

Datierung mit der ^3He -Tritium-Methode am Beispiel der Uferfiltration im Oderbruch

Jürgen Sültenfuß, Gudrun Massmann

Kurzfassung

Die ^3He /Tritium-Methode eignet sich ausgezeichnet für die Datierung von Grundwasser. Sie basiert auf der Messung von radioaktivem Wasserstoff (Tritium, ^3H) und seinem Zerfallsprodukt Helium-3 (^3He). Die Vor- und Nachteile der Methode werden ausführlich diskutiert. Ein methodischer Schwerpunkt liegt auf der Abtrennung des tritiogenen ^3He von anderen Heliumquellen. Die Methode wird mit der klassischen Altersabschätzung mittels Tritiumkonzentrationen verglichen. Die Ergebnisse eines Anwendungsbeispiels aus einem Grundwasserleiter im Oderbruch werden vorgestellt. In dem durch Uferfiltration geprägten Grundwasserleiter wurden Wasserproben entlang des Infiltrationsweges bis in eine Entfernung von 5 km vom Vorfluter (Oder) datiert. Entlang des Fließweges nimmt das Grundwasseralter von wenigen Monaten bis auf über 40 Jahre stetig zu. Dabei reichert sich auch radiogen erzeugtes ^4He im Grundwasser an. Lokal konnte im zentralen Polder der Eintrag von jüngerem Sickerwasser aus der ungesättigten Zone nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Datierung werden mit den aus konventionellen hydraulischen und hydrochemischen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen verglichen und bestätigen diese.

Abstract

Dating with the ^3He -tritium-method: an example of bank filtration in the Oderbruch region

The helium-tritium method is an excellent tool for dating groundwater. This method is based on analysis of radioactive hydrogen (tritium, ^3H) and its decay product helium-3 (^3He). The paper discusses advantages and disadvantages of the method. The methodological emphasis is on the separation of tritiogenic ^3He from additional ^3He sources. The method is compared to the classical dating of groundwater with ^3H concentrations only. Results of an application example are given for an aquifer in the Oderbruch. The aquifer is recharged by bank-filtration and water samples were dated along the infiltration path up to a distance of 5 km from the infiltration source (river Oder). The age of the groundwater increases from a few months to more than 40 years along the flow path. In addition, radiogenic ^4He accumulates in the groundwater. Locally, recharge through the unsaturated zone could be identified in the central polder. The age dating results are compared to conventional hydraulic and hydrochemical investigations and confirm them.

Einleitung

Für die Untersuchungen der Dynamik von Grundwassersystemen ist das Wissen über deren zeitliche Entwicklung von großer Bedeutung. Das Messen des Parameters Zeit mit einer internen Uhr ist für Studien des Grundwasseralters, der Neubildungsrate, des Infiltrationszeitpunktes, der Fließgeschwindigkeiten, der Dispersion oder auch der chemisch-biochemischen Umsetzungsraten erforderlich. Verschiedene Methoden sind für die Untersuchungen an jungen Grundwassersystemen entwickelt worden um Informationen über deren zeitliche Entwicklung zu erlangen. So lässt sich z. B. die Strömungsdynamik des Grundwassers bei Kenntnis der Hydrogeologie und der hydraulischen Parameter mithilfe von Strömungsmodellen (z. B. FEFLOW; WASY 2001a) modellieren. Für Studien an Grundwassersystemen mit sehr kurzen Zeitskalen und Fließwegen können definierte Mengen künstlicher Tracer eingesetzt werden. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass es sich sorgfältig planen lässt, jedoch sind die zu untersuchenden Systeme auf der Längen- und Zeitskala eher klein.

In der Hydrogeologie haben sich Studien mit Umwelttracern – besonders durch die Weiterentwicklung der Analysetechniken –

Dr. J. Sültenfuß,
Universität Bremen, Institut für Umwelphysik,
Abteilung Ozeanographie,
Otto-Hahn-Allee, 28359 Bremen,
Telefon: 0421-218-4317, Telefax: 0421-218-7018,
E-Mail: suelten@uni-bremen.de

Dr. G. Massmann,
Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften,
AB Hydrogeologie,
Malteserstr. 74–100, 12249 Berlin,
Telefon: 030-838-70472, Telefax: 030-838-70742,
E-Mail: massmann@zedat.fu-berlin.de

Eingang des Beitrages: 21.11.2003

Eingang des überarbeiteten Beitrages: 22.09.2004

als sehr wirkungsvoll erwiesen. Sie decken weite Einsatzfelder ab (s. a. COOK & HERCZEG 2000). Die Umwelttracer sollten im Idealfall definierte, zeitlich variierende Randbedingungen aufweisen und einer bekannten und überschaubaren Chemie unterliegen (bzw. nicht reaktiv sein). Diese Tracer können natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sein. Viele Tracer (z. B. ^{14}C , ^{36}Cl) enthalten Anteile beider Quellen. Klassische Tracer natürlichen Ursprungs sind u. a. ^2H und ^{18}O , die als Teil des Wassermoleküls einem konservativen Transport unterliegen. Die anthropogenen und relativ stabilen FCKWs haben viele Einsatzfelder erschließen können (COOK & SOLOMON 1997). Seit einigen Jahren gewinnen Messungen des anthropogenen und wenig reaktiven SF_6 an Bedeutung (BUSENBERG & PLUMMER 2000). Anthropogene Radioisotope, die aus Kernwaffentests und kerntechnischen Anlagen stammen wie ^{85}Kr und ^3H sind in den letzten Dekaden in vielen Studien untersucht worden. Natürliche Radioisotope wie ^{39}Ar , ^{222}Rn haben dagegen eine geringere Bedeutung. ^{14}C ist in vielen Studien betrachtet worden, jedoch ist die Berücksichtigung des Isotopenaustauschs in der Geochemie des Kohlenstoffs unverzichtbar. Einen guten Überblick über diese Tracer und ihre Anwendungen findet man in COOK & HERCZEG (2000).

Weltweit stark verbreitet ist die Untersuchung der Tritiumverteilung für hydrogeologische Forschungen. Die Gründe dafür sind sicher auch die günstigen Analysekosten und die Erfahrungen aus vier Jahrzehnten im Umgang mit diesem Tracer. Tritium (radioaktiver Wasserstoff: T oder ^3H) wurde in den späten 50er und frühen 60er Jahren durch oberirdische Wasserstoffbombentests in großen Mengen in die Atmosphäre emittiert. Der größte Teil wurde in der Stratosphäre der Nordhemisphäre deponiert und gelangt in mittleren Breiten im Spätwinter in Form vom $^3\text{H}^1\text{HO}$ in den hydrologischen Kreislauf der Troposphäre. Mit dem Niederschlag wird Tritium aus der Troposphäre ausgewaschen und im Ozean, in Flüssen und Seen, in der Biosphäre und im Grundwasser deponiert. Die breitenabhängige Tritium-Niederschlagskonzentration wird durch regional stark variierende Niederschlags- und Wiederverdampfungsraten beeinflusst. Da der Ozean für Tritium eine fast 100prozentige

Senke darstellt, sind Tritiumkonzentrationen des hier verdampften Wassers stark reduziert. Dieser Einfluss auf die Niederschlagskonzentrationen reicht je nach Klimatologie weit in kontinentale Regionen hinein (sog. Kontinentaleffekt) (WEISS & ROETHER 1980, ROZANSKI et al. 1991).

Abbildung 1 zeigt für verschiedene Messstationen der Nordhemisphäre die Jahresmittel der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag. Die Tritiumkonzentrationen lagen 1962 bis zu 3 Größenordnungen über der natürlichen Tritiumkonzentration (ROETHER 1967). Die relative Abnahme weist für fast alle Stationen der Nordhemisphäre die gleiche Struktur auf. In ozeannahen Regionen sind die Konzentrationen heute fast auf die Werte vor den Bombentests abgeklungen.

Tritium zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12,32 Jahren zu ^3He (LUCAS & UNTERWEGER, 2000), dem leichten und seltenen Heliumisotop. Das atmosphärische $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis beträgt $1,38 \cdot 10^{-6}$ (CLARKE et al. 1976), die atmosphärische Heliumkonzentration 5,24 ppm (GLÜCKAUF 1946). Die Tritiumkonzentration im Wasser wird als das Verhältnis von Tritiumkernen zu ^1H -Wasserstoffkernen in Tritium Units [TU] angegeben: 1 TU = $1/10^{18}$ $^3\text{H}/^1\text{H}$ (oder auch als Aktivität pro Masse: 1 TU = 8,38 Bq/kg). Der vollständige Zerfall von 1 TU Tritium erhöht die ^3He -Konzentration je kg Wasser um $2,5 \cdot 10^{-12}$ Nml. Dies sind 3,9 % des ^3He -Löslichkeit-Gleichgewichtswertes für Süßwasser bei 10 °C.

In diesem Artikel wird die Datierung junger Grundwässer (Alter: 1–40 Jahre) mithilfe der kombinierten Analyse von Tritium und seinem Zerfallsprodukt Helium-3 (^3He) beschrieben. Die Helium-Tritium-Methode zur Grundwasserdatierung wird detailliert erläutert. Ihre Vorteile und Einschränkungen werden methodisch untersucht und anhand von Daten diskutiert. Die Ergebnisse der Altersbestimmung für Uferfiltrat in einem Grundwasserleiter im Oderbruch werden vorgestellt und erläutert. Die Einflüsse von dispersiven Stofftransportprozessen auf das ^3He -T-Alter werden hier nicht untersucht, obwohl das ^3He -T-Alter für solche Systeme dann nicht der mittleren Verweilzeit entspricht. Informationen über die Anteile von Wasser verschiedener Alter (sog. Altersverteilung) erhält man mit Strömungsmodellen, die den dispersiven Tracertransport berücksichtigen.

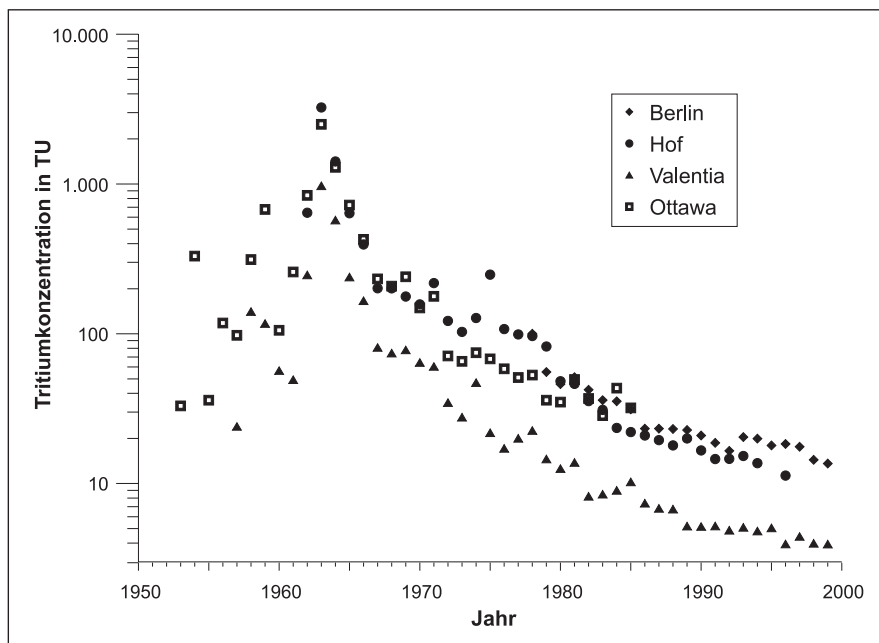


Abb. 1: Jahresmittelwerte der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag für die Stationen Berlin, Hof, Valentia (irische Westküste) und Ottawa (Daten: GNIP/IAEA, <http://isohis.iaea.org>)

Die Methode

Abbildung 2 zeigt für Hof in Bayern die zerfallskorrigierte Tritiumkonzentration im Niederschlag, d. h. die Tritiumkonzentration, die man für damals genommene Proben erhielte, würde man sie am 01.01.2002 messen. Neben den Monatsmittelwerten sind die Jahresmittelwerte und die Sommer- bzw. Wintermittelwerte dargestellt. Für den Zeitraum 1953–1962 gibt es nur wenige Stationen, für die kontinuierliche Datensätze vorliegen. Die Tritium-Niederschlagskonzentrationen von vor 1953 werden in kontinentalen Regionen auf 2–5 TU geschätzt – entsprechend zerfallskorrigiert wären sie heute kleiner als 0,3 TU (ROETHER 1967).

Für eine Altersbestimmung mit Tritium ordnet man der gemessenen Tritiumkonzentration einer Grundwasserprobe durch den Vergleich mit den Konzentrationen im Niederschlag einen Infiltrationszeitraum zu. Die Daten der Niederschlagskonzentrationen sollten deshalb den Tritiumeintrag im Infiltrationsgebiet möglichst gut repräsentieren. In guter Näherung kann man annehmen, dass die Tritiumkonzentration im neugebildeten Grundwasser der im Niederschlag entspricht. Je nach Art der Infiltration kann jedoch der Zeitraum zwischen dem Niederschlagsereignis und der Grundwasserneubildung erheblich sein. Der Zerfall von 5,5 % des Tritiums pro Jahr wäre dann zu berücksichtigen. Die Daten in Abbildung 2 deuten schon auf einen entscheidenden Nachteil der Datierung des Grundwassers mit Tritium alleine hin. Anhand der Tritiumkonzentrationen kann man Grundwässer, die in den Jahren 1982–1995 gebildet wurden, nicht voneinander unterscheiden. Gleiches gilt für Grundwässer, die im Zeitraum 1967–1979 infiltrierten. Gemittelte Tritium-Niederschlagskonzentrationen aus den Sommer- und Wintermonaten unterscheiden sich etwa um den Faktor zwei. Nimmt man an, dass auch die Grundwasserneubildungsrate saisonal variiert, so wird die Verlässlichkeit der Datierung weiter verringert. Wird in dem Grundwasserleiter junges, tritiumhaltiges Wasser mit altem, tritiumfreiem Wasser vermischt, so verlieren die Probandaten weiter an Aussagekraft. Weiterhin gibt es Tritiumemissionen aus kerntechnischen An-

lagen, die überwiegend die Flüsse belasten. Ohne ein gutes Flusswassermonitoring wäre die Aussagekraft der Tritium-Daten für eine Untersuchung der Uferfiltration stark eingeschränkt. In den meisten Fällen stehen für ein Untersuchungsgebiet nicht mehrere Tritiumdatensätze aus den verschiedenen Jahren zur Verfügung. Aber auch wenn eine so glückliche Situation vorläge, könnte man nur wenig verlässliche Aussagen über die zeitabhängigen Größen des Grundwassersystems machen, da der zerfallskorrigierte Tritiumeintrag seit 1967 eine sehr geringe Dynamik aufweist.

Den oben aufgeführten Schwierigkeiten der Altersbestimmung kann man entgegen, wenn man zusätzlich zum Tritium noch das Tritium-Zerfallsprodukt ^3He misst (im Folgenden als tritogenes ^3He , $^3\text{He}_{\text{trit}}$ bezeichnet). Tritium folgt in Form von HTO-Molekülen dem Fluss des Wassers. Helium bleibt im Wasser gelöst und ist chemisch inert. Die Datierung von Grundwasser durch die kombinierte Messung von Tritium und ^3He wurde schon 1969 (TOLSTINKHIN & KAMENSKIJ 1969) vorgeschlagen. Es brauchte jedoch fast zwei Jahrzehnte, bis die Methode in der Hydrogeologie eingesetzt wurde (WEISE & MOSER 1987, SCHLOSSER et al. 1988). In der Limnologie ist die Helium-Tritium-Methode 1977 von TORGERSEN et al. (1977) eingeführt worden. Zahlreiche limnologische Studien wurden von einer Forschergruppe an der ETH Zürich durchgeführt (HOHMANN et al. 1998). In der Ozeanographie wurden in den 90er Jahren über 25.000 Proben auf Tritium und Helium-Isotope analysiert (SCHLOSSER et al. 2001, JENKINS 1998, SÜLTENFUSS 1998).

Aus der Relation der Tritiumkonzentration und der Konzentration des tritogenen ^3He gewinnt man mit Gleichung 1 einen Zeitparameter, der vom Eintrag unabhängig ist, d. h. völlig unabhängig von saisonalen oder regionalen Variationen oder lokalen Tritiumkontaminationen. Dieser Zeitparameter t wird im Folgenden Helium-Tritium-Alter genannt.

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

mit Zerfallskonstante $\lambda = 0,05626 \text{ s}^{-1}$

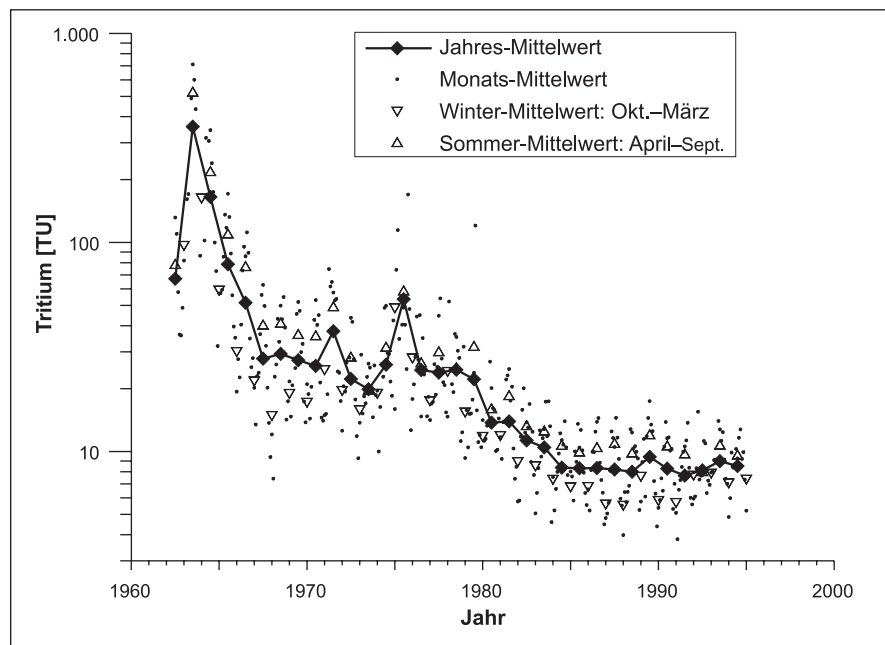


Abb. 2: Zum 1.1. 2002 verbliebene Tritiumkonzentrationen im Niederschlag des Zeitraums 1963–1995 für Hof (Daten GNIPI/IAEA, <http://isohis.iaea.org>)

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

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

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

Zu Bedingung 1: Neben tritiogenem He gibt es vier weitere Quellen für ^3He :

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

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

Zwei weitere Quellen für ^3He im Grundwasserleiter sind nicht atmosphärischer Art:

- iii) Helium, welches aus dem Zerfall von Uran und Thorium stammt: radiogenes Helium (He_{rad}),
- iv) Helium, welches aus dem Erdmantel aufsteigt: primordiales Helium (He_{prim}).

Helium aus den letzten beiden Quellen unterscheidet sich in den $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnissen deutlich von dem atmosphärischen Helium.

Zu Bedingung 2: Die radioaktive Helium-Tritium-Uhr beginnt erst dann zu ticken, wenn der Kontakt des Wassers mit der Atmosphäre unterbunden ist, i. d. R. also erst beim Übergang des Wassers in die gesättigte Zone. Würde im Grundwasser akkumuliertes ^3He durch erneuten Kontakt mit der Atmosphäre äquilibrieren, würde die Helium-Tritium-Uhr auf Null gesetzt werden.

Zu Bedingung 3: Ist der Transport von Wasser im Grundwasserleiter durch dispersive Prozesse geprägt oder findet eine Mischung verschiedener Wässer statt, so werden auch die ^3He - und Tritiumkonzentrationen am Ort der Probennahme durch die Mischung von Wässern verschiedener Alter gegeben sein. Zu beachten ist dann, dass τ in solchen Fällen nicht das mittlere Alter angibt. Dies ist nur für eine Mischung aus jungen Wässern gültig. In diesem Fall kann Gleichung 1 linearisiert werden und führt zu Gleichung 2.

$$[2] \quad \tau \cong \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{^3\text{He}_{\text{trit}}}{^3\text{H}} \quad \text{für } ^3\text{He}_{\text{trit}} \ll ^3\text{H}, \text{ Alter} \leq 4 \text{ Jahre}, ^3\text{H} \sim \text{konstant}$$

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

$$[3] \quad ^3\text{He}_{\text{sample}} = ^3\text{He}_{\text{trit}} + ^3\text{He}_{\text{equi}} + ^3\text{He}_{\text{excess}} + ^3\text{He}_{\text{rad}} + ^3\text{He}_{\text{prim}}$$

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

Die Gleichgewichtsanteile der im Wasser gelösten Heliumisotope (He_{equi}) sind durch die Temperatur (θ), den Salzgehalt (S) und den atmosphärischen Druck (p) zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung (genauer: den Verlust des Kontaktes mit der Atmosphäre) bestimmt. Diese Gleichgewichtsanteile kann man für Helium durch die Löslichkeitsfunktion von WEISS (1971) berechnen. Der $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenfraktionierungsfaktor α ist bei BENSON & KRAUSE (1980) verzeichnet. He_{equi} wird als Funktion von θ , S und p berechnet: $\text{He}_{\text{equi}} = f(\theta, S, p)$. Die Wassertemperatur und der Salzgehalt können bei der Probennahme erfasst werden. Für eine Fehlerbetrachtung muss die Differenz der Temperatur des Wassers bei der Probennahme und der des Wassers bei der Grundwasserneubildung, d. h. zum Zeitpunkt des Verlustes des Kontaktes mit der Atmosphäre, abgeschätzt werden. Das gleiche gilt für die Bestimmung des Salzgehaltes des Probenwassers. Außerdem muss eine Differenz des Atmosphärendrucks aufgrund der Höhendifferenz zwischen Infiltrationsgebiet und der Probennahmestelle berücksichtigt werden. Von der Klimatologie des Infiltrationsgebietes und von den Grundwasserneubildungsprozessen hängt es ab, ob Luftdruckschwankungen zum Infiltrationszeitraum bei der Fehlerabschätzung zu berücksichtigen sind.

Bei einem Anstieg des Grundwasserstandes bei der Grundwasserneubildung kann Luft aus dem Porenraum der zuvor ungesättigten Zone in Lösung gehen. Der entsprechende Überschussanteil für Helium, $\text{He}_{\text{excess}}$, bleibt wegen des erhöhten hydrostatischen Drucks im Wasser gelöst. In erster Näherung geht man davon aus, dass die Luftblasen vollständig gelöst werden und somit die Gase entsprechend ihres atmosphärischen Verhältnisses eingetragen werden. Prozesse höherer Ordnung werden im Wesentlichen durch zwei Modelle beschrieben, die auf der Basis der Verhältnisse verschiedener Edelgaskonzentrationen eine teilweise Lösung der Luftblasen von einer zunächst vollständigen Lösung und anschließender teilweisen Entgasung unterscheiden. Inwieweit diese Prozesse unterschieden werden müssen, hängt von den jeweiligen Datensätzen ab (KIPFER et al. 2002). In dem hier beschriebenen Verfahren werden zusätzlich Neonisotope analysiert. Die einzige Quelle des im Wasser gelösten Neons ist die Atmosphäre: $\text{Ne}_{\text{sample}} = \text{Ne}_{\text{equi}} + \text{Ne}_{\text{excess}}$ ¹. Somit lässt sich der Luftüberschuss quantifizieren. Angenommen wird im Folgenden, dass die Edelgaskonzentrationsverhältnisse im Überschussanteil dem atmosphärischen Wert entsprechen.

$$[4] \quad \text{He}_{\text{excess}} = \text{Ne}_{\text{excess}} \cdot \frac{\text{He}}{\text{Ne}} \Big|_{\text{atmos}}$$

Inwieweit die in der obigen Gleichung implizierte Annahme – „atmosphärische Isotopenverhältnisse“ – erfüllt ist, lässt sich z. B. aus Neonisotopenverhältnissen $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$ abschätzen (PEETERS et al. 2002).

Die Separation der Komponenten des nicht-atmosphärischen Heliums (He_{rad} und He_{prim}) ist problematisch, wenn beide Quellen vorhanden sind. Primordiales Helium findet man im Grund-

¹ Die Neonproduktion in Gestein und Wasser und das Ausgasen von Neon aus dem Erdmantel können vernachlässigt werden.

Tab. 1: ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse der verschiedenen Heliumkomponenten und Separationsverfahren

zu bestimmender Anteil	³ He/ ⁴ He-Verhältnis	erfordert Analyse von	vereinfachte Annahmen zur Ermittlung der Anteile
He _{equi}	1,36 · 10 ⁻⁶	T, S, P	T, S, P entsprechen bei der Grundwasserbildung den Werten der Probenahme
He _{excess}	1,38 · 10 ⁻⁶	⁴ He, ²⁰ Ne, ²² Ne	Isotopenverhältnisse entsprechen den atmosphärischen, keine Fraktionierung
He _{rad}	2 · 10 ⁻⁸	⁴ He, ²⁰ Ne	radiogenes ³ He/ ⁴ He-Verhältnis entspricht dem anderer untersuchter Grundwassersysteme
He _{prim}	2 · 10 ⁻⁵	³ He, ⁴ He, ²⁰ Ne, ³ H	nur in geologisch aktiven Regionen; aus Quellen tritiumfreien Wassers ermitteln

wasser nur in geologisch aktiven Zonen. Wenn für eine Grundwasserprobe gezeigt werden kann, dass kein anthropogenes Tritium in dem Wasserkörper vorhanden ist, so lässt sich eine obere Grenze für das natürliche ³He_{trit} abschätzen. Wie hoch diese Grenze ist, hängt vom Ansatz für die natürliche ³H-Konzentration ab. Für das kontinentale Mitteleuropa kann man 5 TU annehmen (ROETHER 1967). D. h.: übersteigt die gemessene ³He-Konzentration den durch Äquilibration und Luftüberschuss errechneten Wert um mehr als 2,5 · 10⁻¹² Nml/kg (etwa 20 % der Gleichgewichtskonzentration), so enthält die Probe primordiales ³He und damit auch primordiales ⁴He².

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

$$[5] \quad ^4\text{He}_{\text{rad}} = ^4\text{He}_{\text{sample}} - ^4\text{He}_{\text{equi}} - ^4\text{He}_{\text{excess}}$$

Den Anteil des ⁴He_{rad} aus den Uran- und Thoriumkonzentrationen der Gesteinsarten und der Genese des Grundwasserleiters zu bestimmen, ist bisher nicht verlässlich gelungen. Dennoch kann ⁴He_{rad} als qualitative Größe für Aussagen über das Alter von Grundwässern genutzt werden, da mit der Zeit der ⁴He_{rad}-Anteil in einem homogenen Grundwasserleiter zunimmt (BEYERLE et al. 1999, CASTRO et al. 2000).

Tabelle 1 stellt die Heliumkomponenten mit ihren verschiedenen Isotopenverhältnissen und den Separationsverfahren dar. Abbildung 3 zeigt schematisch die auf Gleichgewichtskonzentrationen normierten Komponenten für ³He, ⁴He und Ne. Die Probe soll sowohl radiogenes wie auch tritogenes Helium enthalten.

Aparatives

Zur Edelgasanalyse wird eine Grundwasserprobe in ein Kupferrohr (Volumen ca. 40 ml) gefüllt. Durch einen transparenten Schlauch wird Wasser von einer Tauchpumpe durch das Rohr

gepumpt. So kann kontrolliert werden, ob die Befüllung des Rohres blasenfrei stattfindet. Mit einer Klemme auf der Auslassseite des Rohres kann man den Fluss verringern und damit den Druck im Pumpsystem erhöhen, um die Gefahr des Entgasens des Wassers zu verringern. Das Kupferrohr wird beidseitig zugedreht und kann so mehrere Jahre gelagert werden. Im Labor wird dem Wasser das Gas vollständig entzogen, das dann in Glasampullen überführt wird. Die Glasampullen werden für die spätere Messung zugeschmolzen. Zur Messung der Edelgase Helium und Neon wird eine Ampulle in einem Hochvakuumsystem geöffnet. Alle Gase werden dann mithilfe von Wasserdampf auf Tieftemperaturfallen transferiert. Bei 25 K wird He und Ne von anderen Gasen getrennt. Ein Teil des He-Ne-Gasgemisches wird in einem Quadrupolmassenspektrometer (Pfeiffer QMG 112) auf ⁴He, ²⁰Ne und ²²Ne analysiert. Mit einer weiteren Tieftemperaturfalle (14 K) wird das verbleibende He und Ne auf Aktivkohle gebunden. Nach dem Aufheizen auf 45 K desorbiert nur He, welches anschließend in einem Sektorfeldmassenspektrometer (MAP215-50) auf ³He und ⁴He analysiert wird. Das System wird mit atmosphärischer Luft kalibriert. Die Messgenauigkeit beträgt für ³He/⁴He- und ⁴He/²⁰Ne-Verhältnisse 0,4 % und für Isotopenkonzentrationen 0,7 % (2 σ-Vertrauensbereich) (ROETHER et al. 1998).

Zur Analyse von Tritium wird Probenwasser in trockene 1 l-Flaschen gefüllt. Im Labor wird das Wasser vollständig entgast und in Glaskolben gelagert. Während der Lagerzeit akkumuliert ³He aus dem Zerfall von ³H. Nach einigen Wochen bzw. Monaten (je nach geschätzter Tritiumkonzentration) wird das akkumulierte ³He im Massenspektrometer nachgewiesen. Mit diesem sog. ³He-Anwachs-Verfahren kann man Tritiumkonzentrationen von 0,01 TU nachweisen³, der Fehler beträgt 3 % (2 σ-Vertrauensbereich) (SÜLTENFUSS 1998). Die messtechnisch mögliche Auflösung für das Helium-Tritium-Alter bei gegebener Tritiumkonzentration des Eintrags stellt Abbildung 4 dar. Für rezentes Wasser in Mitteleuropa mit ca. 10 TU würde die Messtechnik eine zeitliche Auflösung des ³He-³H-Alters von 2 Monaten erlauben.

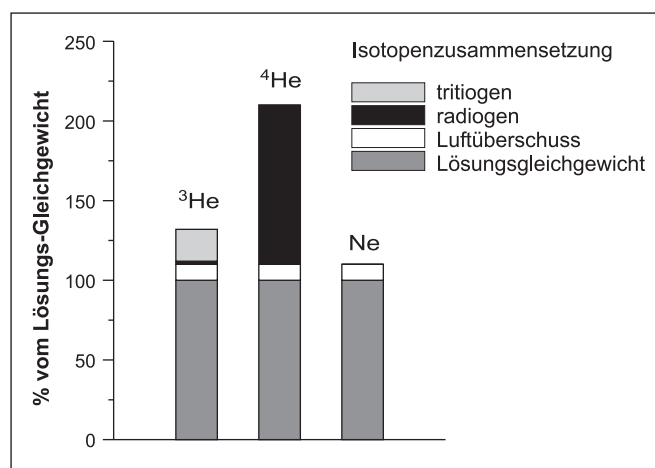


Abb. 3: Komponentenzusammensetzung für ³He, ⁴He und Ne für eine Grundwasserprobe, die radiogenes He und tritogenes ³He enthält

² Das ³He/⁴He-Verhältnis für primordiales He liegt etwa eine Größenordnung über dem atmosphärischen.

³ Nachweisgrenze für 500 g Probenmasse und 6 Monate Anwachszeit.

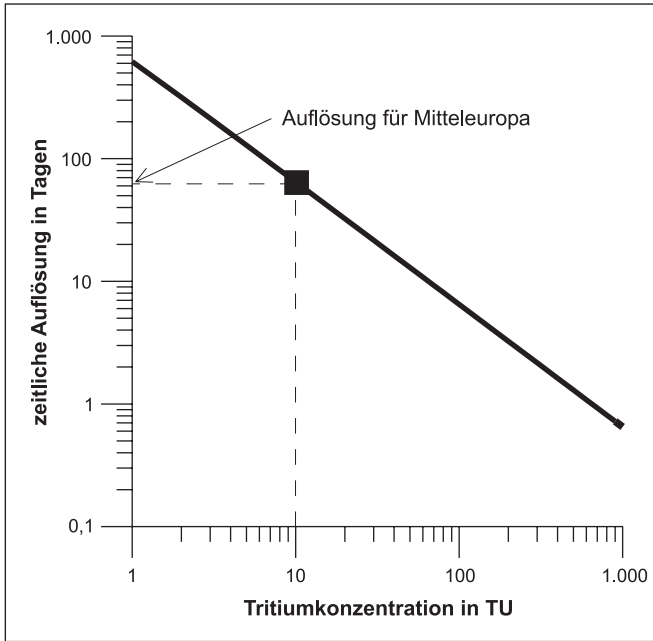


Abb. 4: Messtechnisch erreichbare zeitliche Auflösung des Grundwasseralters als Funktion der Tritiumkonzentration

Auswertungsverfahren

Die Auswertung von gemessenen Edelgasisotopenkonzentrationen wird in diesem Abschnitt exemplarisch an Daten aus drei verschiedenen Untersuchungsgebieten dargestellt (Oderbruch Polder in Brandenburg, Transekte Wannsee und Transekte Lieper Bucht in Berlin). Die Auflösung des Grundwasseralters wird durch die oben genannten Unsicherheiten für die Trennung der verschiedenen Komponenten des ^3He deutlich herabgesetzt. Abbildung 5 zeigt die ^4He - und Ne-Konzentrationen aus den drei Untersuchungsgebieten. Die durchgezogene Linie gibt die Löslichkeitskonzentrationen für verschiedene Temperaturen für Helium und Neon an ($S = 0, p = 1.013 \text{ hPa}$). Für eine Probe, die bei 10°C mit der Atmosphäre äquilibriert wäre und zusätz-

lich Luftblasen eingeschlossen hätte, würden sich die Helium- und Neonkonzentrationen entlang der gestrichelten Linie bewegen. Die $^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentration erhält man aus Gleichung 5. Für die fett markierte Probe ergibt sich (unter der Annahme der Äquilibration bei 10°C) demnach eine Konzentration für $^4\text{He}_{\text{rad}}$ von $6,10^{-6} \text{ Nml/kg}$. Für alle Proben liegt die angenommene Infiltrationstemperatur zwischen 0 und 20°C . Damit lassen sich für alle bis auf zwei Proben (a, b) die gefundenen Helium- und Neonkonzentrationen erklären. Die Ne-Konzentrationen der Proben a und b deuten auf eine geringe Entgasung hin. In der Regel sind die Infiltrationstemperaturen nicht bekannt. Günstigstenfalls werden bei der Probenahme die Grundwassertemperaturen überschätzt (nähe man an, c, d und e wären bei 10°C infiltriert worden), so deuten die He- und Ne-Konzentrationen darauf hin, dass bei der Grundwasserneubildung große Mengen atmosphärischer Luft im Wasser gelöst und anschließend partiell entgast wurden. Dabei kann He wegen seiner größeren Diffusionskonstante schneller austreten als Ne. Das Verhältnis der Diffusionskonstanten von ^3He zu ^4He liegt näher bei eins als das Verhältnis der Diffusionskonstanten von He zu Ne (JÄHNE et al. 1987). Aus diesem Grund führen diffusive Entgasungsprozesse nur zu einer geringen Fraktionierung von ^3He zu ^4He . Die Untersuchung der Fraktionierung der Neonisotopenverhältnisse in der Wasserprobe liefert hier entscheidende Information: zeigen die $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnisse atmosphärische Werte, kann man schließen, dass keine diffusive Entgasung stattgefunden hat – also das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis unbeeinflusst bleibt (PEETERS et al. 2002)⁴. Nimmt man für Proben wie c, d und e an, dass sie kein radiogenes Helium enthalten, ist die Separation von tritogenem ^3He unproblematisch.

Werden jedoch die Infiltrationstemperaturen unterschätzt, so ist die radiogene ^4He -Komponente mit hohen Fehlern behaftet. Dies wird beispielhaft an der Probe f erläutert. Deren He- und Ne-Konzentrationen können interpretiert werden, als wäre die

⁴ Für alle Proben wurden ^{20}Ne - und ^{22}Ne -Isotope untersucht. Die $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$ -Verhältnisse unterscheiden sich nicht signifikant von dem atmosphärischen Verhältnis.

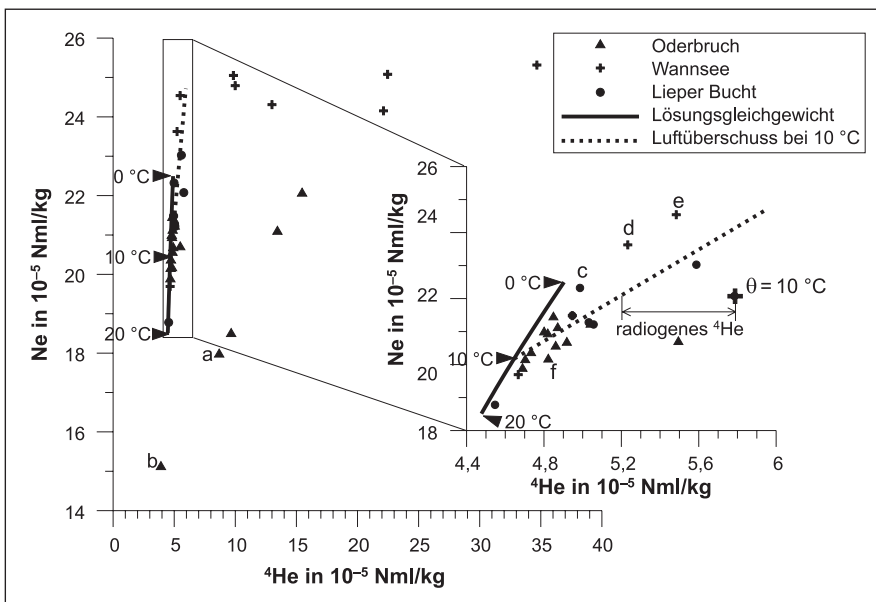


Abb. 5: Neonkonzentration gegen ^4He -Konzentration für Daten aus drei verschiedenen Gebieten: Oderbruch, Berlin Wannsee, Berlin Lieper Bucht

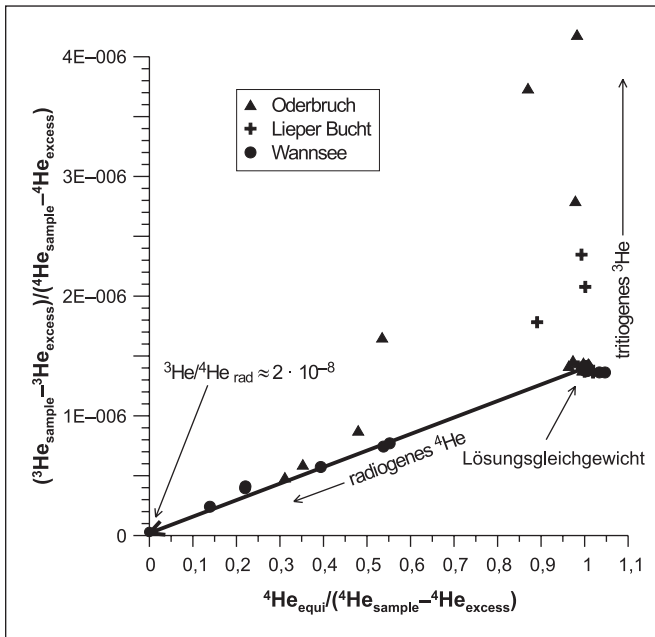


Abb. 6: Darstellung zur Separation von tritiogenem ³He und radiogenem ⁴He. Durch die vertikale Differenz der Datenpunkte von der Entwicklungslinie für radiogenes ⁴He lassen sich Anteile von tritiogenem ³He identifizieren (s. a. WEISE & MOSER 1987)

Probe bei 15 °C ins Lösungsgleichgewicht gelangt. Die ⁴He_{rad}-Konzentration wäre dann Null. Nähme man 10 °C Gleichgewichtstemperatur an, so wäre der Luftüberschuss gleich Null und die ⁴He_{rad}-Konzentration betrüge 2 · 10⁻⁶ Nml/kg. Die dazu korrespondierende atmosphärische ³He-Konzentration betrüge 2,76 · 10⁻¹² Nml/kg, entsprechend 1,1 TU. Eine Unterschätzung der Infiltrationstemperatur führt so zu einer ⁴He_{rad}-Überschätzung und letztlich zu einer ³He_{trit}-Überschätzung (Abb. 3). Abhilfe würde hier die zusätzliche Bestimmung der Konzentrationen der schweren Edelgase (Ar, Kr, Xe) bringen. Mit ihnen lässt sich die Neubildungstemperatur (sog. Edelgastemperatur) ermitteln. Das Verfahren ist detailliert bei KIPFER et al. (2002) beschrieben.

Abbildung 6 zeigt den Datensatz in einer Darstellung, die es ermöglicht festzustellen, mit welchem ³He/⁴He-Verhältnis die Bestimmung des Anteils von radiogenem Helium verträglich ist. Für radiogenes Helium aus Uran- und Thorium-Zerfallsreihen gilt als typischer ein Verhältnis von 2 · 10⁻⁸ (MAMYRIN & TOLSTIKHIN 1984)⁵. Wenn der Grundwasserleiter Gestein mit hohen Lithiumkonzentrationen enthält, ist das Verhältnis größer (n(⁶Li, ³H)α). Die hier vorgestellten Daten sind mit einem ³He/⁴He-Verhältnis von 2 · 10⁻⁸ für radiogenes Helium verträglich. Datenpunkte, die oberhalb der He_{rad}-Geraden liegen, enthalten ³He_{trit}. Daten mit Werten auf der Abszisse größer 1 weisen partielle Entgasung auf. Diese Darstellung zeigt, dass auch für hohe Anteile von radiogenem Helium die Trennung der Komponenten für die hier gezeigten Daten immer zu Werten von ³He_{trit} ≥ 0 führt. Abbildung 7 zeigt für drei Untersuchungsgebiete die so ermittelten ⁴He-Komponenten. Die drei Standorte zeigen unterschiedlich große Anteile von He_{excess}. Im Oderbruch variieren sie von 0–10 % des Gleichgewichtswerts, für die Lieper Bucht sind die Variationen deutlich geringer. Bis auf zwei Proben betragen die He_{excess}-Anteile 9–13 %. Für das Wannsee-Gebiet findet man He_{excess}-Anteile von 25–35 % des Gleichgewichtswertes. Vermutlich sind die unterschiedlich großen He_{excess}-Anteile der drei Untersuchungsgebiete auf Unterschiede in den Infiltrationsbedingungen zurückzuführen.

Große Variationen zeigen die Anteile von ⁴He_{rad} in den drei Gebieten. Im Oderbruch findet man vier Proben mit recht hohen ⁴He_{rad}-Konzentrationen mit bis 1,03 · 10⁻⁴ Nml/kg. Von den Proben der Lieper Bucht weist nur eine Probe eine ⁴He_{rad}-Konzentration in Höhe von 6 · 10⁻⁶ Nml/kg auf.

Abbildung 8 zeigt für die drei Standorte die Verteilung der verschiedenen ³He-Komponenten. Die Beiträge von ³He_{excess} sind aus den ⁴He_{excess}-Werten errechnet worden. Die Beträge von ³He_{rad} wurden aus den ⁴He_{rad}-Komponenten mit einem ³He/⁴He-Verhältnis von 2 · 10⁻⁸ bestimmt. Die Beträge von ³He_{trit} zeigen starke Variationen für alle drei Untersuchungsgebiete. Die Fehler für die ³He_{trit}-Konzentrationen werden im Wesentlichen durch Unsicherheiten des Luftüberschusses und der Infiltrationstem-

⁵ Studien von HOLOCHER et al. (2001) weisen auf einen Wert von 6 · 10⁻⁸ hin.

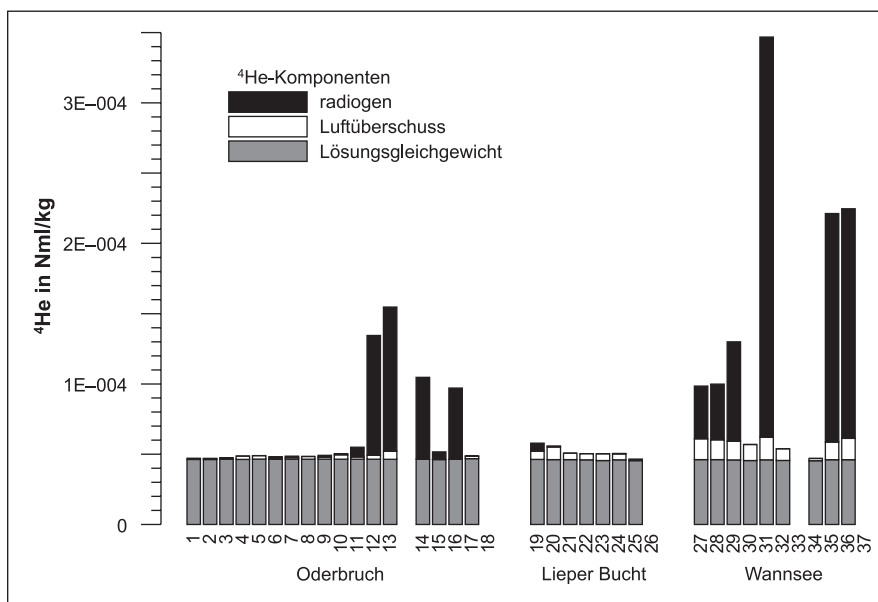


Abb. 7: ⁴He-Konzentrationen aufgespalten nach Komponenten. Für die Probenpaare (27; 28) und (35; 36) wurden jeweils 2 Proben genommen und analysiert. Proben Nr. 18, 26 und 37 sind Gewässeroberflächenproben. Für sie wurden keine Heliumisotopenanalysen durchgeführt. Probe Nr. 33 war beschädigt und konnte nicht untersucht werden

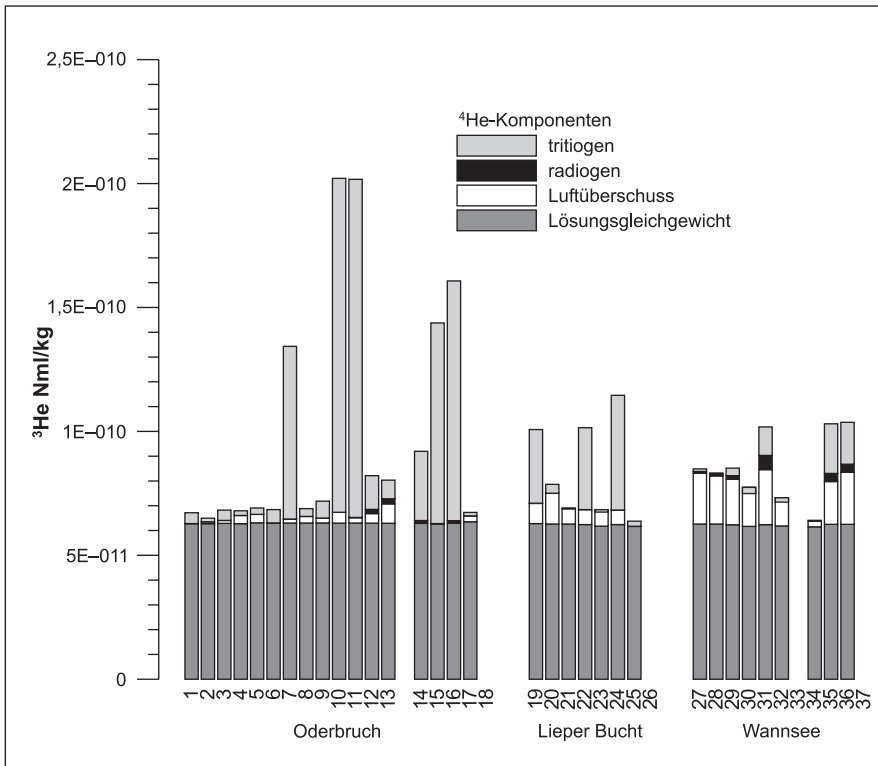


Abb. 8: ³He-Konzentrationen aufgespalten nach Komponenten. Für die Probenpaare (27; 28) und (35; 36) wurden jeweils 2 Proben genommen und analysiert. Zu Nr. 18, 26, 33 und 37 s. Unterschrift Abbildung 7

peratur bestimmt. Für Proben ohne ⁴He_{rad} und mit geringem He_{excess} wird der Fehler von ³He_{trit} auf 2 % der Gleichgewichtskonzentration (He_{equi}) geschätzt. Für Proben mit hohem ⁴He_{rad}-Konzentration wird der Fehler für die ³He_{trit}-Konzentration durch Unsicherheiten im radiogenen ³He/⁴He-Verhältnis dominiert und auf maximal 10 % der Gleichgewichtskonzentration geschätzt.

Abbildung 9 stellt die gemessenen ³H-Konzentrationen und die mit dem oben beschriebenen Separationsverfahren ermittelten ³He_{trit}-Konzentrationen in TU dar. Die Summe beider Konzentrationen wird als „stabiles Tritium“ bezeichnet. Aus diesen ³He_{trit}- und ³H-Konzentrationen wurden die ³He-³H-Alter errechnet.

Es wird sehr deutlich, dass für Proben mit annähernd gleichen Tritiumkonzentrationen die ³He_{trit}-Konzentrationen stark variieren. Zwei Proben (Nr. 12, 13) aus dem Gebiet Oderbruch weisen sehr geringe ³H-Konzentrationen von 0,31 bzw. 0,35 TU auf. Die entsprechenden ³He_{trit}-Konzentrationen betragen 2,9 bzw. 5,4 TU. Für einige Proben (Nr. 20, 27, 28, 29, 31) sind die Tritiumkonzentrationen nur gering oberhalb der Nachweisgrenze. Diese geringen Konzentrationen können auch Kontaminationen bei der Probennahme und der Aufbereitung zugeschrieben werden (SÜLTENFUSS 1998).

Für die Proben aus dem Oderbruch stellt Abbildung 10 die aus den ³He-³H-Alter ermittelten Infiltrationszeitpunkte und deren

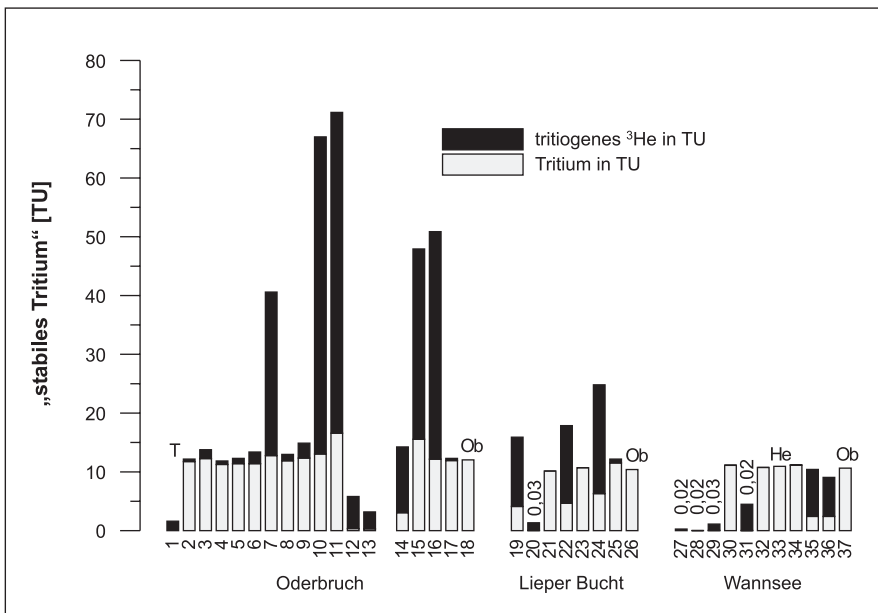


Abb. 9: „Stabiles Tritium“ (= Σ Tritium + tritiogenes ³He). Für die mit He und T markierten Proben sind die entsprechenden Analysen nicht vorhanden. Für Proben mit niedrigen Tritiumkonzentrationen sind die Zahlenwerte in TU angegeben. Für die Probenpaare (27, 28) und (35, 36) wurden jeweils 2 Proben genommen und analysiert. Probennr. 18, 26 und 37 sind Oberflächenwasserproben. Sie enthalten kein tritiogenes ³He

Konzentrationen an „stabilem Tritium“ dar. Zum Vergleich sind die Monatsmittel der Tritium-Niederschlagskonzentrationen verschiedener Messstationen, der Oder und aus Niederschlagsdaten abgeschätzte ^3H -Konzentrationen der Oder gezeigt ⁶. Deutlich erkennbar ist der aus den Atombombentests resultierende ^3H -Peak zu Beginn der 60er Jahre und das darauf folgende Abklingen der atmosphärischen ^3H -Konzentrationen auf rezente Werte um 10 TU. Die Messfehler der Werte für „stabiles Tritium“ sind kleiner als die Symbolgröße. Die Fehler im Alter sind durch Unsicherheiten bei Trennung der ^3He -Komponenten dominiert. Die Konzentrationen von „stabilem ^3H “ der jungen Proben (1998–2001) spiegeln Mehrmonatsmittel der Oder wider. Zwei Proben, deren errechnete Infiltrationszeiträume im Jahr 1981 liegen, weisen Konzentrationen von „stabilem ^3H “ auf, die nahe an den geschätzten Oder- ^3H -Konzentration liegen. Die drei Proben aus den Jahren 1972, 1975, 1976 weisen Konzentrationen von „stabilem ^3H “ auf, die 25–50 % geringer sind als die geschätzten Oder-Tritiumkonzentrationen. Eine Probe aus dem Jahr 1974 zeigt eine sehr geringe Konzentration von „stabilem Tritium“. Für zwei Proben mit geringen Konzentrationen (0,31 TU, 0,35 TU) wurden Alter von 42 bzw. 50 Jahren ermittelt. Die Alter und Konzentrationen von „stabilem Tritium“ dieser beiden Proben sind im Rahmen der Fehler mit den Tritiumkonzentrationen der Oder verträglich.

Die Analyse von ^4He und die Klassifizierung von He_{rad} kann grundsätzlich als Indikator für Anteile von altem Wasser genutzt werden. Für die drei untersuchten Gebiete liefert das radiogene ^4He zu den ^3He - ^3H -Altern und den „stabilen Tritium“-Konzentrationen konsistente Informationen.

Weiterhin kann die kombinierte Analyse der Edelgasisotope ^4He , ^{20}Ne und ^{22}Ne Informationen über Infiltrationsprozesse geben. Es sind Korrelationen zwischen der Höhe der Luftüberschuss-Beiträge mit der Höhe der Schwankungen des Grundwasserspiegels nachgewiesen worden (STUTE & TALMA 1998,

⁶ Für das Einzugsgebiet der Oder liegen wenig Werte über Tritiumkonzentrationen im Niederschlag vor. Man kann jedoch annehmen, dass Mehr-Monatsmittel der Tritiumkonzentrationen der Oder mit den saisonal geglätteten Niederschlagskonzentrationen in Berlin korrelieren (Abb. 10).

BEYERLE et al. 2003). Die zugrunde liegenden Prozesse für diese systematischen, unterscheidbaren $\text{He}_{\text{excess}}$ -Anteile sind im Einzelnen noch nicht geklärt.

Untersuchungsgebiet Oderbruch

Die in den Abbildungen 5–9 bereits dargestellten Daten wurden im Oderbruch und am Havelufer an zwei Transekten am Wannensee und der Lieper Bucht in Berlin gewonnen. Im Folgenden werden wir die Beschreibung der mit der ^3He - ^3H -Methode gewonnenen Ergebnisse und deren hydrogeologischer Kontext auf das Untersuchungsgebiet im Oderbruch beschränken. Das Oderbruch ist mit einer Größe von über 800 m³ das größte zusammenhängende Flusspoldergebiet Deutschlands. Der morphologisch ebene Polder ist umgeben von Hochflächen der Geest. Die Oder durchfließt den Polder am östlichen Gebietsrand. Durch die Verlegung und Kanalisierung des Oderbettes, die Eindeichung des Flusses sowie den Bau zahlreicher Entwässerungsgräben und Pumpwerke in den letzten 250 Jahren wurde der ehemals sumpfige Polder trockengelegt. Aufgrund der anthropogenen Eingriffe liegen die Oderwasserstände ganzjährig über den Grundwasserständen im Polder. Infolge dessen kommt es entlang der Oder zu einer permanenten, lateralen Infiltration von Flusswasser in den 20–30 m mächtigen, pleistozänen Grundwasserleiter. Der Grundwasserleiter wird im Liegenden von einem Saale-zeitlichen Geschiebemergel begrenzt und im Hangenden von einem Auelehm bedeckt. Generell herrschen nahe der Oder gespannte Druckverhältnisse vor. Im zentralen Polder wurde der Grundwasserstand in den letzten Dekaden durch die intensive Entwässerung derart stark abgesenkt, dass nunmehr deutlich ungespannte Druckverhältnisse vorliegen. Das Wasser exfiltriert in das verzweigte Grabensystem des Polders und wird nach Norden abgeführt. Auf diese Weise wurde eine, in seinen wesentlichen Merkmalen über 250 Jahre sehr stabile hydraulische Situation geschaffen. Über einen Zeitraum von 2 Jahren wurden in einem Teilbereich des Oderbruchs (Abb. 11) umfangreiche hydraulische und hydrochemische Untersuchungen durchgeführt (MASSMANN 2002).

Für die Datierung wurden Grundwassermessstellen (im Folgenden GWM) ausgewählt (große Kreuze, Abb. 11), die sich in Fließ-

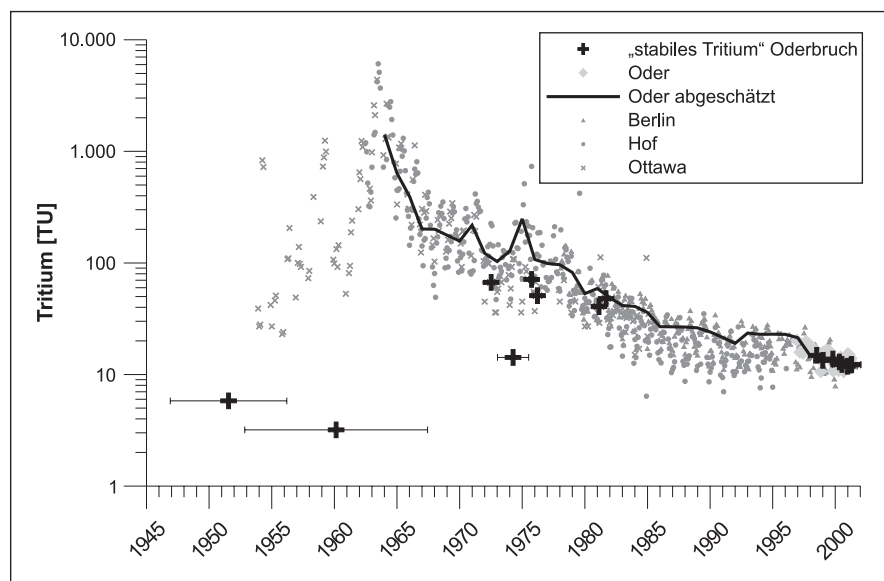


Abb. 10: Konzentration von „stabilem Tritium“ gegen die aus ^3He - ^3H -Alter ermittelten Infiltrationszeitpunkte. Die Tritiumkonzentrationen im Niederschlag (Daten: IAEA, GNIP) und der Oder (Daten: BfG, Koblenz) sind ebenfalls dargestellt. Die durchgezogene Linie zeigt eine aus Niederschlagskonzentrationen abgeschätzte Tritiumkonzentration der Oder für den Zeitraum 1964–1998

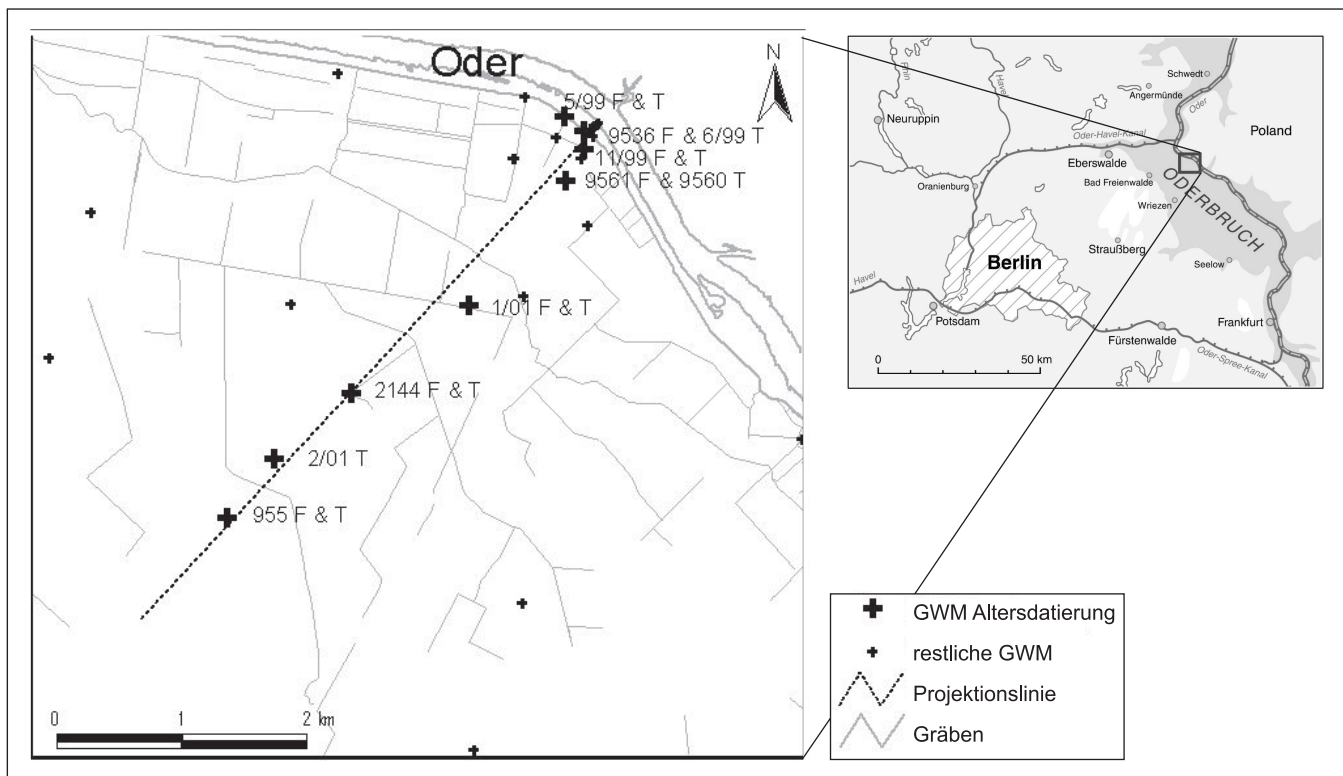


Abb. 11: Lage des Oderbruchs und der beprobten Grundwassermessstellen

richtung von der Oder in den zentralen Polder erstrecken. An jedem Standort wurde je eine flach (5–7 m unter Flur) und eine tief verfilterte Grundwassermessstelle (15–20 m unter Flur, oberhalb des Geschiebemergels) beprobt.

Ergebnisse/Interpretation

Abbildung 12 zeigt einen Schnitt entlang der Projektionslinie von der Oder im Nordosten in den zentralen Oderbruch im Südwesten. Dargestellt sind die Konzentrationen von „stabilem Tritium“ (a), ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ (b) sowie das Grundwasseralter (c) getrennt nach tiefen und flachen Messstellen. Der Übergang von gespannten zu ungespannten Grundwasserdruckverhältnissen in etwa 3,7 km Entfernung von der Oder ist markiert.

Entsprechend der Oberflächentemperatur der Oder stellt sich ein Lösungsgleichgewicht für die Gase ein. Tritiumogenes ${}^3\text{He}$ und radiogenes ${}^4\text{He}$ sind also zum Zeitpunkt der Infiltration nicht vorhanden. Das korrespondierende ${}^3\text{He}$ - ${}^3\text{H}$ -Alter der Oder liegt somit bei 0 Jahren. Sobald das Oberflächenwasser in den Untergrund infiltriert und der atmosphärische Austausch unterbunden wird, altert das Uferfiltrat. In den gespannten Bereichen nehmen die Grundwasseralter dementsprechend mit zunehmender Entfernung von der Oder zu (Abb. 12c). Die Konzentration des „stabilen Tritiums“ (${}^3\text{H} + {}^3\text{He}_{\text{trit}}$, Abb. 12a) steigt zunächst auf etwa 70 TU in 2,14 km Entfernung von der Oder an (GWM 1/01 F&T). Diese Zunahme mit der Entfernung spiegelt die Abnahme der ${}^3\text{H}$ -Konzentrationen in der Atmosphäre seit den frühen 60er Jahren wider (Abb. 10). Das errechnete Grundwasseralter an diesem Standort liegt bei annähernd 30 Jahren. Geht man von davon aus, dass es sich ausschließlich um ehemaliges Uferfiltrat der Oder handelt, so stammt dieses etwa aus

dem Jahr 1970. Am nächstgelegenen landseitigen Standort in 3,43 km Entfernung von der Oder (2144 F&T) sind die Konzentrationen von „stabilem Tritium“ sehr gering, das Verhältnis von ${}^3\text{He}_{\text{trit}}$ zu ${}^3\text{H}$ ist jedoch sehr hoch. Ein Großteil des ehemals vorhandenen Tritiums ist bereits zu ${}^3\text{He}$ zerfallen. Die Konzentrationen von „stabilem Tritium“ sind kompatibel mit den natürlichen Hintergrundwerten (ROETHER 1967) und zeigen, dass das Wasser vor dem Beginn der Atombombenversuche infiltrierte. Maximale Tritiumkonzentrationen wären demnach zwischen 2,14 und 3,43 km Entfernung von der Oder zu erwarten. Für den gespannten Grundwasserleiter zeigt der Standort (2144 F+T) sowohl für die flache wie auch für die tiefe Messstelle hohe ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentrationen im Grundwasser. Die hohen ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentrationen unterstützen die Aussage, dass es sich an diesem Standort um vergleichsweise altes Wasser handelt. Bei bekannter Ausgasungsrate der Sande im GW-Leiter wäre eine quantitative Abschätzung des Alters mit ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ möglich. Für die Messstelle 1/01 F&T sind die ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentrationen gerade noch separierbar. Die Symbolgröße entspricht dem Fehler.

Südwestlich des Übergangs von gespannten zu ungespannten Grundwasserdruckverhältnissen im zentralen Oderbruch (GWM 2/01 T, 955 F+T) zeigen die Untersuchungsergebnisse ein verändertes Bild. Trotz der größeren Entfernung zur Oder steigen die Konzentrationen von „stabilem Tritium“ erneut an. Die ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentration der flachen GWM (955F) ist vergleichsweise niedrig. Die tiefen GWM (2/01T, 955T) zeigen hohe ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentrationen, jedoch geringere als die der Oder-näheren GWM 2144. Die errechneten ${}^3\text{He}$ - ${}^3\text{H}$ -Alter liegen zwischen 20 und 30 Jahren. Sowohl die Konzentrationen des „stabilen Tritiums“ als auch die hohen ${}^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentrationen weisen auf eine

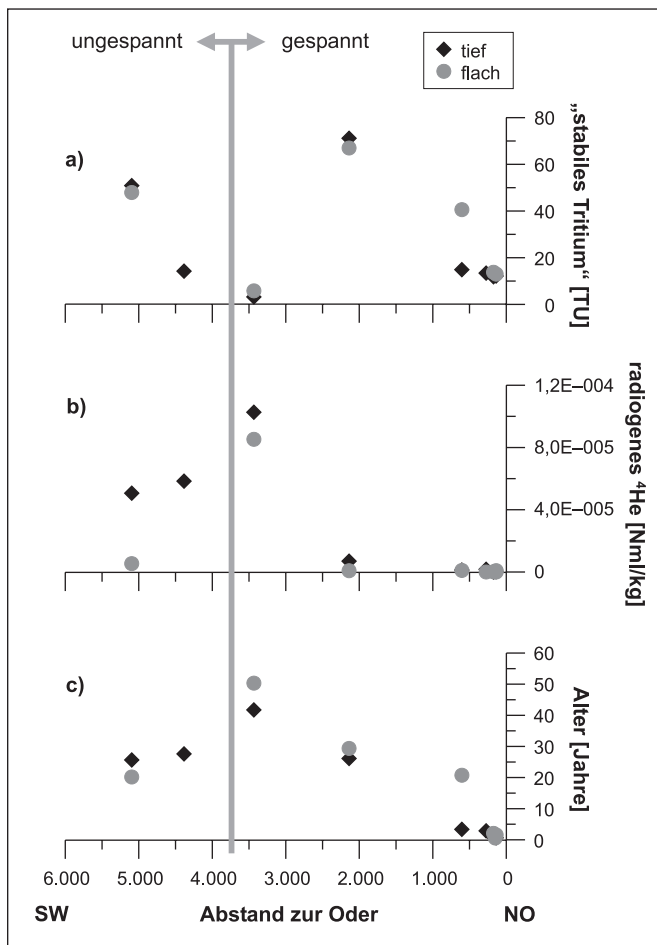


Abb. 12: Schnitt entlang der Projektionslinie (Abb. 11) von der Oder im Nordosten in den zentralen Oderbruch im Südwesten. Dargestellt sind die Konzentrationen von „stabilem Tritium“ (a), ⁴He_{rad} (b) sowie das Grundwasseralter (c) getrennt nach tiefen und flachen Messstellen

Mischung von altem Wasser aus der Zeit vor den Bombenversuchen und einem Eintrag von tritiumhaltigem Wasser der letzten Dekaden hin. Das Mischwasser besteht zum einem Teil aus altem, ⁴He_{rad}-haltigem Uferfiltrat und zu einem anderen Teil aus jüngerem, ³H-haltigem Sickerwasser, das durch die ungesättigte Zone eingetragen wurde. Dabei ist der Anteil des jungen Wassers bei der flachen GWM 955F größer als bei den tiefen GWM. Das errechnete ³He-³H-Alter ist dominiert durch die junge tritiumhaltige Komponente der Mischung und entspricht nicht der Grundwasserfließzeit von der Oder in diese Region. Die Datierungsergebnisse bestätigen die aufgrund der Grundwasserchemie aufgestellten Hypothese, dass eine Grundwasserneubildung durch die ungesättigte Zone primär im zentralen, hydraulisch ungespannten Polder stattfindet (MASSMANN et al. 2004). Die chemische Zusammensetzung des zentralen Polders divergiert stark von dem Oder-nahen, hydraulisch gespannten Bereich. So wird beispielsweise das Uferfiltrat entlang des Fließweges zunehmend reduzierender, bis schließlich an 2144 F & T sulfidische Bedingungen vorherrschen. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die ungespannten Bereiche durch sehr hohe Sulfatkonzentrationen aus. Das Sulfat stammt aus der Oxidation feinverteilter Sulfide im Auelehm und wird in großen Mengen mit dem Sickerwasser in das Grundwasser eingetragen (MASSMANN et al. 2003). Die Unterschiede zwischen gespannten und ungespannten Bereichen liegen darin begründet, dass es, sobald der Grundwasserspiegel dauerhaft unter den Auelehm fällt, zu Austrocknungserscheinungen innerhalb der tonigen Auelehmbedeckung kommt, die Bodenstrukturänderungen wie z. B. die Bildung von Trockenrissen mit sich ziehen (MÜLLER et al. 1992). Durch die Bildung dieser sekundären Wegsamkeiten wird ein Sickerwassereintrag in das Grundwasser erst ermöglicht.

Abbildung 13 zeigt die vereinfachte hydrogeologische Situation entlang der Projektionslinie aus Abbildung 11 inklusive des Grundwasserspiegels und die einem hydraulischen Modell entnommenen Fließpfade (MASSMANN 2002). Die angegebenen Grundwasseralter sind entsprechend der Filterlage der Grund-

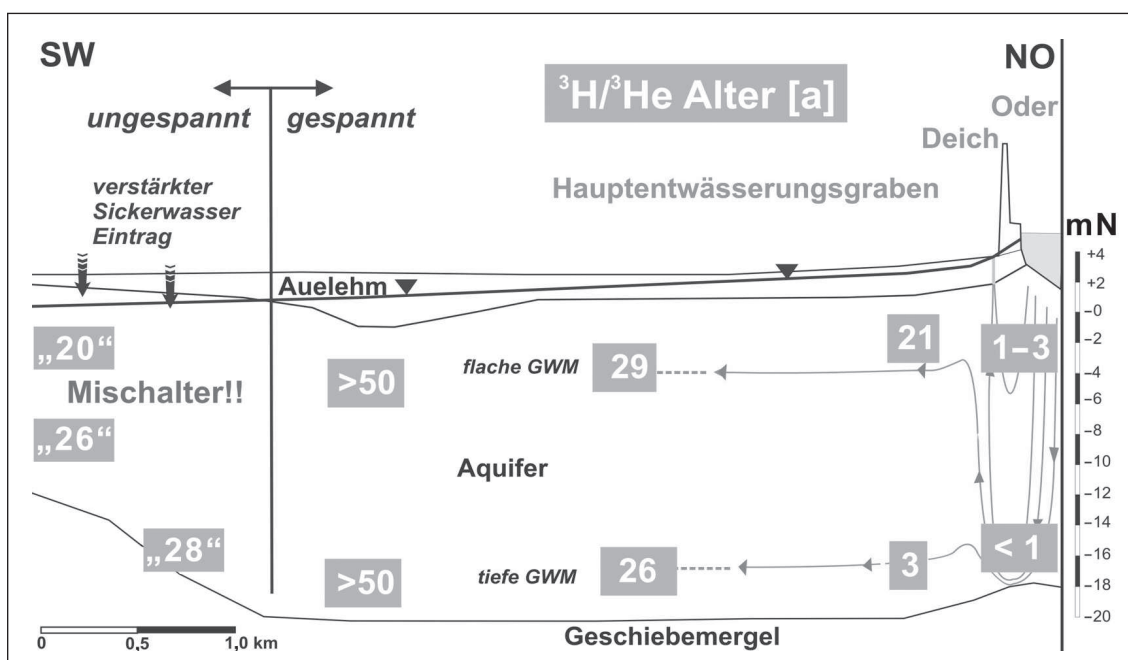


Abb. 13: Vereinfachte hydrogeologische Situation mit Grundwasseraltern in jeweiligen Probennahmetiefen

wassermessstellen dargestellt. Die Grundwasseralter zwischen Oder und Graben betragen in größerer Tiefe weniger als 1 Jahr und in geringerer Tiefe 1–3 Jahre. Generell sind die tieferen Grundwasserleiterbereiche grobkörniger und besser durchlässig als die flacheren Bereiche. Die resultierenden Fließgeschwindigkeiten sind in größerer Tiefe höher und das korrespondierende Grundwasseralter ist jünger. Da etwa 80 % des Uferfiltrats in den deichparallelen Hauptentwässerungsgraben exfiltrieren, kommt es südwestlich des Grabens zur Ausbildung einer Wasserscheide, die landeinwärts eine Stagnation der Wasserbewegung bewirkt. Das Wasser der flachen Grundwassermessstelle in diesem Bereich ist auffällig alt (21 Jahre), während das Wasser in größerer Tiefe lediglich 3 Jahre alt ist. In größerer Entfernung sind die Differenzen geringer. Im zentralen Polder ist ein vertikaler Altersgradient vorhanden, da der Eintrag von Sickerwasser von oben erfolgt, sodass die „Mischalter“ eine Tendenz zu jüngeren Werten im flacheren Grundwasser zeigen (20 Jahre, im Gegensatz zu 26–28 Jahren in größerer Tiefe).

Abbildung 14 zeigt einen Vergleich der ^3He - ^3H -Alter mit den aus einem hydraulischen 3D-Modell gewonnenen Fließzeiten (MASSMANN 2002). Die Fließzeiten des Modells wurden mithilfe der Partikel-tracking-Option in FEFLOW (WASY 2001a) gewonnen. Die Partikelpfade wurden von den GWM ausgehend rückwärts gestartet. Mithilfe eines zur Verfügung gestellten Zusatzmoduls (WASY 2001b) konnten Geschwindigkeiten und tatsächliche Fließstrecken zur Berechnung der Fließzeiten extrahiert werden. Die so gewonnenen Fließzeiten können bereits bei geringen Änderungen des Ausgangspunktes stark variieren. Dispersion ist bei diesen Untersuchungen nicht berücksichtigt. Bei den dem Modell entnommenen Fließzeiten handelt es sich deshalb nur um grobe Angaben. Dennoch ist die Übereinstimmung zwischen den Modell-Fließzeiten und den Werten des ^3He - ^3H -Alters in den gespannten Bereichen befriedigend. Die Diskrepanz zwischen modellierten Fließzeiten und den Werten des ^3He - ^3H -Alters in den ungespannten Regionen resultiert aus

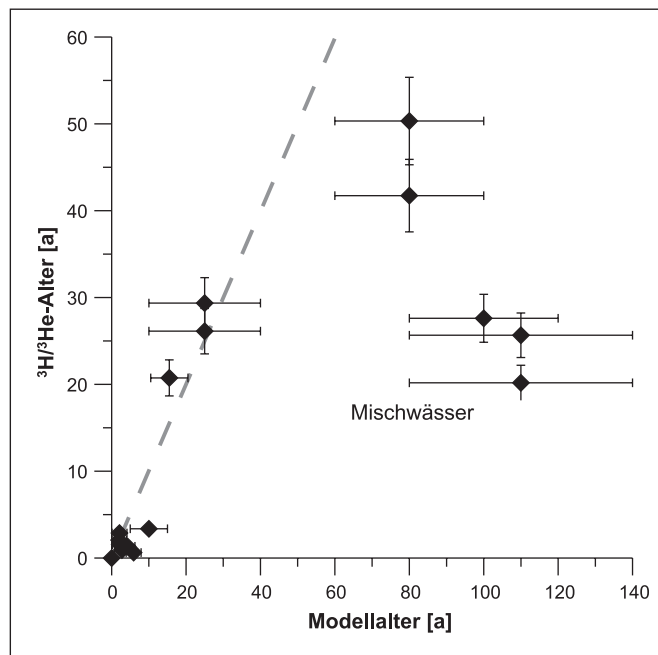


Abb. 14: Vergleich zwischen ^3He - ^3H -Altern und einem Grundwasserströmungsmodell entnommenen Fließzeiten

der Tatsache, dass die ^3He - ^3H -Alter hier nicht den Laufzeiten von der Oder in den Polder entsprechen, sondern Mischalter repräsentieren.

Diskussion und Ausblick

Tritiumanalysen haben sich weltweit als Werkzeug der Hydrogeologen etabliert. Wie aus Abbildung 2 ersichtlich wird, wird die Interpretation der Tritiumkonzentrationen im Grundwasser schwierig. Betrachtet man die zerfallskorrigierten Tritiumkonzentrationen im Niederschlag, so zeigen diese für die Zeiträume 1982 bis heute und 1966–1978 relativ konstante Werte. Außerdem variieren die Konzentrationen von Sommer- und Wintermonaten um 50 %, sodass die saisonale Grundwasserneubildungsrate entscheidend für die Tritiumkonzentration im Grundwasser ist. Wie aus den Tritiumanalysen der drei Untersuchungsgebiete hervorgeht, weisen Proben mit Tritiumkonzentrationen im Intervall von 10–13 TU (Abb. 9) deutlich unterscheidbare ^3He - ^3H -Alter (zwischen 0 und 30 Jahren) auf. Weiterhin gelingt eine Abschätzung der Mischung von jungem Wasser (einige Dekaden alt) mit altem, tritiumfreiem Wasser nur über die Summe von $^3\text{He}_{\text{trit}}$ und ^3H (s. Daten für den ungespannten Bereich im Oderbruch). Die Konzentrationen von radiogenem ^4He weisen auf Anteile von altem Wasser hin und liefern zu den ^3He - ^3H -Altern und den „stabilen Tritium“-Konzentrationen konsistente Informationen.

Die an der Universität Bremen verwendete hochauflösende Messtechnik für Tritium mittels der massenspektrometrischen Messung des akkumulierten ^3He bietet bei weiter abklingenden Tritiumkonzentrationen im Niederschlag auch in Zukunft ein verlässliches Verfahren, Studien mit dem Umwelttracer Tritium durchführen zu können. Mit der Methode lässt sich auch das natürliche Tritium aus der Zeit vor den Wasserstoffbombenversuchen nachweisen. Die zusätzliche Analyse des Tritium-Zerfallsprodukts ^3He liefert neue Informationen und wesentlich robustere Altersinformationen, als sie durch die alleinige Tritiumanalyse möglich wären.

In Grundwasserleitern, die wiederholt Kontakt zur Atmosphäre haben, wie z. B. in Karstsystemen, ist der Einsatz der ^3He - ^3H -Methode stark eingeschränkt. In Grundwassersystemen, die eine starke Gasbildung zeigen und deshalb das Wasser entgasen können, muss mit einer Fraktionierung der Edelgasisotope gerechnet werden. Die daraus erwachsenden Fehler der separierten He-Komponenten können stark zunehmen⁷.

Das Untersuchungsgebiet Oderbruch zeigte sich für die ^3He - ^3H -Datierungsmethode besonders geeignet, da sich seit der Trockenlegung im 18. Jahrhundert stabile hydraulische Verhältnisse etabliert haben. Das Grundwasser wird über weite Fließstrecken ausschließlich durch die Uferfiltration gespeist, da eine Grundwasserneubildung durch die undurchlässigen Auelehmschichten extrem eingeschränkt ist. Wegen der langen Fließzeiten war eine Validierung des Strömungsmodells mit konventionellen stabilen Isotopen nicht möglich. Zwar zeigt die Oder sehr deutliche saisonale Cl-, δD - oder $\delta^{18}\text{O}$ -Schwankungen, diese Signale lassen sich aber nur über wenige Jahre und damit über kurze Strecken verfolgen (MASSMANN 2002).

⁷ Eine Untersuchung eines stark entgasenden GW-Leiters in den Niederlanden zeigte jedoch für Proben, die bis zu 90 % entgast waren, verlässliche Werte für die ^3He - ^3H -Alter (unveröffentlichte Daten, IUP, Universität Bremen).

Das Oderbruch bietet eine ideale Möglichkeit, großskalige, langjährige Transportprozesse in einem für Norddeutschland typischen pleistozänen Grundwasserleiter mithilfe der ^3He - ^3H -Methode zu untersuchen. Durch den gezielten Ausbau des Messnetzes im Oderbruch sollte es möglich sein, den Wasserstoffbomben-Tritium-Peak genauer auszukartieren. Mithilfe dieser Daten wäre es möglich – quasi wie in einem Jahrzehnte andauernden Tracerversuch – großräumig Dispersionskoeffizienten und Geschwindigkeiten des Grundwasserleiters zu ermitteln. Damit wäre dann eine Quantifizierung regionaler Stoffumsatzraten möglich. Durch wiederholte Datierung in einem solchen System wie dem Oderbruch ließe sich die zeitliche Variabilität der Grundwasserdynamik untersuchen.

Die Heliumisotopen- und Tritium-Analysen ermöglichten außerdem eine qualitative Unterscheidung von Bereichen, in denen das Grundwasser durch verschieden alte Wässer zusammengesetzt ist und solchen, in denen es nur gering durch Mischungsvorgänge beeinflusst wird.

Der Einsatz dieser Helium-Tritium-Datierungsmethode bietet für Studien der Hydrogeologie große Vorteile, weil die Stoffe keinen chemischen Reaktionen unterliegen und das Kontaminationspotenzial vernachlässigbar gering ist. Die Probenahme ist einfach auszuführen und die Analysekosten sind vergleichsweise niedrig. Die Einsatzmöglichkeiten dieses Tracerpaares sind bei weitem nicht ausgeschöpft.

Die Interpretation der Daten wird schwieriger, wenn die Dispersion in einem Grundwasserleiter groß ist. Dann könnte der zusätzliche Einsatz weiterer Tracer, z. B. FCKWs oder ^{85}Kr , hilfreich sein. Grundsätzlich sollte sich die Grundwasserdynamik eines Systems durch eine Kombination von Tracermethoden und Strömungsmodellen gut erfassen lassen. Weitere Studien zur Uferfiltration mithilfe von Heliumisotopen und Tritium wurden beispielsweise von STUTE et al. (1997), PLUMMER et al. (1998), BEYERLE et al. (1999) und HOLOCHER et al. (2001) durchgeführt. Die ^3He - ^3H -Altersinformationen in dynamische Grundwassermodelle zu implementieren, erweist sich als wertvolles Werkzeug der Modellkalibrierung (PORTNIAGUINE & SOLOMON 1998, SHEETS et al. 1998, SZABO et al. 1996, MATTLE et al. 2001, REILLY et al. 1994) und sollte in Zukunft stärker zum Einsatz kommen. Es sind nur wenige Untersuchungen bekannt, in denen ^3H -Konzentrationen aus der Zeit vor den Wasserstoffbombentest wie hier im Oderbruch verlässlich nachgewiesen werden konnten⁸ (EKWURZEL et al. 1994, SZABO et al. 1996). Deshalb eignet sich das gespannte Grundwassersystem im Oderbruch besonders, um das gesamte, durch die Oder infiltrierte anthropogene Tritiuminventar zu erfassen. Im zentralen Oderbruchpolder können Tritiumbilanzrechnungen eine Abschätzung der Grundwasserneubildungsrate durch die ungesättigte Zone ermöglichen.

Danksagung

Wir bedanken uns bei Prof. Dr. Monika Rhein und der Universität Bremen für die Unterstützung bei der Durchführung der Analysen. Die grundlegenden hydrogeologischen Untersuchungen im Oderbruch wurden von der Deutschen Forschungsgemein-

schaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 564 (Geochemische Prozesse mit Langzeitfolgen im anthropogen beeinflussten Sickerwasser und Grundwasser) finanziert. Wir bedanken uns bei Prof. Dr. Asaf Pekdeger und Andrea Knappe von der Freien Universität Berlin sowie bei Hany el Gamal für ihre Hilfe. Dr. Christoph Merz und dem Zentrum für Agrarlandwirtschafts- und Landnutzungsforschung (ZALF e.V.) danken wir für die kooperative Zusammenarbeit. Außerdem möchten wir uns bei zwei anonymen Gutachtern für ihre konstruktiven und hilfreichen Anmerkungen bedanken.

Literatur

- BENSON, B.B., KRAUSE, D. (1980): Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state.- *J. Solution. Chem.* 9: 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: 169–185.
- BEYERLE, M., 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. Lett.* 30, doi:10.29/2002GL016310.
- BUSENBERG, E., PLUMMER, L.N. (2000): Dating young ground water with sulfur hexafluoride-Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride.- *Water Resour. Res.* 36: 3011–3030.
- CASTRO, M.C., STUTE, M., SCHLOSSER, P. (2000): Comparison of ^4He ages and ^{14}C ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies.- *Appl. Geochem.* 15: 1137–1167.
- 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.
- COOK, P.G., SOLOMON, D.K. (1997): Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, $^3\text{H}/^3\text{He}$, and ^{85}Kr .- *J. Hydrol.* 191: 245–265.
- COOK, P.G., HERCZEG, A.L. (Hrsg.) (2000): Environmental tracers in subsurface hydrology.- 529 S.; Boston/Dordrecht/London.
- EKWURZEL, B., SCHLOSSER, P., SMETHIE, W.M., PLUMMER, N., BUSENBERG, E., MICHEL, R., WEPFERNIG, W., STUTE, M. (1994): Dating of shallow groundwater: comparison of the transient tracers tritium/ ^3He , CFCs and ^{85}Kr .- *Water Resour. Res.* 30: 1693–1708.
- GLÜCKAUF, E. (1946), A microanalysis of the helium and neon contents of air, *Proc. Roy. Soc. London, Series A*, 185: 98–119.
- HOHMANN, R., HOFER, M., KIPFER, R., PEETERS, F., IMBODEN, D.M. (1998): Distribution of helium and tritium in Lake Baikal.- *J. Geophys. Res.* 103: 12823–12838.
- 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: 841–852.
- 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.L. (1998): Studying subtropical thermohaline ventilation and circulation using tritium and ^3He .- *J. Geophys. Res.* 103 (C8): 15817–15831.
- KIPFER, R., AESCHBACH-HERTIG, W., PEETERS, F., STUTE, M. (2002): Noble gases in ground waters.- In: PORCELLI, D., BALLANTINE, C., WIELER, R. (Hrsg.): Noble gases in geochemistry and cosmochemistry, Mineralogical Society of America, Geochemical Society, Washington DC.: 615–700.

⁸ In den genannten Untersuchungen wurde ^3H mit dem ^3He -Anwachs-Verfahren analysiert.

- 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**: 541–545.
- MAMYRIN, B.A., TOLSTIKHIN, I.N. (1984): Helium isotopes in nature.- In: FYFE, W.S. (Hrsg.): *Developments in Geochemistry*: 273; Amsterdam.
- MASSMANN, G. (2002): Infiltration of river water into the groundwater: Investigation and modelling of hydraulic and geochemical processes during bank filtration in the Oderbruch.- Diss. Freie Universität Berlin, www.dissertation.de.
- MASSMANN, G., TICHOMIROVA, M., MERZ, C., PEKDEGER, A. (2003): Sulfide oxidation and sulfate reduction in a shallow groundwater system (Oderbruch Aquifer, Germany).- *J. Hydrol.* **278**: 231–243.
- MASSMANN, G., PEKDEGER, A., MERZ, C. (2004): Redox processes in the Oderbruch Polder groundwater flow system in Germany.- *Appl. Geochem.* **19** (6): 863–886.
- MATTLE, N., KINZELBACH, W., BEYERLE, U., HUGGENBERGER, P., LOOSLI, H.H. (2001): Exploring an aquifer system by integrating hydraulic, hydrogeologic and environmental tracer data in a threedimensional hydrodynamic transport model.- *J. Hydrol.* **242**: 183–186.
- MÜLLER, L., TILLE, P., HEIM, H. (1992): Untersuchungen zum Einfluß des Wasserregimes auf die Eignung tonreicher Böden des Oderbruchs für die Agrarproduktion.- *Z. für Kulturtechnik und Landentwicklung* **33**: 107–116.
- PEETERS, F., BEYERLE, U., AESCHBACH-HERTIG, W., HOLOCHER, J., BRENNWALD, M.S., KIPFER, R. (2002): Improving noble gas based paleoclimate reconstruction and groundwater dating using $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratios.- *Geochim. Cosmochim. Acta* **67** (4): 587–600.
- PLUMMER, L.N., BUSENBERG, E., DRENKARD, S., SCHLOSSER, P., EKWURZEL, B., WEPERNIG, R., MCCONNELL, J.B., MICHEL, R.L. (1998): Flow of river water into a karstic limestone aquifer – 2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia.- *Appl. Geochem.* **13**: 1017–1043.
- PORTNIAGUINE, O., SOLOMON, D.K. (1998): Parameters estimation using groundwater age and head data, Cape Cod, Massachusetts.- *Water Resour. Res.* **34** (4): 637–645.
- REILLY, T.E., PLUMMER, L.N., PHILLIPS, P.J., BUSENBERG, E. (1994): The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer.- *Water Resour. Res.* **30**: 421–433.
- ROETHER, W. (1967): Estimating the tritium input to groundwater from wine samples: groundwater and direct run-off contribution to central European surface waters.- *Isotopes in Hydrology IAEA-SM-83/7*: 73–91; IAEA Wien.
- ROETHER, W., WELL, R., PUTZKA, A., RÜTH, C. (1998): Component separation of oceanic helium.- *J. Geophys. Res.* **103** (C12): 27931–27946.
- 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**: 523–536.
- SCHLOSSER, P., STUTE, M., DOERR, H., SONNTAG, C., MUENNICH, K.O. (1988): Tritium/ ^3He dating of shallow groundwater.- *Earth Planet. Sci. Lett.* **89**: 353–362.
- SCHLOSSER, P., BULLISTER, J. L., FINE, R., JENKINS, W. J., KEY, R., LUPTON, J., ROETHER, W., SMETHIEM, W.M. (2001): Transformation and age of water masses.- In: SIEDLER, G., CHURCH, J., GOULD, J. (Hrsg.): *Ocean circulation and climate*: 431–452; Boston/Dordrecht/London.
- SHEETS, R.A., BAIR, E.S., ROWE, G.L. (1998): Use of $^3\text{H}/^3\text{He}$ ages to evaluate and improve groundwater flow models in a complex buried-valley aquifer.- *Water Resour. Res.* **34** (5): 1077–1089.
- STUTE, M., TALMA, A.S. (1998): Glacial temperatures and moisture transport regimes reconstructed from noble gases and delta ^{18}O , Stampriet aquifer, Namibia.- *Isotope Techniques in the study of environmental change, IAEA-SM-349*: 307–318; IAEA Wien.
- STUTE, M., DEÁK, J., RÉVÉSZ, K., BÖHLKE, J.K., DESEÖ, É., WEPERNIG, R., SCHLOSSER, P. (1997): Tritium/ ^3He dating of river infiltration: An example from the Danube in the Szigetköcs area, Hungary.- *Ground Water* **35**: 905–911
- SÜLTENFUSS, J. (1998): Das Radionuklid Tritium im Ozean: Messverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddelmeer.- *Berichte zur Polarforschung* **256**, Alfred-Wegener-Institute für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven.
- SZABO, Z., RICE, D.E., PLUMMER, L.N., BUSENBERG, E., DRENKARD, S., SCHLOSSER, P. (1996): Age-dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium/helium3, and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain.- *Water Resour. Res.* **32**: 1023–1038.
- TOLSTIKHIN, I.N., KAMENSKIY, I.L. (1969): Determination of groundwater ages by the T- ^3He method.- *Geochem. Int.* **6**: 810–811.
- TORGERSEN, T., TOP, Z., CLARKE, W.B., JENKINS, W.J., BROECKER, W.S. (1977): A new method for physical limnology: tritium-helium-3 ages – Results for Lakes Erie, Huron and Ontario.- *Limnol. Oceanogr.* **22**: 181–193.
- WASY (2001a): Feflow – Finite element subsurface flow & transport simulation system.- Wasy Ltd., Berlin.
- WASY (2001b): Zedat – Export of velocity components v_x, v_y, v_z on given pathline locations.- Wasy Ltd., Berlin.
- WEISE, S.M., MOSER, H. (1987): Groundwater dating with helium isotopes. – *Isotope Techniques in Water Resources Development, IAEA-SM 299/44*: 105–126; IAEA Wien.
- WEISS, R.F. (1971): Solubility of Helium and Neon in Water and Seawater.- *J. Chem. Eng. Data* **16**: 235–241.
- WEISS, W., ROETHER, W. (1980): The rates of Tritium input to the world oceans.- *Earth Planet. Sci. Lett.* **49**: 435–446.

