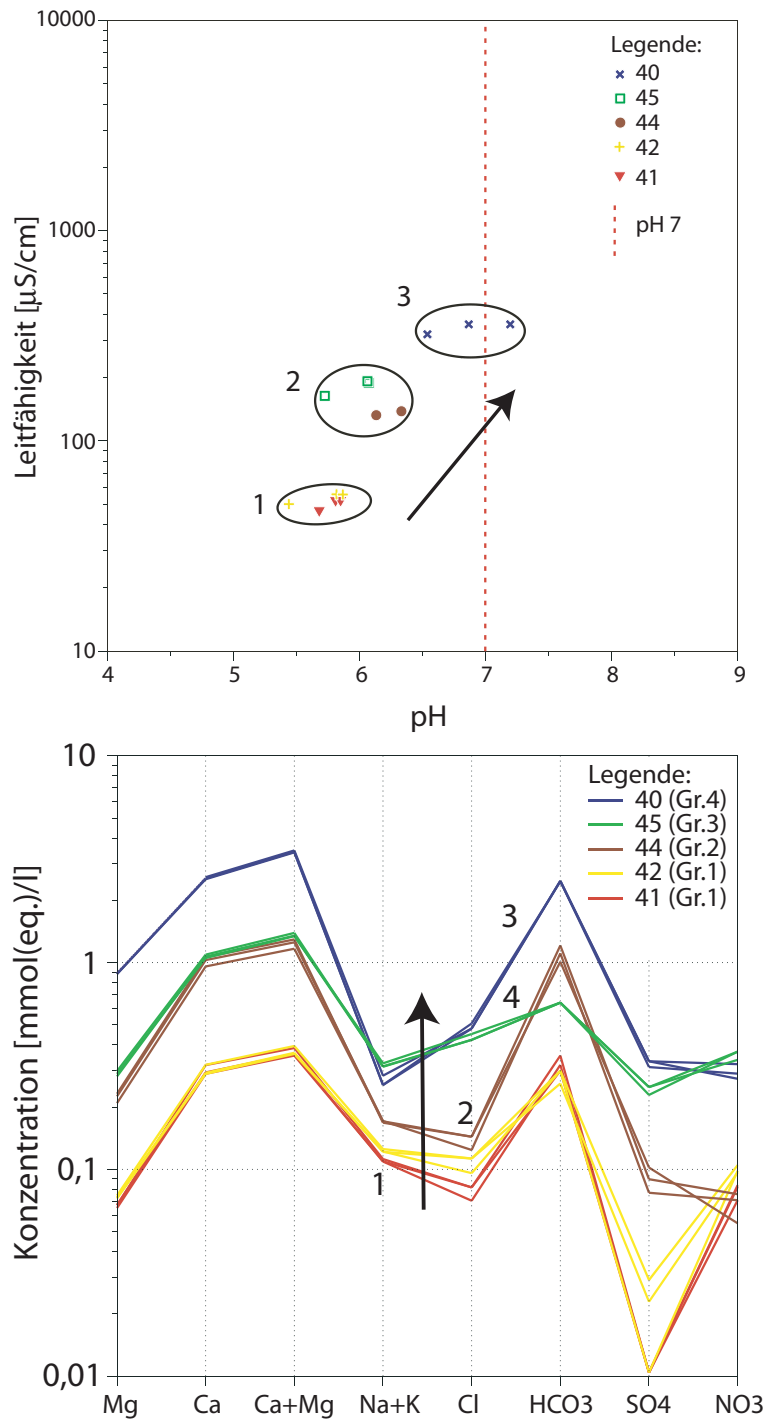


Abbildung 6.1: Leitfähigkeit, pH-Wert, Hauptkationen und -anionen ausgewählter Proben des Buntsandsteins (aller Kampagnen).

oben: Darstellung ausgewählter Proben des Buntsandsteins in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Leitfähigkeit. **unten:** Verteilung der Hauptkationen und -anionen. Die Pfeile deuten jeweils die Entwicklungen in Richtung der nördlichen Grundwasserfließrichtung an. Quelle: [Vero, persönliche Mitteilung]

Lösungsinhalte als die der Messstelle 44 weisen die Proben der Messstelle 45 auf.

Die Gruppe 3 setzt sich aus den Proben der Messstelle 40 zusammen. Sie weisen Leitfähigkeiten zwischen 200 und 300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ auf. Die pH-Werte bewegen sich zwischen 6,8 und 7,3.

Abb. 6.1 (unten) stellt die gleichen Proben wie in Abb. 6.1 (oben) im so genannten Schoeller-Diagramm dar (ebenfalls alle Daten der drei Messkampagnen). Im Schoeller-Diagramm werden die Hauptkationen und -anionen der Proben als Äquivalentkonzentration in $\text{mmol}(\text{eq.})/\text{l}$ dargestellt, wodurch ein Vergleich der Ionenkonzentrationen und Ionenverhältnisse der Proben ermöglicht wird. Grundwässer gleicher Zusammensetzung können gruppiert und Wechselwirkungen zwischen den Wässern identifiziert werden. Dargestellt ist die Verteilung der Hauptkationen, der Erdalkali Magnesium und Calcium, der Alkali in der Summe aus Natrium und Kalium sowie die Hauptanionen Hydrogenkarbonat, Sulfat und Nitrat.

In Abb. 6.1 (unten) gliedern sich die Grundwässer in vier Gruppen auf, die sich für den Buntsandstein typisch durch geringe Gesamtkonzentrationen auszeichnen.

Die Gruppe 1 wird von den Proben der Messstellen 41 und 42 gebildet, deren Grundwässer sich durch geringe Äquivalentkonzentrationen der Hauptinhaltsstoffe auszeichnen und sich sehr stark in ihrer Ionenzusammensetzung ähneln. Die Hauptkationen bilden Calcium, gefolgt von Natrium und Kalium. Magnesium weist dabei die geringste Äquivalentkonzentration auf. Die Hauptanionen bilden das Hydrogenkarbonat und Chlorid. Auffällig sind die geringen Sulfatkonzentrationen bei gleichzeitig höherem Nitratgehalt. Eine Probe der Messstelle 41 weist zusätzlich einen erhöhten Phosphatgehalt auf, was auf anthropogene Beeinflussung hindeutet.

Die zweite Gruppe setzt sich aus den Proben der Entnahmestelle 44 zusammen. Diese Proben ähneln stark den Ionenverhältnissen der Gruppe 1. Hauptkationen bilden wieder die Erdalkali Calcium und Magnesium. Bei den Anionen dominiert wie in Gruppe 1 das Hydrogenkarbonat. Die Konzentration der Alkali liegt ebenfalls über der des Chlorids. Die Gehalte an Sulfat sind deutlich erhöht. Die Nitratkonzentrationen sind etwas geringer als die der Gruppe 1. Auch diese Wässer sind anthropogen beeinflusst, da die Gehalte der Alkali mit denen des Chlorids übereinstimmen.

Die dritte Gruppe wird durch die Grundwasserproben der Entnahmestelle 40 gebildet, deren Hauptkationenverhältnisse denen der bisher beschriebenen Gruppen gleichen. Auffällig ist die Umkehrung des Alkali-Chloridverhältnisses, d.h. die Konzentrationen von Chlorid zu den Alkali sind erhöht. Ebenso liegen die Äquivalentkonzentrationen der Erdalkali höher als die des Hydrogenkarbonats. Beim Vergleich der Äquivalentkonzentration von Chlorid, Sulfat und Nitrat wird deutlich, dass die anthropogene Beeinflussung des Grundwassers durch Düngemittel verursacht sein muss.

Die vierte Gruppe - Probennahmestelle 40 - weicht von den drei ersten Gruppen hinsichtlich der Ionenverhältnisse ab. Die Verteilung der Kationen ähnelt denen der Gruppe 2. Die Äquivalentkonzentrationen der Anionen weichen deutlich von denen der drei anderen Gruppen ab. Die Gehalte an Nitrat liegen über denen der übrigen Wässer und die Sulfatkonzentrationen sind ebenfalls in allen drei Proben erhöht. Das Verhältnis der Äquivalentkonzentrationen von Chlorid zu den Alkali ähnelt dem der Gruppe 3. Es fällt auf, dass die Äquivalentkonzentration der Erdalkali gegenüber der des Hydrogenkarbonats deutlich erhöht ist und somit eher dem Grundwasser der Gruppe 3 gleicht.

Insgesamt zeigt sich, dass die Äquivalentkonzentrationen von den im Süden gelegenen Entnahmestellen 41 und 42 (Gruppe 1) nach Norden hin zur Entnahmestelle 40 (Gruppe

3) kontinuierlich ansteigt. Dabei fällt auf, dass sich die Wässer der Gruppen 1–3 bezüglich ihrer Ionenzusammensetzung bzw. Ionenverhältnisse ähneln. Die Ausnahme bilden die Proben der Gruppe 4 (Entnahmestelle 45).

Zusammenfassend lassen sich die Ergebnisse in Abb. 6.1 folgendermaßen interpretieren: Aus dem Vergleich der Leitfähigkeiten und pH-Werten der Proben lässt sich ein genereller Trend der Zunahme der Lösungsinhalte von Süden ($35 \mu\text{S}/\text{cm}$) nach Norden (ca. $350 \mu\text{S}/\text{cm}$) ablesen. Die geringen Lösungsinhalte deuten auf relativ junge, meteorische Wässer hin. Des Weiteren ist zu erkennen, dass der pH-Wert der Proben mit zunehmender Leitfähigkeit von 5,4 bis auf 7,3 ansteigt. Hier deutet sich ein höheres Puffervermögen der Wässer durch die Zunahme der Gesamtlösungsinhalte an, da die Proben mit niedrigem pH-Wert gleichzeitig geringere Leitfähigkeiten aufweisen. Auch hier ist ein Trend von Süden nach Norden erkennbar. Dies scheint insofern plausibel, da die jungen, meteorischen Wässer (südliche Proben) relativ schnell durch die relativ geringmächtige Bodenzone des Buntsandsteins ins Grundwasser übertreten. Beim Durchsickern löst sich das vorhandene Kohlendioxid in Form von Kohlensäure im Wasser und führt zum Absinken des pH-Wertes der Grundwässer. Aufgrund der geringen Verweilzeiten und der damit verbundenen geringen Lösungsinhalte können Säureeinträge, wie durch die Kohlensäure, nicht ausreichend gepuffert werden.

Betrachtet man nun die Zusammensetzung der Grundwässer hinsichtlich der Hauptkationen und -anionen, so ist erkennbar, dass die Wässer der Gruppen 1–3 sehr ähnliche Ionenverhältnisse aufweisen, die sich im Trend von Süden nach Norden, wie zuvor beschrieben, in ihren Gesamtkonzentrationen verändern. Daraus kann geschlossen werden, dass es sich um ein und dasselbe Grundwasser handeln könnte. Bei der Bewegung des Grundwassers durch die Grundwasserleiter in Richtung Norden erhöht sich die Aufnahme von Ionen bzw. steigen die Gesamtkonzentrationen und die anthropogene Beeinflussung (Nitrat und Sulfateinträge) an. Die Abweichung der Ionenzusammensetzung der Proben-entnahmestelle 45 könnte durch die Mischung von Grundwasser aus dem Kristallin verursacht sein. Auffällig ist der geringere Hydrogenkarbonatgehalt dieser Proben im Vergleich zu den übrigen Wässern. Allerdings ist das Wasser der Proben durchgängig anthropogen belastet, was die weitere Interpretation verfälscht. Anhand der isotopischen Signatur der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ kann eine Mischung mit kristallinem Wasser ebenfalls nicht ausgeschlossen werden.

Südlich der Probennahmestelle 40 wird das Grundwasser scheinbar zum Aufsteigen gezwungen, da sich das relativ geringdurchlässige Grundgebirge in geringen Tiefen unter dem Unteren Buntsandstein befindet und so eine Schwelle bildet. Backhaus & Rawanpur [1978] haben in diesem Bereich durch Abflussmessungen erhebliche Abflusszuwächse in dem Fluss „Mümling“ nachgewiesen, die nicht durch den oberirdischen Zufluss durch die Vorfluter aus dem Einzugsgebiet erklärt werden können. Das überschüssige Wasser muss also aus dem Grundwasser in die Mümling übertreten. Bei der Ionenzusammensetzung der Proben aus der Messstelle 40 kann man einen Zufluss von Grundwasser aus dem Kristallin vermuten. Dies ergibt sich aus dem höheren Anteil von Erdalkali im Vergleich zum Hydrogenkarbonat. Auch hier kann der Zufluss einer kristallinen Komponente anhand der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ nicht ausgeschlossen werden. Zudem zeigen die Datierungen anhand von SF_6 im Vergleich mit den ^3H - ^3He -Altern eine SF_6 Überhöhung, die charakteristisch für kristallines Wasser ist (Kapitel 5.3.3).

Die Ergebnisse der ^3H - ^3He -Datierungen aus Kapitel 5.3.2 zeigen, dass das Grundwas-

ser im Bereich des Buntsandsteins durch binäre Mischung aus altem (tritiumfreiem) und jungem (tritiumtragendem) Wasser hervorgegangen ist. Dieses Ergebnis kann durch hydrochemische Parameter bestätigt werden.

Einen Hinweis auf den Zutritt von jungen Grundwässern liefern besonders die Ergebnisse der Probennahmestellen 41 und 42. Diese Brunnen erschließen das tiefere Grundwasserstockwerk des Buntsandsteins. Hier sollte eine Beeinflussung des Grundwassers durch Düngemittel oder Auftausalze bei einer Brunnentiefe von >100 m nicht oder nur im geringen Maße nachweisbar sein. Die Tatsache, dass dies trotzdem der Fall ist, könnte ein Hinweis auf den Zutritt von Wässern mit kurzen Verweilzeiten sein. Hier wird die Rolle der Klüfte infolge der tektonischen Zerlegung des Michelstädter Grabens deutlich. Entlang tiefreichender Klüfte können Sickerwässer aus der Bodenzone relativ schnell in tiefere Grundwasserstockwerke gelangen.

Der Vergleich der Ionenverhältnisse macht deutlich, dass die Wässer durch die Erdalkali Magnesium und Calcium beeinflusst werden. Deren Herkunft kann aus der Bodenzone oder aus dem Grundwasserleiter selbst stammen. Naheliegende Einflussfaktoren können die Lössbedeckung oder Wässer aus dem Muschelkalk des zentralen Michelstädter Grabens sein. Die Alkali Natrium und Kalium zeigen bei den meisten Wässern eine deutliche Abhängigkeit von Chlorid. Dabei liegt die Äquivalentkonzentration von Natrium höher als die des Chlorids. Da in dem Gebiet des Michelstädter Grabens keine Salinarformationen bekannt sind, deutet dies auf anthropogene Beeinflussung hin. In diesem Fall auf die Nutzung von Auftausalz (NaCl). Die höhere Äquivalentkonzentration von Natrium zu Chlorid der Proben 40 und 45 weist zusätzlich auf eine weitere Natriumquelle hin. Dies könnte durch Düngemittel verursacht oder ein Hinweis auf Zuflüsse aus dem Kristallin sein. Die Feldspatverwitterung des dem Buntsandstein unterlagerten bzw. westlich angrenzenden Kristallins könnte die Ursache für erhöhte Natrium und Sulfatgehalte sein. Verstärkt wird dieses Indiz durch höhere Konzentrationen der Erdalkali gegenüber dem Hydrogenkarbonat. Diese Annahme ist jedoch sehr vorsichtig zu interpretieren, da im Buntsandstein Tonschichten auftreten, die zu Ionenaustauschprozessen zwischen diesem und dem Grundwasser führen können. Neben den Chloridgehalten sind in allen Wässern Sulfat und Nitrat enthalten. Das Verhältnis von Nitrat zu Sulfat deutet ebenfalls auf eine anthropogene Beeinflussung durch Düngemittel hin.

Diese Indikatoren zeigen, dass Wässer aus der Bodenzone bis in die tieferen Grundwasserstockwerke des Unteren Buntsandsteins einsickern können. Alle Grundwässer des Buntsandsteins deuten somit auf die Mischung jüngerer und älterer Wässer hin. Dieses Ergebnis deckt sich mit denen der Isotopen- und Tracerstudie. Ein wesentlicher Teil der Proben des Buntsandsteins weist anhand der ^3H - ^3He -Alter auf binäre Mischung zwischen altem (tritiumfreiem) und jungem (tritiumtragendem) Wasser hin (Kapitel 5.3.2).

6.2 Hessisches Ried

Ein wesentliches Ergebnis der hier vorgestellten Isotopen- und Tracerstudie ist die erfolgreiche Identifizierung von Grundwasser, das aus dem kristallinen Odenwald ins Hessische Ried einströmt und damit zur Grundwasserneubildung des Hessischen Rieds beiträgt. Da die Auswertung der hydrogeologischen und -chemischen Daten zum jetzigen Zeitpunkt nicht vollständig beendet ist, soll hier anhand einiger ausgewählter Proben kurz erläutert werden, inwieweit diese Daten das Ergebnis eines Zustroms kristallinen Wassers ins Hessische Ried stützen können.

Als Basis der Interpretation dient der Vergleich der Hauptkationen- und -anionen von Proben des Hessischen Rieds mit unmittelbar angrenzenden Messstellen des Kristallins. Mit Hilfe von dem bereits gezeigtem Schoeller-Diagramm und mit einem Piper-Diagramm können die Ionenkonzentrationen der Proben miteinander verglichen werden. Die Besonderheit eines Piper-Diagrammes gegenüber dem Schoeller-Diagramm besteht darin, dass die Verteilung der prozentualen Äquivalentkonzentrationen (der Hauptkationen- und -anionen) unabhängig von den Gesamtkonzentrationen miteinander verglichen werden können (anstatt der Verwendung von absoluten Äquivalentkonzentrationen).

In einem ersten Beispiel vergleichen wir die Messstellen 17 und 20 des Hessischen Rieds mit der benachbarten Messstelle 14 des Kristallins. Abb. 6.2 stellt sowohl die Daten als Schoeller- als auch als Piper-Diagramm dar. Im oberen Teil der Abb. 6.2 ist die prozentuale Verteilung der Ionenzusammensetzung im Piper-Diagramm dargestellt. Die Daten der Messstelle 14 zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit denen der Messstelle 17. Messstelle 20 zeigt teilweise leicht unterschiedliche Zusammensetzungen der Hauptkationen und -anionen, jedoch befinden sich die Werte sehr nah an den übrigen Proben. Im unteren Teil der Abb. 6.2 sind die entsprechenden Äquivalentkonzentrationen im Schoeller-Diagramm dargestellt. Hier zeigt sich zusätzlich zum Piper-Diagramm, eine mögliche Verwandtschaft der Messstellen 14 und 20 zueinander.

Insgesamt deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass die Messstellen des Hessischen Rieds möglicherweise durch kristallines Grundwasser beeinflusst sein können. Zusätzlich fällt auf, dass die Nitratgehalte der Proben aus dem Hessischen Ried sehr gering sind, was auf die fortgeschrittene Nitratreduktion im anoxischen Milieu der tiefen Grundwässer zurückzuführen ist.

Als zweites Beispiel vergleichen wir die Proben 10 und 16 des Hessischen Rieds mit der benachbarten Proben 11 des Kristallins. Abb. 6.3 stellt die Daten wieder in Form des Piper- und Schoeller-Diagrammes dar. Im Piper-Diagramm (Abb. 6.3 oben) zeigt sich eine starke Verwandtschaft der Messstellen 10 und 11 hinsichtlich der prozentualen Ionenverteilung. Die Proben der Messstelle 16 weichen auf Grund erhöhter Sulfat- und Chloridgehalte von den übrigen Proben ab. Im Schoeller-Diagramm (Abb. 6.3 unten) zeigen sich größere Unterschiede der Ionenkonzentrationen im Vergleich zu den Proben 14, 17 und 20 des ersten Beispiels. Während die Kationenkonzentrationen gut korrelieren, zeigen die Proben des Hessischen Rieds (Messstellen 10 und 16) höhere Sulfatgehalte und geringere Nitratgehalte. Auch hier scheint Nitrat reduziert zu sein. Die Chloridgehalte liegen durchweg über denen der Alkali. Bei den Proben aus dem Kristallin liegen im Gegensatz zu den Proben des Hessischen Rieds die Alkaligehalte höher als die Chloridgehalte. Die Alkaligehalte korrelieren mit denen des Sulfats, was eventuell auf anthropogene Beeinflussung zurückzuführen ist. Insgesamt zeigen die Proben des Hessischen Rieds damit leichte Abweichungen in der Charakteristik der Ionenzusammensetzung verglichen mit der benachbarten Probe des Kristallins. Die größten Abweichungen finden sich bei den Proben der Messstelle 16.

Dieses Ergebnis stimmt mit denen der Isotopen- und Tracerstudie überein, bei der auf Grund der stabilen Isotope $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ festgestellt werden konnte, dass die Messstellen 10 und 16 (ebenfalls 15) nur gering von kristallinem Grundwasser beeinflusst sind im Vergleich zu den übrigen Proben des Hessischen Rieds. Die Proben der Messstelle 16 weichen auch hier am stärksten von den restlichen Proben ab.

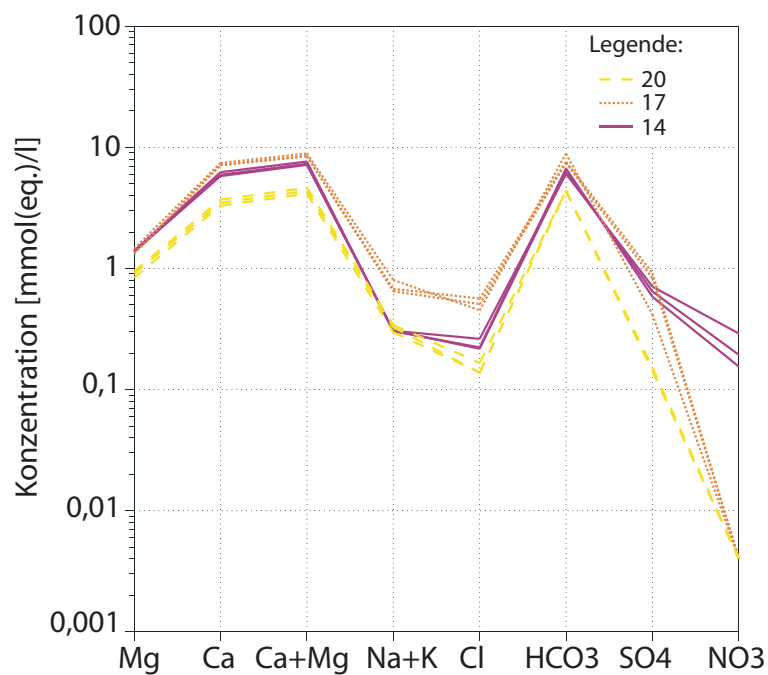
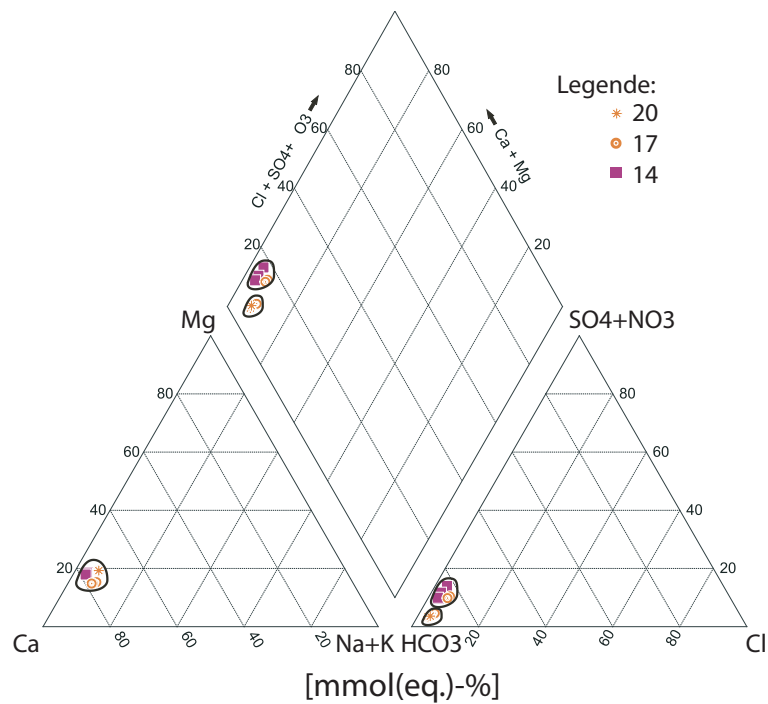


Abbildung 6.2: Vergleich der Hauptkationen und -anionen der Messstellen 17 und 20 des Hessischen Rieds mit der Messstelle 14 des Kristallins.

links: Die Daten im Piper-Diagramm zeigen eine starke Übereinstimmung der Daten von Messstelle 14 und 17. **rechts:** Im Schoeller-Diagramm wird deutlich, dass ebenfalls Messstelle 20 durch kristallines Grundwasser beeinflusst ist.

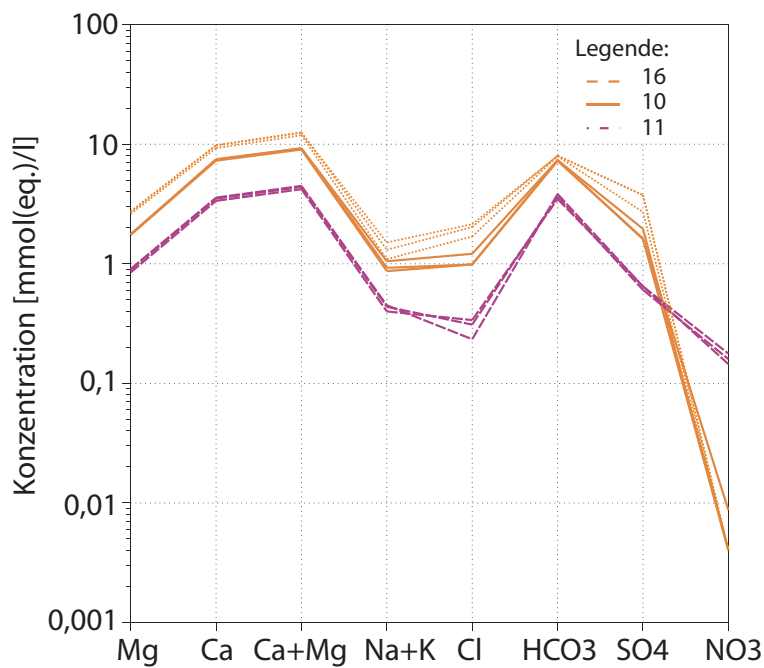
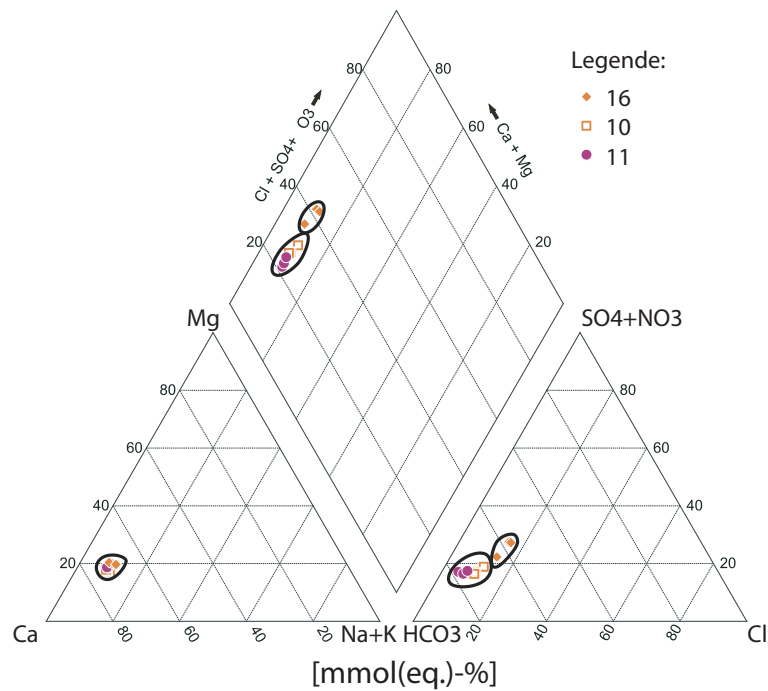


Abbildung 6.3: Vergleich der Hauptkationen und -anionen der Messstellen 10 und 16 des Hessischen Rieds mit der Messstelle 16 des Kristallins.

oben: Die Daten im Piper-Diagramm zeigen eine starke Übereinstimmung der Daten von Messstelle 10 und 11. Auf Grund erhöhter Sulfat- und Chloridanteile weichen die Proben der Messstelle 16 ab. **unten:** Im Schoeller-Diagramm zeigt sich eine Verwandtschaft der Proben 10 und 16.

Die Aussagen der hydrochemischen Untersuchungen sind besonders bei Detailfragen, wie der Identifizierung von Zuströmungen des Grundwassers des Kristallins ins Hessische Ried, relativ schwer interpretierbar, da häufig anthropogene Beeinflussungen die Zusammensetzung des Grundwassers stören. Dahingegen liefern die Isotopen- oder Tracerdaten schärfere Aussagen und können die Interpretation der hydrochemischen Daten stützen und besten Falls sogar darüber hinaus Aussagen treffen, die allein auf Grund der hydrochemischen Daten nicht möglich wären.

Kapitel 7

Zusammenfassung

- Anhand der **stabilen Isotope** $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ (Kapitel 5.1) konnte gezeigt werden, dass die Grundwasserproben nicht durch Evaporation der Niederschläge beeinflusst sind. Die isotopische Zusammensetzung deutet darauf hin, dass Grundwasserneubildung in der Odenwaldregion über das Jahr mehr oder minder gleichverteilt stattfindet mit einer leichten Erhöhung in den Winterhalbjahren (im Einklang mit den Maxima der Niederschläge im Juni/Juli, Oktober/November und Januar/Februar). Dieses Ergebnis zeigt, dass starke Sommerniederschläge meist schnell über hochpermeable Strukturen infiltrieren können und damit punktuell zur Grundwasserneubildung beitragen. Winterniederschläge hingegen infiltrieren flächig über die ungesättigte Bodenzone. Die isotopische Signatur des Grundwassers unterscheidet sich für die einzelnen Teilräume des Odenwaldes, so dass die Identifizierung von Grundwasserneubildungsgebieten möglich ist. Es zeigte sich, dass die isotopische Signatur der Proben des Hessischen Rieds mit dem Kristallin vergleichbar ist, was darauf hindeutet, dass das Grundwasser des Hessischen Rieds zumindest teilweise im Kristallin neugebildet wird. Einige Proben des südlichen Hessischen Rieds (10, 15, 16, 17) zeigen abweichende isotopische Signaturen, die darauf hinweisen, dass dieses Grundwasser nur relativ gering vom Kristallin beeinflusst ist (siehe auch Zuflussfraktionen in Tabelle 5.9). Dieses Ergebnis steht im Einklang mit einer nördlich gerichteten Grundwasserfließrichtung in dieser Region des Hessischen Rieds.
- Für die **Edelgasdaten** (Kapitel 5.2) zeigte sich, dass das CE-Modell als einziges Modell in der Lage ist, die Daten zufriedenstellend zu beschreiben. Die Bestimmung der Infiltrationshöhen und -temperaturen der Proben war nicht möglich, da die berechneten Edelgastemperaturen (NGT) 2°C bis 4°C unterhalb der erwarteten Temperaturen (Bodentemperaturen) liegen. Ein Vergleich mit den gemessenen Wassertemperaturen, die in erster Näherung für junge Proben die Infiltrationstemperatur widerspiegeln sollten, zeigte ebenfalls $1,5^\circ\text{C}$ bis $2,5^\circ\text{C}$ niedrigere Edelgastemperaturen. Schlussendlich konnten die Ursachen für diese Systematik nicht abschließend ermittelt werden. Ein möglicher Effekt der Sauerstoffzehrung in der ungesättigten Bodenzone auf die Edelgase ist denkbar wenn auch wenig wahrscheinlich. Die Quantifizierung der radiogenen He-Komponente im Untersuchungsgebiet zeigte ein erhöhtes und damit mantelgeprägtes, radiogenes Isotopenverhältnis im tektonisch aktiven Hessischen Ried von $R_{rad}=(4,79\pm 0,45)\cdot 10^{-7}$. Die Daten der übrigen Teilräume des Untersuchungsgebietes zeigen keine Erhöhung des radiogenen Isotopenverhältnisses und sind mit dem Literaturwert von $R_{rad}=2\cdot 10^{-8}$ vereinbar. Die Be-

rechnung der Luftüberschüsse - dem Excess Air - zeigte typische Werte von $A = (0,5 - 33,7) \text{ cm}^3\text{STP/kg}$ und Fraktionierungen von $F = (0 - 0,82)$. Ausgedrückt in ΔNe ergaben sich Werte $\Delta\text{Ne} = (4,9 - 46,1)\%$.

- Die **Datierung** mit Hilfe von SF_6 (Kapitel 5.3.1) ist im Untersuchungsgebiet durch die Präsenz einer terrigenen (natürlichen) Komponente nicht möglich. Die Quelle der terrigenen Komponente konnte auf die Region des kristallinen Odenwaldes eingegrenzt werden. Um die Produktionsmechanismen des terrigenen SF_6 zu beleuchten wurden Vergleiche mit der Verteilung des radiogenen Heliums und des Radons herangezogen (Kapitel 5.4). Insgesamt stützen die Ergebnisse die Vorstellung, dass die Bildung von terrigenem SF_6 durch den Zerfall radioaktiver Elemente in der Bodenmatrix begünstigt wird. Die Daten sind jedoch nicht aussagekräftig genug, um die Bildungsprozesse detailliert nachzuvollziehen.
- Die **Datierung mittels ^3H - ^3He** (Kapitel 5.3.2) zeigte sehr junge Grundwässer mit Verweilzeiten von 2 Jahren bis hin zu nicht mehr datierbaren Grundwässern, für die nur ein Alter von >45 Jahren angegeben werden kann. Der kristalline Teil des Odenwaldes und der Buntsandstein zeigten im Mittel jüngere Wässer mit Verweilzeiten von <17 Jahren bzw. <20 Jahren. Im Gegensatz dazu zeichneten sich die Proben des Hessischen Rieds durch relativ hohe Verweilzeiten bis hin zu >45 Jahren aus. Der Vergleich der ^3H - ^3He -Alter auf Konsistenz mit der Tritium-Eintragsfunktion erlaubte es zudem, Mischungen zwischen jungem (tritiumtragendem) und altem (tritiumfreiem) Wasser zu identifizieren, das in einem Großteil der Probennahmestellen des Buntsandsteins und des Hessischen Rieds zu finden ist. Die entsprechenden Probennahmestellen zeichnen sich durch lange Filterstrecken aus, die damit vermutlich Wasser verschiedener Grundwasserstockwerke bzw. Verweilzeiten extrahieren.
- Der Vergleich der 3 Messkampagnen (Kapitel 5.6) der Jahre 2003, 2004 und 2005 zeigte insgesamt vergleichbare Ergebnisse. Einige wenige Probennahmestellen zeigten leichte Unterschiede in den Kampagnen, was möglicherweise auf eine Änderung der Grundwasserdynamik in diesen Gebieten zurückzuführen ist.
- Abschließend zeigte sich im Gesamtbild der Ergebnisse (Kapitel 5.7), dass die Verteilung der ^3H - ^3He -Alter teilweise - in Übereinstimmung mit den stabilen Isotopen - die Abschätzung von Grundwasserfließrichtungen erlaubt. Zum überwiegenden Teil stehen die Ergebnisse im Einklang mit der Morphologie des Odenwaldes und den wahrscheinlichen Grundwasserneubildungsgebieten. Die Daten zeigten weiterhin, dass Grundwasser im Hessischen Ried nur teilweise dem Kristallin entstammt mit sehr variablen Zufluss-Fractionen von 0 bis 100%. Auf Grund der sehr großen Unsicherheiten in der Berechnung dieser zuströmenden Anteile und in der Abschätzung der Porosität der grundwasserführenden Schichten konnte die Zustrom- bzw. Neubildungsrate des Grundwassers aus dem Kristallin nur sehr ungenau mit einem mittleren maximalen Wert von $(2,8 \pm 0,8) \text{ m}^3/(\text{a m}^2)$ bzw. $(90 \pm 23) \text{ l}/(\text{s km}^2)$ abgeschätzt werden.

Kapitel 8

Ausblick

Um über die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hinaus, detailliertere und genauere Aussagen über die Grundwassercharakteristik der Odenwaldregion zu treffen, ist eine intensive Verknüpfung der Tracer- und Isotopenanalysen mit denen der Hydrogeologie und Hydrochemie von Nöten. Zusammen mit einer gezielten räumlich und zeitlich höher aufgelösten Beprobung des Grundwassers könnten die hier vorgestellten Methoden zusätzliche Informationen bezüglich der Grundwasserneubildung und Grundwasserströmung kleinräumigerer Gebiete liefern.

Eine der wichtigsten Fragestellungen dieser Arbeit über die Quantifizierung der großräumigen Grundwasserzuflüsse aus dem Kristallinen Odenwald ins Hessische Ried hinein, konnte anhand der Tracer- und Isotopendaten nur mit sehr großen Unsicherheiten beantwortet werden. Gerade im Bereich des Hessischen Rieds wäre eine gezieltere Beprobung der unterschiedlichen Grundwasserleiter wünschenswert um damit die verschiedenen Komponenten, aus denen sich das Grundwasser dieser Region zusammensetzt, besser voneinander trennen zu können. In diesem Bereich des Untersuchungsgebietes würde die Anwendung zusätzlicher Datierungstracer älterer Wässer, wie z.B. der ^{14}C -Methode, genauere Aussagen über die Verweilzeiten des Grundwassers erlauben. Auf Grund des äußerst komplexen Aufbaus des Untersuchungsgebietes wird schlussendlich nur die Interpretation des gesamten Datenbestandes mit Hilfe eines Grundwassermodells zu adäquaten Aussagen führen können.



Teil II

Implementierung des Edelgas- Massenspektrometersystems des Institutes für Umweltphysik.

Kapitel 9

Überblick über das System

Der allgemeine Aufbau der Massenspektrometer ist in allen Laboratorien, die Edelgasanalytik an Wasserproben betreiben, grundsätzlich ähnlich. Größere Unterschiede im Aufbau der zugehörigen Probenaufbereitungslinien sind hingegen häufig anzutreffen. Die zugrunde liegende Philosophie beim Design der Hardware spielt dabei die maßgebliche Rolle. Unterscheidungsmerkmale sind dabei häufig die Art der Standardisierung und Trennung der Gasfraktionen.

Generell gilt für alle Arten von Massenspektrometern, dass sie hervorragend für die Analyse von Isotopenverhältnissen geeignet sind. Um zudem absolute Gasmengen messen zu können muss eine Standardisierung (Kalibrierung) der Messergebnisse vorgenommen werden. Grundsätzlich erfolgt dies nach dem Prinzip des „Peakhöhenvergleiches“. Im Falle der Edelgasanalyse wird ein Luftstandard mit bekannter Gasmenge auf die gleiche Weise analysiert wie eine Wasser- oder Gasprobe deren Gasmenge bestimmt werden soll. Aus dem Vergleich der Messsignale („Peakhöhen“) wird anschließend die unbekannte Gasmenge der Probe bestimmt. Schwankungen in der Sensitivität des Spektrometers oder Effekte während der Aufbereitung der Probe, wie sie z.B. durch Temperaturschwankungen im Labor hervorgerufen werden können, machen es notwendig, eine kontinuierliche Standardisierung durchzuführen.

Wie am Messsystem der ETH Zürich [Beyerle *et al.*, 2000] haben auch wir uns dafür entschieden mit zwei Arten von Standards zu arbeiten. So genannte „schnelle Kalibrationen“, die im Folgenden mit „FastCals“ bezeichnet werden sollen und „normale Luftkalibrationen“, die mit „Cals“ oder „Kalibrationen“ bezeichnet werden.

FastCals werden nur für die relative Standardisierung des eigentlichen Massenspektrometers verwendet, indem reines Gas mit entsprechender Zusammensetzung direkt in das Spektrometer eingelassen wird. Es ist keine weitere Aufbereitung nötig, was der Grund für die Schnelligkeit der Analysen ist. Die Messung einer solchen FastCal direkt vor jeder Probenanalyse garantiert die Korrektur der Sensitivitätsschwankungen des Spektrometers.

Im Gegensatz dazu werden Kalibrationen (Cals) zur absoluten Standardisierung der gesamten Anlage (Aufbereitungslinie und Spektrometer) verwendet. Sie durchlaufen dabei exakt dieselben Aufbereitungs- und Analyseschritte wie eine Probe. Bei einer Analysedauer von mehreren Stunden wird klar, dass diese Art der Standardisierung nur gelegentlich durchgeführt werden kann (nach ca. 4 Proben) und somit die Langzeitschwankungen des gesamten Systems repräsentiert.

Nur die Kombination aus FastCals und Cals garantiert eine zeitlich optimierte Standardisierung der Aufbereitungsanlage und des Spektrometers, die sowohl langfristigen wie

auch kurzfristigen Schwankungen Rechnung trägt.

Die Beschreibung der Hardware ist in Kapitel 10.7 dargestellt. Eine Zusammenfassung der bisher analysierten FastCals und Cals ist in Kapitel 11 dargestellt.

Bevor Wasserproben im Spektrometer analysiert werden können, müssen die gelösten Gase extrahiert und gereinigt werden. Auch hier existieren verschiedene Vorgehensweisen. So wird zum Beispiel im Züricher Messsystem eine Reihe von Zeolith- und Ganzmetall-Fallen genutzt, die zum Teil mit Flüssigstickstoff gekühlt werden [Beyerle *et al.*, 2000]. Das System am Lamont-Doherty Earth Observatory of Columbia University [Ludin *et al.*, 1997] hingegen verwendet ein System aus 3 kryostatisch gekühlten Ganzmetallfallen zur stufenweisen Trennung des Wasserdampfes, der Permanentgase und letztendlich des Heliums und Neons (Aktivkohlefalle). Das ehemalige Helium-Neon-Spektrometer MM3000 des Institutes für Umweltphysik Heidelberg diente als Vorbild für diesen Aufbau [Bayer *et al.*, 1989].

In unserem System findet zum Teil eine Kombination der obigen Systeme Anwendung. Die Extraktion der Gase aus Wasserproben und Abscheidung des Wasserdampfes erfolgt über eine Zeolithfalle, die im Gegensatz zu bisherigen Systemen bei Raumtemperatur arbeitet. Die Separation der Permanentgase, sowie der schweren Edelgase Argon, Krypton und Xenon von den leichten Edelgasen Helium und Neon wird mit Hilfe einer leeren Ganzmetallfalle und Getterpumpen (keine Auswirkung auf Edelgase) durchgeführt. Letztendlich werden Helium und Neon in einer mit Aktivkohle gefüllten Ganzmetallfalle voneinander getrennt. Beide Ganzmetallfallen werden kryostatisch gekühlt und erreichen Temperaturen bis 10 K.

Die entsprechende Hardware wird in Kapitel 10 beschrieben.

Die folgenden Kapitel zeigen detailliert den Aufbau und die Funktionsweise der einzelnen Systemkomponenten. Anhand von Messdaten werden das Verhalten und die Leistungsfähigkeit der Komponenten und des Gesamtsystems charakterisiert.

Kapitel 10

Beschreibung der Aufbereitungslinie

Die grundlegenden Konstruktionsprinzipien der Aufbereitungslinie sind an die Arbeiten von Bayer *et al.* [1989], Beyerle *et al.* [2000] und Ludin *et al.* [1997] angelehnt. Das folgende Kapitel beschreibt den detaillierten Aufbau und die speziellen Eigenschaften der einzelnen Komponenten. Teile der Aufbereitungslinie wurden bereits ausführlich in Trümmer [2005] beschrieben und sollen hier nur zusammenfassend dargestellt werden. Daten oder Darstellungen aus diesen Arbeiten werden im Folgenden als solche gekennzeichnet. Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abb. 10.1 dargestellt.

10.1 Allgemeine Hardware

Die Aufbereitungslinie ist im Wesentlichen eine „Ganzmetallanlage“ in der 4 mm (Innendurchmesser) Edelstahlleitungen mit 1/4 Zoll VCR-Verbindungen Verwendung finden, mit Ausnahme der Pumpleitungen zu den Turbomolekularpumpen, die mit 20 mm Innendurchmesser versehen sind um kürzere Pumpzeiten zu gewährleisten. Der Einsatz der relativ dünnen 4 mm Leitungen stellt einen Kompromiss zwischen geringen Gastransferzeiten, kostengünstiger Herstellung und einfacher Handhabung dar. Die Transferzeiten der Gase hängen neben der Gasart im Wesentlichen von Leitungsdurchmesser und -länge ab, weshalb die Transferzeiten um ein vielfaches höher sind als bei Verwendung von Leitungen größeren Durchmessers. Punkte, die für die Verwendung von 4 mm Leitung sprechen sind die geringeren Kosten der Leitungen und Ventile und die einfachere Handhabung der 1/4 Zoll VCR-Flansche. Zudem ist bei der Analyse von sehr kleinen Probenmengen die Vermeidung von großen Leitungsvolumen sinnvoll, da das Volumenverhältnis zwischen Spektrometer und Einlassleitungen die Menge an Gas bestimmt, die letztendlich analysiert werden kann (Volumenteilung).

In der Aufbereitungsanlage sind 39 1/4 Zoll Ventile mit pneumatischem Steuerkopf (Swagelok SS-4BG-V51VD-3C) installiert, wobei 12 Ventile als Einlass- und Auslassventile zu 6 Pipetten zusammengefasst sind. Alle Ventile sind so genannte „normal geschlossenen“-Modelle um die Anlage bei Abfall der Druckluft zu schützen. Der Arbeitsdruck liegt zwischen 3,4 und 10 bar.

Die Ansteuerung der Ventile übernimmt ein spezielles Kontrollersystem - der Basic Tiger (siehe Kapitel 10.3).

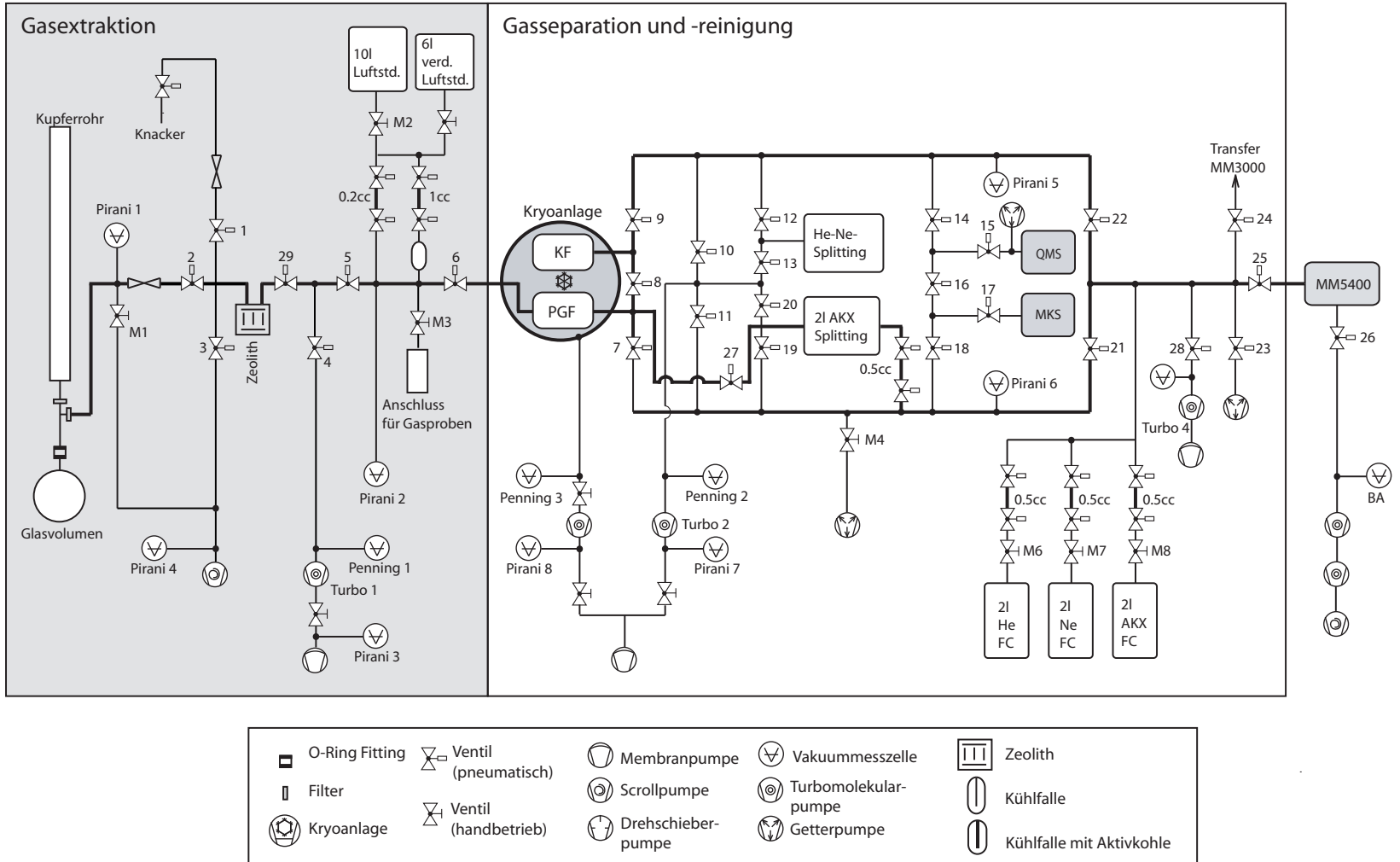


Abbildung 10.1: Übersicht über den Aufbau der Aufbereitungslinie.

10.2 Vakuumerzeugung und -messung

Für die Erzeugung des Vakuums stehen verschiedene Pumpenarten zur Verfügung. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, dass alle Pumpen ölfrei arbeiten, um eine Kontamination der Anlage mit Öldämpfen zu vermeiden.

Im vorderen Teil der Anlage - dem Probenextraktionsbereich - wird das Grobvakuum mit ca. $6 \cdot 10^{-2}$ mbar durch eine Scrollpumpe (Varian Inc. SH-100) erzeugt. Diese Pumpe besitzt eine relativ große Fördermenge von $5 \text{ m}^3/\text{h}$ und eignet sich zur Förderung von Wasserdampf.

Die Erzeugung des Hochvakuums erfolgt in der gesamten Anlage mit Hilfe von vier Turbomolekularpumpen (Pfeiffer Vacuum, Typ TMU 071P, Antriebselektronik TC100), die einen Enddruck zwischen 10^{-8} und $5 \cdot 10^{-10}$ mbar ermöglichen. Membranpumpen (VacuuBrand GmbH, dreistufige MD1 VARIO-SP) dienen dabei als Vorpumpen und werden je nach anliegendem Druck in ihrer Drehzahl variiert, um auf der einen Seite eine hohe Lebensdauer (350 Umdrehungen pro Minute) und auf der anderen Seite eine hohe Förderleistung (maximal $1,7 \text{ m}^3/\text{h}$ bei 2200 Umdrehungen pro Minute) zu gewährleisten. Bei niedriger Drehzahl von 350 Umdrehungen pro Minute ist darüber hinaus der bestmögliche Enddruck von 1 mbar erreichbar.

Die Drucküberwachung wird von 2 Arten von Druckmesszellen übernommen - Pirani- und Penning-Messzellen. Für den Druckbereich von 10^3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ mbar werden Pirani Messzellen (Pfeiffer Vacuum, Compact Pirani Gauge TPR 261) verwendet. Die Messgenauigkeit liegt im Bereich von 10^{-3} bis 100 mbar bei $\pm 10\%$ des Messwertes. Diese Art von Druckmessung basiert auf dem Prinzip der druckabhängigen Wärmeleitung bei Gasen und „verbraucht“ damit während der Messung kein Gas, so dass die Messzellen ständig an die Anlage angeschlossen bleiben können. Im Gegensatz dazu arbeiten die so genannten Penning-Messzellen (Pfeiffer Vacuum, Compact Cold Cathode Gauge IKR 261) im Bereich von 10^{-2} bis $2 \cdot 10^{-9}$ mbar mit Hilfe von Gasionisierung und „verbrauchen“ somit selbst Gas (Messgenauigkeit über den gesamten Bereich von $\pm 30\%$). Sie werden für die Druckmessung direkt über den Turbomolekularpumpen eingesetzt und sind somit nur während eines Pumpvorganges an die Linie angeschlossen.

Für eine genauere Beschreibung wird auf Träumner [2005] verwiesen.

10.3 Ventilsteuerung und Drucküberwachung - Basic-Tiger

In Träumner [2005] wurde der Aufbau und die Funktionsweise des Basic-Tigers bereits kurz beschrieben. Eine ausführliche Beschreibung liegt als Handbuch [Träumner, 2006] vor, weswegen hier nur ein Überblick über die Hardware und Funktionalität gegeben wird.

Um eine einfache, effiziente und automatische Ventilsteuerung der Aufbereitungslinie zu realisieren wird ein eigenständiger Steuercomputer eingesetzt - der Basic-Tiger (Wilke Technologies GmbH). Dabei handelt es sich um ein TEC-Eurokarten-System, bestehend aus dem zentralen TEC-1000 CPU Board, bestückt mit dem Basic-Tiger-CPU-Modul (Typ ACI 4/4) und einem Erweiterungsmodul vom Typ EP22, sowie einem TEC-1150 I/O Erweiterungsboard mit zwei EP2-Modulen (siehe Abb.10.2).

Der Basic-Tiger stellt ein Multitaskingsystem zur Verfügung, das eine spezielle Programmiersprache, das Tiger-Basic, verwendet. Es beinhaltet bereits eine ganze Reihe von Bibliotheken für die Ansteuerung von externer Hardware wie z.B. Tastatur, LCD-

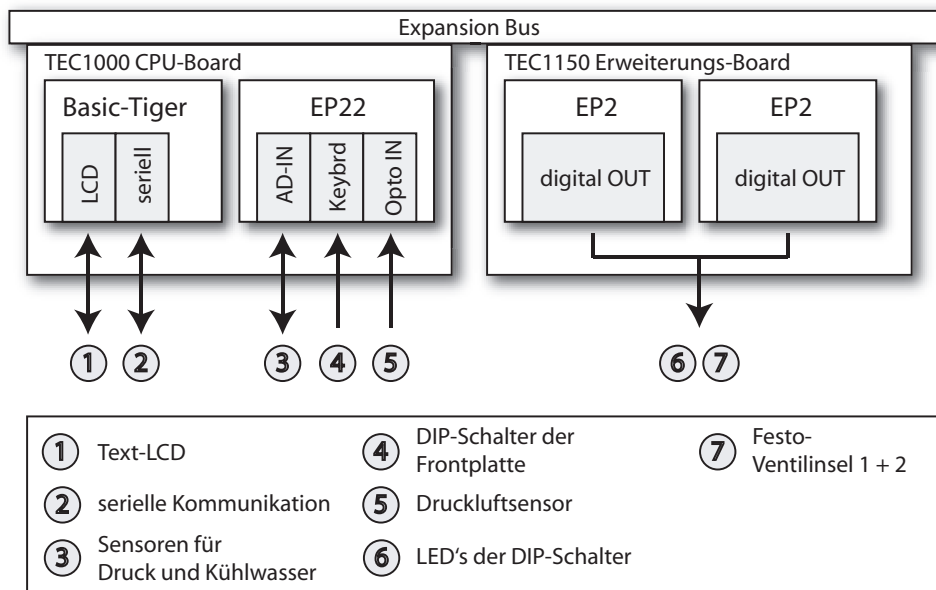


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung der Hardwarekomponenten des Tigers. Dargestellt sind die beiden Boards, auf denen sich die verschiedenen Module befinden. Pfeile und Nummern deuten die I/O-Verbindungen zu den verschiedenen Komponenten der Aufbereitungslinie an. Die Informationen für die Darstellung wurde aus Träumner [2006] zusammengetragen. Für weitere Informationen siehe Text.

Anzeigen und Digital-bzw. Analogeingängen. Auf diese Weise konnte die Entwicklungszeit der Software (Aufwand für Debugging) beträchtlich verringert werden.

Das Basic-Tiger-Modul besitzt bereits unter anderem 38 universelle I/O-Leitungen, zwei serielle Kommunikationsports und ein Interface zur Ansteuerung von LCD-Displays verschiedenster Art. Durch die Verwendung eines speziellen „Expansion Bus“ kann das System mit Hilfe von Erweiterungsmodulen auf bis zu 4096 I/O-Leitungen erweitert werden.

So bietet das Erweiterungsmodul EP22 („Multi I/O Modul“) 16 AD-Kanäle (12Bit), 8 Opto Inputs, 8 Opto OC Outputs und ein Interface zur Ansteuerung einer 8x8-Tastaturmatrix. Das EP2 Erweiterungsmodul stellt zusätzlich 64 digitale Ausgänge (8 Ports mit je 8 Bit) zur Verfügung.

Abb. 10.2 zeigt den schematischen Aufbau der Tiger-Hardware und deren Verbindung zu den einzelnen Komponenten der Aufbereitungslinie.

Das Gehäuse der Basic-Tiger-Hardware ist mit einer Frontplatte versehen, die den schematischen Aufbau der Aufbereitungslinie widerspiegelt (ähnlich Abb. 10.1) und somit das Bedienboard für den Benutzer darstellt. Die Visualisierung und Kontrolle des Zustands der Aufbereitungslinie wird durch beleuchtete DIP-Schalter realisiert, die sich unter anderem an den Positionen der Ventile und Drucksensoren befinden.

Die folgenden Funktionen wurden im Zuge der Diplomarbeit Träumner [2005] realisiert:

- Die Zustände aller Ventile (ausgenommen der Pipettenventile) werden über beleuchtete DIP-Schalter gesteuert, wobei der aktuelle Zustand anhand der Beleuchtung visualisiert wird (LED aus = Ventil geschlossen/manuelle Kontrolle, LED

an = Ventil geöffnet/manuelle Kontrolle, LED aus mit kurzen „An“-Pausen = Ventil geschlossen/Computerkontrolle, LED an mit kurzen „Aus“-Pausen = Ventil geöffnet/Computerkontrolle). Um die Informationen der DIP-Schalter verarbeiten zu können, sind diese zu einer 8x8 Tastaturmatrix zusammengeschlossen und können mit Hilfe des Erweiterungsmoduls EP22 (Keyboard-Anschluss) - ähnlich einer Tastatur - ausgelesen werden. Die physikalischen Zustände der Ventile und die Visualisierung über die LED's der DIP-Schalter werden über die digitalen Ausgänge der beiden Erweiterungsmodule EP2 gesetzt.

- Ventile können jederzeit einzeln oder zusammen für die Kontrolle über einen externen Computer freigegeben werden.
- Bevor Ventile geschaltet werden, wird eine Plausibilitätsprüfung durchgeführt um Fehlbedienungen zu vermeiden. Dabei wird überprüft ob die gewünschte Ventilstellung erlaubt ist. Zehn so genannte Fehlermasken können frei definiert werden, die festlegen welche Ventilkombinationen nicht erlaubt sind (z.B. Pumpventil Nr. 26 und Einlassventil Nr. 25 gleichzeitig offen). Das Schalten dieser Ventilstellungen wird verweigert (mit zusätzlicher Fehlermeldung im Display des Tigers oder über die serielle Schnittstelle bei externer Kontrolle der Ventile).
- Eine bestimmte Anzahl von Ventilen oder alle Ventile können mit Hilfe der Tastensperre vor manuellem sowie externem Zugriff gesperrt werden.
- Für den Test des Basic-Tiger ist es möglich die Endstufen, die für die Steuerung der Ventile nötig sind, abzuschalten. Die Ventile werden daraufhin nicht mehr physikalisch geschaltet, erscheinen jedoch für den Basic-Tiger nach wie vor in Funktion.
- Die Pressluft, die für die Schaltung der Ventile benötigt wird, wird mit Hilfe eines Sensors überwacht. Fällt der Druck unter eine definierte Schwelle wird ein Alarm angezeigt und die Endstufen der Ventile aus Sicherheitsgründen abgeschaltet. Das Sensorsignal wird vom Erweiterungsmodul EP22 über einen der Opto-IN-Kanäle eingelesen.
- Die in der Aufbereitungslinie integrierten Pipetten werden bei Betätigung der jeweils oberen LED automatisch aufbereitet, d.h. die Pipettenventile werden nach folgendem Schema geschaltet: Einlassventil für 20s auf → Einlassventil zu → 2s warten → Auslassventil für 30s auf → Auslassventil zu. Die Anzahl der Pipetten kann vorher über die LCD-Anzeige gesetzt werden.
- Die Anzahl der Pipettenfüllungen wird für jede der Pipetten in einem Zähler gespeichert und kann auf der LCD-Anzeige ausgegeben werden. Sollten die Endstufen der Ventile abgeschaltet sein, so werden die Pipetten nicht gezählt, da die Pipettenventile nicht physikalisch geschaltet werden. Die Zähler können manuell auf gewünschte Werte gesetzt werden, z.B. auf den Wert 0 bei der Verwendung eines neuen Gasstandards.
- Die Messsignale von 11 Druckmesszellen werden vom Erweiterungsmodul EP22 über die Analog-Digital-Kanäle eingelesen und können im LCD-Display visualisiert werden. Bei Überschreitung einer vorgegebenen Druckschwelle wird ein entsprechender Alarm über rot blinkende LED's an der Frontplatte angezeigt. Bei Unterschreitung der Alarmschwelle wird ein ehemaliger Alarm als rot leuchtende LED dargestellt.

- Überschreiten die Drucksensoren Pirani 3, 7 oder Penning 1, 2 die Alarmschwellen so werden die entsprechenden Ventile zu den Pumpen geschlossen, um zum einen die Pumpen vor zu hohem Druck zu schützen und zum anderen die Aufbereitungsanlage vor einem Versagen der Pumpen zu schützen.
- Das Kühlwasser zur Kühlung der Kryoanlage und Pumpen kann geöffnet oder geschlossen werden. Für die Überwachung des Kühlwassers stehen zwei Sensoren zur Verfügung, die bei einem Kühlwasserleck einen Alarm auslösen. Daraufhin wird das Kühlwasser automatisch abgeschaltet. Die Signale der Sensoren werden über einen Analog-Digital-Kanal des Erweiterungsmoduls EP22 eingelesen.
- Ein Standby-Modus setzt die Anlage in einen Zustand, in dem die gesamte Anlage gepumpt wird.
- Der Experten-Modus setzt alle Sicherheitsüberprüfungen der Ventile und Druckmesszellen außer Kraft.
- Der Basic-Tiger kann über einen seriellen Anschluss Kommandos von einem externen Rechner entgegennehmen und ermöglicht somit die automatische Steuerung großer Teile der Aufbereitungslinie über eine externe Software (siehe Kapitel 13). Der überwiegende Teil der beschriebenen Funktionen ist dabei zugänglich. Die externen Kommandos unterliegen den gleichen Sicherheitsüberprüfungen wie die manuelle Kontrolle der Anlage. Anhang C zeigt den Befehlssatz für die externe Kontrolle des Basic-Tigers.

Wie Abb. 10.2 zeigt erfolgt das physikalische Schalten der Pneumatikventile mit Hilfe von zwei MPA-Ventilinseln (Festo, Typ VT32 mit MP-Anschluss). Pro Modul können 24 Pneumatikventile angesteuert werden. Hierbei schalten die vom Basic-Tiger gelieferten Spannungssignale (Digitalausgänge der Module EP2) Magnetventilspulen, die ihrerseits die entsprechenden Ventile mit Druckluft versorgen.

10.4 Probenanschluss und -extraktion

10.4.1 Probenanschluss

Die Aufbereitungslinie ist mit verschiedenen Anschlussmöglichkeiten je nach Art der Probenkontainer versehen.

Für Gas- oder Wasserproben in **Glasampullen oder -kolben** steht ein so genannter „Knackeranschluss“ zur Verfügung. Die Probenbehälter werden per O-Ring-Dichtung angeschlossen und ein umgebautes pneumatisches Ventil (Nupro SS-4BK1C) dient hierbei zum Öffnen („Knacken“) der Glasbehälter.

Für den Anschluss von 10 mm **Cu-Rohren**, die standardmäßig für die Analyse von Grundwasserproben verwendet werden, steht eine ganzmetall „Zwei-Klemmring“-Rohrverschraubung (Firma Swagelok) zur Verfügung. Abb.10.3 zeigt den schematischen Aufbau des Anschlusses. Nach dem Öffnen des Cu-Rohres strömt das Probenwasser durch ein so genanntes „Schutzrohr“ in einen Extraktionsbehälter (Glaskolben oder ähnliches). Das Schutzrohr verhindert das Eindringen von Wasser in den Extraktionsteil, ermöglicht aber gleichzeitig den ungehinderten Gastransfer (siehe Abb.). Als zusätzlicher Schutz vor

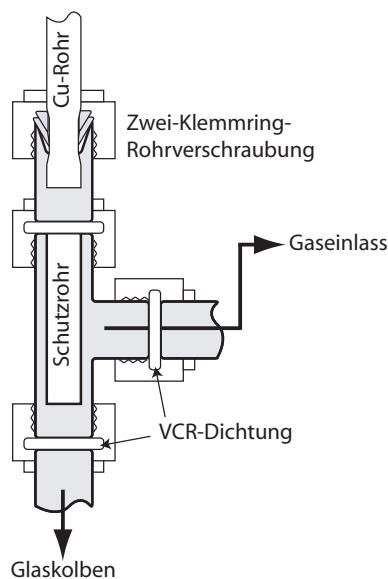


Abbildung 10.3: Probenanschluss am Beispiel von 8mm Cu-Rohren.

Das Cu-Rohr wird über eine „Zwei-Klemmring“-Rohrverschraubung mit der Extraktionslinie verbunden. Bei Öffnung des Rohres strömt das Probenwasser über ein Schutzrohr in einen Extraktionsbehälter (z.B. O-Ring gedichteten Glaskolben) ein. Das Schutzrohr verhindert das Eindringen von Wasser in den Gaseinlassbereich, ermöglicht aber gleichzeitig den ungehinderten Gastransfer. Die Befestigung des Probenanschlusses ca. 26 cm unterhalb des Extraktionsteiles soll das Einströmen von Wasser zusätzlich erschweren.

einströmendem Wasser ist der Anschluss ca. 26 cm unterhalb des Extraktionsteiles angebracht. Das im Glaskolben befindliche Probenwasser wird zur Erhöhung der Extraktionseffizienz zusätzlich gerührt (Erzeugung von Turbulenz in der Gas-Wasser-Grenzschicht zur Erhöhung der Gasdiffusion).

Dieser Probenanschluss ermöglicht auf Grund seiner Bauweise den Anschluss einer Vielzahl von Probenkontainern mit Wasserproben. Proben, die nur in Gasform vorliegen sind ungeeigneter, da hier die Gase passiv (wegen des fehlenden Wasserdampfes als Transportgas) über die Kapillare in die Anlage hinein expandiert werden müssten, wodurch die Transferzeiten erheblich erhöht würden. So befindet sich ein Probenanschluss für Gasproben, wie z.B. **Stalagmitenproben**, direkt vor der Permanentgasfalle (PGF) des Kryosystems. Dadurch sind kurze Transferzeiten garantiert. Da die Gase hierbei nicht mehr über die Zeolith-Wasserfalle gelangen besitzt dieser Anschluss eine kleine separate Wasserfalle (kann ebenfalls mit Zeolith gefüllt werden), um Restwasserdampf aus dem Probengas zu entfernen.

10.4.2 Probenextraktion

Handelt es sich bei den Proben um Wasserproben so müssen zuerst die zu analysierenden Gase aus dem Wasser extrahiert werden. Die Extraktion erfolgt nach dem Prinzip der Vakuumextraktion. Das Probenwasser, das sich nach Öffnung des Probenbehälters im Extraktionsbehälter befindet, wird mit dem unter Vakuum stehenden Extraktionsteil verbunden. Aufgrund des geringeren Partialdruckes der Gase im Gasraum als im Wasser diffundieren die Gase in den Gasraum. Schütteln oder Rühren des Extraktionsbehälters erzeugt Turbulenzen in der Gas-Wasser-Trennschicht und erhöht die Diffusion. Für die

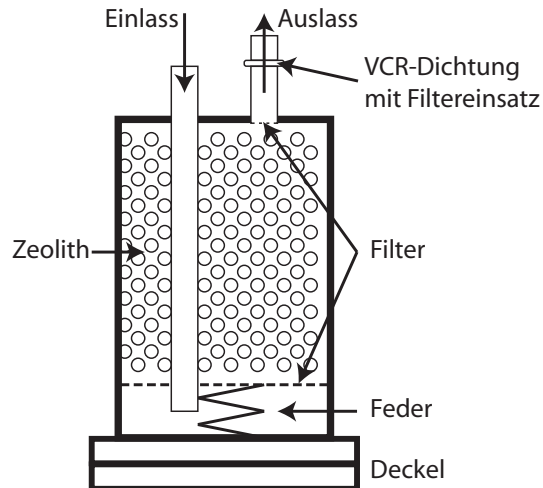


Abbildung 10.4: Schematische Darstellung der Zeolith-Wasserfalle.

Ca. 500 ml Zeolith befinden sich in einem Edelstahlgehäuse, das über eine Cu-VCR-Dichtung am unteren Ende zur Befüllung mit Zeolith geöffnet werden kann. Eine hohe Trocknungseffizienz wird durch den verlängerten Einlassteil sichergestellt, da das Gas auf dem Weg zum Gasauslass durch das gesamte Zeolithvolumen strömen muss.

Aufrechterhaltung des Entgasungsprozesses müssen die Partialdrücke in der Gasphase unterhalb des Gleichgewichtsdruckes liegen, die Gase also ständig aus dem Extraktionsbehälter entfernt werden. Als Transportmedium dient Wasserdampf. Für die Erzeugung eines Wasserdampfstromes aus dem Extraktionsbehälter in die Anlage hinein dient eine Wasserfalle in Form eines Molekularsiebes bzw. Zeolithen an dem Wasserdampf adsorbiert wird. Um Rückdiffusion in den Extraktionsbehälter zu verhindern wird zusätzlich die Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes mit einer Kapillare (0,5 mm Innendurchmesser, 2 cm Länge) erhöht. Während der Extraktion werden die Gase direkt in die auf 25K gehaltene Permanentgasfalle (PGF) gefroren, so dass besonders die schweren Edelgase relativ schnell wieder aus der Wasserfalle entfernt werden und keine Adsorptionseffekte auftreten.

Die Wasserfalle (siehe Abb. 10.4) verwendet ca. 500 ml Zeolith (Molekularsieb) in Perlenform (Durchmesser 1,6 mm bis 2,5 mm) mit einem Porendurchmesser von 0,3 nm (3 \AA). Es eignet sich somit besonders gut für die Adsorption von Wasserdampf bereits bei Zimmertemperatur. Die Adsorptionskapazität für Wasser beträgt $\geq 15,5\%$ (Gewichtsprozent). Während einer Wasserextraktion (20 min) werden typischerweise ca. 1–2 g Wasser in die Wasserfalle transferiert [Palcsu, persönliche Mitteilung], d.h. dass während eines typischen Messtages mit 4–5 Proben die Wasserfalle zwischenzeitlich nicht reaktiviert werden muss. Die Desorption des Wassers erfolgt in der Regel über Nacht durch Erhöhung der Fallentemperatur auf 230°C (für 3–4 Stunden). Um das Eindringen von Zeolith-Staub in den Extraktionsteil zu verhindern, befindet sich eine VCR-Dichtung mit „Schutzfilter“ (Porengröße $20 \mu\text{m}$) am Auslassteil.

Mehrfachextraktionen von Wasserproben mit unterschiedlicher Extraktionsdauer zeigen, dass eine vollständige Extraktion der Gase zu 99,99% für eine Extraktionsdauer von 20 min erreicht werden kann. Bei einer Reduzierung der Dauer auf 10 min verringert sich die Effektivität auf 92,6% für Xenon, wohingegen die leichten Edelgase in geringerem Maß beeinflusst werden. Tabelle 10.1 zeigt die Ergebnisse der Mehrfachextraktionen für

verschiedene Extraktionszeiten von 10, 15 und 20 min [Palcsu, persönliche Mitteilung].

Extraktionsdauer [min]	Isotop	Effektivität [%]
10	^4He	99,93
	^{20}Ne	98,93
	^{40}Ar	96,25
	^{84}Kr	94,61
	^{132}Xe	92,64
15	^4He	99,89
	^{20}Ne	99,99
	^{40}Ar	99,95
	^{84}Kr	99,92
	^{132}Xe	99,88
20	^4He	99,99
	^{20}Ne	99,99
	^{40}Ar	99,99
	^{84}Kr	99,99
	^{132}Xe	99,99

Tabelle 10.1: *Effektivität der Probenextraktion.*

Mehrfachextraktionen von Wasserproben mit verschiedenen Extraktionszeiten und deren Extraktionseffektivitäten.

10.5 Gasreinigung und -trennung

Die Variation der verschiedenen Edelgaskonzentrationen über viele Größenordnungen stellt eine besondere Herausforderung für die Güte der Analysen dar. So kann die Sensitivität der Ionenquelle des Massenspektrometers druckabhängig sein (siehe Kapitel 11.9) und durch Massendiskriminierung gestört werden. Zusätzlich kommen so genannte „Interferenzeffekte“ zwischen verschiedenen Gasen hinzu. Während der Ionisierung der Edelgase entstehen neben einfach ionisierten Komponenten mehrfachionisierte Edelgasionen. So positioniert sich z.B. ein zweifach ionisiertes ^{40}Ar -Ion im Massenspektrum als einfach ionisiertes ^{20}Ne -Ion, weshalb Argon und Neon nicht gleichzeitig analysiert werden können. Ein wesentlicher Arbeitsschritt zur Analyse der Edelgase besteht somit darin die Reinigung der Gase und die Trennung der einzelnen Gaskomponenten voneinander vorzunehmen. Für diese Aufgabe wird ein System von Kühlfallen und Getterpumpen verwendet.

Der erste Reinigungsschritt erfolgt bereits während der Gasextraktion (bei Wasserproben), indem Wasserdampf mit Hilfe der Zeolith-Wasserfalle entfernt wird. Anschließend wird das Gas in das Kryosystem expandiert, wo im ersten Schritt alle Gase außer Helium und Neon in der so genannten Permanentgasfalle (PGF) adsorbiert werden. Helium und Neon werden im zweiten Schritt in einer Aktivkohlefalle (KF) adsorbiert. Diese Art der Zweistufen-Gastrennung erlaubt es eine erste Vortrennung der schweren von den leichten Edelgasen durchzuführen und im weiteren Verlauf die beiden Komponenten getrennt voneinander parallel weiterzuverarbeiten.

Das Kryosystem ist schematisch in Abb. 10.5 dargestellt. Es besteht aus zwei Kühlköpfen (Leybold Vakuum GmbH, Coolpower 7/25), die über einen Kompressor

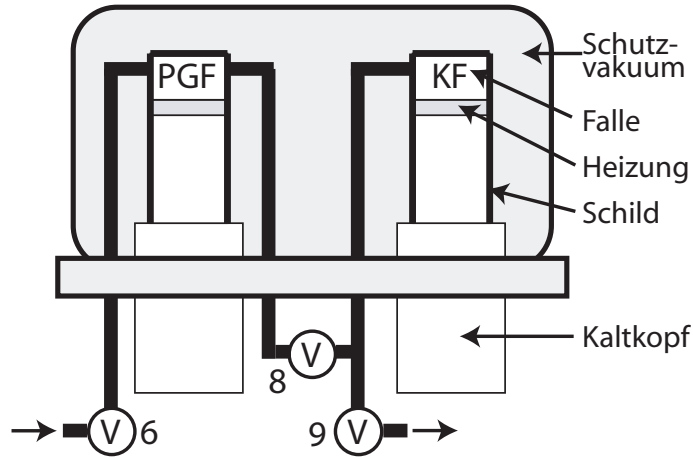


Abbildung 10.5: Schematische Darstellung des Kryosystems.

Die beiden Fallen - PGF und KF - sind zusammen mit den Heizblöcken auf die Kühlköpfe aufgesetzt und von polierten Aluminiumschilden umgeben. Die Kühlköpfe befinden sich innerhalb eines Schutzvakuums mit ca. 10^{-3} mbar Druck. Die Ventile (V) sind entsprechend Zeichnung 10.1 nummeriert.

(Leybold Vakuum GmbH, Coolpak 4000) mit Helium gekühlt werden. Temperaturen von ≤ 10 K können somit auf beiden Kühlköpfen erreicht werden (2.Stufe). Die Kühlleistung bei 10 K beträgt noch ca. 1,5 W (2.Stufe). Die beiden je 10 cm^3 großen Kühlfallen - PGF und KF - sind mit jeweils einem der Kühlköpfe verbunden. Für einen optimalen Wärmekontakt besitzen beide Kühlfallen einen Kupferboden und sind zusätzlich mit Indium-Kontaktfolien auf den Köpfen montiert. Elektropolierte Innenflächen und Zuleitungen garantieren eine saubere und ideale Oberfläche für die Adsorption von Gasen. Zusätzlich sind Teile der Kühlköpfe mit Schilden aus poliertem Aluminium umgeben um den Einfluss von Wärmestrahlung auf die Köpfe zu reduzieren. Kontakt mit der Umgebungswärme wird durch ein Schutzvakuum verhindert, in dem sich das gesamte Kryosystem befindet. Die im Folgenden als PGF bezeichnete Permanentgasfalle arbeitet ohne zusätzliches Füllmaterial. Die Adsorption der Gase erfolgt lediglich auf der inneren Oberfläche der Falle. Die Beschreibung ähnlicher Gasfallen findet sich bei Bayer *et al.* [1989]; Beyerle *et al.* [2000] und Lott [2001]. Im Gegensatz zur PGF ist die Aktivkohlefalle - die im Weiteren als KF bezeichnet wird - mit Aktivkohle gefüllt (mit Silberepoxyd verklebt). Dadurch ist es möglich bei Temperaturen unter 12 K, Helium an der Oberfläche der Aktivkohle zu adsorbieren.

Beide Kühlfallen befinden sich auf einem Kupferblock, der mit einer Heizwicklung versehen ist. Für die Temperaturmessung befinden sich an den Kühlfallen und den Schilden Silikon Dioden (Lakeshore). Diese Art von Sensoren zeichnet sich durch einen weiten Arbeitsbereich von 10 K bis 475 K, einer hohen Stabilität von $\pm 25 \text{ mK/a}$ und sehr kurzen Einstellzeiten von 200 ms aus. Die Temperatursteuerung wird von einem Steuergerät der Firma Lakeshore vom Typ 311S übernommen. Die Leistung, die an den Heizwicklungen angelegt werden muss um eine entsprechende Temperatur zu erreichen, berechnet sich nach:

$$\text{Heizleistung} = P \cdot \left(e + I \cdot \int e dt + D \frac{de}{dt} \right) \quad (10.1)$$

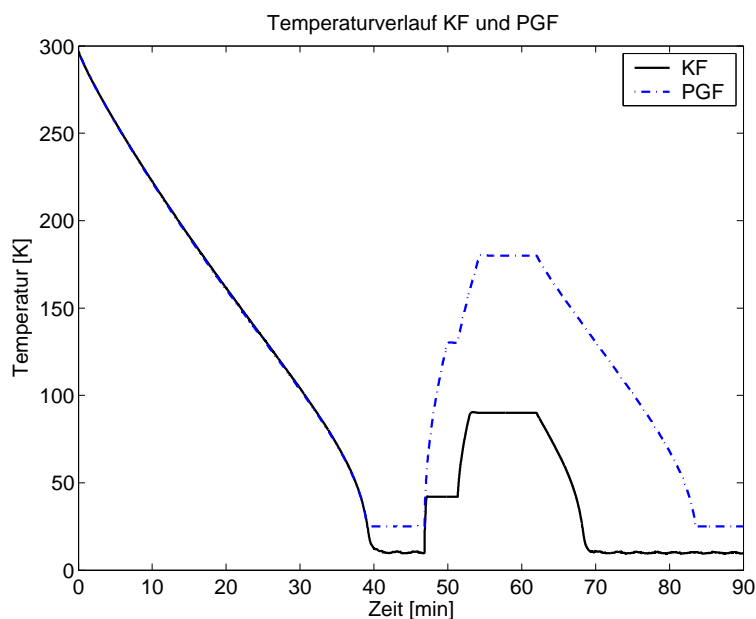


Abbildung 10.6: Temperaturverlauf der KF und PGF während eines typischen Zyklus. Die Abb. verdeutlicht die Einstellzeiten von typischen Temperaturen der PGF und KF während einer Probenanalyse. Die Zeiten zwischen den Temperatursprüngen sind nicht repräsentativ für eine Analyse. Weitere Beschreibung siehe Text.

Die Parameter P, I und D werden als Proportional-, Integral- und Differentialanteil bezeichnet. Der Wert e ist die Differenz zwischen aktueller und zu erreichender Temperatur. Tabelle 10.2 zeigt die von Träumner [2005] gefundenen Parameter für eine optimale Heizung (schneller Temperaturanstieg, Temperaturstabilität, geringes Überschwingen).

Das Steuergerät ist mit zwei Heizleitungen ausgerüstet, kann aber nur eine der Leitungen mit maximal 50 W belasten, wohingegen über die zweite Leitung nur maximal 1 W Leistung bereitgestellt werden kann. Das Signal dieser Leitung wird somit nur als Steuerleitung für eine zusätzliche Verstärkerstufe verwendet, die letztendlich die nötige Heizleistung für die zweite Kühlfalle zur Verfügung stellt. Eine ausführliche Beschreibung hierzu findet sich in Träumner [2005].

Abb. 10.6 zeigt die verschiedenen Einstellzeiten für typische Temperaturen während einer Probenanalyse. So beträgt z.B. die Kühldauer von Zimmertemperatur auf 10 K ca. 40 min. Die Stabilität der verschiedenen Temperaturen ist in den Abbildungen 10.7 und 10.8 dargestellt. Besonders bei niedrigen Temperaturen ist die Temperaturregelung schwierig, weshalb bei 10 K nur eine Stabilität von $\pm 0,5$ K möglich ist. Bei höheren Temperaturen liegen die Temperaturschwankungen lediglich im Bereich von $\pm 0,1$ K. Die Darstellungen zeigen weiterhin, dass beim Aufheizen der Kühlfallen ein leichtes, jedoch akzeptables Überschwingen der Temperaturen von maximal 0,4 K vor dem Erreichen der gewünschten Temperatur zu sehen ist. Ursache dafür ist, dass der verwendete PID-Parametersatz einen Kompromiss aus einer stabilen Temperaturregelung und dennoch kurzen Einstellzeiten darstellt.

Für die Festlegung der Arbeitstemperaturen, d.h. der Temperaturen bei denen die Adsorption und Desorption der Edelgase erfolgt, sind bereits umfangreiche Experimente

Zone	Temperatur- obergrenze	P	I	D	MHP	Heater Range
1	10	0	0	0	0	off (0W)
2	26	10	500	100	0	High (50W)
3	50	550	400	200	0	High (50W)
4	101	300	60	100	0	High (50W)
5	350	500	60	100	0	High (50W)

Tabelle 10.2: *Parameter für die Temperatursteuerung beider Kühlfallen.*

Die Parameter sind besonders auf die niedrigen Arbeitstemperaturen der Kühlfallen von 10 K für die KF und 25 K für die PGF optimiert. MHP = manual heater power

von Träumner [2005] durchgeführt worden. Abb. 10.9 zeigt einen solchen Datensatz für die Adsorption und Desorption von Helium und Neon in der PGF. Für die Analysen wurde das Quadrupol-MS verwendet. Die Experimente zeigen, dass Helium wie erwartet in der PGF nicht adsorbiert werden kann. Die Abnahme des He-Signals bei steigender Temperatur ist auf die Zehrung des Quadrupol-MS, d.h. auf den Verbrauch von Helium während der Messung zurückzuführen. Neon allerdings ist bei Temperaturen unter 12 K adsorbiert und bei Temperaturen über 25 K vollständig desorbiert. Ein Vergleich der Isotope ^{20}Ne und ^{22}Ne zeigt, dass keine Isotopenfraktionierung auftritt.

Abb. 10.10 zeigt die Adsorption bzw. Desorption der schweren Edelgase Argon, Krypton und Xenon in der PGF. Für jeden der Messpunkte wurde ein neuer Luftstandard (Kalibration 0.2 cm^3) aufbereitet um eventuelle Zehrungseffekte des Massenspektrometers auszuschließen. Unterhalb von 35 K, 40 K und 70 K sind jeweils Argon, Krypton und Xenon adsorbiert und bei 50 K, 85 K und 110 K wieder desorbiert. Die Trennung der Gase ist dabei jedoch nicht optimal, da bei vollständiger Desorption von Argon bereits ca. 10% Krypton desorbiert und bei vollständiger Desorption von Krypton ebenfalls bereits 10% von Xenon desorbiert ist. Das Ergebnis ist somit vergleichbar mit den Daten aus Träumner [2005] und Lott [2001]. Grundlegend wäre damit die getrennte Analyse der schweren Edelgase möglich, wenn auch nicht unter optimalen Bedingungen. Unsere Analysen zeigen jedoch, dass eine Trennung für die Messung im Massenspektrometer nicht nötig ist, womit das nicht optimale Verhalten der PGF kein Problem darstellt.

Aufgrund der Ergebnisse wird die Arbeitstemperatur der PGF zur Trennung der leichten Edelgase von den schweren Edelgasen auf 25 K und der vollständigen Desorption der schweren Edelgase auf 130 K festgelegt.

Ein weiterer Datensatz aus Träumner [2005] zeigt die Adsorption/Desorption von Helium und Neon in der KF, d.h. in der Kühlfalle, in der Helium und Neon schlussendlich voneinander getrennt werden sollen. Für die Analysen wurde wieder das Quadrupol-MS verwendet. Neon desorbiert ab 42 K und Helium ab 20 K. Wie die Abbildung zeigt ist auch die Trennung von Helium und Neon nicht optimal, da bei beginnender Desorption von Neon bei 42 K erst ca. 90% Helium desorbiert sind und bei vollständiger Desorption von Helium bei 50 K bereits 5% des Neons. Wiederholte Tests zeigen jedoch, dass dieses Verhalten sehr gut reproduziert, so dass die Temperatur zur Trennung von Helium und Neon auf 42 K festgelegt werden kann mit dem Kompromiss, dass noch ein Teil des Heliums adsorbiert bleibt. Die Arbeitstemperatur für die Desorption von Neon kann auf 90 K festgelegt werden.

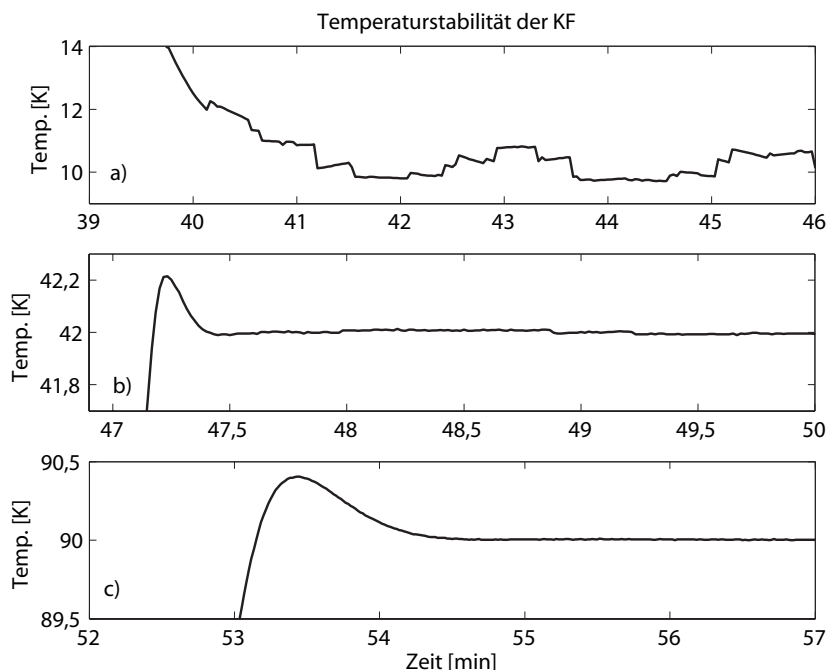


Abbildung 10.7: Temperaturstabilität der KF bei verschiedenen Temperaturen.

Abb.a: Temperatureinstellung auf 10 K für Adsorption von Helium und Neon, **Abb.b:** Temperatureinstellung auf 42 K für Desorption von Helium, **Abb.c:** Temperatureinstellung auf 90 K für Desorption von Neon

Folgende Tabelle fasst die aktuell verwendeten Temperaturen der PGF und KF zusammen:

PGF	
Temp. [K]	
25	Trennung Ar, Kr, Xe von He, Ne
130	Desorption von Ar, Kr, Xe
KF	
Temp. [K]	
10	Adsorption von He, Ne
42	Desorption von He
90	Desorption von Ne

Tabelle 10.3: Arbeitstemperaturen von PGF und KF.

Vor der Probenanalyse erfolgt in der Regel ein letzter Reinigungsschritt mit Hilfe von Getterpumpen (2 mal SAES AP10N, 1 mal SAES GP50 W2F). Diese Getterpumpen können reaktive Gase und Wasserstoff chemisch auf ihrer Oberfläche binden. Bei der relativ hohen Desorptionstemperatur der schweren Edelgase in der PGF werden ebenfalls große Mengen an anderen Gasen, wie z.B. Stickstoff, frei, die entfernt werden müssen. Die Reinigung erfolgt durch Expansion des Probengases in ein auf 300°C geheiztes Getter (SAES GP50 W2F). Bei dieser Temperatur ist die Gettereffizienz für Stickstoff optimal, wohingegen Wasserstoff nicht entfernt wird. So wird in einem zweiten Schritt Wasserstoff

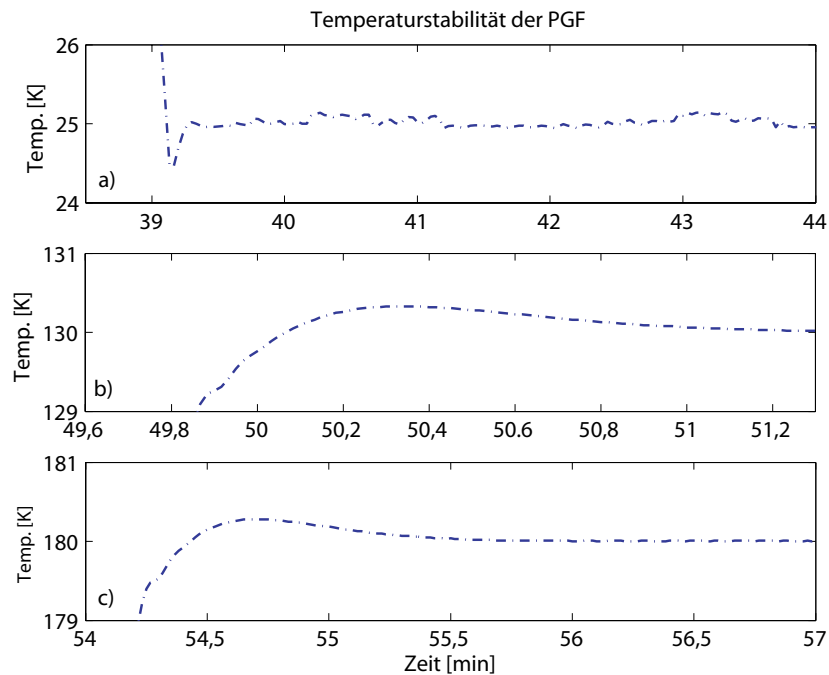


Abbildung 10.8: Temperaturstabilität der PGF bei verschiedenen Temperaturen.
Abb.a: Temperatureinstellung auf 25 K für Adsorption aller Gase außer Helium und Neon, **Abb.b:** Temperatureinstellung auf 130 K für Desorption der Gase, **Abb.c:** Temperatureinstellung auf 180 K

durch ein weiteres Getter (SEAS AP10N) bei Zimmertemperatur entfernt. Für kleine Gas- mengen hat sich gezeigt, dass das erste Getter ebenfalls bei Raumtemperatur betrieben werden kann, ohne eine wesentliche Beeinträchtigung der Fähigkeit Stickstoff zu binden.

10.6 Voranalyse der Gase - RGA und MKS

Vor der eigentlichen Gasanalyse im Massenspektrometer MM5400 können die Gaskom- ponenten einer Voranalyse unterzogen werden. Hauptsächlich dienen diese Analysen zur Abschätzung der vorhandenen Gas- mengen, so dass zu hohe Partialdrücke gegebenenfalls reduziert werden können (Splitting).

10.6.1 Quadrupol-Massenspektrometer - RGA

Der so genannte RGA (Restgasanalysator) ist ein Quadrupol-Massenspektrometer der Fir- ma Stanford Research Systems Inc. vom Model RGA 100. Er besitzt einen Messbereich von 1 – 100 AMU mit einer Auflösung von 10% der Peakhöhe. Als Detektor wird ein Fara- day Cup verwendet, der unterhalb von $1,33 \cdot 10^{-4}$ mbar betrieben werden muss. Der RGA ist bis zu einer Temperatur von 350°C ausheizbar (ohne Elektronik). Die Kommunikation mit der Softwaresteuerung erfolgt über eine serielle Schnittstelle (Anhang D).

10.6.2 Gasreibungsvakuummeter - MKS

Neben dem Quadrupolmassenspektrometer - RGA - befindet sich ein so genanntes Gas- reibungsvakuummeter Modell SRG-2 CE der Firma MKS in der Aufbereitungslinie. Im

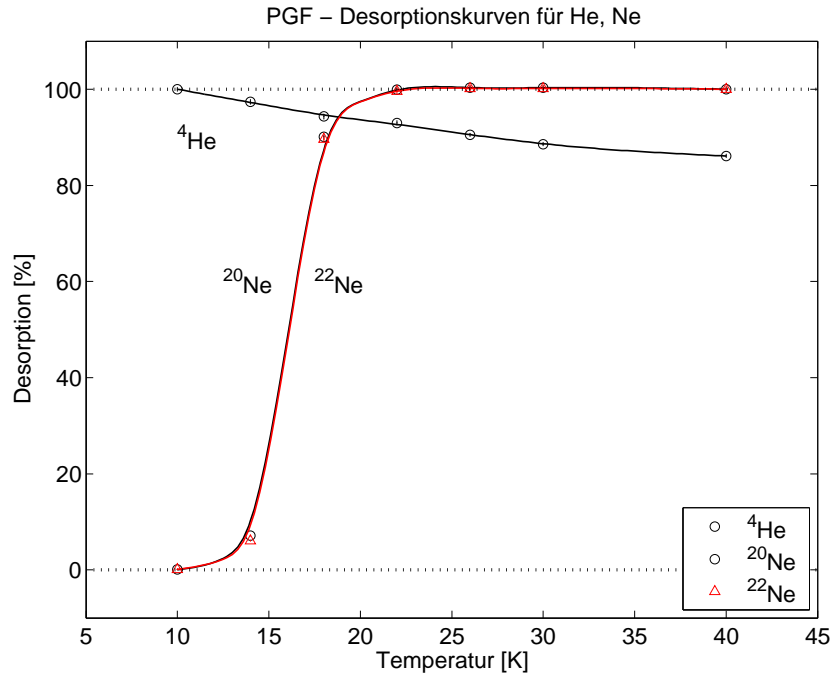


Abbildung 10.9: Desorptionsverhalten der PGF in Abhängigkeit von der Temperatur für Helium und Neon.

Dargestellt ist die Desorption von ^4He , ^{20}Ne und ^{22}Ne (bezogen auf die maximal gemessenen Signale) gemessen mit dem Quadrupol-MS. Helium wird von der PGF nicht adsorbiert. Der Signalabfall des Heliums resultiert aus dem Gasverbrauch (Zehrung) des Quadrupol-MS. Neon ist bei 25 K vollständig desorbiert. Quelle: Träumner [2005]

Gegensatz zum RGA, bei dem für die Analyse Probegas durch Ionisation verbraucht wird, arbeitet das MKS ohne jeglichen Gasverbrauch. Eine sich frei im Vakuum drehende Metallkugel (magnetisch stabilisiert) rotiert mit einer bestimmten Geschwindigkeit. Gasteilchen üben tangentielle Kräfte auf die Kugel aus und bremsen diese ab. Mit steigender Teilchenzahl nimmt die Abbremsung zu. Mit folgender Gleichung wird der Druck im System berechnet:

$$p = \frac{1}{\sigma} \cdot K \cdot \frac{t_n - t_{n-1}}{t_n \cdot t_{n-1}} - \text{Offset}$$

$$K = \frac{\pi}{10} a \rho \bar{v}$$

$$\bar{v} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cdot \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

mit der Kugeldichte $\rho = 7,7 \text{ g/cm}^3$, Kugelradius $a = 4,5 \text{ mm}$, Reibungskoeffizient $\sigma = 0,979$, mittlere Molekülgeschwindigkeit \bar{v} , Boltzmannkonstante k , Teilchenmasse m , Temperatur T . Die Variablen t_n und t_{n-1} geben die Zeiten für eine bestimmte Anzahl von Kugelumdrehungen an. *Offset* ist der Wert für die so genannte Restabbremsung, welche die Kugel ohne Gas erfährt. Dieser Wert wird bei Drücken unterhalb von 10^{-8} mbar ermittelt und ergibt sich für unser System zu $9,25 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$.

Im Allgemeinen ist Gleichung 10.2 nur für einen Druckbereich von 10^{-7} bis 10^{-2} mbar gültig. Darüber hinaus ist die Korrelation zwischen Gasdruck und Kugelabbremsung nicht

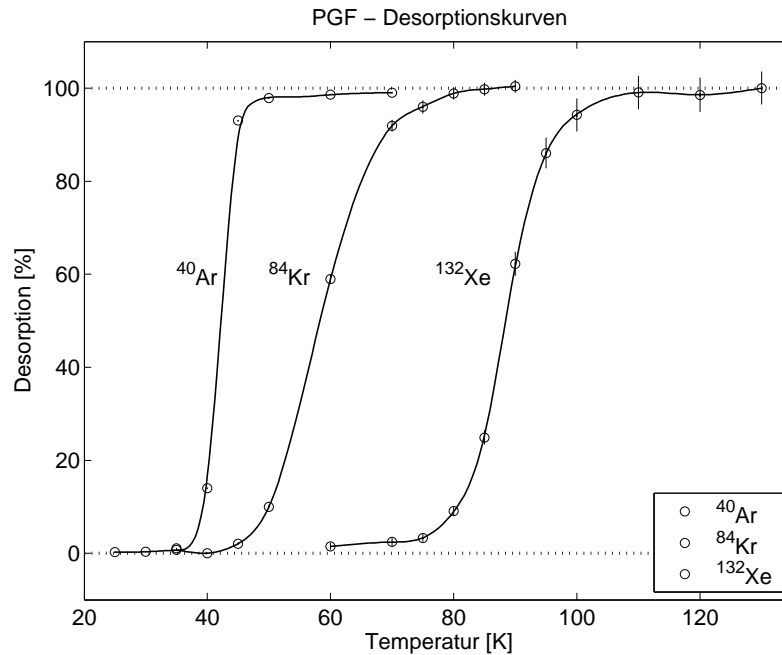


Abbildung 10.10: Desorptionsverhalten der PGF in Abhängigkeit von der Temperatur. Dargestellt sind die Desorptionskurven von ^{40}Ar , ^{84}Kr und ^{132}Xe (bezogen auf das Signal bei 130 K). Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die Werte für Argon und Krypton nicht bis 130 K gezeichnet. Unterhalb von ca. 35 K sind alle schweren Edelgase adsorbiert. Die Analysen wurden mit dem MM5400 durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Trennung der Gase nicht optimal ist (siehe Text).

linear. Das MKS verfügt jedoch über einen Algorithmus zur Korrektur der Nichtlinearität, so dass der Messbereich zwischen 10^{-7} und 1 mbar liegt. Die Messgenauigkeit unterhalb von 10^{-2} mbar ist mit 1% des Messwertes plus der Unsicherheit in dem Wert *Offset* (Restabbremsung) angegeben. Oberhalb von 10^{-2} bis 1 mbar entspricht die Messgenauigkeit ca. 10%.

Die horizontale Ausrichtung des Messkopfes auf $\pm 1^\circ$ und die Erschütterungsfreiheit während der Messung ist ausschlaggebend für die Güte der Messungen. Leider hat sich gezeigt, dass die Vibrationen bei Betrieb des Kryo-Kompressors in der aktuellen Konfiguration eine akkurate Druckmessung im MKS nicht zulassen.

10.6.3 Gasverdünnung (Splitting)

Die Verdünnung der Gase - s.g. Splitting - kann auf vielfältige Weise durchgeführt werden. Prinzipiell besteht das Ziel darin die Probenmenge soweit zu reduzieren, dass die restliche Gasmenge analysiert werden kann. Bei der Vorgehensweise muss man die Verdünnung von Helium und Neon von der von Argon, Krypton und Xenon (AKX) unterscheiden.

Die Argon-Gasmenge einer Wasserprobe oder einer Kalibration übersteigt den messbaren Bereich des Spektrometers, so dass immer eine Verdünnung der AKX-Fraktion stattfinden muss. Hierzu wird die gesamte Gasmenge der PGF in das so genannte AKX-Splittingvolumen (Volumen = 1944 cm^3) transferiert (über Ventil V27, siehe Abbildung 10.1). Nur ein geringer Teil davon wird über eine Pipette des Volumens $0,4957 \text{ cm}^3$ entnommen. Der Verdünnungsfaktor beträgt hierbei 0,999745. Diese Verdünnung ist jedoch

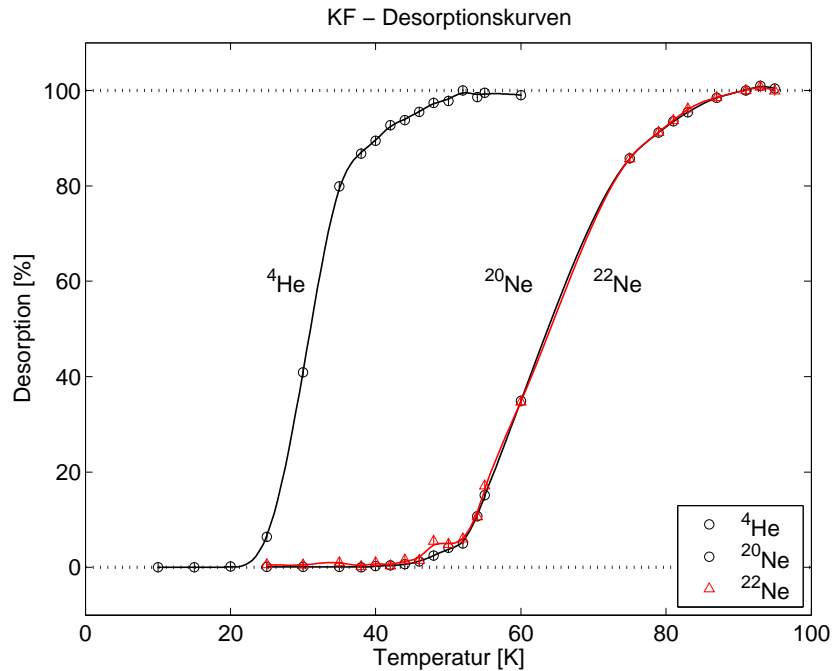


Abbildung 10.11: Desorptionsverhalten der KF in Abhängigkeit von der Temperatur. Dargestellt sind die Desorptionskurven von ^4He , ^{20}Ne und ^{22}Ne (bezogen auf das Signal bei 50 K für ^4He und bei 90 K für ^{20}Ne und ^{22}Ne) gemessen mit dem Quadrupol-MS. Ab 42 K desorbiert Neon wobei erst 90% des Heliums desorbiert sind. Quelle: Träumner [2005].

noch nicht ausreichend, so dass ein zusätzlicher Verdünnungsschritt notwendig ist (bei Verwendung des $10^{11}\Omega$ Widerstandes am Faraday Detektor; siehe Kapitel 11.5). Hierfür wird das AKX-Gas in das Getter direkt vor dem Spektrometer expandiert (Ventil V23). Durch Schließen von Ventil V23 wird anschließend nur der Teil des Gases gemessen, der sich in der Zuleitung zum Spektrometer (zwischen V21, V24 und V25) befindet. Hierbei wird die Gasmenge um den Faktor 7,3 reduziert. Die Kenntnis der einzelnen Volumina und Verdünnungsfaktoren ist jedoch nicht von Bedeutung, da sowohl Proben als auch Kalibrationen (Cals) auf diese Weise analysiert werden.

Für die Verdünnung von Helium und Neon soll nur ein möglicher Weg, der auch innerhalb unserer Messroutinen Verwendung findet, beschrieben werden. Vor der Analyse im RGA oder dem MKS wird das Gas in das so genannte He-Ne-Splittingvolumen expandiert (V9, V21, V14 offen, siehe Abbildung 10.1). Die Gasfraktion im Volumen zwischen V14 und V15 wird anschließend mit Hilfe des RGA analysiert. Übersteigt das Signal einen Schwellenwert von $8 \cdot 10^{-12}$ A muss eine Verdünnung vorgenommen werden. Ventil V12 wird geschlossen und das Gas im übrigen Linienteil über Ventil V10 abgepumpt. Letztlich wird die reduzierte Gasmenge des He-Ne-Splittingvolumens im Spektrometer analysiert. Der entsprechende Verdünnungsfaktor für diesen Vorgang beträgt 0,1177. Für Neon gilt die selbe Vorgehensweise jedoch mit dem Unterschied, dass bei einem Schwellenwert des Neon-Signals von $3 \cdot 10^{-11}$ A verdünnt werden muss. Da keine generelle Verdünnung der He-Ne-Fraktion stattfindet wie bei den AKX-Analysen, muss der Verdünnungsfaktor in die Datenauswertung einberechnet werden.

Pipettenvolumen		
Pipette	Nennwert [cm ³]	Volumen [cm ³]
1 (Cal)	0,2	0,2148 ± 0,0004
2 (Cal)	1	0,9989 ± 0,0003
3 (AKX-Splitting)	0,5	0,4975 ± 0,0005
4 (FastCal He)	0,5	0,4504 ± 0,0003
5 (FastCal Ne)	0,5	0,4510 ± 0,0005
6 (FastCal AKX)	0,5	0,4512 ± 0,0003
Behältervolumen		
Reservoir	Nennwert [cm ³]	Volumen [cm ³]
unverdünnter Luftstandard (Cal)	10 000	10 670 ± 32,5
verdünnter Luftstandard	6 000	6 370 ± 20
FastCal He	2 000	1 936,8 ± 2,8
FastCal Ne	2 000	1 939,5 ± 3,6
FastCal AKX	2 000	1 944,4 ± 3,8
Verdünnungsfaktoren		
Reservoir	Verdünnungsfaktor	
Pip1 + unverdünnter Standard	0,99997989	
Pip2 + unverdünnter Standard	0,999906488	
Pip1 + verdünnter Standard	0,999966339	
Pip2 + verdünnter Standard	0,999843482	
Pip4 + FastCal He	0,999767505	
Pip5 + FastCal Ne	0,999767519	
Pip6 + FastCal AKX	0,999768002	

Tabelle 10.4: *Volumina der Pipetten und Standardbehälter.*

Die Volumina der Standardbehälter umfassen die Behälter einschließlich der angebrachten Handventile. Der Nennwert ist durch die Konstruktion bedingt und diente als grobe Volumenvorgabe. Quelle: Trümmer [2005]

10.7 Kalibrierung und Standardgase

Die grundlegende Philosophie, die wir für die Kalibration des Instrumentes verfolgen, ist bereits in Kapitel 9 angedeutet worden. So genannte „schnelle Kalibrationen“ (FastCals) und Luftstandards (Cals) garantieren sowohl die Korrektur der Sensitivitätsschwankungen des Spektrometers als auch die statistischen Schwankungen während der Probenaufbereitung. Hierfür werden verschiedene Gasarten und -mengen verwendet.

10.7.1 Gasarten

Eine gemeinsame Analyse aller Edelgase ist auf Grund der um Größenordnungen unterschiedlichen Konzentrationen und auf Grund von Interferenzeffekten verschiedener Isotope (doppelt ionisiertes ⁴⁰Ar erscheint als einfach ionisiertes ²⁰Ne) nicht möglich, so dass die Edelgaskomponenten der Cals wie auch der FastCals getrennt werden müssen.

Damit die Analyse der so genannten **FastCals** tatsächlich in sehr kurzer Zeit möglich ist, arbeiten wir mit drei Gasarten - reines Heliumgas, reines Neongas und Argon-Krypton-Xenon-Gas. Eine weitere Gasaufbereitung ist bei den FastCals also nicht mehr nötig. Im Wesentlichen werden die Helium- und Neon-FastCal-Gase analog zur Aufbereitung einer

Probe hergestellt, jedoch mit weitaus größeren Gasmengen. Ca. 1 Liter Laborluft wird in einem ersten Schritt mit Hilfe einer Aktivkohlefalle bei Flüssig-Stickstoff-Temperatur von Wasserdampf und einem Großteil der Permanentgase gereinigt. Das Restgas durchläuft die gleichen Aufbereitungsschritte wie eine Probe: die nochmalige Reinigung und Abtrennung von Helium und Neon in der PGF bei 25 K und die schlussendliche Trennung der Heliumfraktion vom Neon in der KF bei 42 K. Die bisher verwendeten Gase sind in dieser Art und Weise in relativ reiner Form auf der alten Aufbereitungslinie des MM3000 hergestellt und durch die Transferleitung in die Reservoirs abgefüllt worden. Für die Herstellung des Argon-Krypton-Xenon-FastCal-Gases (AKX) wird eine 40 ml Wasserprobe (im Gleichgewicht mit der Atmosphäre) identisch einer Wasserprobe aufbereitet und der gesamte Argon-Krypton-Xenon-Anteil ebenfalls in ein gesondertes Reservoir abgefüllt (ohne weiteres Splitting). Die Element- und Isotopenverhältnisse entsprechen somit denen einer Wasserprobe. Die genaue Kenntnis der Gasmengen in den einzelnen FastCals ist nicht notwendig, da diese nur für die Korrektur der relativen Sensitivitätsschwankungen des Spektrometers verwendet werden, jedoch nicht zur Bestimmung der Gasmengen von Proben (siehe hierzu Kapitel 13.4.3).

Das Gas der *Luftstandards (Cals)* besteht aus normaler atmosphärischer Luft. Aus der Kenntnis der Temperatur, Feuchtigkeit und des Luftdruckes während der Befüllung des Gasbehälters können die Gasmengen der Edelgase leicht bestimmt werden. Zusätzlich zu diesem Standard können sehr kleine Gasmengen, wie sie z.B. bei Stalagmitenproben zu erwarten sind, mit einem verdünnten Luftstandard kalibriert werden. Hierbei wird das Gasvolumen von $0,9989 \text{ cm}^3$ (Pipette 2) aus dem normalen Gasstandard in den Behälter des verdünnten Standards expandiert (siehe Träumner [2005]), so dass die Gasmengen um mehr als einen Faktor 6000 reduziert werden (Volumina siehe Tabelle 10.4).

10.7.2 Standardbehälter und -pipetten

Die Behälter zur Aufbewahrung der Gasstandards bestehen aus jeweils zwei Edelstahlbechern (Firma Krumpholz), die miteinander verschweißt und an einem Ende mit einem Handventil (Swagelok, Typ SS-4BG-V51-VD) versehen sind. Insgesamt werden fünf Gasreservoirs verwendet. Die FastCal-Reservoirs befinden sich direkt am Einlass des Massenspektrometers, so dass deren Gas ohne weitere Aufbereitung in das Spektrometer eingelassen und analysiert werden kann. Dahingegen befinden sich die Kalibrationen (Cal und verdünnte Cal) zwischen dem Probenanschluss und dem Kryosystem und durchlaufen somit die gesamte Aufbereitung (ohne Zeolithfalle) bis zur Analyse im Spektrometer.

Für die Entnahme eines Standards werden so genannte Pipetten verwendet. Dabei handelt es sich jeweils um zwei umgebaute Pneumatikventile (Firma Swagelok), die als Einlass- und Auslassventile arbeiten und ein kleines Volumen einschließen - das eigentliche Volumen des Gasstandards. Die Pipetten befinden sich zwischen den Handventilen der Standardbehälter und der Aufbereitungslinie. Im Gegensatz zu den FastCals besitzen die Kalibrationsbehälter (verdünnt und unverdünnt) zwei unterschiedlich große Pipetten um Kalibrationen verschiedener Größe herstellen zu können.

Für die Bestimmung der Gasmenge einer Cal oder FastCal ist die genaue Kenntnis der Volumina der Behälter und der Pipetten notwendig. Die relativ aufwendige Volumenbestimmung ist in Träumner [2005] beschrieben. Tabelle 10.4 fasst die ermittelten Volumina zusammen. Im Falle der Standardbehälter umfassen sie die Behälter einschließlich der Handventile. Die entsprechenden Verdünnungsfaktoren D , die die Verdünnung des Standardgases bei Entnahme von Pipetten beschreiben, berechnen sich nach:

$$D = \frac{V_{Beh} + V_{Anschluss}}{V_{Beh} + V_{Anschluss} + V_{Pip}} \quad (10.2)$$

V_{Beh} entspricht dabei dem Volumen des jeweiligen Standardbehälters, V_{Pip} dem Volumen der zugehörigen Pipette und $V_{Anschluss}$ dem Volumen des Anschluss- bzw. Verbindungsstückes zwischen den Behältern und den Pipetten. Für den Luftstandard und den verdünnten Standard entspricht $V_{Anschluss}=11 \text{ cm}^3$. Die jeweiligen Verdünnungsfaktoren finden sich ebenfalls in Tabelle 10.4. Kapitel 13.4.3 stellt die Verdünnungskorrektur der Gasmengen ausführlich dar.

10.8 Gastransferzeiten

Unter dem Begriff Gastransfer versteht man die Einstellung des Druckausgleiches zwischen zwei Komponenten der Aufbereitungsanlage zwischen denen Gas transferiert werden soll. Zum einen ist die Einhaltung der Gastransferzeiten von Bedeutung um möglichst viel Gas für die Probenanalyse bereitzustellen. Zum anderen können Fraktionierungsprozesse der Edelgasisotope auf Grund der unterschiedlichen Diffusionskonstanten - und somit unterschiedlichen Transferzeiten - ausgeschlossen werden. Die einzelnen Zeitmessungen sollen hier nicht gesondert diskutiert werden. Im Allgemeinen wurden Kalibrations- oder FastCal-Gase verwendet und mit variierten Zeiten aufbereitet und analysiert. Die Zeit mit dem jeweils höchsten Messsignal entspricht demnach der Transferzeit bis zum Druckausgleich.

Tabelle 10.5 gibt einen Überblick über die Transferzeiten. In Klammern sind jeweils die Transferwege anhand der Ventilzustände (offen, geschlossen) der Aufbereitungslinie angegeben. Die hier angegebene Zeit der Probenextraktion in die PGF hängt stark von der Porengröße des Schutzfilters (hier $20 \mu\text{m}$) ab (siehe Kapitel 10.4). Kleinere Porengrößen erhöhen die Transferzeit entsprechend.

Anlagenteil	Gasart	Zeit
Probenextraktion in die PGF [L.Palcsu, persönliche Mitteilung] (V2, V29, V5, V6 offen; V7, V8, V27 geschlossen)	alle Gase	20 min
Gas von PGF in KF [L.Palcsu, persönliche Mitteilung] (V2, V7, V9, V27 geschlossen; V5, V6, V8 offen)	He, Ne	20 min
Gasexpansion von KF zum Einlassteil (V8, V10, V13, V15, V16, V21, V24, V25, V28 geschlossen; V9, V12, V14, V22, V23 offen)	He Ne	80 s 120 s
Gasexpansion von PGF in AKX-Splittingvolumen (V6, V7, V8, V20, V19 geschlossen; V27 offen)	Ar, Kr, Xe	50 s
Gasexpansion von AKX-Splittingvolumen zum Einlassteil (V7, V11, V19, V18, V22, V24, V25, V28 geschlossen; V21, V23 offen)	Ar, Kr, Xe	3,5 min

Tabelle 10.5: *Transferzeiten der Aufbereitungslinie.*

Transferzeiten sind die Zeiten in denen sich ein Druckausgleich zwischen den verschiedenen Komponenten der Aufbereitungslinie eingestellt hat. Die Extraktionszeit in die PGF ist dabei stark von der Größe des Schutzfilters der Zeolithfalle abhängig (hier $20 \mu\text{m}$).

10.9 Pumpzeiten

Die Kenntnis der Pumpzeiten spielt, wie die der Transferzeiten, eine entscheidende Rolle bei der Durchführung von effektiven Probenanalysen. Zu lange Wartezeiten für die Säuberung von Linienteilen verzögern die nachfolgenden Analysen, wohingegen zu kurze Zeiten natürlicherweise die Analysedaten verfälschen.

Für die Bestimmung der Pumpzeiten wurde der entsprechende Teil der Anlage mit Probengas ($0,9989 \text{ cm}^3$ Pipette) gefüllt, für eine bestimmte Zeit gepumpt und anschließend das Restsignal im Spektrometer oder im RGA gemessen. In den Volumina der PGF und des AKX-Splittingvolumens, in denen sich große Gasmengen befinden (Edelgase + Permanentgase), genügten direkte Druckmessungen für die Analysen. Tabelle 10.6 zeigt die ermittelten Pumpzeiten. In Klammern sind die jeweiligen Pumpleitungen anhand der Ventilnummern (Vx) gekennzeichnet.

	Linienteil	Gasart	Zeit
	PGF (V4, V5)	alle Gase	35 min
	KF (V9, V10)	He	40 s
		Ne	1 min
	AKX-Splittingvolumens (V20)	-	35 min
	Einlassbereiches des MM5400 ¹ (V28)	He	1 min
		Ne	2 min
		Ar	3 min
		Kr	4 min
		Xe	5 min

Tabelle 10.6: Pumpzeiten verschiedener Linienteile.

Die Pumpzeiten geben die Mindestzeiten für die Säuberung des jeweiligen Linienteils an. In Klammern sind anhand der Ventilnummern die jeweiligen Pumplinien gekennzeichnet.

10.10 Heizprozedur

Die gesamte Linie ist mit Heizbändern der Firma Horst GmbH versehen (450°C Maximaltemperatur), die temperaturgesteuert betrieben werden. Zum einen wird damit der Extraktionsbereich der Linie während des Betriebes auf einer Temperatur von 80°C gehalten, um Kondensation von Wasserdampf und das Zufrieren der Kapillare vermieden. Zum anderen wird die Aufbereitungslinie für die Reinigung, z.B. nach einer Belüftung, bei typischen Temperaturen von bis zu 300°C ausgeheizt. Die verminderte Adsorption von Gasen an den Leitungswänden verringert dabei die Zeit zur Wiederherstellung des Hochvakuums.

Für das Ausheizen der Kryo-Kühlfallen ist eine maximale Temperatur von 150°C und für die Kühlköpfe von 50°C zulässig.

¹Bereich zwischen V21, V22 und V25

Kapitel 11

Beschreibung des Spektrometers MM5400

11.1 Überblick

Das Massenspektrometer MM5400 der Firma GV Instruments (Manchester, UK) gehört zu den einfachfokussierenden Sektorfeldmassenspektrometern und ist auf die statische Analyse von Edelgasen optimiert. Es besitzt einen Analysatorradius von 27 cm und ist auf Grund seines Doppeldetektorsystems (Faradaycup und Ion-Counting-Multiplier) für Isotopenanalysen mit hoher Dynamik, wie z.B. bei He-Analysen, besonders geeignet. Materialdesign und Oberflächenbehandlung sind auf die Reduzierung von Untergrundkonzentrationen und Ionenstreuung an den Gerätewänden ausgelegt.

Im Wesentlichen besteht das Spektrometer wie üblich aus einem Hochvakuumsystem mit einer Ionenquelle, einem Analysator und den Detektoren. Die folgenden Kapitel beschreiben diese Systeme im Detail.

11.2 Vakuumerzeugung und -messung

Das Vakuumsystem des Spektrometers besteht aus zwei Pumplinien (Abbildung 11.1). Das Spektrometer kann wahlweise mit einer Ionengetterpumpe bepumpt werden oder über eine Serienschaltung von zwei Turbomolekularpumpen.

Eine Ionengetterpumpe ist im Gegensatz zu „normalen“ Gettern in der Lage effektiv Edelgase zu pumpen. Sie wird immer dann eingesetzt wenn verhältnismäßig geringe Gasmengen gefördert werden müssen. Das von uns betriebene Modell (Firma Varian, Typ VacIon Plus 40 StarCell) besitzt laut Herstellerspezifikation [Inc., 2006] eine Lebensdauer von 80.000 Stunden bei einem Druck von 10^{-6} mbar. Der typische Arbeitsdruck beim Pumpen von Probengas aus dem Spektrometer liegt in unserem Fall bei ca. 10^{-8} mbar und erreicht nach wenigen Minuten Pumpzeit bereits Werte von bis zu $2,3 \cdot 10^{-10}$ mbar. Daher verwenden wir die Ionengetterpumpe nicht nur im Standby-Betrieb, d.h. zur Erhaltung des Vakuums außerhalb des Messbetriebes, sondern ebenfalls während des Messbetriebes zur Entfernung des Probengases, ohne dass dadurch die Lebensdauer der Pumpe wesentlich beeinträchtigt wird. Typischerweise erreicht die Ionengetterpumpe einen Enddruck von ca. $1,5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Größere Gasmengen, wie sie z.B. während des Ausheizens des Spektrometers anfallen, werden mit zwei in Serie geschalteten Turbomolekularpumpen gefördert. Die Serien-

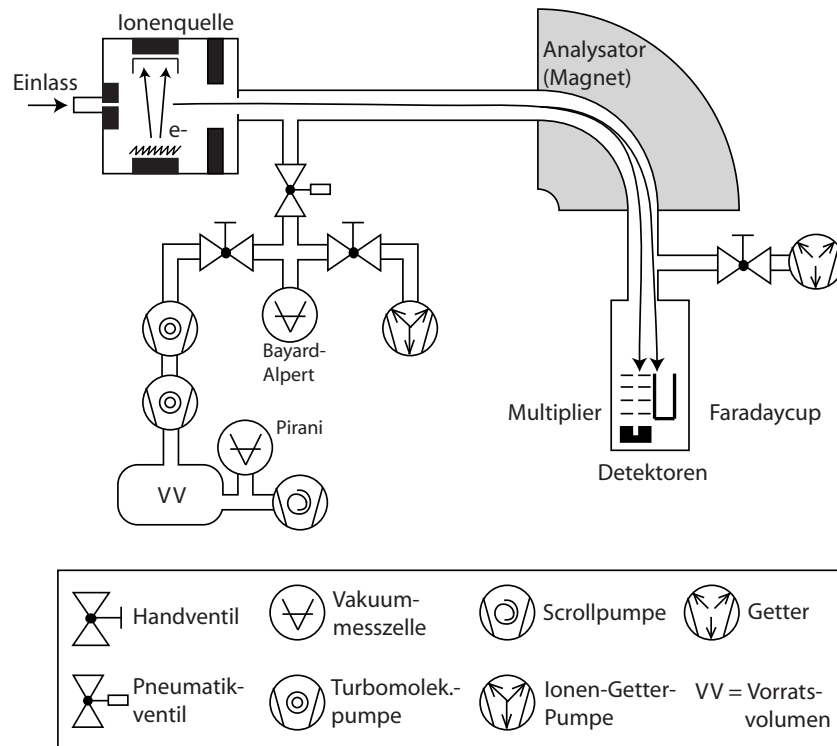


Abbildung 11.1: Schematischer Aufbau des Massenspektrometers MM5400 mit Pumpeinheit. Beschreibung siehe Text

schaltung garantiert hierbei ein hohes Kompressionsverhältnis, so dass ein Enddruck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar erreicht werden kann. Eine Scrollpumpe erzeugt einen Vordruck für die Turbomolekularpumpe von ca. 10^{-2} mbar. Um die Betriebszeit der Vorpumpe zu erhöhen, ist ein Vorratsvolumen von 5 Litern zwischengeschaltet. Erst bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-1}$ mbar im Vorratsvolumen wird die Vorpumpe in Betrieb genommen (Abschalt- $5 \cdot 10^{-2}$ mbar). Die effektive Pumpzeit beträgt somit in der Regel nur ca. 1 Stunde pro Tag mit einigen wenigen Schaltvorgängen.

Das Spektrometer wird von den Pumplinien mit einem pneumatischen Ganzmetall-Ventil (Nr. 57132-.E44) der Firma VAT getrennt. Auf Grund der Bauart ist sowohl für das Öffnen als auch für den Schließvorgang Druckluft (4–5 bar) nötig. Dabei ist zu beachten, dass bei fehlender Druckluft das Ventil im geschlossenen Zustand nicht vollkommen dicht abschließt.

Eine so genannte „Bayard-Alpert-Messzelle“ dient bei geöffnetem Pumpventil zur Kontrolle des Druckes im Spektrometer. Das Messprinzip (Gasionisation) dieser Art von Messzellen erlaubt die Druckmessung in einem sehr großen Druckbereich von typischerweise 10^{-3} bis 10^{-11} mbar mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit.

11.3 Ionenquelle

Die Ionisierung der Gasatome erfolgt durch Elektronenstoßionisation in einer Ionenquelle vom Typ „Nier“. Die Quelle ist mit einem gewickelten anstatt dem üblichen geraden

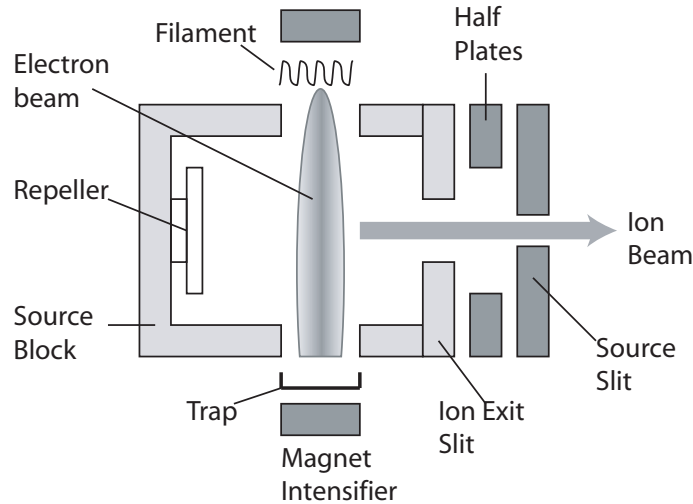


Abbildung 11.2: Schematischer Aufbau einer Ionenquelle vom Typ „Nier“.

Filament (Heizfaden als Quelle der Elektronen) ausgerüstet, was zu einer verbesserten Ionenausbeute (Sensitivität) führt. Die Elektronen, die aus dem Filament austreten, werden in Richtung der Anode (Trap) beschleunigt. Zur Verbesserung der Ionenausbeute werden die Elektronen auf ihrem Weg durch den Ionisationsraum mit Hilfe eines Permanentmagneten (Magnet Intensifier) auf spiralförmige Bahnen gelenkt, wodurch die Stoßwahrscheinlichkeit mit den Gasatomen erhöht wird. Anschließend werden die so erzeugten Ionen mit einer Spannung von 4,5 kV aus der Quelle heraus beschleunigt, über verschiedenen Blenden fokussiert (Half Plates) und gelangen in den Analysator. Der ionisierende Elektronenstrahl befindet sich direkt hinter der Ausgangsöffnung (Ion Exit Slit) um die erzeugten Ionen möglichst schnell und effektiv aus dem Ionisationsraum zu befördern. Um die Energieverteilung der Ionen so gering wie möglich zu halten und somit die Aufspaltung des Ionenstrahles zu minimieren (Verbesserung der Peakformen), sorgt der so genannte Repeller für ein möglichst homogenes elektrisches Feld im Ionisationsraum (nach [Micromass, n.d.]).

Ein einfach geladenes Ion der Ladung $q = e$ erhält nach Durchlaufen des Potentialgefälles der Beschleunigungsspannung U die kinetische Energie E_{kin} :

$$E_{kin} = eU = \frac{1}{2}mv^2 \quad (11.1)$$

Bei konstanter Spannung besitzen alle Ionen unabhängig von ihrer Masse m die gleiche kinetische Energie. Die Geschwindigkeit v der Ionen beim Austritt aus der Ionenquelle ist entsprechend Gleichung 11.1:

$$v = \sqrt{\frac{2eU}{m}} \quad (11.2)$$

Die Geschwindigkeit v der einfachionisierten Ionen ist damit von deren Masse abhängig.

Der hohen erzielbaren Sensitivität, die diese Art von Ionenquelle erreichen kann, steht jedoch der Nachteil gegenüber, dass die Empfindlichkeit nicht konstant ist sondern mit dem Gasdruck im Ionisationsraum variiert (siehe Kapitel 11.6 und 11.9).

Tabelle 11.1 zeigt die Tuningparameter der Ionenquelle für die beiden Betriebsmodi He und Ne/AKX zum aktuellen Zeitpunkt. Diese Parameter können für das spätere Tuning der Quelle als grobe Orientierung genutzt werden. Die Ursache der teilweise großen Unterschiede zwischen den Soll- und Ist-Werten ist bisher ungeklärt. Laut dem Hersteller *GVIstruments* ist dies jedoch kein Zeichen eines Hardwaredefektes. Über die Steuersoftware kann jederzeit zwischen beiden Modi gewechselt werden. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Ionenquelle eine gewisse Zeit benötigt, bis die neuen Parameter stabilisiert sind. Nach unseren Erfahrungen ist eine Wartezeit von mindestens 15 Minuten nötig. Bei ^3He -Analysen ist ein stabiles Tuning besonders wichtig, so dass hier die Wartezeit besser 25 Minuten betragen sollte.

He Tuning		
	Ist-Wert	Soll-Wert
Extraktion [V]	79,46	81,96
Y Bias [V]	4,42	-18,24
Z Bias [V]	43,18	47,45
Electron Volt [V]	71,05	72,78
Trap [μA]	813,5	803,1
Ion Repeller [V]	-11,35	-9,97
Filament current [A]	2,9	-
Source current [mA]	2,6	-
Ne/AKX Tuning		
	Ist-Wert	Soll-Wert
Extraktion [V]	83,35	85,88
Y Bias [V]	-6,21	-35
Z Bias [V]	24,56	24,45
Electron Volt [V]	61,62	63,25
Trap [μA]	228,7	200,8
Ion Repeller [V]	-1,82	-0,66
Filament current [A]	2,6	-
Source current [mA]	0,6	-

Tabelle 11.1: *Tuningparameter der Ionenquelle für He- und für Ne-AKX-Messungen. Das Tuning ist auf maximales Signal von ^4He bzw. ^{40}Ar im Faradaycup ausgelegt. Die tatsächlichen Werte werden von der Hardware des MM5400 ermittelt. Die zum Teil relativ großen Unterschiede zwischen den gesetzten (Soll) und dem tatsächlichen (Ist) Werten ist bisher nicht geklärt.*

11.4 Massenanalysator

In unserem Fall handelt es sich bei dem Massenanalysator um ein magnetisches Sektorfeld. Hierbei wird der Umstand ausgenutzt, dass Ionen, die sich senkrecht zu den Feldlinien eines homogenen Magnetfeldes bewegen, der Lorentz-Kraft ausgesetzt sind. Diese Kraft wirkt senkrecht zur Bewegungsrichtung und ändert nur die Richtung aber nicht den Betrag der Geschwindigkeit v . Demzufolge bewegen sich die Ionen auf Kreisbahnen mit dem Radius r im Gleichgewicht zwischen Lorentzkraft F_l und Zentrifugalkraft F_z . Für ein einfach ionisiertes Ion mit Ladung $q = e$ und senkrechter Bewegungsrichtung zum Magnetfeld B

ergibt sich vereinfacht die skalare Beziehung zu:

$$\begin{aligned} F_l = eBv &= \frac{mv^2}{r} = F_z \\ r &= \frac{mv}{Be} \end{aligned} \quad (11.3)$$

Der Bahnradius r ist damit proportional zum Impuls des Ions. Durch Einsetzen der Geschwindigkeit des Ions nach dem Verlassen der Ionenquelle mit Gleichung 11.2, ergibt sich daraus die so genannte „Massenspektrometergleichung“:

$$\frac{m}{e} = \frac{r^2 B^2}{2U} \quad (11.4)$$

Der Quotient m/e wird auch als die spezifische Ladung des Ions bezeichnet. Genau genommen trennt damit ein Massenanalysator nach den spezifischen Ladungen und nicht nach den Massen der Ionen auf. Ionen verschiedener spezifischer Ladungen werden somit in einem Sektorfeld in verschiedenen Kreisbahnen aufgefächert.

Der Analysatormagnet des MM5400 bildet ein 90° Sektorfeld mit einem Radius von 27 cm. Auf Grund der so genannten „extended geometry“ des MM5400 wird jedoch das Auflösungsvermögen eines 54 cm Sektorfeldes in Standardkonfiguration erreicht. Der Magnet hat auf Ionen mit gleicher spezifischer Ladung m/e und gleicher Energie die Wirkung einer Sammellinse. Ionen, die vor dem Analysator von einem Punkt ausgehen, treffen sich nach dem Analysator ebenfalls wieder in einem Punkt - man spricht von so genannter Richtungs-fokussierung. Die Massenauflösung eines einfachfokussierenden Systems wird damit maßgeblich von der Energieverteilung der Ionen bei Eintritt in den Analysator bestimmt. Ein doppelfokussierendes System (richtungs- und energiefokussierend) hätte den Vorteil einer höheren Auflösung jedoch den Nachteil der geringeren Sensitivität. Besonders bei der Analyse von ^3He ist auf Grund der geringen Elementhäufigkeit eine hohe Sensitivität mit ausreichender Auflösung grundlegend (siehe Kapitel 11.6).

Für eine weitgehend stabile Magnetfeldsteuerung des Analysatormagneten wird eine Hall-Sonde verwendet. Die Sonde regelt den Versorgungsstrom des Magneten derart, dass sich das gewünschte Magnetfeld einstellt. Auf diese Weise kann die Hysterese des Magneten weitgehend ausgeglichen werden.

11.5 Detektoren

Der Nachweis der Ionen erfolgt mit zwei Detektoren - einem so genannten Faradaycup und einem Elektronenmultiplier. Der Multiplier befindet sich in axialer Position auf dem Flugbahnradius r , d.h. dass die jeweilige Ionenspezies bei ihrer tatsächlichen Masse bzw. spezifischen Ladung detektiert wird. Dahingegen befindet sich der Faradaycup etwas versetzt in Richtung größerer Massen neben dem Multiplier.

Prinzipiell besteht der Faradaycup aus einem Metallbecher mit konstantem Potential. Die Ladung der aufgefangenen positiven Ionen muss durch Elektronen, die über einem Widerstand anliegen, neutralisiert werden. Die Spannung, die am Widerstand, abfällt ist somit ein direktes Maß für den Ionenstrom. Die Verwendung eines $10^{11} \Omega$ Widerstandes ermöglicht es, sehr geringe Ionenströme bzw. Gasmengen analysieren zu können. Dementsprechend geringe Probenmengen werden benötigt, was zum einen für die Probennahme

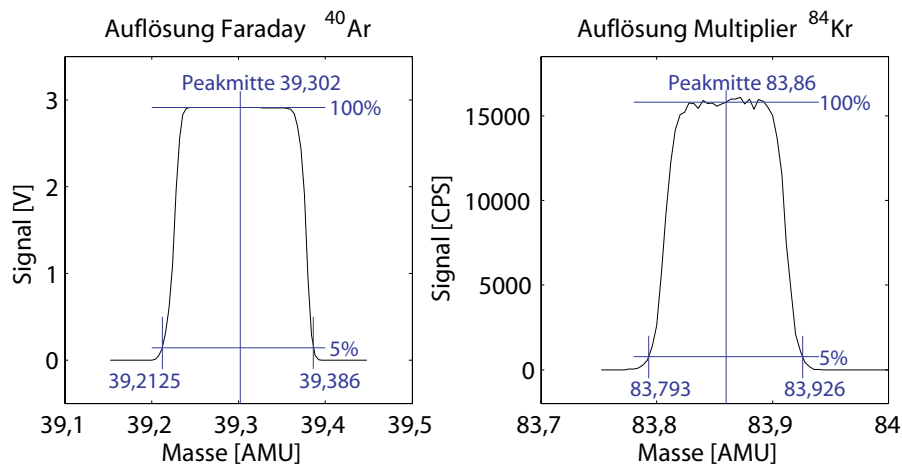


Abbildung 11.3: Auflösung des Faradays und des Multipliers bei ^{40}Ar und ^{84}Kr . Die Daten zeigen die Peaks von ^{40}Ar auf dem Faraday und ^{84}Kr auf dem Multiplier. Angegeben sind die Massen und die Signalhöhen für die Berechnung der 5%-Auflösung. Mit den angegebenen Werten erreicht man eine Auflösung von 227 für den Faraday und 631 für den Multiplier.

vorteilhaft ist und zum anderen die Verunreinigungen des Spektrometers (Blank) reduziert. Typischerweise lassen sich bei diesem Widerstand noch Ionenströme im Bereich von 10^{-14} Ampere messen. Der generelle Signalbereich für Analysen über den Faradaycup liegt zwischen 0 und 10 Volt, d.h. dass Signale größer als 10 Volt nicht mehr messbar sind. Für den Fall, dass die Analyse von großen Gasmengen gewünscht ist, kann anstatt des $10^{11} \Omega$ Widerstandes ein $10^{10} \Omega$ Widerstand verwendet werden.

Geringere Gasmengen müssen mit dem Elektronenmultiplier analysiert werden. Die Ionen erzeugen beim Auftreffen auf eine Metalloberfläche (s.g. Dynode) eine Reihe von Elektronen, die über ein elektrisches Feld zu einer weiteren Dynode beschleunigt werden um zusätzliche Elektronen zu erzeugen. Auf diese Weise erzeugt ein einzelnes Ion einen Elektronenschauer, der sich relativ einfach über eine Anode messen lässt.

Wir verwenden einen Multiplier (MasCom SEV MC-217) mit 17 Cu-Be Dynoden und einer Verstärkung von $> 10^8$ bei 3,4kV Spannung. Um den Detektor vor zu hohen Ionenströmen zu schützen ist dieser mit einer so genannten „Deflection“ ausgerüstet. Im Wesentlichen handelt es sich dabei um zwei Platten (direkt vor dem Multiplier), mit denen ein elektrisches Feld erzeugt wird, das die Ionen vom Multiplier ablenkt. Ionenströme von größer als $5 \cdot 10^{-13}$ Ampere (entspricht ca. 3.000.000 CPS) sollten nicht auf den Multiplier gelenkt werden.

11.6 Sensitivität, Auflösung und Peakformen

Das grundlegende Design unseres Massenspektrometersystems ist auf die Analyse von geringen Gasmengen ausgelegt (siehe Kapitel 10.1). Niedrige Nachweisgrenzen für die einzelnen Isotope sind hierfür grundlegend. Die Nachweisgrenze des Massenspektrometers wird im Wesentlichen durch die Ionisierungseffizienz der Ionenquelle bestimmt und durch den Parameter der Sensitivität beschrieben. Die Sensitivität wird bestimmt, indem eine bekannte Gasmenge im Spektrometer analysiert und mit dem gemessenen Signal verglichen wird. Die Sensitivitäten für Argon und Helium liegen in der Größenordnung von

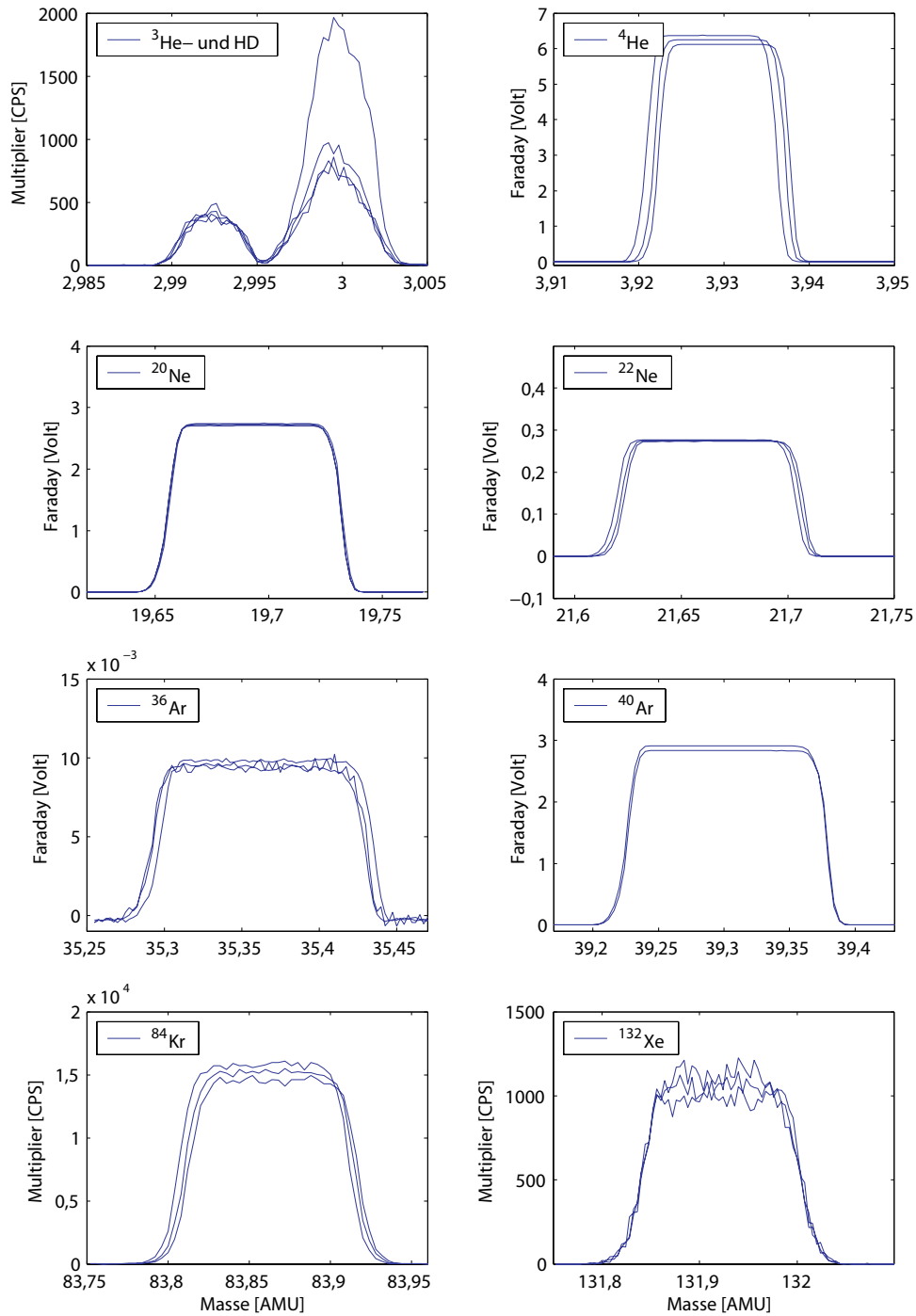


Abbildung 11.4: Peakformen und Peakstabilitäten von ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$, ${}^{20}\text{Ne}$, ${}^{22}\text{Ne}$, ${}^{36}\text{Ar}$, ${}^{40}\text{Ar}$, ${}^{84}\text{Kr}$ und ${}^{132}\text{Xe}$ gemessen an FastCals.

Die Darstellung zeigt die verschiedenen Peakformen und Peakstabilitäten der Isotope. Jedes Bild zeigt mehrere Scans mit einem Zeitabstand von ca. 3 Minuten. Mit Hilfe dieser Daten kann die Stabilität der Peakpositionen abgeschätzt werden. Die Abnahme der Peakhöhen zeigt den Zehrungs-effekt des Spektrometers.

10^{-5} Ionen s^{-1} Atom $^{-1}$ (siehe Tabelle 11.2) und sind mit anderen Massenspektrometersystemen wie z.B. Säulenfuß *et al.* [2004] vergleichbar. Beide Werte wurden mit Hilfe des Faraday-Detektors bestimmt.

Prinzipiell lässt sich daraus die Nachweisgrenze des Spektrometers bestimmen. Jedoch gibt es hierfür keinen eindeutigen Rechenweg. Ein gebräuchlicher Weg beruht auf der Berechnung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses des Messsignals. Die grundlegende Annahme dabei ist, dass ein Messsignal noch als signifikant angesehen wird, wenn es das Untergrundrauschen um den Faktor 3 übersteigt. Mit einem Untergrundrauschen von 0,0003 Volt des Faradaydetektors ergibt sich zusammen mit einer Sensitivität von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ Ionen s^{-1} Atom $^{-1}$ eine Nachweisgrenze in der Größenordnung von 10^{-11} cm 3 STP. Unter der Annahme, dass ein Signal von einigen 10 CPS des Multipliers als signifikant angenommen werden kann, ergibt sich hierfür eine weitaus niedrigere Nachweisgrenze im Vergleich zum Faraday in der Größenordnung von 10^{-14} cm 3 STP (ca. 300000 Teilchen der Probe).

Isotope	Sensitivität	
	[A/Torr]	[Ionen s^{-1} Atom $^{-1}$]
Helium	$3,47 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Argon	$7,52 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 11.2: *Sensitivitäten des Spektrometers für Argon und Helium.*

Neben einer hohen Sensitivität ist die Auflösung ein wesentlicher Punkt zur Einschätzung der Leistungsfähigkeit eines Massenspektrometers. Ein Ionenstrahl besitzt je nach Fokussierung durch den Analysator einen bestimmten Durchmesser und wird daher im Detektor als Peak mit einer bestimmten Breite abgebildet. Bei einem Massenscan bedeutet dies, dass der Ionenstrom im Detektor langsam ansteigt, wenn der Ionenstrahl teilweise auf die Eintrittsöffnung trifft, ein Maximum annimmt wenn der Strahl den gesamten Spalt überdeckt und anschließend wieder auf den Ausgangswert abfällt. Diese Peakform wird neben dem Tuning der Ionenquelle wesentlich von der Ausrichtung des Trennmagneten beeinflusst.

Die so genannte Auflösung A des Spektrometers ist ein Maß für den minimalen Massenunterschied zweier Ionen, um deren Peaks noch voneinander trennen zu können. In der Literatur findet man verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung der Auflösung. Wir verwenden die so genannte 5%-Auflösung, d.h. die Massendifferenz (Δm) bei der die Intensität des Peaks der Masse m auf 5% des Maximalwertes abgesunken ist.

$$A = \frac{m}{\Delta m} \quad (11.5)$$

Besonders ^3He -Analysen erfordern eine hohe Auflösung von über 500 um ^3He ($m = 3,01603$ amu) vom benachbarten HD/ H_3 -Peak ($m(\text{HD}) = 3,02193$ amu, $m(\text{H}_3) = 3,02348$ amu) zu trennen. Die Trennung von HD und H_3 würde eine Auflösung von ca. 2000 erfordern.

Abb. 11.3 zeigt die Berechnung der Auflösung am Beispiel des ^{40}Ar -Peaks auf dem Faraday und des ^{84}Kr -Peaks auf dem Multiplier. Die Auflösung des Faraday-Detektors entspricht in diesem Fall 227 und die des Multipliers 631.

Abb. 11.4 zeigt die Peakformen der verschiedenen Isotope und die Stabilität der Peakpositionen. Hierfür wurde eine entsprechende FastCal (He, Ne oder AKX) in das Spek-

trometer eingelassen und mehrere Massenscans im Abstand von 3 min über die Isotope durchgeführt. Man kann deutlich die sehr gute Trennung von ^3He zu HD/H_3 erkennen. Im ^3He -Peakzentrum beträgt der Anteil des HD/H_3 -Ionenstroms nur noch 10^{-6} . Die Peakverschiebungen während der Messzeit sind für alle Peaks zu vernachlässigen oder wie z.B. im Fall von ^4He wegen der flachen Peakplateaus unproblematisch, da eine leichte Verschiebung der Peakposition keine Signaländerung bewirkt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die Peakstabilität entscheidend von einem stabilen Tuning der Ionenquelle profitiert (siehe Hinweise in Kapitel 11.3). Die Abnahme der Messsignale für die aufeinander folgenden Scans zeigt den Gasverbrauch des Spektrometers während der Ionisation (Zehrung). Für die starke Abnahme des HD/H_3 -Signals ist ein zusätzliches Getter im Spektrometer verantwortlich, um den Wasserstoffuntergrund des Spektrometers zu verringern.

11.7 Untergrundmessungen (Blanks)

Der Untergrund des gesamten Messsystems - so genannter Lineblank - hat direkten Einfluss auf die Nachweisgrenze des Spektrometers (siehe Kapitel 11.6) und muss bei der Probenanalyse betrachtet werden. Signifikante Untergrundwerte können die Messergebnisse je nach Probengröße zum Teil erheblich verfälschen. Der Lineblank setzt sich aus zwei Komponenten zusammen: dem Untergrund des Spektrometers und dem der Aufbereitungslinie. Eine detaillierte Betrachtung beider Komponenten soll hier jedoch nicht gezeigt werden.

Abb. 11.5 gibt einen qualitativen Eindruck vom Untergrund des Spektrometers. Zum einen sehen wir das permanente Untergrundspektrum, das allein von der Ionengetterpumpe und Turbomolekularpumpe erzeugt wird. Besonders wichtig hierbei ist, dass alle Edelgase effizient aus dem Spektrometer entfernt werden können. Zum anderen ist das Untergrundspektrum des Spektrometers 10 min nach dem Schließen des Pumpventils zu sehen. Man beachte, dass der Scan selbst eine Dauer von ca. 120 min benötigt. Die nun deutlich höheren Peaks entstehen durch so genanntes „Memory“ - dem Ausgasen aus den Spektrometerwänden. Für ^{40}Ar ergibt sich so zum Beispiel eine Anwachsrate von $10^{-12} \text{ cm}^3\text{STP}/\text{min}$. Die Ausschnittsvergrößerungen von Abb. 11.5 unten zeigt, dass (wie auch im gesamten Scanbereich) Peaks bei jeweils ganzzahligen Massenzahlen zu sehen sind, was auf das Vorhandensein einer Verunreinigung des Spektrometers hindeutet. Vermutlich handelt es sich dabei um die Bruchstücke organischen Materials wie z.B. Fett oder Öl. Die Peakhöhen sind in der Regel jedoch im Vergleich mit den Signalen von Wasserproben zu vernachlässigen und beeinflussen deren Analysen nicht. Problematisch könnte allenfalls die Analyse von sehr geringen Gasmengen wie z.B. bei Stalagmitenproben sein. Speziell in diesem Fall wird derzeit noch die ^4He -Analyse durch einen Kontaminationspeak nahe der ^4He -Position gestört, wobei die Signalthöhe (je nach Anwachszeit einige tausend CPS) bis zu 50% der Probensignale betragen kann.

Die Analyseprozedur eines Lineblanks entspricht dem einer Wasserprobe mit dem Unterschied, dass die Probe nicht geöffnet wird. Besonders für Helium ist der Beitrag des O-Ringes am Probenanschluss nicht zu vernachlässigen. Zusätzliche Analysen von Blanks ohne Probenanschluss (Ventil V2 geschlossen) erlauben die Bestimmung des O-Ring-Blanks. Tabelle 11.3 stellt die Lineblanks während einer typischen Analyse und O-Ring-Blanks (in Abhängigkeit der Extraktionszeit) der verschiedenen Edelgasisotope zusammen. Der O-Ring-Blank von ^4He ist mit $(2, 2 \pm 1, 7) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{STP}/\text{s}$ vergleichbar

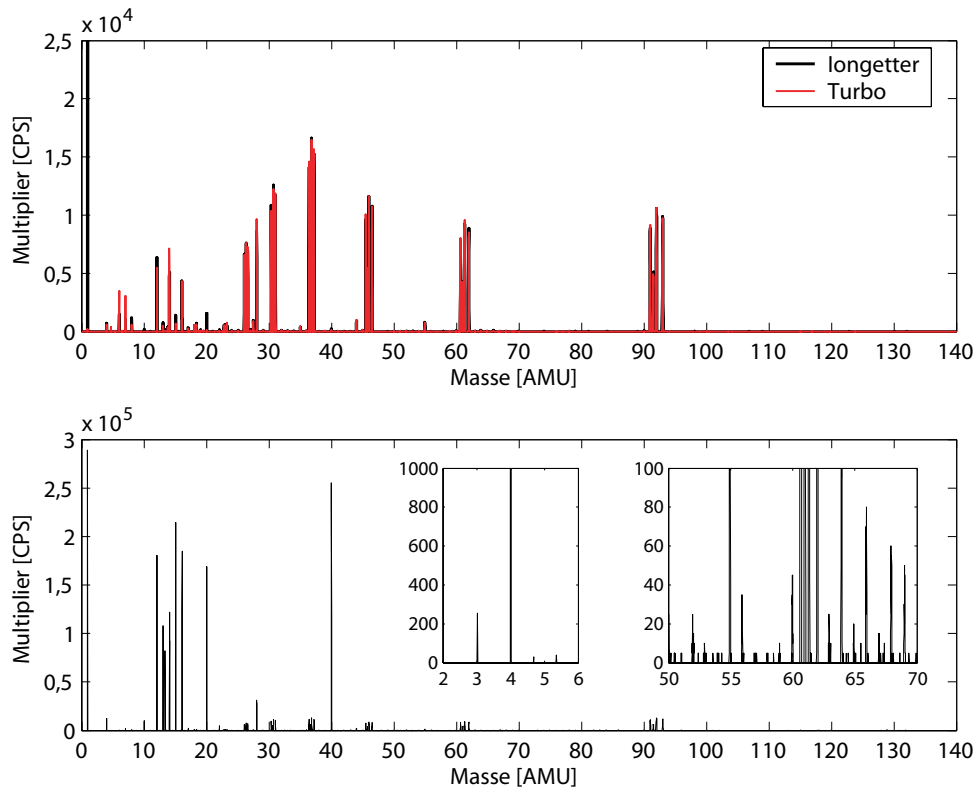


Abbildung 11.5: Untergrundscans des Spektrometers.

oben: Untergrundscan von 0–140 AMU bei geöffneter Ionengetterpumpe und Turbomolekularpumpe; **unten:** Untergrundscan von 0–46 AMU 10 min nach dem Schließen des Pumpventils, Scandauer: ca. 120 min; Der Scan erfolgte im He-Modus (He-Tuning).

mit Angaben aus Bayer *et al.* [1989] mit $9,3 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{STP/s}$. Die übrigen Edelgase zeigen im Bereich des Fehlers keine O-Ring-Blanks, so dass deren Blank allein durch Restgas in der Aufbereitungslinie oder des Spektrometers verursacht wird. In Tabelle 11.3 ist der Anteil des Lineblanks an einer typischen 20 g Wasserprobe im Gleichgewicht mit der Atmosphäre angegeben, der zwischen 0,16 und 0,014% beträgt.

Für „low level“ Analysen ist die Differenz aus Lineblank und O-Ring-Blank von Interesse, da hier nur der Blank der Linie eingeht, der ausschließlich aus Ganzmetall gefertigt ist.

11.8 Stabilität

In Kapitel 10.7 wurde bereits erläutert, dass zur Kalibration neben den Luftstandards (Cals) so genannte FastCals verwendet werden, um Kurzzeit- sowie Langzeitschwankungen in der Sensitivität des Spektrometers korrigieren zu können.

Abb. 11.6 zeigt die Stabilität des Spektrometers anhand von FastCal-Messungen über eine Zeitdauer von 5 Wochen. Die Empfindlichkeit für alle Isotope mit Ausnahme von ^4He und ^3He nimmt dabei stetig ab. Vermutlich beruht dieser Effekt auf der Alterung des Filaments (Heizfaden). Die Sensitivitätssprünge im Helium und Neon sind nicht durch ein

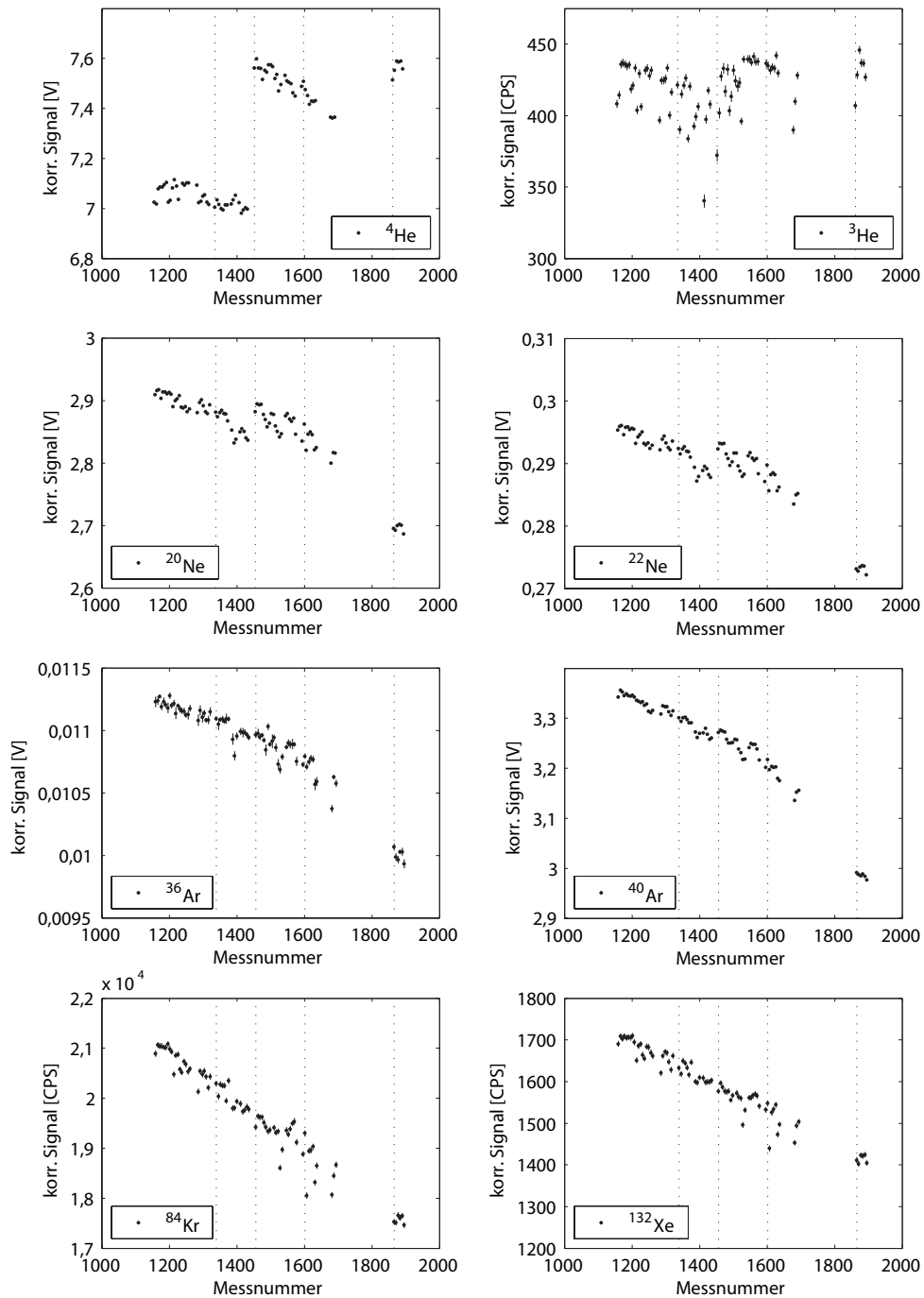


Abbildung 11.6: Stabilität von ^3He , ^4He , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{40}Ar , ^{84}Kr und ^{132}Xe gemessen an FastCals.

Die Darstellung zeigt die Stabilität von FastCals während einer Messdauer von 5 Wochen (Wochengrenzen sind durch vertikale Linien eingezeichnet). Die x-Achse zeigt die Nummer der entsprechenden FastCals und kann als fortlaufende Zeitachse gedeutet werden. Die y-Achse zeigt die Messwerte, die auf ihre Verdünnung des Standardgases korrigiert wurden.

Isotop	Lineblank [cm ³ STP]	Anteil an typ. 20 g Wasserprobe [%]	O-Ring-Blank [cm ³ STP/s]
⁴ He (F)	$(8,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-10}$	(0,1 ± 0,02)	$(2,2 \pm 1,7) \cdot 10^{-13}$
³ He (M)	$(5,3 \pm 3,7) \cdot 10^{-16}$	(0,04 ± 0,03)	$(2,6 \pm 3,6) \cdot 10^{-19}$
²⁰ Ne (F)	$(4,8 \pm 4,4) \cdot 10^{-10}$	(0,014 ± 0,013)	$(2,2 \pm 4,9) \cdot 10^{-13}$
⁴⁰ Ar (F)	$(8,4 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$	(0,1 ± 0,02)	$(0,4 \pm 1,7) \cdot 10^{-10}$
⁸⁴ Kr (M)	$(1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-9}$	(0,16 ± 0,04)	$(2,2 \pm 3,2) \cdot 10^{-13}$
¹³² Xe (M)	$(2,6 \pm 4,7) \cdot 10^{-11}$	(0,05 ± 0,09)	$(0 \pm 4,7) \cdot 10^{-14}$

Tabelle 11.3: *Lineblanks und O-Ring-Blanks.*

Lineblanks sind Blanks der gesamten Aufbereitungslinie und des Spektrometers während einer typischen Edelgasanalyse. Der Anteil des Lineblanks an einer typischen 20 g Wasserprobe im Gleichgewicht mit der Atmosphäre bei ca. 20°C ist ebenfalls angegeben. Der durch den O-Ring am Probenanschlussteil verursachte Blank wird als O-Ring-Blank bezeichnet (pro Zeit der Extraktion in [s]). Der verwendete Detektor ist in Klammern hinter dem entsprechenden Isotop angegeben: F=Faraday, M=Multiplifier.

offensichtliches äußeres Ereignis induziert und können nicht endgültig erklärt werden. Für die He-, Ne- und Ar-Isotope variiert die Sensitivität um ca. 0,5% pro Woche. Krypton und Xenon zeigen eine größere Variation von 1,5% pro Woche. Dieses Beispiel zeigt deutlich, dass die Verwendung von FastCals zwingend notwendig ist.

11.9 Linearität

Wie bereits in Kapitel 11.3 erwähnt wurde, hängt die Sensitivität der Ionenquelle des Typs „Nier“ von dem Gasdruck in der Quelle ab [Burnard & Farley, 2000]. Der Zusammenhang zwischen Messsignal und Probenmenge ist damit nicht linear. So wird z.B. eine Verdoppelung der Probenmenge nicht zu einer Verdoppelung des gemessenen Signals führen.

Abb. 11.7 stellt diesen Zusammenhang dar. Aufgetragen ist die inverse Sensitivität (Gasmenge/Messsignal) gegen das Messsignal (mit FastCals korrigiert) mehrerer Kalibrationen verschiedener Größe (1–4 mal Pipette 1, 1–4 mal Pipette 2) während eines Messlaufes von 5 Wochen. Aus dieser Darstellung lässt sich - wie in Kapitel 13.4.3 Gleichung 13.16 gezeigt wird - unmittelbar die entsprechende Gasmenge eines Messsignals ablesen.

Für die He-, Ne- und Ar-Isotope zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Gasmenge und Sensitivität, was zu einer Nichtlinearität zwischen Gasmenge und Messsignal führt. Im hier gezeigten Beispiel nimmt die Sensitivität für Helium mit zunehmender Gasmenge über den gesamten Bereich um ca. 7% zu, wohingegen die Sensitivität für Neon um ca. 5% und für Argon um ca. 13% abnimmt (Achtung: Die Abbildung zeigt die inverse Sensitivität.). Die schweren Edelgase Krypton und Xenon zeigen im Gegensatz hierzu eine Art „Sättigungsverhalten“. Bei kleinen Gasmengen nimmt die Sensitivität mit steigender Gasmenge zunächst ab (für Krypton ca. 8% und Xenon ca. 6%) und bleibt bei größeren Gasmengen stabil.

Da die Edelgase Argon, Krypton und Xenon gemeinsam, d.h. ohne vorherige Trennung, analysiert werden, ist generell denkbar, dass die Sensitivitäten von Krypton und Xenon nicht von deren Gasmengen, sondern von der Menge des häufigsten Elementes - dem ⁴⁰Ar - bestimmt werden. In diesem Fall müssten in Abbildung 11.7 die inversen Sensitivitäten von Krypton und Xenon gegen das Messsignal (mit anderen Worten: der Gasmenge) von ⁴⁰Ar

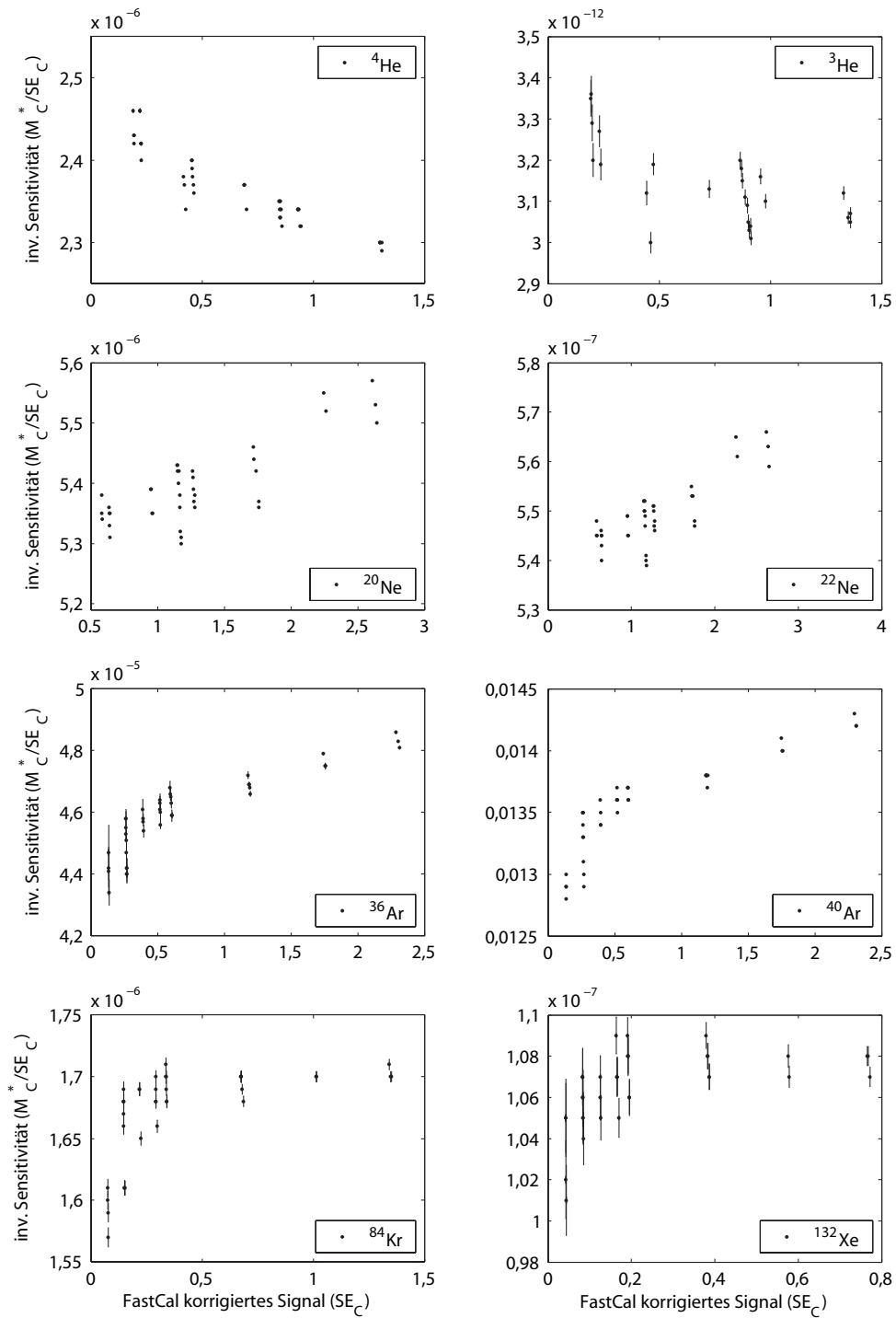


Abbildung 11.7: Linearität ^3He , ^4He , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{36}Ar , ^{40}Ar , ^{84}Kr und ^{132}Xe gemessen an Kalibrationen.

Die Darstellung zeigt die Linearität von Kalibrationen verschiedener Größe (1–4 mal Pipette 1, 1–4 mal Pipette 2). Aufgetragen sind die FastCal-korrigierten Messsignale $SE_C = \frac{S_C}{S_F}$ gegen die inverse Sensitivität ($Sens_C^{inv} = \frac{M_C^*}{SE_C}$). Die zu den Kalibrationen gehörigen FastCals sind in Abb. 11.6 dargestellt.

aufgetragen werden. Um diese Frage zu klären wurden Gasmischungen mit verschiedenen ^{40}Ar -Mengen aber gleichen Krypton- und Xenon-Mengen analysiert. Die Ergebnisse zeigen, dass der Effekt nicht beobachtbar ist [Palcsu, persönliche Mitteilung].

Die hier gezeigten Daten sollen nur als Beispiel für eine mögliche Art der Nichtlinearität verstanden werden, da das Tuning der Ionenquelle erheblichen Einfluss auf die Art und Größe der Nichtlinearität hat.

11.10 Reproduzierbarkeit

Bei der Beurteilung der Messgenauigkeiten bzw. der Messfehler von Probenanalysen spielt der Parameter der Reproduzierbarkeit eine wesentliche Rolle. Er gibt an innerhalb welcher Abweichungen sich identische Messungen reproduzieren lassen. Für ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit sorgen zunächst die FastCal-Analysen zur Korrektur der Sensitivitätsschwankungen des Spektrometers. Weiterhin erhöhen weitgehend identische Messabläufe für die verschiedenen Proben die Reproduzierbarkeiten.

Verschiedene Datensätze können für die Beurteilung der Reproduzierbarkeit verwendet werden. Zum einen kann dieser Parameter direkt aus den Messungen von Kalibrationen gewonnen werden. Wie Abbildung 11.7 zeigt streuen die Messsignale bei Kalibrationen gleicher Größe um einen bestimmten Wert. Diese Streuung ist direkt als ein Maß für die Reproduzierbarkeit zu verstehen. Aus der Abbildung wird bereits deutlich, dass besonders bei den schweren Edelgasen kleine Probenmengen (1–3 mal Pipette 1) eine größere Streuung und somit eine schlechtere Reproduzierbarkeit zeigen als größere Probenmengen. Teilweise findet sich eine Erklärung darin, dass geringere Messsignale kleinerer Gasmengen näher am Untergrund liegen und damit ungenauer zu messen sind. Sie reproduzieren somit schlechter. Entsprechend nehmen die Messfehler in Abbildung 11.7 bei kleinen Probenmengen zu. Bei den Multiplier-Messungen ergibt sich dieser direkt aus der Zählstatistik. So führt eine typische Zählrate für z.B. ^{132}Xe von 60 CPS bei einer $0,2\text{ cm}^3$ Kalibration zusammen mit einer Integrationszeit von 300 s zu einem statistischen Fehler von 0,8%. Tatsächlich reproduzieren die $0,2\text{ cm}^3$ Kalibrationen für ^{132}Xe in Abbildung 11.7 nur zu 1,7% also deutlich über dem reinen Messfehler. Dieses Verhalten ist bisher noch nicht entgeltig geklärt. Offensichtlich stellt gerade die Analyse von kleinen Gasmengen besonders hohe Anforderungen an das Spektrometer in Hinblick auf Peakstabilität und Peakform, was zu zusätzlichen Messfehlern führt.

In besonderem Maße gilt dies für ^3He . ^3He reproduziert über den gesamten Bereich mit 2,3% am schlechtesten (ebenso $^3\text{He}/^4\text{He}$), begründet durch die geringen Zählraten (wenige hundert CPS) gepaart mit den hohen Anforderungen an das Spektrometer. Besonderen Einfluss hierbei hat ein stabiles Tuning der Ionenquelle (siehe Kapitel 11.3 und 11.6) und das Verhalten des Analysatormagneten. Obwohl der Magnet mit Hilfe einer Hall-Sonde angesteuert wird, zeigt sich dennoch eine gewisse Hysterese, d.h. dass die Position eines Masse-Peaks vor und nach eines Massesprungs nicht vollkommen identisch ist. Diese Art von Peakinstabilität ist ein wesentlicher Faktor, der sich auf die Reproduzierbarkeit für ^3He auswirkt. In Kapitel 12.2 wird ein Messablauf angegeben, der diesem Verhalten Rechnung trägt.

Tabelle 11.4 zeigt die Reproduzierbarkeiten von ca. 300 Kalibrationen (während mehrerer Messläufe) über den gesamten Messbereich von einer $0,2\text{ cm}^3$ Pipette bis hin zu vier 1 cm^3 Pipetten. Zunächst wurden die Reproduzierbarkeiten der Kalibrationen gleicher Größe bestimmt und anschließend gemittelt. Die Standardabweichung vom Mittelwert gibt

Isotop	Reproduzierbarkeit von Kalibrationen[%]
^3He	$2,3 \pm 1,4$
^4He	$0,8 \pm 0,7$
$^3\text{He}/^4\text{He}$	$2,6 \pm 2,2$
^{20}Ne	$0,4 \pm 0,2$
^{22}Ne	$0,4 \pm 0,3$
^{36}Ar	$0,8 \pm 0,4$
^{40}Ar	$0,5 \pm 0,4$
^{84}Kr	$0,9 \pm 0,7$
^{132}Xe	$1,4 \pm 0,7$

Tabelle 11.4: *Reproduzierbarkeiten von Kalibrationsmessungen.*

Die Werte geben die Reproduzierbarkeiten der Isotope im gesamten Messbereich der Kalibrationen an. Kleinere Gasmengen reproduzieren dabei in der Regel etwas schlechter als große Gasmengen (siehe Abb. 11.7), so dass sich die Reproduzierbarkeiten in den angegebenen Fehlergrenzen variieren.

Isotop	Reproduzierbarkeit von Laborwasser [%]
^3He	2,4
^4He	0,38
$^3\text{He}/^4\text{He}$	2,5
^{20}Ne	0,41
^{22}Ne	0,45
^{36}Ar	1,90
^{40}Ar	0,43
^{84}Kr	1,02
^{132}Xe	1,01

Tabelle 11.5: *Reproduzierbarkeiten von 6 „Laborwasser“-Proben über eine Messdauer von 1 Woche.*

somit den Bereich an, in dem die Reproduzierbarkeiten über den gesamten Messbereich streuen.

Zum anderen testen wir mit Hilfe von Wasserproben in regelmäßigen Abständen die Reproduzierbarkeit der Analysen. Proben aus Oberflächengewässern oder Proben, die unter Laborbedingungen hergestellt wurden, eignen sich hierfür besonders, da es auf diese Weise möglich ist, eine große Anzahl von identischen Proben zu erzeugen. Tabelle 11.5 stellt die Reproduzierbarkeiten für Wasserproben dar, die im Labor unter kontrollierten Bedingungen hergestellt wurden. Naturgemäß ist hier die Reproduzierbarkeit für die Isotope, die nur sehr geringe Messsignale liefern wie etwa ^3He , ^{36}Ar und ^{132}Xe mit 2,4%, 1,9% und 1,01% etwas schlechter als z.B. bei ^4He mit 0,38%. ^3He reproduziert auch hier ähnlich zu der Kalibrationen aus Tabelle 11.4. Anzumerken ist, dass diese Daten innerhalb einer Zeitspanne von 1 Woche gemessen wurden und sich somit keine Aussage über die Langzeitreproduzierbarkeit treffen lässt. Die Reproduzierbarkeit innerhalb kürzerer Messläufe

ist damit wie zu erwarten mit Ausnahme von ^3He sehr gut.

11.11 Einlass- und Pumpzeiten

Gleiches, was bereits in Kapitel 10.8 und 10.9 für die Transfer- und Pumpzeiten der Aufbereitungslinie beschrieben wurde, gilt auch für das Spektrometer. Die Kenntnis der Einlass- und Pumpzeiten hat entscheidenden Einfluss auf die Güte und Effektivität der Analysen.

Tabelle 11.6 zeigt die Einlass- und Pumpzeiten des Spektrometers. Diese Tests wurden mit entsprechenden FastCals (He-, Ne- oder AKX-FastCal) durchgeführt. Die entsprechenden Signalmaxima beim Einlass der Gase ins Spektrometer kennzeichnen die Einlasszeiten, und das Erreichen der Untergrundsignale die nötigen Pumpzeiten für die Säuberung des Spektrometers.

Isotope	Einlasszeit [s]
He	20
Ne	30
Ar	30
Kr	50
Xe	60
Isotope	Pumpzeit [min]
He	0,5
Ne	1,5
Ar	2
Kr	3
Xe	3

Tabelle 11.6: *Minimale Einlass- und Pumpzeiten des Massenspektrometers.*

11.12 Ausheizprozedur

GV Instruments schreibt für die Geräte des Typs MM5400 eine zweistufige Ausheizprozedur vor, die von uns leicht modifiziert durchgeführt wird. In einem ersten Schritt wird das Spektrometer über die Turbomolekularpumpe bei geöffneten Gettern bis zu einer Temperatur von maximal 350°C für mindestens 10 Stunden ausgeheizt. Die Ionengetterpumpe bleibt zur gleichzeitigen Reaktivierung im ausgeschalteten Zustand geöffnet. Nach einer Abkühlphase von ca. 1–2 Stunden wird das Filament für kurze Zeit in Betrieb genommen um Verunreinigungen zu entfernen (siehe unten). Die Getter werden für 15 Minuten bei 750°C entgast und damit reaktiviert. Dadurch werden Teile des Spektrometers erneut verunreinigt. Der zweite Schritt beseitigt diese Verunreinigungen mit einem erneuten Ausheizen des Spektrometers für weitere 10 Stunden bei aktiver Ionengetterpumpe (Turbomolekularpumpe geschlossen) und geschlossenen Gettern. Die Heiztemperatur in diesem Schritt liegt bei ca. 250°C , der Maximaltemperatur der Stromzuführung für die Ionengetterpumpe. Temperaturkritisch ist hierbei besonders das Pumpventil (Firma VAT Nr. 57132-.E44), dessen Metallteile zwar eine Maximaltemperatur von 450°C im geöffnetem Zustand (geschlossen 350°C) erlauben, jedoch nur 80°C für die Kunststoffteile

(Druckluftschalter und Anzeige).

Für das erstmalige „anfahren“ des Filamentes verwenden wir folgende Prozedur:

- Hochspannung (HT) = 0 V, Trap = 0 μ A, Repeller = 0 V, Elektronenenergie (EV) = 70 V
- Den Trap-Strom langsam (innerhalb einer Minute) auf 25 - 50 μ A erhöhen. Sobald ein Filament-Strom (Filament current) messbar ist, den Trap-Strom für ca. 5 Minuten konstant halten. Das Filament beginnt zu entgasen. Der Druck im System sollte nicht über $1 \cdot 10^{-6}$ Torr steigen. Innerhalb von ca. 30 Minuten den Trap-Strom auf 800 μ A erhöhen, um maximale Ausgasung zu gewährleisten.

Kapitel 12

Messablauf

12.1 Allgemein

Nach der Besprechung aller Komponenten des Messsystems zeigt Abb. 12.1 nochmals den Aufbereitungs- und Messablauf in seiner Gesamtheit (in vereinfachter Form). Eine typische Analyse der Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon dauert ca. 3 Stunden. Begonnen wird mit der Extraktion der Gase aus der Probe über die Zeolith-Wasserfalle in die Permanentgasfalle (PGF) bei 25 K. In der PGF werden sämtliche Gase außer Helium und Neon adsorbiert. Nach 20 min werden Helium und Neon in die Aktivkohlefalle (KF) geleitet und für weitere 20 min bei <10 K adsorbiert. Helium desorbiert anschließend bei 42 K und gelangt nach einer Voranalyse im Quadrupol-MS (RGA) oder MKS (je nach Probenmenge mit zusätzlichem Splitting) ins Spektrometer. Nachdem die Aufbereitungsline und die KF von der restlichen Helium-Fraktion gesäubert wurde, wird Neon bei 90 K desorbiert und ähnlich wie Helium nach einer Voranalyse (eventuell mit Splitting) in das Spektrometer transferiert. Zwischenzeitlich erfolgt die Desorption von Argon, Krypton und Xenon in der PGF bei 130 K. Auf Grund der relativ großen Gasmenge wird mit Hilfe eines Verdünnungsvolumens (Splitting) nur ein kleiner Teil der Gase tatsächlich im Spektrometer analysiert (typischerweise 1 Pipette mit $0,4957 \text{ cm}^3$ aus dem Verdünnungsvolumen mit 1944 cm^3 , d.h. Verdünnungsfaktor 0,999745). Direkt vor jeder Probenanalyse wird eine FastCal im Spektrometer gemessen. Hierfür ist keine Aufbereitung nötig, da reine Gase direkt ins Spektrometer eingelassen werden.

12.2 Helium-Messung

Nach Aufbereitung der Probe wird die Heliumfraktion für 60 s in das Spektrometer eingelassen. Die korrekten Peakpositionen von ^4He und ^3He werden zu Beginn des Messablaufes mit Hilfe von so genannten Peakscans ermittelt. Der ^3He -Ionenstrom wird durch den Multiplier gemessen und der ^4He -Ionenstrom auf dem Faraday-Detektor. Untergrundmessungen 0,5 AMU vom Peakzentrum in Richtung leichterer Massen verschoben, dienen zur Festlegung der so genannten Baselines. Bei Multiplermessungen ist dies in der Regel 0 CPS. Dabei werden die Messsignale über eine Zeit von $30 \times 1 \text{ s}$ für ^3He und $5 \times 1 \text{ s}$ für ^4He integriert. Nach den Baseline-Messungen werden erneut die Peakpositionen ermittelt. Dieses Vorgehen ist notwendig, da der Analysatormagnet eine gewisse Hysterese aufweist, die nicht von der Ansteuerung durch die Hall-Sonde ausgeglichen werden kann. Daher kann es zu Verschiebungen der Peakpositionen kommen, die sich auf die Reproduzierbarkeit

der ^3He -Analyse auswirken. Die Peakintegrationen erfolgen über eine Zeitdauer von $50 \times 1 \text{ s}$ auf ^3He und $5 \times 1 \text{ s}$ auf ^4He . Der Vorgang der Peakablesungen wird insgesamt 14 mal wiederholt, so dass sich eine Gesamtintegrationszeit für ^3He von 700 s und für ^4He von 70 s ergibt. Zusammen mit einer typischen Zählrate von 170 CPS einer 20 ml Wasserprobe (im Gleichgewicht mit der Atmosphäre) ergibt sich ein statistischer Fehler der ^3He -Messung von 0,3%.

12.3 Neon-Messung

Die Analyse der Neon-Fraktion erfolgt in ähnlicher Weise wie die der Helium-Fraktion. Nach einer Einlasszeit von 150 s werden die Peakpositionen mit Hilfe eines Peakscans ermittelt. Nach der Untergrundmessung beider Isotope (0,5 AMU abseits der Peakpositionen zu leichteren Massen verschoben, $6 \times 1 \text{ s}$ für ^{20}Ne und $15 \times 1 \text{ s}$ für ^{22}Ne) werden in 12 Wiederholungen $6 \times 1 \text{ s}$ ^{20}Ne und $15 \times 1 \text{ s}$ ^{22}Ne analysiert. Die Gesamtintegrationszeiten ergeben sich demnach zu 72 s für ^{20}Ne und 180 s für ^{22}Ne . Der Ionenstrom beider Isotope wird dabei mit dem Faraday-Detektor gemessen.

12.4 AKX-Messung

Unsere Tests haben gezeigt, dass die Analyse der schweren Edelgase Argon, Krypton und Xenon gleichzeitig, d.h. ohne Trennung der Gase, durchgeführt werden kann. Ein wesentliches Problem bei dieser Art von Analyse kann die Diskriminierung der Krypton- und Xenon-Signale auf Grund des um Größenordnungen höheren Partialdruckes von Argon im Vergleich zu Krypton und Xenon darstellen.

Die größeren Atommassen der schweren Edelgase im Vergleich zu Helium und Neon erfordern eine längere Einlasszeit ins Spektrometer von 240 s. Analysiert werden die Isotope ^{36}Ar und ^{40}Ar mit dem Faraday-Detektor sowie ^{84}Kr und ^{132}Xe mit dem Multiplier-Detektor. Nach anfänglichen Peakscans zur Bestimmung der korrekten Peakpositionen folgen die Untergrundmessungen für die Faraday-Analysen (0,5 AMU abseits der Peakpositionen zu leichteren Massen verschoben) mit $20 \times 1 \text{ s}$ für ^{36}Ar und $8 \times 1 \text{ s}$ für ^{40}Ar . Es folgen 10 Wiederholungen der Peakintegrationen mit $20 \times 1 \text{ s}$ auf ^{36}Ar , $8 \times 1 \text{ s}$ auf ^{40}Ar , $20 \times 1 \text{ s}$ auf ^{84}Kr und $35 \times 1 \text{ s}$ auf ^{132}Xe . Daraus ergeben sich Gesamtintegrationszeiten von 200 s für ^{36}Ar , 80 s für ^{40}Ar , 200 s für ^{84}Kr und 300 s für ^{132}Xe . Zusammen mit typischen Zählraten einer 20 ml Wasserprobe (im Gleichgewicht mit Atmosphäre bei 20°C) von ca. 13000 CPS für ^{84}Kr und ca. 900 CPS für ^{132}Xe (vergleichbar mit Kalibrationen der Größe $3 \cdot 0,9989 \text{ cm}^3$) führen zu statistischen Fehlern der Multiplier-Analysen von 0,06% bzw. 0,2%.

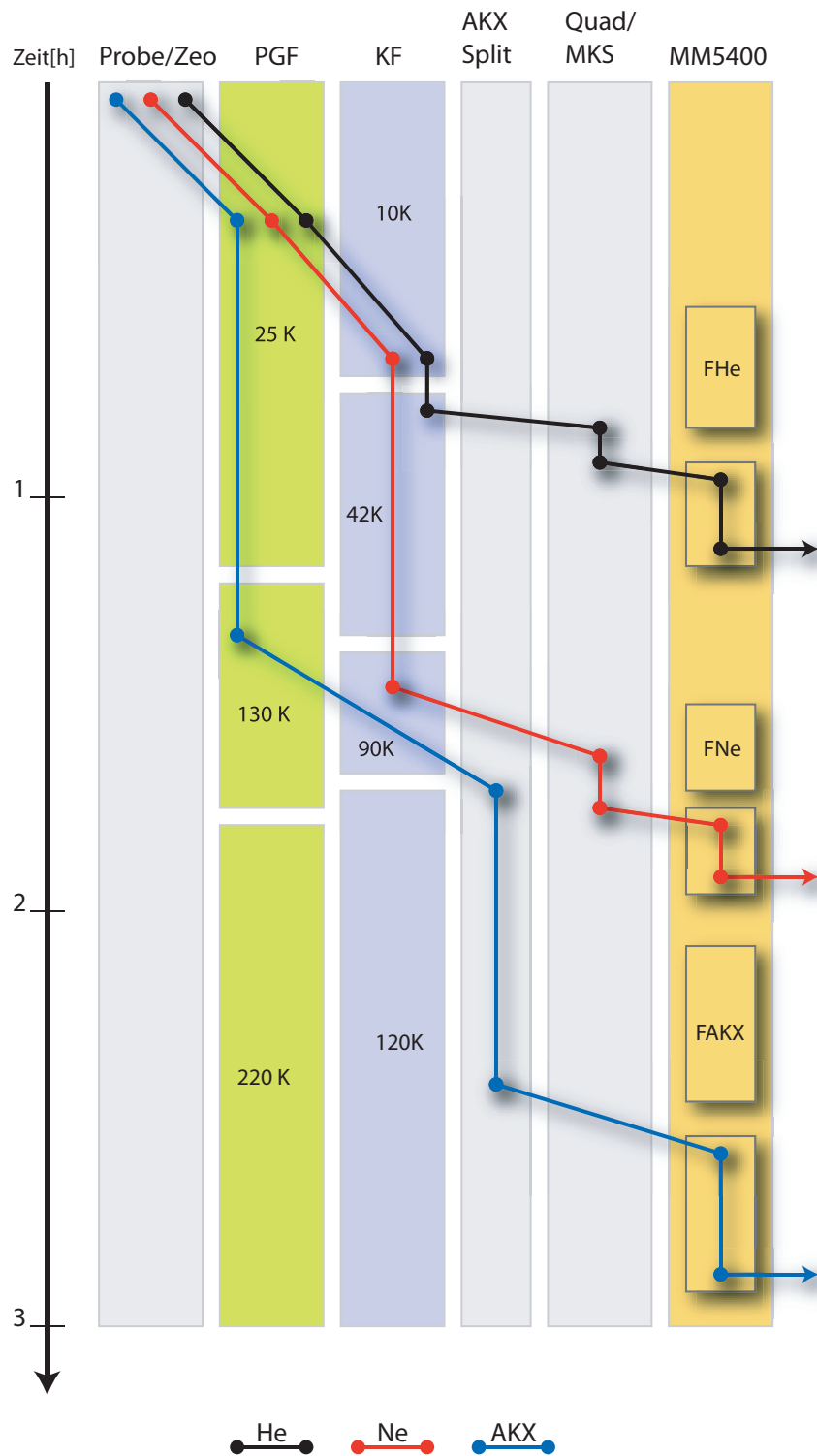


Abbildung 12.1: Schematische Darstellung des Aufbereitungs- und Messablaufes. Die Abbildung zeigt in vereinfachter Weise die Reihenfolge der Aufbereitungen und Messungen von Helium, Neon und Argon, Krypton, Xenon (AKX). In y-Richtung ist die zeitliche Entwicklung und in x-Richtung die verschiedenen Instrumente dargestellt. Die zeitliche Einteilung soll hier als grober Anhaltspunkt dienen.

Kapitel 13

Softwaresteuerung

13.1 Überblick

Sowohl für die Steuerung der Aufbereitungslinie wie auch des Massenspektrometers MM5400 ist eine flexible und einfach zu handhabende Software unerlässlich. Erst eine an das vorhandene System angepasste Software ermöglicht es, präziseste Messungen mit hoher Reproduzierbarkeit durchzuführen und eine große Anzahl von Daten in kurzer Zeit aufzunehmen, zu verwalten und auszuwerten. Zudem erlaubt eine bedienerfreundliche Software die Einarbeitungszeit für die Durchführung von Analysen zu verringern und die Benutzung der Instrumente zu erleichtern.

Die folgenden Kapitel vermitteln die grundlegenden Konzepte hinter der Software und erläutern deren Anwendung. Von einer genauen Beschreibung der programmatischen Umsetzung wird abgesehen, da dies zu umfangreich wäre und außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt.

Wie Abb. 13.1 zeigt ist das Messsystem sowohl aus dem Blickpunkt der Hardware als auch der Software zweigeteilt. Die Instrumente der Aufbereitungslinie werden von PC1 kontrolliert. Die Steuerung übernimmt hierfür ein speziell entwickeltes Softwarepaket Namens *PrepLine5400* (siehe Kapitel 13.2). Die Steuerung des Massenspektrometers MM5400 wird von PC2 und der Software *IonVantage* (ehemals *MassLynx*) übernommen (siehe Kapitel 13.3). Beide Rechner sind per LAN miteinander verbunden, so dass die Steuerprogramme der beiden Rechner miteinander kommunizieren können. Die Kommunikation erfolgt dabei über ein Softwareinterface, das in Kapitel 13.3.1 erläutert wird.

13.2 Software der Aufbereitungslinie - *PrepLine5400*

Die Entwicklung des Programms *PrepLine5400* zur Steuerung der Aufbereitungslinie erfolgte nach den folgenden Gesichtspunkten:

- Entwicklung der Software in einer flexiblen und leicht erlernbaren Programmiersprache
- umfassende Kontrolle des Cryo-Kontrollers, des BASIC-Tigers, des RGA Quadrupol-MS, des MKS Gasreibungsmanometers und Steuerung des Massenspektrometers MM5400
- flexible Steuerung automatischer Messabläufe
- automatisierte Messung mehrerer Proben in Folge

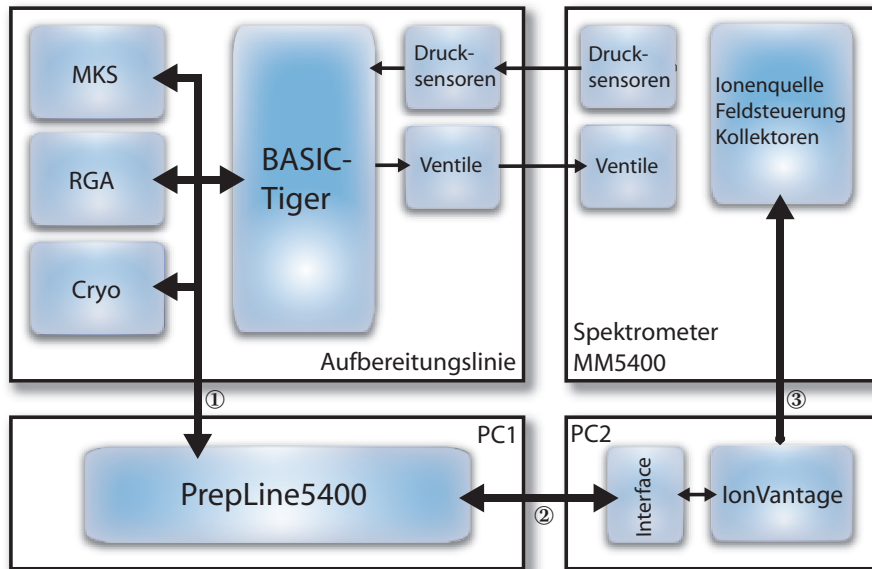


Abbildung 13.1: Schematische Darstellung der Software-Hardware-Beziehung.
 1 serielle Verbindung, 2 Netzwerk/LAN-Verbindung, 3 Netzwerkverbindung/serielle Verbindung

- einfache und übersichtliche Benutzeroberfläche

Ausgehend davon wurde das Programmpaket *PrepLine5400* mit Hilfe der grafischen Programmiersprache *LabView* der Firma National Instruments geschrieben. Während der Entwicklungszeit durchlief *LabView* mehrere Versionsstadien von Version 7 bis hin zur aktuellen Version 8.20. *LabView* ist besonders für die Entwicklung von Software geeignet deren Schwerpunkte in der Instrumentensteuerung, Datenaufnahme und Datenauswertung liegen. Hierfür bietet es eine Vielzahl von Bibliotheken und reduziert dadurch die notwendige Entwicklungszeit erheblich. Auf Grund der intuitiven, graphisch orientierten Programmierung ist *LabView* eine schnell zu erlernende, leicht verständliche Programmiersprache, die dennoch einen sehr hohen Funktionsumfang bietet. Dieser Aspekt ist wesentlich, da auch nach Abschluss dieser Arbeit die Software den wachsenden und wechselnden Bedürfnissen angepasst werden muss. Nachfolgenden Programmierern wird damit die Möglichkeit eröffnet, sich innerhalb eines überschaubaren Zeitraumes in den bestehenden Programmcode einarbeiten zu können.

Abb. 13.2 zeigt die Komponenten des Softwarepaketes *PrepLine5400*. Das Paket besteht aus den folgenden Bedienoberflächen für die einzelnen Instrumente der Aufbereitungslinie:

- BASIC-Tiger
Steuerung und Anzeige der Ventilzustände, Anzeige und Bestätigung der Fehlerzustände, Setzen und Auslesen der Komparatorschwellen, Einlass von Pipetten, Auslesen der Pipettenzähler, Schalten des Kühlwassers, Setzen und Auslesen von 10 Fehlermasken
- Cryo
Setzen der Temperaturen und Heizleistungen, Aufnahme von Kennlinien der Temperatur in Abhängigkeit der Zeit

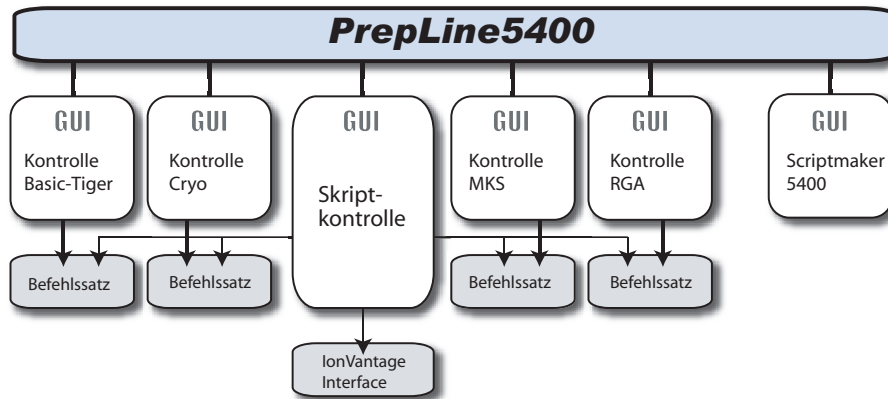


Abbildung 13.2: Schematische Darstellung der Komponenten des Programmpaketes *PrepLine5400*.

GUI = Graphical User Interface

- RGA Quadrupol-MS
Schalten des Filamentes, Massenscans von 1–100 AMU, Aufnahme der Signalverläufe verschiedener Massen und des Totaldruckes über eine bestimmte Zeitdauer, Datenlogging
- MKS Gasreibungsmanometer
Einstellung des kompletten Setup des Instrumentes, Zustand des Rotors setzen, Aufnahme der Druckverläufe über die Zeit, Datenlogging
- Skriptkontrolle
Ausführen und einfaches Bearbeiten von Ablaufskripten mit gleichzeitiger Kontrolle der Instrumente, Zugriff auf das Interface der Steuersoftware *IonVantage* des Massenspektrometers MM5400 (siehe Kapitel 13.2.1 und 13.3.1)
- Scriptmaker5400
speziell entwickelter Editor für das Erstellen und Bearbeiten von Ablaufskripten

Der zentrale und weitaus wichtigste Teil der Steuersoftware ist die Verwendung so genannter Ablaufskripte. Diese Skripte erlauben eine vollkommen automatisierte Steuerung der Aufbereitungslinie und der Probenanalyse im Massenspektrometer MM5400 ohne manuelles Eingreifen des Benutzers. Ein Skript besteht aus einer Reihe von vordefinierten Anweisungen (Ventil öffnen/schließen, Temperaturen der Kryofallen setzen usw.), die an die verschiedenen Instrumente gesendet werden. Mit einem entsprechend programmierten Skript kann man somit die Steuerung der gesamten Aufbereitung einer Probe/Kalibration/FastCal komplett automatisieren.

13.2.1 Skriptsteuerung

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Erstellung und Verwendung von Ablaufskripten mit denen eine Probenaufbereitung und -messung vollständig automatisiert werden kann. Skriptdateien tragen die Dateierendung „s54“ als Synonym für „Skript-MM5400“.

Die grundsätzliche Idee, die zur Entwicklung der Skriptsteuerung führte, war die Anforderung einer flexiblen Ablaufsteuerung, die sämtliche Funktionen der Instrumente auto-

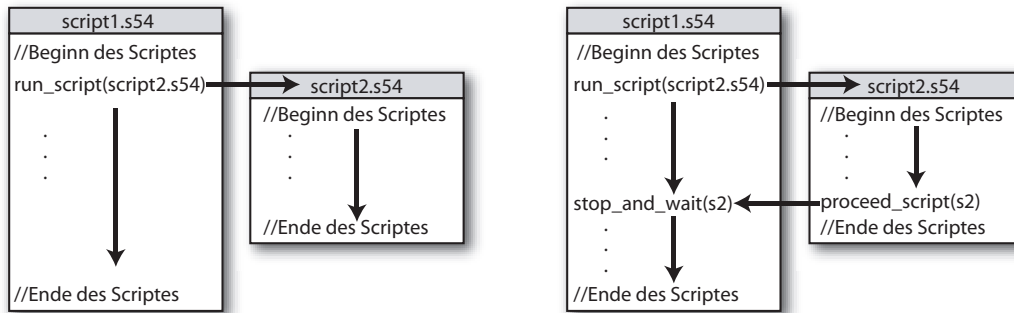


Abbildung 13.3: Darstellung der Funktionsweise der Befehle „run_script()“, „stop_and_wait()“ und „proceed_script()“.

Die dargestellten Pfeile deuten den Programmablauf an. Das linke Bild verdeutlicht, dass ein Skript, das mittels „run_script()“ aufgerufen wurde, parallel zum Hauptskript ausgeführt wird. Beide Skripte laufen vollständig unabhängig voneinander. Das rechte Bild verdeutlicht die Synchronisierung beider Skripte mittels „stop_and_wait()“ und „proceed_script()“. Das Hauptskript wartet bis „script2“ das Signal zum weiteren Ablauf gibt.

matisch abrufen kann aber auch die manuelle Kontrolle über einen automatischen Aufbereitungsablauf jederzeit ermöglicht. Für die Verwendung von Ablaufskripten wurde eine eigenständige Skriptsprache entwickelt, die es erlaubt mit entsprechenden Befehlen die gewünschten Funktionen der Instrumente anzusprechen. Die Skriptsprache umfasst derzeit ca. 70 Befehle. In dieser Arbeit werden die einzelnen Befehle nicht erläutert da der Großteil selbsterklärend ist und eine genauere Erläuterung nicht im Rahmen dieser Arbeit liegt. Eine Übersicht über alle Skriptbefehle liefert Anhang D.

Die Software *PrepLine5400* erlaubt es, einzelne Skripte zu öffnen, auszuführen und mehrere Skripte parallel abzuarbeiten, wobei die einzelnen Skripte vollkommen unabhängig voneinander agieren können. Dies ist ein wesentlicher Punkt, um z.B. Abläufe zeitsparend zu parallelisieren. Lediglich die Größe des vorhandenen Arbeitsspeichers limitiert die Anzahl der möglichen Skripte. Während des Ablaufs eines Skriptes kann der User jederzeit den Ablauf stoppen und an gleicher oder anderer Stelle fortsetzen. Das gewährleistet eine hohe Flexibilität um eventuell unvorhergesehene Ereignisse manuell korrigieren zu können.

Bevor die Erstellung von Ablaufskripten beschrieben wird, soll zunächst die Verwendung der Skripte anhand weniger Skriptbefehle erläutert werden um die Mechanismen „hinter“ den Befehlen etwas genauer zu beleuchten.

13.2.2 Beschreibung wichtiger Skriptbefehle

Die folgende Liste enthält die Beschreibung einiger wichtiger Skriptbefehle. Viele dieser Befehle tragen zur hohen Flexibilität der Messskripte bei, so dass deren Funktionsweise besonders erläutert werden muss. Beispiele werden dabei helfen die praktische Einbindung der Befehle in die Skriptstruktur zu verdeutlichen.

- `run_script(Skriptname.s54)`

Der Befehl „run_script(Skriptname.s54)“ ermöglicht den Start eines Skriptes aus einem anderen Skript heraus. Dadurch lassen sich Ablaufskripte besser strukturieren, indem häufig verwendeter Code ausgelagert und an entsprechender Stelle aufgerufen wird. Zu beachten ist, dass hiermit der Code des aufgerufenen Skriptes parallel zum

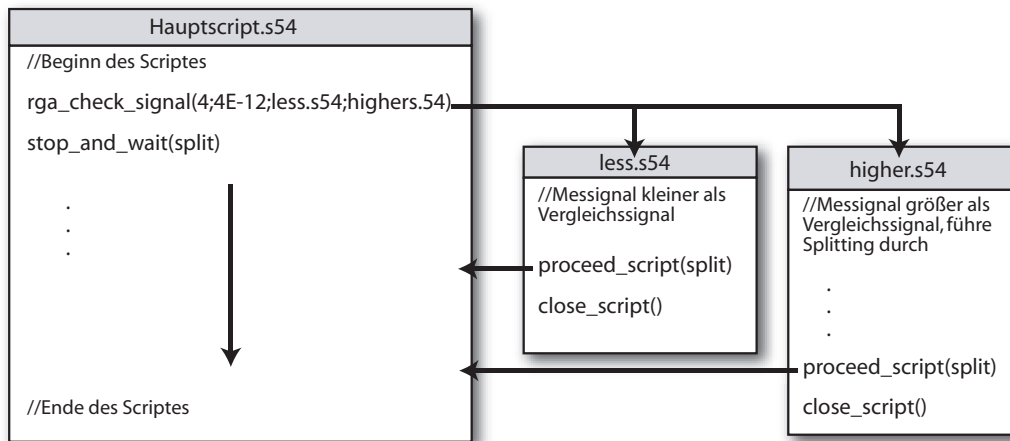


Abbildung 13.4: Beispiel für die Verwendung des Befehls „rga_check_signal()“ für das Splitting einer Probe.

Das Messsignal der Masse 4 wird dem Vergleichssignal 4E-12 A gegenübergestellt. Nach dem Aufruf des Befehls wartet das Hauptskript darauf, dass das Splitting der Probe durchgeführt wird (Befehl: stop_and_wait()). Ist das Messsignal kleiner als das Vergleichssignal wird das Skript „less.s54“ aufgerufen. Dieses Skript besteht lediglich aus dem Befehl „proceed_script()“ wodurch das Hauptskript weitergeführt wird. Ist das Messsignal größer als das Vergleichssignal wird das Skript „higher.s54“ ausgeführt, das den Code für das Splitting der Probe beinhaltet. Am Ende des Skripts führt der Befehl „proceed_script()“ zur Weiterführung des Hauptskriptes.

Hauptskript abläuft. Eine mögliche Anwendung ist in Abb. 13.3 links gezeigt. Dieses Verhalten eröffnet die Möglichkeit Aufbereitungsabläufe zu parallelisieren um eine effizientere Probenaufbereitung zu gewährleisten.

- stop_and_wait(Signalname) und proceed_script(Signalname)**
 Bei der Verwendung von mehreren Skripten ist besonders auf das Timing untereinander zu achten. Um dem Benutzer eine Möglichkeit zu geben mehrere Skripte zu synchronisieren sind die Befehle „stop_and_wait(Signalname)“ und „proceed_script(Signalname)“ vorgesehen. Die Befehle sind mit der Funktionsweise einer Ampel zu vergleichen. Der Befehl „stop_and_wait(Signalname)“ erzeugt eine Ampel mit dem entsprechenden Signalnamen und „schaltet“ die Ampel auf „Stopp“. Das Skript wartet bis die Ampel wieder auf „Go“ steht. Der Befehl „proceed_script(Signalname)“ schaltet die Ampel entsprechend dem Signalnamen auf „Go“, so dass das Skript, indem „stop_and_wait()“ ausgeführt wurde, weiterläuft. Es ist möglich die Reihenfolge der Befehle zu tauschen. Die Ausführung des Befehls „proceed_script(Signalname)“ vor „stop_and_wait(Signalname)“ erzeugt seinerseits eine Ampel und schaltet diese auf „Go“. Bei der nachfolgenden Ausführung von „stop_and_wait(Signalname)“ registriert der Befehl, dass die Ampel bereits im Zustand „Go“ vorliegt und wartet nicht - das Skript wird weiter ausgeführt. Auf Grund der Benutzung von „Signalnamen“ ist es möglich mehrere Ampeln gleichzeitig auszuführen und anzusteuern, um damit mehrere Skripte untereinander zu synchronisieren.
- rga_check_signal(Masse [AMU] ;Vergleichssignal [A] ;less.s54;higher.s54)**
 Dieser Befehl stellt eine Möglichkeit bereit Skripte ereignisgesteuert aufzurufen.

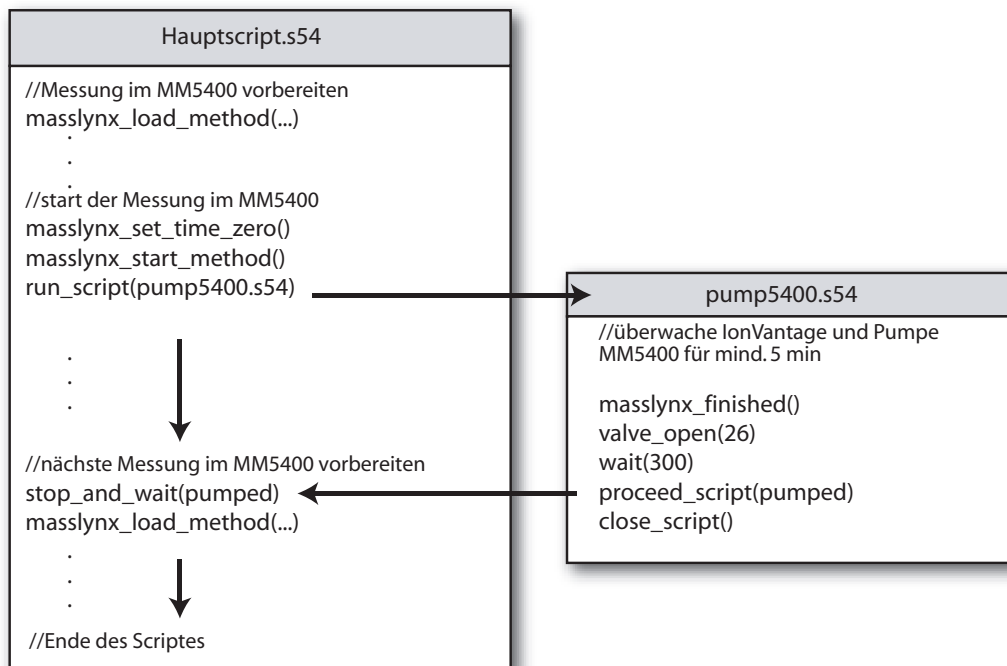


Abbildung 13.5: Verwendung des Befehls `masslynx_finished()`.
Erläuterung siehe Text.

Das RGA Quadrupolspektrometer wird auf die gewünschte Masse (in AMU) gesetzt und das Messsignal (in Ampere) ausgelesen. Dieses Signal wird mit dem angegebenen Signal (in Ampere) verglichen. Je nachdem ob das Messsignal kleiner oder größer als das Vergleichssignal ist, wird eines der angegebenen Skripte ausgeführt. Ein kleineres Messsignal startet das Skript „less.s54“, ein größeres Messsignal das Skript „higher.s54“. Die Skriptnamen sind natürlich frei wählbar. Soll das jeweilige Ereignis keine Aktion nach sich ziehen so kann der entsprechende Skriptname weggelassen werden. So führt der Befehl „rga_check_signal(Masse[AMU];Vergleichssignal[A];higher.s54)“ keine Aktion aus wenn das Messsignal kleiner als das Vergleichssignal ist.

Sinnvollerweise kann dieser Befehl dazu verwendet werden, die Gasmenge einer Probe im RGA Quadrupolspektrometer zu kontrollieren bevor diese im Sektorfeldspektrometer MM5400 gemessen wird. Da der Faradaykollektor des MM5400 nur einen begrenzten Signalumfang von 0-10 Volt erlaubt kann eine zu große Gasmenge den Kollektor übersteuern wodurch die Probe verloren wäre. Die vorhergehende Kontrolle der Gasmenge im RGA Quadrupolspektrometer verhindert dies, indem die Gasmenge daraufhin mit Hilfe der Splitting-Volumen reduziert wird. Abb. 13.4 stellt einen solchen Programmablauf schematisch dar.

- `mks_check_signal(Vergleichssignal[Einheit?];less.s54;higher.s54)`
Die Verwendung dieses Befehls erfolgt analog zum vorher erläuterten Befehl „rga_check_signal(Masse[AMU];Vergleichssignal[A];less.s54;higher.s54)“. Im Gegensatz dazu wird jedoch keine Masse gesetzt und das Vergleichssignal wird in der

Druckeinheit angegeben, das am MKS eingestellt ist. Die Gasart, für die der Druck gemessen werden soll, muss vorher mit dem Skriptbefehl „mks_gastype()“ gesetzt werden. Die Einheit der Druckablesung kann per Skriptbefehl „MKS_unit()“ gesetzt werden (siehe Anhang D).

- **masslynx_load_method(method_name;outputfolder)**
Sämtliche Befehle, die mit „masslynx“ beginnen, verwenden das *IonVantage*-Interface (siehe Kapitel 13.3.1). Dieser Befehl lädt mit Hilfe des Interfaces eine Messmethode in *IonVantage*. Wichtig dabei ist, dass die Methode nur geladen, jedoch nicht gestartet wird. Nach Ausführung des Befehls legt *IonVantage* das Verzeichnis für die Rohdaten an und schreibt bereits einige Informationen in die Rohdaten-Dateien. Die Parameter „method_name“ und „outputfolder“ sind hierbei die kompletten Pfade zu der gewünschten Methode und dem zu erstellenden Rohdaten-Verzeichnis auf PC2.
- **masslynx_set_time_zero()**
Nachdem eine Messmethode in *IonVantage* geladen wurde, kann mittels dieses Befehls der Zeitpunkt auf den die Messwerte zurück extrapoliert werden soll („Time Zero“) gesetzt werden. Wird dieser Befehl nicht ausgeführt so ist dieser Zeitpunkt der Moment, an dem die Messmethode geladen wurde.
- **masslynx_start_method()**
Eine zuvor geladene Messmethode wird gestartet - die Messung im MM5400 beginnt.
- **masslynx_run_method(method_name; outputfolder)**
Dieser Befehl lädt eine Messmethode in *IonVantage* und startet diese sofort. Somit ist es bei Verwendung dieses Befehls nicht möglich „Time Zero“ manuell zu setzen. Die Verwendung des Befehls „masslynx_load_method“ bietet eine höhere Flexibilität und manuelle Kontrolle.
- **masslynx_load_tunefile(tunefile)**
IonVantage bietet die Möglichkeit, die Einstellungen der Ionenquelle per Software zu ändern. Die jeweiligen Werte werden in so genannten „Tunefiles“ gespeichert. Der Aufruf dieses Befehls lädt die gewünschten Einstellungen in *IonVantage*. Der Parameter „tunefile“ gibt den vollständigen Pfad zum Tunefile auf PC2 an. Nach dem Laden neuer Einstellungen benötigt die Ionenquelle einige Minuten zur Stabilisierung. Während dieser Zeit sind die Peakpositionen und die Empfindlichkeit des Spektrometers nicht stabil. Es ist also darauf zu achten, dass eine ausreichende Wartezeit nach einer Änderung der Einstellungen eingeplant wird. Unsere Erfahrungen zeigen, dass ca. 15 Minuten mindestens einzuhalten sind.
- **masslynx_write_string(string)**
Für die Auswertung der Messdaten des MM5400 (siehe Kapitel 13.4) sind Informationen nötig, die vom User eingegeben werden müssen, z.B. welches Reservoir für die Standard-Messungen verwendet wurde, wieviel Pipetten eingelassen wurden, welche Gasmengen sich in den Standard-Behältern befinden usw. Wir haben uns dafür entschieden diese Informationen zusammen mit den Messdaten des MM5400 abzuspeichern. Der Befehl „masslynx_write_string(string)“ erlaubt es nun innerhalb eines Skriptes diese Informationen in einem Textfile („SampleInfo.txt“) zu speichern, das sich im Verzeichnis der Messdaten des MM5400 befindet (auf PC2). Zu beachten

ist, dass vor der Benutzung des Befehls eine Messung in *IonVantage* über die Skriptbefehle „`masslynx_load_method()`“ oder „`masslynx_run_method()`“ gestartet wurde. Abbildung 13.6 zeigt beispielhaft die benötigten Informationen für die Analyse einer Kalibrationsprobe (Cal).

<pre>usedReservoir=0 usedPip=1 Amount_Pip1=1 Amount_Pip2=0 Pip1dilution=0.999979869 Pip2dilution=0.999906391 Pip1smalldilution=0.999744789 Pip2smalldilution=0.999744789 Pip4dilution=0.999767505 Pip5dilution=0.999767519 Pip6dilution=0.999768002 HeDilutionFactor=0.1 standard He3 1.44482E-12 standard He4 1.03275E-06 standard Ne20 3.24262E-06 standard Ne21 9.59551E-09 standard Ne22 3.3088E-07 standard Ar36 6.20456E-06 standard Ar38 1.16646E-06 standard Ar40 0.001833449 standard Kr78 7.79525E-10 standard Kr80 5.0712E-09 standard Kr82 2.58907E-08 standard Kr83 2.57869E-08 standard Kr84 1.28064E-07 standard Kr86 3.90902E-08 standard Xe128 3.28136E-10 standard Xe129 4.53527E-09 standard Xe130 7.04345E-10 standard Xe131 3.64191E-09 standard Xe132 4.62121E-09 standard Xe134 1.78708E-09 standard Xe136 1.52887E-09 standard He3/He4 1.384E-06 standard Ne20/Ne22 9.80 standard Ar40/Ar36 295.5</pre>	<p>Angabe welches Reservoir und welche Pipette verwendet wurde: Reservoir 0 = unverdünnter Standard Reservoir 1 = verdünnter Standard</p> <p>wieviel Pipetten wurden eingelassen</p> <p>Verdünnungsfaktoren der Pipetten</p> <p>Verdünnungsfaktoren für ein Helium-Splitting</p> <p>Gasmengen im verwendeten Reservoir Syntax: standard <Bezeichner> <Menge></p>
---	--

Abbildung 13.6: Liste der Informationen, die mit Hilfe des Befehls „`masslynx_write_string(string)`“ in die Datei „`SampleInfo.txt`“ geschrieben werden. Diese Daten gelten für die Analyse einer (0,2 cm³)-Kalibration aus dem unverdünnten Standard-Reservoir. Entsprechende Daten müssen ebenfalls für Messungen der *FastCals* geschrieben werden.

- `masslynx_finished()`

Dieser Befehl fragt den „Aquisition“-Status, in dem sich *IonVantage* befindet, ab. Für den Fall, dass eine Messung in *IonVantage* ausgeführt wird, wartet das Skript bis die Messung beendet ist. Wird keine Messung ausgeführt läuft das Skript weiter. Die Verwendungsmöglichkeiten des Befehls sind vielfältig. Vor dem Start einer Probenanalyse im Spektrometer kann z.B. kontrolliert werden ob das Spektrometer bereit für eine neue Messung ist oder noch eine Messung ausgeführt wird. Eine weitere nützliche Anwendung zeigt Abb. 13.5. Nachdem eine Messung in *IonVantage*

gestartet worden war, wird ein weiteres Skript geladen, das ständig im Hintergrund mit Hilfe von „`masslynx_finished()`“ den Status der Messung abfragt. Sobald die Messung beendet ist, wird das Pumpventil (Ventil 26) geöffnet, um das Spektrometer zu säubern und die nächste Messung vorzubereiten. Durch das Setzen einer definierten Pumpzeit wird sichergestellt, dass das Spektrometer für eine Mindestzeit gepumpt wird. Das Beispiel zeigt zudem die Nützlichkeit der Befehle „`stop_and_wait()`“ und „`proceed_script`“, die sicherstellen, dass vor der nächsten Probenanalyse das Spektrometer tatsächlich bereit ist und gepumpt wurde. Die Einsparung wertvoller Zeit wird hierdurch möglich, da das Spektrometer direkt nach der Messung automatisch gepumpt wird, unabhängig von der Dauer der Messung.

- **`sample_prep_finished()`**
Dieser Befehl findet nur Verwendung falls die Probenliste von *PrepLine5400* verwendet wird (siehe Kapitel 13.2.4). Neben dem Vorteil, dass mit Hilfe der Probenliste Messskripte automatisch gestartet werden können, ist es möglich verschiedene Proben parallel abzuarbeiten. Eine Probe kann bereits aufbereitet werden während die vorherige Probe noch gemessen wird. Der Befehl „`sample_prep_finished()`“ signalisiert der Probenliste, dass das Skript der nächsten Probe gestartet werden darf. Demzufolge ist es zwingend notwendig den Befehl spätestens am Ende eines Messskriptes auszuführen, damit die nächste Probe gestartet wird. Die Verwendung des Befehls erfordert besondere Sorgfalt damit ungewollte Überschneidungen verschiedener Messskripte vermieden werden.
- **`sample_ID(string[empty])`**
Der Aufruf des Befehls in einem Skript öffnet einen Dialog, in dem die Bezeichnung der zu messenden Probe angegeben werden muss. Ist bereits ein Parameter angegeben, so wird dieser ohne weitere Nachfrage übernommen. Die Bezeichnung wird später verwendet um die Rohdaten der Messung im MM5400 zu benennen. Wird die Probenliste von *PrepLine5400* verwendet, so wird der Befehl ignoriert, da der Wert aus der Probenliste Verwendung findet. Es ist empfehlenswert den Befehl auch in Skripten zu verwenden, die nur innerhalb der Probenliste aufgerufen werden sollen, da es dadurch möglich ist, das entsprechende Skript auch jederzeit ohne Probenliste abzuarbeiten.
- **`sample_number(number[empty])`**
PrepLine5400 bietet die Möglichkeit der automatischen Nummerierung von Probenanalysen. Wird eine Messung im MM5400 durchgeführt so werden die Rohdaten der Messung mit einer fortlaufenden Nummer gekennzeichnet um Verwechslungen auszuschließen. Der Aufruf dieses Befehls ohne den Parameter „`number`“ erhöht den internen Zähler um 1 und benutzt diesen für die Nummerierung der Analyse. Um dem Benutzer eine gewissen Flexibilität zu geben, kann durch Angabe des Parameters „`number`“ der interne Zähler manuell auf einen bestimmten Wert gesetzt werden.
- **`sample_type(type[empty])`**
Wie schon bei den beiden vorherigen Befehlen wird dieser Befehl dazu verwendet, die Rohdaten der MM5400-Messung zu benennen. Die Angabe des Parameters „`type`“ legt dabei die Art der zu messenden Probe fest. Generell ist der Benutzer nicht auf eine bestimmte Angabe beschränkt. Jedoch wird der exakte Wert für die wei-

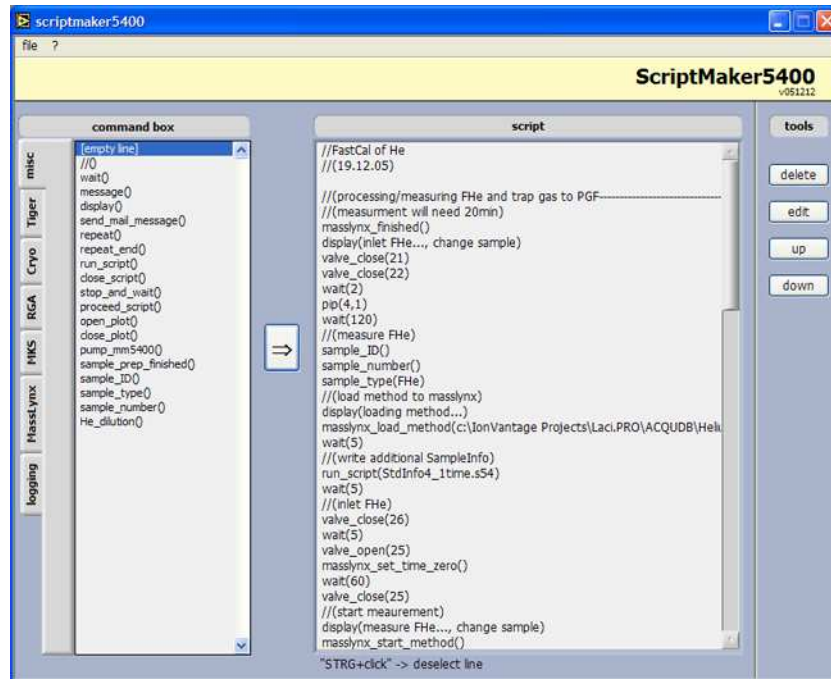


Abbildung 13.7: Bedienoberfläche des Programms Scriptmaker5400.

Im linken Bereich befindet sich die Liste der bekannten Skriptbefehle nach den verschiedenen Instrumenten sortiert. Rechts sind einige Hilfsmittel gezeigt, mit denen die Erstellung eines Skriptes vereinfacht wird. Diese Hilfsmittel sind zum Teil ebenfalls über das Kontextmenü zugänglich.

tere Datenauswertung benötigt (siehe Kapitel 13.4.3), so dass die folgenden Werte verwendet werden sollten:

- „FHe“ → FastCalibration Helium aus Reservoir/Pipette 4
- „FNe“ → FastCalibration Neon aus Reservoir/Pipette 5
- „FAKX“ → FastCalibration Argon-Krypton-Xenon aus Reservoir/Pipette 6
- „CHe“ → Calibration Helium aus Reservoir 0 (unverdünnt) oder 1 (verdünnt); Pipette 1 (0,2 cm³) oder 2 (1 cm³)
- „CNe“ → Calibration Neon aus Reservoir 0 (unverdünnt) oder 1 (verdünnt); Pipette 1 (0,2 cm³) oder 2 (1 cm³)
- „CAKX“ → Calibration Argon-Krypton-Xenon aus Reservoir 0 (unverdünnt) oder 1 (verdünnt); Pipette 1 (0,2 cm³) oder 2 (1 cm³)
- „SHe“ → Sample Helium
- „SNe“ → Sample Neon
- „SAKX“ → Sample Argon-Krypton-Xenon

13.2.3 Scriptmaker5400

Für die Erstellung eines Skriptes kann im Allgemeinen ein herkömmlicher Texteditor verwendet werden. Für den unerfahrenen Benutzer ist jedoch empfehlenswert das Programm *Scriptmaker5400* zu verwenden. *Scriptmaker5400* stellt einen erweiterten Texteditor dar, der speziell für die Erstellung von Skripten konzipiert wurde. Wie in Abb. 13.7 zu sehen ist,

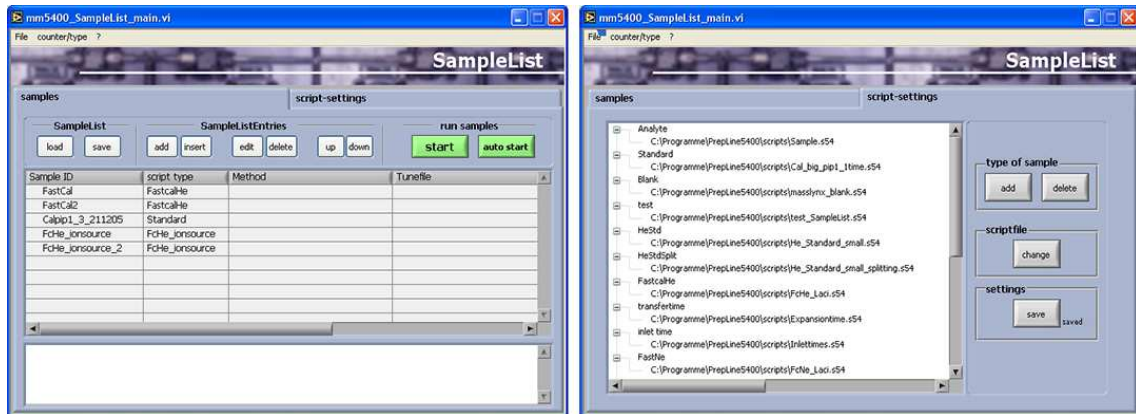


Abbildung 13.8: Benutzeroberfläche der Probenliste („SampleList“) von *PrepLine5400*.
links: Oberfläche der Probenliste mit eingetragenen Proben, rechts: Skriptliste mit verschiedenen Skript/Skripttyp-Zuordnungen

stellt das Programm dem Benutzer eine Liste der bekannten Skriptbefehle zur Verfügung. Bei Verwendung einer der Befehle werden die entsprechenden Parameter abgefragt und eine Hilfestellung zur Auswahl der Parameter gegeben. Mit der Verwendung von *Script-maker5400* wird von vornherein eine fehlerhafte Programmierung (den Syntax der Befehle betreffend) der Skripte verhindert. Die genaue Funktionsweise des Programms kann man der umfangreichen Hilfe entnehmen.

13.2.4 Probenliste

Mit Hilfe der Skriptsteuerung steht uns ein Werkzeug zur Verfügung mit dem einzelne Proben automatisch aufbereitet und gemessen werden können. Den Schlüssel für die Automatisierung mehrerer Probenanalysen stellt *PrepLine5400* in Form einer „Probenliste“ zur Verfügung. Damit lässt sich die Aufbereitung und Analyse mehrerer Proben in einer vordefinierten Reihenfolge realisieren. Die Probenliste ist jedoch mehr als eine bloßes Werkzeug zur Aneinanderreihung von Messskripten. Mit Hilfe der Liste kann z.B. eine Probe aufbereitet werden während die Analyse einer anderen Probe noch im Gange ist (siehe Kapitel 13.2.2 für die Verwendung des Befehls „sample_prep_finished()“). Die Zeitersparnis kann dabei beträchtlich sein.

Abb.13.8 zeigt die Benutzeroberfläche der Liste. Sie gliedert sich in zwei Teile. Zum einen die Liste der Proben an sich und zum anderen die Liste der vorhandenen Messskripte.

Bevor die Liste der Proben erläutert wird, müssen einige kurze Erklärungen zur Verwendung der Skriptliste gegeben werden. Diese Liste ordnet ein bestimmtes Skript einer bestimmten Probenart bzw. Skriptart (z.B. Standard, Analyte, FastCal usw.) zu. Damit wird die Bedienerfreundlichkeit des Programms erhöht, da in der Probenliste nicht das zu messende Skript angegeben werden muss, sondern lediglich die Art der Probe. Besonders der unerfahrene Benutzer benötigt somit lediglich das Wissen über die Art der Probe anstatt über das auszuführende Skript um eine Messung starten zu können. Eine Änderung dieser Zuordnung wirkt sich zudem sofort auf alle Proben in der Liste aus.

Die Probenliste gibt dem Benutzer die Möglichkeit eine Liste der Proben aufzustellen,

die nacheinander zu messen sind. Besonders nützlich ist dies, wenn man eine Reihe von Kalibrationen messen möchte, die keinerlei manuelles Eingreifen erfordern. Die Messung kann z.B. über Nacht erfolgen. Die Liste erlaubt es Probeneinträge einzufügen, zu bearbeiten, zu löschen oder zu verschieben. Die Einträge umfassen dabei folgende Informationen:

- **SampleID**
Die Bezeichnung der Probe in Form der SampleID ist das Hauptkennungsmerkmal der Probe und sollte somit eindeutig auf die zu messende Probe verweisen. Die Rohdaten die während der Analyse im MM5400 gespeichert werden sind mit der SampleID gekennzeichnet.
- **Script type**
Dieser Wert gibt an welches Skript aufgerufen werden soll. Die Zuordnung der Skripte erfolgt in der Skriptliste. Es ist nur möglich Werte einzutragen, die schon in der Skriptliste bekannt sind.
- **Method**
An dieser Stelle kann die Messmethode angegeben werden, mit der die Analyse der Probe durchgeführt werden soll. Der Eintrag steht eng mit dem Skriptbefehl „`masslynx_load_method(method_name;outputfolder)`“ im Zusammenhang. Wenn in diesem Skriptbefehl der Parameter „`method_name`“ gesetzt ist, so wird der Wert der Methode in der Probenliste ignoriert. Werden im Skriptbefehl keine Parameter angegeben, so wird der Wert aus der Probenliste verwendet. Hintergrund dieser zuerst irreführend anmutenden Möglichkeit ist, dass die Probenliste im Zusammenhang mit der Skriptsteuerung so flexibel wie möglich arbeiten soll und es dem Benutzer freigestellt ist wie die Angabe der Messmethode geschieht.
- **Tunefile**
Das Verhalten dieses Eintrages ist ähnlich dem der Methode. Wird im Messskript der Befehl „`masslynx_load_tunefile(tunefile)`“ verwendet, so kann das Tunefile entweder direkt als Parameter im Befehl selbst angegeben werden oder als entsprechender Wert in der Probenliste. Soll der Wert der Probenliste übernommen werden so darf der Parameter „`tunefile`“ des Skriptbefehles nicht angegeben werden.

Um eine Probenliste abzuarbeiten selektiert man die zu messenden Proben und betätigt den Button „Start“. Für einen verzögerten Start kann der Button „Auto Start“ benutzt werden. Nach der Angabe der Wartezeit wird die Probenliste dann zeitgesteuert gestartet. Nach dem Start der ausgewählten Proben werden diese in einer separaten Queue abgearbeitet. Die Betätigung des „Stop“-Buttons löscht die gesamte Queue, so dass keine weiteren Proben gemessen werden. Zusätzlich können einzelne Proben aus der Queue gelöscht oder angehängt werden.

13.3 Software des Massenspektrometers - *Ion Vantage*

Für die gesamte Steuerung des Massenspektrometers MM5400 wird die von der Firma GV Instruments gelieferte Software *Ion Vantage* benutzt. Dieses Programm wurde bisher unter dem Namen *MassLynx* unter anderem für die Steuerung von Massenspektrometern zur Analyse von stabilen Isotopen genutzt. Ab Version 4 ist *MassLynx* ebenfalls bei Edelgas-Massenspektrometern im Einsatz. Gleichzeitig mit der Fertigstellung einer neueren Version der Software wurde *MassLynx* in *Ion Vantage* umbenannt.

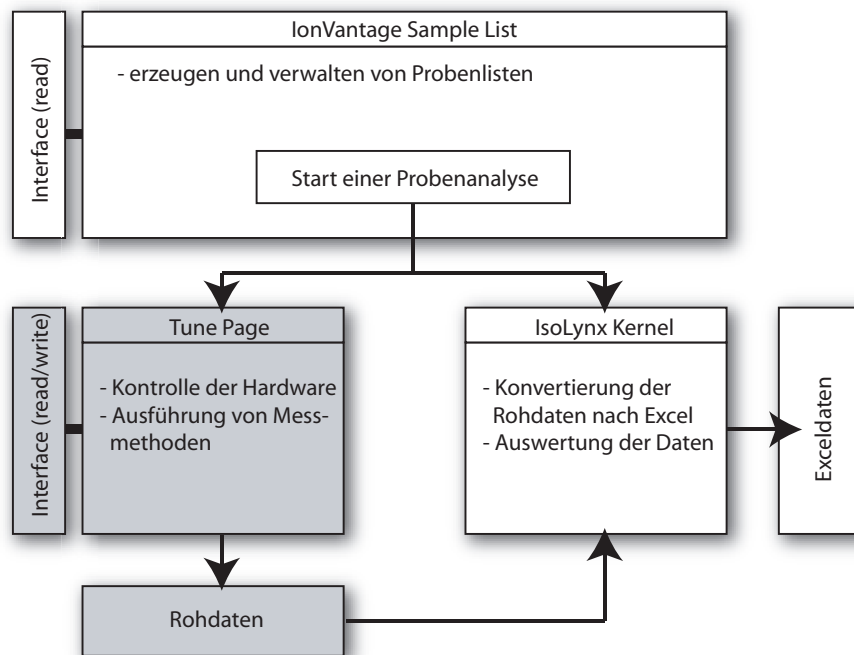


Abbildung 13.9: Bestandteile der Software IonVantage.

Die Probenliste legt fest, welche Proben in welcher Reihenfolge analysiert werden sollen. Mit Hilfe von Messmethoden wird dabei die Art der Probenanalyse definiert. Die Tune Page dient zur Konfiguration und Steuerung der Hardware des Spektrometers. Während der Durchführung einer Probenanalyse wird die jeweilige Messmethode in der Tune Page abgearbeitet. Die dabei gemessenen Signale werden dargestellt und als Rohdaten gespeichert. Der IsoLynx-Kernel übernimmt währenddessen die Auswertung und Konvertierung der Rohdaten in einem Excelfile. Die Sample List und die Tune Page sind mit einem Softwareinterface ausgerüstet, das die Kontrolle der Software durch externe Programme über ActiveX ermöglicht. Grau unterlegt sind die Teile der Software, die von PrepLine5400 benutzt werden.

Abb. 13.9 stellt die wichtigsten Bestandteile der Software dar. *IonVantage* erlaubt es dem Benutzer so genannte Probenlisten (Sample Lists) anzulegen, in denen festgelegt wird, welche Proben in welcher Reihenfolge analysiert werden sollen. Der Messablauf wird in so genannten Methoden gespeichert, die relativ flexibel vom Benutzer erstellt werden können. Diese Methoden enthalten Informationen über die Massen, bei denen das Signal gemessen werden soll, über die Art, mit der die Positionen der Peaks gesucht werden sollen, über die Art des Kollektors für die Analysen (Faraday oder Ion Counting Multiplier), sowie Informationen über Integrationszeiten und die Anzahl der Wiederholungen.

Die so genannte „Tune Page“ ist die Schnittstelle zur Konfiguration und Kontrolle der Hardware des Spektrometers. Sie erlaubt es z.B. so genannte Massenscans durchzuführen oder das Messsignal bei einer bestimmten Masse auszulesen. Zudem können die Tuningparameter der Ionenquelle geändert werden, um verschiedene Empfindlichkeiten für die verschiedenen Gasarten einzustellen.

Wird eine Analyse über die Probenliste (Sample List) von *IonVantage* gestartet, so wird die jeweilige Messmethode in der Tune Page ausgeführt. Die gemessenen Daten werden dabei als Rohdaten gespeichert. Zusätzlich wird der so genannte „IsoLynx-Kernel“ gestartet, der die Konvertierung und Auswertung der Rohdaten in einem Excelfile ausführt (siehe

Kapitel 13.4.1).

13.3.1 IonVantage Interface

MassLynx bzw. *IonVantage* beinhaltet Komponenten zur Steuerung von kommerziell erhältlichen Probenaufbereitungssystemen, wie z.B. Autosampler Systeme der Firma Agilent. Auf Grund der unüberschaubaren Anzahl solcher Systeme und aufgrund dessen, dass viele Aufbereitungslinien im Eigenbau gefertigt sind, wurde *IonVantage* um ein Softwareinterface erweitert, das das Zusammenspiel mit externen Aufbereitungslinien erleichtern soll und überhaupt erst ermöglicht. Dieses Interface stellt eine Vielzahl von Funktionen bereit, die aus anderen Programmen heraus aufgerufen und gesteuert werden können. Der Zugriff auf das Interface erfolgt mittels Microsofts ActiveX Technologie (siehe Box [1998]; Brockschmidt [1998]). In der Praxis bedeutet dies, dass es möglich ist mittels verschiedener Skriptbefehle aus *PrepLine5400* heraus auf Funktionen von *IonVantage* zuzugreifen, wie z.B. das Setzen des Magnetfeldes des MM5400 auf eine bestimmte Masse oder das Ausführen von Messmethoden. Zum jetzigen Zeitpunkt der Entwicklung sind allerdings einige Funktionen des Interface noch fehlerhaft oder noch nicht vollständig implementiert.

An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über den Aufbau des Interfaces folgen und erläutert werden welche Funktionen momentan für die Skriptsteuerung von *PrepLine5400* Verwendung finden. Eine genaue Beschreibung sämtlicher Funktionen des Interfaces kann dem Hilfesystem von *IonVantage* entnommen werden.

Das Interface setzt sich aus vier Teilen zusammen, die jeweils den Zugriff auf verschiedene Funktionseinheiten freigeben:

- **Sample List Interface**
Das Sample List Interface erlaubt den Zugriff auf Funktionen der Sample Liste von *IonVantage*. Es ist möglich, Einträge einer vorher erstellten Sample Liste auszulesen und auszuwählen um daraufhin eine Messung im Spektrometer zu starten. Das Interface gestattet jedoch nur Lesezugriff auf die Einträge der Liste. Aus diesem Grund wird das Interface nicht verwendet, da die Skriptsteuerung von *PrepLine5400* eine eigenständige Sample Liste verwendet, wodurch das Zusammenspiel zwischen Aufbereitung und Messung flexibler und einfacher zu handhaben ist.
- **Noble Tuning Page Interface**
Das Noble Tuning Page Interface umfasst eine große Anzahl von Funktionen der Tuning Page von *IonVantage*. Es ermöglicht den Zugriff auf das Setup der Kollektoren (Name, Kanal, Widerstand, Noiselevel,...), auf die direkte Steuerung der Hardware (Änderung des Magnetfeldes und der Parameter der Ionenquelle, Multiplierprotection, Diskriminatorschwelle,...), auf die Steuerung der Messmethoden und der Ventile, die mit *IonVantage* steuerbar sind (in unserem Fall werden keine Ventile gesteuert).

Die Skriptsteuerung von *PrepLine5400* nutzt folgende Funktionen des Interfaces:

- setzen des Magnetfeldes auf eine bestimmte Masse, um z.B. eine Demagnetisierung des Magneten vorzunehmen (Interfacefunktion: `MagnetMass(mass)`; Skriptbefehl: `masslynx_set_mass(mass)`)

- laden eines Tunefiles (Parameter der Ionenquelle) in die Tuning Page um die Empfindlichkeit des Spektrometers für die verschiedenen Gasarten zu optimieren (Interfacefunktion: TuneFile(file); Skriptbefehl: masslynx_load_tunefile(file))
 - auslesen des Status der Tuning Page, um festzustellen ob gerade eine Messung durchgeführt wird (Interfacefunktion: AcquisitionState; Skriptbefehl: kein eigenständiger Skriptbefehl, wird innerhalb der Befehle masslynx_run_method(), masslynx_start_method(), masslynx_finished(), pump_mm5400() verwendet)
 - laden einer Messmethode für die Analyse einer Probe; die Methode wird nur geladen aber nicht gestartet (Interfacefunktion: LoadMethod(methodfile, Outputfolder); Skriptbefehl: masslynx_load_method(methodfile;Outputfolder))
 - starten einer vorher geladenen Methode (Interfacefunktion: StartMethod; Skriptbefehl: masslynx_start_method())
 - setzen der „Time Zero“, des Zeitpunktes, zu dem die Messdaten zurück extrapoliert werden (Interfacefunktion: SetMethodTimeZero; Skriptbefehl: masslynx_set_time_zero())
 - laden und starten einer Messmethode; „Time Zero“ ist der Zeitpunkt, an dem die Methode geladen wurde (Interfacefunktion: RunMethod(methodfile, Outputfolder); Skriptbefehl: masslynx_run_method(methodfile;Outputfolder)). Es wird empfohlen statt dieser Funktion die Funktionen masslynx_load_method() und masslynx_time_zero() zu verwenden, da man hiermit eine bessere Kontrolle über den Zeitpunkt „TimeZero“ besitzt.
- Inlet Editor Interface
Für dieses Interface existiert zum jetzigen Zeitpunkt noch keine Funktionalität.
 - Inlet Kernel Interface
Das Inlet Kernel Interface erlaubt externen Aufbereitungssystemen und externer Software, die in *IonVantage* bekannt sind, sich mit der Ausführung von Methoden zu synchronisieren. Dieses Interface hat besondere Stärken falls ein externes Programm wie z.B. *PrepLine5400* zusammen mit der internen Sample Liste von *IonVantage* benutzt wird. In unserem Fall wird dieses Interface nicht verwendet.

13.4 Datenauswertung

In dem Fall, dass die Analyse einer Probe über die Sample List von *IonVantage* durchgeführt wird, erfolgt die Auswertung der Messsignale über den so genannten IsoLynx Kernel - einem Bestandteil von *IonVantage*. Dieses Programm speichert die Messdaten während der Messung in einer Excel-Datei ab. Die Auswertung (linearer Fit an die Daten der Einzelintegrationen, Rückextrapolation auf Zeitpunkt Null („Time Zero“), Berechnung eventueller Isotopen- oder Elementverhältnisse) liegt somit sofort nach der Messung vor. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass die Daten während der Messung kontrolliert werden können und keine weitere Bearbeitung nötig ist. Der Nachteil ist jedoch, dass es nicht ohne weiteres möglich ist, die Daten aus der Excel-Datei zu extrahieren oder in einer anderen Art als der vorgegebenen auszuwerten.

Da wir die Sample Liste von *IonVantage* nicht verwenden, werden die Daten nicht in Excel gespeichert, sondern liegen nur als Rohdaten vor. Es ist nicht möglich die Rohdaten mit einem herkömmlichen Programm wie z.B. Excel zu lesen. Das Tuning Page Interface hält für diesen Fall eine Funktion bereit um die Rohdaten in lesbare Text-Daten zu konvertieren („ConvertCSV(RawDataFolder, OutputFile)“).

Die so erzeugte Textdatei enthält folgende Struktur:

- Spalte 1: fortlaufende Nummer
- Spalte 2: Zeitpunkt des Messwertes
- Spalte 3: Masse
- Spalte 4–13: Messwerte für Faraday-Kanal 1–10
- Spalte 14–21: Messwerte für Multiplier-Kanal 1–8

Die Tatsache, dass insgesamt 18 Messwerte pro Messung vorhanden sind rührt daher, dass im Falle eines Multikollektor-Systems *IonVantage* bis zu 10 Faraday-Kollektoren und bis zu 8 Multiplier-Kollektoren verwalten kann. Dabei belegt jeder Kollektor einen bestimmten Datenkanal. Zu beachten ist, dass nicht angeschlossene Kollektoren ebenfalls einen Messwert (bei Multiplierkollektoren ist dieser Null) liefern. Problematisch ist zudem, dass in der Datenstruktur keine Informationen darüber verfügbar sind, welcher Kollektor für die Messung verwendet wurde und welchem Kanal der Kollektor zugeordnet ist, ob der jeweilige Messwert zu einer Baseline- oder einer Peakmessung gehört und welche Baseline welchem Peak zugeordnet ist.

Offensichtlich führen diese Probleme dazu, dass eine automatische Auswertung einer größeren Anzahl von Datenfiles nicht ohne weiteres möglich ist. Die Daten müssen erst in ein Format umgewandelt werden, das all die fehlenden Informationen besitzt. Diesen Zweck soll das Programm *Eval5400* erfüllen.

13.4.1 Konvertierung der Rohdaten - *Eval5400*

Die Entwicklung des Programms *Eval5400* erfolgte aus der Notwendigkeit heraus, dass bei einer Probenanalyse von einem Skript heraus *IonVantage* keine automatische Auswertung der Daten vornimmt, sondern die Messdaten als Rohdaten speichert. Diese Rohdaten werden mit Hilfe der *IonVantage*-Interfacefunktion „ConvertCSV(RawDataFolder, OutputFile)“ von *Eval5400* in lesbare Textdaten konvertiert. Die zweite und weitaus komplexere Aufgabe von *Eval5400* ist die Umstrukturierung und Erweiterung der Textdaten mit wichtigen Informationen wie z.B. der Art des verwendeten Detektors, der Art der Messung (Baseline, Peak) usw. Um diese Informationen zu erhalten analysiert *Eval5400* die Dateien der Rohdaten und die Dateien, in denen die Messmethoden von *IonVantage* gespeichert werden.

Die Informationen der Rohdaten und der Messmethoden werden in verschiedenen Dateien gespeichert. Zum Teil sind diese Dateien lesbare Textfiles, so dass daraus wichtige Informationen extrahiert werden können.

Die folgende Liste beschreibt, welche Informationen in welchen Dateien zu finden sind.

- Datenkanal des Kollektors
Welcher der 18 Kanäle von welchem Kollektor verwendet wird, ist in der Rohdaten-datei „_AcqParams.000“ in dem Abschnitt „[CollectorMapping]“ unter den Einträgen „Axial“ (für den Multiplier) und „High“ (für den Faraday) zu finden.

- Art des Kollektors

Die Art des Kollektors für die jeweilige Messung steht im Methodenfile „xxx.ief“ unter dem Abschnitt „//:Baselines“ für die Baselines und unter „//:Sequences“ für die Peakmessungen. Nach dem Wert „SWITCH_COLLECTORS“ folgen die Datenkanäle, die mit den Zahlen „0“ oder „1“ gekennzeichnet sind. Der Wert „1“ zeigt an, dass dieser Kanal als „aktiver Kollektor“ in der Messmethode definiert wurde. In unserem Fall kann nur der Zustand des Multiplier als „aktiv“ oder „nicht aktiv“ gesetzt werden. Für den Faraday ist dies nicht möglich, was aber keine Rolle spielt, da ein aktiver Multiplier-Kollektor auf einen inaktiven Faradaykollektor schließen lässt.

Die Befehlszeile:

```
SWITCH_COLLECTORS,1,1,1,1,1,1,1,1,0,1,1,1,1,1,1,1
```

besagt somit, dass es sich hierbei nicht um eine Messung des Multipliers handelt, da dieser inaktiv ist (der 9. Parameter entspricht dem Multiplierkanal 1; Wert 0 bedeutet inaktiv).

- Art der Messung

Ob es sich bei dem Messwert um eine Baseline- oder Peakablesung handelt steht ebenfalls im Methodenfile „*.ief“. Nach dem Wert SET_MAGNET“ unter den Abschnitten „//:Baselines“ und „//:Sequences“ sind die Massen der Baseline- und Peak-Ablesungen gespeichert.

- Zuordnung vom Baseline und Peaks

Die Zuordnung der Baseline- zu den Peakablesungen ist in keinem der Files zu finden. Die Informationen über die Massen, die als Baseline und Peaks Verwendung finden, werden analysiert und es wird versucht eine logische Zuordnung zu finden. Eine Multiplier-Baseline kann z.B. nur zu einer Multiplier-Peak-Ablesung gehören. Damit dieser Algorithmus immer erfolgreich arbeiten kann, muss allerdings darauf geachtet werden, dass die Baselinemasse immer kleiner als die Peakmasse ist und zwar im Bereich von 0,1–1 AMU. Anderenfalls kann es zu Kombinationen kommen, die nicht mehr ohne weiteres logisch aufgelöst werden können.

Nach der Durchführung der Konvertierung liegen die Daten im so genannten WinCalc-Format vor.

13.4.2 Auswertung der Einzelmessung - *WinCalc*

Das Programm *WinCalc* wurde von Thomas Graf geschrieben und wird im Edelgaslabor der ETH Zürich für die Auswertung der Messdaten verwendet. Damit dieses Programm ebenfalls für unsere Messdaten verwendet werden kann werden die Daten mit Hilfe von *Eval5400* in das entsprechende Format konvertiert. Die folgende Abbildung 13.10 beschreibt den Aufbau des Datenfiles so wie es von *Eval5400* erzeugt wird und mit *WinCalc* gelesen werden kann.

Die Auswertung der Daten in *WinCalc* erfolgt nach den folgenden Schritten:

- Mittelung der Baselineablesungen („ZERO“) und Korrektur der Peakablesungen
- lineare Regression der Peakablesungen („PEAK“) und Berechnung der Werte für „Time Zero“

EVENT CLOSURE -1	}	<i>Events, die den Beginn der Messung anzeigen: EVENT INLET 0 = Einlasszeitpunkt (Time Zero) ist zur Zeit 0 EVENT SEPARATION = Zeitpunkt, an dem Einlassventil geschlossen; spielt für die Auswertung keine Rolle und wird gleich INLET gesetzt EVENT CLOSURE = Zeitpunkt, an dem Pumpventil geschlossen; spielt keine Rolle für die Auswertung und wird 1 sec vor INLET gesetzt</i>
EVENT INLET 0		
EVENT SEPARATION 0		
.		
average	}	<i>Baselineablesung von Ar36 auf dem Faraday gefolgt von Signal und Zeit der Ablesung; „average“-Befehl bildet den Mittelwert aller Ablesungen</i>
ZERO Ar36F -5.667210E-3 141.932999		
ZERO Ar36F -5.692244E-3 142.975998		
.		
average	}	<i>Baselineablesung von Ar40 auf dem Faraday</i>
ZERO Ar40F -5.810261E-3 163.007004		
ZERO Ar40F -5.730391E-3 164.050995		
.		
{start new cycle}	}	<i>erster Durchlauf (Cycle) der Peakablesung von Ar36 auf dem Faraday gefolgt von Signal und Zeit der Ablesung</i>
PEAK Ar36F 2.479553E-3 178.078003		
PEAK Ar36F 2.501011E-3 179.121002		
.		
{start new cycle}	}	<i>n-ter Durchlauf (Cycle) der Peakablesung von Ar36 auf dem Faraday</i>
PEAK Ar36F 2.372265E-3 288.390991		
PEAK Ar36F 2.472401E-3 289.433990		
.		
{start new cycle}	}	<i>erster Durchlauf (Cycle) der Peakablesung von Ar40 auf dem Faraday</i>
PEAK Ar40F 2.541629E+0 198.151993		
PEAK Ar40F 2.541989E+0 199.195007		
.		
{start new cycle}	}	<i>n-ter Durchlauf (Cycle) der Peakablesung von Ar40 auf dem Faraday</i>
PEAK Ar40F 2.512677E+0 308.464996		
PEAK Ar40F 2.511705E+0 309.509003		
.		
regression Ar36F	}	<i>Befehle, die die Art der Auswertung steuern: Lineare Regression aller Ar36 und Ar40 Daten wird berechnet Lineare Regression der Isotopenverhältnisse für jeden Punkt wird berechnet (ohne „local“ --> Berechnung des Isotopenverhältnisses aus den extrapolierten Werten für Ar36 und Ar40)</i>
regression Ar40F		
regression Ar36F/Ar40F local		
.		
item Ar36F 35.40 35.40 F	}	<i>Zuordnung der Isotopenbezeichnungen zu den Massen</i>
item Ar40F 39.33 39.33 F		

Abbildung 13.10: Aufbau eines Datenfiles für die Auswertung mit Hilfe von WinCalc.

- Mittelung oder lineare Regression der einzelnen Isotopenverhältnisse der Peakablesungen und Berechnung der Werte für „Time Zero“ (wenn Parameter „local“ angegeben wurde, z.B. „regression Ar36F/Ar40F local“) oder Berechnung der Isotopenverhältnisse aus den extrapolierten Werten bei „Time Zero“ (wenn Parameter „local“ nicht angegeben wurde, z.B. „regression Ar36F/Ar40F“)

Die Endergebnisse der Auswertung werden am Ende des originalen Datenfiles gespeichert.

13.4.3 Berechnung der Gasmengen - Theorie und Software *Calc5400*

Der letzte Schritt der Datenauswertung besteht in der Berechnung von Gasmengen und -konzentrationen aus den ermittelten Messsignalen. Die Vorgehensweise, die damit verbunden ist, wird als so genannter „Peakhöhenvergleich“ bezeichnet. Man vergleicht das Signal eines Eichgases (Kalibrationen) bekannter Gasmenge mit dem Signal der analysierten Probe und berechnet daraus deren Gasmenge. Deren Genauigkeit ist somit von

der genauen Kenntnis der Eichgaszusammensetzung abhängig und wird zudem durch die Sensitivitätsschwankungen des Spektrometers und statistischen Schwankungen während der Probenaufbereitung limitiert. Die Sensitivitätsschwankungen werden mit Hilfe der FastCals korrigiert, die direkt vor jeder Probenmessung im Spektrometer analysiert werden. Deren Streuung ist dabei ein direktes Maß für die Sensitivitätsschwankungen des Spektrometers. Die statistischen Schwankungen während der Aufbereitung spiegeln sich in den Abweichungen der Kalibrationsmessungen (Cals) wieder und sind ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Analysen (siehe Kapitel 11.10).

Die folgende Beschreibung stellt die hierfür nötigen Schritte und Rechnungen dar:

- Verdünnungskorrektur und Normierung der FastCals

Die so genannte Verdünnungskorrektur der Messsignale ist nötig, da durch die Entnahme von Gas aus den Standardreservoirs die Konzentration des Gases im Reservoir abnimmt - also verdünnt wird. Die Berechnung der korrigierten Messsignale S_F^{korr} erfolgt anhand der entnommenen Pipetten N_F sowie der Verdünnungsfaktoren D_F jeweils für die gemessenen Isotope zu:

$$S_F^{korr} = \frac{S_F}{(D_F)^{N_F}} \quad (13.1)$$

Sollten mehrere FastCal-Pipetten (Pipettenanzahl n_F) für eine Messung verwendet worden sein, so muss das korrigierte Signal zusätzlich auf eine Pipette normiert werden. Das korrigierte und normierte Signal S_F^* für die einzelnen Isotope ergibt sich somit zu:

$$\begin{aligned} S_F^* &= \frac{S_F^{korr}}{n_F} \\ &= \frac{S_F}{n_F \cdot (D_F)^{N_F}} \end{aligned} \quad (13.2)$$

In der Regel wird bei den FastCals nur jeweils eine Pipette benutzt ($n_F = 1$), so dass Gleichung 13.1 Anwendung findet.

- Verdünnungskorrektur und Normierung der Kalibrationen (Cals)

Ähnlich den FastCals müssen die Kalibrationen (Cals) auf die Verdünnung ihres Standardgases korrigiert und zusätzlich auf die Anzahl der verwendeten Pipetten normiert werden (da die Menge der Gase der „nullten“ Pipette also zum Zeitpunkt der Befüllung des Luftstandardreservoirs bekannt ist). Im Gegensatz zu den FastCals ist es jedoch möglich, zwei verschieden große Pipetten zu verwenden (Pipette 1 $\rightarrow 0,2148 \text{ cm}^3$, Pipette 2 $\rightarrow 0,9989 \text{ cm}^3$). Die Korrektur wird daher mit Hilfe der Anzahl beider entnommenen Pipetten seit der Befüllung des Reservoirs (Gesamtzahl Pipette 1 $\rightarrow N1_C$, Gesamtzahl Pipette 2 $\rightarrow N2_C$) sowie den zugehörigen Verdünnungsfaktoren (Pipette 1 $\rightarrow D1_C$, Pipette 2 $\rightarrow D2_C$) durchgeführt.

Im Vergleich zu den FastCals ist eine weitere Korrektur nötig. Bevor die einzelnen Kalibrationen im Spektrometer analysiert werden, kann eine Verdünnung der Gasmenge vorgenommen werden (so genanntes „Splitting“). Die Kalibrationen für Ar-Kr-Xe werden im Allgemeinen immer verdünnt, indem eine oder mehrere Pipetten aus dem AKX-Splittingreservoir entnommen werden. Kalibrationen für Helium und Neon müssen nur bei einer großen Anzahl von verwendeten Pipetten n_C

verdünnt werden, indem ein Teil des Gases abgepumpt wird. In die Berechnung des korrigierten Kalibrationssignals S_C^{korr} (für jedes Isotop) geht somit ein zusätzlicher Verdünnungsfaktor durch Splitting oder kurz Splittingfaktor Sp_C ein.

$$S_C^{korr} = \frac{S_C}{(D1_C)^{N1_C} \cdot (D2_C)^{N2_C}} \cdot \frac{1}{Sp_C} \quad (13.3)$$

Der Splittingfaktor Sp_C unterscheidet sich für die jeweiligen Isotope:

- Verdünnung (Splitting) bei Helium und Neon
Der Splittingfaktor Sp_C von Helium und Neon berechnet sich aus einem Verdünnungsfaktor Ds_C um den das Gas bei jedem Schritt verdünnt wird und der Anzahl der Verdünnungen (Splittings) ns_C .

$$Sp_C = (Ds_C)^{ns_C} \quad (13.4)$$

- Verdünnung (Splitting) bei AKX
Der Splittingfaktor Sp_C für die Verdünnung von AKX entspricht der Anzahl von Pipetten (n_{AKX}), die aus dem Splittingreservoir entnommen werden. Es handelt sich in diesem Fall also eher um eine Art Normierung auf das Signal in einer Pipette aus dem AKX-Splittingreservoir, als um eine Korrektur der Verdünnung.

$$Sp_C = n_{AKX} \quad (13.5)$$

Die Normierung des Kalibrationssignals berücksichtigt ebenfalls die Anzahl beider möglichen Pipetten. Hierbei gilt, dass eine Pipette 2 das 4,65fache Volumen der Pipette 1 besitzt. Die Anzahl der gemessenen Pipetten wird auf Pipette 1 (0,2148 cm³) bezogen und errechnet sich aus:

$$n_C = n1_C + 4,65 \cdot n2_C \quad (13.6)$$

Das korrigierte und normierte Signal S_C^* ergibt sich somit zu:

$$\begin{aligned} S_C^* &= \frac{S_C^{korr}}{n_C} \\ &= \frac{S_C}{n_C \cdot (D1_C)^{N1_C} \cdot (D2_C)^{N2_C}} \cdot \frac{1}{Sp_C} \end{aligned} \quad (13.7)$$

Wobei wieder zu beachten ist, dass sich die Splittingfaktoren Sp_C je nach Isotop unterscheiden (siehe Gleichung 13.4 und 13.5).

- Berechnung der Gasmengen der Proben
Nachdem die einzelnen Messungen mit Hilfe der Gleichungen 13.1 bis 13.7 auf Verdünnungen korrigiert und normiert sind, folgt die Berechnung der eigentlichen Gasmengen der Proben.
Der erste Schritt besteht darin die Sensitivitätsschwankungen des Spektrometers in den Kalibrations- und Probenmessungen, mit Hilfe der zugehörigen FastCals, zu korrigieren. Die schwankungskorrigierten Messsignale (SE_C für Kalibrationen, SE_S für

Proben) berechnen sich demzufolge für jedes Isotop nach:

$$SE_C = \frac{S_C}{S_F^*} \quad (13.8)$$

$$SE_S = \frac{S_S}{S_F^*} \quad (13.9)$$

wobei S_C und S_S die gemessenen Signale der Kalibrationen und Proben sind und S_F^* die zu den jeweiligen Kalibrationen oder Proben zugehörigen korrigierten und normierten FastCals.

Der Umstand, dass das Massenspektrometer nicht linear auf verschieden große Gas-mengen reagiert macht eine Nichtlinearitätskorrektur notwendig (siehe 11.9). Das bedeutet, dass z.B. die doppelte Gasmenge im Spektrometer nicht das doppelte Signal liefert - ein linearer Peakhöhenvergleich somit nicht möglich ist. Im Folgenden müssen wir also eine Korrelation zwischen dem Messsignal und der bekannten (theoretischen) Gasmenge im Spektrometer finden. Die Messsignale sind uns direkt aus den Messdaten zugänglich und die Gas-mengen lassen sich aus der bekannten Anzahl der verwendeten Kalibrationspipetten bestimmen. Die tatsächliche Gasmenge M_C^* die sich bei der Messung einer Kalibration im Spektrometer befindet, berechnet sich nach:

$$M_C^* = M_C \cdot [(D1_C)^{N1_C} \cdot (D2_C)^{N2_C} \cdot Sp_C] \cdot n_C \quad (13.10)$$

Hierbei ist M_C die Gasmenge in der ersten jemals genommenen Pipette 1 aus dem Luftstandard (als der Luftstandard noch unverdünnt vorlag) und n_C die Anzahl der verwendeten Pipetten (ausgedrückt als Anzahl kleiner Pipetten). Analog zu Gleichung 13.3 geben die Werte $D1_C$ und $D2_C$ die Verdünnungsfaktoren der beiden Pipetten 1 und 2 an. $N1_C$ und $N2_C$ sind die Anzahl der verwendeten Pipetten 1 und 2, Sp_C der Verdünnungsfaktor durch Splitting.

Zur Berechnung der Nichtlinearität werden die korrigierten Kalibrationssignale SE_C gegen die so genannte „inverse Sensitivität“ $Sens_C^{inv}$ korreliert. Als Sensitivität würde man das Verhältnis von Signal zu Probenmenge bezeichnen. Die inverse Sensitivität $Sens_C^{inv}$ ist dabei die tatsächliche Gasmenge im Spektrometer M_C^* normiert auf das FastCal-korrigierte Messsignal SE_C , das von dieser Gasmenge erzeugt wird:

$$Sens_C^{inv} = \frac{M_C^*}{SE_C} \quad (13.11)$$

Äquivalent dazu ist die Berechnung der inversen Sensitivität mit Hilfe der korrigierten und normierten Messsignale der Kalibrationen S_C^* . Diese werden wie in Gleichung 13.9 mit Hilfe der FastCals auf Sensitivitätsschwankungen korrigiert und abschließend als Normierungsfaktor der Gasmenge M_C verwendet:

$$SE_C^* = \frac{S_C^*}{S_F^*} \quad (13.12)$$

$$Sens_C^{inv} = \frac{M_C}{SE_C^*} = \frac{M_C^*}{SE_C} \quad (13.13)$$

Es spielt also keine Rolle ob man die Gasmenge oder das Messsignal der Kalibrationen auf ihre Verdünnung hin korrigiert und normiert. Die Verwendung von $\frac{M_C}{SE_C^*}$ hat hauptsächlich historische Gründe.

Die korrigierten Kalibrationssignale SE_C und die inversen Sensitivitäten $Sens_C^{inv}$ werden anschließend mit einer entsprechenden Funktion $f(SE_C)$ gefittet. Abb. 11.7 zeigt die Nichtlinearitäten für verschiedene Isotope.

Als Maß für den Fitfehler wird die Standardabweichung σ der Datenpunkte um den Fit verwendet:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} (f_i - Sens_i^{inv})^2} \quad (13.14)$$

wobei N die Anzahl der Messpunkte ist, f der gefittete Wert und $Sens$ die inverse Sensitivität der jeweiligen Messungen sind. Zusätzlich kann man die Standardabweichung für die Berechnung von Fehlern der Gasmengen verwenden.

Das auf Sensitivitätsschwankungen korrigierte Messsignal der Probe SE_S kann nun durch die Funktion $f(SE_S)$ in die Gasmenge M_S übersetzt werden, die sich zum Zeitpunkt der Messung im Spektrometer befand:

$$M_S = SE_S \cdot f(SE_S) \quad (13.15)$$

Abschließend wird diese Gasmenge M_S in die Gasmenge der gesamten Probe übersetzt, indem eventuelle Verdünnungen (Splittings) während der Aufbereitung korrigiert werden:

$$M_S^{korr} = \frac{M_S}{Sp_S} \quad (13.16)$$

wobei Sp_S die jeweiligen Splittingfaktoren der verschiedenen Isotope darstellen. Analog zu Gleichungen 13.4 entsprechen die Splittingfaktoren für Helium und Neon $Sp_S = (D_{s_S})^{n_{s_S}}$ mit dem Verdünnungsfaktor D_{s_S} und der Anzahl der Verdünnungen n_{s_S} . Für Argon, Krypton und Xenon entspricht der Splittingfaktor Sp_S gerade der Anzahl an Pipetten, die aus dem AKX-Splittingreservoir entnommen wurden $Sp_S = n_{AKX}$ (analog zu Gleichung 13.5).

Die Berechnung der Fehler der Gasmengen erfolgt durch Fehlerfortpflanzung wobei die Fehler der Messsignale (ΔS_S für Proben, ΔS_F für FastCals) und des Fits der Funktion f ($\Delta f(SE_S) = \sigma$) dominieren:

$$\frac{\Delta M_S^{korr}}{M_S^{korr}} = \sqrt{\left(\frac{\Delta SE_S}{SE_S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta f(SE_S)}{f(SE_S)}\right)^2} \quad (13.17)$$

$$= \sqrt{\left(\frac{\Delta S_S}{S_S}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_F}{S_F}\right)^2 + \left(\frac{\sigma}{f(SE_S)}\right)^2} \quad (13.18)$$

- Grundsätzlich werden die Isotopenverhältnisse in der gleichen Weise behandelt wie die Messungen der einzelnen Isotope. Der Vorteil liegt darin, dass man im Gegensatz zu der Bestimmung der Isotopenverhältnisse aus den ausgewerteten Einzelisotopen den Fehler realistischer einschätzt. Der Fehler des Isotopenverhältnisses aus den

Einzelisotopen würde sich aus den Fehlern der Einzelisotope zusammensetzen und größer als die Einzelfehler sein und somit weit überschätzt werden. Der Vorteil der Bestimmung von Isotopenverhältnissen ist aber gerade der, dass der Fehler aufgrund der Relativmessung weitaus geringer ist als eine Einzelmessung.

Für die Auswertung von Isotopenverhältnissen gelten jedoch einige Besonderheiten. So muss die Verdünnung der Standardgase oder das Splitting nicht korrigiert werden. Die vorliegenden Daten deuten darauf hin, dass eine Nichtlinearitätskorrektur nicht nötig ist, da die Isotopenverhältnisse keine klaren Nichtlinearitätseffekte zeigen. In diesem Fall genügt es, dass für Gleichung 13.15 die Funktion f dem Mittelwert der inversen Sensitivitäten entspricht.

Sollte eine Nichtlinearitätskorrektur nötig sein, so müsste die Rechnung der Isotopenverhältnisse auf die jeweiligen Hauptisotope bezogen werden. Die Vorstellung ist, dass die Isotopenverhältnisse von der Gasmenge im Spektrometer abhängen, d.h. dass das Verhältnis gegen das gemessene Kalibrationssignal des Hauptisotops korreliert werden müsste.

Die Auswertung aller FastCals, Cals und Proben wird entscheidend durch das Programm *Calc5400* erleichtert. Die erste Version - von Katja Träumner entwickelt - ist um die Nichtlinearitätskorrektur erweitert worden und beherrscht nun alle hier dargestellten Rechnungen. Sie werden dabei halbautomatisch auf einen gegebenen Satz von Analysedaten angewandt. Zusätzlich erlauben grafische Darstellungen die schnelle Identifikation von Fehlmessungen.

Bei Verwendung der Software muss darauf geachtet werden, dass die Ausgangsdaten im korrekten WinCalc-Format vorliegen und bereits mit WinCalc ausgewertet wurden. Un-erlässlich für die Auswertung ist zudem die korrekte Zuordnung der entsprechenden Proben zu FastCals, Cals oder Proben (Samples) mit den entsprechenden Bezeichnungen - „FHe, FNe,...“, „CHe, CNe,...“ und „SHe, SNe,...“ (siehe hierzu Kapitel 13.2.2, Skriptbefehl „sample_type()“).

Kapitel 14

Ausblick

Zum bisherigen Zeitpunkt stellt sich die Auswertung der Analysedaten des MM5400 als relativ umständlich dar, da eine Konvertierung der Roh-Daten ins lesbare WinCalc-Format unerlässlich ist. Dieser Schritt könnte unnötig werden, wenn es möglich wäre, die eigentlichen Probenmessungen mit Hilfe der Ablaufskripte von *PrepLine5400* durchzuführen anstatt der Messmethoden von *IonVantage*. Zwar ist es bereits möglich, das Magnetfeld des Spektrometers per Skriptbefehl mit Hilfe des *IonVantage*-Interfaces zu steuern, jedoch existiert zum jetzigen Zeitpunkt keine zufriedenstellende Möglichkeit die Messsignale der Kollektoren mitsamt der Zeitinformation (Real-Time) auszulesen. Sollte dies in Zukunft möglich sein, könnten die Signale der Kollektoren direkt ins WinCalc-Format geschrieben und direkt nach der Messung automatisch ausgewertet werden.

Ein wesentlicher Punkt, an dem derzeit gearbeitet wird, ist die Verbesserung der ^3He -Analysen, die nach wie vor durch eine relativ schlechte Reproduzierbarkeit von ca. 2,4% geprägt sind. Wie bereits erläutert wurde stellt diese Analyse hohe Anforderungen an das Spektrometer in Hinblick auf Peakstabilität und Peakform bzw. Auflösung. Ein Ansatzpunkt besteht darin, die entsprechende He-Messmethode in der Art zu gestalten, das eventuelle Peakverschiebungen, die durch die Hysterese des Magneten hervorgerufen werden, ausgeglichen werden können. Zusätzlich wird es nötig sein eine entsprechende Justierung des Analysatormagneten zu finden, so dass die Peakformen bzw. die Auflösungen sowohl bei großen als auch bei kleinen Massen optimal ist. Denkbar wäre ebenfalls, dass anstatt der jetzigen Arbeitsweise mit zwei Ionenquellen-Einstellungen für He- und Ne-Ar-Kr-Xe-Messungen nur eine Einstellung verwendet wird, um die Stabilität der Ionenquelle zu erhöhen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	<i>Verteilung des Wassers der Erde.</i>	12
2.1	<i>Schematische Darstellung eines Aquifersystems.</i>	17
2.2	<i>GMWL und lokale Fraktionierungseffekte.</i>	25
2.3	<i>Tritiumzeitreihe von Ottawa und San Juan.</i>	27
2.4	<i>Prinzip der ^3H-^3He-Datierung.</i>	28
2.5	<i>Löslichkeit der Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe.</i>	33
2.6	<i>„Excess Air“-Modelle</i>	37
2.7	<i>Atmosphärischer Anstieg der globalen SF_6-Konzentration.</i>	48
2.8	<i>Bunsensche Löslichkeit von SF_6 nach Bullister et al. [2002].</i>	49
3.1	<i>SF_6 Probenahmebehälter „Waschflaschen“.</i>	55
4.1	<i>Schematische Darstellung der hydrogeologischen Teilräume der Odenwaldregion und den Probennahmestellen.</i>	57
4.2	<i>Geologie der Odenwaldregion.</i>	58
4.3	<i>Legende für Abb. 4.2.</i>	59
4.4	<i>Morphologie der Odenwaldregion mit den Probennahmestellen.</i>	60
5.1	<i>Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ der Kampagne 1 im Vergleich zur LMWL und GMWL.</i>	68
5.2	<i>Abschätzung der jahreszeitlichen Niederschlagsverteilung.</i>	69
5.3	<i>Detaildarstellung der Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ der Grundwasserproben Kampagne 1.</i>	71
5.4	<i>Grundwassergleichen und -fließrichtungen um Heppenheim im Oktober 2005.</i>	72
5.5	<i>Isotopenverhältnisse $\delta^{18}\text{O}$ in Abhängigkeit von der Höhe der Probennahmestellen.</i>	74
5.6	<i>Edelgaskomponenten der Kampagne 1.</i>	76
5.7	<i>Bestimmung von Infiltrationstemperatur und -höhe.</i>	80
5.8	<i>Mittlere jährliche Lufttemperatur in Abhängigkeit der Höhe.</i>	81
5.9	<i>Bestimmung der Bodentemperaturen.</i>	83
5.10	<i>Infiltrationstemperaturen (NGT) und -höhen der Kampagne 1.</i>	84
5.11	<i>Edelgastemperaturen (NGT) und Wassertemperaturen der Kampagne 1.</i>	85
5.12	<i>Schematische Darstellung des Effektes der Sauerstoffzehrung.</i>	87
5.13	<i>Effekt der Sauerstoffzehrung auf modellierte Infiltrationshöhe.</i>	88
5.14	<i>^3H-^3He-Altersdifferenzen bei Verwendung verschiedener Modellparameter</i>	90
5.15	<i>SF_6-Altersdifferenzen bei Verwendung verschiedener Modellparameter</i>	91
5.16	<i>Abschätzung der radiogenen He-Komponente.</i>	92
5.17	<i>Excess Air der Kampagne 1.</i>	94

5.18	<i>Atmosphärische SF₆ Messungen des Jahres 2001 in Heidelberg.</i>	97
5.19	<i>Atmosphärische SF₆-Überhöhungen und resultierende Datierungsfehler.</i>	98
5.20	<i>Ergebnisse der SF₆-Analysen der Kampagne 1.</i>	99
5.21	<i>Tritiumeintrag des Niederschlages von Stuttgart und Ottawa.</i>	101
5.22	<i>Rekonstruierte Tritiumeintragsfunktion des Untersuchungsgebietes.</i>	102
5.23	<i>³H-³He-Konsistenz-Test</i>	105
5.24	<i>Vergleich der SF₆- und ³H-³He-Piston-Flow-Alter der Kampagne 1.</i>	108
5.25	<i>Radiogene He-Konzentration als Funktion der ³H-³He-Alter der Kampagne 1.</i>	109
5.26	<i>Terrigenes SF₆ als Funktion der Radon- und radiogenen He-Konzentration der Kampagne 3.</i>	111
5.27	<i>Spezifische Leitfähigkeit bei 25°C der Proben von Kampagne 1.</i>	113
5.28	<i>Stabile Isotope δ¹⁸O und δ²H der Kampagne 2 und 3.</i>	115
5.29	<i>Vergleich der Edelgastemperaturen und radiogenen He-Konzentrationen der Kampagnen 1 und 3.</i>	117
5.30	<i>Abweichungen der Alterstracer SF₆ und Tritium zwischen den Kampagnen 2 und 3 zu Kampagne 1.</i>	118
5.31	<i>Aufenthaltszeiten der Grundwasserproben der Kampagne 3.</i>	120
5.32	<i>Zeitlicher Verlauf des Grundwasserstandes nahe der Probennahmestelle 17.</i>	122
5.33	<i>Konturlinien der ³H-³He-Alter der Kampagne 1.</i>	124
5.34	<i>³H-³He-Alter und stabile Isotope δ¹⁸O und δ²H der Kampagne 1.</i>	125
5.35	<i>Überblick über Grundwassereinzugsgebiete und Wasserscheiden des Odenwaldes</i>	128
5.36	<i>Grundwassergleichen der Hessischen Oberrheinebene im Oktober 2005.</i>	130
5.37	<i>Schematische Darstellung der möglichen Zuflussarten aus dem Kristallin ins Hessische Ried.</i>	131
6.1	<i>Leitfähigkeit, pH-Wert, Hauptkationen und -anionen ausgewählter Proben des Buntsandsteins (aller Kampagnen).</i>	141
6.2	<i>Vergleich der Hauptkationen und -anionen der Messstellen 17 und 20 des Hessischen Rieds mit der Messstelle 14 des Kristallins.</i>	146
6.3	<i>Vergleich der Hauptkationen und -anionen der Messstellen 10 und 16 des Hessischen Rieds mit der Messstelle 16 des Kristallins.</i>	147
10.1	<i>Übersicht über den Aufbau der Aufbereitungslinie.</i>	157
10.2	<i>Schematische Darstellung der Hardwarekomponenten des Tigers.</i>	159
10.3	<i>Probenanschluss am Beispiel von 8mm Cu-Rohren.</i>	162
10.4	<i>Schematische Darstellung der Zeolith-Wasserfalle.</i>	163
10.5	<i>Schematische Darstellung des Kryosystems.</i>	165
10.6	<i>Temperaturverlauf der KF und PGF während eines typischen Zyklus.</i>	166
10.7	<i>Temperaturstabilität der KF bei verschiedenen Temperaturen.</i>	168
10.8	<i>Temperaturstabilität der PGF bei verschiedenen Temperaturen.</i>	169
10.9	<i>Desorptionsverhalten der PGF in Abhängigkeit von der Temperatur für Helium und Neon.</i>	170
10.10	<i>Desorptionsverhalten der PGF in Abhängigkeit von der Temperatur.</i>	171
10.11	<i>Desorptionsverhalten der KF in Abhängigkeit von der Temperatur.</i>	172
11.1	<i>Schematischer Aufbau des Massenspektrometers MM5400 mit Pumpeinheit.</i>	178
11.2	<i>Schematischer Aufbau einer Ionenquelle vom Typ „Nier“.</i>	179
11.3	<i>Auflösung des Faradays und des Multipliers bei ⁴⁰Ar und ⁸⁴Kr.</i>	182

11.4	<i>Peakformen und Peakstabilitäten von ^3He, ^4He, ^{20}Ne, ^{22}Ne, ^{36}Ar, ^{40}Ar, ^{84}Kr und ^{132}Xe gemessen an FastCals.</i>	183
11.5	<i>Untergrundscans des Spektrometers.</i>	186
11.6	<i>Stabilität von ^3He, ^4He, ^{20}Ne, ^{22}Ne, ^{36}Ar, ^{40}Ar, ^{84}Kr und ^{132}Xe gemessen an FastCals.</i>	187
11.7	<i>Linearität ^3He, ^4He, ^{20}Ne, ^{22}Ne, ^{36}Ar, ^{40}Ar, ^{84}Kr und ^{132}Xe gemessen an Kalibrationen.</i>	189
12.1	<i>Schematische Darstellung des Aufbereitungs- und Messablaufes.</i>	196
13.1	<i>Schematische Darstellung der Software-Hardware-Beziehung.</i>	198
13.2	<i>Schematische Darstellung der Komponenten des Programmpaketes PrepLine5400.</i>	199
13.3	<i>Darstellung der Funktionsweise der Befehle „run_script()“, „stop_and_wait()“ und „proceed_script()“.</i>	200
13.4	<i>Beispiel für die Verwendung des Befehls „rga_check_signal()“ für das Splitting einer Probe.</i>	201
13.5	<i>Verwendung des Befehls masslynx_finished().</i>	202
13.6	<i>Liste der Informationen, die mit Hilfe des Befehls „masslynx_write_string(string)“ in die Datei „SampleInfo.txt“ geschrieben werden.</i>	204
13.7	<i>Bedienoberfläche des Programms Scriptmaker5400.</i>	206
13.8	<i>Benutzeroberfläche der Probenliste („SampleList“) von PrepLine5400.</i>	207
13.9	<i>Bestandteile der Software IonVantage.</i>	209
13.10	<i>Aufbau eines Datenfiles für die Auswertung mit Hilfe von WinCalc.</i>	214

Tabellenverzeichnis

2.1	<i>Porosität und Leitfähigkeit einiger Materialien.</i>	18
2.2	<i>Häufigkeiten der stabilen Wasserstoff- und Sauerstoffisotope.</i>	21
2.3	<i>Edelgaszusammensetzung trockener Luft.</i>	30
2.4	<i>Atmosphärische Edelgas-Isotopenverhältnisse nach Tabelle 2.3.</i>	30
2.5	<i>Atmosphärische Edelgas-Elementverhältnisse nach Tabelle 2.3.</i>	30
2.6	<i>Terrestrische Heliumkomponenten [Mamyrin & Tolstikhin, 1984].</i>	40
2.7	<i>He-Produktionsraten der Erdkruste [Torgersen, 1989].</i>	41
2.8	<i>He-Flüsse in die Atmosphäre [Torgersen, 1989].</i>	42
2.9	<i>Gegenüberstellung von ^{222}Rn-Konzentrationen im Grundwasser zur Gesteinsart.</i>	45
4.1	<i>Gewässernetzdichten der hydrogeologischen Teilräume des Untersuchungsgebietes nach Vero [2007].</i>	64
4.2	<i>Überblick über Probennahmen und Analysen der Feldkampagnen.</i>	65
5.1	<i>Mittlere Grundwasser- und Niederschlagsisotopie (niederschlagsgewichtet).</i>	70
5.2	<i>Vergleich der Modellparameter.</i>	78
5.3	<i>Excess Air der Kampagne 1.</i>	95
5.4	<i>Ergebnisse der SF_6-Datierung der Kampagne 1.</i>	100
5.5	<i>^3H-^3He-Alter (Piston Flow) der Kampagne 1.</i>	103
5.6	<i>Relativer Anteil Vorbombenwassers an der binären Mischung.</i>	107
5.7	<i>Vergleich der Modellparameter der Kampagnen 1 und 3.</i>	116
5.8	<i>Relativer Anteil Vorbombenwassers an der binären Mischung.</i>	121
5.9	<i>Berechnung der Zufluss-Fraktion X.</i>	134
5.10	<i>Vergleich der Zufluss-Fractionen X aus dem Kristallin anhand der stabilen Isotope und der Mischungsverhältnisse abgeleitet aus der Datierung der Grundwässer.</i>	136
5.11	<i>Abschätzung der Fließgeschwindigkeiten v und Zuflussraten q.</i>	138
10.1	<i>Effektivität der Probenextraktion.</i>	164
10.2	<i>Parameter für die Temperatursteuerung beider Kühlfallen.</i>	167
10.3	<i>Arbeitstemperaturen von PGF und KF.</i>	168
10.4	<i>Volumina der Pipetten und Standardbehälter.</i>	173
10.5	<i>Transferzeiten der Aufbereitungslinie.</i>	175
10.6	<i>Pumpzeiten verschiedener Linienteile.</i>	176
11.1	<i>Tuningparameter der Ionenquelle für He- und für Ne-AKX-Messungen.</i>	180
11.2	<i>Sensitivitäten des Spektrometers für Argon und Helium.</i>	184

11.3	<i>Lineblanks und O-Ring-Blanks.</i>	188
11.4	<i>Reproduzierbarkeiten von Kalibrationsmessungen.</i>	191
11.5	<i>Reproduzierbarkeiten von 6 „Laborwasser“-Proben über eine Messdauer von 1 Woche.</i>	191
11.6	<i>Minimale Einlass- und Pumpzeiten des Massenspektrometers.</i>	192
A.1	<i>Konstanten für Gleichung A.3.</i>	237
A.2	<i>Konstanten für Gleichung A.4.</i>	237
A.3	<i>Konstanten für Gleichung A.4.</i>	238
A.4	<i>Konstanten für Gleichung A.4.</i>	238
A.5	<i>Konstanten für Gleichung A.4.</i>	238
A.6	<i>Konstanten für Gleichung A.4.</i>	239
A.7	<i>Konstanten für Gleichung A.5.</i>	240
B.1	<i>Messtationen der Lufttemperatur</i>	241
B.2	<i>Messtationen der Bodentemperatur.</i>	241
B.3	<i>Probenahmestellen</i>	243
B.4	<i>$\delta^{18}\text{O}$- und $\delta^2\text{H}$-Messwerte der Kampagnen 1, 2 und 3</i>	245
B.5	<i>Ergebnisse der SF₆-Analysen der Kampagnen 1, 2 und 3</i>	247

Literaturverzeichnis

- AESCHBACH-HERTIG, W. 1994. *Helium und Tritium als Tracer für physikalische Prozesse in Seen*. Phd thesis ETH Nr. 10714, ETH Zürich.
- AESCHBACH-HERTIG, W., SCHLOSSER, P., STUTE, M., SIMPSON, H. J., LUDIN, A., & CLARK, J. F. 1998. A $^3\text{H}/^3\text{He}$ study of ground water flow in a fractured bedrock aquifer. *Ground Water*, **36**(4), 661–670.
- AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., BEYERLE, U., & KIPFER, R. 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.*, **35**(9), 2779–2792.
- AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., BEYERLE, U., & KIPFER, R. 2000. Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, **405**, 1040–1044.
- AESCHBACH-HERTIG, W., BEYERLE, U., HOLOCHER, J., PEETERS, F., & KIPFER, R. 2002a. Excess air in groundwater as a potential indicator of past environmental changes. *Pages 174–183 of: IAEA (ed), Study of Environmental Change Using Isotope Techniques*. C&S Papers Series, vol. 13/P. Vienna: IAEA.
- AESCHBACH-HERTIG, W., BEYERLE, U., & KIPFER, R. 2002b. Excess air in groundwater as a proxy for paleo-humidity. *Page A8 of: Goldschmidt conference*. *Geochim. Cosmochim. Acta (abstr.)*, vol. 66. Davos: *Geochim. Cosmochim. Acta (abstr.)*.
- AESCHBACH-HERTIG, W., STUTE, M., CLARK, J., REUTER, R., & SCHLOSSER, P. 2002c. A paleotemperature record derived from dissolved noble gases in groundwater of the Aquia Aquifer (Maryland, USA). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**(5), 797–817.
- AESCHBACH-HERTIG, W., KIPFER, R., BLASER, P. C., & WALRAEVENS, K. 2003. A noble gas palaeotemperature record from the Ledo-Paniselian aquifer in Belgium. *Page 14209 of: EGS 28th General Assembly*. *Geophys. Res. Abstr.*, vol. 5. Nice: European Geophysical Society.
- ALLEGRE, C., SARDA, PH., & STAUDACHER, T. 1993. Speculations about the cosmogenic origin of He and Ne in the interior of the earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **117**, 229–233.
- BACKHAUS, E., & RAWANPUR, A. 1978. Gersprenz und Mümling. *Pages 205–218 of: Das Mainprojekt*, vol. 7. Schriftenr. Bayer. Landesamt f. Wasserwirtschaft.
- BACKHAUS, E., RAWANPUR, A., & ZIRNGAST, M. 1974. Das Schollenmosaik des nördlichen Michelstädter Grabens. *Pages 303–309 of: ILLES, J.H., & FUCHS, K. (eds), Approches to taphrogenesis*, vol. 8. Stuttgart: Inter-Union Comiss. Geodynamics, Sc. Rep.

- BAERTSCHI, P. 1976. Absolute ^{18}O content of standard mean ocean water. *Earth and Planetary Science Letters*, **31**(3), 341–344.
- BALLENTINE, C. J., & HALL, C. M. 1999. Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**(16), 2315–2336.
- BAYER, R., SCHLOSSER, P., BÖNISCH, G., RUPP, H., ZAUCKER, F., & ZIMMEK, G. 1989. *Performance and Blank Components of a Mass Spectrometric System for Routine Measurement of Helium Isotopes and Tritium by the ^3He Ingrowth Method*. Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse 5. Springer-Verlag.
- BENSON, B. B., & KRAUSE, D. 1976. Empirical laws for dilute aqueous solutions of nonpolar gases. *J. Chem. Phys.*, **64**(2), 689–709.
- BENSON, B. B., & KRAUSE, D. 1980. Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. *J. Solution Chem.*, **9**(12), 895–909.
- BEYERLE, U., AESCHBACH-HERTIG, W., HOFER, M., IMBODEN, D. M., BAUR, H., & KIPFER, R. 1999. Infiltration of river water to a shallow aquifer investigated with $^3\text{H}/^3\text{He}$, noble gases and CFCs. *J. Hydrol.*, **220**(3-4), 169–185.
- BEYERLE, U., AESCHBACH-HERTIG, W., IMBODEN, D. M., BAUR, H., GRAF, T., & KIPFER, R. 2000. A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Env. Sci. Technol.*, **34**(10), 2042–2050.
- BEYERLE, U., RÜEDI, J., LEUENBERGER, M., AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., KIPFER, R., & DODO, A. 2003. Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr BP derived from groundwater. *Geophys. Res. Lett.*, **30**(4), 1173, doi:10.1029/2002GL016310.
- BOEHM, C. 2002. Radon im Wasser - Überblick für den Kanton Graubünden. *Jber. Natf. Ges. Graubünden*, **111**, 49–79.
- BOX, DON. 1998. *Essential COM*. Microsoft Developer's Network documentation.
- BROCKSCHMIDT, KRAIG. 1998. *Inside OLE*. Microsoft Developer's Network documentation.
- BROWN, R. M. 1961. Hydrology of tritium in the Ottawa Valley. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **21**, 199–216.
- BULLISTER, J.L., WISEGARVER, D.P., & MENZIA, F.A. 2002. The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater. *Deep-Sea Res. I*, **49**, 175–187.
- BURGESS, A. B., GRAINGER, R. G., & DUDHIA, A. 2006. Zonal mean atmospheric distribution of sulphur hexafluoride (SF_6). *Geophys. Res. Lett.*, **33**, 4.
- BURNARD, P. G., & FARLEY, K. A. 2000. Calibration of pressure-dependent sensitivity and discrimination in Nier-type noble gas ion sources. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **1**, 1–10.

- BUSENBERG, E., & PLUMMER, L. N. 1997. Use of sulfur hexafluoride as a dating tool and as a tracer of igneous and volcanic fluids in ground water. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs*, **29**(6).
- BUSENBERG, E., & PLUMMER, N. L. 2000. Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resour. Res.*, **36**(10), 3011–3030.
- CECIL, L. D., & GREEN, J. R. 2000. Radon-222. *Pages 175–194 of: COOK, P., & HERCZEG, A. L. (eds), Environmental tracers in subsurface hydrology.* Boston: Kluwer Academic Publishers.
- CHOUBEY, V. W., & RAMOLA, R. C. 1997. Correlation between geology and radon levels in groundwater, soil and indoor air in Bhilangana Valley, Garhwal Himalaya, India. *Environ. Geol.*, **32**(4), 258–262.
- CLARK, I. D., & FRITZ, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology.* CRC Press.
- CLARKE, W. B., & KUGLER, G. 1973. Dissolved helium in groundwater: A possible method for uranium and thorium prospecting. *Econ. Geol.*, **68**, 243–251.
- CLARKE, W. B., BEG, M. A., & CRAIG, H. 1969. Excess ^3He in the sea: Evidence for terrestrial primordial helium. *Earth Planet. Sci. Letters*, **6**, 213–220.
- CLARKE, W. B., JENKINS, W. J., & TOP, Z. 1976. Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^3He . *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, **27**, 515–522.
- CLASS, C., & GOLDSTEIN, S. L. 2005. Evolution of helium isotopes in the Earth's mantle. *Nature*, **436**, 1107–1112.
- CLEVER, H. L. (ed). 1979a. *Helium and neon - gas solubilities.* Solubility data series, vol. 1. Oxford: Pergamon Press.
- CLEVER, H. L. (ed). 1979b. *Krypton, xenon and radon - gas solubilities.* Solubility data series, vol. 2. Oxford: Pergamon Press.
- CLEVER, H. L. 1980. *Argon.* Solubility data series, vol. 4. Oxford: Pergamon Press.
- COOK, P. G., & HERCZEG, A. L. (eds). 2000. *Environmental tracers in subsurface hydrology.* Boston: Kluwer Academic Publishers.
- CRAIG, H. 1961. Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters. *Science*, **133**(3467), 1833–1834.
- CRAIG, H., LUPTON, J. E., & HORRIBE, Y. 1978. A Mantle Component in Circum-Pacific Gases: Hakone, the Marianas, and Mt. Lassen. *Pages 3–16 of: Advances in Earth and Planetary Sciences*, vol. 3.
- DANSGAARD, W. 1964. Stable isotopes in precipitation. *Tellus*, **16**(4), 436–463.
- DANSGAARD, W., JOHNSEN, S. J., CLAUSEN, H. B., & GUNDESTRUP, N. 1973. *Stable isotope glaciology.* Vol. 197. Meddelelser om Gronland.
- DICKIN, A. P. 1995. *Radiogenic isotope geology.* Cambridge University Press.

- EL-GAMAL, H. 2005. *Environmental tracers in groundwater as tools to study hydrological questions in arid regions*. Phd thesis, University of Heidelberg.
- GERDES, HEIKO. 2003. Langzeitsimulation der regionalen Grundwasserströmung im Hesseschen Ried. In: *Tagungsband Grundwassermodellierung - 6. Bochumer Fachtagung*.
- GILL, A. E. 1982. *Atmosphere-Ocean Dynamics*. International Geophysics Series, vol. 30. San Diego: Academic Press.
- GROTHER, J. 1992. *Datenerfassung und Datenauswertung am Heidelberger Low-Level-Tritium-Meßsystem*. Diplomarbeit, University Heidelberg.
- HAGEMANN, R., NIEF, G., & ROTH, E. 1970. Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW. *Tellus*, **22**, 712–715.
- HALL, C. M., CASTRO, M. C., LOHMANN, K. C., & MA, L. 2005. Noble gases and stable isotopes in a shallow aquifer in southern Michigan: Implications for noble gas paleotemperature reconstructions for cool climates. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, 4.
- HARNISCH, J., & EISENHAEUER, A. 1998. Natural CF₄ and SF₆ on Earth. *Geophys. Res. Lett.*, **25**(13), 2401–2404.
- HARNISCH, J., BORCHERS, R., FABIAN, P., GÄGGELER, H. W., & SCHOTTERER, U. 1996. Effect of natural tetrafluoromethane. *Nature*, **384**, 32.
- HARNISCH, J., FRISCHE, M., BORCHERS, R., EISENHAEUER, A., & JORDAN, A. 2000. Natural fluorinated organics in fluorite and rocks. *Geophys. Res. Lett.*, **27**(13), 1883–1886.
- HEATON, T. H. E., & VOGEL, J. C. 1981. „Excess air“ in groundwater. *J. Hydrol.*, **50**, 201–216.
- HO, D. T., & SCHLOSSER, P. 2000. Atmospheric SF₆ near a large urban area. *Geophys. Res. Lett.*, **27**(11), 1679–1682.
- HOLOCHER, J., MATTA, V., AESCHBACH-HERTIG, W., BEYERLE, U., HOFER, M., PEETERS, F., & KIPFER, R. 2001. Noble gas and major element constraints on the water dynamics in an alpine floodplain. *Ground Water*, **39**(6), 841–852.
- HOLOCHER, J., PEETERS, F., AESCHBACH-HERTIG, W., KINZELBACH, W., & KIPFER, R. 2003. Kinetic model of gas bubble dissolution in groundwater and its implications for the dissolved gas composition. *Env. Sci. Technol.*, **37**, 1337–1343.
- HUNKELER, D., HOEHN, E., HÖHENER, P., & ZEYER, J. 1997. ²²²Rn as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers: laboratory study and field observations. *Environ. Sci. Technol.*, **31**(11), 3180–3187.
- IAEA (ed). 2006. *Use of chlorofluorocarbons in hydrology: a guidebook*. Vienna: IAEA.
- IAEA/WMO. 2004 (<http://isohis.iaea.org>). *Global Network of Isotopes in Precipitation*.
- INC., VARIAN. 2006. <http://www.varianinc.com/>.
- JÄHNE, B., HEINZ, G., & DIETRICH, W. 1987. Measurement of the diffusion coefficients of sparingly soluble gases in water. *J. Geophys. Res.*, **92**(C10), 10767–10776.

- JENKINS, W. J., & CLARKE, W. B. 1976. The distribution of ^3He in the western Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res.*, **23**, 481–494.
- KANEOKA, I., & TAKAOKA, N. 1980. Rare Gas Isotopes in Hawaiian Ultramafic Nodules and Volcanic Rocks: Constraint on Genetic Relationships. *Science*, **208**, 1366–1368.
- KAPPELMEYER, O. 1968. *Beiträge zur Erschliessung von Thermalwässern und natürlichen Dampfvorkommen*. Geol. Jahrbuch, vol. 85. Stuttgart: Science Publishers.
- KAUFMAN, S., & LIBBY, W. F. 1954. The natural distribution of tritium. *Phys. Rev.*, **93**(6), 1337–1344.
- KECK, L. 2001. *Climate significance of stable isotope records from Alpine ice cores*. Phd thesis, University Heidelberg.
- KIPFER, R., AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., & STUTE, M. 2002. Noble gases in lakes and ground waters. *Pages 615–700 of: PORCELLI, D., BALLENTINE, C., & WIELER, R. (eds), Noble gases in geochemistry and cosmochemistry*. Rev. Mineral. Geochem., vol. 47. Washington, DC: Mineralogical Society of America, Geochemical Society.
- KLUGE, T. 2005. *Radon als Tracer in aquatischen Systemen*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- KRANZ, R. 1966. Organische Fluor-Verbindungen in den Gaseinschlüssen der Wölsendorfer Flussspäten. *Naturwissenschaften*, **53**, 593–600.
- KULONGOSKI, J. T., HILTON, D. R., & SELAULO, E. T. 2004. Climate variability in the Botswana Kalahari from the late Pleistocene to the present day. *Geophys. Res. Lett.*, **31**(L10204), doi:10.1029/2003GL019238.
- KURZ, M. D., JENKINS, W. J., HART, S. R., & CLAGUE, D. 1983. Helium isotopic variations in volcanic rocks from Loihi Seamount and the Island of Hawaii. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **66**, 388–406.
- LAL, D. 1987. Production of ^3He in terrestrial rocks. *Chem. Geol.*, **66**, 89–98.
- LEVIN, I., BORN, M., CUNTZ, M., LANGENDÖRFER, U., MANTSCH, S., NAEGLER, T., SCHMIDT, M., VARLAGIN, A., VERCLAS, S., & WAGENBACH, D. 2002. Observations of atmospheric variability and soil exhalation rate of radon-222 at a Russian forest site. *Tellus*, **54B**, 462–475.
- LIPPMANN, J., STUTE, M., TORGERSEN, T., MOSER, D. P., HALL, J. A., LIN, L., BORCSIK, M., BELLAMY, R. E. S., & ONSTOTT, T. C. 2003. Dating ultra-deep mine waters with noble gases and ^{36}Cl , Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**(23), 4597–4619.
- LOTT, D. E. 2001. Improvements in noble gas separation methodology: A nude cryogenic trap. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **2**.
- LUCAS, L. L., & UNTERWEGER, M. P. 2000. Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of Tritium. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **105**(4), 541–549.

- LUDIN, A., WEPERNIG, R., BÖNISCH, G., & SCHLOSSER, P. 1997. *Mass spectrometric measurement of helium isotopes and tritium in water samples*. http://www.Ideo.columbia.edu/etg/ms_ms/Ludin_et_al_MS_Paper.html.
- LUPTON, J. E., BAKER, E. T., & MASSOTH, G. J. 1989. Variable ^3He /heat ratios in submarine hydrothermal systems: evidence from two plumes over the Juan de Fuca ridge. *Nature*, **337**, 161–164.
- MA, L., CASTRO, M. C., & HALL, C. M. 2004. A late Pleistocene-Holocene noble gas paleotemperature record in southern Michigan. *Geophys. Res. Lett.*, **31**, L23204, doi:10.1029/2004GL021766.
- MAISS, M., & BRENNINKMEIJER, A. M. 2000. A reversed trend in emissions of SF₆ into the atmosphere? *In: Proceedings of the 2nd International Symposium on Non-CO₂ Greenhouse Gases*. Kluwer.
- MAISS, M., & BRENNINKMEIJER, C. A. M. 1998. Atmospheric SF₆: trends, sources, and prospects. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3077–3086.
- MALOSZEWSKI, P., & ZUBER, A. 1996. Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data. *Pages 9–58 of: Manual on mathematical models in isotope hydrogeology*, vol. IAEA-TECDOC-910. Vienna, Austria: IAEA.
- MAMYRIN, B. A., & TOLSTIKHIN, I. N. 1984. *Helium isotopes in nature*. 1 edn. Developments in Geochemistry, vol. 3. Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo: Elsevier.
- MANNING, A. H., & SOLOMON, D. K. 2003. Using noble gases to investigate mountain-front recharge. *J. Hydrol.*, **275**, 194–207.
- MANNING, A. H., & SOLOMON, D. K. 2005. An integrated environmental tracer approach to characterizing groundwater circulation in a mountain block. *Water Resour. Res.*, **41**, 18.
- MARTY, B., TORGERSEN, T., MEYNIER, V., O'NIONS, R. K., & DE MARSILY, G. 1993. Helium isotope fluxes and groundwater ages in the Dogger Aquifer, Paris Basin. *Water Resour. Res.*, **29**(4), 1025–1035.
- MAZOR, E., & BOSCH, A. 1992. Helium as a semi-quantitative tool for groundwater dating in the range of 10^4 - 10^8 years. *Pages 163–178 of: IAEA (ed), Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*. Vienna: IAEA.
- MICROMASS. *5400 Static Vacuum Mass Spectrometer User's Guide*. Tech. rept.
- MORRISON, P., & PINE, J. 1955. Radiogenic origin of the helium isotopes in rock. *Annals of the New York Academy of Sciences*, **62**, 69–92.
- MORROW, WILLIAM S. 2001. *Uranium and Radon in Ground Water in the Illinois River Basin*. Tech. rept. 01-4056. U.S. Department of the interior, U.S. Geological Survey.
- MÜLLER, TIBOR. 1999. *Quantifizierung der Uferfiltration bei hohen Flurabständen am Beispiel des Modau-Sandbach-Systems*. Phd thesis, TU Darmstadt.
- NEUBERT, R. 1998. *Messung der stabilen Isotopomere des atmosphärischen Kohlendioxids*. Phd thesis, University Heidelberg.

- NIER, O. A. 1950. A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Phys. Rev.*, **77**(6), 789–793.
- OSTER, H., SONNTAG, C., & MÜNNICH, K. O. 1996. Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resour. Res.*, **32**(10), 2989–3001.
- OZIMA, M., & PODOSEK, F. A. 1983. *Noble gas geochemistry*. Cambridge, London, New York: Cambridge Univ. Press.
- PATRA, P. K., LAL, S., SUBBARAYA, B. H., JACKMAN, C. H., & RAJARATNAM, P. 1997. Observed vertical profile of sulphur hexafluoride (SF₆) and its atmospheric applications. *J. Geophys. Res.*, **102**(D7), 8855–8859.
- POLLACK, H. N., SMERDON, J. E., & VAN KEKEN, P. E. 2005. Variable seasonal coupling between air and ground temperatures: A simple representation in terms of subsurface thermal diffusivity. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, 4.
- RAU, I. 1999. *Multitracerstudie zum Langzeitspeicherverhalten von heterogenen Medien - am Beispiel des Karstgrundwasserleiters der südlichen Fränkischen Alb*. Phd thesis, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- RAVISHANKARA, R. A., SOLOMON, S., TURNIPSEED, A. A., & WARREN, R. F. 1993. Atmospheric lifetimes of long-lived species. *Science*, **259**, 194–199.
- RISON, W., & CRAIG, H. 1983. Helium isotopes and mantle volatiles in Loihi Seamount and Hawaiian Island basalts and xenoliths. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **66**, 407–426.
- ROEDEL, W. 2000. *Physik unserer Umwelt*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York.
- ROZANSKI, K., GONFIANTINI, R., & ARAGUAS-ARAGUAS, L. 1991. Tritium in the global atmosphere: Distribution patterns and recent trends. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.*, **17**, S523–S536.
- ROZANSKI, K., ARAGUAS-ARAGUAS, L., & GONFIANTINI, R. 1993. Isotopic patterns in modern global precipitation. *Pages 1–36 of: SWART, P. K., LOHMANN, K. C., MCKENZIE, J., & SAVIN, S. (eds), Climate Change in Continental Isotopic Records*. AGU Geophysical Monograph Series, vol. 78. Washington, DC: American Geophysical Union.
- SANAK, J. 1992. Radon-222 as an atmospheric tracer. *Pages 241–248 of: Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*. Vienna: IAEA.
- SCHLOSSER, P. 1992. Tritium/³He dating of waters in natural systems. *Pages 123–145 of: Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*. Vienna: IAEA.
- SCHLOSSER, P., STUTE, M., DÖRR, C., SONNTAG, C., & MÜNNICH, K. O. 1988. Tritium/³He-dating of shallow groundwater. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 353–362.
- SENIOR, LISA A. 1998. *Radon-222 in the Ground Water of Chester Country, Pennsylvania*. Tech. rept. 98-4169. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey.
- SHIKLOMANOV, I.A., & RODDA, J.C. 2003. *World water Resources at the beginning of the 21th century*. Cambridge, UK: Cambridge University Press.

- SMITH, G. D., NEWHALL, F., ROBINSON, L. H., & SWANSON, D. 1964 (April 1964). *Soil temperature regimes: Their characteristics and predictability*. Tech. rept. SCS-TP-144. USDA, Soil Conservation Service.
- SMITH, S. P., & KENNEDY, B. M. 1983. The solubility of noble gases in water and in NaCl brine. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 503–515.
- SOLOMON, D. K., HUNT, A., & POREDA, R. J. 1996. Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: Implications for dating young groundwater. *Water Resour. Res.*, **32**, 1805–1813.
- STEIGER, R. H., & JÄGER, E. 1977. Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **36**(359–62), 359–362.
- STUTE, M. 1989. *Edelgase im Grundwasser - Bestimmung von Paläotemperaturen und Untersuchung der Dynamik von Grundwasserfließsystemen*. Phd thesis, Universität Heidelberg.
- STUTE, M., & SCHLOSSER, P. 1993. Principles and applications of the noble gas paleothermometer. *Pages 89–100 of*: SWART, P. K., LOHMANN, K. C., MCKENZIE, J., & SAVIN, S. (eds), *Climate Change in Continental Isotopic Records*. AGU Geophysical Monograph Series, vol. 78. Washington, DC: American Geophysical Union.
- STUTE, M., & SCHLOSSER, P. 2000. Atmospheric noble gases. *Pages 349–377 of*: COOK, P., & HERCZEG, A. L. (eds), *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Boston: Kluwer Academic Publishers.
- STUTE, M., & SONNTAG, C. 1992. Paleotemperatures derived from noble gases dissolved in groundwater and in relation to soil temperature. *Pages 111–122 of: Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*. Vienna: IAEA.
- STUTE, M., SONNTAG, C., DEAK, J., & SCHLOSSER, P. 1992. Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2051–2067.
- STUTE, M., FORSTER, M., FRISCHKORN, H., SEREJO, A., CLARK, J. F., SCHLOSSER, P., BROECKER, W. S., & BONANI, G. 1995. Cooling of tropical Brazil (5 °C) during the Last Glacial Maximum. *Science*, **269**, 379–383.
- SÜLTENFUSS, J., ROETHER, W., & RHEIN, M. 2004. The Bremen Mass Spectrometric Facility for the Measurement of Helium Isotopes, Neon, and Tritium in Water. *IAEA International Symposium on Quality Assurance for Analytical Methods in Isotope Hydrology*, **AEA CN-119**.
- THOMPSON, T.M., BUTLER, J.H., DAUBE, B.C., & DUTTON, G.S. 2004. Halocarbons and other Atmospheric Trace Species. *Climate Monitoring Diagnostics Laboratory Summary Report*, **27**, 115–135.
- TORGERSEN, T. 1989. Terrestrial degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chem. Geol.*, **79**, 1–14.

- TORGERSEN, T., BENOIT, J., & MACKIE, D. 1992. Lithological control of groundwater ^{222}Rn concentrations in fractured rock media. *Pages 263–287 of: Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*. Vienna: IAEA.
- TRÄUMNER, K. 2005. *Inbetriebnahme, Tests und erste Anwendung einer neuen Anlage zur massenspektrometrischen Messung von Edelgasen aus Grundwasser- und Stalagmitproben*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg.
- TRÄUMNER, K. 2006 (14.02.2006). *The Tiger-Book: Einsatz des Tiger-Moduls in der Edelgasaufbereitung*. Tech. rept. Institut für Umweltphysik.
- VAN DER HOVEN, S. J., WRIGHT, R. E., CARSTENS, D. A., & HACKLEY, K. C. 2005. Radiogenic 4He as a conservative tracer in buried-valley aquifers. *Water Resour. Res.*, **41**, 13.
- VERO, G. 2007. *Hydrogeologische Systembeschreibung von Odenwald und Spredlinger Horst*. Abschlussbericht. Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Wiesbaden.
- VON ROHDEN, C., & ILMBERGER, J. 2001. Tracer experiment with sulfur hexafluoride to quantify the vertical transport in a meromictic pit lake. *Aquat. Sci.*, **63**, 417–431.
- WEISS, R. F. 1970. The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep-Sea Res.*, **17**, 721–735.
- WEISS, R. F. 1971. Solubility of helium and neon in water and seawater. *J. Chem. Eng. Data*, **16**(2), 235–241.
- WEISS, R. F., & KYSER, T. K. 1978. Solubility of krypton in water and seawater. *J. Chem. Eng. Data*, **23**(1), 69–72.
- WILSON, G. B., & MCNEILL, G. W. 1997. Noble gas recharge temperatures and the excess air component. *Appl. Geochem.*, **12**(6), 747–762.
- WOLLSCHLÄGER, UTE. 2003. *Kopplung zwischen Oberflächengewässer und Grundwasser: Modellierung und Analyse von Umweltracern*. Phd thesis, Universität Heidelberg.
- WOOD, W. W., KRAEMER, T. F., & SHAPIRO, A. 2004. Radon (^{222}Rn) in Ground Water of Fractured Rocks: A Diffusion/Ion Exchange Model. *Ground Water*, **42**(4), 552–567.
- YURTSEVER, Y., & GAT, J. R. 1981. Atmospheric Waters. *Pages 103–142 of: IAEA (ed), Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. Vienna: IAEA.
- ZUBER, A., & MALOSZEWSKI, P. 2000. *Lumped Parameter Models*. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications, vol. 6. Vienna: IAEA Publish.
- ZUBER, A., WEISE, S.M., OSENBRÜCK, K., GRABCZAK, J., & CIEZKOWSKI, W. 1995. Age and recharge area of thermal waters in Ladek Spa (Sudeten, Poland) deduced from environmental isotope and noble gas data. *Journal of Hydrology*, **167**, 327–349.

Anhang A

Formeln und Tafeln

A.1 Sättigungswasserdampfdruck nach Gill [1982]

Sättigungswasserdampfdruck $e_w(T)$ [atm] in Abhängigkeit von der Temperatur T :

$$e_w(T) = \frac{10^{(0,7859+0,03477 \cdot T)/(1+0,00412 \cdot T)}}{1013,25}$$

A.2 Dichte des Wassers nach Gill [1982]

Dichte des Wasser $\rho(T, S = 0)$ [kg/L] als Funktion der Temperatur T [°C] bei Salinität $S=0\text{‰}$:

$$\begin{aligned} \rho(T, 0) = & [999,842594 + 6,793952 \cdot 10^{-2} \cdot T - 9,09529 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 \\ & + 1,001685 \cdot 10^{-4} \cdot T^3 - 1,120083 \cdot 10^{-6} \cdot T^4 \\ & + 6,536332 \cdot 10^{-9} \cdot T^5]/1000 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Dichte des Wasser $\rho(T, S)$ [kg/L] als Funktion der Temperatur T [°C] und Salinität S [‰]:

$$\begin{aligned} \rho(T, S) = & \rho(T, 0) + [S \cdot (0,824493 - 4,0899 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7,6438 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 \\ & - 8,2467 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 5,3875 \cdot 10^{-9} \cdot T^4) \\ & + S^{3/2} \cdot (-5,72466 \cdot 10^{-3} - 1,0227 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,6546 \cdot 10^{-6} \cdot T^2) \\ & + 4,83 \cdot 10^{-2} \cdot S^2]/1000 \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

A.3 Edelgas Gleichgewichtskonzentrationen nach Weiss [1970, 1971] und Weiss & Kyser [1978]

$$\begin{aligned} \ln(C_i^{eq}(T, S, P_0)) = & A_1 + A_2 \cdot \frac{100}{T} + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) + A_4 \cdot \frac{T}{100} \\ & + S \cdot \left[B_1 + B_2 \cdot \frac{T}{100} + B_3 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right] \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

$C_i^{eq}(T, S, P_0)$ Gleichgewichtskonzentration in [cm³STP/kg] des Edelgases i in Wasser bei wasserdampfgesättigter Luft und einem Totaldruck von $P_0 = 1$ atm.
 T Temperatur in [K]
 S Salinität in [‰]
 A_j, B_j Konstanten nach folgender Tabelle

Edelgas i	A_1	A_2	A_3	A_4	B_1	B_2	B_3
He	-167,2178	216,3442	139,2032	-22,6202	-0,044781	0,023541	-0,0034266
Ne	-170,6018	225,1946	140,8863	-22,629	-0,127113	0,079277	-0,0129095
Ar	-178,1725	251,8139	145,2337	-22,2046	-0,038729	0,017171	-0,0021281
Kr	-112,684	153,5817	74,469	-10,0189	-0,011213	-0,001844	0,0011201

Tabelle A.1: Konstanten für Gleichung A.3

A.4 Edelgas Henry-Koeffizienten

Angaben nach Benson & Krause [1976].

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

$H_i(T, 0)$ Henry-Koeffizient in [atm] des Edelgases i bei Salinität $S = 0$ ‰
 T Temperatur in [K]
 A_j Konstanten nach folgender Tabelle

Edelgas i	A_1	A_2	A_3
He	-5,0746	-4127,8	627250
Ne	-4,2988	-4871,1	793580
Ar	-4,2123	-5239,6	995240
Kr	-3,6326	-5664	1122400
Xe	-2,0917	-6693,5	1341700

Tabelle A.2: Konstanten für Gleichung A.4.

A.5 Edelgas Henry-Koeffizienten

Angaben nach Clever [1979a,b, 1980].

$$\ln\left(\frac{1}{H_i(T, 0)}\right) = A_1 + A_2 \cdot \frac{100}{T} + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right)$$

$H_i(T, 0)$ Henry-Koeffizient in [atm] des Edelgases i bei Salinität $S = 0$ ‰
 T Temperatur in [K]
 A_j Konstanten nach folgender Tabelle

Edelgas i	A_1	A_2	A_3
He	-41,4611	42,5962	14,0094
Ne	-52,8573	61,0494	18,9157
Ar	-57,6661	74,7627	20,1398
Kr	-66,9928	91,0166	24,2207
Xe	-74,7398	105,2100	27,4664

Tabelle A.3: Konstanten für Gleichung A.4.

A.6 Edelgas Salzgehalt-Koeffizienten K_i

Angaben nach Smith & Kennedy [1983].

$$K_i(T) = A_1 + A_2 \cdot \frac{100}{T} + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right)$$

- $K_i(T)$ Salzgehalt-Koeffizient in [L/mol] des Edelgases i
 T Temperatur in [K]
 A_j Konstanten nach folgender Tabelle

Edelgas i	A_1	A_2	A_3
He	-9,6723	14,4725	4,6188
Ne	-11,525	17,7408	5,3421
Ar	-10,271	16,095	4,7539
Kr	-9,5534	15,1039	4,4164
Xe	-14,1338	21,8772	6,5527

Tabelle A.4: Konstanten für Gleichung A.4.

A.7 Diffusionskonstanten der Edelgase im Wasser

Die experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten von He, Ne, Kr und Xe (hier nicht aufgeführt) im Bereich von 5°C bis 35°C werden nach Jähne *et al.* [1987] mit der folgenden Funktion gefittet:

$$D_i = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

- D_i Diffusionskonstante für Edelgas i in [10^{-5} cm²/s]
 A, E_a Parameter nach folgender Tabelle
 R 8,3143 J/mol/K

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
A [10^{-5} cm ² /s]	11,7	14,84	22,33	20,20	21,61
E_a [kJ/mol]	818	1608	16,68	6393	9007

Tabelle A.5: Konstanten für Gleichung A.4.

Um die Diffusionskoeffizienten für Ar zu berechnen, werden die Diffusionskoeffizienten von He, Ne, Kr und Xe in Abhängigkeit der Masse (bei konstanter Temperatur) mit der Beziehung $D \approx 1/\sqrt{m}$ gefittet. Aus den entsprechenden Parametern können anschließend die Diffusionskoeffizienten für Ar bestimmt werden [Stute, 1989].

A.8 SF₆ Löslichkeit

Angaben nach Bullister *et al.* [2002].

Henry-Koeffizienten H von SF₆ in gravimetrischen [kg/mol/atm] und volumetrischen [l/mol/atm] Einheiten.

$$\ln\left(\frac{1}{H(T,S)}\right) = A_1 + A_2 \cdot \frac{100}{T} + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S \cdot \left[B_1 + B_2 \cdot \frac{T}{100} + B_3 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

$H(T, S)$ Henry-Konstante in gravimetrischen [kg/mol/atm] oder volumetrischen [l/mol/atm] Einheiten

T Temperatur in [K]

S Salinität in [‰]

A_j, B_j Konstanten nach folgender Tabelle

	gravimetrisch [mol/kg/atm]	volumetrisch [mol/l/atm]
A_1	-98,7264	-96,5975
A_2	142,803	139,883
A_3	38,8746	37,8193
B_1	0,0268696	0,0310693
B_2	-0,0334407	-0,0356385
B_3	0,0070843	0,00743254

Tabelle A.6: Konstanten für Gleichung A.4.

Funktion $F(T, S, P) = \frac{1}{H(T,S)} \cdot [p_{tot} - e_w(T)]$ zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentration bei feuchter Luft und einem totalen atmosphärischen Druck von 1 atm in gravimetrischen [mol/kg] und volumetrischen [mol/l] Einheiten.

$$\ln(F) = A_1 + A_2 \cdot \frac{100}{T} + A_3 \cdot \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S \cdot \left[B_1 + B_2 \cdot \frac{T}{100} + B_3 \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^2 \right] \quad (\text{A.5})$$

$H(T, S)$ Henry-Konstante in gravimetrischen [kg/mol] oder volumetrischen [l/mol] Einheiten

T Temperatur in [K]

S Salinität in [‰]

A_j, B_j Konstanten nach folgender Tabelle

	gravimetrisch [mol/kg]	volumetrisch [mol/l]
A_1	-82,1639	-80,0343
A_2	120,152	117,232
A_3	30,6372	29,5817
B_1	0,0293201	0,0335183
B_2	-0,0351974	-0,0373942
B_3	0,00740056	0,00774862

Tabelle A.7: Konstanten für Gleichung A.5.

Anhang B

Daten

B.1 DWD Station für Luft- und Bodentemperatur

Station	Name	Position	Höhe	Zeitraum
2504	GERNSHEIM-ALLMENDFELD	49:46 N 08:32 O	90	1990-2005
2505	LINDENFELS-WINTERKASTEN	49:43 N 08:47 O	445	1990-2005
2507	MICHELSTADT	49:41 N 09:00 O	204	1990-2005
2508	MICHELSTADT-VIELB.(WEWA)	49:43 N 09:06 O	453	1990-2005
2564	SCHAAFHEIM-SCHLIERBACH	49:55 N 08:58 O	155	1990-2005
2592	DARMSTADT	49:53 N 08:41 O	162	1995-2005
2596	DARMSTADT(ALT)	49:51 N 08:38 O	122	1990-1995
2640	FRANKFURT/M.(FLUGWEWA)	50:03 N 08:36 O	112	1990-2005
2667	BEERFELDEN	49:34 N 08:58 O	450	1990-2005
2680	EBERBACH/NECKAR	49:27 N 08:59 O	176	1990-2005
2695	MANNHEIM(WEWA)	49:31 N 08:33 O	96	1990-2005

Tabelle B.1: *Messtationen der Lufttemperatur*

Station	Name	Position	Höhe	Zeitraum
2504	MICHELSTADT-VIELB. (WEWA)	49:43 N 09:06 O	453	1990-2005
2505	MANNHEIM (WEWA)	49:31 N 08:33 O	96	1990-2005

Tabelle B.2: *Messtationen der Bodentemperatur.*

B.2 Probenahmestellen

Nr.	Name	Höhe [m üNN]	Rechtswert	Hochwert	Soltiefe	Filter- oberkante	Filter- unterkante	Geologie	maximale Einzugshöhe
1	Quelle im Langentaler Tal	145	3491024	5479522	70,3	35	65	BS	470
2	Trinkwasserbrunnen Hebstahl	328	3500530	5486600	61	25	58,5	BS	505
3	Birkenau Brunnen 6	176	3479060	5490820	40,1	9,7	36,7	K	310
4	Birkenau Brunnen 4	192	3478670	5495100				K	205
5	Kohlbacher Hof Quelle 1	196	3491240	5517700				HSS	270
6	Landenau Wald Quelle 1	475	3485043	5509282				K	560
7	Irrbachquelle	369	3488490	5505540				K	410
8	Quellfassung Rumpelsbrunnen	402		5495900				BS	526
9	Quellfassung im Buchfeld	321	3489344	5489789	78			BS	554
10	WW Heppenheim Brunnen 2	98	3474079	5499247	15	5,8	13,8	HR	450
11	Brunnen Kirschhausen	223	3477970	5501330	30,3	13	29	K	400
12	Fürth Brunnen 8	192	3483725	5501827	17,8	12	16	K	260
13	Schlierbachtal Brunnen 2	223	3483080	5504680	123	14,15	22,15	K	390
14	Brunnen Bornacker Wilmshausen	174	3476120	5506420	81	75	80	K	372
15	GWM P16 tief	95	3471570	5499400	78	72,5	77,5	HR	450
16	GWM Heppenheim tief 544256	96	3473170	5502050	61,5	55,5	60,5	HR	450
17	GWM Bensheim tief 544255	95	3470480	5505480	42,6	13	40	HR	450
18	Trinkbrunnen Wembach	194	3484760	5518320	57	21	55	K	250
19	Brunnen Schorrberg Schlossmühle	228	3482250	5519190	54	48	53	K	450
20	GWM Fehlheim 544264	93	3468880	5507640	21,25	16,1	20,1	HR	450
21	Brunnen 1 Seewiese Frankenhausen	300	3479440	5516380	26	7,6	21,6	K	368
22	Trinkbrunnen Asbach	200	3484450	5515500	30	12	19	K	271
23	Trinkbrunnen 1 Niedernhausen	184	3486370	5514470				K	450
24	Quelle Steinau	380	3484764	5511267	82	55	80	K	517
25	Brunnen 3 WW Seeheim	116	3473130	5513740	26			HR	450
26	Brunnen 1 Sandwiese	101	3470769	5511060	20			HR	450
27	Trinkbrunnen Nibelungenstr,	187	3477363	5507944	30			K	
28	Trinkbrunnen Nibelungenstrasse B47	291	3480150	5509410	25	18	25	K	387
29	Trinkbrunnen Im Sturz Beedenkirchen	342	3478450	5510720		62	96	K	514
30	Brunnen 8 WW Pfungstadt	108	3471620	5520430	153			HR	350
31	GWM 188/4 Pfungstadt	106	3472660	5518490	10			HR	350

Nr.	Name	Höhe [m üNN]	Rechtswert	Hochwert	Soltiefe	Filter- oberkante	Filter- unterkante	Geologie	maximale Einzugshöhe
32	Brunnen 1 Am Wasserwerk Brensbach	173	3491500	5514540	123			K	240
33	GWM 118/4 Eberstadt	121	3473020	5522560	68,5	20	64,2	HR	350
34	Brunnen 1 Heiliger Born Rossdorf	188	3483600	5524515				HSS	270
35	Brunnen 1 Breitefeld	142	3487720	5532410	32	19,4	31,2	HSS	300
36	GWM 07023	143	3487630	5541420	18,2	6,5	15	HSS	160
37	Tiefbrunnen Balkhausen	242	3475545	5510960	50	8	48	K	250
38	Brunnen Im Wiesenweg Mümling Crumbach	164	3499330	5514230	46	20,9	40,9	BS	316
39	Brunnen Hammetroth	322	3495490	5515690	20	4	19	K	367
40	Brunnen 3 Bruch in Höchst	157	3499661	5516929	150	59	148	BS	400
41	Brunnen 1 WW VI Herrenrod	230	3499170	5503380	136,5	55	132,5	BS	420
42	Trinkbrunnen Steinbach	229	3498925	5505175	200	62	200	BS	400
43	Brunnen 2 Heuberg	258	3501250	5506080	107	71,2	101,7	BS	410
44	Brunnen 2 Steinertsdelle Kirchbrombach	222	3499020	5510630	35	12	32	BS	303,8
45	Brunnen Nieder-Kinzig	194	3498540	5512970	24,4	7	18	BS	343
46	Brunnen 3 WW Breuberg Mühlhausen	165	3503755	5518284	81	13	41	BS	366
47	Brunnen 1 WW Breuberg Mühlhausen	176	3503830	5517880	46	10,4	34,4	BS	366
48	Brunnen Hainerweg Langen	150	3477790	5539210				HR	190
49	Quelle Hainerweg Langen	165	3478550	5539180				HR	190
50	Brunnen 12 WW Breitensee	124	3476780	5544352	59	47,6	58,1	HR	190
51	GWM 24/II Spredlingen Hegelstr.	130	3477639	5543734				HR	190
52								HR	
53	”GWM 333 alter Brunnen 1							HR	

Tabelle B.3: Probenahmestellen

B.3 Ergebnisse der stabilen Isotope

ID	Kampagne 1		Kampagne 2		Kampagne 3	
	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$ [‰]
1	-8.91	-59.30	-8.81	-58.28	-8.65	-57.36
2	-9.03	-61.00	-8.88	-59.45	-8.69	-57.65
3	-8.49	-57.50	-8.49	-57.95	-8.47	-57.42
4	-8.49	-57.60	-8.47	-57.42	-8.48	-57.44
5	-8.32	-57.30	-8.28	-57.56	-8.31	-57.35
6	-8.95	-59.70			-8.68	-56.61
7	-8.82	-58.20	-8.79	-58.33	-8.65	-56.66
8	-8.95	-59.10	-8.59	-57.80	-8.56	-56.14
9	-9.00	-59.80	-8.95	-59.53	-8.86	-58.79
10	-8.14	-55.90	-8.11	-55.77	-8.16	-56.08
11	-8.59	-57.70	-8.56	-57.73	-8.58	-57.30
12	-8.47	-57.30	-8.51	-57.42	-8.43	-56.75
13	-8.74	-59.20	-8.70	-58.70	-8.62	-58.63
14	-8.53	-57.60	-8.43	-58.19	-8.43	-57.41
15	-8.16	-55.00	-8.19	-55.48	-8.15	-55.48
16	-7.79	-54.90	-7.72	-54.89	-7.73	-55.26
17	-8.14	-56.90	-8.18	-56.59	-8.20	-56.49
18	-8.60	-59.00	-8.54	-58.57	-8.57	-58.57
19	-8.44	-58.00				
20	-8.52	-59.10	-8.52	-58.62	-8.50	-58.87
21	-8.88	-60.30	-8.84	-60.20	-8.90	-60.24
22	-8.50	-58.70	-8.38	-58.19	-8.50	-58.70
23	-8.33	-58.60	-8.33	-58.25	-8.43	-53.66
24	-8.92	-60.10	-9.02	-59.82	-8.94	-59.80
25	-8.64	-60.50	-8.68	-59.62	-8.71	-59.90
26	-8.41	-59.40	-8.44	-59.09	-8.45	-59.05
27	-8.72	-58.90				
28	-8.73	-58.90	-8.80	-58.98	-8.77	-59.39
29			-8.83	-58.79	-8.80	-58.93
30	-8.62	-60.60	-8.71	-60.41	-8.70	-60.50
31	-8.83	-62.40	-8.90	-62.14	-8.91	-62.83
32	-8.32	-57.90	-8.38	-58.64	-8.38	-58.45
33	-8.19	-58.30	-8.24	-58.05	-8.26	-58.28
34	-8.18	-57.30	-8.25	-56.68	-8.25	-56.86
35	-8.35	-58.80	-8.39	-57.96	-8.37	-58.02
36	-8.38	-59.10	-8.55	-59.58	-8.44	-59.28
37	-8.62	-59.20	-8.63	-58.62	-8.61	-58.20
38	-8.60	-60.50	-8.70	-60.35	-8.71	-60.17
39	-8.63	-59.20	-8.69	-59.16	-8.56	-58.21
40	-8.77	-61.10	-8.82	-60.77	-8.82	-61.22
41	-8.95	-61.60	-8.97	-61.01	-9.03	-61.55
42	-8.95	-62.30	-9.04	-61.26	-9.03	-61.65
43	-8.86	-62.30	-8.95	-61.12	-8.93	-61.51

B.3. ERGEBNISSE DER STABILEN ISOTOPE

ID	Kampagne 1		Kampagne 2		Kampagne 3	
	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$ [‰]
44	-8.85	-60.40	-8.77	-59.81	-8.77	-60.32
45	-8.70	-60.50	-8.74	-59.79	-8.80	-59.98
46	-8.94	-62.30	-9.04	-61.48	-9.00	-61.77
47	-8.94	-61.80				
48	-8.48	-59.30	-8.51	-58.98	-8.48	-59.36
49	-8.68	-60.10	-8.66	-59.82	-8.70	-59.73
50	-8.65	-60.70	-8.69	-60.28	-8.68	-60.75
51	-8.58	-60.80				
52						
53			-8.29	-58.06	-8.28	-57.99

Tabelle B.4: $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Messwerte der Kampagnen 1, 2 und 3

B.4 Ergebnisse der SF₆-Analysen

ID	Kampagne 1						Kampagne 2		Kampagne 3						
	SF ₆ [fmol/l]	Fehler [fmol/l]	SF ₆ [pptv]	Fehler [pptv]	SF ₆ atm. [pptv]	Fehler [pptv]	SF ₆ [fmol/l]	Fehler [fmol/l]	SF ₆ [fmol/l]	Fehler [fmol/l]	SF ₆ [pptv]	Fehler [pptv]	SF ₆ atm. [pptv]	Fehler [pptv]	
1	9.33	0.3						0.11							
2	2.41	0.06	6.41	0.16	2.27	6.03	0.17	0.01		2.47	0.03	6.07	0.07	5.84	0.15
3	5.92	0.38	14.61	0.94	5.15	12.72	0.84	0.59		4.15	0.27	11.22	0.73	10.90	0.75
4	5.34	0.07	13.97	0.20	3.47	9.07	0.17	0.07		3.93	1.95	10.00	4.95	7.05	3.49
5															
6															
7															
8															
9															
10	0.69	0.01	1.67	0.02	0.16	0.39	0.01	0.03		0.53	0.01	1.34	0.03	1.12	0.03
11								0.52							
12	28.11	0.18	90.88	0.59	23.93	77.37	1.12	1.07		33.08	0.42	68.38	18.65	57.00	15.61
13	27.33	0.18	69.33	0.44	23.50	59.61	0.88	13.51		32.02	0.06	81.38	0.15	71.67	1.65
14	2.51	0.01	6.32	0.03	2.16	5.43	0.08	0.01		3.53	1.06	9.51	2.84	8.07	2.42
15	0.06	0.01	0.16	0.02	0.05	0.13	0.02	0.01		0.08	0.01	0.19	0.03	0.16	0.02
16	1.16	0.02	2.90	0.05	0.95	2.38	0.05	0.36		1.21	0.01	3.18	0.02	2.69	0.03
17	0.36	0.02	0.90	0.04	0.29	0.72	0.04	0.17		0.31	0.01	0.79	0.01	0.65	0.01
18	2.35	0.04	5.46	0.09	1.78	4.13	0.08	0.12		2.26	0.03	5.25	0.07	4.48	0.12
19	2.26	0.01	5.74	0.03	1.57	3.97	0.05								
20	0.04	0.01	0.09	0.02	0.03	0.08	0.02	0.04		0.01	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00
21	3.08	0.05	7.48	0.12	2.73	6.64	0.13	0.02							
22	1.75	0.59	4.11	1.40	1.30	3.05	1.04	0.08		1.61	0.68	4.03	1.71	3.03	1.29
23	2.1	0.83	5.33	2.09	1.55	3.92	1.54	0.06		2.84	0.03	7.23	0.08	5.48	0.14
24															
25	0.31	0.02	0.75	0.04	0.25	0.60	0.03	1.39		0.25	0.03	0.60	0.07	0.50	0.06
26	0.18	0.02	0.47	0.04	0.16	0.41	0.04	1.71		0.17	0.01	0.45	0.03	0.40	0.03
27															
28															
29	2.26	0.18						0.03							
30	0.47	0.03	1.19	0.07	0.38	0.96	0.06	0.23		0.31	0.02	0.79	0.06	0.65	0.05

ID	Kampagne 1						Kampagne 2		Kampagne 3					
	SF ₆ [fmol/l]	Fehler [fmol/l]	SF ₆ [pptv]	Fehler [pptv]	SF ₆ atm. [pptv]	Fehler [pptv]	SF ₆ [fmol/l]	Fehler [fmol/l]	SF ₆ [fmol/l]	Fehler [fmol/l]	SF ₆ [pptv]	Fehler [pptv]	SF ₆ atm. [pptv]	Fehler [pptv]
31	0.09	0.01	0.21	0.03	0.07	0.16	0.02	0.27	0.04	0.02	0.11	0.05	0.08	0.04
32	4.7	2.4	12.17	6.22	3.85	9.97	5.10	0.07	3.30	0.07	8.46	0.19	7.09	0.17
33	0.37		0.99	0.04	0.30	0.79	0.03	0.02	0.04	0.01	0.09	0.02	0.08	0.01
34	2.3	0.03	5.74	0.08	1.64	4.11	0.08	0.09	2.18	0.02	5.46	0.06	4.20	0.06
35	1.36	0.02	3.03	0.05	1.04	2.32	0.05	0.02	1.29	0.00	3.05	0.01	2.32	0.02
36	1.41	0.05	3.51	0.12	1.26	3.12	0.11	0.02	0.70	0.01	1.71	0.03	1.46	0.03
37	2.77	0.04	6.90	0.10	2.42	6.05	0.12				8.45	0.15	6.57	0.14
38	1.26	0.08	3.12	0.20	1.00	2.48	0.16	0.08	1.09	0.04	2.72	0.09	2.23	0.08
39	2.21	0.02	5.60	0.05	1.85	4.68	0.08	5.95	2.89	0.03	7.02	0.08	5.19	0.07
40	1.05	0.02	2.61	0.05	0.92	2.27	0.05	0.01						
41	0.06	0.02	0.15	0.05	0.05	0.12	0.04	0.03	0.05	0.01	0.12	0.02	0.10	0.02
42	0.16	0.06	0.40	0.15	0.13	0.33	0.13	0.04	0.15	0.05	0.36	0.13	0.30	0.11
43	0.69	0.02	1.71	0.05	0.63	1.56	0.05	0.02	0.48	0.07	1.20	0.18	0.93	0.14
44	0.97	0.06	2.47	0.14	0.85	2.18	0.13	0.07	0.21	0.03	0.53	0.06	0.45	0.05
45	0.51	0.02	1.30	0.05	0.41	1.03	0.04	0.12	0.71	0.02	1.71	0.05	1.13	0.04
46	0.25	0.02	0.64	0.04	0.21	0.53	0.03							
47	0.82	0.02												
48	2.66	0.04	6.39	0.09	1.87	4.49	0.08							
49								0.02	0.98	0.02	2.37	0.04	1.93	0.04
50	0.12	0.02	0.30	0.05	0.10	0.25	0.04	0.02	0.10	0.01	0.24	0.02	0.20	0.01
51	18.22	0.17	50.12	0.48	16.91	46.52	0.93							
52														
53								5.68	0.74	0.02	1.93	0.04	1.58	0.04

Tabelle B.5: Ergebnisse der SF₆-Analysen der Kampagnen 1, 2 und 3. Aufgelistet sind die Mittelwerte der gemessenen SF₆-Konzentrationen der Mehrfachproben in fmol/l (jeweils Spalte 1). Entsprechend berechnet sich der Fehler aus deren Standardabweichung. Die Konzentrationen im Grundwasser sind auf die entsprechenden atmosphärischen Mischungsverhältnisse in pptv umgerechnet (jeweils Spalte 3) und auf Excess Air korrigiert (jeweils Spalte 5). Für Kampagne 2 liegen keine Edeldaten vor, so dass die Umrechnung in atmosphärische Konzentrationen und Excess Air Korrektur nicht vorgenommen werden kann.

B.5 Ergebnisse der ^3H -Analysen

ID	Kampagne 1		Kampagne 2		Kampagne 3	
	^3H [TU]	Fehler [TU]	^3H [TU]	Fehler [TU]	^3H [TU]	Fehler [TU]
1			6,24	1,23	15,15	1,51
2	10,75	0,93	8,48	1,19		
3	17,53	1,48	11,48	1,10	8,57	1,45
4	12,90	1,52	8,98	1,48	10,24	1,59
8			6,52	1,09		
10	10,35	1,20			8,46	1,37
11			9,25	1,17	11,88	1,05
12	14,83	1,10	10,22	1,15	10,74	1,14
13	15,02	0,93			11,49	0,93
14	14,98	1,04	12,02	1,08	10,46	1,36
15	0,02	0,05			0,21	0,14
16	10,04	1,43	10,31	1,04	17,43	1,13
17	8,57	0,97	12,07	1,15	4,69	1,26
18	17,03	1,10			14,21	1,49
19	12,01	1,40				
20	0,01	0,12	0,00	1,07	0,01	0,11
21	13,84	1,17	11,87	1,30		
22	15,60	1,08	14,11	1,14	12,37	1,11
23	9,18	1,37	6,23	1,17	12,36	1,14
25	0,09	0,06	0,00	1,19	0,05	0,12
26	1,80	0,12			1,67	0,12
28	10,28	1,56	10,10	1,05		
29			11,71	1,13	8,50	1,68
30	0,39	0,03			0,39	0,11
31	0,06	0,07			0,02	0,06
32	14,88	0,95	11,07	1,26	76,30	2,17
33	0,03	0,11			0,03	0,08
34	13,08	0,97			13,33	1,50
35	14,77	1,14			11,91	1,12
36	16,27	1,04			12,27	1,44
37	14,86	1,02	11,08	1,08	11,65	1,07
38	7,82	1,19	7,28	1,24	9,75	1,05
39	11,76	0,98	10,60	1,01	13,92	1,56
40	7,53	1,37	7,70	1,16		
41	2,05	0,15			1,89	0,10
42	2,63	0,14	1,67	1,00	5,23	1,40
43	2,18	0,09			2,61	0,21
44	11,69	1,18	1,27	1,06	3,76	1,41
45	6,94	1,44	2,69	1,07	7,37	1,42
46	1,30	0,05				
48	12,40	1,38				
49					12,65	1,36
50	6,38	1,32			5,83	1,45
51	9,93	1,09				
53					15,64	1,22

B.6 Ergebnisse der Edelgasanalysen

Analysedaten und ausgewählte Ergebnisse der Excess Air Modellierung (CE-Modell; T, A und F als freie Parameter, P aus Höhe der Probennahmestellen) der Kampagne 1.

ID	Kampagne 1													
	He [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Ne [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Ar [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Kr [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Xe [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	3He [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	3He/4He	Fehler
2	5,020E-08	2,7E-10	2,032E-07	2,2E-09	3,748E-04	1,5E-06	8,663E-08	9,7E-10	1,299E-08	2,0E-10	6,987E-14	7,1E-16	1,392E-06	1,2E-08
3	6,444E-08	3,7E-10	2,244E-07	2,4E-09	4,023E-04	1,7E-06	9,252E-08	7,4E-10	1,379E-08	1,5E-10	8,063E-14	5,3E-15	1,251E-06	8,2E-08
4	8,281E-08	4,7E-10	2,874E-07	3,1E-09	4,363E-04	1,8E-06	9,562E-08	7,6E-10	1,354E-08	1,6E-10	1,245E-13	7,5E-15	1,503E-06	9,0E-08
10	2,358E-07	1,6E-09	7,547E-07	8,4E-09	6,778E-04	3,0E-06	1,296E-07	1,0E-09	1,634E-08	1,6E-10	3,917E-13	3,8E-15	1,661E-06	1,1E-08
12	1,613E-07	1,1E-09	2,176E-07	2,4E-09	3,669E-04	1,7E-06	8,127E-08	6,5E-10	1,118E-08	1,1E-10	1,160E-13	1,0E-15	7,195E-07	3,9E-09
13	8,273E-08	5,9E-10	2,242E-07	2,5E-09	3,967E-04	1,8E-06	9,183E-08	7,3E-10	1,334E-08	1,3E-10	1,131E-13	1,0E-15	1,367E-06	7,4E-09
14	6,160E-08	4,3E-10	2,254E-07	2,5E-09	3,967E-04	1,7E-06	9,275E-08	7,4E-10	1,343E-08	1,3E-10	8,791E-14	8,1E-16	1,427E-06	8,7E-09
15	3,274E-07	1,7E-09	2,375E-07	2,5E-09	4,078E-04	1,5E-06	9,294E-08	1,0E-09	1,354E-08	2,0E-10	2,431E-13	2,0E-15	7,426E-07	4,9E-09
16	5,718E-08	3,3E-10	2,388E-07	2,6E-09	4,153E-04	1,7E-06	9,419E-08	7,5E-10	1,376E-08	1,7E-10	2,592E-13	9,1E-15	4,532E-06	1,6E-07
17	5,816E-08	4,1E-10	2,420E-07	2,7E-09	4,119E-04	1,9E-06	9,476E-08	7,6E-10	1,359E-08	1,4E-10	9,257E-14	8,7E-16	1,592E-06	9,9E-09
18	7,478E-08	3,8E-10	2,618E-07	2,8E-09	4,441E-04	1,7E-06	1,006E-07	1,1E-09	1,473E-08	2,2E-10	1,310E-13	8,8E-16	1,752E-06	7,7E-09
19	7,502E-08	4,3E-10	2,765E-07	3,0E-09	4,436E-04	1,9E-06	9,851E-08	7,9E-10	1,385E-08	1,7E-10	1,197E-13	7,0E-15	1,595E-06	9,3E-08
20	6,662E-08	3,8E-10	2,299E-07	2,5E-09	3,970E-04	1,7E-06	9,129E-08	7,3E-10	1,343E-08	1,5E-10	8,951E-14	5,9E-15	1,344E-06	8,9E-08
21	7,824E-08	5,7E-10	2,204E-07	2,0E-09	4,041E-04	2,9E-06	9,403E-08	8,8E-10	1,382E-08	1,4E-10	1,195E-13	1,1E-15	1,528E-06	8,2E-09
22	8,727E-08	6,0E-10	2,649E-07	3,0E-09	4,403E-04	1,9E-06	1,013E-07	8,1E-10	1,439E-08	1,4E-10	1,293E-13	1,1E-15	1,482E-06	6,7E-09
23	6,669E-08	3,8E-10	2,611E-07	2,8E-09	4,274E-04	1,8E-06	9,541E-08	7,6E-10	1,377E-08	1,6E-10	1,028E-13	6,2E-15	1,542E-06	9,3E-08
25	8,805E-08	4,5E-10	2,419E-07	2,5E-09	4,138E-04	1,6E-06	9,555E-08	1,1E-09	1,389E-08	2,2E-10	9,809E-14	7,1E-16	1,114E-06	5,8E-09
26	5,491E-08	2,9E-10	2,233E-07	2,4E-09	3,984E-04	1,6E-06	9,141E-08	1,0E-09	1,350E-08	2,3E-10	9,718E-14	8,1E-16	1,770E-06	1,1E-08
28	6,666E-08	3,8E-10	2,662E-07	2,9E-09	4,311E-04	1,8E-06	9,662E-08	7,7E-10	1,435E-08	1,6E-10	1,080E-13	6,0E-15	1,619E-06	8,9E-08
30	6,412E-08	3,3E-10	2,392E-07	2,5E-09	4,048E-04	1,5E-06	9,351E-08	1,0E-09	1,346E-08	2,1E-10	8,898E-14	6,6E-16	1,388E-06	7,6E-09
31	3,702E-06	1,9E-08	2,631E-07	2,8E-09	4,355E-04	1,7E-06	9,858E-08	1,1E-09	1,440E-08	2,3E-10	1,831E-12	1,2E-14	4,946E-07	2,1E-09
32	9,346E-08	8,2E-10	2,344E-07	2,2E-09	4,012E-04	3,8E-06	9,225E-08	1,3E-09	1,315E-08	1,6E-10	1,376E-13	1,4E-15	1,472E-06	8,2E-09
33	7,388E-08	6,7E-10	2,412E-07	3,3E-09	4,057E-04	1,4E-06	9,067E-08	8,5E-10	1,345E-08	2,8E-10	9,127E-14	9,9E-16	1,235E-06	7,2E-09
34	6,492E-08	3,4E-10	2,673E-07	2,8E-09	4,291E-04	1,7E-06	9,657E-08	1,1E-09	1,380E-08	2,2E-10	1,207E-13	9,7E-16	1,859E-06	1,1E-08
35	7,284E-08	5,2E-10	2,636E-07	3,0E-09	4,540E-04	2,1E-06	1,051E-07	8,4E-10	1,508E-08	1,5E-10	1,730E-13	1,6E-15	2,375E-06	1,4E-08
36	6,449E-08	4,6E-10	2,205E-07	2,5E-09	3,960E-04	1,8E-06	9,356E-08	7,5E-10	1,366E-08	1,4E-10	9,421E-14	1,0E-15	1,461E-06	1,2E-08
37	5,827E-08	4,1E-10	2,211E-07	2,5E-09	3,966E-04	1,8E-06	9,312E-08	7,4E-10	1,342E-08	1,3E-10	8,461E-14	8,0E-16	1,452E-06	9,0E-09
38	7,536E-08	3,8E-10	2,422E-07	2,5E-09	4,103E-04	1,5E-06	9,351E-08	1,0E-09	1,384E-08	2,1E-10	9,372E-14	6,7E-16	1,244E-06	6,3E-09
39	5,472E-08	3,1E-10	2,280E-07	2,4E-09	3,982E-04	1,7E-06	9,129E-08	7,3E-10	1,350E-08	1,6E-10	8,411E-14	5,7E-15	1,537E-06	1,0E-07
40	1,056E-07	6,0E-10	2,256E-07	2,4E-09	4,057E-04	1,7E-06	9,319E-08	7,5E-10	1,378E-08	1,5E-10	1,146E-13	6,2E-15	1,085E-06	5,9E-08
41	6,795E-08	3,4E-10	2,494E-07	2,6E-09	4,192E-04	1,6E-06	9,575E-08	1,1E-09	1,413E-08	2,3E-10	9,293E-14	6,9E-16	1,368E-06	7,4E-09
42	5,647E-08	5,1E-10	2,345E-07	3,2E-09	4,087E-04	1,4E-06	9,388E-08	8,8E-10	1,387E-08	2,8E-10	8,930E-14	9,5E-16	1,581E-06	8,9E-09
43	5,999E-08	5,3E-10	2,148E-07	2,0E-09	3,906E-04	3,7E-06	9,261E-08	1,3E-09	1,355E-08	1,7E-10	7,294E-14	8,9E-16	1,216E-06	1,0E-08
44	5,273E-08	2,8E-10	2,203E-07	2,3E-09	3,962E-04	1,6E-06	9,068E-08	1,0E-09	1,341E-08	2,0E-10	7,365E-14	5,9E-16	1,397E-06	8,5E-09
45	5,733E-08	3,3E-10	2,421E-07	2,6E-09	4,109E-04	1,7E-06	9,333E-08	7,5E-10	1,366E-08	1,7E-10	1,016E-13	5,2E-15	1,772E-06	9,0E-08

ID	Kampagne 1													
	He [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Ne [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Ar [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Kr [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Xe [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	3He [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	3He/4He	Fehler
46	5,799E-08	5,3E-10	2,316E-07	3,1E-09	4,025E-04	1,4E-06	9,251E-08	8,4E-10	1,367E-08	2,9E-10	8,035E-14	9,3E-16	1,385E-06	1,0E-08
48	6,941E-08	4,9E-10	2,738E-07	3,1E-09	4,328E-04	2,0E-06	9,885E-08	7,9E-10	1,413E-08	1,4E-10	1,228E-13	1,1E-15	1,769E-06	1,1E-08
50	5,733E-08	4,6E-10	2,357E-07	5,1E-09	4,188E-04	3,1E-06	9,583E-08	1,7E-09	1,387E-08	3,4E-10	1,184E-13	1,2E-15	2,066E-06	1,3E-08
51	5,364E-08	4,9E-10	2,073E-07	2,8E-09	3,727E-04	1,3E-06	8,621E-08	8,0E-10	1,280E-08	2,7E-10	1,117E-13	1,2E-15	2,082E-06	1,3E-08

ID	Kampagne 1															
	22Ne/20Ne	Fehler	40Ar/36Ar	Fehler	chi2	Prob [%]	NGT [°C]	Fehler	A [cm ³ /kg]	Fehler [cm ³ /kg]	F	Fehler	ΔNe [%]	Fehler [%]	He rad [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]
2	0,10205	1,1E-04	295,848	0,46	4,28	3,87	10,07	0,05	0,48	0,06	0,00	0,00	6,5	1,1	3,076E-09	4,9E-10
3	0,10212	8,9E-05	295,708	0,55	5,43	1,98	8,75	0,11	1,35	0,52	0,00	0,10	12,3	1,2	1,164E-08	2,8E-09
4	0,10203	1,3E-04	294,948	0,57	1,34	24,66	10,09	0,03	11,81	0,53	0,39	0,02	46,1	1,6	1,317E-08	6,6E-10
10	0,10213	2,7E-05	295,857	0,26	1,16	28,14	8,36	0,04	30,26	0,03	0,00	0,00	272,9	4,2	3,124E-08	1,7E-09
12	0,10184	2,0E-04	295,227	0,24	0,17	67,65	15,39	0,35	33,68	13,80	0,82	0,03	16,0	1,3	1,094E-07	1,4E-09
13	0,10219	1,3E-04	296,384	0,22	0,45	50,17	9,26	0,15	2,17	0,78	0,29	0,19	13,4	1,3	2,983E-08	6,2E-10
14	0,10208	7,7E-05	296,569	0,12	0,80	37,00	9,23	0,09	1,39	0,22	0,00	0,00	15,3	1,3	8,753E-09	1,7E-09
15	0,10204	6,9E-05	297,320	0,58	1,10	29,44	9,60	0,31	5,30	1,35	0,51	0,20	18,7	1,2	2,713E-07	4,9E-09
16	0,10228	1,3E-04	296,560	0,42	2,83	9,25	9,38	0,72	10,88	8,47	0,67	0,38	19,2	1,3	1,099E-09	1,4E-08
17	0,10216	1,0E-04	295,559	0,36	0,01	92,42	9,27	0,03	4,73	0,43	0,43	0,14	20,6	1,4	6,829E-10	3,7E-09
18	0,10225	5,5E-05	295,752	0,47	1,20	27,39	7,30	0,04	11,51	1,76	0,55	0,03	29,4	1,4	1,322E-08	4,8E-10
19	0,10223	1,2E-04	296,525	0,46	0,09	76,90	9,25	0,29	17,43	0,68	0,54	0,01	40,0	1,5	9,352E-09	1,3E-09
20	0,10192	1,1E-04	295,989	0,56	3,70	5,46	9,90	0,08	1,58	0,05	0,00	0,00	15,2	1,2	1,242E-08	5,3E-10
21	0,10226	7,3E-05	296,604	0,22	0,79	37,47	8,00	0,05	4,16	0,77	0,64	0,22	11,1	1,0	2,700E-08	4,8E-09
22	0,10227	5,5E-05	297,311	0,61	0,77	37,98	7,54	0,69	9,42	4,81	0,48	0,27	31,4	1,5	2,454E-08	9,3E-09
23	0,10219	6,7E-05	296,129	0,38	2,38	12,30	9,35	0,41	11,35	2,25	0,53	0,03	31,6	1,4	4,550E-09	8,2E-10
25	0,10228	1,3E-04	295,927	0,34	0,19	66,24	8,63	0,13	2,22	0,25	0,00	0,00	20,1	1,3	3,038E-08	1,9E-09
26	0,10214	1,1E-04	296,569	0,56	1,90	16,84	9,65	0,41	3,80	7,28	0,59	0,41	11,8	1,2	2,468E-09	3,4E-09
28	0,10213	9,9E-05	295,288	0,39	7,36	0,67	7,86	0,15	5,80	1,92	0,27	0,17	33,9	1,4	2,550E-09	1,2E-09
30	0,10219	8,1E-05	295,840	0,25	0,28	59,99	9,52	0,13	2,10	0,51	0,00	0,12	19,6	1,3	7,216E-09	1,5E-09
31	0,10202	7,8E-05	296,024	0,56	1,17	27,92	8,14	0,19	7,48	1,66	0,43	0,13	29,8	1,4	3,640E-06	2,0E-08
32	0,10221	8,0E-05	296,024	0,21	0,01	93,45	9,92	0,08	5,84	2,73	0,55	0,23	18,7	1,1	3,796E-08	3,9E-09
33	0,10217	8,4E-05	295,822	0,35	4,92	2,66	10,76	0,30	10,80	4,65	0,63	0,09	22,2	1,7	1,666E-08	1,6E-09
34	0,10231	8,9E-05	296,428	0,42	0,19	66,43	9,02	0,28	8,75	2,23	0,42	0,05	34,4	1,4	8,468E-10	1,4E-09
35	0,10211	8,7E-05	295,945	0,19	0,36	54,72	6,47	0,29	11,91	2,40	0,57	0,02	28,3	1,4	1,125E-08	1,1E-09
36	0,10193	9,4E-05	296,059	0,21	3,13	7,68	8,99	0,00	1,01	0,02	0,00	0,00	10,2	1,2	1,339E-08	4,8E-10
37	0,10203	1,0E-04	296,191	0,18	0,24	62,67	8,82	0,06	1,24	0,06	0,00	0,00	11,6	1,3	6,456E-09	5,7E-10
38	0,10211	7,7E-05	295,349	0,50	2,49	11,42	8,88	0,06	2,32	0,18	0,00	0,00	21,2	1,3	1,747E-08	1,4E-09
39	0,10211	1,2E-04	294,809	1,26	3,59	5,81	8,94	0,31	2,51	6,42	0,25	0,39	16,4	1,2	7,221E-10	2,3E-08
40	0,10197	1,1E-04	296,103	0,20	3,71	5,41	8,86	0,40	5,44	3,03	0,66	0,00	12,8	1,2	5,287E-08	3,8E-09
41	0,10207	8,0E-05	295,376	0,31	1,53	21,67	8,10	0,10	3,34	0,04	0,15	0,00	24,8	1,3	8,248E-09	4,1E-10
42	0,10225	7,2E-05	296,499	0,24	1,44	23,03	8,74	0,17	5,30	0,09	0,53	0,00	18,1	1,6	1,210E-09	5,9E-10

ID	Kampagne 1															
	22Ne/20Ne	Fehler	40Ar/36Ar	Fehler	chi2	Prob [%]	NGT [°C]	Fehler	A [cm ³ /kg]	Fehler	F	Fehler	ΔNe [%]	Fehler [%]	He rad [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]
43	0,10212	9,6E-05	296,191	0,25	1,51	21,96	8,63	0,19	0,87	0,07	0,00	0,00	8,4	1,0	1,015E-08	7,1E-10
44	0,10209	1,1E-04	295,761	0,46	2,53	11,18	9,43	0,35	6,46	2,59	0,72	0,37	11,6	1,2	1,277E-09	1,1E-08
45	0,10202	8,4E-05	294,948	0,58	2,71	9,94	9,21	0,54	5,70	3,73	0,47	0,21	21,9	1,3	-1,646E-10	3,8E-10
46	0,10211	8,3E-05	296,006	0,47	1,52	21,73	9,35	0,02	3,15	0,05	0,37	0,00	16,4	1,6	3,134E-09	5,5E-10
48	0,10227	1,1E-04	296,024	0,19	0,02	88,04	8,19	0,03	4,14	0,18	0,03	0,03	35,8	1,5	2,681E-09	5,6E-10
50	0,10235	1,6E-04	296,437	0,67	0,17	67,80	8,92	0,19	15,24	0,88	0,74	0,14	17,4	2,5	2,439E-09	7,8E-09
51	0,10228	1,0E-04	294,913	0,51	2,76	9,68	11,49	0,38	0,59	13,09	0,00	0,46	5,9	1,4	5,130E-09	9,5E-08

Analysedaten und ausgewählte Ergebnisse der Excess Air Modellierung (CE-Modell; T, A und F als freie Parameter, P aus Höhe der Probennahmestellen) der Kampagne 3.

ID	Kampagne 3															
	He [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Ne [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Ar [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Kr [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Xe [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	3He [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	3He/4He	Fehler		
1	4,884E-08	4,0E-10	2,083E-07	4,5E-09	4,014E-04	3,0E-06	9,399E-08	1,6E-09	1,374E-08	3,3E-10	6,572E-14	8,6E-16	1,346E-06	1,4E-08		
3	6,126E-08	4,9E-10	2,014E-07	4,3E-09	3,809E-04	2,8E-06	8,806E-08	1,5E-09	1,269E-08	3,0E-10	7,676E-14	8,8E-16	1,253E-06	1,0E-08		
4	7,924E-08	6,4E-10	2,714E-07	5,8E-09	4,344E-04	3,2E-06	9,678E-08	1,7E-09	1,375E-08	3,3E-10	1,149E-13	1,2E-15	1,450E-06	8,7E-09		
10	9,083E-08	5,1E-10	2,354E-07	2,1E-09	4,190E-04	1,7E-06	9,485E-08	7,6E-10	1,379E-08	2,1E-10	1,970E-13	1,5E-15	2,169E-06	1,1E-08		
11	7,325E-08	4,1E-10	3,002E-07	2,7E-09	4,603E-04	1,9E-06	9,999E-08	8,0E-10	1,419E-08	2,1E-10	1,000E-13	8,3E-16	1,365E-06	8,3E-09		
12	1,810E-07	1,5E-09	2,357E-07	5,1E-09	4,205E-04	3,1E-06	9,579E-08	1,6E-09	1,374E-08	3,3E-10	1,249E-13	1,2E-15	6,904E-07	3,5E-09		
13	8,287E-08	6,6E-10	2,232E-07	4,8E-09	4,115E-04	3,0E-06	9,399E-08	1,6E-09	1,363E-08	3,3E-10	1,030E-13	1,0E-15	1,243E-06	6,9E-09		
14	6,281E-08	5,1E-10	2,277E-07	4,9E-09	3,999E-04	2,9E-06	9,136E-08	1,6E-09	1,285E-08	3,0E-10	8,584E-14	9,0E-16	1,367E-06	9,1E-09		
15	3,156E-07	1,8E-09	2,391E-07	2,2E-09	4,271E-04	1,8E-06	9,843E-08	7,9E-10	1,454E-08	2,2E-10	2,303E-13	1,7E-15	7,296E-07	3,7E-09		
16	5,669E-08	3,2E-10	2,328E-07	2,1E-09	4,165E-04	1,7E-06	9,425E-08	7,5E-10	1,347E-08	2,0E-10	2,550E-13	1,8E-15	4,497E-06	1,9E-08		
17	5,905E-08	3,3E-10	2,428E-07	2,2E-09	4,186E-04	1,7E-06	9,455E-08	7,6E-10	1,342E-08	2,0E-10	1,128E-13	8,9E-16	1,910E-06	1,0E-08		
18	6,881E-08	5,5E-10	2,341E-07	5,0E-09	4,243E-04	3,1E-06	9,904E-08	1,7E-09	1,444E-08	3,4E-10	1,209E-13	1,2E-15	1,757E-06	9,6E-09		
20	6,889E-08	3,9E-10	2,291E-07	2,1E-09	3,930E-04	1,6E-06	8,950E-08	7,2E-10	1,316E-08	2,0E-10	8,508E-14	7,3E-16	1,235E-06	8,0E-09		
22	8,862E-08	7,1E-10	2,591E-07	5,6E-09	4,396E-04	3,2E-06	9,942E-08	1,7E-09	1,391E-08	3,3E-10	1,280E-13	1,4E-15	1,445E-06	1,1E-08		
23	6,580E-08	5,3E-10	2,561E-07	5,5E-09	4,318E-04	3,2E-06	9,674E-08	1,7E-09	1,375E-08	3,2E-10	1,019E-13	9,4E-16	1,548E-06	7,0E-09		
25	9,041E-08	5,1E-10	2,390E-07	2,2E-09	4,163E-04	1,7E-06	9,528E-08	7,6E-10	1,406E-08	2,1E-10	9,830E-14	8,7E-16	1,087E-06	7,4E-09		
26	5,636E-08	2,2E-10	2,225E-07	2,0E-09	3,978E-04	1,3E-06	9,059E-08	7,2E-10	1,322E-08	1,4E-10	1,051E-13	7,6E-16	1,865E-06	1,1E-08		
29	6,254E-08	3,5E-10	2,471E-07	2,2E-09	4,183E-04	1,7E-06	9,410E-08	7,5E-10	1,352E-08	2,0E-10	1,017E-13	9,1E-16	1,626E-06	1,1E-08		
30	6,474E-08	2,5E-10	2,373E-07	2,1E-09	4,094E-04	1,3E-06	9,299E-08	7,4E-10	1,348E-08	1,5E-10	8,866E-14	6,2E-16	1,370E-06	7,9E-09		
31	3,740E-06	2,1E-08	2,695E-07	2,4E-09	4,333E-04	1,8E-06	9,617E-08	7,7E-10	1,412E-08	2,3E-10	1,799E-12	1,4E-14	4,810E-07	2,7E-09		
32	9,526E-08	3,7E-10	2,339E-07	2,1E-09	4,174E-04	1,3E-06	9,449E-08	7,6E-10	1,357E-08	1,4E-10	1,414E-13	8,8E-16	1,484E-06	7,2E-09		
33	7,291E-08	2,9E-10	2,413E-07	2,2E-09	4,151E-04	1,3E-06	9,349E-08	7,5E-10	1,361E-08	1,4E-10	9,015E-14	6,3E-16	1,237E-06	7,2E-09		
34	6,132E-08	3,4E-10	2,533E-07	2,3E-09	4,307E-04	1,8E-06	9,640E-08	7,7E-10	1,403E-08	2,0E-10	1,189E-13	9,4E-16	1,938E-06	1,1E-08		
35	7,653E-08	3,0E-10	2,620E-07	2,4E-09	4,564E-04	1,5E-06	1,026E-07	8,2E-10	1,475E-08	1,6E-10	1,814E-13	1,1E-15	2,370E-06	1,0E-08		
36	7,757E-08	3,0E-10	2,300E-07	2,1E-09	4,079E-04	1,3E-06	9,419E-08	7,5E-10	1,396E-08	1,6E-10	1,184E-13	8,4E-16	1,527E-06	9,0E-09		
37	6,509E-08	2,6E-10	2,479E-07	2,2E-09	4,188E-04	1,3E-06	9,445E-08	7,6E-10	1,382E-08	1,5E-10	9,760E-14	7,5E-16	1,499E-06	9,9E-09		

Kampagne 3														
ID	He [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Ne [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Ar [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Kr [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	Xe [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	3He [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]	3He/4He	Fehler
38	8,318E-08	3,2E-10	2,382E-07	2,1E-09	4,132E-04	1,3E-06	9,397E-08	7,5E-10	1,376E-08	1,4E-10	9,535E-14	7,5E-16	1,146E-06	7,9E-09
39	6,411E-08	2,5E-10	2,624E-07	2,4E-09	4,424E-04	1,4E-06	9,926E-08	7,9E-10	1,427E-08	1,4E-10	9,730E-14	7,4E-16	1,518E-06	1,0E-08
41	6,551E-08	2,6E-10	2,400E-07	2,2E-09	4,191E-04	1,3E-06	9,527E-08	7,6E-10	1,419E-08	1,5E-10	8,906E-14	6,4E-16	1,359E-06	8,1E-09
42	5,579E-08	2,2E-10	2,314E-07	2,1E-09	4,107E-04	1,3E-06	9,379E-08	7,5E-10	1,378E-08	1,4E-10	8,704E-14	7,4E-16	1,560E-06	1,2E-08
43	6,773E-08	2,7E-10	2,489E-07	2,2E-09	4,172E-04	1,3E-06	9,414E-08	7,5E-10	1,377E-08	1,7E-10	8,750E-14	7,8E-16	1,292E-06	1,0E-08
44	5,471E-08	2,2E-10	2,291E-07	2,1E-09	4,091E-04	1,3E-06	9,330E-08	7,5E-10	1,361E-08	1,4E-10	7,990E-14	6,3E-16	1,460E-06	1,0E-08
45	7,059E-08	2,8E-10	2,922E-07	2,6E-09	4,559E-04	1,5E-06	1,006E-07	8,0E-10	1,454E-08	1,5E-10	1,228E-13	8,8E-16	1,740E-06	1,0E-08
49	6,508E-08	3,6E-10	2,427E-07	2,2E-09	4,247E-04	1,7E-06	9,683E-08	7,7E-10	1,428E-08	2,1E-10	1,275E-13	9,5E-16	1,959E-06	9,6E-09
50	5,808E-08	4,7E-10	2,388E-07	5,1E-09	4,244E-04	3,1E-06	9,709E-08	1,7E-09	1,405E-08	3,4E-10	1,200E-13	1,2E-15	2,066E-06	1,3E-08
53	5,647E-08	2,3E-10	2,382E-07	2,1E-09	4,121E-04	1,3E-06	9,254E-08	7,4E-10	1,340E-08	1,4E-10	2,123E-13	1,2E-15	3,760E-06	1,5E-08

Kampagne 3																
ID	22Ne/20Ne	Fehler	40Ar/36Ar	Fehler	chi2	Prob [%]	NGT [°C]	Fehler	A [cm ³ /kg]	Fehler [cm ³ /kg]	F	Fehler	ΔNe [%]	Fehler [%]	He rad [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]
1	0,10205	0,00012	295,594	0,15	0,13	71,36	8,74	0,38	53,40	125,77	0,95	0,00	3,8	2,2	1,047E-09	1,0E-09
3	0,10222	0,00027	296,112	0,33	0,29	58,71	10,94	0,13	109,24	26,80	0,96	0,00	2,9	2,2	1,436E-08	4,9E-10
4	0,10220	0,00008	295,848	0,19	0,13	72,33	9,39	0,17	12,80	0,45	0,50	0,00	36,9	2,9	1,447E-08	9,2E-10
10	0,10217	0,00005	295,883	0,55	2,30	12,95	9,67	0,03	23,95	6,19	0,78	0,04	17,7	1,1	3,600E-08	1,4E-09
11	0,10211	0,00007	296,296	0,28	2,04	15,34	9,25	0,46	18,34	2,91	0,46	0,04	51,8	1,4	1,291E-09	1,5E-09
12	0,10213	0,00010	296,358	0,20	0,11	74,53	9,16	0,57	24,26	0,36	0,77	0,02	18,6	2,5	1,262E-07	1,9E-09
13	0,10217	0,00011	295,559	0,32	0,40	52,62	9,31	0,68	36,36	56,16	0,85	0,00	12,9	2,4	3,126E-08	2,7E-09
14	0,10218	0,00010	296,287	0,31	0,02	87,48	10,84	0,23	20,98	5,99	0,79	0,02	16,2	2,5	9,538E-09	5,1E-10
15	0,10202	0,00013	295,927	0,37	1,72	19,03	7,81	0,63	9,22	16,55	0,67	0,09	17,3	1,1	2,599E-07	9,5E-09
16	0,10231	0,00013	296,033	0,60	0,86	35,42	10,38	0,28	36,49	7,90	0,81	0,00	17,2	1,1	2,482E-09	3,8E-10
17	0,10225	0,00008	295,288	0,20	0,21	65,03	10,24	0,60	20,47	10,22	0,72	0,01	22,1	1,1	2,111E-09	2,1E-09
18	0,10222	0,00009	296,966	0,39	0,01	92,23	7,25	0,23	8,30	1,89	0,68	0,24	15,6	2,5	1,451E-08	8,8E-09
20	0,10206	0,00010	295,629	0,31	3,25	7,16	10,64	0,32	2,22	5,89	0,20	0,12	15,6	1,0	1,427E-08	2,9E-08
22	0,10230	0,00006	296,164	0,19	0,07	79,74	8,97	1,02	22,74	13,65	0,66	0,11	30,3	2,8	2,799E-08	5,1E-09
23	0,10195	0,00013	296,525	0,40	0,12	72,76	9,46	0,22	19,69	3,77	0,65	0,06	29,2	2,8	5,594E-09	3,0E-09
25	0,10196	0,00008	296,085	0,25	2,46	11,68	8,74	0,20	6,34	2,28	0,57	0,05	18,7	1,1	3,412E-08	1,5E-09
26	0,10192	0,00015	296,252	0,31	3,24	7,17	10,28	0,08	11,70	2,39	0,79	0,02	11,9	1,0	4,362E-09	2,5E-10
29	0,10195	0,00010	295,341	0,28	1,00	31,68	9,35	0,06	15,85	0,96	0,64	0,01	26,9	1,1	4,423E-09	3,7E-10
30	0,10192	0,00010	295,796	0,20	1,80	17,92	9,78	0,09	9,09	0,35	0,65	0,06	19,0	1,1	8,815E-09	2,4E-09
31	0,10221	0,00007	295,358	0,25	5,30	2,13	9,39	0,18	10,43	0,94	0,47	0,07	34,5	1,2	3,675E-06	2,1E-08
32	0,10206	0,00011	296,710	0,47	1,39	23,87	9,69	0,18	27,91	1,89	0,79	0,01	18,1	1,1	4,084E-08	6,9E-10
33	0,10204	0,00010	296,798	0,94	3,89	4,86	9,66	0,28	11,88	3,91	0,67	0,05	21,0	1,1	1,612E-08	4,5E-10
34	0,10199	0,00012	296,411	0,49	3,32	6,85	9,06	0,31	16,96	3,05	0,65	0,03	27,3	1,1	1,826E-09	1,1E-09
35	0,10208	0,00009	295,752	0,22	1,28	25,74	7,86	0,65	27,23	11,07	0,68	0,04	29,4	1,2	1,568E-08	8,1E-10
36	0,10228	0,00010	295,848	0,15	3,10	7,83	8,52	0,08	1,58	0,11	0,00	0,00	14,3	1,0	2,335E-08	8,4E-10
37	0,10206	0,00010	295,945	0,15	3,87	4,92	8,85	0,19	8,90	2,26	0,55	0,04	25,1	1,1	6,442E-09	7,3E-10

ID	22Ne/20Ne	Fehler	40Ar/36Ar	Fehler	chi2	Prob [%]	NGT [°C]	Kampagne 3		Fehler [cm ³ /kg]	F	Fehler	ΔNe [%]	Fehler [%]	He rad [cm ³ /g]	Fehler [cm ³ /g]
								Fehler [cm ³ /kg]	A [cm ³ /kg]							
38	0,10217	0,00011	295,297	0,34	3,04	8,13	9,06	0,04	8,13	1,28	0,62	0,07	19,4	1,1	2,711E-08	1,9E-09
39	0,10210	0,00006	296,340	0,30	1,20	27,28	8,00	0,22	18,18	4,19	0,61	0,02	32,6	1,2	2,591E-09	9,6E-10
41	0,10235	0,00011	296,164	0,36	6,79	0,92	8,09	0,15	7,03	0,23	0,57	0,01	20,1	1,1	9,100E-09	6,8E-10
42	0,10203	0,00015	295,691	0,25	3,37	6,65	8,72	0,08	9,45	1,06	0,69	0,01	16,5	1,0	1,708E-09	3,7E-10
43	0,10232	0,00011	295,752	0,26	3,19	7,42	8,98	0,58	8,35	4,77	0,52	0,30	26,1	1,1	8,667E-09	8,8E-09
44	0,10206	0,00012	295,507	0,25	2,47	11,57	9,13	0,24	14,11	6,94	0,76	0,05	15,7	1,0	1,336E-09	2,8E-10
45	0,10198	0,00009	295,603	0,18	3,45	6,32	8,09	0,46	12,21	2,48	0,40	0,06	45,6	1,3	4,057E-10	1,3E-09
49	0,10199	0,00009	295,297	0,20	2,80	9,42	8,27	0,03	10,72	0,69	0,65	0,03	20,7	1,1	8,286E-09	1,3E-09
50	0,10235	0,00016	296,437	0,67	0,15	69,39	8,61	0,10	16,28	1,76	0,74	0,00	18,5	2,5	2,534E-09	7,5E-10
53	0,10215	0,00009	295,647	0,28	3,53	6,03	10,27	0,02	16,00	0,88	0,72	0,01	19,8	1,1	5,141E-10	3,4E-10

Anhang C

Befehlssatz für die externe Kontrolle des Basic-Tigers

Der Basic-Tiger kann über eine serielle Schnittstelle mit einem externen PC kommunizieren. Die serielle Schnittstelle muss dabei mit folgenden Parametern konfiguriert werden: **Baud** = 9600, **Datenbits** = 8, **Parität** = keine, **Stopp Bits** = 1.

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht der Befehle, die an den Basic-Tiger über die serielle Schnittstelle gesendet werden können. Jede Ausführung eines Befehles erzeugt eine Antwort des Tigers an den Befehlssender. Die Übersicht wurde aus Träumner [2006] entnommen.

254

Befehl	Funktion	Antwort
DSensor ?	Anzeigen aller Komperatorschwellen und Zustände	Sensor; Zustand; Fehler; Schwelle [V]; Pirani 1: x x x Pirani 2: . . .
DSensor Reset 01...12	Resetet Alarm Komperator	Resete Drucksensor Name
DSensor Schwelle 01...12 1...9999	Einstellen Komperatorschwelle (in mV)	Name Schwelle: x (x V) (Angabe in Byte 0...4095 und entsprechenden Volt 0...10)
FehlerM ?	Anzeige aller 10 variablen Fehlermasken	Fehlervariable(0 bis 9): Ventilkombination Ventilkombination hat 28 Stellen (27 Ventile und Knacker)
FehlerM change 0...9 Fehlermaske (28)	Änderung der entsprechenden Fehlermaske	Aenderung Fehlervariable(0 bis 9): entsprechende neue Fehlerkombination
High ?	Anzeige welche Zustände als high deklariert sind	high: x
Knacker ?	Ausgabe IST-Zustand Knacker	Knacker Zustand: x

Befehl	Funktion	Antwort
		0 bis 1 für Hand; 2 bis 3 für Computer; 4 bis 7 für gesperrte
Knacker 1,0	Umschalten Knacker: an (1) aus (2)	SOLL Knacker auf 2,3
Knacker C/H	Knacker auf Computer oder Hand schalten	Umschalten Knacker
Kuehlwa ?	Abfrage Kühlwasserstatus	Kuehlwasserzustand 0..3
Kuehlwa an	Öffnet Kühlwasserzufuhr	Abhängig von Kühlwasserzustand 0: Kühlwasser anschalten 1: Kühlwasser ist bereits angeschalten 2: Alarmzustand - Kühlwasser gesperrt 3: Achtung kein Schutzsensor - Kühlwasser gesperrt
Kuehlwa reset	Reset Kühlwasseralarm	Falls Alarmzustand: "Kuehlwasser resetet" falls nicht: "Kein Alarmzustand aktiv"
Kuehlwa zu	Schließt Kühlwasserzufuhr	Abhängig von Kühlwasserzustand 0: Kühlwasser ist ausgeschalten 1: Kühlwasser ausschalten 2: Alarmzustand - Kühlwasser gesperrt 3: Achtung kein Schutzsensor - Kühlwasser gesperrt
LFehler ?	Anzeige der letzten zehn Fehlermeldungen	Letzte Fehlercodes: j ... i, j...i, ... mit j1 V x _i Fehler Plausibilitätstest Ventil x j1 K _i Fehler Plausibilitätstest Knacker j1 P x _i Fehler Plausibilitätstest Pipette x j2 x _i Alarm Komperator x j3 _i Alarm Kühlwasser j4 _i Alarm Druckluft
Okay ?	Abfrage ob Tiger aktiv	Jawohl
Pipette durchs	Pipette 3 wird durchgeschalten Befehl nur für Pipette 3 möglich	Pipette 3 wird durchgeschalten
Pipette schlie	Pipette 3 schließen	Pipette 3 wird geschlossen
Pipette starte 1...6	Startet Pipette je nach Vorwahl ein oder mehrmals Abbruch möglich mit Stop oder ESC-Taste	Starte Pipette 1...6 (Anzeige wieviele Pipette aktuell ausgelassen wird)
Pipette Status ?	Zeigt Status aller Pipetten an	Status Pipette 1 Luftstd. ist x Status Pipette 1 verd. Luftstd. Ist x Status Pipette 2 Luftstd. ist x Status Pipette 2 verd. Luftstd. Ist x Status Pipette 3 ist x ...

Befehl	Funktion	Antwort
Pipette Status 1...8 0...65535	Pipettenzähler setzen	Anzeige Pipette Status ?
Pipette Status resetallnow	Reseten aller Pipetten-Zähler	Pipetten Status wird resetet für alle Pipetten Anzeige Pipette Status ?
Pipette Ventil 1...6 ein/aus 0,1	Öffnet (1) bzw. schließt (0) Pipetteneinlass bzw. -auslass	Pipette 1...6 Einlassventil/Auslassventil 0=auf/1=zu
Pipette Vorwahl 1...6 1...99	Anzahl der Pipetten	Vorwahl Pipette 1...6 ist x
Stop	Stoppt aktuelle Abläufe	
Ventile ?	Ausgabe IST-Zustände Ventile	Zustand Ventile x 0 bis 1 für Hand; 2 bis 3 für Computer 4 bis 7 für gesperrte oder während Standby-Zustand
Ventile 01...26 0,1	Umschalten Ventil in angegebenen Zustand.	Falls Ventil auf Hand oder gesperrt ist: „Fehler: Ventil steht auf Hand oder ist gesperrt“ Falls Ventil auf Comp: „SOLL Ventile 01...26 auf 2,3“ falls Plausibilitätstest negativ: „Fehler: Ventilkombination“
Ventile C/H 01...26	Ventil auf Hand oder Computer schalten gesperrte Ventile werden nicht umgeschalten	Umschalten Ventil 01...26
Ventile C/H 0	Alle Ventile auf Hand oder Computer schalten gesperrte Ventile werden nicht umgeschalten	Umschalten alle Ventile
Ventile zu	Alle Ventile zu	Setze alle Ventile auf aus
Zustand ?	Abfrage ob Tiger in Arbeits-, Standby- oder Sperrzustand	Arbeitszustand: „arbeite“ Standbyzustand: „standby“ Sperrzustand: „gesperrt“
Alles andere	Falsche Eingabe	Fehler Eingabe

Anhang D

PrepLine5400 - serielle Kommunikation und Skriptbefehle

Die serielle Kommunikation zwischen *PrepLine5400* und der entsprechenden Hardware setzt die korrekte Installation der Kommunikations-Ports voraus. Folgende Anschlusseinstellungen/Kommunikationseinstellungen werden von *PrepLine5400* verwendet.

Einstellung	Basic-Tiger	Kryo	Quadrupol RGA	MKS
Baudrate	9600	9600	28800	9600
Datenbits	8	7	8	8
Stopp Bits	1	1	2	1
Parität	keine	ungerade	keine	keine
Flow Control	RTS/CTS	keine	RTS/CTS	XON/XOFF

Die folgende Tabelle zeigt eine Übersicht über die Skriptbefehle die von *PrepLine5400* ausgeführt werden können.

command	description
general commands (scriptinternal)	
//(string)	Lines beginning with „//“ are excluded and won't be processed by the command kernel.
wait(x)	Wait x seconds
repeat(n)	Begin of Repeat command repeating the following commands n-times (n=1 means that the commands will be processed 2 times (1 repeat))
repeat_end()	End of repeat command all commands after „repeat(n)“ to „repeat_end()“ will be repeated
open_plot(plotlabel;datalabel1;datalabel2;...)	Opens a plot window (signal vs. time) parameters are: plotlabel -j identifier of plot datalabels (e.g. He4, Ar40...)
close_plot(plotlabel)	Closes a plot window with label (ID) "plotlabel"
close_script()	Closes a script window could be performed at the end of a script to close the window
run_script(scriptfile)	Starts the desired script file in a new script window
stop_and_wait(signalname)	Stops processing of the script and wait for a signal to proceed the script. the signal has the ID „signalname“ to handle multiple stop_and_waits from different scripts
proceed_script(signalname)	Script that has been stopped with the command „stop_and_wait()“ will be continued. To proceed the right script the correct „signalname“ has to be given
message(string)	Shows a message „string“ that has to be confirmed by the user.
display(string)	Shows a message „string“ to the user in the message window (without confirmation by user)
send_mail_message(address;string)	Sends string to mail address Mail-server is set in „start_settings.ini“
sample_prep_finished()	Sets a flag (=True) that the preparation

command	description
	<p>of a sample is finished. Use this command at the end of the part of a script that prepares the sample. If you use SampleLists you have to use this command to indicate that another sample from the SampleList could be prepared. If you don't use this command the SampleList will not start the preparation of the next sample. The flag is set to false during load of a script programmatically.</p>
pump_mm5400(x;[proceed, wait])	see Tiger section
sample_ID(string[empty])	<p>Set the sampleID to name the MassLynx/IonVantage raw-data. If you use a SampleList to measure the sample the command will be ignored. These informations will be read from the SampleList entries. If there is no SampleList the parameter „string“ will be used. If there's no parameter a dialog appears to ask for the information.</p>
sample_type(string[empty])	<p>Sets the type of the sample. This string will be added to foldername/filename of the sample created by MassLynx/IonVantage. The string could be anything. It's recommended to use: FHe, FNe, FAKX, SHe, SNe, SAKX, CHe, CNe, CAKX If there's no parameter given, the sampletype will be taken from the SampleList (entry „script type“). Be sure to set this value right before you run/load a method in MassLynx/IonVantage.</p>
sample_number(number[empty])	<p>Sets the number of the sample. This number will be added to the foldername/filename of the sample created by MassLynx/IonVantage and to the logfile. If there's no parameter given the number will be taken from the internal SampleList counter of PrepLine5400. The value of the counter is stored in an ini-file called „samplenummer.ini“. By calling this command the internal SampleList counter will be increased by 1.</p>

command	description
	Be sure to set this value right before you run/load a method in MassLynx/IonVantage.
He_dilution(number[empty])	Sets the counter of He-dilution to the value „number“. If there is no parameter given the stored number will be added by 1. To reset the counter set „number“ to 0. This command should be used everytime He is diluted.
Ne_dilution(number[empty])	Sets the counter of Ne-dilution to the value „number“. If there is no parameter given, the stored number will be added by 1. To reset the counter set „number“ to 0. This command should be used everytime Ne is diluted.
Basic - Tiger	
valve_open(x)	Opens valve x
valve_close(x,[all])	Closes valve x or all valves with parameter „all“
check_vschalter(x)	Check whether valve x is set to computer or not. If valve is not set to computer a message appears.
check_kschalter()	Checks whether Knacker is set to computer or not. If Knacker is not set to computer a messages appears.
pip(p;x)	Starts inlet of pipette number=p, amount of pipettes=x
knacker()	Starts Knacker
tiger_stop()	Stop all processes currently running at the tiger (e.g. inlet of pipettes).
komparator_set(k;x)	Sets the values of the pressure comparator k(1..12) to value x (in mV 0..9999).
komparator_reset(k)	Resets comparator k
wait_for_komparator(k)	Checks whether comparator k indicates an error or not. If there's an error the command is waiting until the error is not present anymore. No message will be displayed. You can use this command to check the pressure in a part of the line before you want to open a valve. Use the command „komparator_set(k)“ to set the pressure level that causes an error.
coolingwater(on,off)	Opens (on) or closes (off) coolingwater
check_coolingwater()	Checks whether coolingwater is on or not. If coolingwater is off a messages appears.

command	description
pump_mm5400(x:[proceed, wait])	Checks MassLynx whether a method is currently in process or not. If not, valve x will be opened (pumping valve = 26). If yes the status of valve x will be not changed and according to the second parameter, the script will be proceeded [proceed] or the command waits [wait] for MassLynx to complete the method. After the method is completed valve x will be opened. Use this command to be sure that the MM5400 is idle and could be pumped before the next sample will be measured.
pip3_open()	Opens pipette 3 Both valves of pipette 3 will be opened (e.g. for pumping).
pip3_close()	Close pipette 3 Both valves of pipette 3 will be closed.
reset_counter_pip3()	Resets the counter of pipette 3. If you reset the counter of pipette 3 at the beginning of a script you can use the counter of pipette 3 to count the amount of used pipettes from splitting volume AKX.
Cryo	
cryo_setpoint(loop[1,2];temp)	Sets temperatures of loop 1 or 2 to „temp“
cryo_wait(loop[1,2]; temp)	Waiting for loop 1 or 2 to reach temperature „temp“ (within range of +-1K)
cryo_set_heater_level(level[off,low,med,high])	Sets heater level of loop 1 to off, low, med, high
cryo_set_mode(local, remote, lockout)	Sets control mode of cryo controller to local, remote or remote + lockout
RGA	
rga_calibrate()	Performs baseline-calibration
rga_set_emission(x)	Emission of filament is set to x (0.3,5mA) normal value=1 mA
rga_set_finalmass(n)	Sets FinalMass of RGA in units of AMU (1..100), whole number
rga_set_scanspeed(n)	Sets ScanSpeed of RGA (0 .. 7), whole number
rga_set_startmass(n)	Sets StartMass of RGA in units of AMU (1..100), whole number
rga_set_steps(n)	Sets scan-resolution (Steps per AMU) (10..25 steps/amu), whole number
rga_single_mass(n)	Reads signal of mass n (1..100). The measured signal will not be plotted but logged in the normal logfile

command	description
	and a special logfile with file extension „*.rga“. To log AND plot data use the following command.
rga_single_mass(n)-;plot1(datalabel)	Reads signal of mass n (1..100) and plots the value to plot with label (ID) = plot1 and at datalabel "datalabel" (see open_plot-command). Be sure that a plot-window was opened (see: open_plot). The measured value is logged, too.
rga_check_signal(mass;signal[A];less-script;higher-script)	Reads signal of mass "mass" (1..100) and compares this value with parameter signal[A]" (e.g. 2E-12). If the measured signal is less than signal[A]less-script" will be opened. If the measured signal is higher than signal[A]higher-script" will be opened. For "less-script" or "higher-script" you give just the name of the script that should be opened. If there are no parameters given for "less-script" and/or "higher-script" no script will be loaded and the active script will be continued. The script will be opened similar to the "run_script" command. Logs „string“ to the rga-logfile.
MKS	
mks_check_signal(signal[?];less-script;higher-script)	Reads signal of MKS and compares this value with parameter value „signal[?]“. If measured signal is less than parameter „less-script“ will be opened. If measured signal is higher than parameter „higher-script“ will be opened. For „less-script“ or „higher-script“ you can choose the name of the script that should be opened. The script will be opened similar to the „run_script“-command. Use the command „mks_unit(n)“ to set the unit of the measurement. Be sure that „signal“ is give in the same unit as the reading of the MKS will be. Before reading the signal the command checks whether the MKS is running (Ready LED on) or not (Standby LED on). If the MKS is in Standby the rotor will be mounted and speeded up automatically to start the measurement.
mks_gastype(n)	Selects predefined gastype n (whole number): n Gastype 1 user-defined (User1)

command	description
	2 user-defined (User2) 3 user-defined (User3) 4 user-defined (User4) 5 user-defined (User5) 6 user-defined (User6) 7 user-defined (User7) 8 user-defined (User8) 9 Air (Air) 10 Argon (Ar) 11 Acethylene (C2H2) 12 Freon-14 (CF4) 13 Methane (CH4) 14 Carbon dioxide (CO2) 15 Deuterium (D2) 16 Hydrogen (H2) 17 Helium (He) 18 Hydrogen fluoride (HF) 19 Nitrogen (N2) 20 Nitrous oxide (N2O) 21 Neon (Ne) 22 Oxygen (O2) 23 Sulfur dioxide (SO2) 24 Sulfur hexafluoride (SF6) 25 Xenon (Xe)
mks_gastemp(x)	Enters gas temperature in unit of Kelvin x = 10..2000K
mks_amu(x)	Enters mean molecular mass in unit of AMU The predefined GasType will be reseted to n=0 (unnamed). x = 1..1000 AMU
mks_samplinginterval(n)	Enters sampling interval in unit of sec (whole number) n = 5..60 sec
mks_decimalplaces(n)	Enters number of decimal places for pressure readout (whole number) 0 = auto-ranging 1..4 = fixed number of decimal places

command	description
mks_unit(n)	Enters unit of pressure reading (whole number) 0 = sec-1 (DCR) 1 = Pa 2 = mbar 3 = Torr
mks_useparset(n)	To be implemented!! recall predefined parameter set n = 1..16 (whole number)
mks_start()	Start measurement. If necessary, the rotor will be mounted and driven to it's operational speed. While speeding up, the speed gauge is displayed.
mks_stop()	Halts measurement and stops the rotor. The rotor remains mounted (STANDBY LED on). While braking, the speed gauge is displayed.
mks_dismount()	Turns off the magnetic bearing causing the rotor to touch down. Note: mks_dismount() should only be commanded when the rotor is not spinning (STANDBY LED on)!!!
mks_value()	Returns the measured pressure value (corrected with offset value) in selected unit and clears system status bit 4 (Data available). Data will be logged to logfile. To log AND plot data use the command „mks_value()-iplot1()“. Use the command "mks_unit(n)" to set the unit of the measurement. Before reading the signal the command checks whether the MKS is running (Ready LED on) or not (Standby LED on). If the MKS is in Standby the rotor will be mounted and speeded up automatically to start the measurement.
mks_value()-iplot1(datalabel)	Returns the measured pressure value (corrected with offset value) in selected unit and clears system status bit 4 (Data available). Data will be plotted to plot with label (ID) = plot1 and at datalabel="datalabel". Be sure that a plot-window was opened (see: open_plot). Data will be logged to logfile, too. Use the command „mks_unit(n)“ to set the unit of the measurement. Before reading the signal the command checks whether the MKS is running (Ready LED on) or not (Standby LED on). If the MKS is in

command	description
	Standby the rotor will be mounted and speeded up automatically to start the measurement.
mks_local()	Return to local-state. The REMOTE LED turns off and the display returns to measured value / idle state resp. Use this command at the end of MKS operations because every command send to the instrument will cause the instrument to switch back to remote state.
mks_reset()	Instrument reset. The SRG-2CE performs the power-up initialization procedure. Note that it can take up to one second before initialization starts. Note: The IRS command does not reset the rotor state. If the rotor is found levitated during the power-up procedure, the measurement status is not reset. When IRS is issued while the instrument is measuring, measurement will be resumed immediately after initialization (setup parameter AUT = 1) or the rotor will enter standby mode (setup parameter AUT = 0).
mks_offsetcapturemode(n)	Selects Offset-Capture-Mode: 1 CAP Enables capture of the current reading. 2 CAP Enables capture of the mean value of the last printed statistics. 0 CAP Disables offset capture. Note: The offset may be captured manually (DISPLAY menu).
MassLynx	
masslynx_finished()	Waiting for Masslynx to finish measurement
masslynx_load_method(method_name; logfilefolder)	Loads the method given by the parameter „method_name“ to MassLynx. The outputfolder of the raw-data is given by the parameter „outputfolder“. The loaded method will wait for the command „masslynx_start_method()“ to start the method. After the method was loaded and before you start the method you can/should set the time zero. The parameter „method_name“ is the full path with or without the filetype pattern „.exp“. The parameter „outputfolder“ is the full path and the name of the new folder. Leave „method_name“ and/or „outputfolder“ blank to use the method/outputfolder that is set in the SampleList of PrepLine5400. A file called „SampleInfo.txt“ will be created in the „outputfolder“ and information

command	description
	<p>about the sample (number, ID, type), pipette counters and He-dilution will be written to the file, automatically. You can store additional information by using the script command „masslynx_write_string()“.</p>
masslynx_start_method()	A previously loaded method will be started.
masslynx_set_time_zero()	Set time_zero (InjectionTime) to MassLynx at the time when the command is performed
<p>1</p> <p>masslynx_run_method(method_name; outputfolder)</p>	<p>Start measurement by loading and running a MassLynx method that is given as the parameter „method_name“.</p> <p>The collector readings will be stored in the folder that is given by the parameter „outputfolder“. This folder will be created in the current project folder of MassLynx.</p> <p>The parameter „outputfolder“ will be extended by the values of „sample_type“, „sample_number“ and „pip_number“.</p> <p>The parameter „method_name“ is the full path with or without the filetype pattern „.exp“.</p> <p>The parameter „outputfolder“ is the full path and the name of the new folder. Time Zero will be set to the point where the method starts. Be sure that the method exists.</p> <p>Leave „method_name“ and/or „outputfolder“ blank to use the method/outputfolder that is set in the SampleList of PrepLine5400.</p> <p>By using this command a file called „SampleInfo.txt“ will be created in the raw-data-folder of Masslynx. There are informations stored about date of measurement and all numbers of used pipettes (1..6).</p>
pump_mm5400(x:[proceed, wait])	see Basic-Tiger section
masslynx_load_tunefile(tunefile_name)	<p>Loads the tunefile that is given with the parameter „tunefile_name“ to the TunePage of MassLynx.</p> <p>The parameter „tunefile_name“ is the full path including the filetype pattern. Leave „tunefile_name“ blank to use the tunefile that is set in the SampleList of PrepLine5400.</p> <p>By using this command a file called „SampleInfo.txt“ will be created in the raw-data-folder of Masslynx. There are informations stored about date of measurement and all numbers of used pipettes (1..6).</p>
masslynx_write_string(„string“)	Writes a string to the file „SampleInfo.txt“

command	description
	<p>in the raw-data-folder of Masslynx. Attention: Before you can use tis command you have to use „load_method“ or „run_method“ to create the raw-data-folder. Use this command to write data about the dilution factors of the pipettes and the gas composition of the pipettes to the file. These informations will be used to evaluate the sample (WinCalc).</p>
masslynx_set_magnet(mass)	<p>Sets the magnet of the MM5400 to the specified mass in units of AMU. Be sure that no method or scan is active in the tune page of Masslynx/IonVantage. This command could be used to set the magnet to a mass long time before a method will measure at that mass. It's recommended to use this at He3 because the position of He3 reacts sensitive to changes in the HT and magnetic field and needs some time to be in stable conditions. Furthermore this command could be used to pre-cycle the magnet, e.g. if the mass should be set to 3.0 then cycle the magnet around mass 3.0. masslynx_set_magnet(2) masslynx_set_magnet(4) masslynx_set_magnet(2.5) masslynx_set_magnet(3.5) masslynx_set_magnet(3.0)</p>
masslynx_set_strobe(strobenb(1..4);status[0,1])	<p>Sets the strobe selected by „strobenb (1..4)“ to the status on(1) or off(0). The multiplier protection is usually at strobenb=2.</p>
masslynx_get_counttrip()	<p>Reads the state of the count trip. The count trip is switched on if the count rate at the multiplier exceeds 3 000 000 counts. It's not possible to take multiplier readings anymore. This command checks the state of the count trip. If the trip is on, a message appears and the script will be stopped. You can use this command before a measurement should be started.</p>
logging	
log_message(„message“)	Writes „message“ to the logfile
log_rga_message(string)	Logs „string“ to the rga-logfile.

Danksagung

Mein größter Dank richtet sich an die wichtigste Person in meinem Leben - meine Frau Damaris. Ich danke dir, dass du besonders während der Zeit des Zusammenschreibens für mich da warst, mir den Rücken freigehalten hast, mich aufgenommen und aufgemuntert hast, dass du dich durch meine Arbeit gekämpft und meine Launen ertragen hast. Ich liebe Dich!

Meinem Betreuer Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig möchte ich in besonderem Maße danken. Neben den Diskussionen der Messergebnisse und deren nicht gerade einfachen Interpretation, hatte er auch sonst immer ein offenes Ohr für Fragen. Vielmehr jedoch möchte ich mich dafür bedanken, dass er in mir die Lust auf Edelgase, Grundwasser, Massenspektrometrie und wissenschaftliches Arbeiten geweckt und gepflegt hat. Außerdem schätze ich die familiäre Art der Arbeitsgruppe, die so nicht ohne Werner's Art zustande gekommen wäre. Werner, es hat richtig viel Spaß gemacht bei dir zu arbeiten. Das macht viel Lust auf mehr.

Den Kollegen des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG) und speziell meinem Mitstreiter Guido Vero danke ich für die hervorragende Planung und Durchführung der Messkampagnen. Guido, behalte deinen Humor und denke an dein Herz.

Prof. Dr. Kurt Roth möchte ich danken, dass er das Zweitgutachten der Arbeit übernahm und während meiner Zeit am Institut immer mit einem freundlichen Lächeln durch die Flure „sprang“.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Aquas“ danke ich für die wirklich schöne Zeit am Institut, für die sehr produktive aber auch lustige Zusammenarbeit und für das Gefühl jeden Tag gern ins Institut zu kommen. Speziell Katja Traeumner danke ich für die tolle Arbeit bei der Bändigung unseres BASIC-Tigers und dass sie mir die Möglichkeit gab nach vielen Jahren endlich wieder in meinem Mutterdialekt sprechen zu können. Christoph von Rohden danke ich für die Einführung in die Welt des SF₆ und die gute Arbeit, die er am SF₆-GC leistet. Laszlo Palcsu, mit dem ich viele viele viele Stunden im Labor über Problemlösungen gegrübelt habe, danke ich für all das, was ich von ihm lernen konnte. Köszönöm! Von Gerhard Zimmek habe ich einen Großteil meiner Erfahrung mit der Technik des Massenspektrometers zu verdanken, was als Lob gemeint ist. Außerdem war's im Labor nie langweilig. Jedoch war es mir unmöglich alle Witze zu behalten, die du, Gerhard, immer zum Besten gabst.

Dr. Ingeborg Levin möchte ich für die SF₆-Daten der Heidelberger Luftmessungen danken.

Dr. Dietmar Wagenbach danke ich dafür, dass ich mich nach wie vor als Eisgruppeler fühlen darf, für die Lebensweisheiten („Nur die gequälte Kreatur...“, „Was unverständlich bleibt, bleibt spannend.“) und für die unbeschreiblich guten „Kässpätzle“. Wie werde ich die vermissen. Dietmar habe ich übrigens den „Doppelpunkt“ im Titel der Arbeit zu verdanken. Super! Außerdem danke ich dir, dass du zusammen mit Ingeborg mir den einen und anderen wertvollen Blick hinter die Kulissen erlaubt hast.

Spezieller Dank richtet sich an die Kollegen des Edelgaslabores der ETH Zürich - RoKi und Kollegen - für die Möglichkeit meine Proben messen zu dürfen, für die große Hilfe bei den Analysen und besonders für die sehr nette und offene Arbeitsatmosphäre.

Jürgen Sültenfuss danke ich für die Tritium-Analysen.

Neben einem Arbeitsleben am IUP gab es auch ein gesellschaftliches Leben mit einigen langjährigen Kollegen, die mir sehr ans Herz gewachsen sind. Ein großer Dank geht an alle „Mensaianer“. Barbara, dir danke ich für die „Sonne“, die du mit deinem Lächeln und deiner (meist) guten Laune zaubern konntest. Sam, es war immer sehr schön zu wissen, dass es jemanden gab mit dem man den Frust (und Mehr) teilen kann, den unsere Maschinen manchmal verursachen.

Meinen ZimmerkameradInnen danke ich für die gute und vor allem lustige Zeit, für das viele Lachen und Herumalbern, aber auch für die physikalischen Diskussionen. Danke Achim für's LaTeX'en und „Titel-Basteln“.

Meinen „Physikern“ Nicole, Stephen und Markward gebührt der Dank dafür, dass ich viele schöne Erinnerung an „unsere“ Zeit in Heidelberg mit euch zusammen haben darf. Unvergesslich.

Ela Brenner, Thorsten Bertsch, Lea, Yvonne und Christoph „El Sid“ Sieren und Aleko möchte ich für die Freundschaft danken, die sich in den letzten Jahren aufgebaut hat. Ich danke euch für die gemeinsame Zeit, für die tiefen und weniger tiefen Gespräche, für's herumalbern und für eure Gebete.

Der „Bitzfelder Clique“ danke ich für die Grillabende, die DVD-Abende, die gemeinsame Zeit und für die Freundschaft, die ihr einem „Neigschmäcken“ entgegengebracht habt. Sebastian und Manu danke ich besonders, dass sie sich durch meine Arbeit gequält haben um dem Durcheinander meiner Grammatik und Rechtschreibung Herr zu werden.

Meinen lieben Schwiegereltern, danke ich einfach dafür, dass sie meine Schwiegereltern sind und wir uns so gut verstehen. Oma Frida und der Familie Scholpp danke ich für's Nachfragen und „An-Mich-Denken“.

Meinen Eltern und Großeltern danke ich für die unablässige Unterstützung, fürs Aufmuntern und für das Wissen, dass sie immer für mich da sein werden.

*„Im Spiegel des Wassers erkennst du dein Gesicht und im Spiegel deiner Gedanken erkennst du dich selbst.“
Sprüche 27,19*
