

## UNTERSUCHUNGEN AN PLUVIALEN WÄSSERN DER OST-SAHARA

Von K. O. MÜNNICH und J. C. VOGEL \*)

Mit 5 Abbildungen

### Zusammenfassung

Den Grundlagen der C-14-Datierung von Wasser folgen Ausführungen über Ursprung und Anfangskonzentration dieses Isotops im Grundwasser, Verfälschungsmöglichkeiten und Ausführungen über das Isotopenverhältnis C-13/C-12 als geologisches Instrument. Der Hauptteil der Arbeit beschäftigt sich mit der Altersberechnung der in Frage stehenden Grundwasserproben.

### Abstract

Basal considerations concerning C-14-dating include origin and primary concentration of this isotope in subsurface waters. These and, C-13/C-12 proportion are discussed in their value for geological conclusions. Finally, absolute-age determinations of this kind are dealt with.

### Résumé

Sur la base de la datation des eaux à partir du C 14, les auteurs présentent leurs déductions sur l'origine et la concentration de cet isotope dans les eaux des nappes aquifères ainsi que sur les contaminations possibles, et s'étendent sur le rapport des isotopes C-13/C-12 comme instrument géologique.

La partie principale du travail a trait aux calculs d'âge des eaux prélevées ici.

### Краткое содержание

Описаны основы радиоуглеродного метода для определения возраста вод восточной Сахары. Дискутируется происхождение и первичная концентрация этого изотопа.

### Grundlagen der C-14-Datierung von Wasser

Für die Datierung mit radioaktiven Isotopen müssen allgemein 2 Bedingungen erfüllt sein.

1. Der Anfangsgehalt des radioaktiven Isotops in der Probe muß bekannt sein und
2. der Gehalt des Isotops der zu datierenden Probe darf sich nicht durch andere Einflüsse geändert haben als durch den radioaktiven Zerfall.

Unter diesen Voraussetzungen kann das radioaktive Kohlenstoffisotop (Halbwertszeit 5600 Jahre) dazu dienen, kohlenstoffhaltiges Material zu datieren, welches in den letzten paar zehntausend Jahren sich gebildet hat.

\*) Anschriften der Verfasser: Dr. K. O. MÜNNICH, 2. Physikal. Institut d. Universität, Heidelberg, Philosophenweg 12. — Dr. J. C. VOGEL, Naturkundig Laboratorium d. Rijksuniversiteit, Groningen (Holland), Westersingel 32.

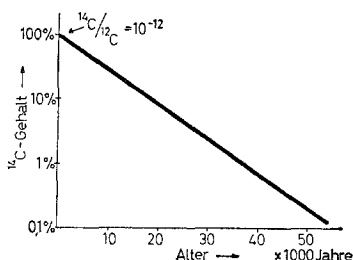


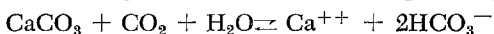
Abb. 1. Radioaktiver Zerfall der  $C^{14}$  mit der Zeit (Halbwertszeit 5600 Jahre).

Die Beziehung zwischen dem Verhältnis heutiger C-14-Gehalt/C-14-Anfangsgehalt und dem Alter der Probe ist in Abb. 1 dargestellt. Im Falle der bekannten C-14-Altersbestimmungen von Holz und von anderem organischem Material kennt man den C-14-Anfangsgehalt recht gut; er ist bis auf kleinere Schwankungen dem heutigen C-14-Gehalt von lebenden Pflanzen gleich. In den folgenden Abschnitten sollen die obigen allgemeinen Bedingungen für die Anwendbarkeit der C-14-Altersbestimmung für den Fall von Grundwasser diskutiert werden.

### 1. Ursprung und Anfangskonzentration von C-14 in Grundwasser

C-14 wird in der Atmosphäre durch die kosmische Strahlung erzeugt, findet sich also im atmosphärischen Kohlendioxyd und gelangt durch die Assimilation in die Pflanzensubstanz und über diese auch in den tierischen Organismus. Wir wollen im folgenden die relative Konzentration C-14/C-12 in rezemtem organischem Material ( $C-14/C-12 \approx 10^{-12}$ ) mit 100% bezeichnen.

Regenwasser hat stets eine gewisse Menge atmosphärisches  $CO_2$  gelöst und enthält damit C-14. Der C-14-Gehalt in Grundwasser ist jedoch im wesentlichen nicht aus dieser Quelle herzuleiten. Beim Eindringen in den Boden nimmt das Regenwasser vergleichsweise viel mehr  $CO_2$  auf, denn zumindest unter den klimatischen Verhältnissen in Mitteleuropa enthält der Boden große Mengen Atmungs- $CO_2$  von Pflanzenwurzeln und Mikroorganismen. Die  $CO_2$ -Konzentration im Boden beträgt etwa 0,5—5 Vol. %, liegt also um 1—2 Größenordnungen über dem der Atmosphäre. Die  $CO_2$ -Menge, die sich unter verschiedenen  $CO_2$ -Partialdrücken im Wasser lösen kann, ist in Abb. 2 an der unteren Geraden ablesbar. Man sieht aus diesem Diagramm, daß Wasser im Gleichgewicht mit der freien Atmosphäre (Pfeil) nur 0,013 mMol  $CO_2/l$  lösen kann, während die entsprechende Menge bei  $10^{-2}$  atm.  $CO_2$ -Partialdruck (= 1 Vol. %) 4 mMol beträgt. Das Boden- $CO_2$  hat praktisch denselben C-14-Gehalt wie Pflanzenmaterial (100%), denn es stammt aus dem Abbau von organischer Substanz, die im allgemeinen nur wenige Jahrzehnte alt ist; dies haben direkte Messungen bestätigt. Das im Grundwasser gelöste  $CO_2$  hat also ebenfalls einen C-14-Anfangsgehalt von  $\approx 100\%$ . Enthält der Boden Kalk, so werden außerdem beträchtliche Mengen Kalziumkarbonat gelöst nach der Reaktionsgleichung



Im Gleichgewicht kann stets nur eine bestimmte Menge Kalziumbikarbonat gelöst werden. Wieviel dies ist, hängt von dem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck bzw. der Menge des gelösten  $\text{CO}_2$  (zugehörige Kohlensäure) ab. Die Gleichgewichtsmenge von Bikarbonat ist in Abb. 2 an der oberen Geraden abzulesen. Man sieht, daß Wasser, welches mit Kalkstein und der freien Atmosphäre in Kontakt steht, nur 1,2 mMol Bikarbonat/l ( $3,5^\circ$  d. H.) auflösen kann, wogegen bei den höheren  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Boden bis zu 7 mMol/l ( $20^\circ$  d. H.) in Lösung gehalten werden können.

Dieser Auflösungsprozeß findet in den oberen, biologisch aktiven Bodenschichten statt. In einer Tiefe von einigen Metern oder mehr hört die biologische  $\text{CO}_2$ -Produktion praktisch auf, und es wird kein Kalziumkarbonat mehr aufgelöst. Dies hängt entscheidend damit zusammen, daß für die Auflösung einer gewissen Menge Kalk ebensoviele  $\text{CO}_2$  erforderlich ist (Gl. 1). Da im Boden eine freie Konvektion nicht möglich ist, ist der Herantransport von  $\text{CO}_2$  über größere Strecken stark erschwert. Da weiterhin der Gehalt an molekularen  $\text{CO}_2$  sowohl im Wasser als auch in der Gasphase (s. Abb. 2) relativ gering ist, verglichen mit dem gelösten Kalk (Bikarbonatkonzentration), ist die Kalkauflösung im wesentlichen an eine

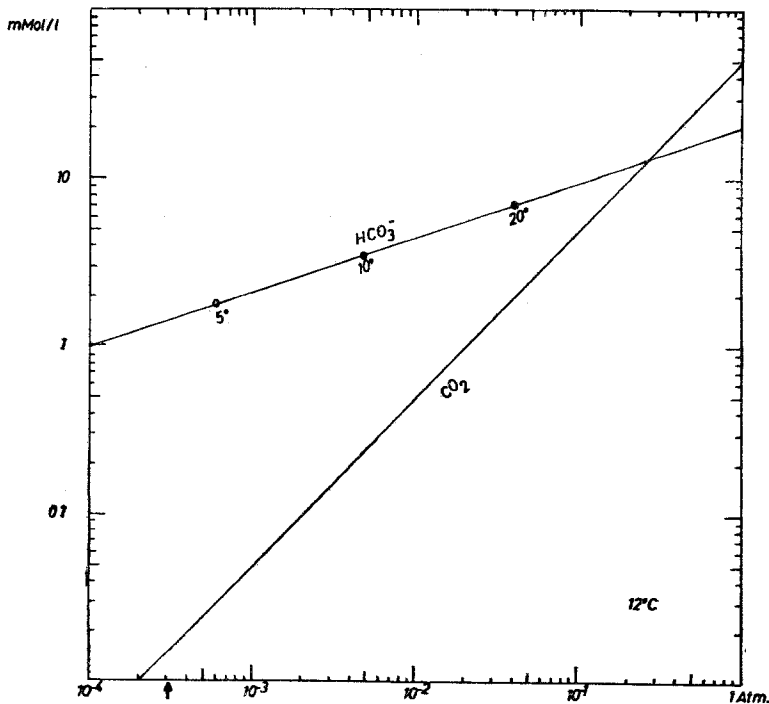


Abb. 2. Gleichgewichtskonzentrationen von Bikarbonat und  $\text{CO}_2$  in Wasser, welches mit Kalk in Berührung steht als Funktion des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks in der Gasphase. Der Pfeil bezeichnet die normale  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre.

lokale Produktion von  $\text{CO}_2$  gebunden. Daß das Wasser tatsächlich bereits in wenigen Metern Tiefe praktisch seine endgültige Karbonathärte erreicht hat, zeigten Messungen an Lysimetern mit Zapfstellen in verschiedenen Tiefen.

Das vom Wasser gelöste  $\text{CO}_2$  ist wie gezeigt biologischen Ursprungs. Der Kalk dagegen ist praktisch C-14-frei, denn er wurde im allgemeinen vor Jahrmillionen abgelagert. Demnach wäre nach Gl. 1 zu erwarten, daß das gebildete Bikarbonat halb so viel C-14 enthält wie Pflanzenmaterial bzw. das daraus abgeleitete Boden- $\text{CO}_2$ . Die Erfahrung zeigt dagegen, daß der C-14-Gehalt im allgemeinen größer ist, nämlich etwa 85%. Dies hat seine Ursache in einem Isotopenaustausch zwischen dem gasförmigen  $\text{CO}_2$  im Boden, welches im Überschuß nach oben entweicht und dem Bikarbonat im Wasser. Je nach den lokalen Gegebenheiten kann demnach die C-14-Konzentration prinzipiell Werte zwischen 50—100% annehmen.

In Mitteleuropa, wo die geologischen und hydrologischen Verhältnisse gut bekannt sind und außerdem der C-14-Gehalt von rezentem Grundwasser unmittelbar gemessen wurde, ist die Unsicherheit im C-14-Anfangsgehalt unter günstigen Umständen nicht größer als 5%. In Trockengebieten dagegen, wo wir nur unzureichende Information über den Auflösungsmechanismus von Kalk haben, kann die Unsicherheit einen Faktor 2 erreichen. Diese Unsicherheit überträgt sich auf die Altersbestimmung: dem Spielraum zwischen 50—100% im Anfangsgehalt entspricht einen Altersspielraum von einer Halbwertszeit (5600 Jahre). Diese Beziehung kann aus Abb. 1 abgeleitet werden; die Gerade muß so verschoben werden, daß sie die Ordinate beim richtigen Anfangsgehalt schneidet.

## 2. Verfälschungen des C-14-Gehalts im Grundwasser

Im Boden kann das Grundwasser außer durch radioaktiven Zerfall auf 2 Arten C-14 verlieren: erstens durch Kontakt mit magmatischem  $\text{CO}_2$  und zweitens durch Isotopenaustausch mit dem Kalk im Grundwasserträger.

### a) Magmatisches $\text{CO}_2$

Bei vulkanischer Tätigkeit können große Mengen von  $\text{CO}_2$  erzeugt werden. Dieses  $\text{CO}_2$  stammt von Kalksedimenten und enthält kein C-14. Wird das Grundwasser von solchem  $\text{CO}_2$  durchströmt, so kann der C-14-Gehalt sowohl durch Auflösung von weiterem Kalk als auch unmittelbar durch Isotopenaustausch mit dem magmatischen  $\text{CO}_2$  verringert werden. Vulkanische Gebiete sollen daher gemieden werden.

### b) Isotopenaustausch mit dem Kalkgestein

Durch Isotopenaustausch mit dem Kalkgestein im Grundwasserträger würde der im Wasser enthaltene Kohlenstoff-14 in das Gestein übergehen und so aus dem Grundwasser verschwinden. Glücklicherweise ist die Wanderung des C-14 im festen Kalk außerordentlich langsam, denn sie geschieht durch Festkörper-Diffusion. Infolgedessen wird zwar eine sehr

dünne Oberflächenschicht des Kalkgesteins mit dem Wasser im Isotopengleichgewicht sein, diese Schicht ist jedoch so dünn, daß der C-14-Gehalt im Wasser dadurch nicht wesentlich verändert wird. Ist sie einmal gebildet, so wirkt sie als Schutzschicht gegen einen weiteren Verlust von C-14.

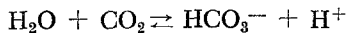
Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die zu Anfang formulierte Bedingung 2, nämlich die Erhaltung des C-14-Gehalts im Grundwasser trotz der langen Wartezeit im Boden, wohl besser erfüllt ist, als man bei einer oberflächlichen Betrachtung anzunehmen geneigt wäre. Die zeitliche Abnahme des C-14 ist also weitgehend nur dem radioaktiven Zerfall zuzuschreiben, so daß das aus der C-14-Analyse errechnete Alter das wirkliche Alter ergibt. Eine interessante Möglichkeit, diese Folgerung auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir in dem Verhalten des relativ seltenen stabilen Kohlenstoffisotops C-13. Diese Kontrollmöglichkeit soll im nächsten Abschnitt diskutiert werden.

### 3. Das Isotopenverhältnis C-13/C-12 als Kriterium für Ursprung und Geschichte des Kohlenstoffs im Grundwasser

Das Verhältnis der stabilen Isotope C-13/C-12 beträgt  $\approx 1/90$ . Kleine Schwankungen in diesem Verhältnis in der Natur sind auf Isotopentrennung zurückzuführen; der gesamte Schwankungsbereich beträgt etwa 4%.

Es gibt in der Natur im wesentlichen zwei Trennprozesse durch die — verglichen mit dem atmosphärischen  $\text{CO}_2$  — einerseits Meereskalk an C-13 angereichert, Pflanzenmaterial dagegen abgereichert ist. Die beiden Effekte sind in Abb. 3 dargestellt. Aus praktischen Gründen hat man das mittlere Isotopenverhältnis von Meereskalk als Standard gewählt; alle anderen Isotopenverhältnisse werden als Abweichung von diesem Wert angegeben:  $\delta \text{C-13}$  (‰). Man sieht aus der Figur, daß Meereskalk um etwa 8‰ angereichert und Landpflanzen um etwa 17‰ abgereichert sind.

Die Abreicherung von C-13 während der Assimilation von  $\text{CO}_2$  durch die Pflanzen ist ein kinetischer Effekt und kommt von der größeren Beweglichkeit und Reaktionsfähigkeit des leichteren Moleküls. Die Trennung in dem System atmosphärisches  $\text{CO}_2$  — Bikarbonat — fester Kalk im Ozean ist hingegen ein Gleichgewichtsprozeß: z. B. ist in Gleichgewicht



C-13 im Bikarbonat bevorzugt. Der Unterschied beträgt etwa 8‰. Dieser Gleichgewichtstrennfaktor stellt sich stets ein; würde man z. B. C-13 zu einer der beiden Phasen hinzufügen, so würde sich dieses auf die beiden Phasen verteilen, wobei im Gleichgewicht wiederum im Bikarbonat 8‰ mehr C-13 enthalten wären als im  $\text{CO}_2$ .

Gleichgewichtstrennfaktoren sind generell kleiner als kinetische Effekte. In dem Gleichgewichtssystem  $\text{CO}_2$  — Bikarbonat  $\text{CaCO}_3$  (fest) ist der oben erwähnte Trennfaktor der größte. Die Trennung bei den anderen Teilreaktionen ( $\text{CO}_2$  (gas)  $\rightleftharpoons$   $\text{CO}_2$  (gelöst) und  $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  (fest)) sind beträchtlich kleiner.

Die relativ große (kinetische) Isotopentrennung bei der Pflanzenassimilation ( $-17\text{‰}$ ) ermöglicht es uns, den biogenen Kohlenstoff im Grundwasser zu verfolgen. Die Bestimmungen zwischen den Kohlenstoffisotopenverhältnissen sind für verschiedene Fälle in Abb. 4 dargestellt. Die linke Seite zeigt das System atmosphärisches  $\text{CO}_2$  — Bikarbonat im Ozean — Meereskalk. Dieser Fall ist nicht auf den Ozean beschränkt; auch jeder Süßwassersee, der mit der Atmosphäre in Isotopen-Gleichgewicht ist, zeigt das gleiche Verhältnis.

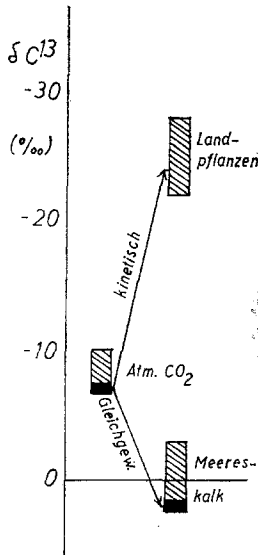


Abb. 3. Die beiden wichtigsten Isotopentrenneffekte in der Natur: 1. Abreicherung von C-13 bei der Assimilation von Pflanzen (ein kinetischer Effekt); 2. C-13 ist im Bikarbonat des Ozeans und im Meereskalk angereichert gegenüber atmosphärischem  $\text{CO}_2$  (ein Gleichgewichtsprozeß). — [ $\delta$  C-13 = Abweichung des Isotopenverhältnisses C-13/C-12 vom Standard (Meereskalk) in ‰].

Im Mittelteil ist der Fall des Grundwassers in humidem Klima skizziert. Humus- $\text{CO}_2$  wird mit Kalziumkarbonat während des Lösungsprozesses 1:1 gemischt, so daß man  $\delta$  C-13 =  $-12\text{‰}$  für das entstehende Bikarbonat erhält.

Durch Isotopenaustausch mit biogenem  $\text{CO}_2$ , welches aus dem Boden im Überschuß entweicht, wird der C-13-Gehalt verringert. Er erreicht schließlich  $\delta$  C-13 =  $-17\text{‰}$ ; nicht  $-25\text{‰}$  wie man zunächst annehmen könnte, denn im Gleichgewicht muß das Bikarbonat wiederum dem oben erwähnten Gleichgewichtstrennfaktor entsprechend  $8\text{‰}$  mehr C-13 enthalten als das biogene  $\text{CO}_2$  in der Gasphase ( $\delta$  C-13 =  $-25\text{‰}$ ). Die Verschiebung des C-13-Gehalts von  $-12\text{‰}$  auf  $-17\text{‰}$  während des Isotopenaustausches entspricht einer Verschiebung des C-14-Gehaltes von 50 auf 100%.

Ein Isotopenaustausch mit der freien Atmosphäre, der den C-13-Gehalt in der entgegengesetzten Richtung verschieben würde, kann im Boden normalerweise nicht auftreten. Die Isotopenzusammensetzung von Süßwasserkalken, welche auch mit C-14 datiert werden können, sind in Abb. 4

ebenfalls enthalten (s. MV 59). In der rechten Hälfte des Diagramms sind die Verhältnisse für Thermalwasser dargestellt (magmatisches  $\text{CO}_2$ ); solches Wasser ist demnach leicht erkennbar auf Grund seines C-13/C12-Verhältnisses.

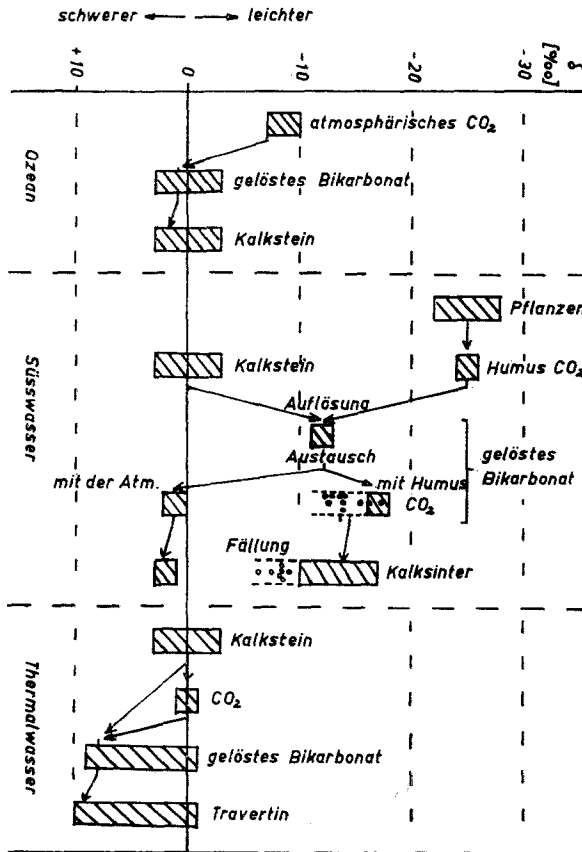


Abb. 4. Kohlenstoffisotopenverhältnis in Wasser unter verschiedenen natürlichen Bedingungen (siehe Text).

Ein Isotopenverhältnis  $\delta \text{C-13} = -16\text{‰}$  würde nach dem eben gesagten einem C-14-Anfangsgehalt von 80–90% entsprechen. Wahrscheinlich ist es jedoch nicht möglich, aus dem C-13-Gehalt quantitative Schlüsse auf den erreichten Grad des Isotopenaustausches zu ziehen, wegen der Unsicherheit im Isotopenverhältnis der Ausgangssubstanzen, nämlich dem Kalkstein und dem Pflanzenmaterial selbst; immerhin ist eine qualitative Abschätzung möglich.

Erfreulicherweise kann gerade der ernsteste Einwand gegen die C-14-Datierung von Grundwasser, nämlich der eventuelle Austausch mit dem

C-14-freien Kalkstein, durch die C-13-Analyse entkräftet werden. Verlöre das Wasser beträchtliche Mengen C-14 auf diesem Wege, so müßte sich der C-13-Gehalt ebenfalls beträchtlich ändern. Nach vollständigem Austausch müßte das Isotopenverhältnis C-13/C-12 im Wasser bei  $0\text{‰}$  liegen. Liegt das Wasser anfangs bei  $-14\text{‰}$ , so entspricht je 10% Verlust an C-14 eine Verschiebung des C-13/C-12-Verhältnisses um etwa  $1,4\text{‰}$ . Man hat also eine recht empfindliche Kontrolle\*). Ebenso kann ein eventueller Austausch mit magmatischem  $\text{CO}_2$  ausgeschlossen werden.

#### 4. Probenentnahme und Meßtechnik

Für eine normale C-14-Analyse sind etwa 2,5 g (200 mMol) Kohlenstoff erforderlich. Dies entspricht einer Menge von etwa 20—200 Litern Wasser, je nach dessen Karbonathärte. Unsere normalen Polyäthylenbehälter haben einen Volumen von etwa 60 Litern, so daß im allgemeinen 1—2 Flaschen erforderlich sind. Das Wasser kann ohne schwerwiegende Vorkehrungen entnommen werden. Es wird unter Vermeidung zu langen und zu intensiven Kontaktes mit der Atmosphäre eingefüllt; die Flaschen werden danach geschlossen und in das Laboratorium transportiert. Dort wird das Wasser angesäuert und das  $\text{CO}_2$  durch Kochen mit einem Spezialtauchsieder extrahiert. Das entwickelte  $\text{CO}_2$  wird durch einen Rückflußkühler geleitet und in einer Vakuumanlage mit flüssiger Luft kondensiert. Die weitere Verarbeitung der  $\text{CO}_2$ -Probe folgt dem normalen Analysengang. Für die C-13-Analyse wird von der für die C-14-Datierung bestimmten  $\text{CO}_2$ -Probe ein kleiner Bruchteil entnommen.

Mittlerweile haben wir noch eine einfachere Methode für die  $\text{CO}_2$ -Gewinnung aus Wasser entwickelt. Das Wasser wird wiederum angesäuert, danach jedoch nur intensiv, und zwar unmittelbar an der Oberfläche gerührt. Ein thermischer Kreislauf in der Gasphase führt das entwickelte  $\text{CO}_2$  über eine Absorberlösung von 250 ml 4 NaOH. Nach 24 Stunden kontinuierlichen Betriebs, der keine Überwachung braucht, ist das  $\text{CO}_2$  dem Wasser quantitativ entzogen und in der kleinen Menge Natronlauge absorbiert, die nun leicht verschickt werden kann. Die Apparatur ist so einfach, daß sie auch in der Nähe der Entnahmestelle aufgebaut werden kann, sofern ein elektrischer Anschluß für den Rührmotor und die Konvektionsheizung vorhanden ist. Durch die neue Methode ist der kostspielige Versand des Wassers über große Strecken nicht mehr erforderlich.

\*) Anmerkung bei der Korrektur: Diese Argumentation wurde neuerdings von E. ERIKSSON angegriffen (siehe z. B. in Application of Isotope Techniques in Hydrology, Report on the Panel Meeting in Vienna Nov. 1961, Int. Atomic Energy Agency, Vienna) mit dem Hinweis auf die mögliche Existenz einer relativ dicken Oberflächenschicht des Kalks im Boden, die sich zwar bezüglich des stabilen C-13 mit dem Wasser im Gleichgewicht befindet, in deren tieferen Bereichen der C-14 aber bereits radioaktiv zerfallen ist, so daß im Austausch mit diesen Bereichen ein Verlust an C-14 denkbar ist, der mit einer Änderung des C-13-Gehaltes im Wasser nicht gekoppelt ist.



### 5. Ergebnisse und Diskussion

Die Datierungsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt und in Abb. 5 graphisch dargestellt. Leider waren die meisten Wasserproben sehr weich, so daß zwei oder mehr 60 l-Flaschen für eine normale C-14-Analyse erforderlich gewesen wären. Die Zahl der Behälter, die zur Verfügung standen, war jedoch begrenzt, und wir hatten daher zu wählen, ob wir entweder nur wenige Proben entnehmen oder eine geringere Genauigkeit der C-14-Altersbestimmung in Kauf nehmen wollten. Die letztere Möglichkeit war vorzuziehen, da ein allgemeiner Überblick angestrebt werden sollte.

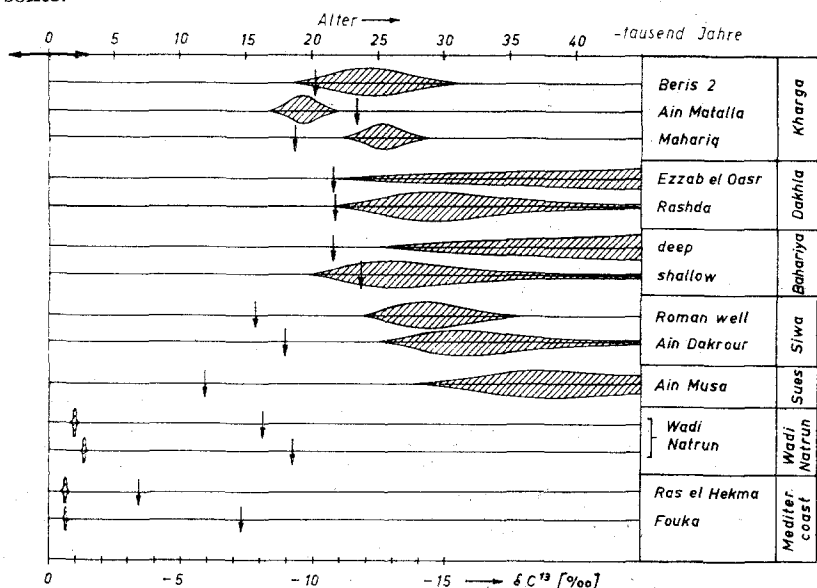


Abb. 5. C-14-Alter des Wassers in der Libyschen Wüste (obere Skala). Die nach unten gerichteten Pfeile bezeichnen die C-13-Abweichungen (untere Skala).

Der Altersberechnung wurde ein C-14-Anfangsgehalt von 72,5% zugrunde gelegt. Dieser spezielle Wert wurde gewählt, um die Unsicherheit im Alter als Folge der Unsicherheit im C-14-Anfangsgehalt (zwischen 50 und 100%) symmetrisch zu machen ( $\pm 3000$  Jahre). Der maximal des hiervon rührende Fehler wurde in Abb. 5 durch 2 Pfeile auf der Zeitachse vermerkt.

Die statistischen Zählfehler sind relativ groß, denn die meisten CO<sub>2</sub>-Proben, die aus den einzelnen Wasserproben gewonnen wurden, mußten mit C-14-freiem CO<sub>2</sub> verdünnt werden, da sie, wie erwähnt, für eine normale Analyse nicht ausreichten. In vielen Fällen lag daher die C-14-Zählrate nahe an der Nachweisgrenze. Nähert sich die Zählrate der Meßgrenze, so wird der Altersfehler zunehmend unsymmetrisch und schließlich in der Richtung zu höherem Alter unendlich. Die C-14-Analyse gibt dann nur

noch ein Mindestalter. Im vorliegenden Fall wurde die Sicherheitsgrenze für die Berechnung des angegebenen Mindestalters zu  $2\sigma$  gewählt ( $\sigma$  = mittlerer Zählfehler). Dies bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß das angegebene Mindestalter unterschritten wird, nur etwa 2,5% beträgt. Abb. 5 zeigt die Meßergebnisse in graphischer Darstellung. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des gemessenen Alters ist, soweit sie von der Zählunsicherheit herrührt, durch die Breite der schraffierten Figur dargestellt.

Zumindest 3 der tiefen artesischen Brunnen (Beris 2, Mahariq, Ain Dakrou) in den verschiedenen Oasen enthalten definitiv C-14. Das Wasser hat ein Alter von etwa 25 000 Jahren. Die zweite Gruppe von Proben (Ezzat el Oasr, Bahariya deep) erreicht die Meßgrenze der Zählapparatur. Beide Quellen haben einen sehr geringen Bikarbonatgehalt, insbesondere der Brunnen Ezzat el Oasr. Diese Probe ergab nur etwa 20% der erforderlichen CO<sub>2</sub>-Menge. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß diese beiden Wasserproben beliebig alt sind, sie können jedoch auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Alter von zwischen 30 und 35 000 Jahre haben. Sie wären dann immerhin 5—10 000 Jahre älter als diejenigen der ersten Gruppe.

Die dritte Gruppe enthält ebenfalls Wasserproben aus den Oasen, jedoch aus flachen Brunnen (Ain Matalla, Rashda, Bahariya shallow, Roman well). Diese Brunnen enthalten allgemein mehr C-14 als die entsprechenden Tiefbrunnen. Zumindest 3 Brunnen aus dieser Gruppe entspringen unter bewachsenem Boden, das Wasser verweilt möglicherweise für eine gewisse Zeit in einem Hohlraum wenige Meter unter der Oberfläche. Dies scheint insbesondere für die Quelle Ain Matalla diskutabel (geschätzte Schüttung  $\approx 0,5$  m<sup>3</sup>/Stunde). Diese Quelle entspringt etwa 6 Meter unter Flur als ein langsam fließendes Rinnsal. Unter diesen Umständen kann das Alter eventuell durch Isotopenaustausch mit rezentem Pflanzen-CO<sub>2</sub> verfälscht sein. Wir wollen daher die Geschwindigkeit eines solchen Austausches abschätzen. Der langsame Schritt im Austauschprozeß ist die Diffusion von CO<sub>2</sub> von der Wasseroberfläche in die Flüssigkeit hinein, denn die Diffusion in der Flüssigkeit ist um etwa einen Faktor 10 000 langsamer als in der Gasphase. Der Austausch kann daher erheblich beschleunigt werden, wenn sich im Wasser Wirbel ausbilden können. Eine solche Turbulenz innerhalb der Flüssigkeit ist jedoch nur dann möglich, wenn sie nicht durch die Reibung im Boden verhindert wird. Es ist ganz offensichtlich, daß Wasser, welches nur die Zwischenräume im Boden füllt, niemals in eine turbulente Bewegung geraten kann. Diese wichtige Tatsache macht es plausibel, daß selbst altes, nahezu C-14-freies artesisches Wasser, auch wenn es eine beträchtliche Entfernung in den oberen Bodenschluchten zurücklegt, bevor es die Oberfläche erreicht, nicht unbedingt eine Altersfälschung durch rezentes Pflanzen-CO<sub>2</sub> erfahren muß, sofern es sich nicht in der obersten dünnen biologisch aktiven Schicht des Bodens bewegt. Wenn das Wasser jedoch einen kleinen unterirdischen See bilden kann, so besteht die Möglichkeit innerer Konvektion, und die Situation ändert sich beträchtlich. Nach Laborexperimenten, die wir in anderem Zusammenhang ausgeführt haben (MV 60 b), sollte die Eindringgeschwin-

Tabelle 1

Analysen Nr.	Ort, Quelle	C-14-Gehalt % Alter *)	$\delta$ C-13 ‰
Ägypten			
H 1267/11—881	<i>Kharga</i> Beris Br 2	3,4 ± 1,1 24 700 + 3100 — 2300	— 10,2
H 1269/ 7—879	<i>Kharga</i> Ain Matalla	6,5 ± 0,9 19 400 ± 1200	— 11,7
H 1270/10—878	<i>Kharga</i> Mahariq	3,1 ± 0,5 25 400 + 1300 — 1100	— 9,4
H 1271/14—893	<i>Dachla</i> Ezzab el Oasr	— 1,8 ± 2,6 > 25 300 (2 $\sigma$ )	— 10,8
H 1272/ 6—883	<i>Dachla</i> Rashda	2,0 ± 1,0 28 900 + 5700 — 3400 > 23 200 (2 $\sigma$ )	— 10,9
H 1280/ 4—891	<i>Bahariya</i> deep well	0,1 ± 1,3 > 29 000 (2 $\sigma$ )	— 10,8
H 1281/ 9—890	<i>Bahariya</i> shallow well (American Well)	2,9 ± 1,2 26 000 + 4200 — 2800	— 11,9
H 1278/17—884	<i>Wadi Natrun</i>	51,3 ± 0,5 (2 780 ± 85)	— 8,1
H 1279/ 2—886	<i>Wadi Natrun</i>	56,8 ± 0,6 (1 950 ± 90)	— 9,3
H 1273/12—888	<i>Sues</i> Ain Musa	0,6 ± 0,5 > 30 900 (2 $\sigma$ )	— 5,9
H 1275/ 5—877	<i>Marsa Matruh</i> Ras el Hekma	60,4 ± 0,9 (1 470 ± 115)	— 3,4
H 1274/K5—898	<i>Marsa Matruh</i> Fouka	62,6 ± 0,5 (1 170 ± 65)	— 7,3
H 1276/15—880	<i>Siwa</i> Roman Well	2,2 ± 0,6 28 200 + 2400 — 1900	—
H 1277/ 3—876	<i>Siwa</i> Ain Dakrour	1,7 ± 0,7 30 000 + 4100 — 2700	— 9,0
Libyen (Küstengebiet)			
H 854/ 6—690	<i>Tripolis</i>	91,0 ± 0,9 (— 1 820 ± 80)	— 8,9
H 850/ 2—694	<i>Targiura</i>	64,8 ± 0,8 (2 930 ± 100)	— 6,5
H 852/ 4—692	<i>Garabulli</i>	47,1 ± 0,7 (3 470 ± 120)	— 8,8
H 851/ 3—693	<i>Homs</i>	70,0 ± 0,9 (280 ± 100)	— 8,0
H 853/ 5—689	<i>Tarhuna</i>	55,8 ± 1,2 (2 150 ± 115)	— 8,4
H 849/ 1—686	<i>Suk el Sebt</i>	67,1 ± 0,8 (630 ± 100)	— 8,5

\*) Unter der Annahme eines C-14-Anfangsgehalts von 72,5%. Bei C-14-Gehalten über 50%, wo wegen des angenehmen Streubereichs des C-14-Anfangsgehaltes eine signifikante Datierung nicht möglich ist, wurden die errechneten Alterszahlen in Klammern gesetzt. Die angegebenen Altersfehler enthalten nur die Zählunsicherheit, daneben besteht der vom unbekanntem C-14-Anfangsgehalt herrührende Fehler von etwa ± 3000 Jahren.

digkeit von  $\text{CO}_2$  in die Wasseroberfläche unter den angenommenen Bedingungen in der Größenordnung  $\approx 1$  mm/Stunde liegen. Mit diesem Zahlenwert können wir dann eine grobe Abschätzung für das Wasser von Ain Matalla geben. Beträgt die unterirdische Wasseroberfläche einige Quadratmeter, so kann das Wasser leicht die wenigen Prozent zusätzlichen Kohlenstoff-14 auf sammeln, um die das Ain Matalla Wasser höher als die vergleichbaren Brunnen Bahariya und Beris liegt. Die geringe Schüttung und die entsprechend lange Aufenthaltsdauer des Wassers in der Quelle ist der Hauptgrund für den relativ starken Isotopenaustausch. Die Quelle Rashda, die ebenfalls als kleiner Bach entspringt, liegt in einem dichtbewachsenen Palmengarten, sie hat jedoch eine wesentlich höhere Schüttung (schätzungsweise  $50 \text{ m}^3/\text{Stunde}$ ) und demzufolge sollte die Aufnahme von C-14 viel geringer sein. Dies scheint in der Tat zuzutreffen.

Obwohl es alles in allem keineswegs unplausibel ist, daß das Wasser aus den flachen Quellen tatsächlich jünger ist als jenes aus den Tiefbrunnen, muß doch die eben erwähnte Fehlerquelle im Auge behalten werden.

Die vierte Gruppe der Grundwasserproben ist sehr jung. Hierzu gehört das Wasser von der Küstenzone und die Proben von Wadi Natrun. Für das Wasser aus der Küstenzone (Ras el Hekma — Galerie, Fouka) entspricht dies völlig den Erwartungen. Die Ergebnisse von Wadi Natrun andererseits machen es sehr wahrscheinlich, daß das Grundwasser sich dort aus dem Niltal herleitet.

Es muß festgestellt werden, daß auch die offensichtlich rezenten Proben von der Galerie in Ras el Hekma und von Fouka, ebenso wie die mehr oder weniger rezenten Proben aus dem Küstengebiet von Libyen (Targiura, Garabulli, Homs, Tarhuna, Suk el Sebt), einen relativ geringen C-14-Gehalt haben. Er liegt im Mittel niedriger als der von uns generell angenommene Anfangsgehalt von  $72,5\%$  und selbstverständlich niedriger als die von Mitteleuropa her gewohnten  $85\%$ . Gleichzeitig ist der C-13-Gehalt höher ( $\delta \text{ C-13} \approx -8\text{‰}$  statt  $\approx -14\text{‰}$ ). Wollte man annehmen, das Wasser habe ursprünglich einen „normalen“ C-13-Anfangsgehalt gehabt ( $\delta \text{ C-13} = -14\text{‰}$ ), so könnte der Anstieg im C-13-Gehalt einem Isotopenaustausch im Laufe der Zeit zwischen Wasser und Gestein entsprechen, wie er bereits in Abschnitt 3 diskutiert wurde. Ein Anstieg von  $\delta \text{ C-13} = -14\text{‰}$  auf  $-12,2\text{‰}$  (Beris) würde bedeuten, daß der ursprüngliche Unterschied zwischen Wasser ( $-14\text{‰}$ ) und Kalkstein ( $0\text{‰}$ ) um  $30\%$  abgenommen hätte und dasselbe würde für C-14 gelten. Wäre diese Interpretation richtig, so erschiene das Wasser etwa 3000 Jahre zu alt. Zwar wäre der dadurch verursachte Fehler immer noch nicht sehr ernst zu nehmen, doch zeigt sich, daß diese Erklärung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht zutrifft.

Über die Argumente in Abschnitt 3 hinaus erschiene es seltsam, daß gerade die tiefsten Quellen mit dem ältesten Wasser (Ezzab el Oasr  $\delta \text{ C-13} = -10,8\text{‰}$ , Bahariya deep  $-10,8\text{‰}$ , Beris  $-10,2\text{‰}$ ) ein geringeres Maß von Isotopenaustausch mit dem Gestein erreicht haben sollten als das rezente Wasser von Wadi Natrun ( $-8,1\text{‰}$  und  $-9,3\text{‰}$ ), Fouka

( $-7,3\text{‰}$ ) und Ras el Hekma ( $-3,4\text{‰}$ ). Es muß daher der Schluß gezogen werden, daß die C-13-Werte offensichtlich von Anfang an andere waren als in feucht-gemäßigtem Klima. Die Geschichte des Regenwassers in feuchtem Klima wurde in Abschnitt I eingehend diskutiert. Dort versichert ein großer Teil des Niederschlags auf der Stelle (etwa ein Drittel der Gesamtmenge). Unter ariden oder semiariden Bedingungen kann jedoch das Wasser wegen seiner Oberflächenspannung nicht sofort in die trockene Erde eindringen. Es dauert eine Weile, bis der Boden durchfeuchtet ist; der größte Teil des Regenwassers läuft daher ab und wird entweder in einer nahegelegenen Mulde gesammelt, wo es einen kleinen See bildet, oder es wird durch ein Wadi über größere Strecken hinweggeführt. Welche Anfangsgehalte an C-14 und C-13 haben wir unter solchen Bedingungen zu erwarten?

Wir werden nur den extremen Fall diskutieren, nämlich keine Vegetation und nur gelegentlichen Niederschlag. Schließen wir biologische Aktivität gänzlich aus, so beträgt die maximale Konzentration an  $\text{HCO}_3^-$  1,2 mE/l ( $3,4^\circ$  d. H.) im Gleichgewicht mit dem atmosphärischen  $\text{CO}_2$  (s. Abb. 2), und man würde wie im Ozean einen C-13-Gehalt von  $0\text{‰}$  erwarten. Dies ist jedoch nicht notwendigerweise richtig.

Soll eine bestimmte Menge Kalkstein gelöst werden, so muß das Wasser, wie bereits früher erwähnt, ebensoviel gasförmiges  $\text{CO}_2$  absorbieren. Man sieht leicht aus Abb. 2 und Gl. 1, daß Wasser im Gleichgewicht mit Kalk und atmosphärischem  $\text{CO}_2$  rund 100mal so viel Kohlenstoff enthält als destilliertes Wasser allein in Kontakt mit der Atmosphäre. Es folgt daraus, daß mit der Atmosphäre gesättigtes Regenwasser, welches rasch in die Tiefe eines kalkhaltigen aber sterilen Bodens gebracht wird, nicht in der Lage ist, merkliche Mengen Kalk aufzulösen. Der Nachschub an atmosphärischem  $\text{CO}_2$  ist zu stark gehemmt, weil turbulenter Transport in der Erde nicht möglich ist.

In einem flachen See, oder noch besser, in flachem fließendem Wasser kann das  $\text{CO}_2$  jedoch schnell genug absorbiert werden. Die Absorptionsgeschwindigkeit kann mit Hilfe der auf Seite 620 erwähnten Experimente abgeschätzt werden. Zum Beispiel bräuchte eine 5 cm tiefe Pfütze auf Kalkboden je nach den Wind- und damit Turbulenzverhältnissen in der Pfütze etwa 1—5 Tage, um die Gleichgewichtsmenge Kalk aufzulösen.

Das gebildete Bikarbonat wäre aber nicht in Isotopen gleichgewicht mit der Atmosphäre ( $\delta\text{C-13} = 0\text{‰}$ ), denn die eben erwähnte  $\text{CO}_2$ -Absorption aus der Atmosphäre ist anfangs eine gerichtete Reaktion:  $\text{CO}_2$  wird absorbiert und als Bikarbonat gebunden. Im atmosphärischen  $\text{CO}_2$  ist  $\delta\text{C-13} = -7\text{‰}$  (Abb. 3). Die kinetische Isotopentrennung während der Absorption des  $\text{CO}_2$  im Wasser beträgt etwa  $-4\text{‰}$ , so daß das absorbierte  $\text{CO}_2$   $\delta\text{C-13} = 11\text{‰}$  hat. Berücksichtigt man, daß dieselbe Menge Kalk gelöst wird, so erhält man schließlich für das Bikarbonat ein  $\delta\text{C-13} \approx -5\text{‰}$  und einen C-14-Gehalt von 50%. Das Wasser würde schließlich auch Isotopengleichgewicht erreichen ( $\delta\text{C-13} = 0\text{‰}$ , C-14-Gehalt 100%), wenn es nach Erreichung des Lösungsgleichgewichts für eine ausreichende Zeitspanne weiterhin mit der Atmosphäre in Kontakt stünde.

## Aufsätze

Selbstverständlich gibt es zwischen den 2 Extremfällen humid und arid einen stufenlosen Übergang und das beobachtete Isotopenverhältnis für das Wasser aus der Küstenzone von etwa  $\delta C-13 = -8\text{‰}$  scheint unter Berücksichtigung der klimatischen Verhältnisse durchaus plausibel. Wir können aus diesen Überlegungen schließlich noch den interessanten Schluß ziehen, daß zu der Zeit, als das Grundwasserreservoir unter den Oasen gebildet wurde, die klimatischen Verhältnisse wahrscheinlich zwar humider waren als sie es heute im Küstengebiet sind, jedoch nicht so humid wie heute in Mitteleuropa.

Einige von den hier untersuchten Quellen enthalten außerdem mit Sicherheit Natriumbikarbonat, z. B. Wadi Natrun und Mahariq. Es ist schwierig, den zu erwartenden C-13- und C-14-Gehalt vorherzusagen, solange die Bildungsweise des Natriumkarbonats nicht ganz geklärt ist, und es erscheinen weitere eingehende Untersuchungen erforderlich.

## Literatur

- Mnn 57 K. O. MÜNNICH, Messungen des C-14-Gehaltes von hartem Grundwasser, *Naturwiss.* **44**, 32 (1957).
- BMV 59 R. BRINKMANN, K. O. MÜNNICH und J. C. VOGEL, C-14-Altersbestimmungen von Grundwasser, *Naturwiss.* **46**, 10 (1959).
- MV 59 K. O. MÜNNICH und J. C. VOGEL, C-14-Altersbestimmung von Süßwasser-Kalkablagerungen, *Naturwiss.* **46**, 168 (1959).
- Vgl 59 J. C. VOGEL, Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **16**, 236 (1959)
- Vgl 60 J. C. VOGEL, Isotope Separation Factors for Carbon in the Equilibrium System Carbon-Dioxide — Bicarbonate — Carbonate, *Proceedings of the Summer Course of Nuclear Geology, Varenna September 1960. Comitato Nazionale per l'Energia Nucleare, Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa.*
- MV 60 a K. O. MÜNNICH and J. C. VOGEL, C-14 Age Determination of Deep Ground-Water, *International Association of Scientific Hydrology, XII. General Assembly Helsinki 1960, Commission of Subterranean Water Publication Nr. 52*, 537 (1960), L. J. Tison (ed.) Gentbrugge, Belgium.
- MV 60 b K. O. MÜNNICH, J. C. VOGEL und W. S. BROECKER, Seasonal Variations in C-14-Content of Atmospheric CO<sub>2</sub>, Vortrag Helsinki August 1960 an der XII. Generalversammlung der International Union of Geodesy and Geophysics.