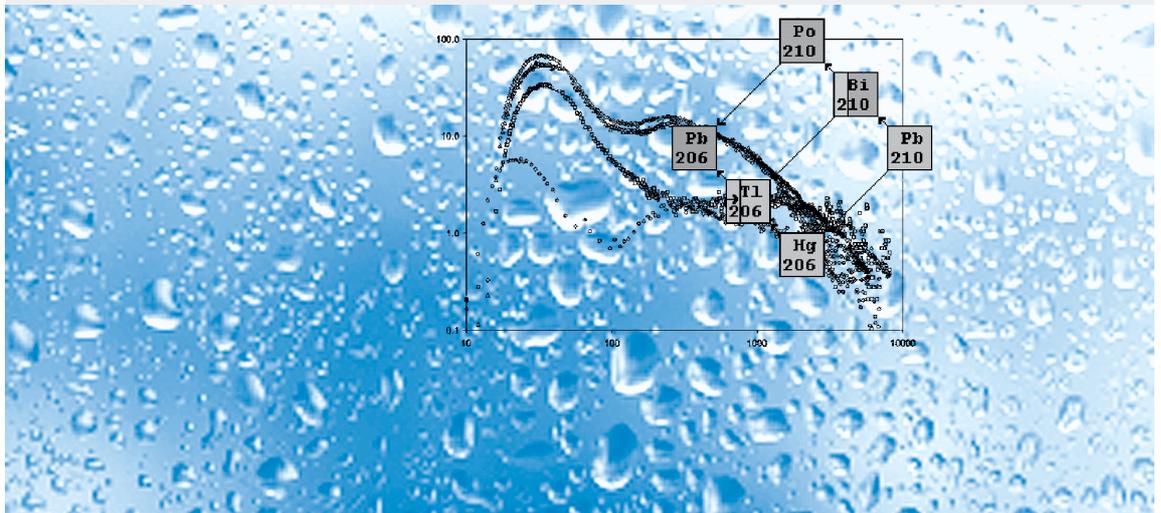




D. Hebert, B. Merkel, Ch. Wolkersdorfer (Hrsg.),  
Isotope und Tracer in der Wasserforschung



**Wissenschaftliche Mitteilungen**

INSTITUT FÜR GEOLOGIE

**19**

Freiberg

**2002**

## **Wissenschaftliche Mitteilungen**

**19**

Freiberg  
**2002**

D. Hebert, B. Merkel, Ch. Wolkersdorfer  
(Hrsg.)  
A. Hasche (Gesamtredaktion)

Isotope und Tracer in der Wasserforschung

Proceedingsband zum Workshop am Geologischen Institut der  
TU Bergakademie Freiberg am 21. Juni 2002

*13 Beiträge, 111 Seiten, 78 Abbildungen, 8 Tabellen,  
165 Lit.*

## Wissenschaftliche Mitteilungen

**Herausgeber  
der Reihe** Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Institut für Geologie

Förderkreis Freiburger Geologie

**Internet:** [http://www.geo.tu-freiberg.de/publikationen/  
wiss\\_mitteilungen.html](http://www.geo.tu-freiberg.de/publikationen/wiss_mitteilungen.html)

**Redaktion und  
Manuskriptannahme:** TU Bergakademie Freiberg  
Institut für Geologie  
Dr. P. G. Dietrich  
Gustav-Zeuner-Straße 12  
09599 Freiberg  
☎ +49(0)3731/39-2789  
Fax +49(0)3731/39-2720  
E-Mail [dietrip@geo-tu-freiberg.de](mailto:dietrip@geo-tu-freiberg.de)

**Vertrieb:** Akademische Buchhandlung  
Inh. B. Hackel  
Merbachstraße  
PF 1445  
09599 Freiberg  
☎ +49(0)3731/22198  
Fax +49(0)3731/22644

ISSN 1433-1284

Das Werk, einschließlich aller seiner Teile, ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ist ohne die Zustimmung des Verlages außerhalb der Grenzen des Urheberrechtsgesetzes unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen. Für den Inhalt sind allein die Autoren verantwortlich.

© Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2002  
Gesamtherstellung: Medienzentrum der TU Bergakademie Freiberg

Printed in Germany

# TU BERGAKADEMIE FREIBERG

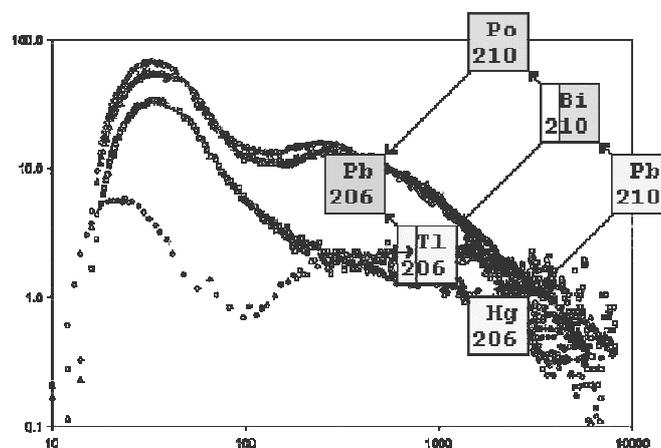
53. Berg- und Hüttenmännischer Tag  
Jahr der Geowissenschaften  
Freiberger Geo-Tage



Workshop

„Isotope und Tracer in der Wasserforschung“

21. Juni 2002



Institut für Angewandte Physik

Prof. Dr. Detlef Hebert

Lehrstuhl für Hydrogeologie

Prof. Dr. Broder Merkel

Dr. Christian Wolkersdorfer

Redaktionelle Bearbeitung: Dipl.-Geol. Andrea Hasche



## Inhaltsverzeichnis

---

Vorwort .....	7
Tagungsprogramm .....	9
<b><i>Oster, H.</i></b>	
Neue chemische Tracer .....	11
<b><i>Wachniew, P.; Rożanski, K.</i></b>	
Tracers and isotopes in constructed wetland studies .....	19
<b><i>Mibus, J.; Szymczak, P.; Hebert, D.; Oster, H.</i></b>	
Kombinierter Einsatz von FCKW und Tritium als Tracer .....	25
<b><i>Schnegg, P.-A.; Flynn, R.</i></b>	
Online Field Fluorometers for Hydrogeological Tracer Tests .....	29
<b><i>Wolkersdorfer, Ch.; Hasche, A.; Unger, K.; Wackwitz, T.</i></b>	
Tracer Techniken im Bergbau – Georgi-Unterbau bei Brixlegg/Tirol .....	37
<b><i>Eichinger, L.; Bauer, M.; Deiglmayr, W.; Heidinger, M.; Heinrichs, G.; Loosli, H.H.; Mair, C.; Oster, H.; Selg, M.; Osenbrück, K.</i></b>	
Aus der praktischen Anwendung von Tracern und Isotopen .....	45
<b><i>Witthüser, K.</i></b>	
Tracerversuche in Festgesteinen .....	53
<b><i>Weise, S.</i></b>	
<sup>3</sup> He und <sup>85</sup> Kr – Erfahrungen und Anwendungsbeispiele .....	63
<b><i>Schlenker, S.</i></b>	
Radionuklidverteilung in Waldbodenprofilen Sachsens .....	71
<b><i>Knöller, K.</i></b>	
Schwefelisotope in Grundwässern und Tagebaurestseen .....	81
<b><i>Tichomirowa, M.; Haubrich, F.; Junghans, M.; Pelkner, S.</i></b>	
Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Indikator für Herkunft und Mischungsprozesse in der Grube Himmelfahrt (Freiberg) .....	91
<b><i>Einsiedl, F.; Stichler, W.; Małoszewski, P.</i></b>	
Untersuchung hydrodynamischer Prozesse eines Karstsystems unter Verwendung natürlicher und künstlicher Tracer .....	95
<b><i>Tokarev, I.V.</i></b>	
Noble gases isotopes and tritium as tracers in environmental hydrogeology .....	103



## Vorwort

---

1996 fand an der TU Bergakademie Freiberg das 7. Freiburger Isotopenkolloquium statt. Nach längerer Pause bot sich im Rahmen der Freiburger Geotage, die dem Jahr der Geowissenschaften gewidmet sind, nunmehr die Möglichkeit, das 8. Freiburger Isotopenkolloquium als Workshop „Isotope und Tracer in der Wasserforschung“ zu organisieren.

Wasser ist eine der wichtigsten Ressourcen des Menschen. Es ist das wichtigste Lebensmittel und das wichtigste Produktionsmittel bei der Herstellung von Nahrungsmitteln. Und Wasser ist eine erneuerbare Ressource. Wie schnell sich ein bestimmtes System erneuert, welche Prozesse dabei im Detail ablaufen und wie sensitiv aquatische Systeme auf Veränderungen der Umwelt reagieren, all das sind Fragen der modernen Wasserforschung. Natürlich vorkommende und vom Menschen eingesetzte Tracer und Isotope spielen dabei eine ganz wesentliche Rolle. Insbesondere auch in Deutschland können wir auf eine große Tradition in diesem Bereich der Forschung zurückschauen. Aber es gibt keinen Stillstand: Erfindungen und Techniken aus ganz anderen Forschungsbereichen können übernommen und adaptiert werden, Nachweisgrenzen sinken und die Mikro- und Nanotechnologie eröffnen auch in der Wasserforschung neue Möglichkeiten. Und letztendlich können durch die ständige Steigerung der Leistungsfähigkeit unserer Computer verfeinerte Modelle zur Interpretation und Auswertung von Messdaten eingesetzt werden.

Das vorliegende Heft enthält Artikel, die als Vorträge zu diesem Workshop gehalten worden sind, wobei eine disziplinübergreifende Vernetzung chemischer, isopenphysikalischer und modelltechnischer Arbeitsmethoden sichtbar ist. Und, wenn man den Kreis der Autoren betrachtet, es zeigt sich ein gewisser Generationsübergang. Das gibt Hoffnung für das Fortbestehen der Arbeitsrichtung „Isotopenhydrogeologie“ und auch der Freiburger Tagungsreihe. Dieser Workshop soll Fachleuten und Anwendern als Diskussionsforum dienen und dem wissenschaftlichen Austausch dienen. Wir wünschen der Veranstaltung dreizehn spannende Vorträge und fruchtbringende Diskussionen. Wenn dabei 10 Ideen geboren werden und eine davon erfolgreich umgesetzt wird, dann hat sich dieser wissenschaftliche Workshop schon gelohnt!

Wir bedanken uns bei allen Fachkollegen für ihre wissenschaftlichen Beiträge und bei den Organisatoren der Tagung (Dr. Ch. Wolkersdorfer und Dipl.-Geol. A. Hasche) für ihr Engagement.

Freiberg, den 21.5.2002

Prof. Dr. Detlef Hebert

Prof. Dr. Broder J. Merkel





## Tagungsprogramm

---

### 53. Berg- und Hüttenmännischer Tag

#### Workshop „Isotope und Tracer in der Wasserforschung“

am 21. Juni 2002 in Freiberg/Sachsen

Veranstaltungsort: TU Bergakademie Freiberg – Institut für Metallkunde  
Hörsaal R065  
Gustav-Zeuner-Straße 5  
D-09596 Freiberg/Sachsen

Beginn	Ende	Vortragende	Thema
09:00	09:20	Prof. Merkel, Prof. Hebert, Freiberg	Eröffnung des Workshops
09:20	09:50	Dr. Suckow, Hannover	Datierungsmethoden für Grundwässer und ihre Anwendbarkeit
09:50	10:20	Dr. Oster, Wachenheim	Neue chemische Tracer
10:20	10:50	Dr. Wachniew, Krakow	Isotope and chemical tracers in studies of constructed wetlands
10:50	11:15	<b>Pause / break</b>	
11:15	11:45	Dr. Mibus, Rossendorf	Kombinierter Einsatz von FCKW und Tritium als Tracer
11:45	12:15	Mr. Flynn, Neuchatel	On-line Detection of Fluorescent Tracers
12:15	12:45	Dr. Wolkersdorfer	Tracertechniken im Bergbau
12:45	13:45	<b>Mittagspause / lunch</b>	
13:45	14:15	Dr. Eichinger, Schweitenkirchen	Aus der praktischen Anwendung von Tracern und Isotopen
14:15	14:45	Dr. Einsiedl, Neuherberg	Multitracertest im Karst ( $^{18}\text{O}$ , $^3\text{H}$ , Fluoreszenzstoffe, Salz)
14:45	15:15	Dr. Witthüser, Bonn	Tracer Tests in Hard Rocks
15:15	15:45	Dr. Weise, Halle	$^3\text{He}$ und $^{85}\text{Kr}$ - Erfahrungen und Anwendungsbeispiele
15:45	16:10	<b>Pause / break</b>	
16:10	16:40	Dipl.-Geol. Schlenker, Freiberg	Isotopenverteilung in Forstböden Sachsens
16:40	17:10	Dr. Knöller, Leipzig	Schwefelisotope in Grundwässern und Tagebaurestseen
17:10	17:40	Dr. Tichomirowa, Freiberg	Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Indikator für Herkunft und Mischungsprozesse in der Grube Himmelfahrt (Freiberg)
17:40	18:00	Prof. Merkel, Prof. Hebert	Abschluss der Veranstaltung



# Neue chemische Tracer

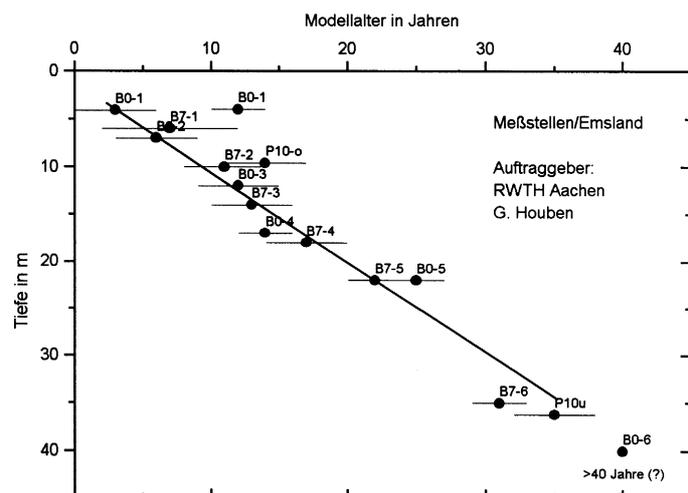
Harald Oster

## 1. FCKW als Datierungstracer

Grundlage für den Einsatz der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) als Datierungs- bzw. Transporttracer ist der globale zeitliche Anstieg der FCKW-Konzentration in der Atmosphäre. Ausgehend von dem Reservoir 'Atmosphäre' dringt das zeitabhängige Signal der FCKW prinzipiell durch Gasaustausch und interne Transportprozesse in das Grundwasser ein. Abhängig von der atmosphärischen FCKW-Konzentration wird das Sickerwasser in der ungesättigten Bodenzone durch Gasaustausch mit FCKW beladen. Nach der Grundwasserneubildung ist das derart markierte Grundwasser von weiterem Gasaustausch mit der Atmosphäre isoliert. D.h. vergleichsweise altes Grundwasser enthält weniger gelöste FCKW, weil bei dessen Bildung der atmosphärische FCKW-Pegel niedriger war. Bei bekanntem zeitlichem Verlauf der Konzentration der FCKW in der Atmosphäre ist also eine Datierung des Grundwassers möglich.

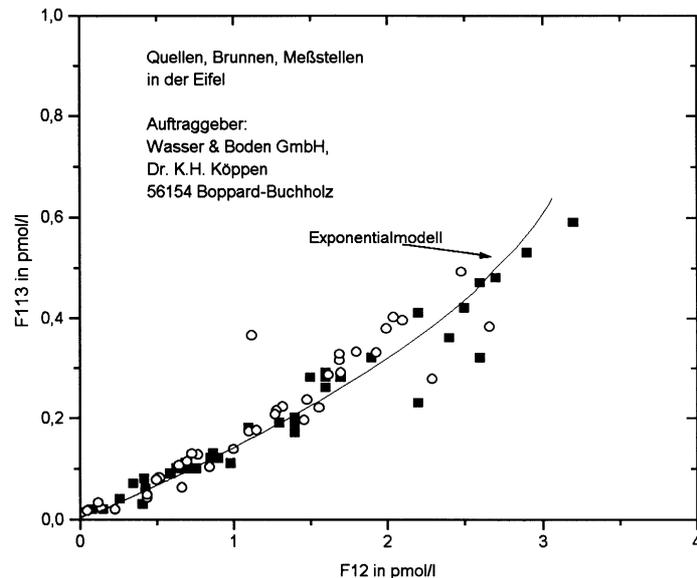
### Fallbeispiel 1:

Eine tiefenspezifische Untersuchung wurde an einem Lockergesteinsaquifer im Emsland durchgeführt. Hier spiegeln die mit der Tiefe monoton abnehmende FCKW-Gehalte eine Altersstrukturierung des Grundwassers wider. Aus dieser Alters-Tiefenbeziehung ergibt sich unmittelbar die vertikale Abstandsgeschwindigkeit des flachen Grundwassers von ca. 1,0 m/Jahr.



### Fallbeispiel 2:

In nebenstehendem Diagramm sind die Meßergebnisse der Untersuchungen an Brunnen, Quellen und Meßstellen in der Eifel dargestellt. Übergeordnet ist eine gute Korrelation zwischen den verschiedenen FCKW-Spezies festzustellen. Da die einzelnen Tracer voneinander unabhängig sind, ergibt sich daraus ein Hinweis auf die Zuverlässigkeit der Untersuchung und auf die Richtigkeit des gewählten Modellansatzes. Die aus den Meßwerten abgeleitete mittlere Verweilzeit der verschiedenen Wässer liegt im Bereich zwischen einigen wenigen Jahren und – rein rechnerisch – über einige hundert Jahren.



## 2. FCKW als Indikatorsubstanz

Neben dem 'natürlich' zustande gekommenen FCKW-Gehalt im Wasser, der eine Datierung erlaubt, können in dichtbesiedelten, industriell genutzten Gebieten überhöhte FCKW-Gehalte vorhanden sein. D.h. die Konzentration im Wasser ist höher als nach der atmosphärischen Randbedingung maximal möglich ist. Je nachdem wieviel der drei unabhängigen FCKW-Spezies eine entsprechende Überhöhung zeigen, ist eine Datierung dann nicht mehr gesichert oder überhaupt nicht mehr möglich. Allerdings besteht dann die Möglichkeit mit Hilfe der FCKW eine anthropogene Beeinflussung des Grundwassers empfindlich zu detektieren. Solche Untersuchungen können beispielsweise für die Bewertung der Geschützhtheit eines Aquifers oder zur Ermittlung der Herkunft einer ortsspezifischen Beeinflussung dienen. Als Quellen hierfür kommen z.B. Altlasten, Deponien, Leckagen in Abwasserkanälen, Oberflächengewässer usw. in Betracht.

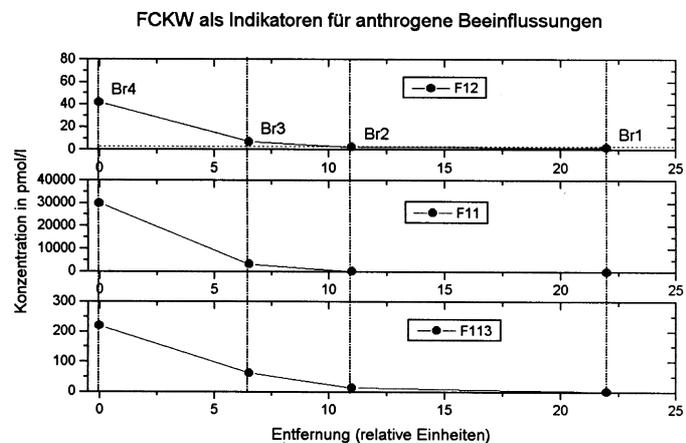
### Fallbeispiel 3:

Als Beispiel für die Indikatorfunktion der FCKW kann die Untersuchung der Herkunft einer chemischen Verunreinigung in einer Waldquelle im Pfälzer Wald unterhalb einer militärischen Station angeführt werden. Im Vergleich zu F12 wurden im Quellwasser zu hohe Gehalte von F11 und F113 gefunden. Diese Überhöhung weist auf einen zusätzlichen, punktförmigen FCKW-Eintrag in das Grundwasser hin, welcher mit der chemischen Verunreinigung verknüpft ist. Ein Zugang zum lokalen Grundwasser war mangels Grundwassermeßstellen nicht möglich. Messungen an der Bodenluft zeigten in Stationsnähe ebenfalls eine charakteristische FCKW-Überhöhung, während vergleichsweise hohe Gehalte von Radon-222 die bodenbürtige Herkunft der Gasproben belegten. Die festgestellte FCKW-Überhöhung kann somit nur durch eine FCKW-Quelle in der ungesättigten Bodenzone bzw. durch 'Ausgasung' aus dem Grundwasser bewirkt werden. Insgesamt konnte mit der FCKW-Indikatorfunktion eine räumliche Verknüpfung bzgl. der anthropogenen Beeinflussung zwischen einem Standort in Stationsnähe und der betreffenden Quelle aufgezeigt werden.

### Fallbeispiel 4:

In nebenstehendem Bild sind die FCKW-Konzentrationen im Wasser von Brunnen eines Wasserwerkes in der Pfalz gegen die (relative) Entfernung der jeweiligen Brunnen graphisch dargestellt. Z.B. wurde an Brunnen 4 eine F11-Überhöhung über den maximalen natürlichen F11-Gehalt um 500.000% beobachtet. An Brunnen 3 beträgt die Überhöhung 50.000%, während an Brunnen 1 keine entsprechen-

de Überhöhung festgestellt wurde. Diese räumliche Struktur spiegelt sich auch in der Verteilung der CKW-Gehalte im Untersuchungsgebiet wider. Aufgrund des großen dynamischen Konzentrationsbereichs sind die FCKW hier empfindliche Indikatoren für die Erfassung der räumlichen und zeitlichen Veränderung der Beeinflussung des Grundwassers.



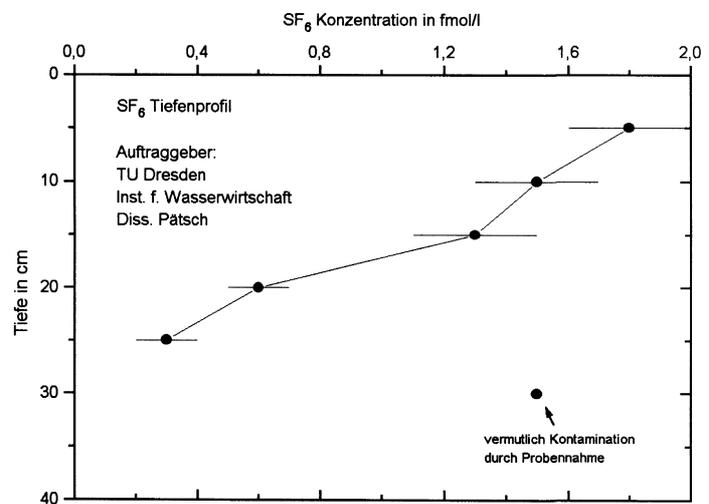
### 3. SF<sub>6</sub> als Datierungstracer

Eine neuere Entwicklung im Bereich der Umwelttracer basiert auf der Messung des ebenfalls anthropogen erzeugten Gases Schwefelhexafluorid SF<sub>6</sub> (Plummer et al., 2000). Das Datierungsprinzip ist analog zu der FCKW-Methode. Die globale SF<sub>6</sub>-Konzentration in der Atmosphäre steigt seit ca. 30 Jahren an und beträgt aktuell rund 5 ppt. SF<sub>6</sub> wird – selbst unter extremen geochemischen Bedingungen – als stabil angesehen. Im Lösungsgleichgewicht mit der aktuellen Atmosphäre beträgt die Wasserkonzentration rund 2,5 fmol/l\*. Die Nachweisgrenze des Analyseverfahrens liegt bei 0,1 fmol/l für eine 500ml Wasserprobe.

In den letzten Jahren gesammelte Erfahrungen zeigen, daß vermutlich aufgrund des Verwendungszweckes von SF<sub>6</sub> die Empfindlichkeit auf Kontamination durch Abwässer, Deponien usw. deutlich weniger ausgeprägt ist als z.B. für die FCKW. Andererseits weisen Untersuchungen, sowie eigene Daten darauf hin (z.B. Schwarzwald), daß unter bestimmten geologischen Bedingungen eine natürliche Hintergrundproduktion existiert, welche zu einer 'natürlichen', lokalen SF<sub>6</sub>-Überhöhung im Grundwasser führen kann (pot. Indikator für Tiefenwässer?).

#### Fallbeispiel 5:

Die vertikale Struktur der SF<sub>6</sub>-Konzentration in einem Lockergesteinsaquifer zeigt eine monotone Abnahme mit der Aquifertiefe. Vergleichbar mit dem FCKW-Tiefenprofil (Fallbeispiel 1) entspricht dieser Tiefenverlauf einer monotonen Zunahme des Modelalters mit der Tiefe.



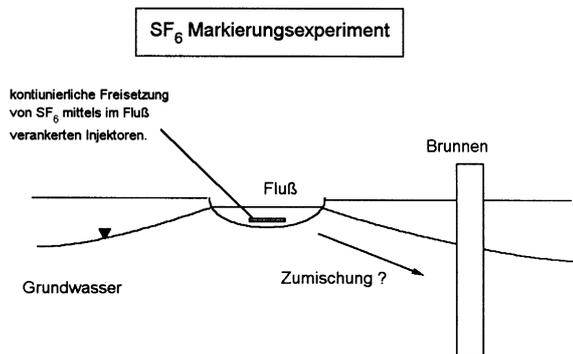
\* 1 fmol/l = 10<sup>-15</sup> mol/l ≈ 1,5 · 10<sup>-16</sup> g/g

## 4. SF<sub>6</sub> als Markierungstracer

Neben dem Einsatz als Datierungswerkzeug eignet sich SF<sub>6</sub> auch als Markierungstracer im Grundwasser und in Oberflächengewässern (z.B. Käss, 1992). Dieses atmosphärische Spurengas ist biologisch/chemisch inert, d.h. vollkommen untoxisch. Aufgrund der extrem empfindlichen Nachweisbarkeit von SF<sub>6</sub> genügen Konzentrationen im Bereich von fmol/l für eine eindeutige Markierung des Wassers. Im Vergleich zu anderen Markierungsstoffen ist SF<sub>6</sub> damit um 4 bis 5 Zehnerpotenzen empfindlicher nachweisbar.

### Fallbeispiel 6:

Ziel eines jüngst durchgeführten SF<sub>6</sub>-Markierungsexperimentes an einem Nebenfluß des Rheines war es, eine mögliche hydraulische Verbindung zwischen dem Fluß und mehreren ufernahen Brunnen zu untersuchen. Die von 'alleine laufende', kontinuierliche Freisetzung des SF<sub>6</sub>-Gases in das Flußwasser erfolgte mittels sogenannter Injektoren, welche im wesentlichen aus einem Vorratsbehälter (Volumen 2l) und einer permeablen Membran (Diffusion von SF<sub>6</sub>) bestehen.



Fünf solcher Injektoren waren für 33 Tage quer über das Flußprofil verankert worden. Geht man von einem Abfluß von 30 m<sup>3</sup>/s (arithm. Mittel des Abflusses) aus, sind in diesem Zeitraum größenordnungsmäßig 80 Mill. m<sup>3</sup> Wasser an den Injektoren vorbeigeflossen. Unter Einbeziehung der erzielten SF<sub>6</sub>-Markierung des Wassers ergibt sich damit eine freigesetzte Tracermenge von weniger als 20 g SF<sub>6</sub> während des gesamten Experimentes.

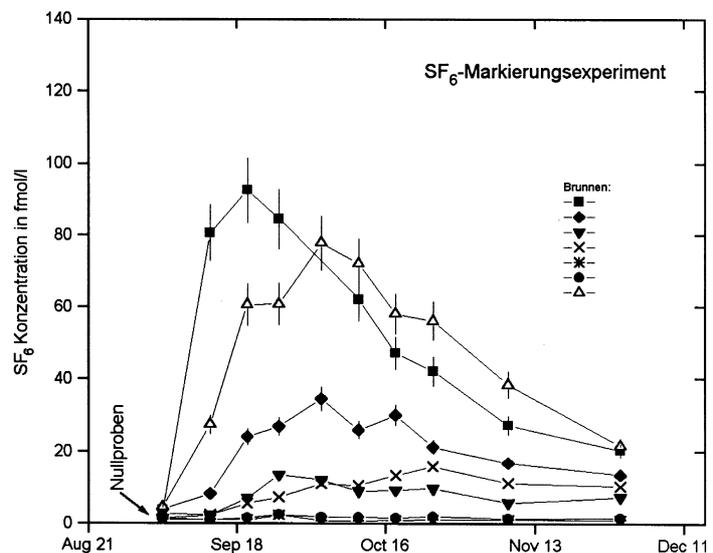
Prinzipiell unterliegt die Höhe der SF<sub>6</sub>-Markierung im Flußwasser einer zeitlichen und einer räumlichen Variation. Diese haben jedoch unterschiedliche Ursachen.

▷ Die zeitliche Variation der SF<sub>6</sub>-Konzentration im Flußwasser ist bei dem gewählten Freisetzungsverfahren durch das 'Leerlaufen' der SF<sub>6</sub>-Injektoren bedingt. Die Diffusion von SF<sub>6</sub> durch die permeable Membran bewirkt eine Markierung des Wassers. Die

Größe des diffusiven Flusses hängt neben der Diffusionskonstanten auch von dem Konzentrationsunterschied ab. Diese Differenz wird mit zunehmender Zeit kleiner und damit auch die Markierung des Flußwassers. Aufgrund des gewählten großen Reservoirs von ca. 2 l spielt die zeitliche Abnahme der Freisetzung innerhalb des Zeitraumes dieses Experiments keine große Rolle.

▷ Durch Gasaustausch mit der Atmosphäre strebt die  $\text{SF}_6$ -Markierung des Flußwassers dem Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre zu. Die Effektivität des Gasaustausches hängt neben dem molekularen Diffusionskoeffizienten von  $\text{SF}_6$  im Wasser, hauptsächlich von der Fließgeschwindigkeit des Flusses und der Höhe der Wassersäule ab. Die charakteristische Fließstrecke auf der das Wasser sein 'Gedächtnis' bzgl. des Gasgehalts verliert, ist die sogenannte Relaxationslänge.  $\text{SF}_6$ -Messungen entlang des Flusses ergaben hier eine Relaxationslänge von ca. 8500 m. D.h. nach dieser Fließstrecke hat das Flußwasser rund 2/3 seines ursprünglichen  $\text{SF}_6$ -Gehaltes an die Atmosphäre verloren. Für den brunnenrelevanten Infiltrationsbereich wurde eine mittlere  $\text{SF}_6$  Referenz-Konzentration im Fluß von ca. 1.000 fmol/l ermittelt, also ca. 500mal mehr als der 'natürliche' Hintergrundwert von 1,7 fmol/l.

Die zeitliche Änderung der  $\text{SF}_6$ -Tracerkonzentration in den Beobachtungsbrunnen ist in nebenstehendem Diagramm dargestellt. Eine Quantifizierung mit Hilfe der ermittelten Referenzkonzentration ergibt innerhalb des dreimonatigen Beobachtungszeitraumes eine Zumischung von Flußwasser in die jeweiligen Brunnen zwischen <1% und ca. 9%.



Insgesamt bietet  $\text{SF}_6$  aufgrund des niedrigen Konzentrationsbereichs (fmol/l) und damit verknüpft den geringen Substanzmengen, den Vorteil einer einfachen Handhabung. Übertragen auf andere Markierungsstoffe wäre für obiges Experiment eine Tracermenge

von ungefähr 1000 kg notwendig gewesen. Allein für die Materialkosten für z.B. Uranin würden demnach über 100.000 € anfallen. Zum Vergleich betragen die Materialkosten für SF<sub>6</sub> ungefähr 1‰ davon.

Darüberhinaus bietet der Gastracer SF<sub>6</sub> die Möglichkeit einer kontinuierlichen Markierung von Wässern, wie z.B. Flüsse, Seen, Kanäle sowie Grundwässer. Dies hat den Vorteil, das zu untersuchende System über längere Zeit abzutasten (zu integrieren), so daß verschiedene hydrologische Situationen, wie z.B. Regen-, Trockenwetterphasen, mit erfaßt werden. Dadurch ist die Bewertung des Experimentes mit einer größeren Aussagekraft bzw. Sicherheit behaftet. Zudem ist in den Fällen in denen lediglich die Größe der Zumischung von Interesse ist – und nicht die Ankunftszeit – eine vergleichsweise geringe Anzahl von Proben notwendig, da bei einer kontinuierlichen Freisetzung nicht das zeitlich schmale Maximum der Durchgangskurve erfaßt werden muß.

Adresse:

Spurenstofflabor  
Harald Oster  
Bornweg 10  
67157 Wachenheim  
Tel.: 06322 / 94380  
Fax: 06322 / 980226  
email: harald.oster@t-online.de



# Tracers and isotopes in constructed wetland studies

Przemyslaw Wachniew, Kazimierz Rozanski

University of Mining and Metallurgy, Faculty of Physics and Nuclear Techniques, 30-059 Krakow, Poland; E-mail: wachniew@novell.ftj.agh.edu.pl a/o rozanski@novell.ftj.agh.edu.pl

Actual and potential uses of tracer and isotope techniques in studies of constructed wetlands performance are presented. Conservative tracers reveal hydraulic characteristics while stable and radioactive isotopes of carbon, nitrogen and phosphorus can be used to trace cycling of these elements in wetlands. Isotope techniques that are successfully employed in addressing various questions related to aquatic environment are so far rarely used in studies of constructed wetlands.

---

## Introduction

Wetlands are land areas inundated or saturated with water where the growth of emergent plants is supported. Natural wetlands have been used for discharging wastewaters for centuries while constructed wetlands are built in order to treat wastewaters of various origin with some degree of control over purification processes. A complex interplay of biological and physicochemical processes that occur in wetlands results in improvement of water quality. Construction, operation and maintenance of constructed wetlands are relatively simple and inexpensive comparing to the traditional waste treatment plants. Additional benefits are wetland habitat restoration and biodiversity enhancement. Constructed wetlands are rapidly growing world-wide with several thousands of systems operating in Germany, UK, Denmark, France, Nordic countries, Poland, Czech Republic and other European countries.

Constructed wetland technology is described in detail in extensive literature on this subject (e.g. KADLEC et al., 2000; KADLEC & KNIGHT, 1996). There are two main types of constructed wetlands: free water surface (FWS) and subsurface flow (SSF) systems. FWS wetlands are channels or ponds with submerged, emergent or free floating macrophytic plants. SSF wetlands are characterised by subsurface flow of wastewaters through porous medium (gravel or sand). Treatment wetlands improve water quality through removal of suspended solids, organics (BOD), nitrogen, phosphorus, pathogens (bacteria, parasites, viruses) and metals. Transformation and removal of pollutants from wastewaters occur via numerous interrelated physical, chemical and

biological processes including biodegradation of organics by bacteria, ammonification – nitrification – denitrification of organic nitrogen by bacteria, uptake of nitrogen and phosphorus by plants, diffusion of  $N_2$  and  $N_2O$  and adsorption of phosphorus. Bacteria, that constitute a crucial factor for pollutant transformations, are supported by macrophytic plants which provide surfaces for bacterial growth and are a source of reduced carbon necessary for denitrification. Particulates in properly designed treatment wetlands are usually removed very effectively by sedimentation and filtration while removal of soluble forms of pollutants can be inefficient. It must be noted that soluble pollutants are transformed and removed mainly through processes that occur at surfaces of plants, debris or sorbing media. Therefore the efficiency of pollutants removal is related to the degree of contact between wastewaters and the reactive surfaces.

Design and operation of an effective constructed wetland rely on models that describe in a quantitative manner how removal of a given pollutant is related to wastewater loading (both volume and quality), wetland design (dimensions, types of sorbing media, plant species) and to environmental factors (weather conditions). Any quantitative consideration of constructed wetland performance has to address two key aspects: wastewater hydraulics and purification processes. Residence time distribution function (RTD) is within this context a basic characteristic of wetland hydraulic properties as it describes length of time that wastewater fractions spend in the wetland and during which they can interact with the reactive surfaces. This information can be mathematically coupled with expressions describing

mass transformations of pollutants to form a deterministic model of pollutant removal.

Tracer and isotope techniques can potentially provide valuable insights into both aspects of wetland performance. Conservative tracers are used to obtain wastewater residence time distributions and other hydraulic properties. Substances labelled with stable or radioactive isotopes can be used as non-conservative tracers to study transformations and retention of the respective chemical elements in constructed wetlands. Environmental isotopes can be in effect treated as tracers even if they are not intentionally introduced into the studied system. Variations of stable isotope ratios of environmental isotopes that are a common tool used to trace biogeochemical cycling of elements in various aquatic environments are, surprisingly, not so widely employed in studies of constructed wetlands.

This work is aimed at presenting some theoretical and practical aspects of the use of tracers for determination of RTD and process tracing in constructed wetlands, as well as to discuss potential use of environmental isotopes to trace water flow patterns and biogeochemical transformations of selected pollutants (organic material, nitrogen, phosphorus) within constructed wetlands.

## Hydrology of constructed wetlands

Tracers most frequently used in constructed wetlands are fluorescent dyes (e. g. TORRES, 1997a,b; SHILTON, 1996; DOREGO, 1996) and inorganic ions with low natural and anthropogenic background concentrations like  $\text{Br}^-$  and  $\text{Li}^+$  (e. g. KADLEC, 1994; KING, 1997; TANNER, 1998). Ionic tracers are injected as solutions of easily soluble salts (KBr, LiCl) and their concentrations are determined by ion chromatography, atomic absorption spectrophotometry, ion selective electrodes or other instrumental methods. Despite many examples of successful use of these tracers, there is some evidence of their non-conservative behaviour in wetlands. For instance Rhodamine B is sorbed by organic substances and was not completely recovered in wetland tracer tests (KADLEC, 1994) and bromide can be taken up by plants (KUNG, 1990; WHITMER et al., 2000). The amount of tracer that has to be used in order to obtain adequate information on the RTD depends on the active volume of the system and on the detection limit of the tracer. In case of salts the required mass of tracer can be in

the order of kilograms or tens of kilograms. Injection of such concentrated solutions can influence flow and mixing patterns, especially in FWS systems, due to density currents and stratification (SCHMID, 2002). Tritium is free of these drawbacks as it is not retained by any chemical or biological processes and does not influence physical properties of water. Tritium, however, can be removed from the wetland via evapotranspiration. This loss of tritium can be accounted for when water budget is known for the studied system.

The most significant components of the water budget of constructed wetland are wastewater load, precipitation and evapotranspiration (KADLEC et al., 2000). Stochastic variations of precipitation as well as diurnal and seasonal fluctuations of wastewater load and evapotranspiration result in variations in flow rate. Constructed wetlands can thus operate in conditions that are far from the hydraulic steady state. The influence of this flow variability on tracer behaviour is found to be negligible (KADLEC, 1994) or is not considered at all in most cases.

Hydraulic characteristics of wetlands are inferred from the breakthrough curve on the basis of an assumed hydraulic model. Only the actual mean residence time of a tracer can be calculated independently of the chosen model as the ratio of the first to the zeroth moment of the breakthrough curve (system response to the instantaneous injection of tracer). Models used to interpret constructed wetland RTDs are often based on concepts developed in chemical engineering to characterize chemical reactors (KADLEC, 1994; DOREGO & LEDUC, 1996; TORRES et al., 1999). Constructed wetlands are considered in this approach as chemical reactors with different flow regimes: plug-flow, plug-flow with axial dispersion, complete-mix reactors or their combinations. Stagnant zones can be included in models to explain long tails of tracer response curves. Hydraulic parameters are estimated by the method of moments applied to the breakthrough curve or by fitting the theoretical RTD derived for the given model to the experimental data. Dispersive characteristics expressed as dispersion number or Peclet number reflect mixing properties of the constructed wetland. A comparison of the actual mean tracer residence time and the water residence time yields the ratio of the active water volume to the total water volume in the system. The active volume of the wetland and thus mean wastewater residence time can be smaller than the nominal values due to presence

of stagnant zones and, in case of SSF systems, due to clogging of bed material with organic matter (Sanford 1995; TANNER et al., 1998; TANNER & SUKIAS, 1998).

Interpretation of RTDs obtained in tracer tests might reveal existence of stagnant zones and give some quantitative estimation of their extent. However, RTD analysis cannot locate stagnant zones within the wetland. Properly designed survey of stable isotope composition of water within the given wetland system should yield important information concerning spatial heterogeneity of isotopic composition of water in this system, which can be further linked to structure of water flow. The water flowing through constructed free surface wetlands will undergo partial evaporation. This process is associated with heavy isotope enrichment of the liquid phase. The magnitude of this enrichment is governed by physical parameters (temperature of water, relative humidity over the evaporating surface, wind velocity) and by the hydrology of the system, specifically the ratio of the total water inflow to evaporation, as well as by technological design of the given wetland system (single retention pool or interconnected pools). In situations when the isotopic composition of water being processed in constructed wetlands differs significantly from the isotopic composition of local groundwater, the survey of stable isotope composition of water within the given system may be used to localize the zone(s) of active inflow of groundwater into the system.

## Process tracing

Organic carbon and nutrients are transformed, recycled and stored in wetlands. Isotopically labelled substances and environmental isotopes can help to reveal pathways of these processes and to quantify fluxes and reaction rates associated with them. Isotope tracers are used both *in situ* and in laboratory experiments. In cases when the use of isotopically labelled tracers in the whole wetland is impractical, micro- or mesocosm experiments can be performed. These well-established methodologies are, however, practically not employed in studies of the performance of constructed wetlands. Isotope techniques could potentially provide information important for development of conceptual and quantitative models of pollutant removal. It must be noted that results obtained with isotope techniques for natural wetlands may not always be directly applicable to constructed wetlands. These two categories of wetlands differ in hydraulic, physi-

cal and ecological aspects. Constructed wetlands have artificial soil structure, extremely high loadings of nutrients, support only one or few macrophyte species and in cold periods wastewaters are warmer than waters feeding natural wetlands.

## Carbon

Stable ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) and radioactive ( $^{14}\text{C}$ ) isotopes of carbon are extensively used in studies of carbon cycling in aquatic environments including natural wetlands. From the viewpoint of constructed wetlands performance, the most important are processes that result in removal of organic material via aerobic and anaerobic degradation by heterotrophic bacteria. Final products of organic matter degradation are  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ . Both gases can be released from the wetland into the atmosphere or leached with the effluent, but significant fractions of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$ , the latter after oxidation to  $\text{CO}_2$ , are photosynthetically assimilated by autotrophic organisms including the macrophytic plants. Decomposition of dead macrophytes and algae results in replenishment of dissolved organic matter pool. The overall performance of constructed wetlands with respect to organic material reflects dynamic interaction of transformation, removal and storage processes.

Examples of successful use of carbon isotopes in studies of carbon cycling in aquatic environments are numerous and some of these experiences could be used in the field of constructed wetland research. Stable and radioactive isotopes of carbon are used to identify and quantify sources and transformations of dissolved organic and inorganic carbon as well as to refine carbon budgets in lakes, rivers and groundwaters (e. g.: NASCIMENTO et al., 1997; WACHNIEW & ROZANSKI, 1997; TELMER & VEIZER, 1999; RAYMOND & BAUER, 2001). Isotope techniques are frequently employed in studies related to methanogenesis and  $\text{CO}_2$  production in wetlands, for example to reveal methane production (NEUE 1997), identify methanogenesis mechanisms (HORNIBROOK, 1997), trace methanogenesis substrates (MIYAJIMA, 1997) and reveal mechanisms of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  transport in wetland macrophytes (CHANTON & WHITING, 1996).

## Nitrogen

Organic nitrogen contained in wastewaters is removed by sequential processes of ammonification, nitrification and denitrification whose final products are  $\text{N}_2$  and  $\text{N}_2\text{O}$ . Ammonia, nitrates and gaseous forms of nitrogen are also assimilated

and fixed by wetland plants but their degradation releases organic nitrogen back to the wetland. The ultimate sinks of nitrogen are therefore release of  $N_2$  and  $N_2O$  into the atmosphere and volatilisation of ammonia. Nitrogen has two stable isotopes ( $^{14}N$ ,  $^{15}N$ ). Applications of nitrogen isotope tracers in hydrology and ecology are reviewed by KENDALL (1998), KENDALL & ARAVENA (1998) and ROBINSON (2001). Environmental isotopes of nitrogen are used, sometimes in combination with isotopes of oxygen, to distinguish nitrate sources. Denitrification in constructed wetlands can be estimated using variations in natural abundances of nitrogen isotopes (LUND et al., 2000). Nitrogen compounds labeled with  $^{15}N$  are used in micro- mesocosm and even field-scale experiments (KENDALL & ARAVENA, 1998).

## Phosphorus

Phosphorus has one stable ( $^{31}P$ ) and two artificial, short-lived radioisotopes ( $^{32}P$  – 14.2 d,  $^{33}P$  – 25.3 d). Phosphorus is removed from wastewaters by adsorption, chemical precipitation and uptake by living organisms which provide short- and long-term storage of this nutrient. Isotopically labelled phosphorus could be used in constructed wetlands to quantify short-term retention of phosphorus and to trace phosphorus distribution between system components. Radisotopes of phosphorus are used to trace phosphorus interactions with soils and plants in agricultural and forestal systems (e. g. CHEPKWONY et al., 2001; LEHMANN & MURAOKA, 2001; WAHID, 2001).

## Acknowledgments

This paper is a contribution to the project PRIMROSE within the 5<sup>th</sup> Framework Programme of Research, Technical Development and Demonstration of the European Union (project number: EVK1-CT-2000-00065).

## References

CHANTON J. P. & WHITING G. J. (1996): Methane stable isotopic distributions as indicators of gas transport mechanisms in emergent aquatic plants. *Aquat. Bot.*, 54, 227-236.

CHEPKWONY C. K., HAYNES R. J., SWIFT R. S. & HARRISON R. (2001): Mineralization of soil organic P induced by drying and rewetting as a source of plant-available P in limed and unlimed samples of an acid soil. *Plant Soil*, 234, 83-90.

DOREGO N. C. & LEDUC R. (1996): Characterization of hydraulic flow patterns in facultative aerated lagoons. *Wat. Sci. Tech.*, 34, 99-106.

HORNIBROOK E. R. C. LONGSTAFFE F. J. & FYFE W. S. (1997): Spatial distribution of microbial methane production pathways in temperate zone wetland soils: Stable carbon and hydrogen isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 745-753.

Kadlec R. H. (1994): Detention and mixing in free water wetlands. *Ecol. Engng.*, 3, 345-380.

KENDALL C. (1998): Tracing nitrogen sources and cycles in catchments. [In:] C. Kendall and J. J. McDonnell (eds.) *Isotope tracers in catchment hydrology*. Elsevier.

KENDALL C. & ARAVENA R. (1998): Nitrate isotopes in groundwater systems. [In:] I. Clark and P. Fritz (eds.) *Environmental isotopes in hydrology*.

KING A. C., MITCHELL C. A. & HOWES T. (1997): Hydraulic tracer studies in a pilot scale subsurface flow constructed wetland. *Wat. Sci. Tech.*, 35, 189-196.

KUNG K. J.-S. (1990): Influence of plant uptake on the performance of bromide tracer. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 54, 975-979.

LEHMANN J. & MURAOKA T. (2001): Tracer methods to assess nutrient uptake in multistrata agroforestry systems. *Agroforestry Systems*, 53, 133-140.

LUND L. J., HORNE A. J. & WILLIAMS A. E., (2000): Estimating denitrification in a large constructed wetland using stable nitrogen isotope ratios. *Ecol. Engng.*, 14, 67-76.

MIYAJIMA T., WADA E., HANBA Y. T. & VIJARNSON P. (1997): Anaerobic mineralization of indigenous organic matters and methanogenesis in tropical wetland soils. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3739-3751.

NAMECHE TH. & VASSEL J. L. (1998): Hydrodynamic studies and modelization for aerated lagoons and waste stabilization ponds. *Wat. Res.*, 32, 3039-3045.

NAMECHE TH. & VASSEL J. L. (1996): New method for studying the hydraulic behaviour of tanks in series – Application to aerated lagoons and waste stabilization ponds. *Wat. Sci. Tech.*, 33, 105-124.

NASCIMENTO C, ATEKWANA E. A. & KRISHNAMURTY R. V. (1997): Concentrations and isotope ratios of dissolved inorganic carbon in

- denitrifying environments. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1511-1514.
- NEUE H. U., GAUNT J. L., WANG Z. P., BECKER-HEIDMANN P. & QUIJANO C. (1997): Carbon in tropical wetlands. *Geoderma*, 79, 163-185.
- RAYMOND P. A. & BAUER J. E. (2001): Use of  $^{14}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  natural abundances for evaluating riverine, estuarine, and coastal DOC and POC sources and cycling: a review and synthesis. *Org. Geochem.*, 32, 469-485.
- ROBINSON D. (2001):  $\delta^{15}\text{N}$  as an integrator of nitrogen cycle. *Trends Ecol. Evol.*, 16, 153-162.
- SALTER H. E., BOYLE L., OUKI S. K., QUARMY J. & WILLIAMS S. C. (1999): Tracer study and profiling of a tertiary lagoon in the United Kingdom: II. *Wat. Res.*, 33, 3782-3788.
- SANFORD W. E., STEENHUIS T. S., PARLANGE J.-Y., SURFACE J. M. & PEVERLY J. H. (1995): Hydraulic conductivity of gravel and sand as substrates in rock-feed filters. *Ecol. Engng.*, 4, 321-336.
- SHILTON A. N. & PRASAD J. N. (1996): Tracer studies of a gravel bed wetland. *Wat. Sci. Tech.*, 34, 421-425.
- SHMID B. (2002): Personal communication.
- Tanner C. C., Sukias J. P. S. and Upsdell M. P., 1998. Organic matter accumulation during maturation of gravel-beds constructed wetlands treating farm dairy wastewaters. *Wat. Res.*, 32, 3046-3054.
- TANNER C. C. & SUKIAS J. P. S. (1998): Accumulation of organic solids in gravel-bed constructed wetlands. *Wat. Sci. Tech.*, 32, 229-239.
- TORRES J. J., SOLER A., SAEZ J & ORTUNO J. F. (1997a): Hydraulic performance of a deep wastewater stabilization pond. *Wat. Res.*, 31, 679-688.
- TORRES J. J., SOLER A., SAEZ J. & ORTUNO J. F. (1997b): Determination of low concentration of sulphorodamine B in wastewaters and stabilization ponds. *Wat. Res.*, 31, 3183-3186.
- TORRES J. J., SOLER A., SAEZ J. LEAL L. M. & AGUILAR M. I. (1999): Study of the internal hydrodynamics in three facultative ponds of two municipal WSPS in Spain. *Wat. Res.*, 33, 1133-1140.
- WAHID P. A. (2001): Radioisotope studies of root activity and root-level interactions in tree-based production systems: a review. *Appl. Rad. Isotop.*, 54, 713-736.
- WHITMER S., BAKER L. & WASS R. (2000): Loss of bromide in a wetland tracer experiment. *J. Environ. Qual.*, 29, 2043-2045.



# Kombinierter Einsatz von FCKW und Tritium als Tracer

J. Mibus<sup>1,2</sup>, P. Szymczak<sup>1</sup>, D. Hebert<sup>3</sup>, H. Oster<sup>4</sup>

<sup>1</sup> G.E.O.S. Freiberg Ingenieurgesellschaft mbH, Postfach 1162, 09581 Freiberg/Sachsen

<sup>2</sup> Forschungszentrum Rossendorf e.V., Institut für Radiochemie, Postfach 51 01 19, 01314 Dresden; E-mail: mibus@fz-rossendorf.de

<sup>3</sup> TU Bergakademie Freiberg, Institut für Angewandte Physik, Bernhard-von-Cotta-Straße 4, 09596 Freiberg/Sachsen; E-mail: hebert@physik.tu-freiberg.de

<sup>4</sup> Spurenstofflabor Dr. Harald Oster, Bornweg 3, D-67157 Wachenheim; E-mail: harald.oster@t-online.de

---

## Einleitung

Zur Bewertung der Grundwassergeschüttheit werden neben hydrogeologischen und hydrochemischen Untersuchungen auch die Altersdatierung der Grundwässer anhand der Konzentration des Tritiums (<sup>3</sup>H) herangezogen (MOSER & RAUERT, 1980, HEBERT et al., 1991). Rückläufige Tritiumkonzentrationen im Niederschlag und eine im Modellansatz begründete, häufig auftretende Ambiguität der Ergebnisse schränken die Anwendbarkeit ein oder erfordern Zusatzinformationen. Eine Möglichkeit zum Informationsgewinn stellt die Messung von im low-level Konzentrationsbereich auftretenden FCKW dar. Die kombinierte Anwendung beider Umwelttracer wird in einem Gemeinschaftsprojekt bei der Untersuchung einer Trinkwasserfassung in der Jahna-Aue (Nordwest-Sachsen) gezeigt. Den Döbeln-Oschatzer Wasserwerken wird für die Finanzierung des Projektes gedankt.

## Grundlagen der Anwendung von Tritium und FCKW als Umwelttracer

Während der Eintrag von Tritium in die Atmosphäre in den sechziger Jahren durch die Bombentests nahezu impulsartig erfolgte, ist bei den FCKW etwa seit Mitte der sechziger Jahre ein linear verlaufender Anstieg der atmosphärischen Konzentration zu beobachten. Auch hinsichtlich der Ausbreitung im Untergrund und des Überganges in das Grundwasser verhalten sich beide Tracer sehr unterschiedlich. Tritium passiert die

Aerationszone konvektiv mit dem Sickerwasser, die FCKW breiten sich dagegen diffusiv in der Bodenluft aus. Daraus resultieren signifikant unterschiedliche Verweilzeiten beider Tracer in der Aerationszone.

Unter Nutzung konzeptioneller Boxmodelle (z.B. RICHTER & SZYMCZAK, 1994) können anhand der Tritiumaktivität als auch der FCKW-Konzentration im Grundwasser Altersdatierungen und Bestimmungen des Anteils einzelner Alterskomponenten vorgenommen werden. Bei der Nutzung von Tritiummessungen ist das Ergebnis aufgrund der seit Mitte der sechziger Jahre fallenden Tendenz der input-Funktion nicht immer eindeutig. In der Regel ist eine "jüngere" und eine "ältere" Interpretationsvariante möglich. Erst durch zusätzliche geohydraulische und hydrochemische Untersuchungen können eindeutige Aussagen erzielt werden.

Mit der FCKW-Methode stehen drei zusätzliche Umwelttracer zur Verfügung, die unterstützend herangezogen werden können und ein eindeutiges Resultat liefern. Neben den bereits in der Vergangenheit untersuchten Spezies F11 (CCl<sub>3</sub>F) und F12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>) kann nun auch F113 (C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>) im low-level-Bereich bestimmt werden.

## Hydrogeologische Aufgabenstellung und Rahmenbedingungen

Im Zusammenhang mit der Neubemessung der Trinkwasser-Schutzzone der Fassungen in der Jahna-Aue war 1999 eine Geschützteitsbewertung vorzunehmen. Nachdem Tritiummessungen

aus dem Jahr 1992 keine eindeutigen Aussagen zur mittleren Verweilzeit ermöglichen, sollte durch eine erneute Untersuchung aller Brunnen auf Tritium und FCKW eine eindeutige Geschützhheitsbewertung erfolgen.

Einen Überblick über die Fassungsanlage gibt Abbildung 1. Die hydrogeologische Situation wird in Abbildung 2 verdeutlicht. Gezeigt wird ein Schnitt durch den Fassungsstandort Jahna-Aue I. Über der paläozoischen bis mesozoischen Basis, die bis auf tektonisch gestörte Bereiche als Grundwasserstauer gilt, liegen pleistozäne Sande mit hoher Durchlässigkeit ( $k_f = 1 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$ ). Diese werden durch pleistozäne und holozäne bindige Sedimente überlagert. Sie behindern bzw. verzögern sowohl die Grundwasserneubildung als auch den Schadstoffeintrag in den Aquifer.

Es ergeben sich folgende Fragestellungen:

- Auf welchem Weg erfolgt die Grundwasserneubildung und der nachgewiesene Nitrat-eintrag in das System?
- Welche Verweilzeiten existieren in der Aerationzone und im Grundwasser?
- Wie hoch sind die Jungwasseranteile des in den einzelnen Fassungsanlagen geförderten Grundwassers?

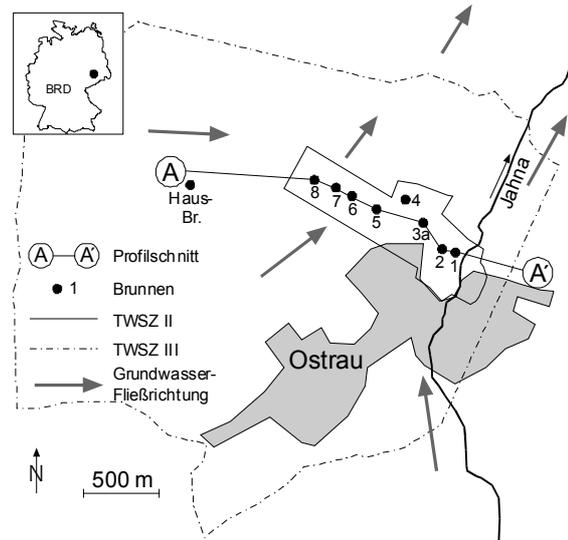


Abb. 1: Übersichtskarte

### Ergebnisse

Die Messergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt. Bei einer Einordnung der Messwerte zeigt sich, dass der Brunnen 7 und der Hausbrunnen erhöhte Konzentrationen an F11 aufweisen, die nicht durch atmosphärischen Eintrag verursacht worden sein können. Hier müssen lokale F11-Quellen zum Beispiel aus Altlasteneinflüssen existieren. Für eine Altersdatierung sind diese Messwerte zu eliminieren.

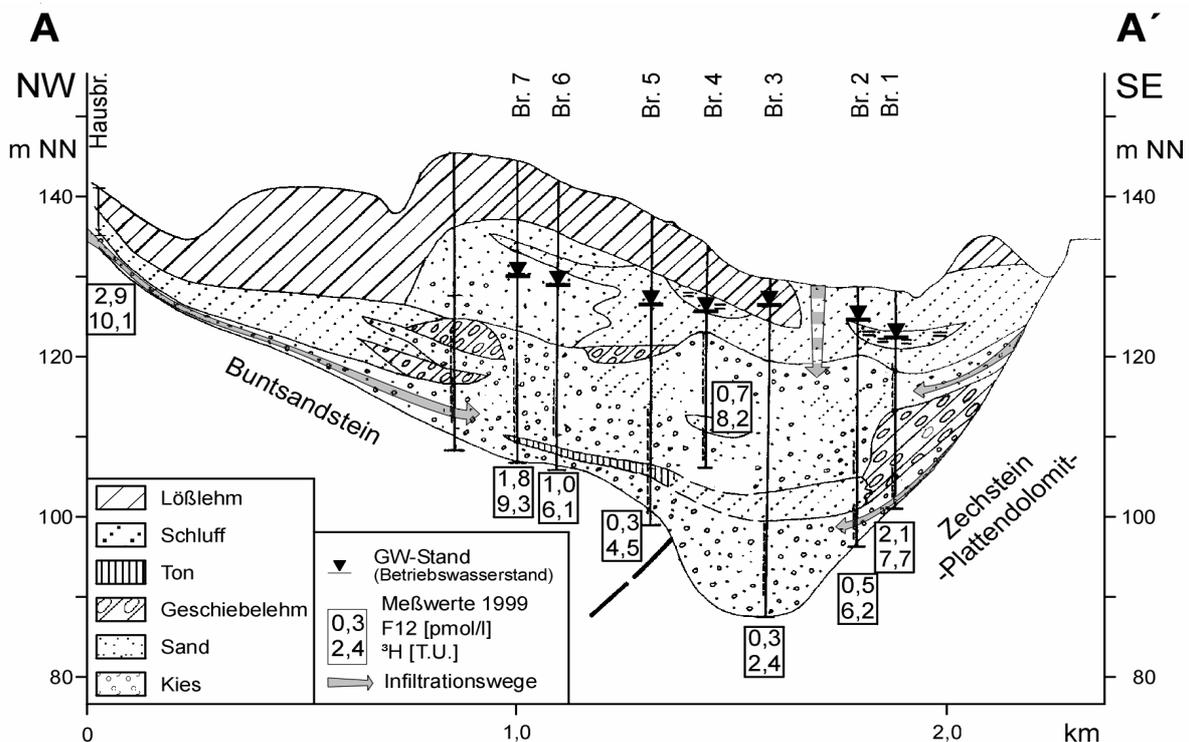


Abb. 2: Hydrogeologischer Schnitt durch die Jahna-Aue (nach SZYMCZAK, 1999)

Tab. 1: Messergebnisse und aus FCKW berechnete Jungwasseranteile  $\alpha$ 

Meßpunkt	Datum	F12 [pmol/l]	F11 [pmol/l]	F113 [pmol/l]	$^3\text{H}$ [T.U.]	$\alpha$ [%] (berechnet aus FCKW)
Brunnen 1	1992	-	-	-	11,0 ± 1,0	-
	Mai 99	2,1 ± 0,2	1,4 ± 0,1	0,09 ± 0,05	7,7 ± 0,8	22
Brunnen 2	Mai 99	0,45 ± 0,2	0,57 ± 0,05	0,05 ± 0,05	6,2 ± 0,7	13
Brunnen 3	Mai 99	0,26 ± 0,05	0,07 ± 0,05	< 0,01	2,4 ± 0,5	4
Brunnen 4	Mai 99	0,69 ± 0,05	1,2 ± 0,05	0,11 ± 0,05	8,2 ± 0,9	24
Brunnen 5	Mai 99	0,32 ± 0,05	0,82 ± 0,05	0,05 ± 0,05	4,5 ± 0,6	12
Brunnen 6	Mai 99	1,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,05 ± 0,05	6,1 ± 0,1	26
Brunnen 7	1992	-	-	-	13,0 ± 1,5	-
	Mai 99	1,8 ± 0,1	15 ± 0,3	0,11 ± 0,05	9,3 ± 0,9	23
Hausbrunnen	Mai 99	2,9 ± 0,2	19 ± 4	0,8 ± 0,4	10,1 ± 1,0	80

## Diskussion

Die räumliche Zuordnung der F12 und Tritium-Messwerte zeigt Abbildung 2. Es ist ein deutlicher Trend zur Abnahme der Tritium- und FCKW-Konzentration vom Rand in das Zentrum der pleistozänen Rinne zu erkennen. Die höhere Teufenlage des Filters in Brunnen 4 zeigt außerdem eine vertikale Zonierung der Konzentration im Grundwasserleiter. In den hangenden Bereichen sind die Konzentrationen beider Tracer signifikant höher.

Damit lassen sich bereits qualitativ zwei Wege der Infiltration schlussfolgern:

- vertikale Durchsickerung der aus den bindigen Sedimenten gebildeten Aerationzone
- Speisung von den Rändern der Rinnenstruktur aus dem Ausstrichbereich des Aquifers und der Verwitterungszone des umgebenden Festgesteins.

Die Eintragsfunktion für die FCKW-Spezies F11 und F12 ist in Abbildung 3 dargestellt. Für die neunziger Jahre weist die Kurve durch Rückgang des FCKW-Einsatzes ein Abknicken und einen etwa konstanten input auf. Die Auswertung der FCKW-Messungen erfolgte mit Hilfe des Jungwasserinfiltrationsmodells und einer Berechnung der Verweilzeit in der Aerationzone nach dem 2. Fickschen Gesetz (Gasdiffusion). Die mittlere

Verweilzeit in der Bodenluft bis zum Erreichen des Grundwasserspiegels beträgt je nach FCKW-Spezies und Flurabstand zwischen 1 und 4 Jahren. Der Jungwasseranteil  $\alpha$  berechnet sich nach dem Mischungsmodell in Gleichung (1).

$$\alpha = \frac{c_{\text{mess}} - \beta \cdot c_{\text{alt}}}{c_{\text{jung}}} \quad (1)$$

- mit:  $\alpha$  = Jungwasseranteil (mittlere Verweilzeit  $\tau_m < 40$  a)  
 $\beta$  = Altwasseranteil ( $\tau_m > 40$  a)  
 $c_{\text{mess}}$  = Meßwert FCKW in pmol/l  
 $c_{\text{alt}}$  = Konzentration im Altwasser (für alle FCKW gilt  $c_{\text{alt}} = 0$ )  
 $c_{\text{jung}}$  = atmosphärische Gleichgewichtskonzentration im Jungwasser (im vorliegenden Fall ist  $c(\text{F12}) = 2,7$  pmol/l,  $c(\text{F11}) = 5,6$  pmol/l,  $c(\text{F113}) = 0,5$  pmol/l)

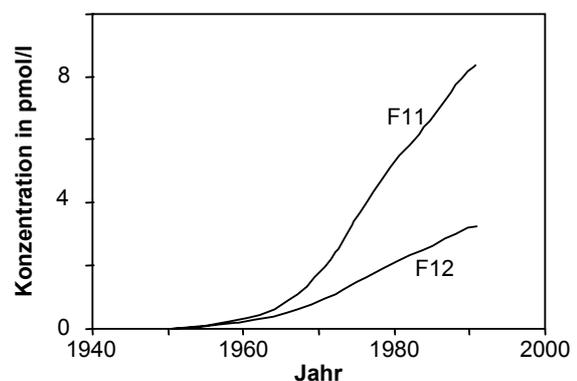


Abb. 3: input-Funktion ausgewählter FCKW (nach OSTER et al., 1996)

Die Berechnungsergebnisse enthält die Tabelle 1. In den Tiefbrunnen korrelieren die gemessenen Tritiumaktivitäten gut mit den aus den FCKW-Konzentrationen berechneten Jungwasseranteilen (siehe Abb. 4). Dieser Zusammenhang lässt auf eine hohe Tritiumaktivität im Jungwasser schließen. Die Extrapolation der Regressionsgerade liefert eine Tritiumaktivität von 40 T.U. im Jungwasser, was nach einer separaten Simulation mit MULTIS einer mittleren Verweilzeit in der Aerationzone  $\tau_0$  von ca. 25 Jahren entspricht. Mit diesen Informationen lassen sich die Eingabeparameter für das Programm MULTIS auf zwei freie Parameter reduzieren. Bei einer am Beispiel des Brunnen 7 durchgeführten Simulation der output-Funktion für Tritium im Aquifer ergeben sich die oben erwähnten zwei möglichen Varianten (siehe Abb. 5).

Mit Hilfe der aus den FCKW-Messungen erhaltenen Zusatzinformationen ( $\tau_0 \gg 25$  a) kann die ältere Variante als richtige Lösung eindeutig identifiziert werden.

## Schlußfolgerung

Durch die Kombination der herkömmlichen Grundwasserdatierung aus der Tritiumbestimmung mit FCKW-Untersuchungen ist es möglich, die meist mehrdeutige Interpretationsmöglichkeit der output-Funktion des Tritiums in eine eindeutige Lösung zu überführen.

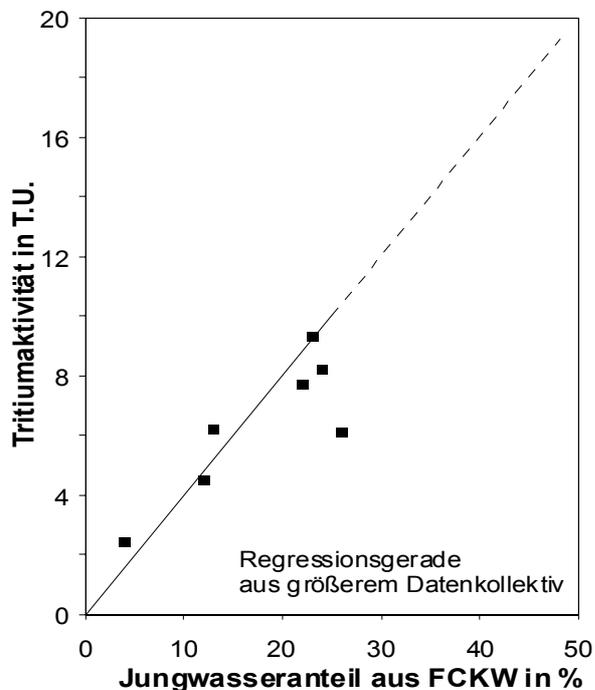


Abb. 4: Korrelation zwischen  $^3\text{H}$ -Konzentration und Jungwasseranteil berechnet aus FCKW-Konzentration

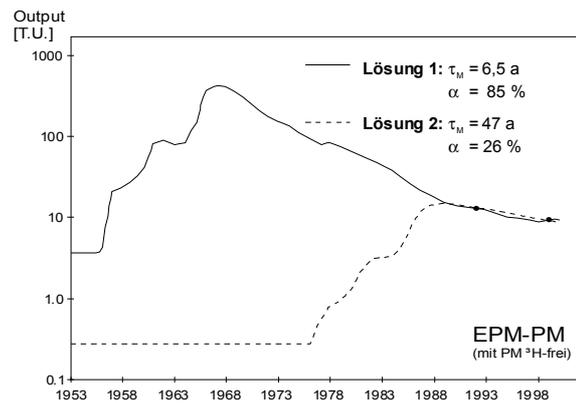


Abb. 5: Simulation der output-Funktion am Brunnen 7 bei Kombination aus Exponential- und Piston-Flow-Modell ( $^3\text{H}$ -frei)

## Literatur

- HEBERT, D., SZYMCZAK, P., BEDNORZ, F. & BRINSCHWITZ, D. (1991): Anwenderrichtlinie zur Geschützteitsbewertung von Grundwasserressourcen auf der Grundlage von Tritiumanalysen. Interner Bericht, Bergakademie Freiberg.
- MOSER, H. & RAUERT, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrogeologie; Gebr. Borntraeger Berlin.
- OSTER, H., SONNTAG, C. & Münnich, K.O. (1996): FCKW-Datierung nitratbelasteten Grundwassers: ein Fallbeispiel.- Grundwasser 1 148-155.
- RICHTER, J. & SZYMCZAK, P. (1994): MULTIS - Ein Computerprogramm zur Auswertung isotopehydrogeologischer Daten auf der Grundlage gekoppelter konzeptioneller Boxmodelle. TU Bergakademie Freiberg.
- SZYMCZAK, P. (1999): Hydrogeologischer Bericht: Probenahme von Umwelttracern für die Wasserfassungen in der Jahna-Aue. Interner Bericht, G.E.O.S. Freiberg Ingenieures. mbH.

# Online Field Fluorometers for Hydrogeological Tracer Tests

Pierre-André Schnegg, Raymond Flynn

University of Neuchâtel, Geomagnetism Group, Rue Emile Argand 11, CH-2007 Neuchatel, Switzerland;  
E-mail: pierre.schnegg@unine.ch a/o ray.flynn@unine.ch

The Geomagnetism Group of the University of Neuchâtel has recently designed a flow-through field fluorometer with added spectral capabilities for hydrological tracer tests. This instrument is equipped with four optical axes allowing water sample illumination with four independent light sources at different wavelengths covering the full spectrum from UV to red. The fluorometer has been successfully applied to monitor for multiple tracers in both fissured and unconsolidated environments.

---

## Introduction

Tracer testing is an important and sometimes essential means of quantifying hydrological and hydrogeological parameters. Nonetheless, as an activity, this method is often expensive and time-consuming. The availability of inexpensive, yet reliable, means of automatic data collection provides a way to reducing necessary manpower and overheads. Many on-line methods meet these requirements and often provide data that is as good as, if not better, than those collected manually. Moreover immediate data availability permits sampling strategies for other tracers which may require laboratory analysis to be modified thus optimising analytical resources.

With the above issues in mind, the Geomagnetism Group of the University of Neuchatel (GGUN) recently developed a field flow-through fluorometer. Application of this instrument by collaborators at the Hydrogeology Centre of the University of Neuchatel (CHYN) has allowed the approach to tracer testing to be modified to optimise tracer test sampling strategies and methodology. This paper outlines the functioning of the GGUN field flow-through fluorometer and provides some case studies of its application under a variety of circumstances.

The flow-through fluorometer can advantageously replace mechanical samplers in tracer tests that use dyes. If sample archiving for future detailed laboratory analyses is not required, this instrument is the solution of choice, since it can work unattended for days or even weeks. Since the tracer concentration is directly measured in a flow stream, the fluorometer eliminates the risk of contamination or sample ageing. Furthermore,

flow-through cells are insensitive to frost, unlike mechanical samplers

The Geomagnetism Group of the University of Neuchâtel (GGUN) has been actively involved in the development of robust and inexpensive fluorometers suited for fieldwork. It extended the optical capabilities of its recently developed instrument from two to four light sources. Simultaneously, it has improved the measurement of water turbidity and applied a corrective term to the signals from the dye fluorescence prior to mathematical separation of the concentrations.

The flow-through fluorometer is watertight, lightweight (3.6 kg) and compact. A 12 V battery acts as the instruments power source, thus making it well suited to field activities where more bulky dedicated instrumentation is impractical.

The fluorometer is available as either a surface mounted (tambourine) form or as a cylindrical downhole form that may be used in wells as small as 55 mm in diameter. Despite differences in design the overall operation of both models is identical.

## Operation of the Flow-Through Field Fluorometer

An optical cell made of a simple glass tube placed along the geometrical axis of a metal cylindrical waterproof casing measures the tracer concentration in the water flowing through the flow cell. The optical components used for the measurement of dye concentration are installed along the orthogonal axes of two square crosses in two separate planes (Fig.1). The measurement system consists of

- an excitation section, comprising a quasi-monochromatic light source, a filter and a condenser lens, and
- a detection section, orientated 90° to the excitation beam, with a lens, a filter and a photo-detector.

The light sources and the filters are selected according to the absorption-emission spectra of the dyes. Such a geometry allows for installation of up to four measuring systems. One of the sets is dedicated to the measurement of the water turbidity while the three others are used to measure the dye concentrations. Light sources with spectral maxima at 370, 470 and 525 nm are ideally suited for excitation of dyes such as Tinopal CBS-X, uranine (Na-fluorescein) and any molecule in the rhodamine family (amidorhodamine G, sulforhodamine B, rhodamine WT).

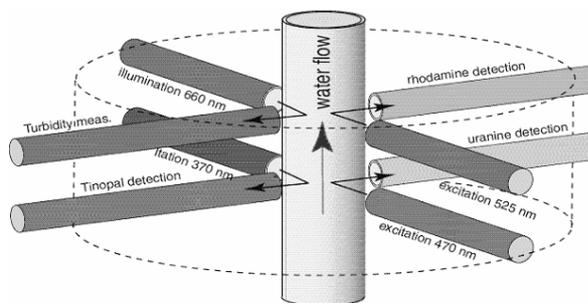


Fig. a: Optical cell (glass tube) and four sets of light sources and photo-detectors

## Instrument sensitivity and linearity

The relative sensitivity of different dyes (smallest detectable concentration) is similar to that of laboratory spectrophotometers. Uranine is by far the most sensitive molecule (detected at concentrations approximately 8 times less than other dyes). The smallest detectable concentration variation (in clear water) is 0.02 ppb for uranine and 0.14 to 0.2 ppb for the other tracers.

Perfect linearity of the relationship between the concentration and the fluorescence signal cannot be achieved due to geometrical effects on the excitation light within the optical cell. This effect is wavelength-dependent. For the three available sources at 370, 470 and 525 nm we observed non-linearities of 8 %, 3 % and 11 %. This is of concern when dye separation is performed, since the calculation assumes a set of linear equations of the concentration. Small absolute discrepancies appear at low-concentration end.

The measurement of single-tracer solutions can be carried out very accurately in a range of concentrations extending over 5 decades, from the

detection limit to 1000 ppb ( $10^{-6}$  g/ml). Over this range, the calibration curve can be fitted with a 1<sup>st</sup>-degree polynomial in log-log space (Fig. 2). Therefore, the fluorometer calibration requires only two solutions (usually 10 and 100 ppb). If higher concentrations are of interest, additional concentrations are used to fit higher-order polynomials.

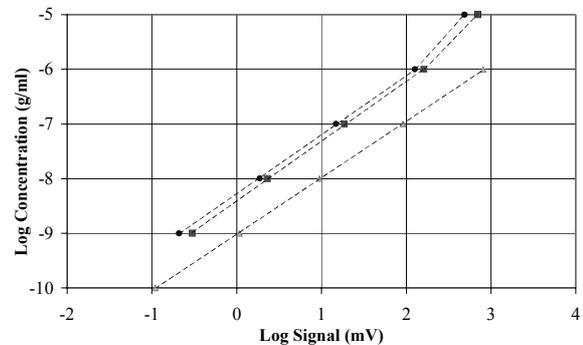


Fig. b: Calibration curves for uranine ( $\Delta$ ), sulforhodamine B ( $\boxtimes$ ) and Tinopal CBS-X ( $\bullet$ )

## Turbidity measurement and correction

Turbidity effects often occur in tracer tests. Suspended particles entering into the optical cell scatter the excitation light and produce a stray signal, simulating the presence of the tracer, since excitation/detection filters partly overlap (a few % of transmitted light). A dedicated optical system measures the amount of light scattered at 90° from the excitation beam. With clean water, this signal is close to zero (only Raman scattering), but increases with the number of suspended particles. The wavelength involved in this measurement must be selected in the red part of the spectrum, so that the light cannot generate fluorescence if a tracer is present in the water. To remove turbidity effects, the fluorometer must be calibrated with different turbid suspensions (we use typically 1, 10 and 100 NTU (nephelometric units, formazine standards)). The measuring set (equipped with a red 660 nm light source) is calibrated (Fig. 3) and the polynomial coefficients of the calibration curve obtained. Note that the relationship between the optical signal and the turbidity is linear in log-log space.

A second calibration is required to determine how much stray signal is produced by turbidity on each measuring set. Thus, a full measurement is done by collecting two signals, the tracer signal and the turbidity, measured both in mV. Inverting the latter yields the amount of stray signal that can then be removed from the tracer

signal. Figure 4 shows the effect of a 40 NTU turbidity peak on a cocktail with constant (~8 ppb) concentration of uranine and sulforhodamine B.

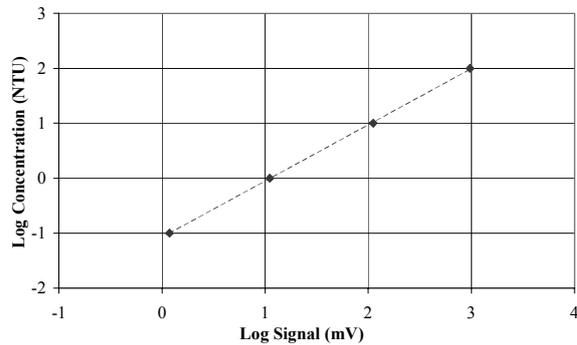


Fig. c: Calibration curves for turbidity

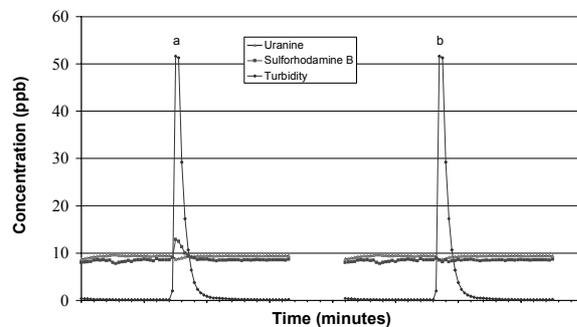


Fig. d: Influence of turbidity on tracer concentration measurement, without (a) and with (b) correction.

The same data set is shown on Figs. 4a and 4b, but the turbidity correction has only been applied only to Figure 4b. Obviously, the sulforhodamine measurement would be distorted at turbidity levels in excess of 20 NTU. The applied correction completely removes this distortion.

Similarly, data collected by the fluorometer may be treated and the relative contributions of up to three different tracers to the fluorometer signal can be ascertained. Details of this separation process are provided in the Appendix at the end of this article.

## Case Studies

The following examples serve to illustrate a variety of applications in which both models of the GGUN fluorometer have assisted in tracer test data acquisition and analysis. All hydrogeological data are derived from tests in porous media. Nonetheless, many of these applications have been shown to be equally valid in karstified/fissured media.

## River Water/Groundwater Interactions:

A multiple tracer test competed in the Aare River in January 2002 aimed to assess the vulnerability of water supply wells situated close to the Aare River to a contamination event emanating from the river. A contamination event was simulated by injecting a tracer cocktail consisting of 160 litres of 10 (w/v) uranine and  $6 \cdot 10^{15}$  pfu of the H40/1 bacteriophage into the river and monitoring for the tracer concentrations further downstream in the river and in adjacent wells.

A tambourine-model GGUN fluorometer, set on the bed of the river in the vicinity of the supply wells approximately five km downstream of the injection point, monitored uranine concentrations for two hours prior to injection and for 8 hours thereafter at 4-minute intervals. The resulting data could be obtained on-site and thus allow an optimal sampling program for the particulate tracer to be modified. Figure 5 presents the resulting breakthrough curve for both the bacteriophage and solute in the Aare River.

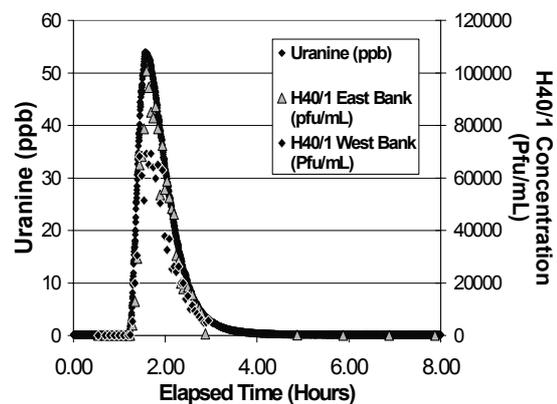


Fig. e: Uranine and bacteriophage breakthrough curves, Aare River at Muri, 24–25 January 2002.

Additional on-line fluorometers were installed in the two water-supply wells exploiting the associated alluvial gravels 50 metres from the eastern bank of the river. A tambourine model monitored uranine concentrations at 4-minute intervals in the discharge water pumped from one well. A stainless steel downhole fluorometer monitored tracer concentrations in the second well. Measurements from these instruments allowed high-resolution breakthrough curves to be reliably and inexpensively generated despite the low concentrations observed. Figure 6 presents the curve for one of these wells.

Based on the measurements made in the Aare and in the wells, the capacity of the river / aquifer to attenuate solute and particulate contaminants emanating from further upstream can be assessed. In this case the uranium dilution factor observed between the river and the wells is approximately 0.001. In contrast the trace concentrations of the H40/1 bacteriophage observed in the same well reflect the strong microbial attenuation capacity of the aquifer. Such data can form an important basis for verifying riparian groundwater protection strategies.

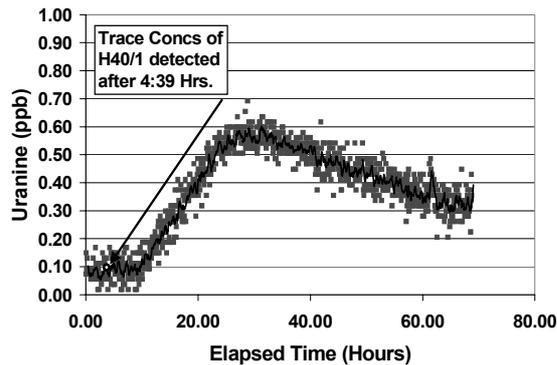


Fig. f: Uranine /H40/1 Breakthrough Curve for Well W2, Muri, Berne.

## Continuous Circulation Testing

Continuous circulation tests involve pumping of groundwater from one end of a well screen through a flow cell to monitor tracer concentrations in groundwater before re-injecting the tracer at the other end of the well screen. The method has the advantage of allowing regular tracer measurements to be made while not altering the static water level in the well. The technique may be used to monitor for tracer concentrations in both injection wells and observation wells. Collaborators at the CHYN selected the GGUN fluorometer for these measurements due to its sensitivity and its ability to detect fluorescent tracers over a wide range of concentrations. Moreover its ability to detect different tracers simultaneously provided an opportunity to detect multiple tracers from different injection points in a single observation well. Figure 7 schematically illustrates this approach.

Measurements made in an injection well using this technique provides an indication of the rate of tracer disappearance from a well and consequently rates of groundwater flow. These data can be of importance when considering the input signals necessary to determine the transfer function relating between an injection well and moni-

toring point. An example of such a decline is provided in Figure 8.

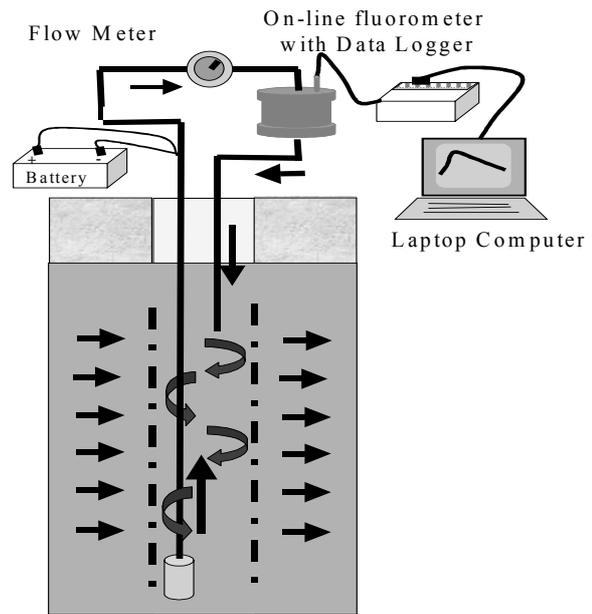


Fig. g: Schematic illustration of continuous circulation technique. Water is pumped from the base of the well across the flow-through fluorometer cell before being re-injected. Consequently no net drawdown results.

KENNEDY et al (2001) used the continuous circulation technique in observation wells to obtain detailed breakthrough curves at the Wilerwald Test Site in Canton Berne, Switzerland. The technique employed the tambourine model flow through fluorometer as illustrated in Figure 7, connected in series with an on-line flow cytometer. The approach allowed for simultaneous on-line measurements measure of uranium and fluorescent microsphere concentrations in three different observation wells at between 14 m and 64m from the injection well.

## Downhole Methods

The use of the downhole fluorometer has already been mentioned in the section pertaining to river water / groundwater interactions, where a downhole meter was used to measure uranium concentrations at a fixed depth in a water supply well. The method can be particularly useful for monitoring at conditions at a particular depth over a prolonged period of time. This may be appropriate for tracer monitoring at a recognised zone of preferential groundwater flow.

Conversely the downhole fluorometer may also be used to detect zones of preferential flow in a well. The approach may prove particularly pertinent when considering in wells with long screened intervals that are set against units of

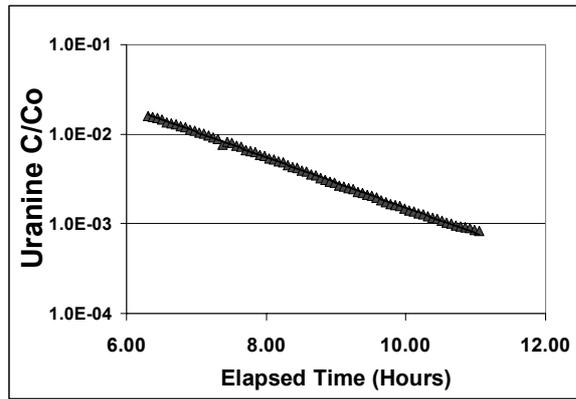


Fig. h: Plot of Relative Uranine Concentration with Time for K1-1 Injection Well, Kappelen Test Site, July 2001. Sampling Frequency: Every 4 minutes.

variable hydraulic conductivity. Under these circumstances single well methods provide bulked hydraulic parameters and mask much of the heterogeneity in groundwater flow velocity in a well. A method developed by CHYN and GGUN attempts to overcome this problem by moving a downhole fluorometer against the screened interval of a well and measuring the change of tracer concentration with time in a well. This technique thus allows zones of preferential flow and mass transport to be identified. GGUN researchers have developed a programmable automated pulley system to facilitate this activity that allows the measurement depth range and measurement frequency to be predefined prior to a test. In-hole fluorometer measurements are relayed to a data logger at the surface and sample signal and the time of the reading recorded on a laptop computer. This technique may be applied to both injection wells and observation wells.

The injection well approach involves injecting a fluorescent tracer across the screened interval of the well. The fluorometer is subsequently lowered into the well using the automated pulley system. Given the known starting concentration  $C_0$ , the decline in concentration in the well is attributed to groundwater flow. This may be related to groundwater velocity by the following expression:

$$Velocity = \frac{\pi r_o}{2\Delta t} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$$

where  $r_o$  is the well radius

$\Delta t$  is the elapsed time since injection

$(C/C_0)$  is the relative concentration.

Consequently, the resulting data allow approximate groundwater velocities in the well to be calculated and zones of preferential groundwater

flow to be identified. The approach is similar to the salt injection resistivity method used in geophysical logging (CHAPELLIER 1987) but does not have the problem of accounting for background concentrations. Moreover, the fluorometer is capable of detecting tracer at much lower concentrations than normal salt methods. It is however restricted to measuring the flow regime in the borehole. Figure 9 provides an example of the application of the method to a well with a three metre long screened interval at the Kappelen Test Site, Canton Berne Switzerland. The results show a clear difference in the flow velocity in the topmost metre of well screen compared to that of the lower two metres.

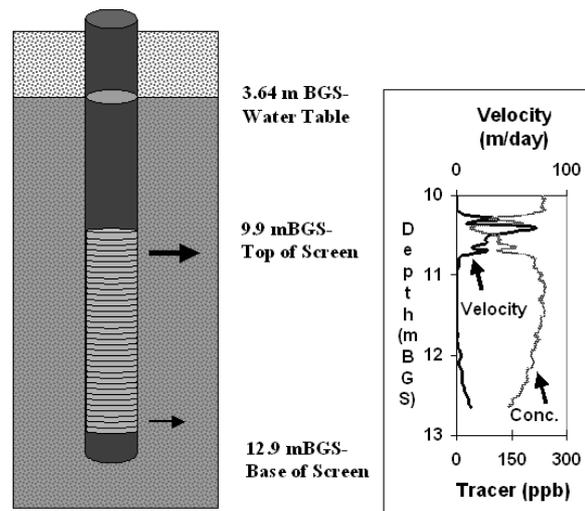


Fig. i: Example of identification of zones of preferential groundwater flow using a downhole fluorometer.

In a similar manner, the downhole fluorometer may also be used in mobile mode to detect zones of preferential connection between an injection well(s) and an observation well. This approach involves injecting tracer into one or more wells and observing tracer concentrations in an observation well down gradient by moving the fluorometer between predefined upper and lower depth limits at regular intervals.

Tests using wells set in the Munich Gravel Plain Fluvio-glacial Aquifer at the Dornach Test Site, Dornach, Bavaria demonstrated the applicability of the method. Uranine concentrations in an observation well 10 metres down-gradient of an injection well monitored for the tracer at approximately 15-minute intervals. Figure 10 presents the concentration profile in the well at the time when maximum concentrations were observed. The results clearly illustrate that zones of preferential tracer hydraulic connection exist between the injection well and the observation

well. The use of such methods has provided a new means of investigating the hydraulic behaviour of aquifers, and particularly those deposits that show large-scale variations in hydraulic properties over short distances.

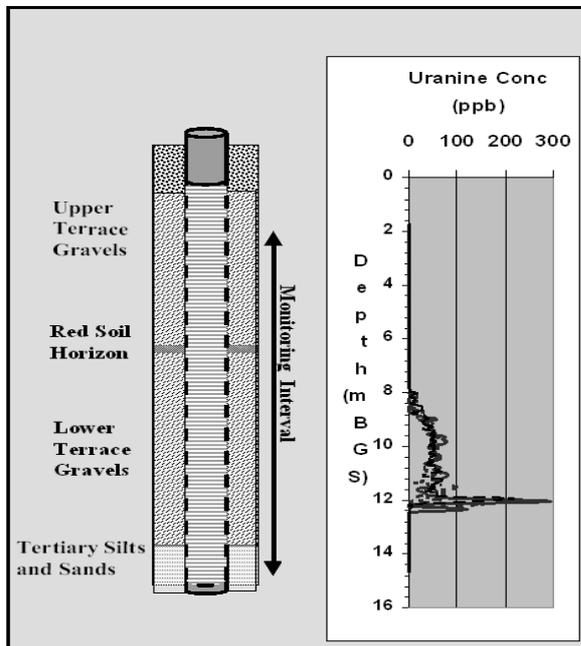


Fig. j: Maximum Tracer Concentrations observed in Well B8, Dornach Using a Mobile Downhole Fluorometer.

## Conclusion

The GGUN field fluorometer offers an accurate, inexpensive and non-destructive means of automatically monitoring for up to three different tracers while also removing the effects of turbidity. The apparatus has been shown to be well suited to field situations in which installation of permanent monitoring devices is either impractical or infeasible. The case studies cited above demonstrate its versatility and its potential for hydrogeological investigations under a wide range of circumstances.

## Acknowledgements

The Swiss National Science Foundation (Project No. 20-061370.000) and the Gemognetism Group of the University of Neuchâtel funded this research. The authors wish to express their gratitude to Water and Energy Economics Agency of the Canton of Berne and the GSF, Neuherberg, Bavaria for the opportunity to work at the Muri Water Supply Site and the Dornach Test Site respectively.

## References

- CHAPELLIER, D.-M. (1987): Diagraphies appliquées à l'hydrogéologie. Lavoisier Tec & Doc, Paris.
- KENNEDY K, MÜLLER I, SCHNEGG PA., ROSSI P, KOZEL R. (2001): Characterization of the Kappelen Groundwater Research Site (BE), Switzerland, and Preliminary Bacteriophage and Solute Tracer Component Responses. *Beiträge zur Hydrogeologie*, 52, 158-180.
- KENNEDY K, NIEHREN S, ROSSI P, SCHNEGG PA, MÜLLER I, KINZELBACH W. (2001): Results of Bacteriophage, Microsphere and Solute Tracer Migration. Comparison at Wilerwald Test Field, Switzerland. *Beiträge zur Hydrogeologie*, 52, 180-210.
- SCHNEGG PA. & DOERFLIGER N. (1997): An inexpensive flow-through field fluorometer. **In:** Proc. 6th Conference on Limestone Hydrology and Fissured, 47-50.
- SCHNEGG PA. & KENNEDY K. (1998): A new borehole fluorometer for double tracer tests. **In:** Mass Transports in Fractured Aquifers and Aquitards, Geoscience Center, Copenhagen, 14-16 May 1998, 60-63.
- SCHNEGG PA. & BOSSY F. (2001): Sonde for downhole measurement of water turbidity and dye tracer concentration. **In:** New Approaches Characterizing Groundwater Flow, Munich 10-14 September 2001, 795-799.

**Appendix:**

**Separation Method for three tracers**

There is a considerable interest in measuring tracer concentrations that were injected at different locations during a tracer test. The resulting tracer cocktail measurements need be separated to obtain the time curve for each tracer. This can be done with the GGUN fluorometer, provided the various tracers are properly selected, i.e. their excitation/emission spectra do not overlap excessively. The separation of the three tracers is achieved by solving a set of 3 linear equations. Each equation gives the amount of fluorescence signal  $V_i$  on photodetector  $P_i$  produced by each tracer under excitation by lamp  $L_i$  with  $i=1,2,3$ . For small tracer concentrations such as found in many hydrogeological tests ( $< 1$  ppm), tracer signals are additive. As an example we take the hypothetical case of a water that contains three different tracers with concentrations  $\alpha$ ,  $\beta$  and

$\gamma$ . Previous calibration of the fluorometer yielded the fixed coefficients  $C_j^i$  of three different sets  $i$  of lamps, filters and photodetectors for a fixed concentration (100 ppb) of each tracer  $j$ . The set of equations

$$C_1^i \alpha + C_2^i \beta + C_3^i \gamma = V_i, \quad i=1,2,3 \quad (1)$$

yields following solution:

$$\alpha = \begin{vmatrix} V_1 & C_2^1 & C_3^1 \\ V_2 & C_2^2 & C_3^2 \\ V_3 & C_2^3 & C_3^3 \end{vmatrix} \beta = \begin{vmatrix} C_1^1 & V_1 & C_3^1 \\ C_1^2 & V_2 & C_3^2 \\ C_1^3 & V_3 & C_3^3 \end{vmatrix} \gamma = \begin{vmatrix} C_1^1 & C_2^1 & V_1 \\ C_1^2 & C_2^2 & V_2 \\ C_1^3 & C_2^3 & V_3 \end{vmatrix}$$

Stability of this solution depends on the choice of cut-off wavelengths for the various filters, on the central wavelength of the light sources and also, on the choice of tracers in the cocktail. Good tracer compatibility is achieved with dyes such as Tinopal, uranine and any type of rhodamine. Cocktails of uranine and eosine (or pyranine) do not fulfil the compatibility conditions, because optical characteristics of these tracers are too similar to each other in terms of wavelengths.

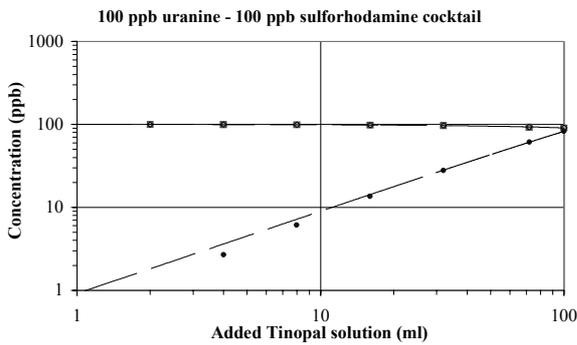


Fig. a: Tinopal CBS-X added to sulforhodamine B and uranine cocktail

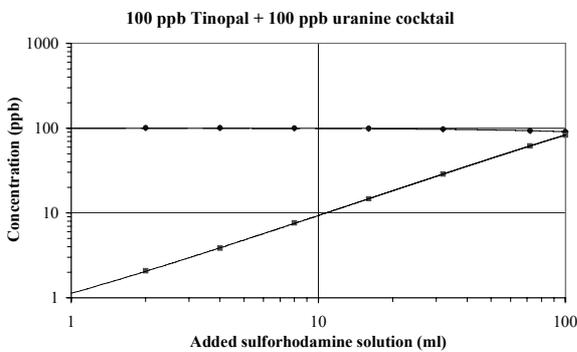


Fig. b: Sulforhodamine B added to uranine and Tinopal CBS-X cocktail

100 ppb sulforhodamine B - 100 ppb Tinopal CBS-X cocktail

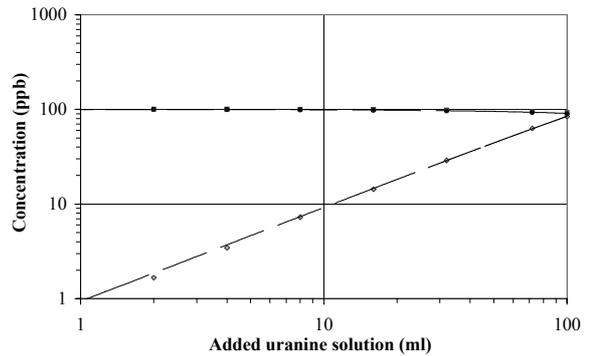


Fig. c: Uranine added to sulforhodamine B and Tinopal CBS-X cocktail

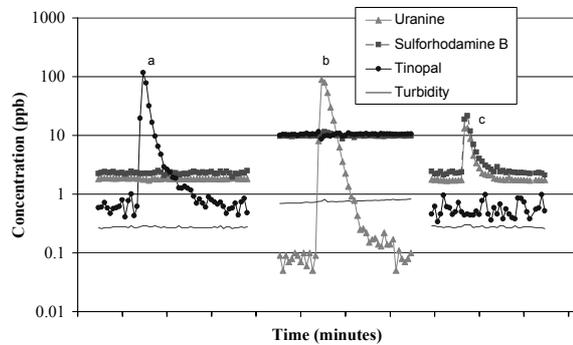


Fig. d: a,b: Dynamic behaviour of the separation scheme. c: Erroneous signal produced by uncalibrated tracer (eosine).

The same remark holds for cocktails with different types of rhodamine (amidorhodamine G, sulforhodamine B, rhodamine WT).

To test the validity of the separation method, increasing quantities of tracer #1 solution (up to 107.5 ml @ 992 ppb) were added to a fixed volume (1 litre) of a solution containing tracer #2 and tracer #3 (100 ppb each), in which the sonde was immersed (Fig. a,b,c).

Indices 1, 2 and 3 refer to cyclical permutations of uranine, sulforhodamine B and Tinopal CBS-X. Generally, good tracer separation is achieved within 1% accuracy. Tinopal which has the smallest sensitivity shows slight departure from the theoretical curves (full lines) at lowest val-

ues. Note that the bending of tracer #2 and #3 curves results from dilution with tracer #1 solution (1 to 10 volume ratio).

A second experiment tested the separating power for sudden concentration variations of tracer #1 in a cocktail of tracers #2 and #3 (Fig. d). No significant concentration variations are observed on the cocktail. Similarly, the turbidity measurement is not influenced by the steep variation of tracer #1.

When tracer #1 level is low and close to the instrumental noise, accurate separation cannot be obtained if concentrations of tracers #2 and #3 are more than 10 times greater.

# Tracer Techniken im Bergbau – Georgi-Unterbau bei Brixlegg/Tirol

Christian Wolkersdorfer, Andrea Hasche, Katy Unger, Thomas Wackwitz

TU Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Gustav-Zeuner-Str. 12, 09596 Freiberg/Sachsen, E-Mail: c.wolke@web.de

Im gefluteten, ehemaligen Tiefbau des Silber-Schwerspat-Bergwerks Kogel bei Brixlegg/Tirol wurden zwei Tracertests durchgeführt und die physiko-chemischen sowie chemischen Parameter des Grubenwassers bestimmt. Bei den Tracertests kamen gefärbte Mikrosphären, Uranin und Steinsalz zum Einsatz, die jeweils in unterschiedlichen Teufen eines gefluteten Blindschachts dem Grubenwasser zugegeben wurden. Aus den Durchbruchkurven für die Mikrosphären und für Uranin lassen sich mittlere Fließgeschwindigkeiten von  $0,02\text{--}0,03\text{ m min}^{-1}$  errechnen. Da nur ein Teil der zugegebenen Tracer wiedergefunden wurde, lässt sich folgern, dass zwischen den unteren und oberen Bereichen des Blindschachts möglicherweise eine hydraulische Barriere existiert.

## Einleitung

Bislang finden sich in der Literatur nur wenige Tracertests in Bergwerken, wohingegen Tracer Techniken in der hydrogeologischen oder hydrologischen Erkundung von Grundwasservorkommen und oberirdischen Gewässern eine Standardmethode darstellen (KÄSS 1998). In den beiden letztgenannten Fällen wurden in den vergangenen Jahrzehnten zahlreiche Tracertests durchgeführt, sodass sich auf diesem Gebiet ein beachtliches Fachwissen angesammelt hat und publiziert wurde (BÄUMLE et al. 2001). Häufig verlangen auch Behörden oder Fachgutachter Tracertests als Ergänzung zu numerischen Modellierungen, um die numerisch gefundenen Fließwege des Grundwassers experimentell zu bestätigen. Dabei kommen als Tracer sowohl natürliche Tracer als auch künstliche Tracer zum Einsatz, wobei sich die erzielbaren Ergebnisse von Tracer zu Tracer unterscheiden. In der Regel werden an Tracer folgende Anforderungen gestellt: inertes Verhalten, keine Beeinflussung der physikalischen Eigenschaften des zu untersuchenden Mediums und ungehinderter Fluss mit der Fließgeschwindigkeit des Transportmediums (KÄSS 1998).

Bislang sind nur wenige Dutzend Tracertests in Bergwerken beschrieben, wobei sich die Ergebnisse qualitativ und quantitativ zum Teil erheblich unterscheiden. Eine Zusammenfassung der bislang beschriebenen Tracertest in Bergwerken

findet sich bei WOLKERSDORFER (2002 in press). In qualitativer Hinsicht lassen sich drei Gruppen unterscheiden: erfolglose Tracertests, erfolgreiche Tracertests mit qualitativ erfassbarem Ergebnis, erfolgreiche Tracertests mit quantitativ erfassbaren Ergebnissen. Bei den quantitativ auswertbaren Tracertests ließen sich bislang in 29 Untersuchungen Fließgeschwindigkeiten („Abstandsgeschwindigkeiten“) von  $0,001\text{--}11,1\text{ m min}^{-1}$  ermitteln, wobei Fließgeschwindigkeiten zwischen  $0,3\text{--}1,7\text{ m min}^{-1}$  dominieren.

Ziel des folgenden Beitrags soll sein, am Beispiel zweier erfolgreicher Tracertests in einem seit mehreren Jahrzehnten gefluteten Tiroler Bergwerk Tracer Techniken für Bergwerke zu beschreiben. Dort wurden im August 2001 und im Februar 2002 Tracertests mit Mikrosphären, Uranin und Steinsalz durchgeführt sowie zahlreiche Wasserproben zur Analytik (Hauptionen, Spurenelemente) entnommen. Vor und nach den Tracertests erfolgten kontinuierliche Messungen von physiko-chemischen Parametern im gefluteten Blindschacht. Derzeit werden die Ergebnisse in zwei Diplomarbeiten (UNGER, WACKWITZ) detailliert ausgewertet.

## Beschreibung des Bergwerks und Tracertests

Wenige Kilometer südwestlich des Tiroler Huttenstandorts Brixlegg, am Ausgang des Zillertales, befindet sich in der Ortschaft St. Gertraudi

der historische Bergbau Kogel mit dem Tiefbau des Georgi-Unterbau. Dort wurden seit dem Mittelalter silberhaltige Fahlerze gewonnen und in Brixlegg sowie Freiberg/Sachsen verhüttet. Zwischen 1947 und 1968 und ging man dazu über, ausschließlich Schwerspat zu gewinnen.

Mit dem Vortrieb des Georgi-Unterbau, der erhebliche Mengen an Fahlerz und Schwerspat erschloss, wurde 1887 begonnen. Ab dem Jahr 1900 teuften die Bergleute den 100 m tiefen Blindschacht ab, der seit den 50er Jahren teilweise bis ganz geflutet war (HISSELEITNER 1951, SCHMIDEGG 1953) und in den Jahren 1984 und 1988 für Prospektionsarbeiten gesümpft wurde (KRISCHKER 1990). Vom zweitrümmigen Blindschacht aus sind die Sohlen 20, 40, 70 und 100 sowie kleinere Zwischensohlen bei 10, 75 und 80 m Teufe aufgefahren (PIRKL 1961; MUTSCHLECHER 1984, KRISCHKER 1990, HANNEBERG & SCHUSTER 1994). Seit 1990 ist der Blindschacht wieder geflutet (pers. Mitt. P. GSTREIN), sodass sich seitdem stationäre Bedingungen einstellen konnten. Neben dem Blindschacht dienen die alten Abbaue der 14-Nothelfer- und Barbarazeche als hydraulische Verbindung zwischen den Sohlen. Zugang zum Grubenwasser gibt es über den Blindschacht, eine kleine Erzrolle südlich des Blindschachts sowie den „Großen See“ und „Kleinen See“, die aus dem Verschnitt des Georgi-Unterbaus mit der 14-Nothelfer-Zeche entstanden.

Alle Auffahrungen des Blindschachts und der vier gefluteten Sohlen befinden sich im Bereich des devonischen Schwazer Dolomits innerhalb der Nordtiroler Grauwackenzone. Der Schwazer Dolomit ist ein hellweißer bis hellgrauer, sehr harter Dolomitstein, der im Untersuchungsbe- reich stark geklüftet und brecciert ist. Innerhalb des Dolomitsteins kommen silber- und quecksilberhaltige Fahlerze (darunter „Schwazit“) sowie Schwerspat vor, wobei sich die Vererzung und die Platznahme des Baryts auf die Bereiche starker Breccierung konzentriert, nicht aber beschränkt (PIRKL 1961, WÖBKING 1982). Neben dem Schwazit sind bislang ca. 20 weitere Erzminerale beschrieben, die im Schwazer Dolomit vorkommen (GRUNDMANN & MARTINEK 1994). ARLT & DIAMOND (1998) untersuchten zahlreiche Fahlerzproben des Bergbaureviers Schwaz, darunter zwei aus dem Bereich des Georgi-Unterbaus. Sie stellten im Mittel folgende Zusammensetzung fest: Cu 41 %; Ag 0,5 %; Fe 2 %; Zn 5 %; Hg 0,7 %; Mn 0,02 %; Sb 16 %; As 9 %; S 26 %.

Wie sich aus der Literatur (Gutachten im Archiv der Montanwerke Brixlegg) und aus Gesprächen mit Bergleuten sowie dem Tiroler Landesgeologen ergab (pers. Mitt. H. MAYR, P. GSTREIN), war der Wasserzufluss im Tiefbau stets sehr gering. Dies zeigte sich auch im Verlauf der Untersuchungen, bei denen im Mittel 22 L Wasser pro Minute aus dem Blindschacht flossen. Eine Analyse der Hauptionen des Wassers aus dem oberflächennahen Bereich des Haupt-schachts findet sich in Tabelle 1.

Erstmals wurde am 5.12.2000 eine physikochemische Teufenbeprobung durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Grubenwasserkörper stratifiziert ist, wobei sich zwei Bereiche voneinander abhoben, die im Teufenbereich der 40-Meter-Sohle voneinander getrennt waren. Obwohl die Unterschiede in den physikochemischen Parametern gering waren, erwies sich bei den nachfolgenden Messungen am 30.5.2001 und 2.8.2001, dass die Schichtung auch bei Temperaturunterschieden unter 1 K und kaum vorhandenen Leitfähigkeitsdifferenzen relativ stabil ist (Abb. 1). Worauf die Schichtung zurückzuführen ist, wird derzeit in einer Diplomarbeit untersucht.

Der kombinierte Tracerversuch sollte die Strömungsverhältnisse im gefluteten, ca. 35.000 m<sup>3</sup> Volumen umfassenden Tiefbau klären. Dabei wurde insbesondere die hydraulische Verbindung der einzelnen Sohlen und der hydraulische Kontakt zwischen dem „Großen See“ und dem Blindschacht untersucht. In zwei Tracerversuchen (August 2001, Februar 2002) kamen unterschiedlich gefärbte Mikrosphären, Uranin sowie gelöstes Steinsalz zum Einsatz.

## Methodik

Als Tracer wurden dem Grubenwasser beim Versuch im August 2001 Mikrosphären (4 \* je 20 mL: orange 255-9892, red 255-9893, green 255-9897, yellow-green 255-9891; Triton Technology Kalifornien), Uranin (August 2001: 1000 g) und Steinsalz (200 kg) zugegeben. Im Februar 2002 wurde als Tracer lediglich Uranin verwendet (Februar 2002: 50 g). Während die Mikrosphären mit destilliertem Wasser aus den Probefläschchen in die Traceraufgabesonde „LydiA“ (Details zur Lydia-Technik finden sich aus Platzgründen in WOLKERSDORFER et al. 2002) gespült wurden, konnte das Uranin lose als Pulver in die Traceraufgabesonde gefüllt werden. Beim zweiten Tracerversuch im Februar 2002 wurde hingegen eine Lösung von 50 g Uranin

Tab. 1: Ergebnisse der chemischen Analyse der Hauptionen und einiger Spurenelemente im Blindschacht des Georgi-Unterbau (Wasserprobe BRX-0208-BS 0,1 vom 2.8.2001, entnommen 0,1 m unter der Wasseroberfläche). Alle Angaben in mg L-1. Ag, Hg, unter der Nachweisgrenze.

Temp	Lf	pH	Na	K	Ca	Mg	Li	Sr	Ba	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cu	Zn	Sb	As
8,6 °C	410 µS	7,1	0,6	<0,5	60,4	30,5	0,003	1,0	0,08	214	<0,7	40,6	4,9	0,5	0,2	1,0	0,2

vollständig in „LydiA“ eingefüllt und das Fläschchen mit dem Tracer unter mehrmaligem Spülen mit destilliertem Wasser vollständig entleert. Das Steinsalz (in Säcken zu je 50 kg) wurde vor Ort in 100 L und 200 L Fässern unter kontinuierlichem Rühren gelöst und vor der Tracerzugabe einen Tag im Bergwerk stehen gelassen.

Im August 2001 wurden alle Tracer im Blindschacht mithilfe der Traceraufgabesonden „LydiA“ in den Teufen 10 m (yellow-green), 20 m (orange), 55 m (Uranin) und 85 m (red) freigesetzt. Die Mikrosphären (Abb. 2) im „Großen See“ (green) wurden in Ufernähe unter mehrmaligem Ausspülen des Glasfläschchens mit destilliertem Wasser direkt in das Wasser eingebracht und die Salzsole ebenfalls unter mehrmaligem Nachspülen in das Rolloch gekippt. Im Februar 2002 befand sich „LydiA“ in 10 m Teufe.

Erstmals wurden bei beiden Versuchen neue Typen von „LydiA“ eingesetzt. Diese sind mit

einer automatischen Registrierung des Freisetzungszeitpunkts ausgestattet, mit der die Zeit zwischen dem Einbringen der Sonden und dem Öffnen der Sonden festgehalten werden kann. Bei dem Mechanismus handelt es sich um einen elektronischen Betriebsstundenzähler (Modul 230) mit 0,001-stündiger Auflösung. Vor dem Zusammenbau der Sonden wird der Zähler durch einen Magnetkontakt auf Null gestellt und der Zählerstand nach dem Auseinanderbau abgelesen.

Zur Entnahme der Tracer wurde ein kleiner Volumenstrom des abfließenden Schachtwassers mittels einer Pleuger-Mini-Unterwasserpumpe (Pleuger Worthington Hamburg) abgepumpt und über einen Filter (10 µm Maschenweite, Hydro-Bios Kiel) geleitet. Als Verbesserung gegenüber früheren Versionen des Filterhalters (Eigenkonstruktion) kam erstmals ein Schnellverschluss zum Einsatz, der die Kontamination der Proben mit Kunststoffteilchen ausschließt und ein einfacheres Wechseln der Filter ermöglicht. Alle 12

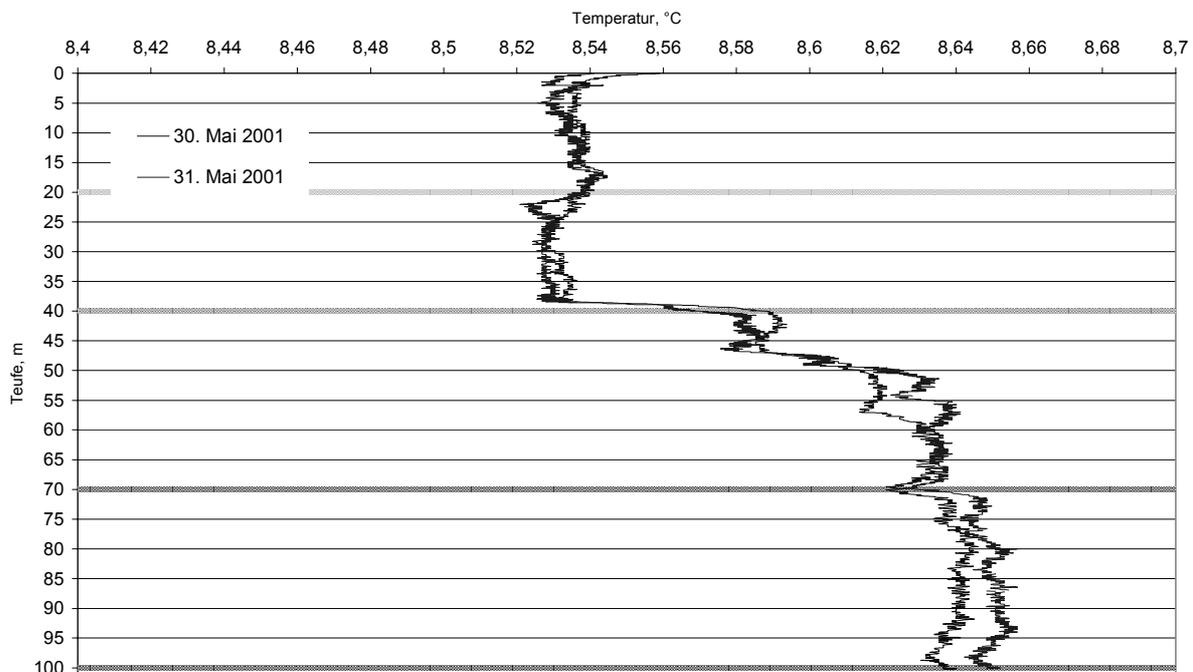


Abb. 1: Kontinuierliche Temperaturmessung im gefluteten Blindschacht des Georgi-Unterbau am 30. und 31. Mai 2001. Die angeschlagenen Sohlen 20, 40, 70 und 100 sind durch Rasterung hervorgehoben. Auffallend ist die gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse trotz der äußerst geringen Temperaturdifferenzen.



Abb. 2: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahme grüner Mikrosphären aus der Probe BRX-0708. Durchmesser der Mikrosphären 15  $\mu\text{m}$ .

Stunden (7:00 Uhr, 19:00 Uhr) wurde der Filter gewechselt und der Filterhalter außerhalb des Bergwerks mit destilliertem Wasser gereinigt. Sämtliche Filter wurden im Labor mit Oxalsäure behandelt, um Karbonate und Eisenoxidhydrate in Lösung zu bringen und anschließend die Filterrückstände auf eine schwarze 8  $\mu\text{m}$  Celluloseacetat Filterplatte mit Markierung (Durchmesser 47 mm, Sartorius Göttingen) gespült. Nach dem Trocknen der Filter erfolgte eine aliquote Auszählung der Tracerpartikel mittels eines Fluoreszenzmikroskops (Zeiss, Jena).

Das Uranin wurde während des Tracertests im August 2001 mit einem 2-minütlich aufzeich-

nenden Spektrofotometer (Hach DR/2500, Loveland, Colorado) nachgewiesen und das Natriumchlorid durch kontinuierliche Aufzeichnung der Leitfähigkeit (LogIn GmbH, Gommern).

Im Februar 2002 kam ein Onlinefluorimeter GGUN-FL20 Ser. # 13 (Groupe de Géomagnétisme; Université de Neuchâtel) zum Einsatz, das alle 4 Minuten ein Signal aufzeichnete und auf einer PCMCIA-Datenkarte abspeicherte. Als Nachweisgrenze konnte mit dem eingesetzten Uranin  $7 \mu\text{g L}^{-1}$  bestimmt werden. Parallel zur Messung des Tracers wurden die Temperatur, Leitfähigkeit und der Abfluss aus dem Schacht kontinuierlich aufgezeichnet.

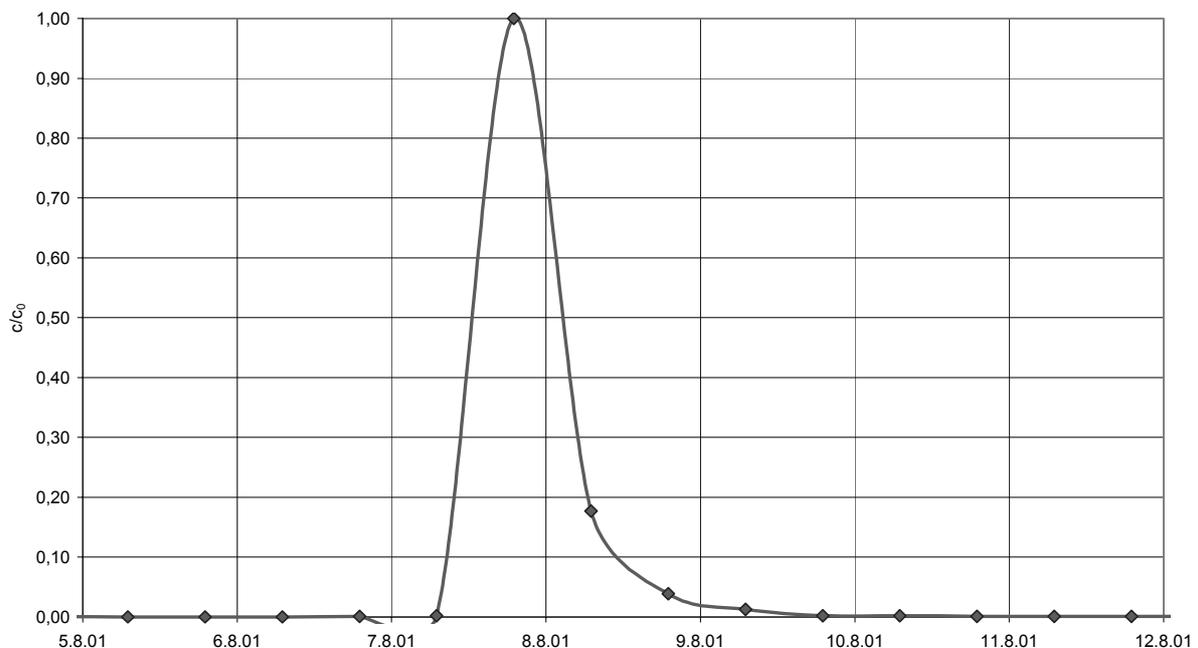


Abb. 3: Normalisierte Durchbruchskurve ( $c/c_0$ ) des Tracertests im August 2001. Das Maximum entspricht einer Konzentration von 8274 grünen Mikrosphären, die Wiederfindungsrate 5,8 %. Punkte an der Kurve geben den Beprobungszeitpunkt wieder. Zugabe des Tracers am 5.8.2001 um 8:14 Uhr.

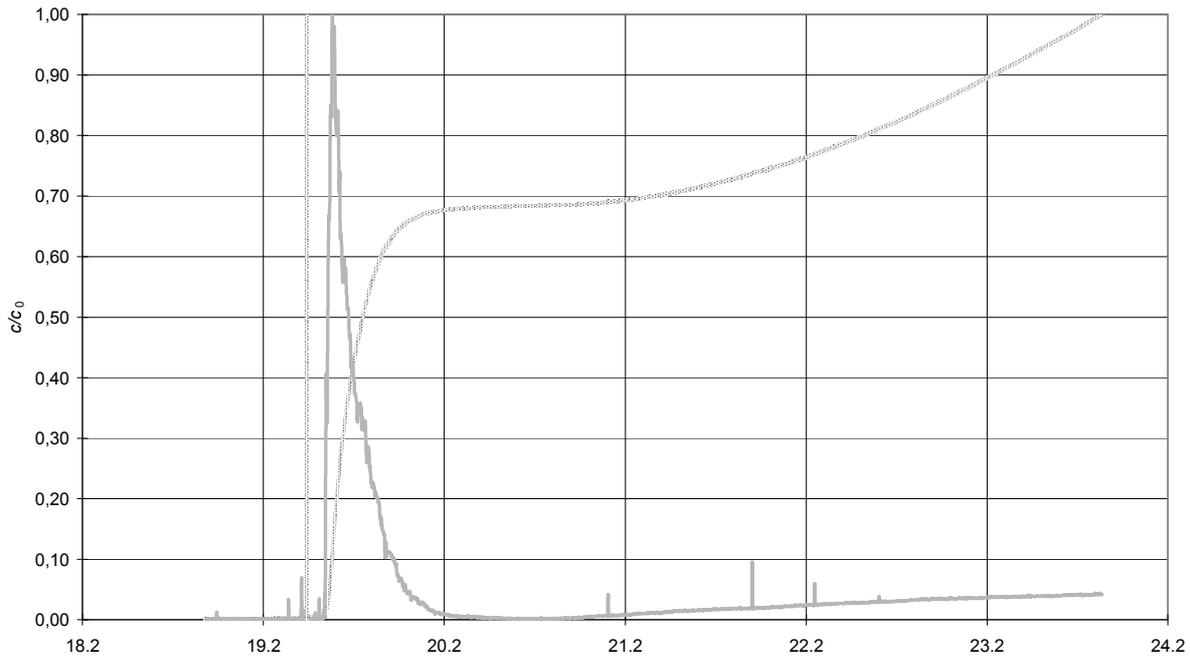


Abb. 4: Normalisierte Durchbruchskurve ( $c/c_0$ ) des Tracertests mit Uranin im Februar 2002. Das Maximum entspricht einer Konzentration von  $300 \mu\text{g L}^{-1}$ , die Wiederfindungsrate 2,6 %. Vertikale Linie nach dem 19.2.: Injektion des Tracers.

## Ergebnisse und Diskussion

Von den drei unterschiedlichen eingesetzten Tracern in den beiden Versuchen, erwiesen sich beim ersten Versuch lediglich die Mikrosphären „green“ und beim zweiten Versuch das Uranin als erfolgreicher Tracer.

Wie die abschließenden teufenabhängigen Messungen im Blindschacht zeigten (August 2001), sank die Steinsalzlösung über den Füllort in den Schacht ab und sammelte sich in dessen tieferen Bereichen. Von den Mikrosphären, die im Blindschacht eingesetzt wurden, erreichte im Untersuchungszeitraum keine die Oberfläche des Grubenwassers. Lediglich die Mikrosphären aus dem „Großen See“ ließen sich nachweisen und erbrachten eine gute Durchbruchskurve (Abb. 3). Von dem zugegebenen Uranin war ebenfalls nichts nachzuweisen, da sich die Tracersonde während des Versuchszeitraumes nur unvollständig geöffnet hatte. Bei einer abschließenden Messung des Uranins innerhalb des Schachts ließen sich jedoch zwischen 40 und 80 m Teufe  $200\text{--}600 \mu\text{g L}^{-1}$  Uranin nachweisen, die annähernd Normalverteilt um die Injektionsstelle in 55 m Teufe verteilt waren.

Aus der Durchbruchskurve der grünen Mikrosphären lässt sich eine mittlere Fließzeit von ca. 52 Stunden für eine Strecke von 48 m ablesen. Damit errechnet sich eine mittlere effektive Ge-

schwindigkeit von  $0,02 \text{ m min}^{-1}$  zwischen dem „Großen See“ und dem Abfluss des Blindschachts.

Im Februar 2002 ließen sich bessere Ergebnisse erzielen, da die negativen Erfahrungen aus dem Test im August mit einfließen. Das Uranin erbrachte eine gut auswertbare Durchbruchskurve innerhalb des vorhergesagten Zeitintervalls, deren Verlauf der des Augusts 2001 ähnelt.

Im Untersuchungszeitraum vom 18.—24.2. blieb die Wassertemperatur des abfließenden Wassers mit  $9,2 \text{ }^\circ\text{C}$  und die Leitfähigkeit mit ca.  $430 \mu\text{S}$  recht konstant. Gleiches gilt für den Abfluss, der sich im Mittel bei  $31,5 \text{ L min}^{-1}$  ( $43\text{--}48 \text{ m}^3/\text{Tag}$ ) befand, wohingegen die Unterwasserpumpe  $0,726 \text{ L min}^{-1}$  ( $1 \text{ m}^3/\text{Tag}$ ) förderte. Von den eingesetzten 50 g Uranin ließen sich 1,3 g wiederfinden, sodass die Wiederfindungsrate 2,6 % betrug. Wie die Durchbruchskurve zeigt (Abb. 4), steigt der Uraningehalt des Grubenwassers nach dem ersten Peak am 19.2. wieder geringfügig an. Dies erklärt sich möglicherweise dadurch, dass nach dem Öffnen von „LydiA“ ein Teil der dichteren Uraninlösung im Schacht absinkt und danach mit dem aufströmenden Grubenwasser ausgetragen wird. Bei längerer Versuchsdauer wäre die Wiederfindungsrate daher noch weiter angestiegen. Die genauen Ursachen für die geringe Wiederfindungsrate des Uranins werden derzeit (April 2002) in Laborversuchen ermittelt.

Im Bereich des Peaks beträgt der Uraningehalt des Grubenwassers  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  bei einem Hintergrundwert von  $3 \mu\text{g L}^{-1}$ , der noch aus dem Tracertest im August 2001 stammt. Am Ende des Tracertests beträgt die Uraninkonzentration noch  $15 \mu\text{g L}^{-1}$ . Bis auf den Blindwert liegen alle Werte über der unteren Nachweisgrenze des Fluorimeters mit dem verwendeten Uranin von  $7 \mu\text{g L}^{-1}$  und unter der oberen von etwa  $7.000 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Aus den vorgenannten Ergebnissen des Tracertests ergibt sich eine mittlere effektive Geschwindigkeit des Grubenwassers von  $0,03 \text{ m min}^{-1}$ . Dies ist um 1 Zehnerpotenz größer, als bei Piston-Fluß durch den Schacht zu erwarten gewesen wäre (ca.  $0,004 \text{ m min}^{-1}$ ) und bestätigt einen oftmals bei Tracertests in Bergwerken beobachteten Effekt. Dieser Unterschied erklärt sich aus der großen Wandrauigkeit eines gezimmerten Schachtes mit zwei voneinander getrennten Trümmern. Dadurch ergibt sich eine bevorzugte Strömungsrichtung im zentralen Bereich des Schachts, die zur Folge hat, dass der Tracerdurchbruch früher erfolgt, als bei einem Piston-Fluß-Modell.

Beim Vergleich der beiden Durchbruchkurven fällt die größere Dispersion beim ersten Tracertest auf. Dies ist auf den längeren Fließweg des Grubenwassers von ca. 48 m gegenüber dem kleineren Fließweg von 10 m beim zweiten Tracertest zurückzuführen.

## Schlussfolgerung

Durch die beiden Tracertests im gefluteten Tiefbau des Georgi-Unterbau Stollens ließ sich nachweisen, dass die mittleren Strömungsgeschwindigkeiten im oberen Bereich des Schachts  $0,02\text{—}0,03 \text{ m min}^{-1}$  betragen. Dieser Wert ist zehnmal größer, als nach den Berechnungen auf Basis eines Piston-Fluß-Modells errechnet worden war.

Gründe für die Schichtung im Schachtkörper ließen sich durch die Ergebnisse des Tracertests nicht finden, da kein Tracer aus größeren Tiefen des Schachts an der Wasseroberfläche nachgewiesen werden konnte. Möglicherweise sind die einzelnen Bereiche des Schachts hydraulisch nur unzureichend miteinander verbunden, sodass ein Stofftransport von unten nach oben nur diffusiv erfolgt. Aus der Vertikalverteilung der Uraninkonzentration des August-Tests lässt sich schließen, dass der Stofftransport zwischen der 40- und 70-m-Sohle diffusiv zu erfolgen scheint. Im anderen Falle hätte die Uraninverteilung von der

Injektionsstelle aus nach oben oder unten verschoben sein müssen.

Keiner der im unteren Bereich des Schachts zugegebenen Tracer (unterhalb der 20-m-Sohle) war an der Schachtoberfläche wiederzufinden. Im Vergleich zu Tracertests in anderen Bergwerken (Niederschlema/Alberoda, Straßberg/Harz) fällt folglich auf, dass keine konvektive Durchmischung des Schachtkörpers vorhanden zu sein scheint. Offensichtlich verhindert die fehlende Verbindung zu anderen Schächten, dass sich eine großräumige Konvektion aufbauen kann, die für eine Mischung des Grubenwassers sorgt. Auf diese – bislang wenig beachtete – Tatsache wies bereits UERPMANN (1980) hin. Folglich könnte der Bereich zwischen den 40- und 70-m-Sohlen als hydraulische Barriere wirken, die den Stoffaustausch zwischen dem unteren und dem oberen Bereich des Schachts erschwert.

## Danksagung

Die Autoren danken den Montanwerken Brixlegg für die Genehmigung zur Publikation der Ergebnisse. Ganz besonderer Dank gilt dem Team 2000 für deren logistische Unterstützung im Rahmen der beiden Tracertests. Persönlicher Dank an Robert Stibich und Gerold Sturmmeier für die Hilfe bei den Befahrungen und Armin Hanneberg für alle guten Hinweise. Die Finanzierung des Projekts erfolgte zum Teil aus Mitteln des EU Projekts PIRAMID (EVK1-CT-1999-00021).

## Literatur

- ARLT, T. & DIAMOND, L. W. (1998): Composition of tetrahedrite-tennantite and „schwazite“ in the Schwaz silver mines, North Tyrol, Austria. – *Mineralogical Magazine*, **62**: 801—820, 8 Abb., 5 Tab.; London.
- BÄUMLE, R., BEHRENS, H., EINSIDL, F., GOLDSCHNEIDER, N., GRUST, K., HÖTZL, H., KÄSS, W., KENNEDY, K., KINZELBACH, W., KOZEL, R., MÜLLER, I., MÜLLER, J., NIEHREN, S., ROSSI, P., SCHNEGG, P.-A., SEILER, K.-P., WITTHÜSER, K., WOHNLICH, S. & ZOJER, H. (2001): Comparative Tracer Studies in Groundwater. – *Beitr. Hydrogeologie*, **52**: 103—230, zahlr. Abb., zahlr. Tab.; Graz.
- GRUNDMANN, G. & MARTINEK, K.-P. (1994): Erzminerale und Gangarten des Bergbaugebietes Schwaz-Brixlegg. – *Mineralien Magazin*, **19**: 28—40, 44 Abb.; München.

- HANNEBERG, A. & SCHUSTER, H. (1994): Geschichte des Bergbaus in Schwaz und Brixlegg. – Mineralien Magazin, Lapis, **19**: 13–21, 16 Abb., 3 Tab.; München.
- HISSLLEITNER, G. (1951): Geologischer Gutachtenbericht über den Schwespatbergbau Großkogel bei Brixlegg. – Unveröffentlichtes Gutachten, Archiv Montanwerke Brixlegg.
- KÄSS, W. (1998): Tracing Technique in Geohydrology. – 581 S., 270 Abb., 40 Tab., 8 Plat.; Rotterdam (Balkema).
- KRISCHKER, A. G. (1990): Die Baryt-Fahlerz-Lagerstätte St. Gertraudi/Brixlegg. – 206 S.; Innsbruck (Unveröff. Dipl.-Arb. Univ. Innsbruck).
- MUTSCHLECHNER, G. (1984): Erzbergbau und Bergwesen im Berggericht Rattenberg. – 163 S., 68 Abb., 1 Tab.; Innsbruck (Eigenverlag Gemeinden Alpbach, Brixlegg, Rattenberg und Reith im Alpbachtal).
- PIRKL, H. (1961): Geologie des Trias-Streifens und des Schwazer Dolomits südlich des Inn zwischen Schwaz und Wörgl (Tirol). – Jb. Geol. B.-A., **104**: 1–150, 9 Abb., 7 Taf.; Wien.
- SCHMIDEGG, O. (1953): Die Erzlagerstätten am Reiter Kopf und am Reiter Kogel. – Schlern-Schriften, **101**: 17–25, 3 Abb.; Innsbruck.
- UERPMMANN, E.-P. (1980): Hydrogeologische Fragen bei der Endlagerung radioaktiver Abfälle. – 128 S., 21 Abb., 5 Tab.; Clausthal (Unveröff. Diss. TU Clausthal).
- WÖBKING, H. (1982): Untertägige Eigenpotentialmessungen in den Bergbauen Grosskogel bei Brixlegg und Falkenstein bei Schwaz. – Berg- und Hüttenm. Mh., **127**: 476–483, 8 Abb.; Wien.
- WOLKERSDORFER, C. (in Druck): Mine water tracing. – Geolog. Soc. Special Publ.; London.
- WOLKERSDORFER, C., FELDTNER, N. & TREBUŠAK, I. (2002): Mine Water Tracing – A Tool for Assessing Flow Paths in Flooded Underground Mines. – Mine Water and the Environment, **21**: 7–14, 3 Abb., 3 Tab.; Berlin.



# Aus der praktischen Anwendung von Tracern und Isotopen

L. Eichinger<sup>1</sup>, M. Bauer<sup>2</sup>, W. Deiglmayr<sup>3</sup>, M. Heidinger<sup>1</sup>, G. Heinrichs<sup>1,4</sup>, H.H. Loosli<sup>5</sup>, C. Mair<sup>1</sup>, H. Oster<sup>6</sup>, M. Selg<sup>7</sup> & K. Osenbrück<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Hydroisotop GmbH, Woelkestr. 9, D-85301 Schweitenkirchen

<sup>2</sup> Hydroisotop GmbH, Gustav-Eisenlohr-Weg 15, D-79312 Emmendingen

<sup>3</sup> Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, Lazarettstr. 67, D-80636 München

<sup>4</sup> DLR Internationales Büro des BMBF, Königswinterer Str. 522, D-53227 Bonn

<sup>5</sup> Physikalisches Institut, Universität Bern, Sidlerstr. 5, CH-3012 Bern

<sup>6</sup> Spurenstofflabor Dr. Oster, Mandelring 29, D-67157 Wachenheim

<sup>7</sup> Landesamt für Geologie, Rohstoffe u. Bergbau, Albertstr. 5, D-79104 Freiburg

## Einleitung

Isotope und Spurenstoffe werden mittlerweile in vielen praktischen Anwendungen als Tracer im Wasser- bzw. in Stoffkreisläufen erfolgreich eingesetzt. Insbesondere um die ergeizigen Ziele der EU-Wasserrahmenrichtlinie erreichen zu können, müssen vielfältige Fragestellungen be-

antwortet werden. Große Herausforderungen an die geforderte nachhaltige Bewirtschaftungsplanung stellen komplexe interaktive Grundwasserzirkulationssysteme. Isotopenmethoden bieten sich hierbei als effiziente Werkzeuge an. Anhand von drei Fallbeispielen soll der Einsatz von Isotopen und Spurenstoffen in der hydrogeologischen Praxis vorgestellt werden.

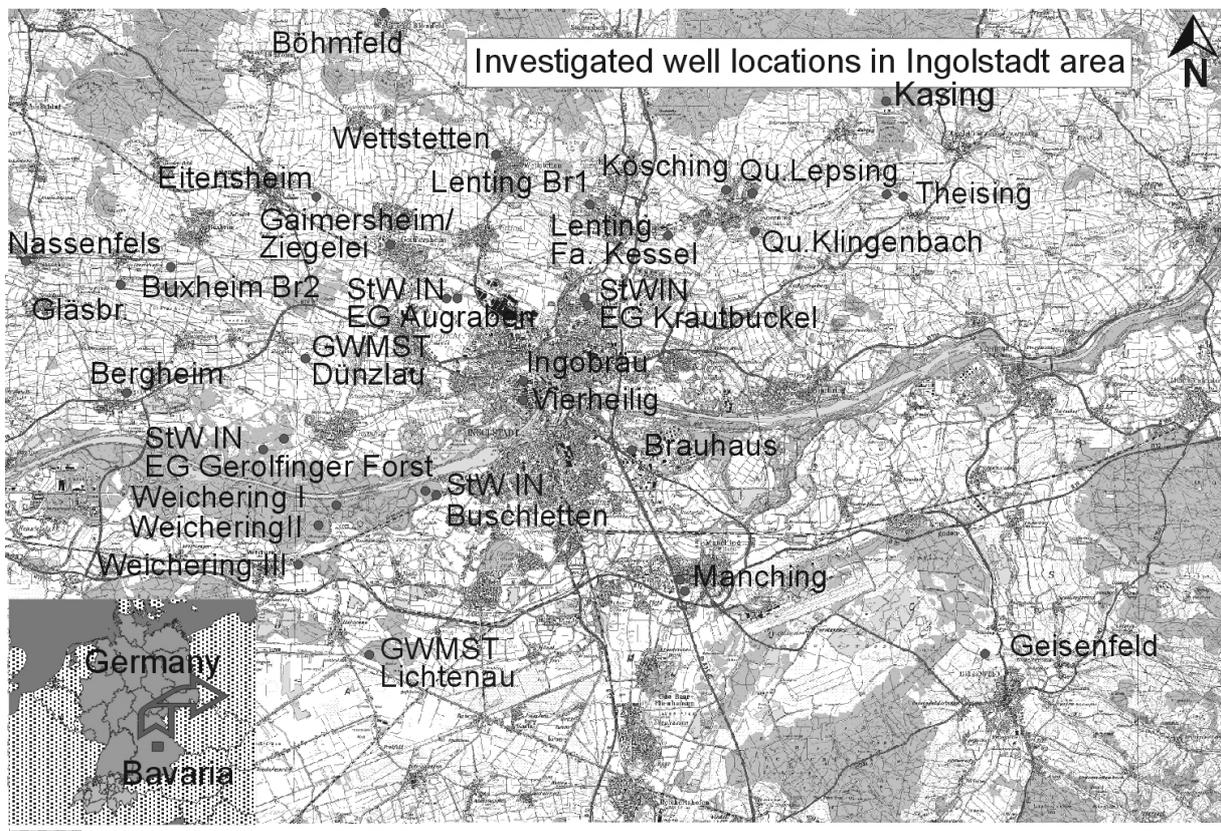


Abb. 1: Lage der untersuchten Grundwasserproben

## Fließdynamik des Tiefgrundwassersystem nahe der Donau

Das Grundwasserfließregime im Oberjura-Karst und tertiären Hügelland nahe der Donau im Bereich Ingolstadt wird seit Jahren intensiv untersucht. Aufgrund des steigenden Trinkwasserbedarfs am Industriestandort Ingolstadt, werden belastbare hydrogeologische Modelle und ein nachhaltiges Grundwassermanagement benötigt. Dazu ist eine bisher noch ausstehende tragfähige Modellvorstellung des komplexen Grundwassersystems am Interface von jungen Karstgrundwasser aus dem Norden (offener Karst) und altem Tiefengrundwasser im Süden (bedeckter Karst) erforderlich. Erste Hinweise auf eine Übernutzung des Grundwassersystems liegen anhand hydrochemischer und isotopehydrologischer Untersuchungen vor.

Teil der Studie war eine Bestimmung der Isotope  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{13}\text{C-DIC}$  und  $^{14}\text{C-DIC}$ . Zusätzlich wurde ein numerisches Modell entwickelt um vertiefende Kenntnisse über das GW-System zu gewinnen. Es wurde eine Interpretation vorliegender Daten (53 Brunnen) und neueren Messungen (29 Brunnen) (Abb. 1) durchgeführt, um quantitative und qualitative Informationen über das Grundwasservorkommen zu gewinnen.

Die Ergebnisse lassen eine Aufteilung in drei Grundwasser-Provinzen mit unterschiedlicher Altersstruktur und Neubildungsbedingung zu (vgl. Abb. 2). Die Grundwässer im nördlichen offenen Karst werden durch tritiumhaltige Komponenten dominiert. Vergleichsweise schwere  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sowie hohe  $^{14}\text{C}$ -Gehalte lassen auf Grundwasseralter kleiner 2.000 a schließen. Das Erneuerungsgebiet dieser dem aktuellen Wasserkreislauf zugehörigen Grundwasser ist der offene Karst nördlich des Untersuchungsgebiets.

Die Grundwässer in dem mit undurchlässigen tertiären Sedimenten überdeckten Oberjura-Karst zeigen generell leichte  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sowie geringe  $^3\text{H}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Gehalte. Die Änderung der Isotopengehalte und -Signaturen von Nord nach Süd spiegelt die komplexen Wechselwirkungen der Grundwässer mit unterschiedlichen Neubildungsprozessen wider. Eine Mischungszone, die anhand der  $^3\text{H}$ -,  $^{85}\text{Kr}$ - und  $^{39}\text{Ar}$ -Gehalte identifiziert werden kann (Abb. 3), befinden sich an der Übergangszone von jungem Grundwasser hoher Dynamik und altem stagnierendem Grundwasser.

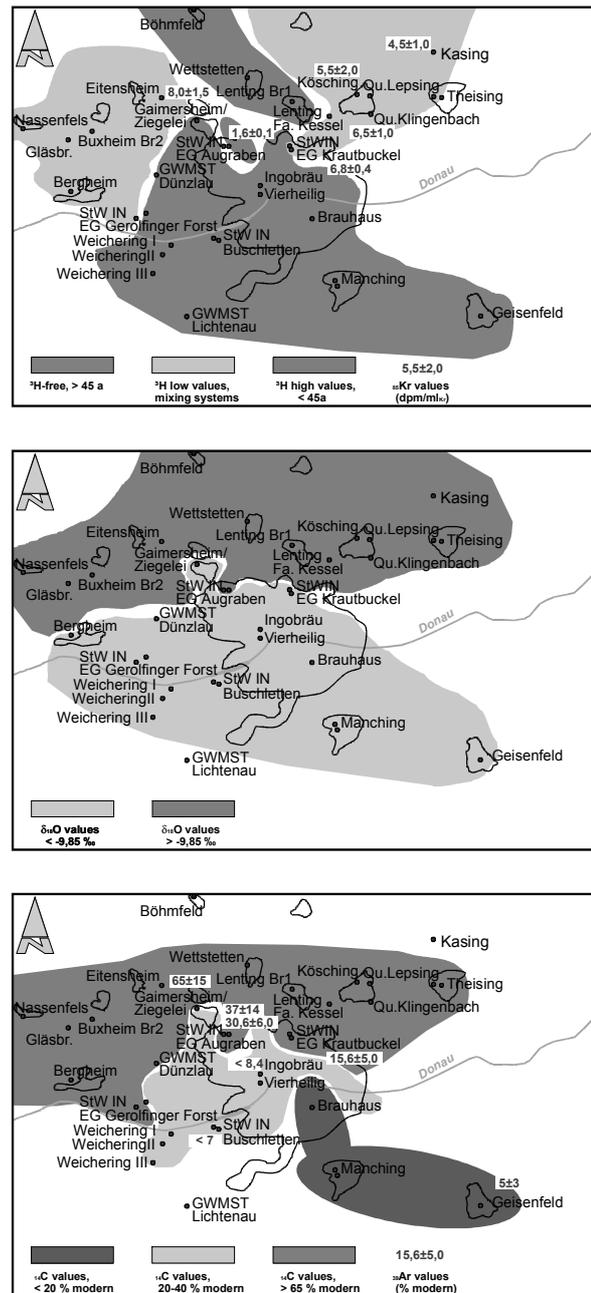


Abb. 2: Räumliche Darstellung der  $^{18}\text{O}$ -,  $^3\text{H}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Untersuchungsergebnisse

Das aktuelle Fließgeschehen wird überwiegend durch die steigenden Grundwasserentnahmen und eine Verlagerung dieser Übergangszone charakterisiert. Die unter spätpleistozänen Klimabedingungen gebildeten alten Tiefengrundwasser gelangten als Folge des frühholozänen Grundwasserspiegelanstieges in ihre heutige Reservoirposition. Aufgrund des heute deutlich niedrigeren hydraulischen Gradienten zur Donau, handelt es sich um ein weitgehend isoliertes Teilsystem mit extrem niedrigen Drucksatz.

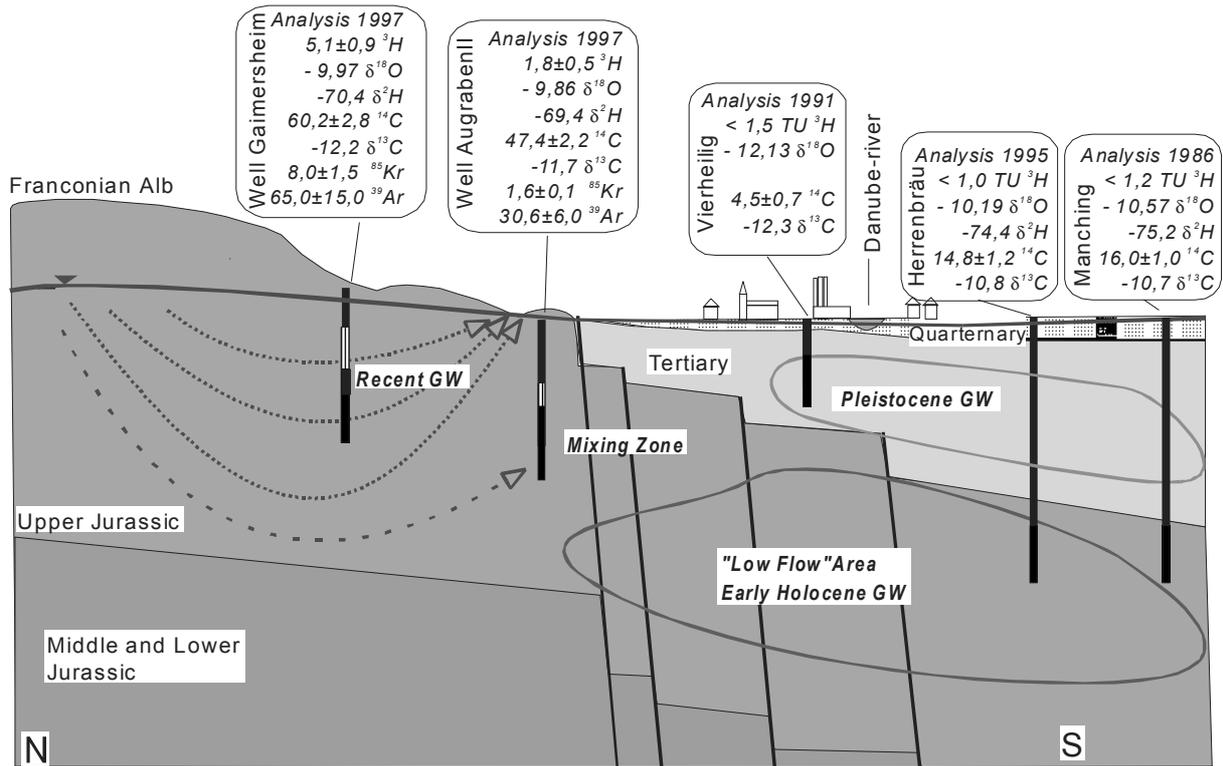


Abb. 3: Schematischer Schnitt durch das Untersuchungsgebiet

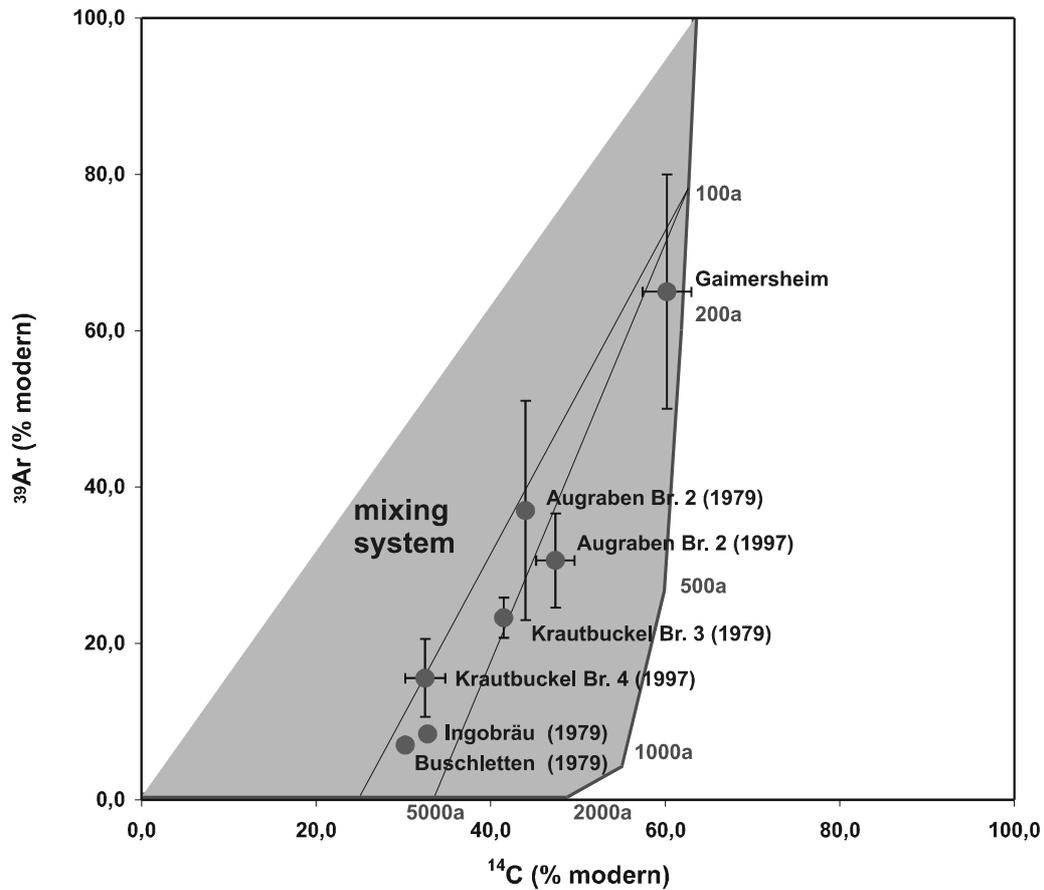


Abb. 4: Korrelation der  $^{39}\text{Ar}$ -Gehalte als Funktion der  $^{14}\text{C}$ -DIC-Gehalte

## Fazit

Anhand von Isotopenuntersuchungsergebnissen lassen sich heterogene Grundwasserreservoirs

hinsichtlich ihrer Alterszusammensetzung und Genese genauer differenzieren, so daß eine planmäßige schonende Bewirtschaftung erfolgen kann.

## Bestimmung der Fließzeit von infiltrierendem Flusswasser

Niederschlagsereignisse zeichnen sich in der Regel relativ rasch in Fließgewässern ab, sowohl in der Abflußmenge als auch in der hydrochemischen und isotopischen Zusammensetzung. Die natürliche Markierung des Niederschlages ( $^{18}\text{O}$ - bzw.  $^2\text{H}$ -Ganglinie) ist in gedämpfter Form auch im Flußwasser und im durch Uferfiltration beeinflussten Grundwasser noch erkennbar.

Durch einen Vergleich der  $^{18}\text{O}$ - bzw.  $^2\text{H}$ -Ganglinie des Flußwassers mit den Ganglinien von flussnahen Grundwassermeßstellen können wertvolle Erkenntnisse über die Beeinflussung des Grundwassers durch infiltrierendes Flußwasser gewonnen werden und die Fließzeiten und Mengenanteile des Uferfiltrats bestimmt werden.

Vorteil dieser Isotopenmethodik bei der Erfassung der Uferfiltratsdynamik ist, daß bei der Infiltration und der Untergrundpassage des infiltrierenden Flußwassers im Gegensatz zu den meisten hydrochemischen Parametern (z.B. Nitrat) keine Änderungen der Isotopensignatur ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ) durch physikalische chemische und biologische Prozesse auftreten. Eine Eingabe von künstlichen Tracern ist nicht erforderlich, da durchweg die natürliche Markierung des Wassermoleküls für die Beurteilung herangezogen wird.

Im dargestellten Beispiel wurden über einen ca. 3-monatigen Beobachtungszeitraum die  $^{18}\text{O}$ -

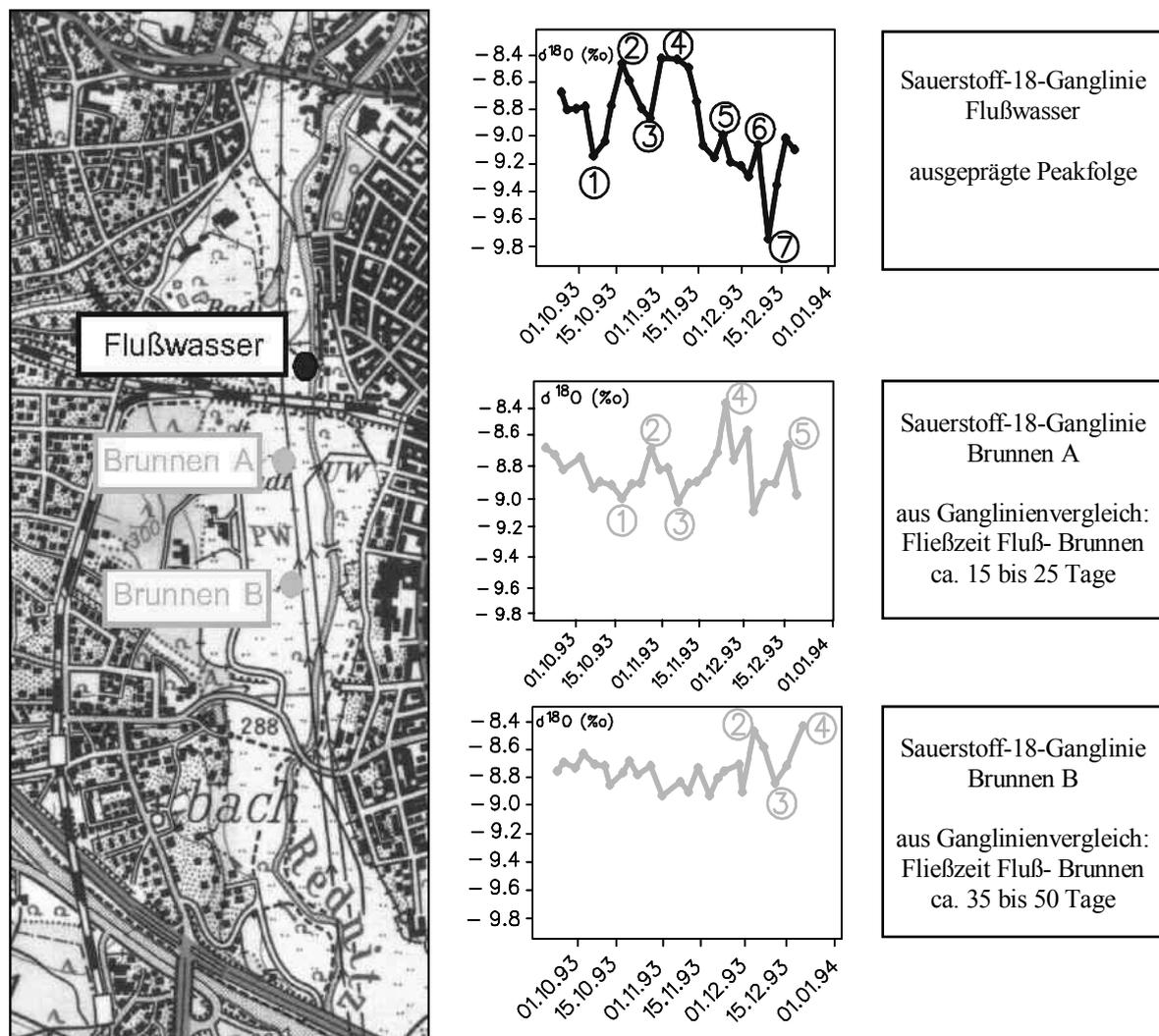


Abb. 5:  $^{18}\text{O}$ -Ganglinien in der Rednitz sowie in flussnahen Messstellen

Ganglinien des Flußwassers und des Förderwassers der ca. 100 m vom Ufer entfernten Brunnen ermittelt (Stadtwasserversorgung im Großraum Nürnberg).

Durch einen Ganglinienvergleich war es möglich, die Fließzeiten des Flußuferfiltrates zu den einzelnen Brunnen bei unterschiedlichen hydraulischen Verhältnissen (Flußwasserstände) zu bestimmen.

## Fazit

Anhand der Ganglinien der natürlichen Isotopensignaturen lassen sich Anteile und Fließzeiten von Uferfiltrat in flussnahen Wasserversorgungsbrunnen exakt bestimmen. Im Vergleich zur Anwendung von künstlichen Tracern ist die Methode aufwandsarm und kostengünstig.

## Schadstoffe in einem Kluft- und Karstgrundwasserleiter

Das intensiv für die Trinkwasserversorgung genutzte Grundwasser im Tiefenkarst der südlichen Schwäbischen Alb ist auch 10 Jahre nach Anwendungsverbot immer noch mit dem Pflanzenschutzmittel Atrazin und dessen Abbauprodukten belastet.

Zur Erkundung der Situation wurden an 8 Tiefenkarstbrunnen nähere Untersuchungen zur Altersstruktur der erschlossenen Grundwässer

durchgeführt. Wesentliches Ziel der Isotopen- und Spurenstoffuntersuchungen ( $^3\text{H}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , FCKW,  $\text{SF}_6$ ) war es, Aufschluß über die Zustromkomponenten der Tiefbrunnen und deren Altersstruktur zu erhalten. Auf der Grundlage dieser Kenntnisse sollen zu einem späteren Zeitpunkt Prognosen zur weiteren Entwicklung der Pflanzenschutzmittelgehalte im Tiefengrundwasser gemacht werden.

Auf Basis der Isotopenuntersuchungsergebnisse (z.B. Tritiumreihenuntersuchungen, Abb. 6) konnte eine Gruppe mit homogenen Zuflussverhältnissen und vergleichsweise jungem, ca. 5 Jahre alten Grundwasser von einer Gruppen mit heterogener Alterszusammensetzung unterschieden werden.

In den Tiefbrunnen mit heterogener Alterszusammensetzung besteht das Förderwasser aus einer Mischung von mindestens 2 Hauptkomponenten. Eindeutige Aussagen zur Grundwasseraltersstruktur und quantitative Angaben zum Mischungsverhältnis dieser Komponenten wurden hier aus den Ergebnisse von FCKW-,  $\text{SF}_6$ - und  $^{85}\text{Kr}$ -Bestimmungen abgeleitet.

Während eine leichte Verfälschung der Ergebnisse der FCKW-Gehalte durch punktuelle lokale Einträge festgestellt wurde, liefern die  $\text{SF}_6$ - und  $^{85}\text{Kr}$ -Bestimmungen im Grundwasser des Tiefenkarsts gut übereinstimmende Ergebnisse (vgl. Abb. 7 und 8).

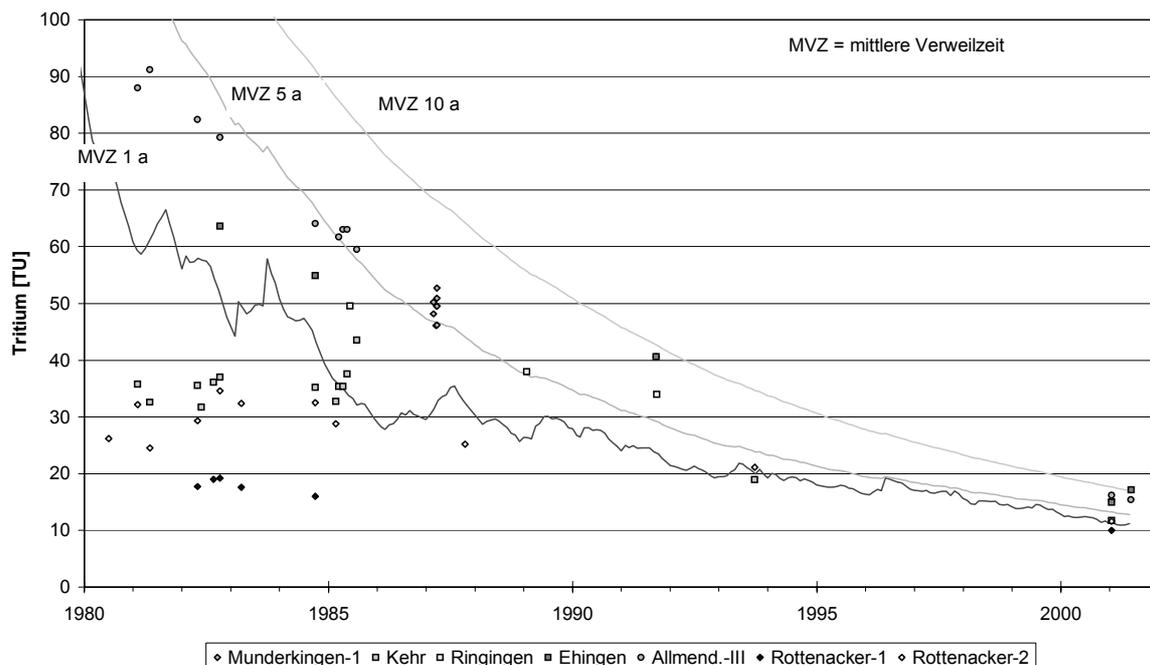


Abb. 6: Bestimmung von mittleren Grundwasserverweilzeiten anhand von Tritiumreihenuntersuchungsdaten nach dem Exponentialmodell

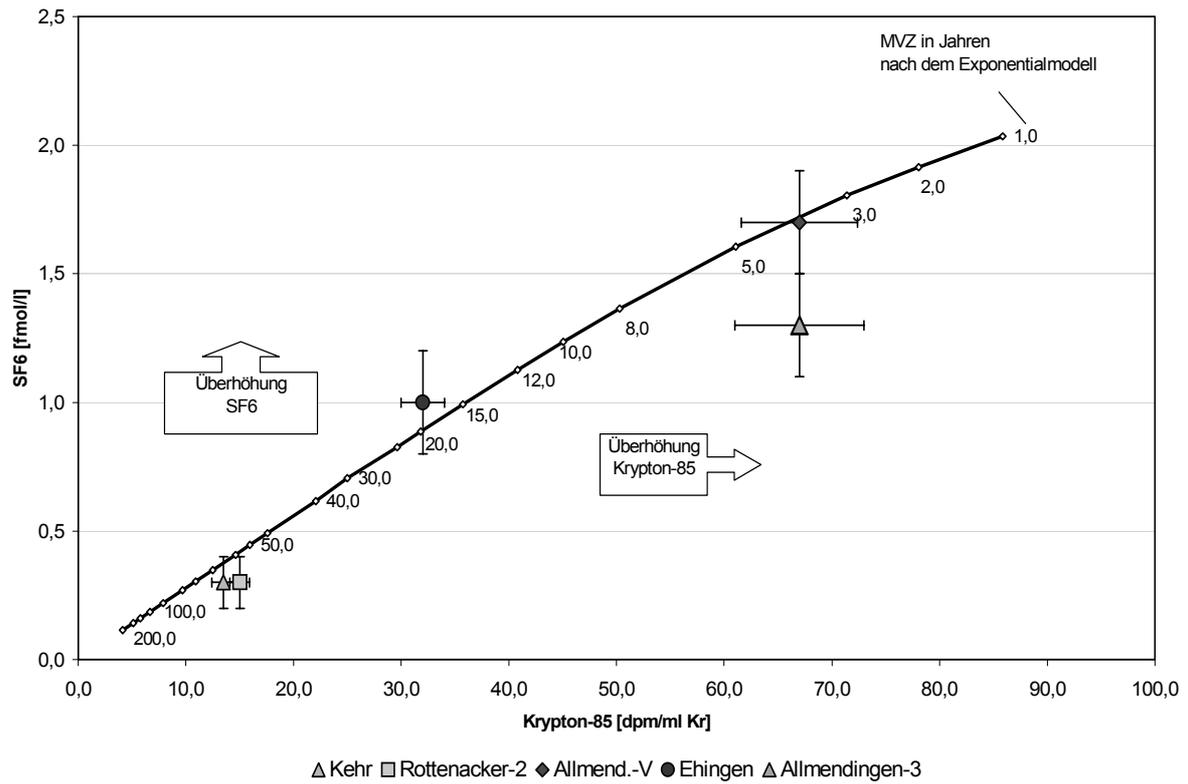


Abb. 7: Bestimmung der mittleren Grundwasserverweilzeit anhand von  $^{85}\text{Kr}$ - und  $\text{SF}_6$ -Daten nach dem Exponentialmodell

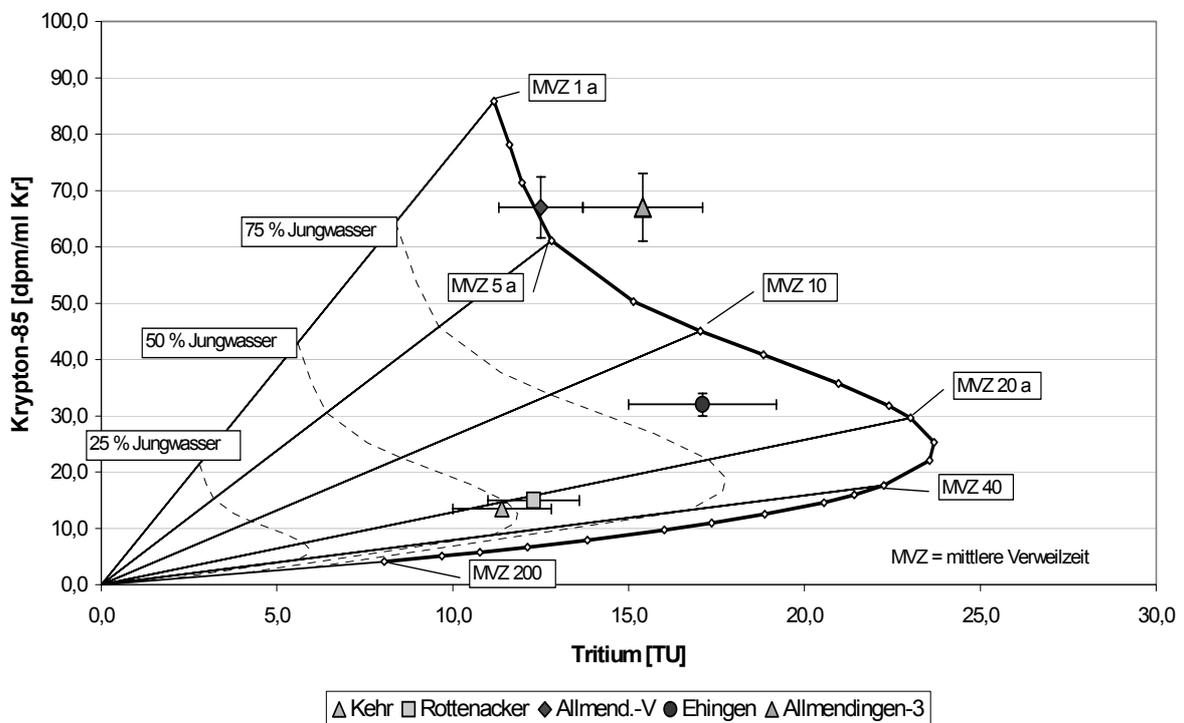


Abb. 8: Berechnung der mittleren Grundwasserverweilzeit anhand von  $^3\text{H}$ - und  $^{85}\text{Kr}$ -Daten nach dem Exponentialmodell

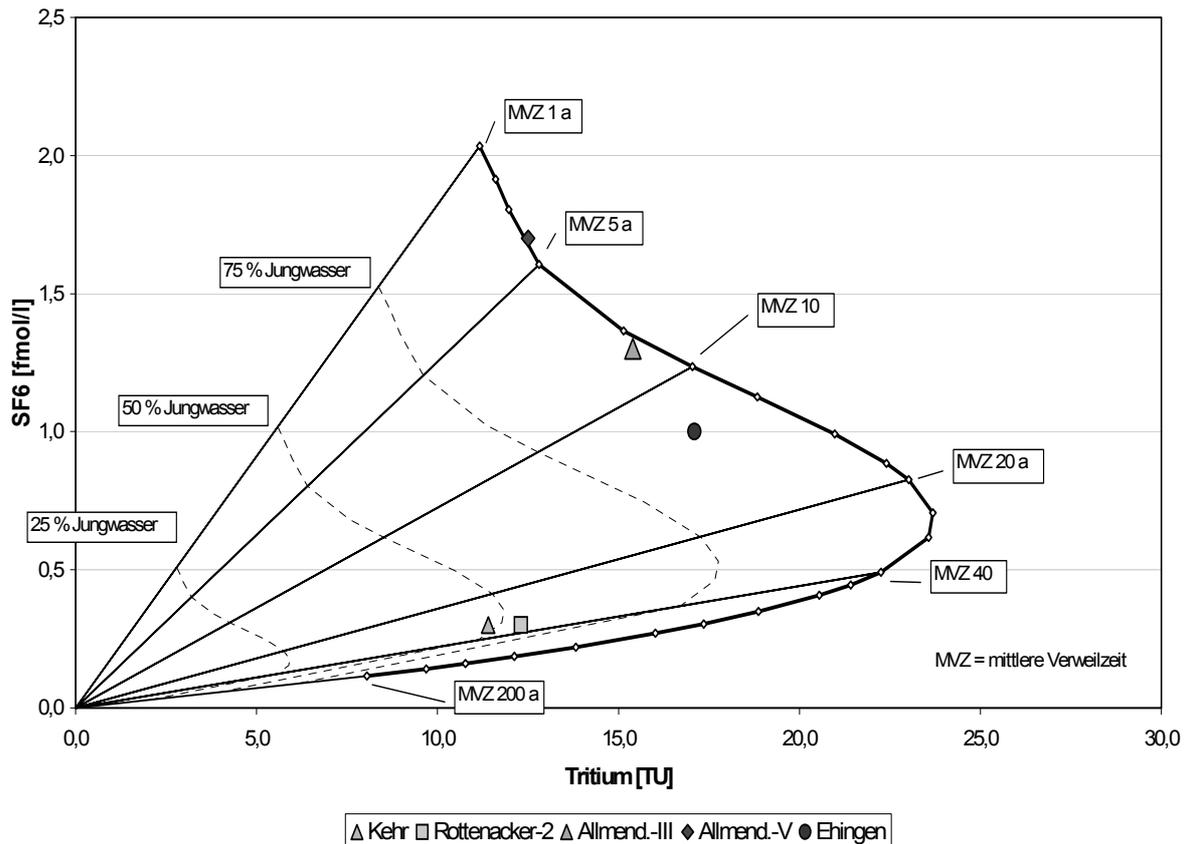


Abb. 9: Berechnung der mittleren Verweilzeit anhand von  $^3\text{H}$ - und  $\text{SF}_6$ -Daten nach dem Exponentialmodell

Bei den Mischwässern können demzufolge zwei Gruppen unterschieden werden:

- Brunnen mit beträchtlichen Anteilen an jüngerem Grundwasser z.B. Tiefbrunnen Ehingen
- Brunnen mit geringeren Anteilen an jüngeren Grundwässern z.B. Tiefbrunnen Kehr, Rottenacker-2.

In den hier näher untersuchten Tiefenkarstbrunnen werden noch deutliche Gehalte an Atrazin bzw. dessen Abbauprodukte nachgewiesen (bis ca.  $0,3 \mu\text{g/l}$ ). Ursache dieser seit ca. 10 Jahre verbotenen und nicht mehr flächenhaft ausgebrachten Schadstoffgehalte im heutigen Grundwasser ist die Alterstruktur des Tiefenkarstwassers, das noch beträchtliche Grundwasseranteile aus der Zeit enthält, als Atrazin ausgebracht wurde (ca. 1960-1991).

Die tatsächliche Belastung dieser atrazinhaltigen Grundwasserkomponente ist noch wesentlich höher, als o.g. Wert, da alle Brunnen auch beträchtliche Zuflußanteile entweder an sehr jungem oder sehr altem Grundwasser erhalten, die nicht mit Atrazin belastet sind.

Zusammenfassend dargestellt zeigen die aktuell durchgeführten Untersuchungen, dass im Tiefenkarstsystem noch beträchtliche Grundwasseranteile mit einer Belastung durch Atrazin enthalten sind.

Für die Tiefenkarstbrunnen gelten in der Regel heterogene Zuflussverhältnisse, wobei es einerseits im Aquifer oder im Brunnen zu einer Vermischung verschiedener Komponenten kommt.

Auf der Basis der Alterszusammensetzung der Wasser ist eine Prognose des Wasserumsatzes im Tiefenkarstsystem möglich. Hiermit kann die weitere Entwicklung der Pflanzenschutzmittelgehalte im Grundwasser modellhaft beschrieben werden.

## Fazit

Da die errechnete mittlere Verweilzeit der jungen Grundwasserkomponente z.T. mehrere Jahrzehnte beträgt, kann ein schneller Erfolg von Sanierungsmassnahmen nicht erwartet werden. Soll eine Reduktion des Eintrages von PSM in das System Wirkung zeigen, so müssen die Maßnahmen konsequent über einen sehr langen Zeitraum beibehalten werden.

## Literatur

- BERTLEFF B., WATZEL R., EICHINGER L., HEIDINGER M., SCHNEIDER K., LOOSLI H.H. & STICHLER W. (1997): The use of isotope based modelling techniques for groundwater management in a Quaternary aquifer system. *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change (IAEA Proc. Symp. Vienna, 1997)*, IAEA, Vienna (1997).
- CLARK, I. & FRITZ, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*.
- DVWK (1995): Speicher-Durchfluß-Modelle zur Bewertung des Stoffein- und Stoffaustrags in unterschiedlichen Grundwasser-Zirkulationssystemen. DVWK Fachausschuß "Grundwassererkundung", Bonn, 118 S., 47 B., 11 T.
- EICHINGER L. & STICHLER W. (1997): Isotopenuntersuchungen in der Münchner Schotterebene, Beiträge zur Hydrogeologie Band 48/I Joanneum Research
- EICHINGER, L., HEINRICHS, G., HEIDINGER, M., LOOSLI, H. & DEIGLMAYER, W. (1999): Isotopic study of a deep groundwater system near the Danube-river/South Germany, EAEA-SM-361/95P
- FRITZ, P. & FONTES, J.CH. (1980): *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, ELSEVIER Scientific Publishing Company Amsterdam – Oxford – New York. 2 Bde.
- HEIDINGER, M., LOOSLI, H.H., BERTLEFF, B., EICHINGER L., GÖPPEL M., OSTER H. & TRAUB R. (1996): Kombination von Isotopenmethoden zum Verständnis ausgewählter Grundwassersysteme, *Proceedings of Isotopenkolloquium Freiberg*.
- HOEFS, J. (1997): *Stable Isotope Geochemistry*, Springer Verlag Berlin – Heidelberg
- MOSER, H. & RAUERT, W. (1980): *Isotopenmethoden in der Hydrologie*, Gebrüder Borntraeger, Berlin Stuttgart
- OSTER H., SONNTAG C. & MÜNNICH K.O. (1996): Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resour. Res.* 32, 2989-3001.
- SALVAMOSER, J. (1982):  $^{85}\text{Kr}$  im Grundwasser - Messmethodik, Modellüberlegungen und Anwendungen auf natürliche Grundwassersysteme. Diss. Univ. München

# Tracerversuche in Festgesteinen

K. Witthüser

Geologisches Institut, Universität Bonn

## 1 Einführung

Tracermethoden haben sich zur Beantwortung hydrogeologischer Fragestellungen seit dem letzten Jahrhundert bewährt und sind aus der heutigen Praxis nicht mehr wegzudenken. Neben der Bestimmung von Fließrichtungen und Fließgeschwindigkeiten des markierten Wassers werden sie auch zunehmend im Altlastenbereich zur Ermittlung von Transportparametern verwendet. Vor dem Hintergrund der Endlagerung radioaktiver Stoffe wurden in verschiedenen nationalen und internationalen Projekten verstärkt tracerhydrologische Methoden zum Verständnis der Transportprozesse in geklüfteten Festgesteinen eingesetzt. Hierzu wurden Felslabore (z.B. DOE & PEDLER 1998) eingerichtet, die durch in-situ Untersuchungen zum Stofftransport einen wesentlichen Beitrag zum Prozessverständnis liefern. Ein Forschungsschwerpunkt liegt dabei auf der Beschreibung der hydrochemischen Austauschprozesse zwischen mobilem Kluftwasser und dem im Regelfall stagnierenden Porenwasser der Gesteinsmatrix (z.B. BIRGERSSON & NERETNIEKS 1990, LEVER, D. A. & BRADBURY, M. H. 1985, NERETNIEKS 1980). Die Bestimmung der diffusiven Austauschprozesse sowie weiterer Transportparameter für geklüftete Festgesteine stellt für die erfolgreiche Anwendung tracerhydrologischer Methoden sehr hohe versuchstechnische Anforderungen. Für die Versuchsauswertung mußten zusätzlich adäquate mathematische Modelle adaptiert, z.T. neu entwickelt werden. In diesem Artikel werden potentielle Fehlinterpretationen von Tracerversuchen in Festgesteinen im Hinblick auf die Matrixdiffusion und Dispersion an Fallbeispielen aufgezeigt und entsprechende Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Tracerversuchen in Festgesteinen gegeben.

## 2 Mathematische Auswertung von Tracerversuchen

Tracerversuche zur Charakterisierung von Transporteigenschaften geklüfteter Medien werden im Regelfall unter künstlich induzierten Gradienten als sogenannte Monopoltracerversuche durchgeführt. Hierbei wird der Tracer als kurzer Impuls (Dirac-Impuls) in einer definierten Entfernung in ein radial-konvergierendes Fließfeld um einen Entnahmebrunnen eingespeist. Monopolversuche mit Dirac-Eingabe stellen eine einfach durchzuführende, kostengünstige Alternative zu den technisch weit aufwendigeren Dipol-Versuchen (z.B. VEULLIET 1994) und insbesondere zu den sehr zeitintensiven Versuchen unter natürlichem Fließfeldbedingungen (z.B. FREYBERG 1986) dar. Eine deutliche Anwendungseinschränkung erfahren Monopolversuche durch die Reichweite des Absenktrichters bzw. die Überlagerung mit einer ggf. ausgeprägten natürlichen Grundwasserströmung.

Neben einer exakten Planung und Durchführung der Versuche bestimmt die Auswertung die Güte der gewonnenen Parameter. Da geschlossene, analytische Lösungen der Stofftransportgleichungen nur für bestimmte Parameterwerte (z.B.  $D_{h/t} = 0$  oder  $D_e = 0$ ) und Randbedingungen existieren (z.B. GRISACK & PICKENS 1980 & 1981, NERETNIEKS 1980, TANG et al. 1981, SUDICKY & FRIND 1982 & 1984, MALOSZEWSKI & ZUBER 1984, 1985 & 1990), ist die Identifikation der bestimmenden Transportprozesse und die Abstraktion des Kluftaquifers ein wesentlicher Schritt bei der Auswertung. MALOSZEWSKI & ZUBER (1985) stellten mit dem Single Fissure Dispersion Model (*SFDM*) eine analytische Lösung der gekoppelten Transportgleichungen unter Berücksichtigung der Dispersion, Diffusion und Sorption für eine Dirac-Eingabe in eine Einzelkluft, eingebettet in eine quasi unendliche Matrix, vor.

Für einen nicht-radioaktiven, idealen Tracer ist die zeitabhängige Konzentration am Beobachtungsbrunnen gegeben durch (MALOSZEWSKI & ZUBER 1990):

$$C_f(t) = \frac{aM}{2\pi Q} \sqrt{Pe \cdot t_0} \int_0^t \exp\left(-\frac{Pe(t_0 - u)^2}{4ut_0} - \frac{a^2 u^2}{t - u}\right) \frac{du}{\sqrt{u(t - u)^3}} \quad (1)$$

$M$	Injizierte Tracermasse	$[M]$
$Q$	Fließrate durch das System	$[L^3 T^{-1}]$
$Pe$	Pecletzahl	$[-]$
$t_0$	Mittlere Verweilzeit im System	$[T]$
$a$	Diffusionsparameter	$[L]$
$u$	Integrationsvariable	$[-]$

Die drei Fitparameter des Modells ( $Pe$ ,  $t_0$ ,  $a$ ) sowie die Rückerhaltskurve  $RR(t)$ , die in die Anpassung einbezogen werden sollte (MALOSZEWSKI 1994), sind gegeben durch:

$$Pe = \frac{vX}{D_{h_i}} \quad (2)$$

$$t_0 = \frac{X}{v} = \frac{V_f}{Q} \quad (3)$$

$$a = \frac{\epsilon \sqrt{D_p}}{b} \quad (4)$$

$$RR(t) = Q \int C_f(t) dt / M \quad (5)$$

$X$	Entfernung zwischen Eingabe- und Entnahmestelle	$[L]$
$V_f$	Volumen des mobilen Kluftwassers	$[L^3]$
$b$	Mittlere hydraulische Kluftöffnungsweite	$[L]$

Die Pecletzahl  $Pe$  beschreibt allgemein das Verhältnis von advektivem zu dispersivem Stofftransport, der Fitparameter  $a$  den diffusiven Stoffaustausch zwischen Kluft und Matrix, mit der mittleren Verweilzeit kann die mittlere Fließgeschwindigkeit berechnet werden. Gleichung 1 kann auch für reaktive Tracer mit linearen Sorptionsmodellen für die Matrix ( $R_p$ ) und die Kluftoberfläche ( $R_f$ ) verwendet werden, wobei sich nur die Definitionen der Fitparameter ändern (MALOSZEWSKI 1994). Die Kluftöffnungsweite kann aus den während eines Monopolversuches gemessenen hydraulischen Parametern abgeleitet werden (MALOSZEWSKI & ZUBER 1993):

$$b = \sqrt{\ln\left(\frac{X}{r_w}\right) \frac{6\nu\tau_{f2}}{gt_0} \frac{X^2}{\Delta H}} \quad (6)$$

$\tau_{f2}$	Tortuositätsfaktor der Kluft (ca. 1,5)	$[-]$
$r_w$	Bohrlochradius	$[L]$

Ist zudem die Matrixporosität  $\epsilon$  bekannt, so kann unter der Annahme, daß die gesamte Porosität transportwirksam ist ( $\epsilon = \epsilon_t$ ) der effektive Diffusionskoeffizient bestimmt werden:

$$D_e = \frac{(ab)^2}{\epsilon} \quad (7)$$

### 3 Fallbeispiele

#### 3.1 Tracerversuche Lindau

Das Felslabor Lindau (Südschwarzwald) wurde von der Angewandten Geologie Karlsruhe (AGK, Prof. Dr. Hötzl) eingerichtet. Hier wurden seit den 80er Jahren Tracerversuche durchgeführt. HIMMELSBACH

(1993) gibt eine detaillierte Beschreibung des Gebietes, dessen hydraulisch bestimmendes Element der Erzgang Hermann ist, der den Albtalgranit des Schwarzenbachtals mit einem Streichen von ca.  $5^\circ$  durchzieht und mit  $70 - 85^\circ$  steil nach E einfällt. Der Erzgang ist durch einen Stollen aufgeschlossen, wobei die unverrohrten, fächerförmig angelegten Bohrungen im Parallelstollen (Abb. 1) als Eingabe- und Entnahmebohrungen für Tracerversuche dienen.

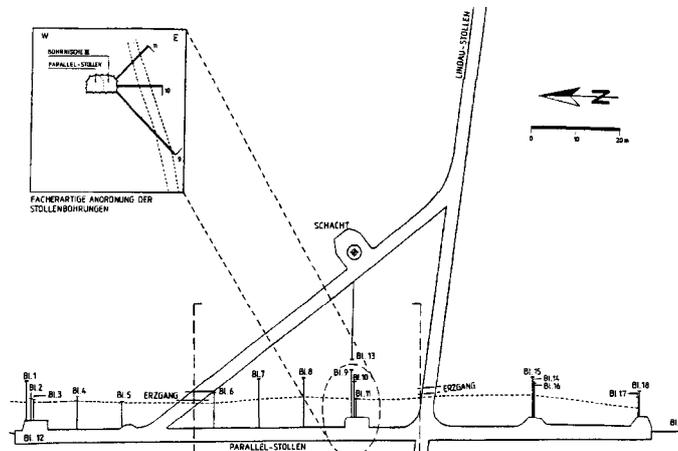


Abb. 1: Stollenplan Lindau (HIMMELSBACH 1993).

Da das Kluftwasser im Bereich des Parallelstollens stagniert (HIMMELSBACH 1993), ist keine Überlagerung der künstlich induzierten Fließfelder durch ein natürliches Fließfeld zu erwarten. Alle Tracerversuche wurden als Monopoltracerversuche mit Dirac-Injektion durchgeführt, wobei zunächst die von HIMMELSBACH (1993) und VEULLIET (1994) eingesetzten Injektionslanzen (Monopolversuch I & II) später durch ein Doppelpackersystem (Monopolversuch III - V, Abb. 2) zur Injektion ersetzt wurden. In beiden Versuchsreihen wurde Uranin als idealer Tracer auf der 11,4 m langen Distanz verwendet.

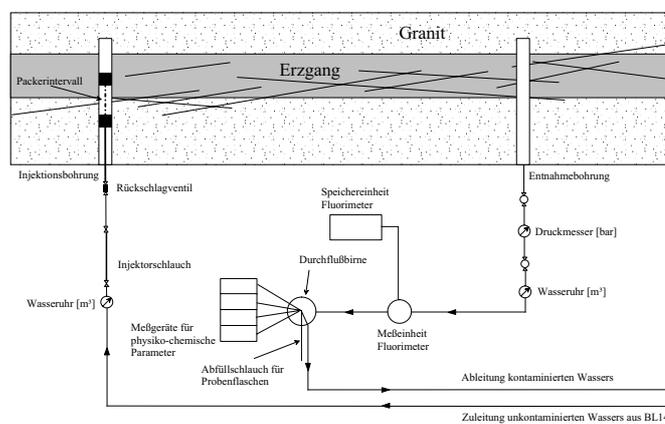


Abb. 2: Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur für Monopolversuch III.

Exemplarisch ist in Abb. 3 die eher peakorientierte Anpassung der Durchbruchkurve für Monopolversuch I (BL8 - BL10) dargestellt. Das SFDM kann die zwischen 17 und 40 h nach der Injektion gemessenen Konzentrationen nur schlecht wiedergeben, was besonders in der zunehmenden Abweichung der Rückerhaltskurven deutlich wird. Während der 100 h Versuchslaufzeit wurde nur ein Rückerhalt von 43 % erzielt. Die Durchbruchkurve zur SFDM-Anpassung ist daher, wie auch alle weiteren Durchbruchkurven auf die jeweils rückerhaltene Tracermasse normiert. Prinzipiell entspricht dies der Annahme eines Verdünnungsfaktors bei der Normierung.

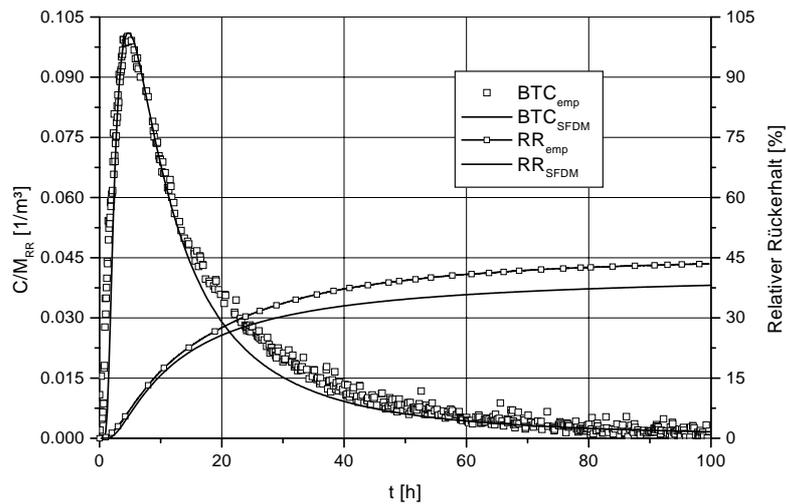


Abb. 3: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerhaltskurve (RR) Monopolversuch I.

Die mit der SFDM-Anpassung bestimmte Pecletzahl von 2 und die daraus abgeleitete longitudinale Dispersionslänge von 5,6 m (Tab. 1) zeigt den extrem dispersiv geprägten Stofftransport. Die Dispersionslänge entspricht der halben Versuchsdistanz. Sie kann nicht als Kluftparameter, sondern nur als Diskrepanz zwischen den für die Auswertung unterstellten Anfangs- bzw. Randbedingungen und den tatsächlichen Versuchsbedingungen angesehen werden. Hierbei muß aufgrund des großen Markierungsvolumens (Bohrlochvolumen) im Vergleich zum Kluftvolumen insbesondere die Gültigkeit der Dirac-Eingabe in die Kluft angezweifelt werden. Bei den Versuchen ist offensichtlich ein nicht unerheblicher Teil der Tracerlösung in dem Bohrloch verblieben und hat so eine rechtsschiefe Eingabefunktion verursacht. Eine derartige Eingabefunktion führt in einer Durchbruchkurve zu einer scheinbar höheren Dispersion des unterstellten Dirac-Impulses. Durch eine rechtsschiefe Eingabefunktion kann der mit dem SFDM nicht anzupassende Übergangsbereich zum Tailing der Kurve, sowie das anhaltend hohe Tailing begründet werden.

Tab. 1: Anpassungswerte des SFDM und abgeleitete physikalische Parameter für Monopolversuch I und III.

Parameter		Monopolversuch I	Monopolversuch III
$a$	$[s^{-0,5}]$	0,001	0,00155
$t_0$	$[s]$	55000	24000
Pe	$[-]$	2	15
$b$	$[\mu m]$	133	206
$v$	$[ms^{-1}]$	2,04 E-4	4,79 E-4
$D_{h_l}$	$[m^2s^{-1}]$	1,14 E-3	3,67 E-4
$\alpha_l$	$[m]$	5,60	0,77
$D_e$	$[m^2s^{-1}]$	3,5 E-13	2,0 E-12

Die Bohrlöchspeicherung kann den geringen Rückerhalt von 43 % jedoch nur zum Teil erklären. Weitere Verluste des Tracers können auf eine teilweise Injektion des Tracers in nicht mit dem Entnahmebohrloch vernetzte Klüfte oder Fließkanäle zurückgeführt werden. Eine Sorption von Uranin an tonmineralhaltigen Füllungen der Klüfte kann nach KÄSS (1992) ausgeschlossen werden.

Auffällig ist das für geringporöse Granite unerwartet ausgeprägte Tailing der Durchbruchkurve. Der für eine angenommene Matrixporosität von 5 % (HIMMELSBACH 1993, VEULLIET 1994) nach Gl. 7 berechnete effektive Diffusionskoeffizient ist mit  $3,5 \text{ E-}13 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  (Tab. 1) im Vergleich zu den z.B. von SKAGIUS & NERETNIEKS (1986) für Uranin in Graniten angegebenen Diffusionskoeffizienten ( $0,22 - 1,3 \text{ E-}14 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ) um ein bis zwei Zehnerpotenzen zu hoch. Ein ausgeprägtes Tailing der Durchbruchkurven

wurde auch in den Versuchen von EINSIEDL et al. (2000) beobachtet. Hier wurde ein neu entwickelter Fluoreszenz- sowie Partikeltracer auf der gleichen Versuchsstrecke eingesetzt. Die Tracer zeigten trotz erheblicher Unterschiede im Diffusionsverhalten ein nahezu identisch ausgeprägtes Tailing.

Da die Partikeltracer aufgrund ihres Durchmessers nicht oder nur sehr eingeschränkt in die Matrix diffundieren können, ist dies ein experimenteller Nachweis eines nicht diffusiv sondern versuchstechnisch bedingten Tailings. Dies bedeutet, daß die Eingabefunktion neben der Erhöhung der Dispersion auch zu einem ausgeprägten Tailingeffekt führt, der nicht als Matrixdiffusion interpretiert werden darf. Der hier berechnete Diffusionskoeffizient von  $3,5 \text{ E-}13 \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  ist also ein Anpassungsartefakt.

Verschiedene Autoren (TSANG 1995, LEVER & BRADBURY 1985) leiten für das Tailing diffusiv geprägter Durchbruchkurven eine Konzentrationsabnahme gemäß  $t^{-1,5}$  ( $t^{-1,5}$ -Kriterium) ab. Diese Abnahme entspricht in einer log-log-Darstellung der Durchbruchkurven einer Geraden mit der Steigung von -1,5, die für Monopolversuch I nur als Tangente an die Kurve gelegt werden kann. Das im Monopol-Versuch I beobachtete Tailing kann daher auch nach diesem Kriterium nicht auf Matrixdiffusion zurückzuführen sein.

Die Sensitivität der gewonnenen Parameter gegenüber der Versuchsanordnung zeigt ein Vergleich der Durchbruchkurven mit und ohne Doppelpackersystem für diese Versuchsstrecke (Abb. 4).

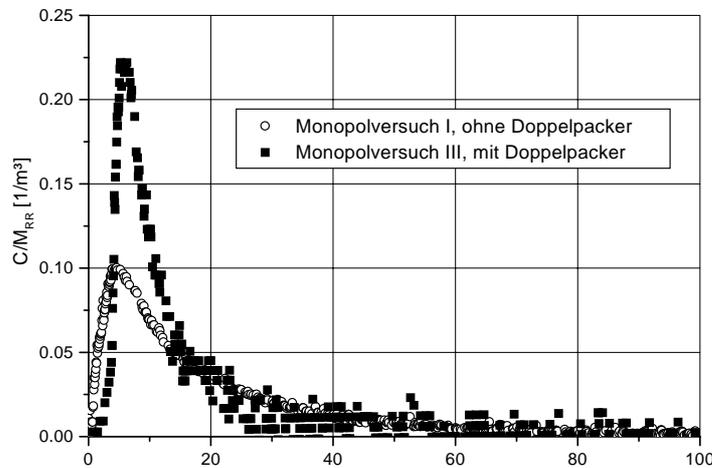


Abb. 4: Vergleich der Durchgangskurven Monopolversuch I und III (BL8 -BL10).

Die Durchbruchkurve des Monopolversuchs III weist im Vergleich zu Monopolversuch I eine deutlich geringere Dispersion auf, d.h. der Stofftransport ist gegenüber Monopolversuch I scheinbar advektiv geprägt. Dieser Unterschied wird beim Vergleich der Pecletzahlen (Tab. 1) besonders deutlich. Neben der größeren Dispersion und der damit verbundenen Minderung des Konzentrationspeaks ist die geringere Erstankunftszeit im Monopolversuch I offensichtlich. Aufgrund der größeren Dispersion weist der Tracer dennoch eine deutlich längere mittlere Verweilzeit (Tab. 1) auf. Dieses Verhalten kann einerseits durch eine injektionsbedingte Dispersion erklärt werden. Bei der Injektion des Tracers mit 10 L (Monopolversuch I) bzw. 5 L (Monopolversuch III, s.u.) Nachspülwasser wird der hydrostatische Druck im Injektionsbohrloch BL8 wie bei einem Slugtest kurzzeitig erheblich gesteigert, wodurch der Tracer in die Kluftzone gepreßt wird und die Fließstrecke für einen Teil des Tracers verkürzt wird. Durch den Einsatz der Doppelpacker wurde das zu markierende Bohrlochvolumen erheblich reduziert, deutlich sichtbar in dem geringeren Tailing (Abb. 4). Mit der dadurch ermöglichten Reduktion des Nachspülwassers bzw. der injektionsbedingten Dispersion kommt die Eingabe insgesamt einem Dirac-Impuls näher. Nach dem  $t^{-1,5}$ -Kriterium ist jedoch auch dieses Tailing nicht diffusiv bestimmt.

Das zu erwartende minimale, auf Matrixdiffusion zurückzuführende Tailing ist vermutlich noch immer durch eine Eingabefunktion überlagert. Die gewonnenen Werte dürfen folglich physikalisch nicht überinterpretiert werden. BECKER & SHAPIRO (2000) beobachteten in einem Granit ebenfalls ein nicht diffusiv bedingtes Tailing, führten dieses aber aufgrund einer verbesserten Injektion mit

Dreifachpackern auf Geschwindigkeitsvariationen bzw. auf Dispersion in den Klüften und nicht auf einen Eingabefehler zurück. Inwieweit ein dispersiv bedingtes Tailing auch für Tracerversuche im Versuchsstollen Lindau eine Rolle spielt, konnte bislang nicht geklärt werden.

### 3.2 Tracerversuch Negev (IL)

Das Testgebiet Negev liegt im Bereich der Beer Sheva Syklinale in der nördlichen Negev-Wüste (Israel). In den letzten 25 Jahren wurden hier eine Vielzahl chemischer Industrien an- bzw. umgesiedelt. Die Abwässer dieser Industriekomplexe wurden und werden in Verdunstungsbecken eingeleitet, wobei erst die jüngeren Becken eine Basisabdichtung aufweisen. Das aride Klima und die niedrige Matrixdurchlässigkeit der eozänen Kreidekalkformation der Avdat Gruppe wurden in den siebziger Jahren als ausreichende geologische Barriere zum Grundwasserschutz betrachtet (DAGAN 1977). Durch intensive Klüftung ist die geologische Barriere jedoch nicht wirksam, so daß bereits 1985 in mehreren Beobachtungsmeßstellen erhöhte Konzentrationen an Schwermetallen und organischen Schadstoffen gemessen wurden (NATIV & NISSIM 1992). Das brackische Grundwasser der Avdat Formation wird nicht zur Wasserversorgung der Bevölkerung verwendet, aufgrund der nordwestlichen Grundwasserströmungsrichtung besteht jedoch ein Gefährdungspotential für den abstromigen Küstenaquifer der Kurkar Gruppe. Im Rahmen des europäischen FRACFLOW-Projektes (ENV4-CT97-0441) wurde in Zusammenarbeit mit israelischen Partnern der Ben Gurion University of the Negev und der Hebrew University of Jerusalem im Testgebiet Negev ein Multitracerversuch durchgeführt. Ziel des Experimentes war neben der erstmaligen Bestimmung von Transportparametern für das Testgebiet die Ermittlung von Diffusionsparametern im Feldversuch.

Für den Versuch wurden Bohrlöcher (RH11 & RH11A) am Zusammenfluß zweier Wadis ausgewählt. Die Wadis zeigten aufgrund der Versickerung von Abwässern perennierende Abflüsse (ADAR & NATIV 2000), so daß hier im Sommer 2000 Drainagegräben angelegt wurden. Die Bohrungen sind als parallele Schrägbohrungen ( $68^\circ$  Einfallen) senkrecht zu einem NE-SW ( $60^\circ$ ) und parallel zu einem NW-SE ( $340^\circ$ ) streichenden vertikalen Kluftsystem im Abstand von 10 m gebohrt worden. Der Tracerversuch wurde als Monopolversuch durchgeführt, wobei im Injektionsbohrloch (RH11A) ein Doppelpacker eingesetzt wurde. Die optimale Packerposition (20,40 - 18,40 m u. GOK) wurde mittels Slug-Tests ermittelt. An der Entnahmebohrung RH11 wurde eine Pumpe im Bereich der höchsten Durchlässigkeit (25 m u. GOK, frdl. mündl. Mittlg. L. ASAF 2000) eingebaut. Unter Berücksichtigung der Geländehöhen kann eine direkte Verbindung der Bohrlöcher durch eine vertikale NE-SW streichende Kluftzone erhöhter Durchlässigkeit vermutet werden. Der natürliche, durch die Drainage beeinflusste Gradient von 0,012 wurde durch Wasserentnahme ( $0,88 \text{ Lmin}^{-1}$ ) mehr als verdoppelt (0,028). Für die Injektion wurden 5 g Uranin und 81,84 g Lithium (500 g LiCl) in 2 L Wasser gelöst und in den unteren Bereich des Packerintervalls injiziert. Zur Vermeidung der Erhöhung des hydraulischen Gradienten während der Injektion wurden simultan 2 L Wasser aus dem oberen Bereich des Packerintervalls abgepumpt. Die im Injektionsschlauch gespeicherten Markierungsstoffe (Geländeoberkante - Packerintervall) wurden entsprechend seinem Volumen mit 2 L Wasser ausgespült. Die gesamte Injektion dauerte 2,75 Minuten und kann im Verhältnis zur mittleren Verweilzeit (s.u.) als Dirac-Impuls angesehen werden. In der Bilanz wurden durch die simultane Entnahme während der Injektion nur 2 L in das System injiziert (das Nachspülvolumen). Diese erhöhten den Grundwasserspiegel in der Injektionsbohrung nur kurzzeitig um 0,30 m.

Nach 55 Stunden Versuchslaufzeit wurden Rückerhalte von nur 3,97 % (Uranin) bzw. 4,44 % (Lithium) erzielt. Die mehrheitliche Masse der Tracer scheint über ein tortuoses Kluftnetzwerk, das die NW-SE streichenden Klüfte beinhaltet oder nicht mit dem Bohrloch vernetzte Fließkanäle (*channels*) am Entnahmebrunnen vorbei in die Drainagegräben geflossen zu sein. Wie zuvor wurden die Durchbruchkurven auf die rückerhaltenen Tracermengen normiert (Abb. 5), wobei für Lithium eine konstante Hintergrundkonzentration von  $170 \text{ mgL}^{-1}$  abgezogen wurde. In Abbildung 5 ist beispielhaft die Anpassung der Lithiumdurchbruchkurve dargestellt. Das SFDM vermag die empirische Durchbruchkurve nur bis zu 8 Stunden nach der Injektion gut anzupassen. Für spätere Zeiten ergibt sich, wie auch bei der Uraninkurve eine zunehmende Abweichung der Kurven. Die Abweichungen können

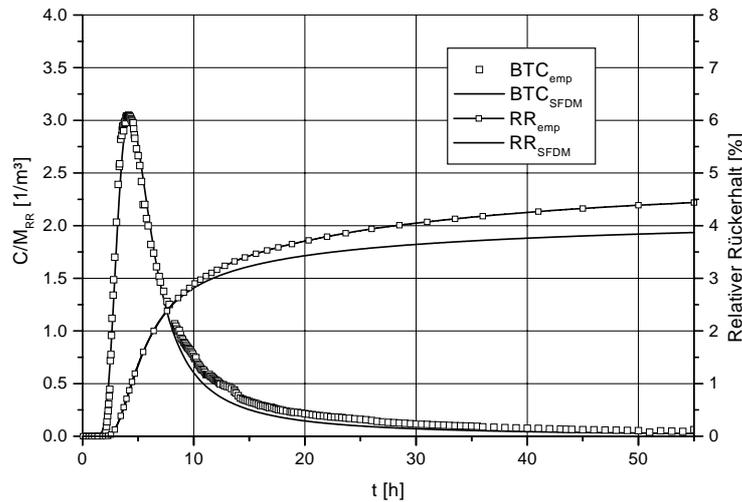


Abb. 5: Anpassung der Durchgangs- (BTC) und Rückerkhaltskurve (RR) für Lithium, Tracerversuch Negev.

durch Tracerrestkonzentrationen im Eingabebohrloch erklärt werden. Wie bei den Tracerversuchen in Lindau diskutiert, führen die in nicht aktiv durchströmten Bereichen des Bohrlochs gespeicherten Tracermengen zu einer Eingabefunktion und zu erhöhten Konzentrationen im Tailingbereich der Durchgangskurven, die nicht durch Matrixdiffusion erklärt werden können. Versuche den Tailingabschnitt durch das SFDM anzupassen, führten wiederum zu deutlichen Unterschreitungen der Maximalkonzentrationen und unrealistisch hohen  $\alpha$ -Parametern des SFDM. Die Fitparameter sowie die aus der verwendeten SFDM-Anpassung gewonnen Parameter sind in Tabelle 2 gegeben.

Die Pecletzahlen und die daraus berechneten Dispersionslängen deuten klar auf einen advektionsdominierten Transport der Tracer hin. Entsprechend den parallelen Erstankunfts- und Peakzeiten der beiden Tracer liefern die SFDM-Anpassungen gleiche mittlere Verweilzeiten und Kluftöffnungsweiten (Tab. 2). Die hohen Porositäten der Kreide lassen auch in kleinskaligen Experimenten einen deutlichen Einfluß des diffusiven Stofftransports auf die Durchgangskurven erwarten. Das  $t^{-1,5}$ -Kriterium liefert für beide Durchbruchkurven auch klar eine auf Matrixdiffusion zurückzuführende Konzentrationsabnahme.

Tab. 2: Anpassungswerte des SFDM und abgeleitete physikalische Parameter für den Tracerversuch Negev.

Parameter		Uranin	Lithium
$a$	$[s^{-0,5}]$	0,0026	0,0035
$t_0$	$[s]$	14000	14000
Pe	$[-]$	30	28
$b$	$[\mu m]$	342	342
$v$	$[ms^{-1}]$	7,14 E-4	7,14 E-4
$D_{h_l}$	$[m^2s^{-1}]$	2,38 E-4	2,55 E-4
$\alpha_l$	$[m]$	0,33	0,36
$D_e$	$[m^2s^{-1}]$	2,3 E-12	4,1 E-12

Die bei einer unabhängig bestimmten Matrixporosität von 35 % berechneten effektiven Diffusionskoeffizienten (Gl. 7) unterschreiten die in Diffusionsversuchen bestimmten Werte (WITTHÜSER et al. 2001) um den Faktor 4 (Uranin) bzw. 15 (Lithium). Diese sehr unterschiedlichen Verhältnisse lassen die Bestimmung von Diffusionsparametern in Tracerversuchen fraglich erscheinen. Erstaunlich ist jedoch, daß die nachgewiesene Speicherung erheblicher Tracermengen im Eingabeintervall im Gegensatz

zu den Tracerversuchen in Lindau nicht zu erhöhten Diffusionskoeffizienten führt. Generell ist für die hochporöse Kreide ein deutlicherer Einfluß der Diffusion auf den Stofftransport im Vergleich zu den gering porösen Graniten zu erwarten. Injektionsfehler können dadurch eher ausgeglichen werden.

Versuche, den Diffusionsparameter  $a$  des SFDM mit unabhängig bestimmten Diffusionskoeffizienten für diese Kreidekalke (WITTHÜSER et al. 2001) vorzugeben, führten in keinem Fall zu einer zufriedenstellenden Kurvenanpassung. Generell wurden die Tailings der empirischen Kurven zwar durch das SFDM sehr gut wiedergegeben, die Maximalkonzentrationen aber trotz beliebiger Variation der verbleibenden beiden Anpassparametern ( $Pe$  und  $t_0$ ) deutlich unterschritten. Theoretisch können die Abweichungen durch ein Channeling-Modell erklärt werden. Ein ausgeprägter Fließkanal innerhalb einer Kluftfläche bewirkt danach die hohe, nicht mit dem experimentell bestimmten Diffusionsparameter  $a$  anzupassende Peakkonzentration. Für das ausgesprochene, auch theoretisch zu erwartende Tailing ist der Transport durch die verbleibende Kluftfläche maßgebend. Dieses konzeptionelle Modell stimmt gut mit Geländebeobachtungen von präferentiellen Fließpfaden überein, weist jedoch ohne weitere Beweise einen eher spekulativen Charakter auf.

## 4 Zusammenfassung

Die im Felslabor Lindau durchgeführten Tracerversuche belegen eindeutig die Abhängigkeit der gewonnenen Transportparameter von der Art der Tracerinjektion. Die Speicherung einer erheblichen Tracermenge in stagnierenden Bereichen des Eingabebohrlochs bei der Injektion mit PVC-Lanzen und die diffusive Koppelung dieses Reservoirs mit dem mobilen Kluftwasser führt zu einer rechtsschiefen Eingabefunktion. Diese Eingabefunktion verursacht eine Spreizung sowie ein ausgeprägtes Tailing der Durchbruchkurven, das üblicherweise als Dispersion und Matrixdiffusion interpretiert wird. Das nicht diffusiv bestimmte Tailing wurde durch den Einsatz von Partikeltracern zweifelsfrei nachgewiesen.

Die Injektionsfehler konnten durch Verwendung eines Doppelpackersystems minimiert, vermutlich aber nicht vollständig eliminiert werden. Die dabei registrierten Durchbruchkurven sowie die daraus abgeleiteten Transportparameter unterscheiden sich signifikant von den früheren mit den Lanzen durchgeführten Eingaben. Die in-situ Bestimmung von Diffusionsparametern mittels kleinskaligen Tracerversuchen in geringporösen Graniten war jedoch auch mit Doppelpackersystemen zur Injektion nicht möglich. Das zu erwartende minimale Tailing in Graniten ist trotz reduzierter Totvolumina im Injektionsbohrloch vermutlich immer noch durch eine Eingabefunktion überlagert worden. Zur Bestimmung der Diffusionsparameter sollten daher die Eingabekonzentrationen über den Versuchszeitraum kontinuierlich gemessen oder die Eingabebohrung nach der Injektion vollständig abgepackt bzw. abgedichtet (z.B. Dreifachpackersysteme, BECKER & SHAPIRO 2000) werden. Da eine analytische Lösung der Transportgleichungen unter Berücksichtigung der Dispersion, Diffusion und einer Eingabefunktion noch nicht verfügbar ist, d.h. die Durchbruchkurven nur mit numerischen Modellen interpretierbar sind, ist die Sicherstellung einer Dirac-Eingabe durch geeignete Injektionsverfahren einer wesentlich komplexeren numerischen Versuchsauswertung vorzuziehen.

Der in den hochporösen Kreidekalken der Negev-Wüste durchgeführte Tracerversuch zeigt gegenüber den Versuchen in Lindau, wie bei einer Matrixporosität von 35 % erwartet, ein diffusiv bestimmtes Tailing. Dies konnte auch mit dem  $t^{-1,5}$ -Kriterium eindrucksvoll bestätigt werden. Die aus den Anpassungen der Durchbruchkurven gewonnenen Diffusionskoeffizienten unterschreiten jedoch die in einer Vielzahl von Laborversuchen ermittelten Werte. Durch Vorgabe der Laborwerte für den diffusionsbestimmten Anpassparameter  $a$  des SFDM konnte das Tailing der gemessenen Durchbruchkurven exakt beschrieben, nicht jedoch der Peakverlauf angepaßt werden. Diese Beobachtungen können theoretisch durch ein *channel*-Modell für den Stofftransport in der israelischen Kreide erklärt werden.

In keinem der durchgeführten Tracerversuche konnten durch Anpassung des SFDM an die Durchgangskurven physikalisch sinnvolle, konsistente Diffusionskoeffizienten für die Tracer bestimmt werden. Die Kombination mit Laborversuchen zur unabhängigen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist daher unumgänglich. Nur so können die Auswertungen von Tracerversuchen das konzeptionelle Verständnis des Aquifers vermutlich verbessern. Stehen keine Bohrkerne für die Bestimmung der Dif-

fusionskoeffizienten zur Verfügung oder sollen diese in-situ überprüft werden, so ist der Einsatz eines Dreifachpackersystems zur Vermeidung von Injektionsfehlern dringend anzuraten. Die Abgrenzung dispersiv und diffusiv bestimmten Tailings kann dann über das Konzentrationsabnahmekriterium oder durch eine simultane Injektion von Partikeltracern experimentell erfolgen.

## 5 Literatur

- ADAR, E. & NATIV, R. (2000): Use of hydrochemistry and isotopes in a mixing-cell model to quantify the relative contribution of multiple-source contaminants to seepage from a fractured chalk aquitard.- in: DASSARGUES, A. (Ed.) (2000): Tracers and Modelling in Hydrogeology.- IAHS Publication No. **262**: 315 - 320; Wallingford, UK (IAHS Press).
- BECKER, M.W. & SHAPIRO, A.M. (2000): Tracer transport in fractured crystalline rock: Evidence of nondiffusive breakthrough tailing.- *Water Resour. Res.* **36** (7): 1677 - 1686.
- BIRGERSSON, L. & NERETNIEKS, I. (1990): Diffusion in the matrix of granitic rock: Field test in the Stripa Mine.- *Water Resour. Res.* **26** (11): 2833 - 2842.
- DAGAN, G. (1977): Hydrological analysis of BS5 und BS10 exploratory wells data und summary of hydrological results of Ramat Hova area.- 14 S.; Petroleum Services Ltd., Tel Aviv [unveröff.].
- DOE, T. & PEDLER, W.H. (1998): The Problem of Fractures.- *GWMR*: 74 - 77.
- EINSIEDL, F., LANGHALS, H., MALOSZEWSKI, P., WITTHÜSER, K. & WOHNLICH, S. (2000): Application of two new fluorescent dyes and fluorescent particles in a horizontal and vertical fracture.- in: DASSARGUES, A. (Ed.) (2000): Tracers and Modelling in Hydrogeology.- IAHS Publication No. **262**: 175 - 179; Wallingford, UK (IAHS Press).
- FREYBERG, D.L. (1986): A Natural Gradient Experiment on Solute Transport in a Sand Aquifer. 2. Spatial Moments and the Advection and Dispersion of Nonreactive tracer.- *Water Resour. Res.* **22** (13): 2031 - 2046.
- GRISACK, G.E. & PICKENS, J.F. (1980): Solute transport through fractured media, 1. The effect of matrix diffusion.- *Water Resour. Res.* **16** (4): 719 - 730.
- GRISACK, G.E. & PICKENS, J.F. (1981): An Analytical Solution for Transport Through Fractured Media with Matrix Diffusion.- *J. Hydrol.* **52**: 47 - 57.
- HIMMELSBACH, T. (1993): Untersuchungen zum Wasser- und Stofftransportverhalten von Störungszonen im Grundgebirge (Albtalgranit, Südschwarzwald).- *Schr. Angewandte Geol. Karlsruhe* **23**: 238 S.; Karlsruhe.
- LEVER, D. A. & BRADBURY, M. H. (1985): Rock-matrix diffusion and its implications for radionuclide migration.- *Mineralogical magazine* **49**: 245 - 254.
- MALOSZEWSKI, P. (1994): Mathematical Modelling of Tracer Experiments in Fissured Rocks.- *Freiburger Schriften zur Hydrologie* **2**: 107 S.; Freiburg i. Breisgau.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1984): Interpretation of artificial and environmental tracers in fissured rocks with a porous matrix.- *IAEA-SM-270/22*: 635 - 651; Wien.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1985): On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix.- *J. Hydrol.* **79**: 333 - 358.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1990): Mathematical modelling of tracer behavior in short-term experiments in fissured rocks.- *Water Resour. Res.* **26** (7): 1517 - 1528.
- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1993): Tracer experiments in fractured rock: matrix diffusion and the validity of models.- *Water Resour. Res.* **29** (8): 2723 - 2735.
- NATIV, R. & NISSIM, I. (1992): Characterization of desert aquitard - Hydrologic and hydrochemical considerations.- *Ground Water* **30** (4): 598 - 606.

- NERETNIEKS, I. (1980): Diffusion in the Rock Matrix: An Important Factor in Radionuclide Retardation? - J. of Geophysical Research **85 (B8)**: 4379 - 4397.
- SKAGIUS, K. & NERETNIEKS, I. (1986): Porosities and diffusivities of some nonsorbing species in crystalline rocks.- Water Resour. Res. **22 (3)**: 389 - 398.
- SUDICKY, E.A. & FRIND, E.O. (1982): Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solutions for a system of parallel fractures.- Water Resour. Res. **18 (6)**: 1634 - 1642.
- SUDICKY, E.A. & FRIND, E.O. (1984): Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solution for a two-member decay chain in a single-fracture.- Water Resour. Res. **20 (7)**: 1021 - 1029.
- TSANG, Y.W. (1995): Study of alternative tracer tests in characterizing transport in fractured rocks.- Geophysical Research Letters **22 (11)**: 1421 - 1424.
- TANG, D.H., FRIND, E.O. & SUDICKY, E.A. (1981): Contaminant transport in fractured porous media: Analytical solution for a single fracture.- Water Resour. Res. **17 (3)**: 555 - 564.
- VEULLIET, E.J. (1994): Simulation von Schadstoffmigration im geklüfteten Grundgebirge.- Schr. Angewandte Geol. Karlsruhe **28**: 192 S.; Karlsruhe.
- WITTHÜSER, K., HÖTZL, H., REICHERT, B., STICHLER, W. & NATIV, R. (2000): Laboratory experiments for diffusion transport processes in fractured chalk.- in: DASSARGUES, A. (Ed.) (2000): Tracers and Modelling in Hydrogeology.- IAHS Publication No. **262**: 303 - 308; Wallingford, UK (IAHS Press).

# $^3\text{He}$ und $^{85}\text{Kr}$ – Erfahrungen und Anwendungsbeispiele

Stephan Weise

UFZ-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, AG Isotopenhydrologie, Theodor-Lieser-Straße 4, 06120 Halle; E-mail: [weise@halle.ufz.de](mailto:weise@halle.ufz.de)

Die Suche nach alternativen und additiven Methoden zur Tritium-Methodik bei der Erkundung des Wasserkreislaufs führte frühzeitig auf die Edelgas-Isotope  $^3\text{He}$  und  $^{85}\text{Kr}$ . Die Grundlagen für die Nutzung von  $^3\text{He}$  wurden bereits von TOLSTIKHIN & KAMENSKIY 1969 angerissen, während der Einsatz von  $^{85}\text{Kr}$  als Grundwasser-Datierungsinstrument von ROZANSKI & FLORKOWSKI 1979 vorgestellt worden war. Die  $^3\text{He}$ -Methodik ist zwangsläufig eng gekoppelt an  $^4\text{He}$ , welches wiederum selbst in gewissem Rahmen als Datierungsinstrument eingesetzt werden kann, jedoch für einen im allgemeinen um Größenordnungen höheren Altersbereich. Aus diesem Grund soll die  $^4\text{He}$ -Methodik hier nicht besprochen werden.

In diesem Beitrag soll anhand von Anwendungsbeispielen, zu denen ich einen unmittelbaren Kontakt hatte bzw. hat, ein Überblick über die methodischen Besonderheiten der auf diesen beiden Edelgas-Isotopen beruhenden Methoden vorgestellt werden. Untersucht wurden dabei größtenteils Systeme, zu denen an nur wenigen Stellen über Quellen und Brunnen Zugang möglich war. Die wenigen daraus resultierenden Isotopendaten wurden bzw. werden daher nur mittels „Black-Box“-Modellen mit niedriger Parameteranzahl (auch Speicher-Durchfluss-Modelle oder lumped parameter models genannt; vgl. MALOSZEWSKI & ZUBER 1996) interpretiert. Der apparative Aspekt beider Methoden wird hier nicht behandelt.

---

## Methodische Grundlagen

Eine Gemeinsamkeit und in mancher Hinsicht besonderer Vorteil beider Isotope liegt in ihrer Edelgas-Natur, so dass chemische Wechselwirkungen keine Rolle spielen. Die Gehalte an  $^3\text{He}$  und  $^{85}\text{Kr}$  werden im sich neu bildenden Grundwasser durch das Löslichkeitsgleichgewicht, beschrieben durch den Bunsenschen Löslichkeitskoeffizienten, mit dem benachbarten Gasraum – im allgemeinen der Bodenluft – bestimmt. Wie weiter unten ausgeführt wird, hat dies für beide Methoden sehr verschiedene Konsequenzen.

### $^3\text{He}$ (und $^3\text{He}/^3\text{H}$ )

$^3\text{He}$  ist das stabile Zerfallsprodukt von Tritium ( $^3\text{H}$ ). Es ist in niedrigen, aber relevanten Konzentrationen ubiquitär, wobei Mengen bzw. Konzentrationen normalerweise über das Verhältnis zum wesentlich häufiger vorkommenden Isotope  $^4\text{He}$  angegeben werden. So liegt der atmosphärische  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Wert bei  $1,4 \times 10^{-6}$  bei

einer  $^4\text{He}$ -Konzentration von etwa 5,2 ppm. Die  $^3\text{He}$ -Konzentration ist demnach knapp 7,3 ppt. In (Süß-) Wasser lösen sich bei einer Temperatur von 8 °C und 1013 hPa Luftdruck  $6,38 \times 10^{-14}$  Nml/g  $^3\text{He}$ . Da der komplette Zerfall von 1 TU Tritium eine  $^3\text{He}$ -Konzentration von  $2,49 \times 10^{-15}$  Nml/g erzeugt, entspricht die im Gleichgewicht mit der Atmosphäre in Wasser gelöste  $^3\text{He}$ -Konzentration einer Konzentration an „zerfallendem Tritium“ von 25,6 TU. Dies ist der Minimal-Background, vor dem ein aus dem Zerfall von Tritium aus dem Niederschlag erzeugter  $^3\text{He}$ -Anteil aufgelöst werden muss. Weitere Background-Beiträge können sich prinzipiell durch Heliumzutritt aus den Reservoirien Gestein der Erdkruste sowie Erdmantel ebenso wie durch über das Löslichkeitsgleichgewicht hinausgehende Heliumanteile atmosphärischen Ursprungs ergeben (siehe z.B. STUTE et al. 1992).

Einen groben Überblick über die verschiedenen Heliumreservoirs und die einflussnehmenden Prozesse zeigt Abbildung 1.

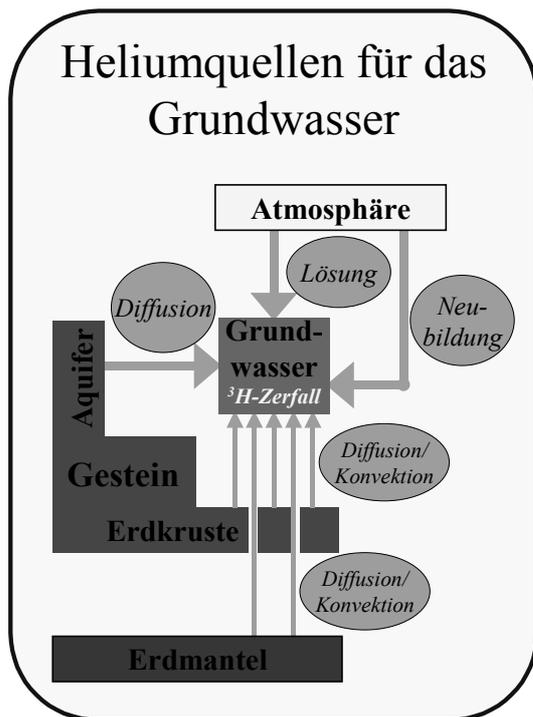


Abb. 1: Überblick über die verschiedenen Heliumreservoirs und der damit verbundenen Prozesse, die auf die Heliumisotopengehalte im Grundwasser Einfluss nehmen können.

Es ist offensichtlich, dass mit einer Bestimmung ausschließlich des  $^3\text{He}$ -Gehaltes im Grundwasser die Beiträge dieser verschiedenen Heliumquellen nicht auflösbar sind. Werden noch  $^4\text{He}$ - und Neon-Gehalte mitbestimmt, können zumindest drei, unter gewissen Annahmen auch vier Komponenten separiert werden. Die Datierung mit  $^3\text{He}$  wird jedoch grundsätzlich problematisch, wenn hohe Heliumbeiträge aus Erdkruste und/oder Erdmantel anzutreffen sind.

Die alleinige Verwendung von  $^3\text{He}$  zur Grundwasser-Datierung macht wenig Sinn, da zu den Unsicherheiten der  $^3\text{He}$ -Methode selbst noch sämtliche Unsicherheiten hinsichtlich der Tritium-Eintragsfunktion hinzukommen.  $^3\text{He}$  wird daher erst in der Mutter-Tochter-Kombination  $^3\text{He}/^3\text{H}$  zur interessanten Methode. Streng nach der Gesetzmäßigkeit des radioaktiven Zerfalls ist dieser Verhältniswert nur von der Zeit, nicht aber von der  $^3\text{H}$ -Anfangskonzentration abhängig. Hieraus wird gern die scheinbare Unabhängigkeit der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methode von der Tritium-Eintragsfunktion abgeleitet, was ein kaum zu unterschätzender Zugewinn zur einfachen Tritium-Methode wäre. Mischungsvorgänge können jedoch zu drastischen Verschiebungen im  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Wert führen, weswegen auch bei der

Interpretation kombinierter  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Werte der Tritium-Eintrag und Modellvorstellungen über das Fließsystem berücksichtigt werden müssen.

## $^{85}\text{Kr}$

$^{85}\text{Kr}$  tritt als Produkt bei der Spaltung von Uran auf. Der Umfang, in dem es in die Atmosphäre gelangt, ist daher direkt mit der Nutzung der Kernspaltung und der Verbreitung der Wiederaufarbeitungsanlagen verbunden; der natürliche Background an  $^{85}\text{Kr}$  in der Kryptonfraktion der Luft ist ebenso wie die Produktion im Gestein der Erdkruste im allgemeinen vernachlässigbar. Die Schwankungen im  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt in der Luft können von der Windrichtung ebenso abhängig sein wie von den Prozessabläufen der Wiederaufbereitungsanlagen. Im groben Mittel allerdings ist der  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt der Luft über die Jahre hin monoton ansteigend, was einen wesentlichen tracermethodischen Vorteil gegenüber Tritium und den FCKWs darstellt. Eine auf den Münchener Großraum bezogene  $^{85}\text{Kr}$ -Eintragsfunktion zeigt Abbildung 2.

Der  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt wird allgemein, wie in, durch den Bezug auf die Gesamt-Kryptonfraktion der Luft bzw. des untersuchten Gases als relative Größe dargestellt. Vorteilhafterweise entfällt damit die beispielsweise bei der  $^3\text{He}$ -Methode unbedingt erforderliche quantitative Erfassung des Gasgehaltes des zu untersuchenden Wassers. Dies hat einerseits Unempfindlichkeit hinsichtlich von Entgasungseffekten zur Folge und

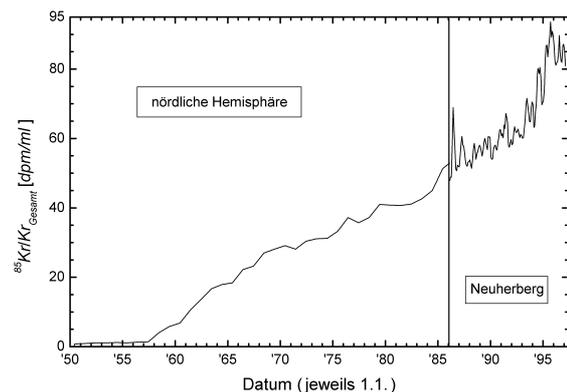


Abb. 2:  $^{85}\text{Kr}$ -Eintragsfunktion beispielhaft für die Fränkische Alb, angegeben in  $^{85}\text{Kr}$ -Zerfällen pro Minute (dpm) je Milliliter Krypton. Für die Zeit vor 1986 wurden nur Jahresmittelwerte der  $^{85}\text{Kr}$ -Konzentration in der nördlichen Hemisphäre verwendet. Die seit 1986 in beim GSF-Forschungszentrum in Neuherberg aufgezeichneten Daten sind auf Monatsmittel umgerechnet und geglättet. (aus: RAU 1999)

macht andererseits die Probenahme etwas weniger aufwendig.

### Auswirkungen der ungesättigten Bodenzone

Der Sickerwasser-Transfer durch die ungesättigte, also mit Gasräumen versetzte Bodenzone hat auf den  $^3\text{He}$ - und den  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt im Sickerwasser unterschiedliche Konsequenzen.  $^3\text{He}$  wird im Sickerwasser aus dem Zerfall des Tritiums erzeugt, wodurch ein Konzentrationsgradient zur Bodenluft entsteht, der sich durch das sich immer wieder einstellende Löslichkeitsgleichgewicht ausgleicht: Der  $^3\text{He}$ -Überschuss diffundiert aus dem Sickerwasser heraus. Die schlechte Löslichkeit von Helium hat zur Folge, dass der  $^3\text{He}$ -Gehalt im Gleichgewicht in der Gasphase um etwa zwei Größenordnungen höher ist als in der flüssigen Phase. Die Bodenluft hat damit eine beträchtliche Aufnahmekapazität für das aus dem Sickerwasser zudiffundierte  $^3\text{He}$ , bevor die Änderung ihres  $^3\text{He}$ -Gehalts selbst messbar wird. So wurden an Bodengas-Proben aus verschiedenen Untersuchungsgebieten innerhalb des analytischen Unsicherheitsbereiches keine signifikanten Anstiege im  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Wert gefunden (vgl. Abb. 3).

Auch der  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt des Sickerwassers stellt

sich mit der umgebenden Bodenluft ins Gleichgewicht. Da in diesem Fall die Bodenluft bereits selbst  $^{85}\text{Kr}$  enthält, hängt der Konzentrationsgradient zwischen Sickerwasser und Bodenluft wesentlich von der Durchlüftung der Bodenzone ab.

Maximale Durchlüftung würde atmosphärische  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalte im gesamten Bodengas bedeuten. Das versickernde Wasser würde dadurch seinen  $^{85}\text{Kr}$ -Verlust durch Zudiffusion wieder auffüllen. Das sich neubildende Grundwasser ist in diesem Fall immer mit dem aktuellen  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt der Atmosphäre beladen.

Ist die Durchlüftung vernachlässigbar, reflektiert der  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt des Bodengases den Versickerungsprozess. Abbildung 4 zeigt ein  $^{85}\text{Kr}$ -Profil an Bodengas-Proben aus der Münchener Schotterebene. Hier wurden aus der Annahme heraus, dass Bodengas und Sickerwasser miteinander in die Tiefe wandern, Verweilzeiten für das Bodengas und damit auch für das Sickerwasser berechnet, die bis knapp 10 Jahren reichen.

Eine solche Information ist aus der  $^3\text{He}/^3\text{H}$ -Methodik nur indirekt und mit wesentlich größerer Unsicherheit abzuleiten. Grundlage ist dabei, dass die „Uhr“ der Tritium-Methode mit dem Niederschlagsereignis „tickt“, während die  $^3\text{He}$ -Anreicherung erst im Bereich des Grundwassers beginnt. Die Differenz beider „Uhren“ sollte

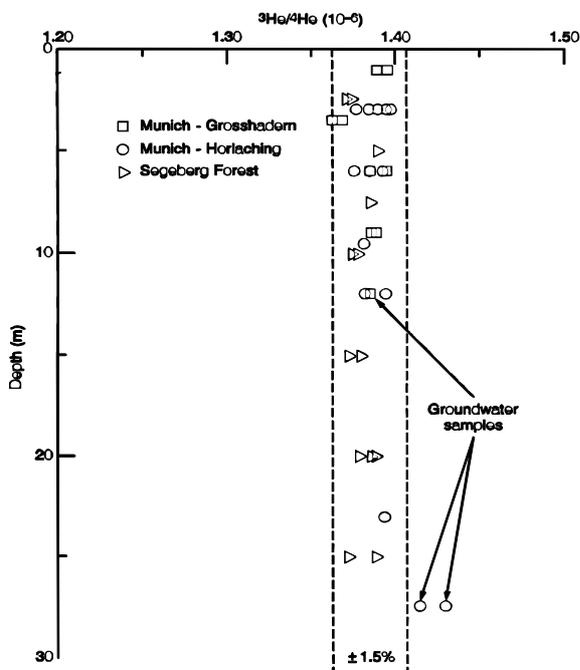


Abb. 3:  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Werte von Bodenluft-Proben aus der Münchener Schotterebene und dem Segeberger Forst. Zum Vergleich sind die Werte von Grundwasser-Proben eingezeichnet, die knapp unterhalb des Grundwasserspiegels entnommen sind. (aus: WEISE et al. 1992)

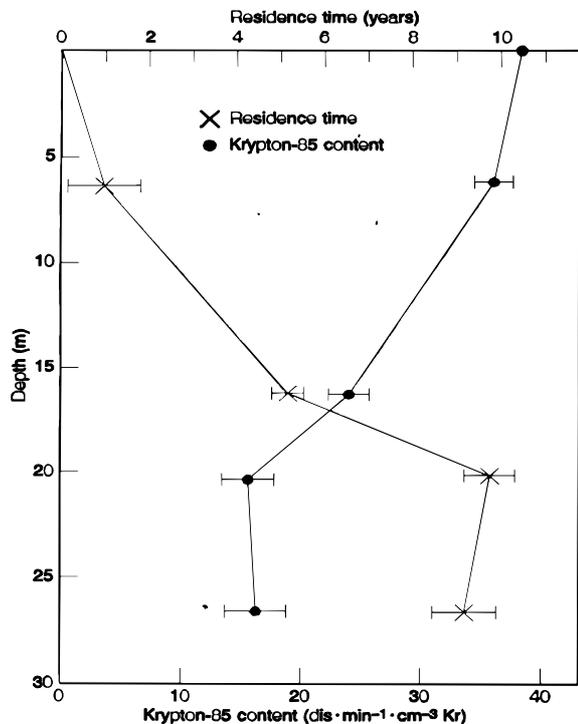


Abb. 4:  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt von Bodengas-Proben aus der Münchener Schotterebene und die daraus unter Annahme von Piston-Flow-Bedingungen berechneten Verweilzeiten in den verschiedenen Horizonten. (aus: WEISE et al. 1992)

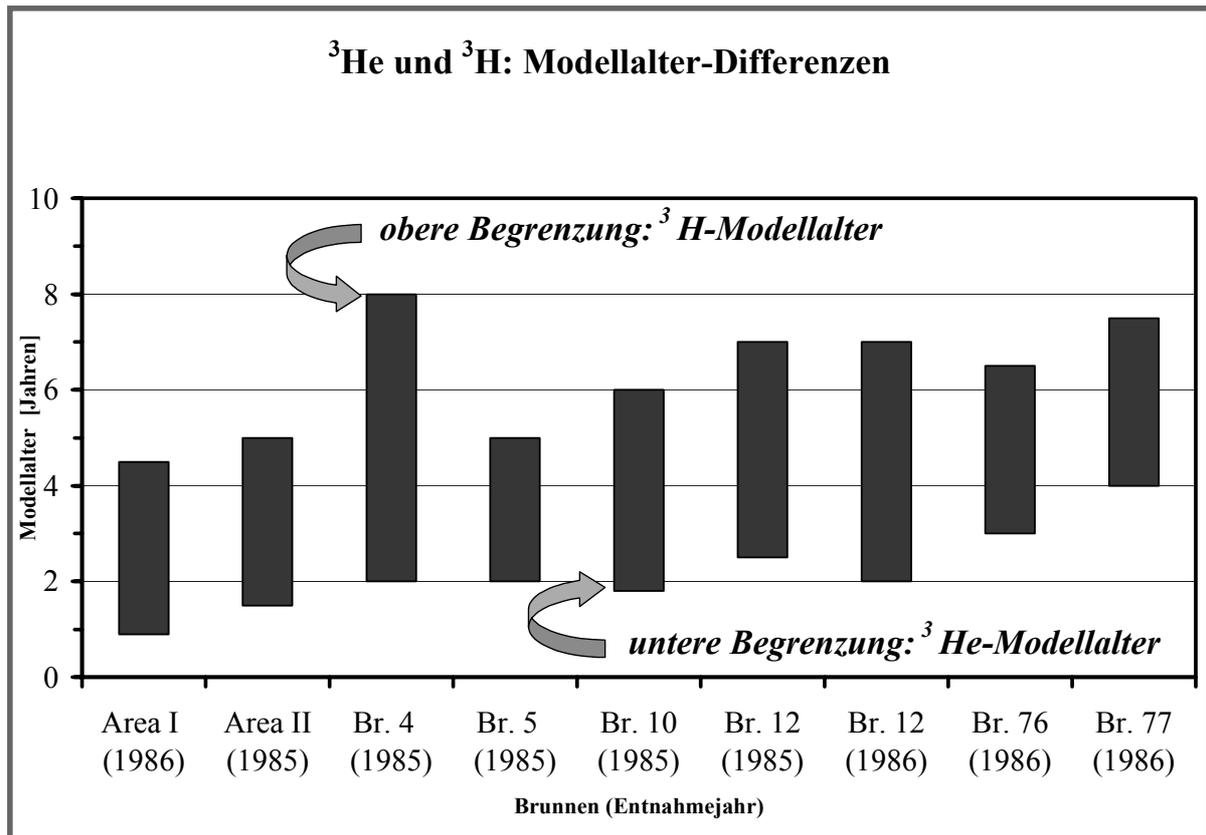


Abb. 5: Differenz zwischen  $^3\text{H}$ - und  $^3\text{He}$ -Modellaltern (EM) einiger Grundwässer aus dem Bereich der Münchener Schotterebene. Die Differenzbeträge (Höhe der Balken) liegen zwischen 3 und 6 Jahren.

damit die Passagezeit durch die ungesättigte Bodenzone wiedergeben.

In Abbildung 5 sind beispielhaft die Ergebnisse der  $^3\text{He}$ - und  $^3\text{H}$ -Datierung von Grundwasserproben aus der Münchener Schotterebene dargestellt. Die roten Balken symbolisieren die Differenz beider „Uhren“, die hier bis zu 6 Jahren erreicht und damit unter dem vom  $^{85}\text{Kr}$  abgeleiteten Wert bleibt (Abb. 4). Dies hängt wesentlich mit den unterschiedlichen verwendeten Modellen ( $^{85}\text{Kr}$ : PFM;  $^3\text{He} + ^3\text{H}$ : EM) zusammen und belegt den Unsicherheitsbereich, mit dem die Verwendung solcher Modelle verknüpft ist.

## Karst-Grundwässer

Besonders ausgeprägt fanden sich Gasaustausch-Effekte bzw. Auswirkungen der ungesättigten Bodenzone an Grundwasserproben aus dem Karst der Fränkischen Alb, die während Trockenwetterperioden entnommen worden waren (vgl. RAU 1999). Die Tritium-Daten (zwischen 7 und 27 TU) legen das Vorhandensein eines gewissen Altersspektrums über einen größeren Verweilzeitbereich nahe.  $^{85}\text{Kr}$ - (und F113-) Werte deuten ebenfalls auf zumindest größere Anteile

derartiger Wässer (zwischen 0 und 64 dpm/ml bzw. zwischen 6 und 73 ppt). Dagegen lassen sich die vielen um die Nachweisgrenze herum liegenden Gehalte an  $^3\text{He}$  aus  $^3\text{H}$ -Zerfall (tritiogenes  $^3\text{He}$ ; vgl. Abb. 6) nur im Sinne von Verweilzeiten von höchstens wenigen Jahren verstehen.

Die in Abbildung 6 ersichtlichen Gruppierungen andererseits erscheinen tendenziell plausibel im Sinne von ‚niedrige Verweilzeiten bedeuten hohe  $^{85}\text{Kr}$ - und niedrige  $^3\text{He}$ -Gehalte‘ sowie ‚hohe Verweilzeiten bedeuten niedrige  $^{85}\text{Kr}$ - und hohe  $^3\text{He}$ -Gehalte‘. Allerdings sind die Größenordnungen der jeweiligen Gehalte nicht so einfach interpretierbar. ‚Tritiuogenes  $^3\text{He} = 0$ ‘ bedeutet Verweilzeiten von weniger als einem, maximal 2 Jahren. Hiermit ist ein  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt von nur 30 dpm/ml nicht kompatibel (vgl. die  $^{85}\text{Kr}$ -Eintragsfunktion in Abbildung 2). Ein Erklärungsmodell muss daher eine Wasserkomponente enthalten, die frei ist sowohl an tritiuogenem  $^3\text{He}$  als auch an  $^{85}\text{Kr}$ . Kein  $^{85}\text{Kr}$  bedeutet, dass dieses Wasser vor mehr als etwa 40 Jahren neugebildet worden sein muss.

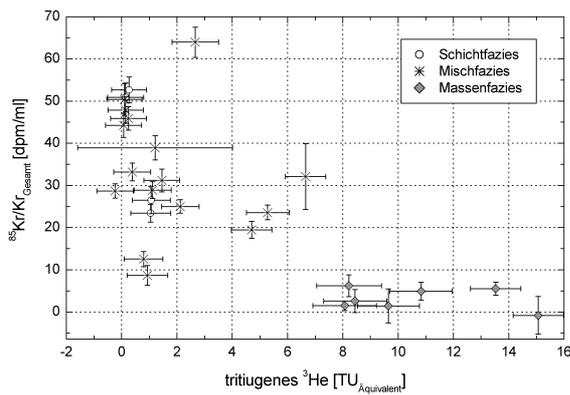


Abb. 6:  $^{85}\text{Kr}$ - gegen tritiogenem  $^3\text{He}$ -Gehalt von Quell- und Brunnenwässern aus der Fränkischen Alb, gegliedert nach Fazieszugehörigkeiten der Probenahmeorte. (aus: RAU 1999)

„Frei an tritiogenem  $^3\text{He}$ “ ist eine noch weitergehende Bedingung, da auch in der Zeit vor der durch Kernwaffentests erzeugten  $^3\text{H}$ -Freisetzung der Niederschlag einen natürlichen  $^3\text{H}$ -Untergrund im Bereich von 5 bis 10 TU aufwies. Der Zerfall dieses Tritiums darf nicht im Grundwasserbereich vonstatten gegangen sein, weshalb hierfür eine viele Jahre währende Passage durch die ungesättigte Bodenzone angenommen werden muss. Zur Interpretation der Tritium-,  $^3\text{He}$ -,  $^{85}\text{Kr}$ - und F113-Gehalte wurde daher eine Modellvorstellung entwickelt, die einerseits einen sehr langsamen Transportpfad durch die ungesättigte und gesättigte Bodenzone berücksichtigt. Andererseits wurde eine „schnelle“ Komponente eingebracht, die im wesentlichen zur Erklärung der  $^{85}\text{Kr}$ - (und F113-) Gehalte dient. Modellparameter sind

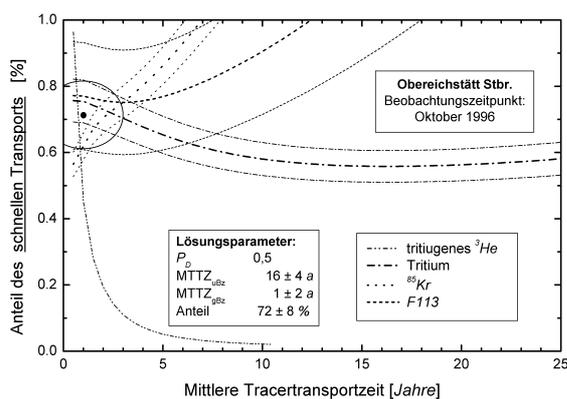


Abb. 7: Parameteranpassung für Tritium-,  $^3\text{He}$ -,  $^{85}\text{Kr}$ - und F113-Werte von Wasserproben aus der Quelle Obereichstätt Steinbruch.  $P_D$  ist der Dispersionsparameter,  $MTTZ_{uBz}$  die mittlere Tracer-Transportzeit in der ungesättigten Bodenzone,  $MTTZ_{gBz}$  die mittlere Tracer-Transportzeit in der gesättigten Bodenzone (aus: RAU 1999).

- die Verweilzeiten der schnellen Komponente in der gesättigten und in der ungesättigten Bodenzone,
- das Anteilsverhältnis von schneller und langsamer Komponente sowie
- der Dispersionsparameter des für den Bereich der gesättigten Bodenzone angenommenen Dispersionsmodells.

Beispielhaft ist in Abbildung 7 das Ergebnis eines Anpassungsverfahrens für die Quelle Obereichstätt Steinbruch angegeben. Die Parameter erwiesen sich als kompatibel mit den für diese Quelle vorliegenden Tritiumdaten aus vorangegangenen Jahren (vgl. Abb. 8).

### Gasreiche Grundwässer

Hochmineralisierte Grundwässer sind oft von balneologischer oder weitergehender medizinischer Bedeutung und unterliegen dann ganz besonderer Kontrolle. Zur Aufklärung oberflächennaher Einflüsse wurden Grundwässer im Raum Stuttgart auf ihre Gehalte an Tritium,  $^3\text{He}$  und  $^{85}\text{Kr}$  hin untersucht. Die dortigen Wässer sind z.T. hochgradig  $\text{CO}_2$ -haltig und weisen beim Austritt Blasen auf. Die Verwendbarkeit der „gasförmigen“ Tracer  $^3\text{He}$  und  $^{85}\text{Kr}$  war daher a priori fraglich.

Wie schon erwähnt, wird der  $^3\text{He}$ -Gehalt zusammen mit dem  $^4\text{He}$ -Gehalt bestimmt. Der  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Wert wird durch die verschiedenen in Abbildung 1 dargestellten Komponenten unterschiedlicher Heliumquellen bestimmt. Abbil-

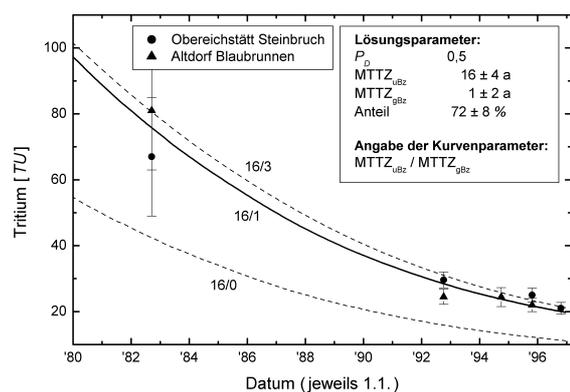


Abb. 8: Tritiumzeitreihe der unter Trockenwetterabflussbedingungen entnommenen Proben aus der Quelle Obereichstätt Steinbruch und Altdorf Blaubrunnen. Für diese beiden Entnahmestellen waren identische Parameter bei der Anpassung aus den Tracer-Daten ermittelt worden. Die in der Legende genannten Abkürzungen entsprechen denen von Abbildung 7 (aus: RAU 1999)

Abbildung 9 stellt einen Versuch dar, die Heliumisotopengehalte von Grundwasserproben in diese Komponenten zu differenzieren. Ein im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befindliches Wasser ist durch das grüne Kästchen am rechten Rand des Diagramms gekennzeichnet ( $[^3\text{He}/^4\text{He}]_{\text{Löslichkeit}} = 1,36 \times 10^{-6}$ ). Im Untergrund kann Helium aus dem Erdmantel (charakteristischer Wert:  $[^3\text{He}/^4\text{He}]_{\text{Oberer Mantel}} \approx 11 \times 10^{-6}$ ), aus der Erdkruste ( $[^3\text{He}/^4\text{He}]_{\text{Erdkruste}} < 0,1 \times 10^{-6}$ ) sowie aus dem Zerfall des meteorisch mit eingetragenen Tritiums (nur  $^3\text{He}$ ) hinzukommen. Die in Abbildung 9 dargestellten Geraden bezeichnen die Entwicklung des Heliumisotopeninventars im Grundwasser bei Zustrom von Helium aus der Erdkruste mit  $^3\text{He}/^4\text{He} = 0,1 \times 10^{-6}$  und unterschiedlichen ‚Startgehalten‘ an  $^3\text{He}$  aus dem Zerfall meteorischen Tritiums. Da die Messpunkte selbst bei sehr hohen  $^4\text{He}$ -Gehalten (also bei einer Lage am linken Rand des Diagramms) noch  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Werte nahe  $0,5 \times 10^{-6}$  aufweisen, sind Beiträge von Helium aus dem Erdmantel anzunehmen. Hierfür dürfte eine gewisse Dehnungstektonik des Stuttgart querenden Fiedergrabens verantwortlich sein.

Die hinsichtlich des Heliumabsolutgehaltes und der sonstigen Heliumkomponenten unsichere

Situation bei den Grundwässern aus dem Raum Stuttgart behaftet eine Bestimmung des tritiumgenerierten  $^3\text{He}$ -Anteils und damit eine altersmäßige Klassifizierung mit sehr großen Ungenauigkeiten. Hier erweisen sich die  $^{85}\text{Kr}$ -Daten als aussagekräftig, insbesondere, weil der  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt des Grundwassers als Relativwert bezogen auf die Gesamt-Kryptonfraktion angegeben wird und damit unabhängig von Entgasungserscheinungen ist.

Abbildung 10 zeigt den  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt der untersuchten Grundwässer über dem Verhältniswert aus  $^{85}\text{Kr}$ - und Tritium-Gehalt. Mit eingezeichnet sind die mit Exponential- und Piston-Flow-Modell errechneten Verweilzeit-Kennlinien. Die meisten Messpunkte passen sich in den durch die Kennlinien der beiden Extrem-Modelle (Exponentialmodell: völlige Durchmischung; Piston-Flow-Modell: überhaupt keine Durchmischung) aufgespannten Bereich, wobei die Messpunkte 1, 2, 5 und 8 recht gut der Piston-Flow-Kennlinie folgen, Messpunkt 3 (und 7) aber nahe der Exponentialmodell-Kennlinie gelegen ist.

Bemerkenswert ist die besondere Lage der hoch mineralisierten Grundwässer von 4 und insbesondere 6, eventuell auch von 7. Höchstwahrscheinlich

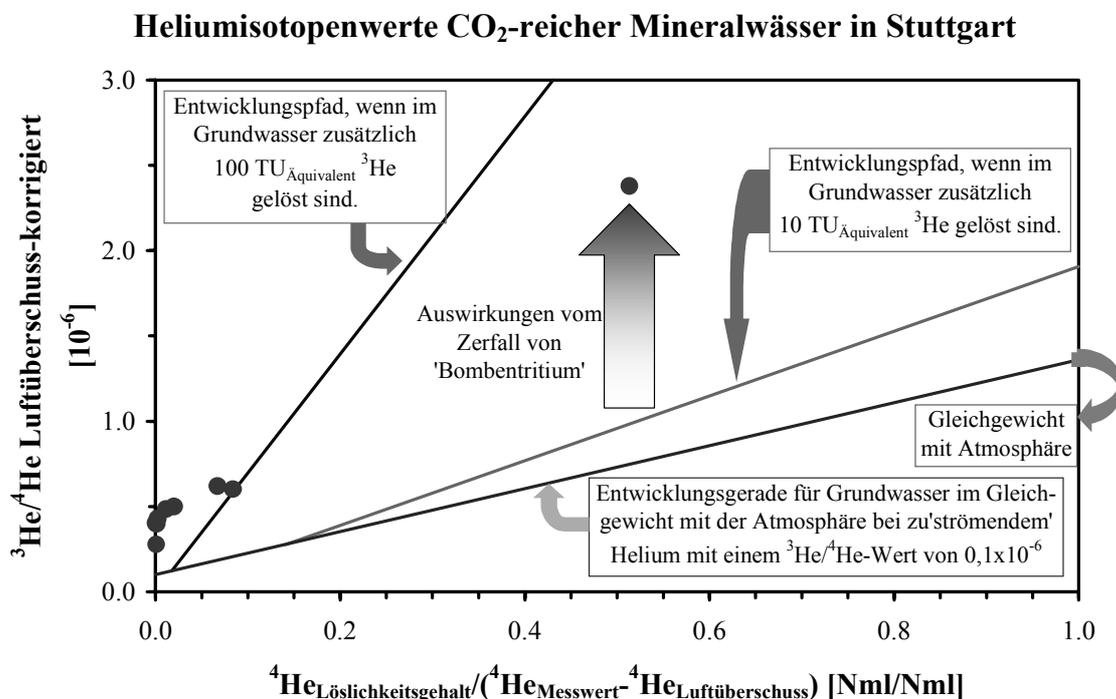


Abb. 9: Das um Luftüberschuss-Anteile korrigierte  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis über dem inversen, um Luftüberschussanteile reduzierten und auf den Löslichkeitsgehalt normierten  $^4\text{He}$ -Gehalt von Grundwasserproben aus dem Raum Stuttgart (rote Kreise). Mit eingezeichnet sind Entwicklungspfade, die sich für den ‚Zustrom‘ von Helium mit  $^3\text{He}/^4\text{He} = 0,1 \times 10^{-6}$  in das Grundwasser unter den verschiedenen aufgeführten Startbedingungen ergeben. Dieser  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Wert wird als obere Grenze für Helium aus der Erdkruste angesehen.

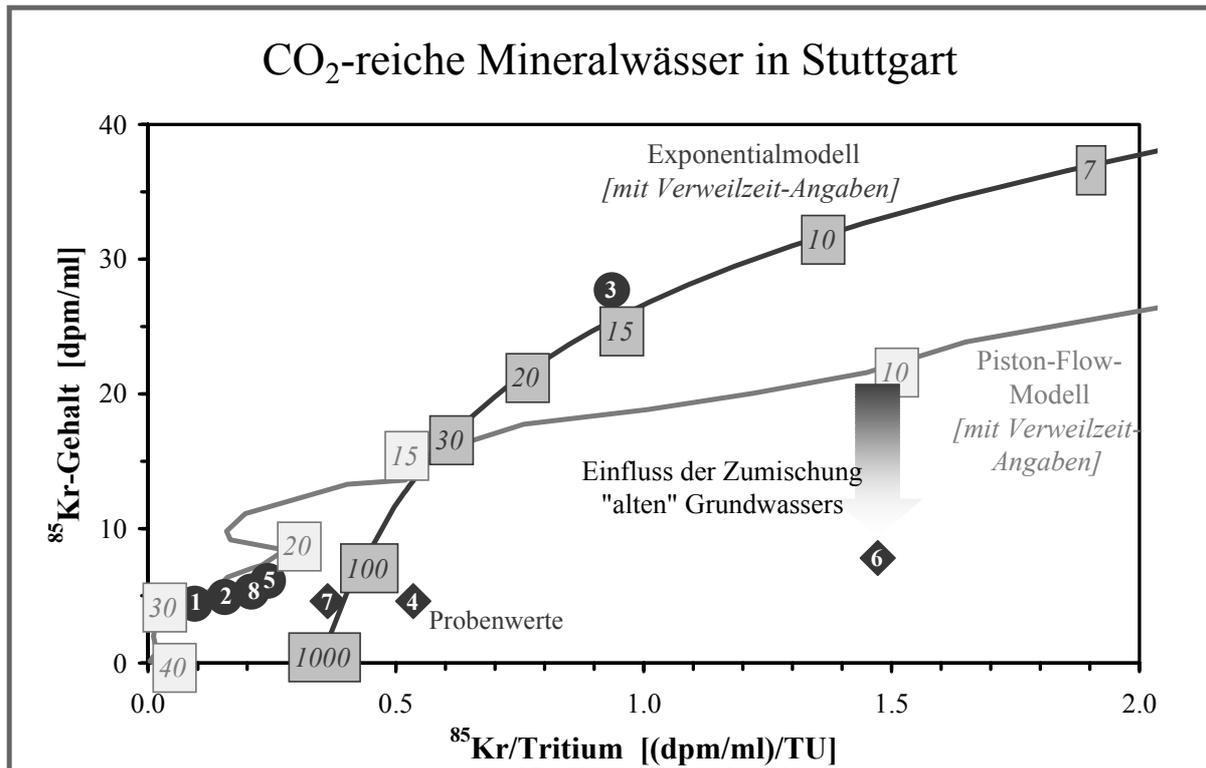


Abb. 10:  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt aufgetragen über dem  $^{85}\text{Kr}$ /Tritium-Verhältnis von hoch- (Raute) und niedrig (Kreis) mineralisierten Grundwässern aus dem Raum Stuttgart. Die aus dem Exponential- und dem Piston-Flow-Modell ermittelten Verweilzeit-Kennlinien sind an einigen Stellen mit den jeweiligen Verweilzeit-Angaben beschriftet. Der rote Pfeil kennzeichnet die Auswirkungen der Zumischung einer  $^{85}\text{Kr}$ - und Tritium-freien und damit vergleichsweise „alten“ Grundwasserkomponente auf die Lage im Diagramm.

scheinlich ist hier die hohe Mineralisation mit einer ‚alten‘, Tritium- und  $^{85}\text{Kr}$ -freien Grundwasserkomponente verbunden, wodurch zwar der  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalt im Mittel niedriger ist, das  $^{85}\text{Kr}$ /Tritium-Verhältnis aber unverändert die Verweilzeit der ‚jungen‘ Komponente markiert.

## Zusammenfassende Bemerkungen

Die auf der Messung der  $^3\text{He}$ - und der  $^{85}\text{Kr}$ -Gehalte beruhenden Methoden sind in etwa deckungsgleich mit dem Datierungsbereich der Tritium-Methodik, haben jedoch andere Vor- und Nachteile. Grundsätzlich sollten beide Methoden nur in Verbindung mit der Tritium-Methode angewandt werden.

Der Edelgascharakter von  $^3\text{He}$  und  $^{85}\text{Kr}$  bewirkt starke Wechselwirkungen mit Gasphasen, sei es in der ungesättigten Bodenzone oder sei es mit Gasblasen bei gasreichen Grundwässern. Die aus diesen Wechselwirkungen resultierenden Informationen können im Falle der ungesättigten Bodenzone jedoch zu durchaus relevanten Erkenntnissen hinsichtlich des untersuchten hydrologischen Systems führen.

Aufgrund seiner vielen potentiellen Quellen bedarf die  $^3\text{He}$ -Methodik weitgehender Hintergrundinformationen über potentielle Heliumquellen und damit die geologische und hydrogeologische Situation. Einzeluntersuchungen führen fast zwangsläufig zu nicht handhabbaren Vieldeutigkeiten. Liegen die nötigen Hintergrundinformationen jedoch vor, sind gegenüber der alleinigen Verwendung der Tritium-Methode wesentlich präzisere Verweilzeitangaben insbesondere zu höheren Verweilzeiten hin und zusätzlich Aussagen über Mischungsverhältnisse möglich.

Dieselben positiven Aspekte gelten für die Kombination der  $^{85}\text{Kr}$ - mit der Tritium-Methode, nur dass die Kombination dieser beiden Methoden besonders sensitiv zu kleinen Verweilzeiten hin ist. Der große Vorteil der  $^{85}\text{Kr}$ -Methode liegt einerseits darin, dass die Atmosphäre praktisch die einzige  $^{85}\text{Kr}$ -Quelle darstellt, und andererseits in dem quasi monotonen Anstieg der Eintragsfunktion, ein großer Nachteil in dem in diesem Beitrag noch nicht erwähnten Probenwasserbedarf von 200 Litern und mehr. Hierzu sind allerdings Fortschritte in Arbeit, es existiert bereits ein Mess-System mit einem Probenwasserbedarf von wenigen Litern.

## Literatur

- MALOSZEWSKI, P. & ZUBER, A. (1996): Lumped parameter models for interpretation of environmental tracer data. Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology, IAEA-TECDOC 910, IAEA, Wien, 9-58.
- RAU, I. (1999): Multitracerstudie zum Langzeitspeicherverhalten von heterogenporösen Medien am Beispiel des Karstgrundwasserleiters der südlichen Fränkischen Alb. Dissertation, Fakultät für Geowissenschaften, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- ROZANSKI, K. & FLORKOWSKI, T. (1979):  $^{85}\text{Kr}$  dating of groundwater. In: Isotope Hydrology 1978, Proc. Int. Symp., IAEA, Wien, 949-961.
- STUTE, M., SONNTAG, C., DEÁK, J. & SCHLOSSER, P. (1992): Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2051-2067.
- TOLSTIKHIN, I.N. & KAMENSKIY, I.L. (1969): Determination of groundwater ages by the T- $^3\text{He}$ -method. *Geochemistry International* 6, 810-811.
- WEISE, S.M., EICHINGER, L., FORSTER, M. & SALVAMOSER, J. (1992):  $^3\text{He}$  and  $^{85}\text{Kr}$  dating of shallow groundwaters - Diffusive loss and correlated problems. In: *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies* (Ed. IAEA). Vienna: International Atomic Energy Agency, ISBN 92-0-100592, 147-162.

# Radionuklidverteilung in Waldbodenprofilen Sachsens

Sylke Schlenker

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Angewandte Physik, Bernhard-von-Cotta-Straße 4, 09596 Freiberg/Sachsen; E-mail: schlenke@grad.tu-freiberg.de

Die Migrationseigenschaften verschiedener Elemente in der ungesättigten Bodenzone können mit Hilfe ihrer radioaktiven Isotope sehr spezifisch untersucht werden. Vorrangig in den oberen Bodenschichten sind eine Vielzahl von in der Umwelt vorkommenden Radioisotopen gespeichert, die zur Untersuchung von Verlagerungsprozessen innerhalb des Bodens herangezogen werden können. Für die meisten Radionuklide sind der Eintragszeitpunkt in den Boden sowie Eintragsmenge und -pfad bekannt. Somit besteht die Möglichkeit mit Hilfe von Radionukliden eine Datierung durchzuführen (CRS, constant rate of supply, -Model) und Wanderungsgeschwindigkeiten zu ermitteln.

Vordergründiges Ziel der vorliegenden Arbeit stellt die Bestimmung der Tiefenverteilung und der zeitabhängigen Verlagerung von natürlichen, kosmogenen und künstlichen Radionukliden im Boden unter Beeinflussung der Bodeneigenschaften und der Vegetation dar. Das Probenmaterial wurde auf ausgewählten forstlichen Dauerbeobachtungsflächen in Deutschland (Sachsen) entnommen, die sich in Olbernhau und Leipzig befinden. Die durchgeführte Dünnschichtbeprobung ermöglicht ein sehr enges Probenraster innerhalb der Bodenprofile.

Die Messungen der im Boden befindlichen Radionuklide erfolgte über die von ihnen ausgesandte ionisierende Gammastrahlung mittels Low-Level-Gammaspektrometrie auf einem 36 % p-type bzw. 38 % n-type HPGe-Detektor mit passiver und aktiver Abschirmung.

Die in die Auswertung einbezogenen Radionuklide umfassen geogene Nuklide der natürlichen Zerfallsreihen von  $^{238}\text{U}$  (z.B.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ) und  $^{232}\text{Th}$  ( $^{228}\text{Ra}$  und  $^{228}\text{Th}$ ) sowie  $^{40}\text{K}$ . Des Weiteren künstliche Nuklide, die infolge von Kernwaffenexplosionen Mitte der sechziger Jahre ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$  als  $^{241}\text{Pu}$ -Tochter,  $^{207}\text{Bi}$ ) bzw. während des Reaktorunfalls von Tschernobyl 1986 ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ) in die Atmosphäre freigesetzt wurden sowie kosmogene Nuklide, die durch Einwirkung kosmischer Strahlung auf die Erdatmosphäre produziert werden ( $^7\text{Be}$ ).

Maßstab für die Anreicherung bzw. Verarmung der einzelnen Radionuklide in den entsprechenden Bodenhorizonten ist ihre gemessene Aktivitätskonzentration. Sie gibt Aufschluss über unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften und damit über unterschiedliches Migrations- oder Akkumulationsverhalten der Radionuklide im Boden. Letztendlich besteht so die Möglichkeit, Rückschlüsse auf die Verweilzeit von Nukliden in Bodenhorizonten unterschiedlicher Bodentypen zu ziehen, Wanderungsgeschwindigkeiten zu ermitteln und Aussagen zur Verfügbarkeit der Nuklide für Pflanzenwurzeln zu treffen.

---

## Einleitung

Im Stoffkreislauf des Waldes kommt dem Boden eine Schlüsselrolle zu. Er wirkt als Puffersystem für atmosphärische Deposition, als Wasserspeicher und -filter und dient als Lebens- und Wurzelraum für Bodenorganismen bzw. Pflanzen.

Durch anthropogene Einflüsse kommt es immer häufiger zu Stoffeinträgen aus der Atmosphäre, die eine erhebliche Bodenbelastung darstellen. Der Eintrag radioaktiver Nuklide in den Boden

im Resultat der Nutzung von Kernenergie durch den Menschen führt dazu, dass radioaktive Partikel über einen langen Zeitraum im Stoffkreislauf von Waldökosystemen verfügbar sind. Der natürliche Aufbau der Waldböden sowie seine langjährige Beständigkeit begünstigen eine erheblichen Akkumulation von Radionukliden.

Neben den atmosphärisch eingetragenen künstlichen Radionukliden existieren noch eine Reihe anderer natürlichen Ursprungs, die infolge der Gesteinsverwitterung im Boden vorhanden sind.

Das Verhalten der Radionuklide gibt wertvolle Aufschlüsse über Transferprozesse im System Boden. Die Untersuchung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie ihrer Bindungsformen trägt wesentlich zur Klärung von Migrations- bzw. Akkumulationsvorgängen im Boden bei. Die in der Biosphäre vorhandenen Radionuklide können als Tracer für die Verfolgung von Transferpfaden anderer Elemente im Ökosystem genutzt werden.

So kann einerseits das Gefahrenpotential, das durch die Aufnahme radioaktiver Substanzen durch Pflanzen, Tiere und weiter über die Nahrungskette bis zum Menschen besteht, konkretisiert werden, andererseits können die Migrationseigenschaften verschiedener Elemente in der ungesättigten Bodenzone mit Hilfe radioaktiver Isotope sehr spezifisch untersucht werden.

Mit dem definierten Abklingen der Radioaktivität und der weitgehend bekannten Zeitabhängigkeit des Eintrages besteht die Möglichkeit Wanderungs- und Umwandlungsprozesse zu beschreiben. Die Ergebnisse sind auf andere Stoffe übertragbar.

An zwei ausgewählten Waldbodenprofilen der Level II-Dauerbeobachtungsflächen in Olbernhau und Leipzig (Sachsen), die Teil des Europäischen Forstlichen Umweltmonitorings sind (RABEN et al. 2000), soll die zeitabhängige Verlage-

rung der depositiv in die Biosphäre eingetragenen Radionuklide und ihres Wirkungszeitraums innerhalb des Stoffkreislaufes im Waldökosystem sowie in der Nahrungskette erläutert werden.

Weiterhin sollen die Untersuchungen zur Tiefenverteilung natürlicher, künstlicher und kosmogener Radionuklide im Boden Aufschlüsse über Transferprozesse in der Pedosphäre geben.

## Quellen und Eintragspfade

Die im Folgenden beschriebenen Radionuklide unterscheiden sich sowohl hinsichtlich ihrer Entstehung als auch nach der Art des Eintrages in den Boden. In Tab. 1 sind die im Rahmen dieser Untersuchungen in sächsischen Waldböden gammaspektrometrisch bestimmten Radionuklide in Abhängigkeit ihres Eintragspfades und ihrer Genese dargestellt.

## Geogene Nuklide

Die Gruppe der geogenen Radionuklide umfasst die sogenannten radioaktiven Urnuklide, die aufgrund ihrer langen Halbwertszeit seit der Erdentstehung in der Erdkruste existieren und deren Zerfallsprodukte. Diese radioaktiven Urnuklide werden als primordiale Nuklide bezeichnet. Zu ihnen gehören u.a.  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , und  $^{40}\text{K}$ . Die drei erstgenannten sind als außerordentlich lang-

Tab. 1:  $\gamma$ -spektrometrisch bestimmte Radionuklide im Boden

Radionuklid	[Halbwertszeit]	Genese
$^{238}\text{U}$ (über $^{234}\text{Th}$ , $^{234\text{m}}\text{Pa}$ )	[4,5·10 <sup>9</sup> a]	geogen, $^{238}\text{U}$ -Reihe
$^{230}\text{Th}$	[7,5·10 <sup>4</sup> a]	geogen, $^{238}\text{U}$ -Reihe
$^{226}\text{Ra}$ (über $^{214}\text{Pb}$ , $^{214}\text{Bi}$ )	[1,6·10 <sup>3</sup> a]	geogen, $^{238}\text{U}$ -Reihe
$^{210}\text{Pb}$	[22 a]	geogen, $^{238}\text{U}$ -Reihe
$^{227}\text{Ac}$ (über $^{227}\text{Th}$ , $^{223}\text{Ra}$ , $^{219}\text{Rn}$ )	[22 a]	geogen, $^{235}\text{U}$ -Reihe
$^{228}\text{Ra}$ (über $^{228}\text{Ac}$ )	[5,8 a]	geogen, $^{232}\text{Th}$ -Reihe
$^{228}\text{Th}$ (über $^{212}\text{Pb}$ , $^{212}\text{Bi}$ , $^{208}\text{Tl}$ )	[1,9 a]	geogen, $^{232}\text{Th}$ -Reihe
$^{40}\text{K}$	[1,3·10 <sup>9</sup> a]	geogen
$^7\text{Be}$	[53 d]	kosmogen
$^{125}\text{Sb}$	[2,8 a]	künstlich, Tschernobylunfall
$^{134}\text{Cs}$	[2,1 a]	künstlich, Tschernobylunfall
$^{137}\text{Cs}$	[30 a]	künstlich, Kernwaffentests und Tschernobylunfall
$^{207}\text{Bi}$	[32 a]	künstlich, Kernwaffentests
( $^{241}\text{Pu} \Rightarrow$ ) $^{241}\text{Am}$	[430 a]	künstlich, Kernwaffentests

lebige Mutternuklide Ausgangspunkt für drei genetisch zusammenhängende, natürliche Zerfallsreihen, deren Glieder durch  $\alpha$ -,  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Prozesse ineinander übergehen. Durch gesteinsbildende- und Verwitterungsprozesse können sie freigesetzt und entsprechend ihres Löslichkeits- und Komplexierungsverhaltens verlagert werden.

Das Edelgasnuklid  $^{222}\text{Rn}$  aus der  $^{238}\text{U}$ -Zerfallsreihe kann wegen seines inerten Bindungsverhaltens leicht aus dem Boden austreten und in die Atmosphäre gelangen. Die Halbwertszeit des  $^{222}\text{Rn}$  von 3,8 Tagen ist einerseits lang genug, um eine Diffusion aus dem Boden zu ermöglichen, andererseits jedoch zu kurz, um längere Zeit in der Atmosphäre zu bestehen. Die direkte  $^{222}\text{Rn}$ -Tochter,  $^{218}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 3,05$  min), lagert sich an Aerosolpartikel an, zerfällt jedoch ebenfalls sehr schnell weiter. Das erste Tochter-nuklid des  $^{222}\text{Rn}$ , das über einen längeren Zeitraum bestehen bleibt, ist das  $^{210}\text{Pb}$  mit einer Halbwertszeit von 22,3 a. Es wird zusammen mit den Aerosolpartikeln, denen es anhaftet, auf der Bodenoberfläche abgelagert.

Wegen der kürzeren Halbwertszeiten der Folgenuklide im Vergleich zu den Mutternukliden stehen die Nuklide einer Familie in Gesteinen und Mineralen meistens im radioaktiven Gleichgewicht. Das heißt, das Verhältnis der Anzahl der Atome des Mutternuklids zu der der Tochter-nuklide ist konstant, weil die Abnahme der Atome der Tochter-nuklide infolge des spontanen Zerfalls durch das Anwachsen der aus dem Mutternuklid neu zerfallenen Atome kompensiert wird. Somit sind auch die Aktivitäten der Mutter- und Tochter-nuklide gleich. Er stellt sich dann nicht ein, wenn das Tochter-nuklid langlebiger als das Mutternuklid ist. Oft werden Störungen dieses Gleichgewichtes innerhalb einer radioaktiven Familie beobachtet. Solche Ungleichgewichte zwischen den Gliedern einer Zerfallsreihe können beispielsweise bei oberflächennahen Verwitterungsprozessen, unter anderem bei der Bodenbildung auftreten. Sie deuten auf Prozesse geochemischer Veränderungen in Gesteinen, Böden oder Mineralien hin. Im Rahmen dieser Arbeit wurden in den untersuchten Waldböden Ungleichgewichte innerhalb der  $^{238}\text{U}$ -Reihe ermittelt, beispielsweise von  $^{238}\text{U}$  zu  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$  und zu  $^{210}\text{Pb}$ . Einige Radionuklide der natürlichen Zerfallsreihen lassen sich gammaspektrometrisch nicht direkt bestimmen, sondern nur über die Aktivität ihrer kurzlebigen,  $\gamma$ -Quanten emittierenden Folgeprodukte. So z.B.  $^{238}\text{U}$  (über  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ),  $^{226}\text{Ra}$  (über  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ),  $^{227}\text{Ac}$  (über  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ ,

$^{219}\text{Rn}$ ),  $^{228}\text{Ra}$  (über  $^{228}\text{Ac}$ ) sowie  $^{228}\text{Th}$  (über  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{208}\text{Tl}$ ).

## Kosmogene Nuklide

Infolge der Einwirkung kosmischer Strahlung auf die Erdatmosphäre werden durch Spallationsprozesse sogenannte kosmogene Radionuklide produziert wie z.B.  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ . In dieser Arbeit wurde  $^7\text{Be}$  untersucht. Die kosmogenen Nuklide sind sehr viel kurzlebiger als die primordialen Nuklide.

## Künstliche Radionuklide

Eine dritte große Gruppe radioaktiver Nuklide sind die Produkte künstlich herbeigeführter Kernreaktionen.

Als Quellen der in die Geosphäre eingetragenen künstlichen Nuklide fungieren hauptsächlich nukleare Waffen oder Kernkraftwerksanlagen. Maßgebenden Anteil für den atmosphärischen Eintrag von Radionukliden haben die oberirdischen Kernwaffentests, die vom Ende des zweiten Weltkrieges 1945 bis Mitte der sechziger Jahre weltweit durchgeführt wurden. Da die Freisetzung der Nuklide bis in die Stratosphärenschichten erfolgte, zogen die Tests eine massive globale Kontamination nach sich. Der Eintrag in den Boden geht auf Grund dessen mit zeitlicher Verzögerung vonstatten. Die meisten oberirdischen Tests fanden in den Jahren 1958, 1961 und das Maximum 1962 statt. Mit dem Abkommen zum teilweisen Teststopp von 1963 verringerte sich zwar die Zahl der Kernwaffentests in der Atmosphäre, die Durchführung der Tests selbst wurde jedoch weiterhin unterirdisch vorgenommen. Ein drastischer Rückgang der Kernwaffenzündungen trat erst mit Beendigung des Kalten Krieges 1990 ein.

Die Palette der im Zusammenhang mit der oberirdischen Zündung von Kernwaffen in die Atmosphäre freigesetzten Radionuklide umfasst u.a.  $^{14}\text{C}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^3\text{H}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$  ( $\rightarrow$   $^{241}\text{Pu}$ ),  $^{137}\text{Cs}$ , und  $^{207}\text{Bi}$ . Auf Grund langer Halbwertszeiten der Nuklide selbst bzw. ihrer Folgeprodukte konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{207}\text{Bi}$  und die  $^{241}\text{Pu}$ -Tochter  $\rightarrow$   $^{241}\text{Am}$  in Böden Sachsens nachgewiesen werden.

Ein anderer Teil künstlicher Radionuklide, wie z.B.  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  und  $^{125}\text{Sb}$  wurde nach dem Unfall des Kernkraftwerkes Tschernobyl am 26. April 1986 in die Atmosphäre freigesetzt. Während dieses Unfalles, bei dem der Reaktorkern explodierte, gelangten im Reaktor erzeugten

Spaltprodukte in die Troposphäre und wurden mit der Luftströmung verteilt. In der vorliegenden Arbeit wurden nur die gammaspektrometrisch nachweisbaren Radionuklide  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , und  $^{125}\text{Sb}$  untersucht.

## Inventare künstlicher und kosmogener Radionuklide im Boden

Haupteintragspfad für die künstlichen und kosmogenen Radionuklide sowie für das natürliche  $^{210}\text{Pb}$  ist die atmosphärische Deposition in Form von Aerosolen, Nebel- und Wolkentröpfchen. Der Eintrag in den Boden erfolgt zum einen direkt durch Auftrag auf die Bodenoberfläche, zum anderen indirekt über die Vegetation (Assimilation, Streu).

Die Eintragsmenge korreliert folglich mit der geographischen Lage des Standortes und den vorherrschenden meteorologischen Verhältnissen. Auf Standorten stark exponierter Lagen mit hohem Niederschlagsaufkommen, wie beispielsweise entlang des Erzgebirgskammes (Profil Olbernhau), ist mit wesentlich höheren Einträgen zu rechnen als auf niederschlagsärmeren Standorten (Profil Leipzig). Für kurzzeitige Eintragsereignisse wie den Reaktorunfall in Tschernobyl sind die jeweils vorherrschenden globalen und lokalen Wetterverhältnisse von großer Bedeutung.

Die im folgenden aufgeführten Eintragsmengen der künstlichen Radionuklide beziehen sich auf Literaturangaben.

Neben Akkumulations-, Migration- und Abbau-

prozessen, welche die Elementgehalte im Boden im wesentlichen beeinflussen, muss im Unterschied zu den stabilen Elementen bei der Bilanzierung der Radionuklide deren mittlere Lebensdauer einbezogen werden. Das heißt, allein auf Grund des radioaktiven Zerfalls nimmt die Menge und die Aktivität eines Radionuklids mit der Zeit ab. Die Nachweisdauer eines Nuklids im Boden korreliert mit seiner Halbwertszeit.

Tabelle 2 enthält eine Übersicht der aus Literaturangaben zusammengestellten Flächenaktivitäten einzelner Nuklide.

Die Angaben in Tabelle 2 zeigen, dass der Anteil, auf den sich die Nuklideintragsmengen von 1986 bis zum 01.01.2000 auf Grund des radioaktiven Zerfalls verringerte, für  $^{137}\text{Cs}$  ca. 0,7; für  $^{134}\text{Cs}$  ca. 0,01 und für  $^{125}\text{Sb}$  ca. 0,02 beträgt. Der  $^{241}\text{Am}$ -Anteil erhöhte sich hingegen auf 1,23.

Die  $^{210}\text{Pb}$ - und  $^7\text{Be}$ -Einträge sind in starkem Maß von den lokal vorherrschenden Klimabedingungen abhängig. So ist in Gebieten mit hohem Niederschlagsaufkommen mit einer höheren Depositionsrate zu rechnen als in Trockengebieten.

Literaturangaben zum atmosphärischen Eintrag von Blei auf der Nordhemisphäre liegen zwischen 100 und 300  $\text{Bq}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$  (DURHAM & JOSHI 1981). Eigenen Berechnungen zufolge beträgt der  $^{210}\text{Pb}$ -Eintrag auf der Olbernhauer Fläche ca. 180  $\text{Bq}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$ .

Literaturangaben zur durchschnittlichen Akkumulation von  $^7\text{Be}$  durch Niederschläge liegen in den nördlichen Breitengraden bei  $8,4 \cdot 10^5$  Atomen/ $\text{cm}^2 \cdot \text{a}$ , was einer Flächenaktivität von 1260  $\text{Bq}/\text{m}^2 \cdot \text{a}$  entspricht (CRUIKSHANK et al. 1956).

Tab. 2: Flächenaktivitäten einzelner Nuklide. (Literaturangaben: 1: ATLAS der Cs-Deposition in Europa (1998); 2: UNSCEAR (1977), BUNZL & KRACKE (1988); 3, 4: BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ, (1992) berechnet aus den Angaben in Tab. 1; 5: BUNZL & KRACKE (1988); 6: KIM et al. (1997); 7: HÖTZL et al., 1987; WINKELMANN et al., 1986).

Bestimmte Radionuklide	Flächenaktivität [ $\text{Bq}/\text{m}^2$ ]		
	Wert (Literatur)	Jahr der Messung	Werte (Literaturangaben) normiert auf den 1.01.2000
$^{137}\text{Cs}_{\text{ges.}}$	1000 – 10000	1986	700 – 7000 <sup>(1)</sup>
$^{137}\text{Cs}_{\text{Kernwaffen}}$	2700 – 3000	1986	1900 – 2900 <sup>(2)</sup>
$^{137}\text{Cs}_{\text{Tschernobyl}}$	durchschnittlich 3000	1986	800 – 2300 <sup>(3)</sup>
$^{134}\text{Cs}$	600 – 1500*	1986	6 – 15 <sup>(4)</sup>
$^{241}\text{Am}$	16 – 22	Ende 1984	20 – 27 <sup>(5)</sup>
$^{207}\text{Bi}$	1.7 – 5	1997	1.6 – 4.8 <sup>(6)</sup>
$^{125}\text{Sb}$	100 – 200	1986	3 – 4 <sup>(7)</sup>

Die eigenen ermittelten Eintragswerte liegen bei 1500 Bq/m<sup>2</sup>·a auf der Olbernhauer Fläche und 1200 Bq/m<sup>2</sup>·a auf der Leipziger Fläche.

## Morphologie, Geologie, Pedologie und standortcharakteristische Merkmale der beprobten Bodenprofile

Eine Übersicht der wichtigsten standortcharakteristischen Merkmale der verglichenen Flächen ist in Tabelle 3 ersichtlich.

Der Standort Olbernhau befinden sich in den Kammlagen des Osterzgebirges. Der Untergrund besteht aus anstehendem Orthogneis (Roter Gneis oder Muskovitgneis), der von einer 1,5 – 4,0 m mächtigen Decke sandig-tonigen Lehms überlagert wird.

Der Boden der Olbernhauer Fläche stellt eine Braunerde dar, die durch anthropogene Umwelteinflüsse in zunehmendem Maß Podsolierungerscheinungen aufweist, so dass sie als Braunerde-Podsolboden eingestuft werden kann.

Die Humusform des Auflagehorizontes ist ein rohhumusartiger Moder. Das Bodensubstrat ist durchgängig ein mittel-grobsandiges, schwach schluffiges Material. Der Feinkornanteil nimmt im Liegenden des Profils zu.

Die Pb-Gehalte im Boden sind sehr hoch, was in erster Linie auf den atmosphärischen Eintrag aus dem Böhmischem Braunkohlerevier zurückzuführen

ist.

Die Werte übersteigen in der organischen Auflage die kritische Konzentration für schädigende Wirkungen im Ökosystem (150 mg/kg, SMUL 2000). Die Folgen, toxischer Wirkung auf die Zersetzerorganismen und Verzögerung der Streuabbauprozesse, sind deutlich zu erkennen. Niedrige pH-Werte (Abb. 1 Links) begünstigen eine Pb-Mobilisierung und damit die Pflanzenverfügbarkeit des Elements sowie eine Akkumulation im Unterboden. Gegenwärtig ist eine starke Tendenz zur Auflösung der Al-Sulfatsalze und damit der Freisetzung von Al<sup>2+</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Ionen zu verzeichnen. Die Ca-Gehalte weisen auf eine deutliche Entkalkung des Bodens hin.

Die Kationenaustauschverhältnisse verschlechtern sich mit zunehmender Tiefe. Während die Basensättigung in der organischen Auflage noch 15-30 % beträgt, sinkt sie bereits im A-Horizont auf 5-15 % ab (SMU 1999).

Die Probenahmefläche Leipzig befindet sich im „Leipziger Stadtauenwald Süd“ im Stadtteil Connewitz und ist ein Bestandteil der Weiße-Elster-Pleiß-Auen-Landschaft. Entlang der Flussläufe der Weißen Elster und der Pleiße erstrecken sich holozäne Auensedimente mit grobkörniger, sandiger Basis und lehmigem Aufbau. Die am Standort abgelagerten Auensedimente stammen aus dem Weißenfelsen-Altenburger-Zeiter Lößhügelland.

Das untersuchte Bodenprofil stellt einen charakteristischen Auenboden, der als allochtoner Ve-

Tab. 3: Morphologisch- pedologische Standortbedingungen der untersuchten Bodenprofile (1: SMU 1999; 2: WETTERONLINE 1999 / 2000)

	Probenahmeflächen	
	Olbernhau I	Leipzig
<b>Geographische Lage</b>	Mittleres Erzgebirge	Leipziger Tieflandsbucht
<b>Relief / Exposition / Neigung</b>	Welliges Hochlagenplateau / Nordwesten / 5°	Glatte Ebene
<b>Geologischer Untergrund</b>	Orthogneis	Auelehm
<b>Höhe über NN <sup>(1)</sup></b>	710 m	120 m
<b>Bodentyp</b>	Braunerde-Podsol	Vegagley
<b>Humusform der Auflage-horizonte</b>	Rohhumusartiger Moder	Mull
<b>Flächen-vegetation</b>	Fichtenwald	Laubmischwald
<b>Nieder-schlagsmenge [mm/a] <sup>(1)</sup></b>	980	503 <sup>(2)</sup>
<b>Jahresdurchschnittstemperatur [°C] <sup>(2)</sup></b>	6,7	10,7

gagley mit der Horizontfolge: Ah, (aM) aMGo, Go(r) bezeichnet werden kann. Auf dem betrachteten Standort kommt es nicht zur Ausbildung einer mächtigen humosen Auflageschicht.

Die C/N-Verhältnisse im Boden (7–11) deuten auf einen hohen Zersetzungsgrad der organischen Substanz sowie auf hohe Bioaktivität hin. Die Humusform ist als Mull zu bezeichnen.

Ein deutlicher Bleiüberschuss, verursacht durch den atmosphären eingetragenen Pb-Anteil ist im Leipziger Profil nicht zu verzeichnen. Der Anteil an austauschbaren Aluminium liegt bei relativ hohen Al-Gesamtgehalten unter 0,2 %. Calcium wird im gesamten Profil zu über 60 % mobilisiert (HAASE & SCHNEIDER 2001). Die Kationenaustauschverhältnisse sind sehr hoch. Im untersuchten Profilbereich liegen sie zwischen 70 und 80 % (SMU 1999). Der Anteil an Aluminium- und anderen Schwermetallionen in der Bodenlösung deutet jedoch darauf hin, dass die Pufferung der Säurelast nicht mehr allein durch Neutralisationsreaktionen freigesetzter Ionen aus der Silikatverwitterung (K, Ca, Mg, Na) abgedeckt werden kann.

## Probenahmemethodik und Messtechnik

Eine speziell entwickelte Probenahmetechnik ermöglicht die präzise zentimeterweise Dünnschichtbeprobung der Bodenprofile auf einer definierten Fläche von der bewachsenen Oberfläche bis zum anstehenden Gestein. Dafür wurden speziell entwickelte Probenahme-Rahmen benutzt. Sie umschließen eine definierte Bodenfläche und ermöglichen durch Absenkung die exakte Abtrennung einer minimal 1 cm dicken Bodenschicht. Die so erreichte schichtweise Zerlegung eines Bodenprofils garantiert eine hohe Messwertdichte. Für die Probenahme am Standort Leipzig wurde ein runder Rahmen mit einer Grundfläche von 1260 cm<sup>2</sup> verwendet und auf der Fläche Olbernhau ein quadratischer Rahmen mit einer Grundfläche von 900 cm<sup>2</sup>.

Die Bestimmung der Radionuklide erfolgte mittels hochauflösender Low-level Gammaskopie, einer empfindlichen Methode, mit deren Hilfe bereits sehr geringe Radionuklidkonzentrationen nachgewiesen werden können. Das Verfahren ist zerstörungsfrei und benötigt keine aufwendige Probenaufbereitung. Die Verwendung spezifischer Abschirmungen von der Umgebungsstrahlung ermöglicht Messungen mit sehr hoher Genauigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen auf einem 36 % p-

type bzw. 38 % n-type HPGe-Detektor mit passiver und aktiver Abschirmung durchgeführt.

## Untersuchungsergebnisse

Bei der Betrachtung der Tiefenverteilung der natürlichen Radionuklide im Profil Olbernhau fällt eine deutliche Anreicherung des <sup>210</sup>Pb in den Auflagehorizonten (L, Of, Oh) gegenüber dem mineralischen Ober- und -Unterbodenhorizonten auf (Abb. 1; Rechts). Diese resultiert aus der bevorzugten Bindung von Blei an organisches Material und aus dem zusätzlichen atmosphärischen Eintrag von <sup>210</sup>Pb als Folgenuklid des kurzlebigen Edelgasnuklids <sup>222</sup>Rn. Über die Akkumulation von Blei in der Humusaufgabe von Waldböden sowie über die Korrelation von Schwermetallen mit dem C-Gehalt der Böden wird hinlänglich in der Literatur berichtet (HILDEBRAND 1974, BERGSETH & STUANES 1976, AICHBERGER ET AL. 1982).

Zwischen <sup>226</sup>Ra und dem primordialen Mutternuklid <sup>238</sup>U besteht im Olbernhauer Profil ein radioaktives Ungleichgewicht, das erst im unteren Bv bzw. C-Horizont ausgeglichen wird (Abb. 1; Rechts). Dieses Verhalten der beiden Nuklide zueinander liegt in den geochemischen Eigenschaften der Elemente Uran und Radium begründet. Das sechswertige Uran bildet unter oxidierenden Bedingungen leicht lösliche Uranylkomplexe, die mit der Bodenlösung migrieren, an geochemischen Barriersystemen aber auch ebenso leicht zurückgehalten werden können. So resultiert die deutliche Akkumulation von <sup>238</sup>U in dem humifizierten Material der Auflagehorizonte im Profil Olbernhau mit großer Sicherheit aus der Bildung von Huminsäure-Metallkomplexen der Humin- und Fulvosäuren mit Uran. Die erhöhten Uranaktivitäten in den Bsh- bzw. Bs- oder Bsv-Horizonten des Profils kann auf die Eisenhydroxid-anreicherung in diesen Bodenhorizonten zurückzuführen sein. Die <sup>226</sup>Ra-Aktivität sinkt mit zunehmendem Sandgehalt des Bodensubstrates (Abb. 1; Rechts).

Die hohen Uranaktivitäten in allen Horizonten des Leipziger Profils können die Folge der Verbrennung uranhaltiger Kohle im Ballungszentrum Halle-Leipzig sein. Uranpartikel werden in die Atmosphäre emittiert oder in Flugaschen konzentriert und werden durch Deposition in den Boden eingetragen. Eine zweite mögliche Ursache kann die Anreicherung von Uran in wasser gesättigten Böden durch Prozesse wie Verwitterung, Feststofftransport und Auflösung sein (ALLOWAY 1999).

Im Ah-Horizont des Leipziger Profils liegt die  $^{232}\text{U}$ -Aktivität unter der von  $^{226}\text{Ra}$ . Die typische Urananreicherung der huminstoffakkumulierten Horizonte, wie sie in Olbernhau gefunden wurde fehlt in Leipzig völlig (Abb. 2; Rechts). Hauptsächlich ist das auf die geringen Humusgehalte

zurückzuführen. Im Profil Leipzig überwiegt die Uransorption an Tonmineralen. Die Mobilität ist gegenüber den Böden der anderen Profile eingeschränkt.

Beide Radionuklide, sowohl  $^{232}\text{U}$  als auch  $^{226}\text{Ra}$ ,

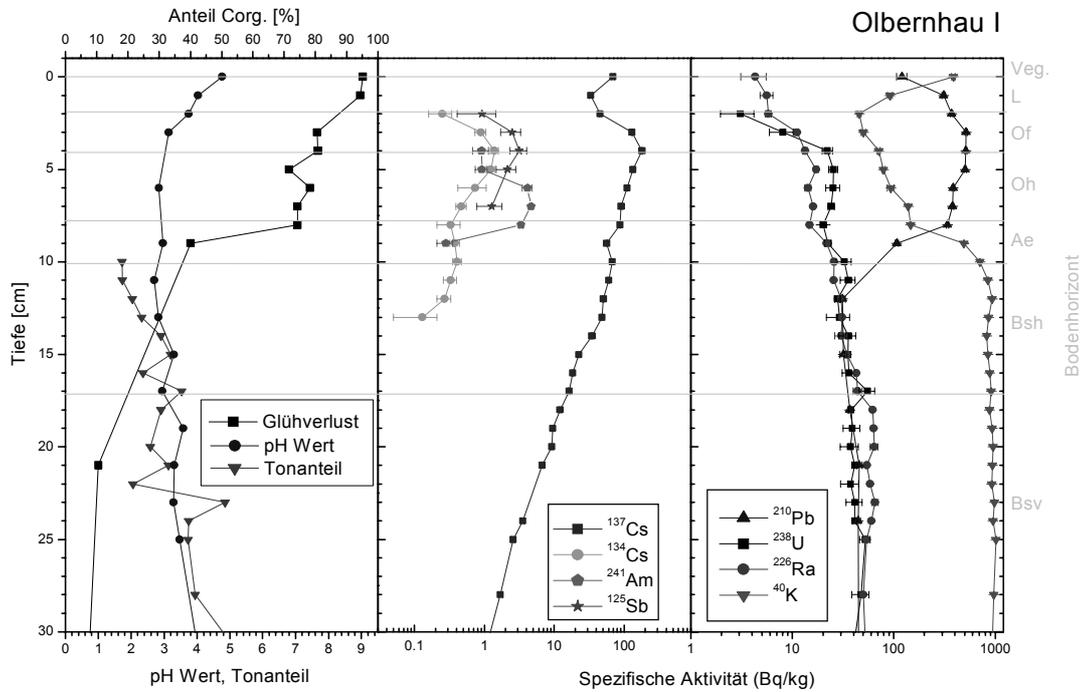


Abb. 1: Tiefenverteilung künstlicher (Mitte) und natürlicher (Rechts) Radionuklide sowie ausgewählter Bodenparameter (Links) im Profil Olbernhau I

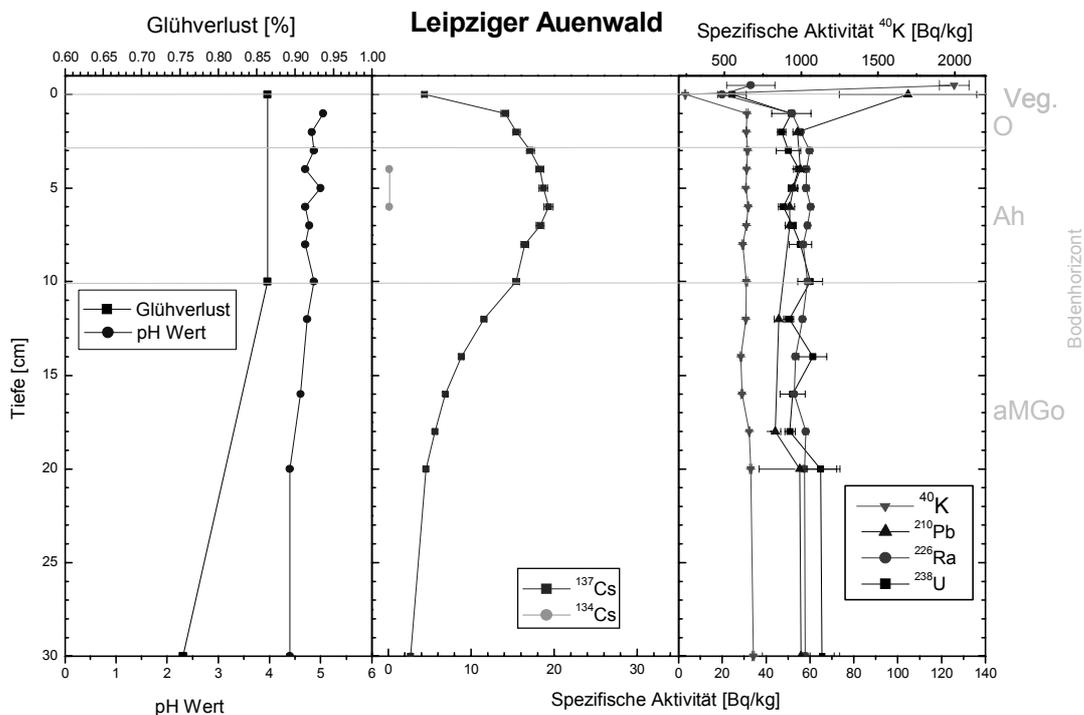


Abb. 2: Tiefenverteilung künstlicher (Mitte) und natürlicher (Rechts) Radionuklide sowie ausgewählter Bodenparameter (Links) im Profil Leipzig

erfahren eine Aufnahme durch Pflanzen und werden durch abgestorbene Pflanzenreste wieder freigesetzt. Während  $^{232}\text{U}$  in der huminstoffreichen Auflage fixiert wird, findet gleichzeitig ein  $^{226}\text{Ra}$ -Transport in tiefere Bodenschichten statt.

Im Vergleich zu  $^{232}\text{U}$  ist die Aktivität von  $^{232}\text{Th}$  in den organischen Auflagehorizonten der Profile nicht erhöht (Abb. 1 und 2; Rechts). Folglich bildet das vierwertige Thorium, entsprechend seiner geochemischen Eigenschaften keine Komplexverbindungen mit Huminstoffen.

Die Aktivitätskonzentration des natürlichen Isotops  $^{40}\text{K}$  ist, im Vegetationshorizont (Grasbewuchs und dessen Wurzelbereich) sehr hoch. Humifiziertes Pflanzenmaterial setzt Kalium wieder frei. Ein Teil des freigesetzten Kaliums wird dem Boden durch erneute Pflanzenaufnahme sofort wieder entzogen. Die signifikante Aktivitätsabnahme in den Of- und Oh-Horizonten der Profile resultiert jedoch nicht vordergründig aus dem Entzug durch Pflanzen. Wahrscheinlicher ist die Verarmung der organischen Bodenhorizonte an Tonmineralen, die die Kaliumionen gewöhnlich fixieren (SCHALLER et al. 1993). Bereits in den Ah-Horizonten beider Profile steigt die Kaliumaktivität wieder stark an und behält bis in den mineralischen Unterboden sehr homogene Werte bei (Abb. 1 und 2; Rechts).

Im Olbernhauer Profil wurde  $^{137}\text{Cs}$ , im Gegen-

satz zu allen anderen bestimmten künstlichen Nukliden, über die gesamte Profillänge nachgewiesen (Abb. 1 Mitte). Das deutet auf eine höhere Mobilität von Cäsium innerhalb des Profils im Vergleich zu anderen künstlichen Nukliden hin. Das absolute Aktivitätsmaximum des  $^{137}\text{Cs}$ -Peaks liegt in den Of/Oh-Horizonten. In diesen Auflagehorizonten waren zum Zeitpunkt der Probenahme ca. 70–80 % des  $^{137}\text{Cs}$  gebunden, obwohl in der organischen Auflage kaum spezifische Cs-fixierende Austauschplätze vorhanden sind. Eine Ursache der hohen Cs-Anreicherung in den humosen Auflagehorizonten ist in der Besiedlung dieses Substrates durch Mikroflora, insbesondere durch Pilze zu suchen. Besonders die Bodenflora saurer Waldstandorte wird von Pilzen dominiert (ANDERSON & DOMSCH 1980). Einige dieser Pilze (Basidiomyceten) können bis zu 70–80 % der mikrobiellen Biomasse ausmachen und bilden teilweise Fruchtkörper mit sehr hoher Cs-Aktivität. (RÖMMELT et al. 1990).

Das Radionuklid  $^{134}\text{Cs}$  wurde ebenfalls in diesem Bereich (in den oberen 5–10 cm Bodentiefe) bestimmt (Abb. 1 Mitte). Das Aktivitätsverhältnis beider Cs-Nuklide zueinander in den organischen Auflagehorizonten der Profile Olbernhau stimmt innerhalb des Fehlerlimits mit dem für den Tschernobylunfall angegebenen Verhältnis überein. Folglich enthalten diese Horizonte vorrangig abgestorbenes Pflanzenmaterial aus der

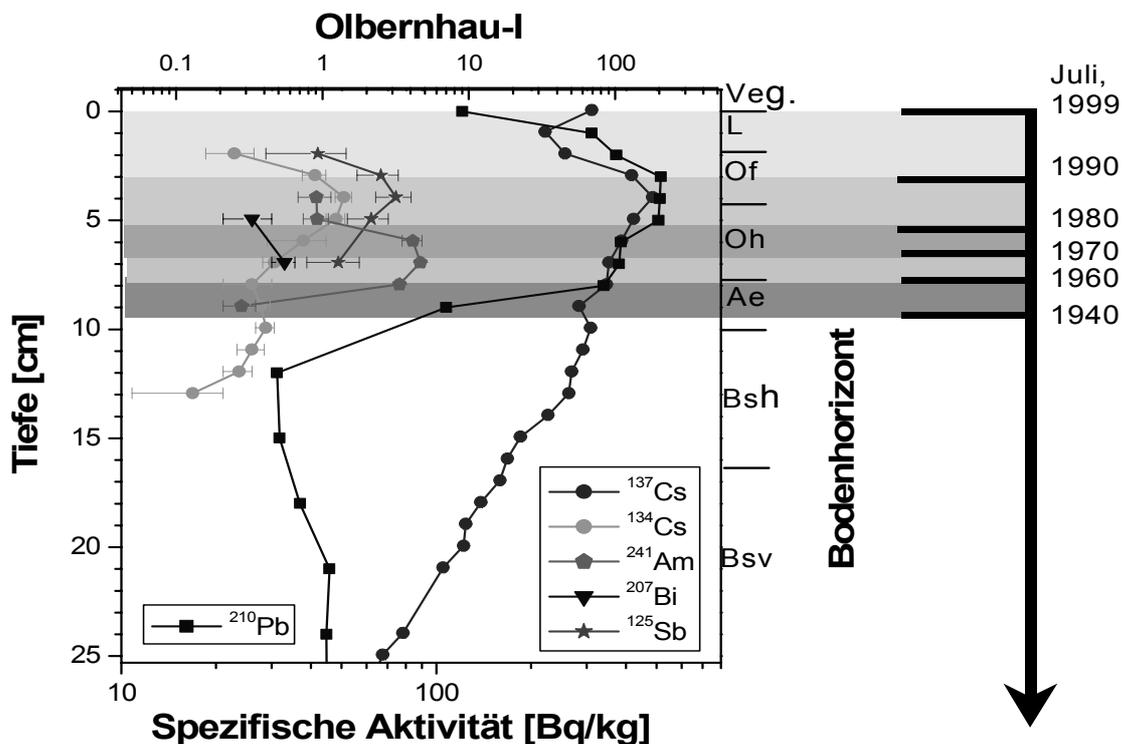


Abb. 3: Zeitverlauf der Bodenentwicklung, bestimmt mit Hilfe der  $^{210}\text{Pb}$ -Datierung und Radionuklid-Zeitmarken

Zeit des Tschernobylunfalls.

Das Aktivitätsmaximum von  $^{125}\text{Sb}$  korreliert in allen Profilen sehr gut mit dem von  $^{134}\text{Cs}$ , während eine maximale Anreicherung der Radionuklide  $^{241}\text{Am}$  und  $^{207}\text{Bi}$  deutlich tiefer, im Übergangsbereich des Oh- zum A-Horizont bzw. direkt im Ah-Horizont (Colditz), zu verzeichnen ist. Ihre Aktivitätsmaxima korrelieren mit dem Peak des Waffencäsiums (Abb. 1 Mitte).

Im Gegensatz zu den Cs-Nukliden beschränkt sich die Ausbreitung von  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{241}\text{Am}$  und  $^{207}\text{Bi}$  auf die organischen Auflagehorizonte. Die Mobilität dieser Radionuklide ist gegenüber den Cs-Nukliden stark eingeschränkt.

Im Profil Leipzig ist eine leichte Anreicherung von  $^{137}\text{Cs}$  im Ah-Horizont zu erkennen, die zu 95–99 % auf das Tschernobylcäsium zurückzuführen ist. Die  $^{137}\text{Cs}$ -Aktivität im Leipziger Profil ist um das 6- bis 8-fache geringer als im Profil Olbernhau.  $^{134}\text{Cs}$  tritt ebenfalls nur in sehr geringen Aktivitätskonzentrationen im Ah-Horizont auf. Weitere künstliche Radionuklide wurden im Leipziger Profil nicht gefunden (Abb.2 Mitte).

Das im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen bestimmte kosmogene Radionuklid  $^7\text{Be}$  wurde im Profil Olbernhau nur in den oberen 3–4 cm der Auflageschicht nachgewiesen. Das Aktivitätsmaximum befindet sich in der L-Auflage. Im Profil wurde  $^7\text{Be}$  bis in den oberen Mineralbodenhorizont (Ah-Horizont) eingetragen, was als Folge des schnellen Stoffumsatzes an diesem Standort und der damit verbundenen geringen Mächtigkeit der Auflage angesehen werden kann. Als Indikator für die Entwicklung der Auflageschicht ist  $^7\text{Be}$  ungeeignet, da seine Messbarkeit im Boden auf Grund der geringen Halbwertszeit zeitlich stark begrenzt ist.

Die in den 60er Jahren durch Tests thermonuklearer Waffen in der Atmosphäre eingetragenen Nuklide  $^{241}\text{Am}$  und  $^{207}\text{Bi}$  stellen Zeitmarken dar, die in Kopplung mit der  $^{210}\text{Pb}$ -Datierung (CRS-Modell, APPLEBY & OLDFIELD 1978) zur Altersbestimmung des Bodenmaterials huminstoffakkumulierter Bodenhorizonte herangezogen werden können. Diese Datierung wurde am Beispiel des Olbernhauer Profils durchgeführt (Abb.3). Die ermittelten Altersangaben beziehen sich ausschließlich auf organischen Material.

## Schlussfolgerungen

Die vorliegenden Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass der Anteil des organisch gebundenen Kohlenstoffs innerhalb eines

Bodenprofils das bestimmende Moment für die Tiefenverteilung radioaktiver Nuklide ist. Ihre zeitabhängige Tiefenverlagerung hängt ausschlaggebend von der Mächtigkeit und der Beschaffenheit der humosen Auflagehorizonte der Waldböden ab.

Standortfaktoren, die den Umsatzprozess des organischen Materials und dessen Verlagerung in die Tiefe beeinflussen, wie Aciditätsgrad, mikrobielle Aktivität, Bodenart oder Beschaffenheit des organischen Ausgangsmaterials (Vegetation), üben damit einen indirekten Einfluss auf die Transferprozesse der Radionuklide im Boden aus.

Die Eintragsraten für  $^{210}\text{Pb}$  und  $^7\text{Be}$  sind stark von der lokalen Niederschlagsmenge abhängig. An exponierten Standorten mit einer hohen Niederschlagsrate, wie auf beiden Olbernhauer Flächen, steigt auch die Eintragsmenge.

Auf Grund ihrer Fixierung an organisches Material durch die Bildung Metallorganischer-Chelatkomplexe, können durch atmosphärische Deposition eingetragene Nuklide wie  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{207}\text{Bi}$  und  $^{125}\text{Sb}$  als Tracer für den Abbauprozess der organischen Substanz im Boden fungieren.

## Danksagung

Die beschriebenen Forschungsarbeiten werden im Rahmen des Graduiertenkollegs „Geowissenschaftliche und Geotechnische Umweltforschung“ von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) unterstützt

## Literatur

- AICHBERGER KW, BACHLER W, BICHLER H (1982): Schwermetalle in Böden Oberösterreichs und deren Verteilung im Bodenprofil. *Landwirtsch. Forsch.*, 38, 350-362
- ALLOWAY BJ (1999): Schwermetalle in Böden. Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. Springer, Berlin, Heidelberg, 132-373
- ANDERSON JPM, DOMSCH KH (1980): Quantities of plant nutrients in the microbial biomass of selected soils. *Soil Science Vol 130*, 211-216
- APPLEBY PG, OLDFIELD F (1978): The calculation of lead-210 dates assuming a constant rate of supply of unsupported  $^{210}\text{Pb}$  to the sediment. *Catena*, 5, 1-8
- ATLAS (1998): Atlas of caesium deposition on Europe after the Chernobyl accident. Commis-

- sion of the European Communities, Luxembourg
- BERGSETH H, STUANES A (1976): Selektivität von Humusmaterial gegenüber einigen Schwermetallionen. *Acta Agric Scand*, 26, 52-58
- BUNDESAMT FÜR STRAHLENSCHUTZ Fachbereich Strahlenschutz (1992): Die Auswirkungen des Unfalls im sowjetischen Kernkraftwerk Tschernobyl auf das Territorium der ehemaligen DDR im Jahre 1989. ST – 1/92, Bundesamt für Strahlenschutz, Berlin
- BUNZL K, KRACKE W (1988): Cumulative deposition of  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239+240}\text{Pu}$  and  $^{241}\text{Am}$  from global fallout in soils from forest, grassland and arable land in Bavaria (FRG). *J. Environm. Radioact.*, 8
- CRUIKSHANK AJ, COWPER G, GRUMMITT WE (1956): Produktion of Be-7 in the atmosphere. *Can. J. Chem.*, 34, 214-219
- DURHAM RW JOSHI SR (1980): Recent sedimentation rates,  $^{210}\text{Pb}$  fluxes, and particle settling velocities in Lake Huron, Laurentian Great Lakes. *Chem. Geol.*, 31, 53-66
- HAASE & SCHNEIDER (2001): Untersuchungen von Einträgen und deren Auswirkungen auf urban beeinflusste Auenwaldböden. In: Freiburger Forstliche Forschungsberichte, München,
- HILDEBRAND EE (1974): Die Bindung von Emissionsblei in Böden. *Freiburger Bodenkdl. Abh*, 4, 147
- HÖTZL H, ROSNER G, WINKLER R (1987): Ground depositions and air concentrations of chernobyl fallout radionuclides at Munich-Neuherberg. *Radiochim. Acta*, 41, 181
- KIM G, HUSSAIN N, CHURCH TM, CAREY W L (1997): The fallout isotope  $^{207}\text{Bi}$  in a Delaware salt marsh: a comparison with  $^{210}\text{Pb}$  and  $^{137}\text{Cs}$  as a geochronological tool. *Sci, Total Environ*, 196, 31
- RABEN G, ANDREAE H, MEYER-HEISIG M (2000): Long-term acid load and its consequences in forest ecosystems of Saxony (Germany). *Water, Air and Soil Pollution* 122, 93-103.
- RÖMMELT R, HIRSCH L, SCHALLER G, WIRTH E (1990): Influence of soil fungi (basidiomycetes) on the migration of Cs 134 + 137 and Sr 90 in coniferous forest soils. Transfer of Radionuclides in natural and semi-natural Environments. ed. by DESMET G et al., Elsevier, London, 152-160
- SCHALLER G, LEISING C, KRESTEL R, WIRTH E (1993): Vergleichende Betrachtung von Cesium und Kalium im Boden. Schriftenreihe Reaktorsicherheit und Strahlenschutz, BMU, grm Vertriebsservice, Eggenstein-Leopoldshafen, 30- 53
- SMUL (1999): Waldzustandsbericht. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, Dresden, 45-57
- SMUL (2000): Waldzustandsbericht. Sächsisches Staatsministerium für Umwelt und Landwirtschaft, Dresden, 46-53
- UNSCEAR (1977): Sources and effects of ionizing radiation. In: Annex C, Radioactive contamination due to nuclear explosions. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York
- WETTERONLINE, (06/2000): Klimarechner <http://www.wetteronline.de/cgi-bin/regframe?3&LANG=de&WMO=10471&PRG=klstatausw>

# Schwefelisotope in Grundwässern und Tagebaurestseen

Kay Knöller

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Arbeitsgruppe Isotopenhydrologie, Theodor-Lieser-Str-4, D-06120 Halle/Saale; E-mail: knoeller@ul2.hdg.ufz.de

---

## Einleitung

Schwefel tritt im natürlichen Umfeld in vier stabilen Isotopen auf, deren relative Häufigkeiten 95,02 % ( $^{32}\text{S}$ ), 0,75 % ( $^{33}\text{S}$ ), 4,21 % ( $^{34}\text{S}$ ) und 0,02% ( $^{36}\text{S}$ ) betragen (MACNAMARA & THODE 1950). Das breit gefächerte Vorkommen des Schwefels in Lithosphäre, Hydrosphäre, Atmosphäre und Biosphäre sowie die zahlreichen Bindungsformen eröffnen ein weites Feld der Einsatzmöglichkeiten von Schwefelisotopenuntersuchungen.

Aufgrund ihrer relativen Häufigkeiten und der relativ großen prozentualen Massendifferenz lassen sich die Isotopenuntersuchungen am besten mit  $^{32}\text{S}$  und  $^{34}\text{S}$  durchführen.

Die geowissenschaftliche Nutzung der Schwefelisotope begann in den späten 40er Jahren des letzten Jahrhunderts z. B. mit den Arbeiten von TROFIMOV (1949) und THODE et al. (1949), wo erstmalig die Variationsbreite der Häufigkeiten der Schwefelisotope aufgezeigt wurde. Die höchsten jemals gemessenen Werte wurden bei Sulfaten bestimmt und betragen +120‰, während die niedrigsten Werte von -65‰ bei sedimentären Sulfiden gefunden wurden (HOEFS 1997).

Zunächst beschränkten sich die Schwefelisotopenuntersuchungen auf rein geochemische Prozesse, die insbesondere mit Erzbildung, Sedimentation und Diagenese verbunden sind. Von besonderem Interesse war dabei die im Zusammenhang mit der sedimentären Sulfidbildung stehende dissimilatorische Sulfatreduktion (z. B. HARRISON & THODE 1958, KAPLAN & RITTENBERG 1964, KEMP & THODE 1968, REES 1973). In den 80er Jahren des vergangenen Jahrhunderts fanden die Schwefelisotope zunehmend Anwen-

dung in umweltrelevanten Problematiken (z. B. KROUSE 1980, KROUSE & CASE 1983, KROUSE et al. 1984), unter anderem auch in der Bewertung von Zuständen und Prozessen in unterirdischen und oberirdischen Wässern.

Da auf Grund der großen Variabilität der Schwefelisotopenzusammensetzung oftmals nur beschränkte Aussagen über die Mechanismen der Umsetzungsprozesse möglich sind, wurde Ende der 60er Jahre damit begonnen, die Sauerstoffisotopenzusammensetzung der oxidierten Schwefelverbindungen in die Untersuchungen einzubeziehen (RAFTER 1967, TAYLOR et al. 1984, TORAN & HARRIS 1989, FRITZ et al. 1989, TAYLOR & WHEELER 1994, KNÖLLER 2000). Anhand der Sauerstoffisotope war es einerseits möglich, Oxidationsprozesse von reduzierten Schwefelspezies bestimmten Milieus und Mechanismen zuzuordnen, andererseits konnte das Ausmaß des Abbaus oxidiertester Schwefelformen quantifiziert werden.

In diesem Beitrag soll an zwei Fallbeispielen, dem Trinkwassereinzugsgebiet Torgau Mockritz und dem Tagebaurestsee 111 in der Lausitz, gezeigt werden, wie die isotopische Zusammensetzung schwefelhaltiger Verbindungen in Grund- und Oberflächenwässern bzw. in benachbarten Sedimenten dazu verwendet wird,

- Einzugsgebiet-typische Schwefelquellen isotopisch zu definieren und zu lokalisieren,
- Schwefeltransferpfade aufzuzeigen,
- Schwefeltransformationsprozesse wie Oxidation und Reduktion insbesondere im Grundwasserumfeld zu identifizieren
- und Stoffeinträge in Oberflächengewässer hydrochemisch zu bilanzieren.

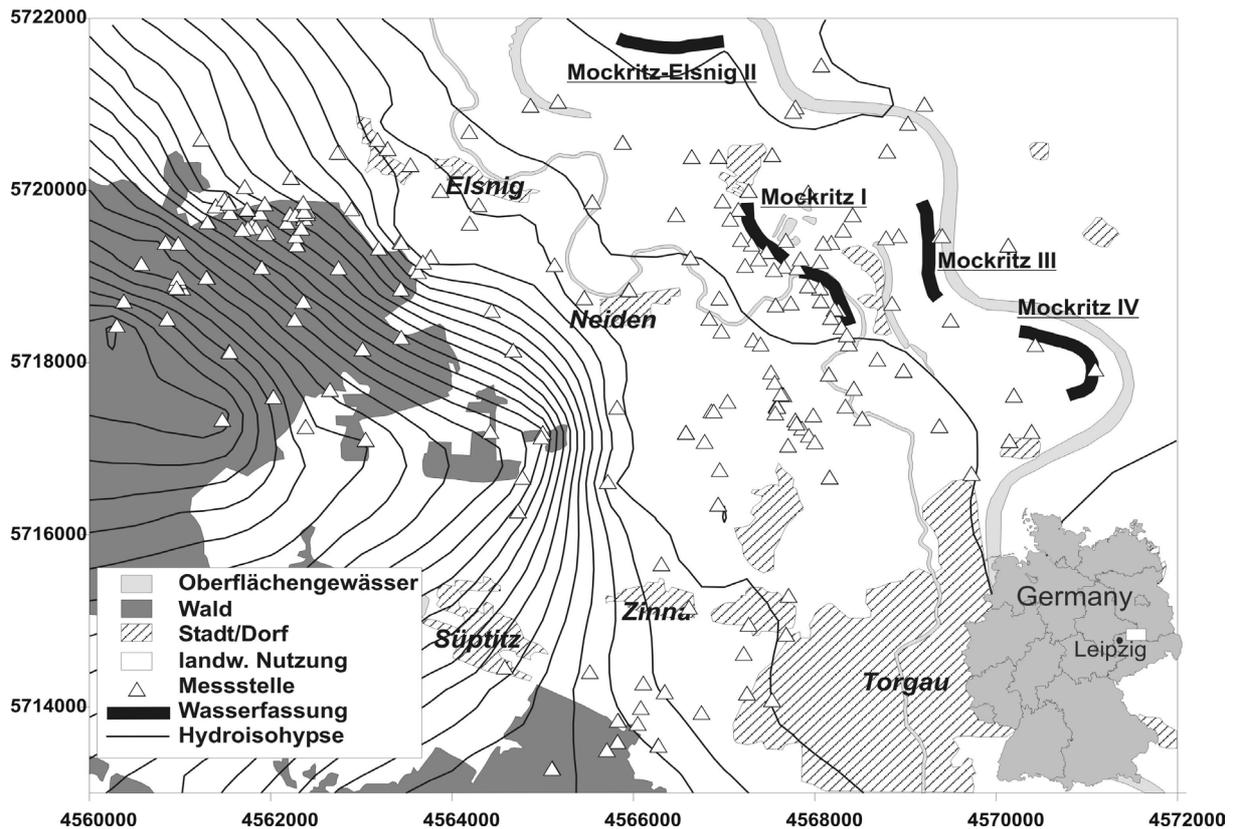


Abb. 1: Übersichtskarte des Trinkwassereinzugsgebietes Torgau-Mockritz

## Untersuchungen zur Ermittlung der Gründe für die erhöhten Sulfatgehalte im Trinkwassereinzugsgebiet Torgau Mockritz

### Anliegen

Mitte der neunziger Jahre des vergangenen Jahrhunderts wurde aufgrund des gesunkenen Wasserbedarfs die Trinkwasserproduktion im Wasserwerk Torgau-Mockritz stark reduziert. Etwa zur gleichen Zeit kam es zu einer deutlichen Erhöhung der Sulfatgehalte im geförderten Rohwasser. Obwohl von Sulfat keine toxische Wirkung ausgeht und auch der ehemals geltende Trinkwassergrenzwert von 240 mg/l nicht mehr vorgeschrieben ist, sind die Wasserwerksbetreiber aus Qualitätsgründen daran interessiert, die Sulfatgehalte auf einem möglichst niedrigen Niveau zu halten. Zu hohe Konzentrationen verursachen Korrosion in Anlagen und Wasserleitungen bzw. beeinträchtigen den Wassergeschmack erheblich.

Anhand von Isotopenuntersuchungen sollte herausgefunden werden, welche Ursachen der Erhöhung der Sulfatkonzentrationen zu Grunde liegen, insbesondere welche Sulfatquellen in wel-

chem regionalen Ausmaß im Einzugsgebiet wirksam waren und wie der Transport des Sulfats in den Bereich der Wasserfassung erfolgt.

### Übersicht über das Untersuchungsgebiet Torgau Mockritz

Abbildung 1 zeigt eine Übersichtskarte des Untersuchungsgebietes. Das Einzugsgebiet kann geologisch in zwei verschiedene Einheiten geteilt werden. Im Osten erstreckt sich die elsterglazial exarativ angelegte Elbtalwanne mit ihren bis zu 50m mächtigen Schmelzwassersanden und fluviatilen Schüttungen, im Westen befindet sich eine überwiegend saaleglazial geprägte, glazialtektonisch stark beanspruchte pleistozäne Hochfläche. Die Landnutzung ist vornehmlich landwirtschaftlich. Die allgemeine Grundwasserfließrichtung ist von der Hochfläche im Westen zur Elbe im Osten.

Trinkwasser wird zurzeit in drei Wasserfassungen gefördert. Die beiden elbnahen Fassungen Mockritz III und IV zeigen keine erhöhten Sulfatgehalte, das sie hauptsächlich gering sulfatbelastetes Uferfiltrat der Elbe fördern. Mockritz I hingegen ist stark belastet, hier stammt das Wasser ausschließlich aus dem westlichen Grundwasserzustrom.

Für die Untersuchungen standen mehr als 100 Messstellen zur Verfügung, von denen die meisten einen Multilevel-Ausbau (2 oder 3 Teufen) aufweisen. Diese hohe Messpunktdichte ermöglicht die statistisch einigermaßen gesicherte Konstruktion von Isotopenverteilungskarten.

## Isotopische Definition der Sulfatquellen

### Bodenschwefel

An insgesamt 24 Sondierungsprofilen (0...7 m) wurde horizontbezogen die isotopische Zusammensetzung des anorganischen Sulfatschwefels und des Disulfidschwefels bestimmt.

Generell wurden zwei Profiltypen unterschieden: Profiltyp 1 ohne reduzierte Bodenschwefelspezies (8 Sondierungen) und Profiltyp 2 mit reduzierten Bodenschwefelspezies (16 Sondierungen). Für beide Profiltypen wurden alle Daten des Untersuchungsgebietes horizontbezogen zusammengefasst und statistisch gemittelt, so dass am Ende isotopische Normalprofile konstruiert werden konnten (Abb. 2).

Wie erwartet zeigt sich beim Profiltyp 1 (ohne Disulfid) die geringste Profildifferenzierung. Bis zu einer Teufe von 3 m liegen leicht positive  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des anorganischen Bodensulfats vor. In diesem Bereich erfolgt eine isotopisch undifferenzierte Verlagerung des oberflächlich eingetragenen Sulfats. Unterhalb von 3 m, im Bereich des mittleren Grundwasserstandes, erhöht sich deutlich die Variabilität der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte. Dies ist maßgeblich dadurch begründet, dass mit dem Grundwasserstrom isotopisch sehr variables gelöstes Sulfat herantransportiert werden kann, das die Isotopensignatur des anorganischen Bodensulfats definiert. Sulfat, das aus diesem Profiltyp in die gesättigte Zone gelangt, weist leicht positive  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte auf

Wesentlich deutlichere Differenzierungen zeigt das Normalprofil der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Bodensulfats im Profiltyp 2 (mit Disulfid). Das oberflächlich eingetragene Sulfat wird also nicht direkt nach unten verlagert, vielmehr kommt es durch die lokal stark variierenden Wechselbeziehungen von Sulfatreduktion und Sulfidoxidation zu einer signifikanten Differenzierung der Isotopensignatur des anorganischen Bodensulfats.

Noch deutlicher kommt die Differenziertheit des Profiltyps 2 beim  $\delta^{34}\text{S}$ -Normalprofil der Disulfide zum Tragen, bei dem eine Variationsbreite von 40‰ zu beobachten ist. Ausgehend von der

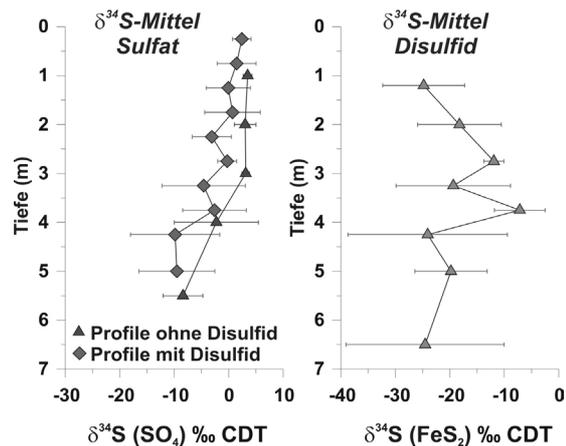


Abb. 2: Isotopische Normalprofile für anorganische Bodenschwefelspezies in Bodenproben aus Mockritz

Annahme, dass es sich um überwiegend sekundäre Bildungen handelt, sind zwei Faktoren für die große isotopische Streuung verantwortlich. Erstens überträgt sich die isotopische Variabilität der primären Phase (gelöstes Sulfat) auf die sekundäre Bildung und zweitens können wechselnde physiko-chemische Bedingungen, wie sie im Grundwasserschwankungsbereich vorliegen, eine große Streuung der durch Sulfatreduktion verursachten isotopischen Fraktionierung hervorrufen. Sulfat, mobilisiert aus diesem Profiltyp, hat eine deutlich negative Isotopensignatur.

### Sulfat aus Mineraldüngern

Von 12 verschiedenen, gegenwärtig eingesetzten Mineraldüngern wurde die isotopische Sulfatzusammensetzung ermittelt. Aufgrund des unterschiedlichen Ausgangsmaterials und unterschiedlicher Verfahrenstechniken bei der Düngerherstellung ergab sich ein großer Streubereich der Isotopenwerte. Während die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen 0 und +12 ‰ CDT schwankten, lagen die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfats zwischen +10 und +15 ‰ VSMOW.

### Sulfat aus der atmosphärischen Deposition

Die Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung des Depositionssulfats fand im Rahmen dieser Untersuchungen nicht statt. Aus diesem Grunde wurden Literaturdaten zur Ermittlung des isotopischen Bereichs herangezogen. Die  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Depositionssulfats liegen zwischen 0 und +6 ‰, die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen +7 und +15 ‰ (MAYER et al., 1995; KNIEF, 1998)

## Weitere Schwefelquellen

Im nördlichen Untersuchungsgebiet befindet sich eine Gipsdeponie, die zu Produktionszeiten des WASAG-Elsnig Sprengstoffbetriebes abgelagert wurde. Die Auflösung des Gipses führt zu gelöstem Sulfat mit einer Schwefelisotopensignatur von +7...+10 ‰. Allerdings muss man davon ausgehen, dass aufgrund der hydrologischen Situation im Deponieumfeld nur ein geringer Einfluss auf das gesamte Einzugsgebiet gegeben ist.

Bei der zusammenfassenden Betrachtung der ermittelten Isotopensignaturen im Untersuchungsgebiet relevanter Sulfatquellen zeigt sich, dass zwischen den drei anthropogenen Quellen (Deposition, Dünger, Deponie) keine eindeutige isotopische Unterscheidung möglich ist. Eine deutliche Differenzierung besteht aber zwischen anthropogenem Sulfat und Sulfat aus der Pyritoxidation. Darüber hinaus erzeugt die Mobilisierung organischer sedimentärer Schwefelspezies typische Isotopensignaturen, die in Abbildung 3 zu erkennen sind. Allerdings spielt organischer Schwefel in den Sedimenten des Untersuchungsgebietes nur eine untergeordnete Rolle.

## Isotopische Zusammensetzung des Grundwassersulfats

Abbildung 3 zeigt die Gegenüberstellung der  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des gelösten Sulfats für über 250 Grundwasserproben. Man erkennt, dass sich in jedem der möglichen isotopischen Bereiche eine gewisse Anzahl von Proben gruppiert. Die meisten Proben können durch anthropogene Quellen beschrieben werden. Ebenfalls ein sehr großer Anteil der Proben, insbesondere aus den oberen Beprobungshorizonten, liegt im für Pyritoxidation typischen Feld. Eine untergeordnete Rolle spielen Sulfate, die aus der Mobilisierung organischen Schwefels stammen.

Die ursprünglichen Isotopenverhältnisse können durch sekundäre Prozesse wie Mischung und Sulfatreduktion verändert werden. Dadurch muss man bei der Quellenzuweisung eine gewisse Vorsicht walten lassen. Abbildung 3 liefert nur ein qualitatives Bild über die Relevanz der einzelnen Quellen.

Interessanter ist es herauszufinden, welche Quelle die höchsten Konzentrationen verursacht. In der Gegenüberstellung der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte und Sulfatgehalte in Abbildung 4 wird deutlich, dass die höchsten Konzentrationen (>600 mg/l) der Pyritoxidation entstammen. Während mittlere Kon-

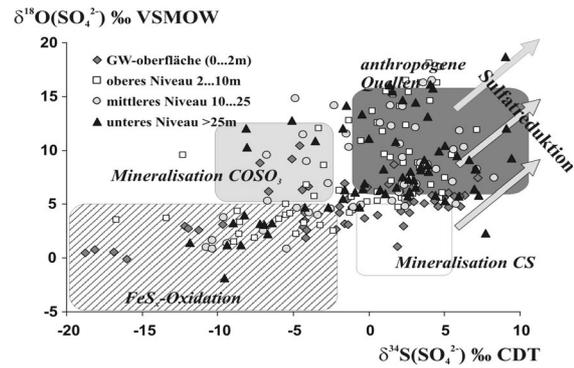


Abb. 3: Isotopische Zusammensetzung von gelöstem Sulfat aus Grundwasserproben Torgau-Mockritz

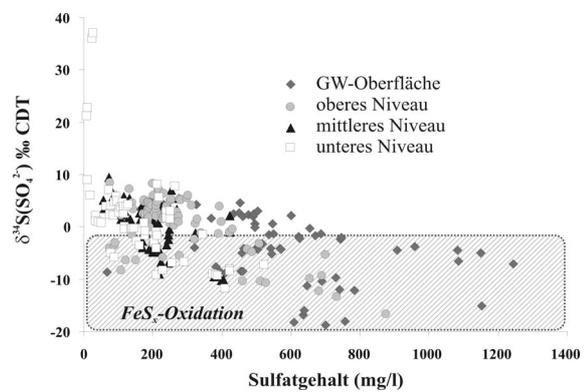


Abb. 4: Zusammenhang zwischen  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten und Sulfatgehalten für Grundwasserproben Mockritz

zentrationen (300...600 mg/l) nicht vorrangig einer bestimmten Quelle zugeordnet werden können, sind niedrige Konzentrationen wiederum von anthropogenen Quellen dominiert.

## Regionale Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte

Die regionale Verteilung der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte (Abb. 5) zeigt die räumliche Dominanz des Sulfats aus anthropogenen Quellen im Gesamteinzugsgebiet. Im zentralen Untersuchungsgebiet, speziell im westlichen Vorfeld der Wasserfassung Mockritz I, existiert jedoch ein ausgedehnter Bereich, der eindeutig durch Pyritoxidation definiert ist.

Im Profilschnitt (Abb. 6) wird das Ausmaß dieses Bereiches noch deutlicher. Während er am westlichen Rand der Elbtalwanne oberflächennah auftritt, taucht er in Richtung Wasserfassung zunehmend in tiefere Horizonte des Grundwasserleiters bis in die Filterbereiche der Brunnenanlage ab.

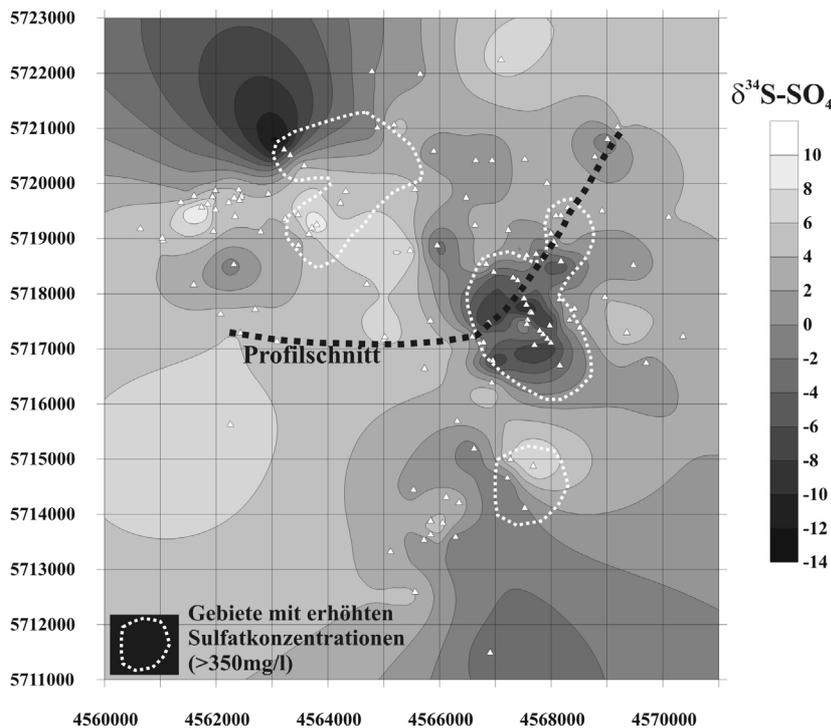


Abb. 5: Räumliche Verteilung der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Untersuchungsgebiet Mockritz

Aus dieser räumlichen Verteilung kann folgendes Szenario konstruiert werden. Nitrat aus Düngemitteln, die auf der Hochfläche ausgebracht werden, gelangt in die gesättigte Zone und wird mit dem Grundwasserstrom in die Elbtalwanne transportiert. Dort trifft es auf pyritführende Sedimente, so dass es zur autotrophen Denitrifikation bei gleichzeitiger Sulfatfreisetzung kommt. Das freigesetzte Sulfat wird dann weiter mit dem vorliegenden Grundwasserstrom in den Fassungsbereich transportiert.

Die entscheidenden Schlussfolgerungen aus den durchgeführten Untersuchungen sind demzufolge:

- Das Sulfat, welches für die Erhöhten Konzentrationen im geförderten Wasser verantwortlich ist, stammt aus der Oxidation sedimentärer Pyrite.
- Der Oxidationsherd liegt etwa 1 bis 2 km westlich der betroffenen Wasserfassung Mockritz I.

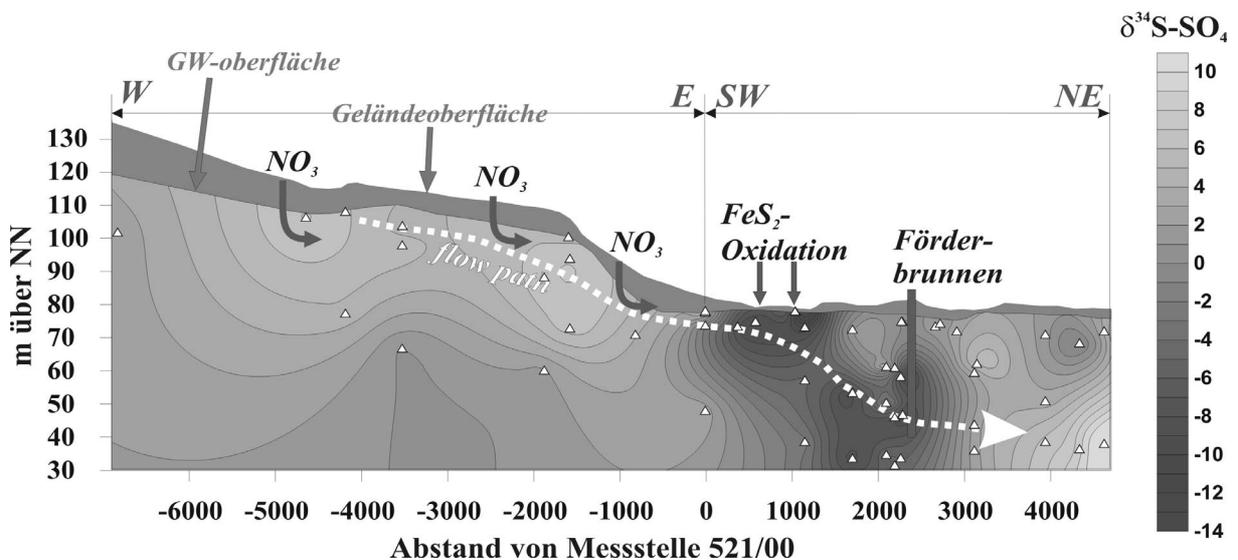


Abb. 6: Räumliche Verteilung der  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte in einem Profilschnitt durch das zentrale Untersuchungsgebiet Mockritz

## Untersuchungen zum Schwefelkreislauf im Gebiet des Tagebaurestsees RL111 (Lausitz)

### Anliegen

Eine wesentliche Hinterlassenschaft des Braunkohlebergbaus in der Lausitz sind zahlreiche saure Bergbaurestseen. Die Oxidation von Sulfiden in während des Tagebaubetriebes belüfteten Sedimenten erzeugt große Mengen Schwefelsäure, die mit dem Grundwasser in die Restseen eingetragen wird und dort anhaltend versauerte Bedingungen hervorruft. Ein markantes Beispiel für diese Prozesse ist das Restloch 111 mit durchschnittlichen pH-Werten von 2,6.

Sanierungsmaßnahmen zielen darauf ab, dissimilatorische Sulfatreduktion im See soweit zu stimulieren, dass das eingetragene Sulfat abgebaut und sulfidisch festgelegt werden kann. Zur genauen Festlegung der Sanierungsstrategie ist es unabdingbar, genaue Kenntnisse über den Schwefelkreislauf im Restsee und den angrenzenden Grundwasserleitern zu erlangen. Anhand von Untersuchungen der isotopischen Zusammensetzung der Schwefelverbindungen im See und seinem Umfeld sollte versucht werden, die Details des Schwefelkreislaufes zu entschlüsseln und insbesondere den Sulfateintrag in den See durch den Grundwasserzufluss zu quantifizieren.

### Untersuchungsgebiet

Das Restloch 111 befindet sich auf dem Gelände des ehemaligen Tagebaus Plessa. Der See ist 900 m lang, maximal 140 m breit und gliedert sich in drei Teilbecken, die durch schmale Flachwasserbereiche voneinander getrennt sind. Die tiefste Stelle des Sees liegt im mittleren Becken (10 m). Westlich des Sees stehen angeschnittene gewachsene Sedimente an. Insbesondere handelt es sich dabei um tertiäres Material der Oberen Briesker Folge, da die quartären Deckschichten während des Tagebaubetriebes weitgehend entfernt und 200m westlich auf einer Halde abgelagert worden sind. Südlich, östlich und nördlich des Sees befinden sich ausgedehnte Kippenbereiche, die aus stark heterogenem tertiärem Material aufgebaut sind. Die tertiären Sedimente enthalten bis zu 5 % Pyrit. Aufgrund des fehlenden Karbonats ist die natürliche Pufferkapazität der Sedimente sehr gering.

Die generelle Grundwasserströmungsrichtung ist von SSW ach NNE. Der Grundwasserzufluss zum See erfolgt über das Südufer (Kippenzu-

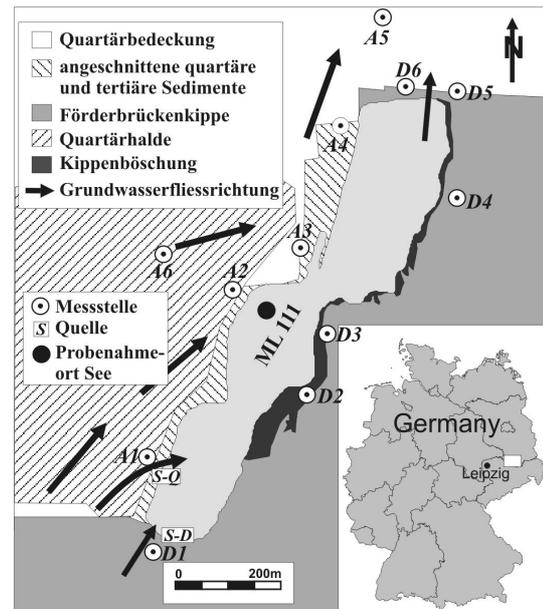


Abb. 7: Übersicht über das Untersuchungsgebiet Restloch 111 (Lausitz)

fluss) und das Westufer (GWL-Zufluss) des südlichen Beckens. Eine Übersicht des Untersuchungsgebietes liefert Abbildung 7.

### Pyritoxidation

Die isotopische Zusammensetzung der sedimentären Pyrite, die an insgesamt 10 Proben untersucht wurde, ist extrem variabel und liegt in einem Bereich von  $-23.4$  bis  $+16.5$  ‰. Bei der Pyritoxidation ist keine (TAYLOR & WHEELER 1994) oder allenfalls eine geringe (TORAN & HARRIS 1989) isotopische Fraktionierung zwischen Ausgangssulfid und resultierendem Sulfat zu erwarten. Bei einer sehr heterogenen regionalen Verteilung der isotopischen Zusammensetzung des Pyrits ist demzufolge die lokale Übereinstimmung von  $\delta^{34}\text{S}$ -Pyrit und  $\delta^{34}\text{S}$ -Sulfat ein Indiz für in-situ-Oxidation. Im westlichen Grundwasserbereich ist diese Übereinstimmung nur in der Messstelle A1 (Abb. 7) gegeben. In diesem Bereich sind die gewachsenen Sedimente besonders großflächig angeschnitten, so dass nach wie vor eine Belüftung und folglich eine rezente Pyritoxidation erfolgen kann. Alle übrigen Grundwassermessstellen westlich des Sees weisen deutliche isotopische Unterschiede zwischen Pyrit und Sulfat auf, wodurch eine in-situ-Oxidation ausgeschlossen ist.

Bei den Grundwassermessstellen auf der Kippe gibt es ebenfalls keine isotopische Übereinstimmung zwischen Pyrit und Sulfat. Allerdings streuen aufgrund der extremen Materialinhomo-

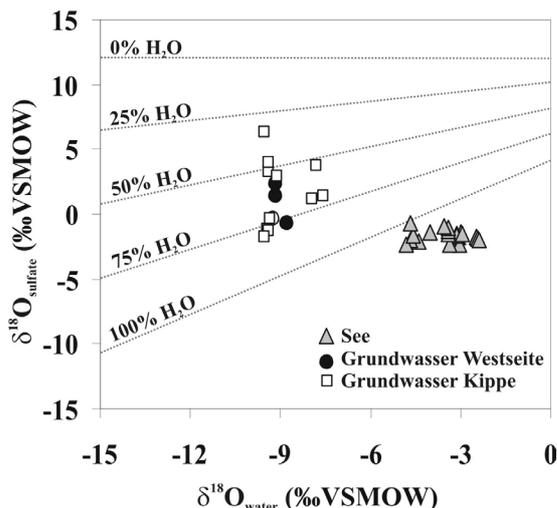


Abb. 8: Sauerstoffisotopenzusammensetzung im Wasser und Sulfat im Restloch 111-Gebiet

genität die  $\delta^{34}\text{S}$ -Pyrit-Werte selbst im dm-Bereich erheblich, so dass schon geringe Fließwege ausreichen, um eine deutliche Isotopendifferenz hervorzurufen. Sehr hohe Sulfat- und Eisengehalte sowie niedrige pH-Werte in den meisten Kippenmessstellen deuten aber eindeutig auf rezente Pyritoxidation hin.

In Bergbaufolgelandschaften kann Pyritoxidation entweder im aeroben Milieu mittels gelösten Sauerstoffs oder anaerob durch dreiwertiges Eisen vollzogen werden. Beide Prozesse erzeugen charakteristische Sauerstoffisotopensignaturen im neu gebildeten Sulfat, da jeweils unterschiedliche Anteile von Wasser- und Luftsauerstoff ins Sulfatmolekül eingebaut werden. Die Abhängigkeit des  $\delta^{18}\text{O}$ -Sulfat-Wertes von den relativen Anteilen von  $\text{O}_2$  aus Wasser und Luft beschreibt Gleichung (1).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} = X_{\text{O}_2} (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \epsilon_{\text{O}_2}) + X_{\text{H}_2\text{O}} (\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} + \epsilon_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (1)$$

$X_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$ : relative Anteile von Luftsauerstoff und Wasser

$\epsilon_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$ : Anreicherungsfaktoren für Sauerstoff aus Luft und Wasser

Die genaue Bestimmung der Sauerstoffanteile aus Wasser und Luft gestaltet sich jedoch schwierig, da die Anreicherungsfaktoren  $\epsilon_{\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}}$  sehr variabel sein können (VAN STEMPVOORT & KROUSE, 1994). Nach TAYLOR & WHEELER (1994) betragen für die Oxidation von Pyrit im sauren Milieu  $\epsilon_{\text{O}_2}$  -11.2 ‰ und  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$  +4.1 ‰. Mittels der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Luftsauerstoffs (23.5‰) und des Wassers und unter Berücksichtigung der genannten Anreicherungsfaktoren kann der  $\delta^{18}\text{O}$ -

Wert des Sulfats dazu verwendet werden, den Oxidationsmechanismus abzuschätzen.

Die Mehrheit der Grundwasserproben liegt in einem Bereich zwischen 50 und 75% Sauerstoffeinbau aus Wasser. Dieser Umstand deutet allgemein auf gemischte Oxidationsbedingungen hin, wobei die beiden möglichen Mechanismen etwa zu gleichen Teilen relevant sind. Alle Seewasserproben liegen allerdings außerhalb des 0...100%-Bereiches. Dies wird durch die sekundäre verdunstungsbedingte  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung im Seewasser verursacht. Dieser Umstand führt zu der entscheidenden Schlussfolgerung, dass der Bildungsort des Seewassersulfats nicht im See selbst liegen kann, dass also gelöster Sauerstoff und eingetragenes dreiwertiges Eisen keine für den Sulfatpool des Sees relevante Oxidation im Seesediment verursachen.

Abbildung 8 zeigt die Gegenüberstellung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Sulfats und des dazugehörigen Wassers für Grund- und Seewasserproben des Untersuchungsgebietes. Außerdem sind die berechneten Zusammenhänge für verschiedene prozentuale Wassersauerstoffanteile dargestellt.

## Dissimilatorische Sulfatreduktion

Bei der Sulfatreduktion kommt es zu einer Anreicherung von sowohl  $^{34}\text{S}$  als auch  $^{18}\text{O}$  im verbleibenden Sulfat. In der Gegenüberstellung von Sulfatgehalten bzw. der Fraktion des Residualsulfats und den  $\delta^{34}\text{S}$ - bzw.  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten müssten bei Vorliegen von dissimilatorischer Sulfatreduktion Wertetrends sichtbar werden, die sich durch logarithmische Funktionen (Rayleigh-Fraktionierungsgleichung) beschreiben lassen:

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4} = \epsilon \ln f + \delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4\text{-initial}} \quad (f = C_{\text{SO}_4\text{-initial}} / C_{\text{SO}_4\text{-gemessen}})$$

In Abbildung 9 ist die Beziehung zwischen der Fraktion des Residualsulfats und  $\delta^{34}\text{S}$  bzw.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$  für Grundwasserproben aus dem GWL westlich des Sees dargestellt. In beiden Diagrammen wird der deutliche Reduktionstrend veranschaulicht. Aus den Funktionsgleichungen in Abbildung 9, die durch logarithmische Anpassung der Daten (ohne Messstelle A6) ermittelt wurden, können die mittleren initialen Isotopenverhältnisse des Sauerstoffs und Schwefels im Ausgangssulfat und die bei der Reduktion wirksamen Anreicherungsfaktoren direkt abgelesen werden.

Sowohl die Anreicherungsfaktoren selbst als auch das Verhältnis der Anreicherungsfaktoren liegen in Bereichen, die in natürlichen Systemen häufig beobachtet werden (FRITZ et al. 1989).

Die Gegenüberstellung von Sulfatgehalten und  $\delta^{34}\text{S}$  bzw.  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$  für Grundwasserproben aus der Kippe südlich, westlich und nördlich des Sees in Abbildung 10 zeigt keine Korrelation. Obwohl es in Messstelle D4 zu einer erheblichen Anreicherung von  $^{34}\text{S}$  und  $^{18}\text{O}$  kommt, offenbaren die meisten anderen Messstellen unreduzierte

Bedingungen. Dies wird dadurch verursacht, dass in der Kippe anhaltende Pyritoxidation und Mobilisierung gespeicherter Verwitterungsprodukte die Einstellung von stabilen reduzierten Verhältnissen verhindern.

Im Seewasser selbst findet keine Sulfatreduktion statt. Zwar lässt sich an der seetiefsten Stelle unterhalb von 8m eine  $^{34}\text{S}$ -Anreicherung beobachten. Da aber die erhöhten Schwefelisotopenwerte von erhöhten Sulfatkonzentrationen begleitet sind, muss Sulfatreduktion ausgeschlossen

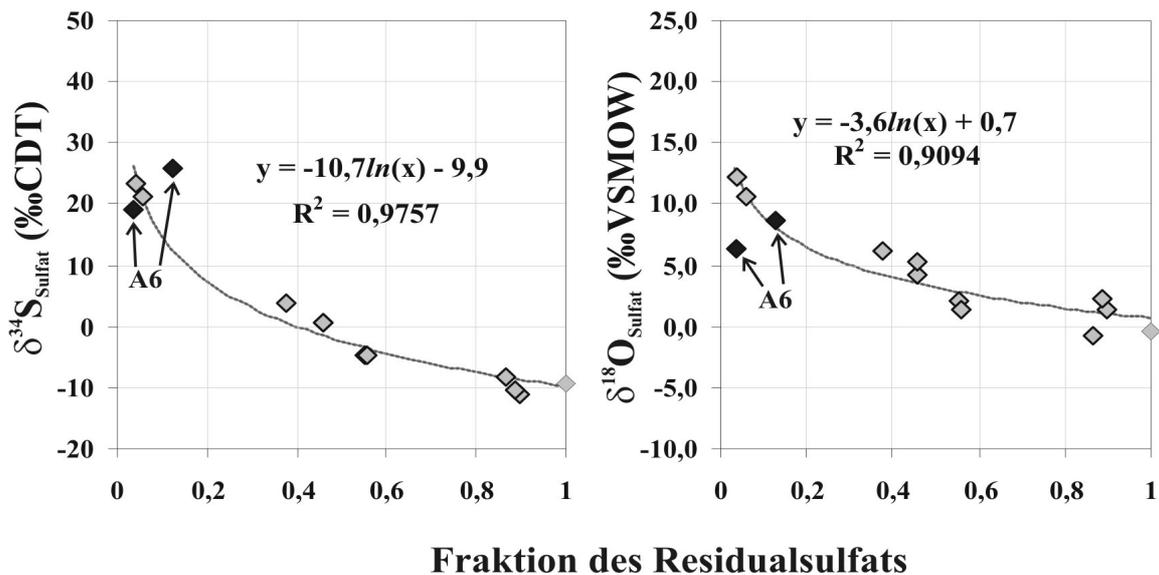


Abb. 9: Abhängigkeit der isotopischen Sulfatzusammensetzung in Grundwasserproben aus ungestörten Bereichen des Restloch 111-Gebietes von der Fraktion des Residualsulfats. (Als initialer Sulfatgehalt wurde der höchste Bestimmte Wert von 860 mg/l verwendet)

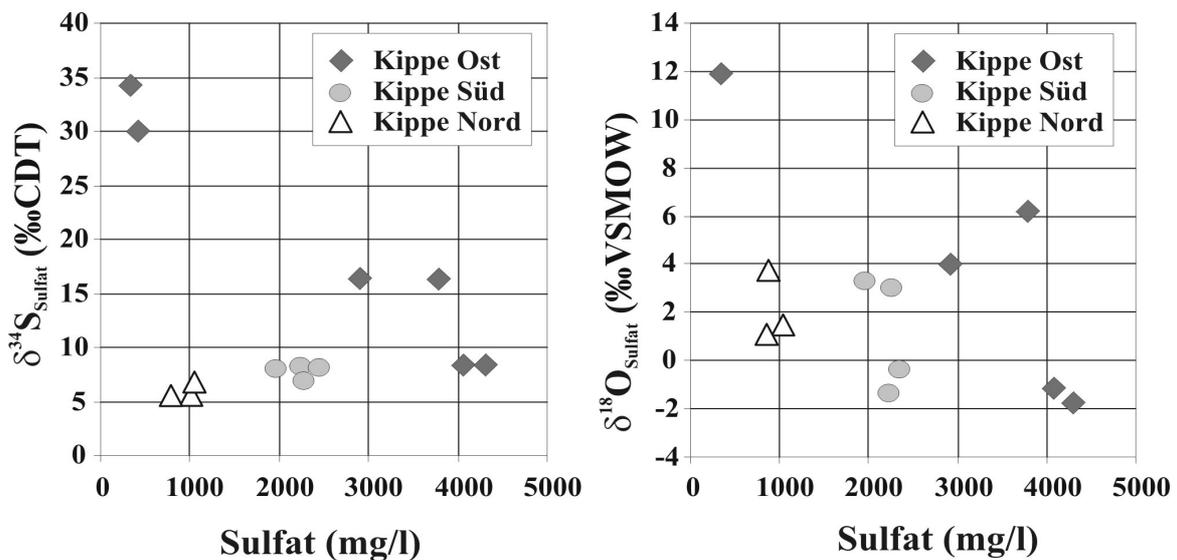


Abb. 10: Zusammenhang zwischen isotopischer Sulfatzusammensetzung in Kippenwässern im Restloch 111-Gebiet und den Sulfatgehalten

Tab. 1: Durchschnittliche Sulfatkonzentrationen und  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte im Restloch 111-Gebiet

Wassertyp	Anzahl der Proben	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	$\text{Fe}^{3+}$ (mg/l)	$\text{Fe}^{2+}$ (mg/l)	$\delta^{34}\text{S-SO}_4^{2-}$ (‰)
Seewasser	22	$1177 \pm 105$	$155 \pm 11$	$2 \pm 2$	$3,7 \pm 0,4$
Grundwasserzustrom (GWL)	4	$790 \pm 68$	>1	$65 \pm 11$	$-9,8 \pm 1,2$
Grundwasserzustrom (Kippe)	4	$2260 \pm 61$	>1	$490 \pm 105$	$+7,6 \pm 0,4$

sen werden. Vielmehr wird das beobachtete Verhalten durch den verstärkten Zustrom isotopisch schwereren Sulfats in den tiefen Seebereichen verursacht.

## Bilanzierung des Sulfateintrages

Die beiden unterschiedlichen Zustromregionen (südwestliches Seeufer - Zustrom aus GWL, südliches Seeufer - Zustrom aus Kippe) und auch der überwiegende Seewasseranteil sind durch sehr homogene Sulfatkonzentrationen und Isotopenverhältnisse charakterisiert (Tab. 1).

Da im See keine Prozesse stattfinden, die eine Fraktionierung der Schwefelisotope nach sich ziehen, kann das Seewassersulfat als Mischung der beiden Zustromkomponenten betrachtet werden. Über eine einfache Mischungsgleichung lassen sich die relativen Anteile von GWL-Sulfat und Kippensulfat im Seesulfat berechnen (Sulfat aus GWL: 22 %, Kippensulfat 78 %). Die isopenhydrologische Bilanzierung des Sees ergab einen jährlichen Gesamtgrundwasserzustrom von  $23700\text{m}^3$  (KNÖLLER & STRAUCH 2002). Mit Hilfe der relativen Sulfatanteile lassen sich die Teilvolumina des Zustroms aus GWL und Kippe ermitteln ( $V\text{-GWL} = 10700\text{m}^3$ ,  $V\text{-Kippe} = 13000\text{m}^3$ ). Die Teilvolumina und die dazugehörigen Sulfatkonzentrationen erlauben dann die herkunftsspezifische Berechnung der Sulfateinträge. Während mit dem Grundwasserzustrom aus den GWL jährlich ca. 8500 kg Sulfat in den See eingetragen werden, liefert das Kippengrundwasser mehr als 29000 kg.

Zusammenfassend können anhand der isotopischen Untersuchung von schwefelhaltigen Verbindungen folgende Aussagen für das Restloch 111-Gebiet abgeleitet werden:

- Sulfatreduktion im westlichen Grundwasserleiter verhindert den weitreichenden hydrochemischen Einfluss der ehemaligen Bergbauaktivitäten.
- Anhaltende Pyritoxidation und Mobilisierung von Verwitterungsprodukten verzögern

hydrochemische Autoregeneration in der Kippe auf unbestimmte Zeit.

- Durch Anbindung der Kippe an den Restloch 111 wird die anhaltende Versauerung auch im Seewasser wirksam. Für die geplanten Sanierungsmaßnahmen am TRS 111 ergibt sich daher die entscheidende Konsequenz, dass der mit dem Grundwasserzustrom verbundene Eintrag von gelösten Stoffen berücksichtigt werden muss.

## Literatur

- FRITZ, P., BASHARMAL, G.M., DRIMMIE, R.J., IBSEN, J., QURESHI, R.M.: Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial sulfate reduction. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)* 79 (1989), 99-105
- HARRISON, A.G., THODE, H.G.: Mechanism of the bacterial reduction of sulphate from isotope fractionation studies. *Transactions of the Faraday Society* 54 (1958), 84-92
- HOEFS, J.: *Stable isotope geochemistry*. Berlin, Heidelberg, New York, Springer, 1997, 201 S.
- KAPLAN, I.R., RITTENBERG, S.C.: Microbiological fractionation of sulphur isotopes. *Journal Gen. Microbiology* 34 (1964), 195-212
- KEMP, A.L.W., THODE, H.G.: The mechanism of the bacterial reduction of sulphate and of sulphite from isotope fractionation studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 32 (1968), 71-91
- KNIEF, K.: Isotopenbiogeochemische Untersuchungen über Umsetzungsprozesse des Schwefels in Agrarökosystemen mittels der stabilen Isotope  $^{34}\text{S}$  und  $^{18}\text{O}$ . Dissertation Universität München, UFZ-Bericht Nr. 12/1998, 1998, 174 S.
- KNÖLLER, K.: Anwendung stabiler Umweltisotope zur Bewertung hydrochemischer Zustände und Prozesse in Folgelandschaften des Braunkohlebergbaus. Dissertation Universität

- Leipzig, UFZ-Bericht Nr. 33/2000, 2000, 153 S.
- KNÖLLER, K.; STRAUCH, G.: The application of stable isotopes for assessing the hydrological, sulfur, and iron balances of acidic mining lake ML111 (Lusatia, Germany) as a basis for biotechnological remediation. *Water, Air and Soil Pollution - Focus: Biotechnological Remediation of Water Pollution* (2002), im Druck
- KROUSE, H.R., CASE, J.W.: Sulphur isotope ratios in water, air, soil and vegetation near Teepee Creek gas plant, Alberta. *Water, Air, and Soil Pollution* 15 (1983), 11-28
- KROUSE, H.R., LEGGE, A.H., BROWN, H.M.: Sulphur gas emissions in the boreal forest: the West Whitecourt case study: V. Stable sulphur isotopes. *Water, Air, and Soil Pollution* 22 (1984), 321-347
- KROUSE, H.R.: Sulphur isotopes in our environment. In: Fritz, P., Fontes, J. Ch. (Hrsg.), *Handbook of environmental isotope geochemistry, Vol. 1: The terrestrial environment A*. Amsterdam, New York, Elsevier, 1980, 435-471
- MAYER, B., FRITZ, P., PRIETZEL, J., KROUSE, H.R.: The use of stable sulfur and oxygen isotope ratios for interpreting the mobility of sulfate in aerobic forest soils. *Applied Geochemistry* 10 (1995), 161-173
- RAFTER, T.A.: Oxygen isotopic composition of sulphates-part I: A method for the extraction of oxygen and its quantitative conversion to carbon dioxide for isotope radiation measurement. *New Zealand Journal of Science* 10 (1967), 493-510
- REES, C.E.: A steady-state model for sulphur isotope fractionation in bacterial reduction processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37 (1973), 1141-1162
- TAYLOR, B.E., WHEELER, M.C., NORDSTROM, D.K.: Isotope composition of sulfate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. *Nature* 308 (1984), 538-541
- TAYLOR, B.E., WHEELER, M.C.: Sulfur- and oxygen isotope geochemistry of acid mine drainage in the Western United States. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Hrsg.), *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. Washington D.C., American Chemical Society Symposium Series 550, 1994, 481-514
- THODE, H.G., MACNAMARA, J., COLLINS, C.B.: Natural variations in the isotopic content of sulphur and their significance. *Canadian Journal of Research B27*, 361-373
- TORAN, L., HARRIS, R.F.: Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1989), 2341-2348
- TROFIMOV, A.: Isotopic composition of sulphur in meteorites and in terrestrial objects. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 66 (1949), 181-184
- VAN STEMPVOORT, D.R., KROUSE, H.R.: Controls of  $\delta^{18}\text{O}$  in sulfate. Review of experimental data and application to specific environments. - In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Hrsg.), *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*. Washington D.C., American Chemical Society Symposium Series 550, 1994, 447-480.

# Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Indikator für Herkunft und Mischungsprozesse in der Grube Himmelfahrt (Freiberg)

M. Tichomirowa, F. Haubrich, M. Junghans, S. Pelkner

TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Brennhausgasse 14, 09596 Freiberg/Sachsen;  
E-mail: tichomir@mineral.tu-freiberg.de

---

In der Polysulfidierzlagerstätte Freiberg wurde über acht Jahrhunderte Bergbau betrieben, ehe 1968 die endgültige Stilllegung und Flutung der Gruben erfolgte. Das Grubengebäude kann seither in einen ca. 500m tiefen gefluteten Bereich (bis zum Niveau des Rothschönberger Stollns) und einen ca. 200m mächtigen ungefluteten Bereich unterteilt werden. Die mit dem Abbau verbundene Absenkung des Grundwasserspiegels ermöglicht die Oxidation von Sulfiden, was zur Bildung saurer Grubenwässer mit hohen Sulfat- und Schwermetallfrachten führt. Die Stollnwässer der Freiburger Grube gelten als Haupteinträger für Schwermetalle in die Elbe (MARTIN et al., 1994).

In den letzten Jahren liefen im Rahmen mehrerer Forschungsprojekte der Arbeitsgruppe von Prof. P. Beuge intensive Untersuchungen zum geochemischen Milieu der Freiburger Grubenwässer (u.a. BAACKE, 1995; DEGNER, 1996; WINKLER, 1998; BAACKE, 1999; HARZER, 1999). Wesentliche Erkenntnisse zur Mobilisation, Migration und Präzipitation der geochemisch relevanten Schwermetalle Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb und Zn im Grubenraum und deren Abhängigkeit vom pH-Wert der Grubenwässer hat BAACKE (1999) dargestellt. Danach werden Schwermetalle, As und Sulfat aus den sulfidischen (Rest-)Erzen (wie Pyrit, Sphalerit, Galenit, Arsenopyrit, Chalkopyrit) in stark sauren Verwitterungslösungen mobilisiert, Al aus den silikatischen Mineralen des Nebengesteins (Freiburger Gneis). Ein Teil der Schwermetalle wird jedoch in Sekundärmineralen (wie Jarosit, Anglesit, Scorodit, Alluminat, Illit, Gips, Hämatit) wieder gebunden.

HAUBRICH (2001) führte umfangreiche Untersuchungen der Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse in den Grubenwässern des **ungeflu-**

**teten Bereichs** der Freiburger Region durch. Er erkannte, dass die von den Bergleuten als Letten bezeichneten Bereiche der eigentliche Ort der Sulfidoxidation sind, in denen die stark sauren Verwitterungslösungen (von ihm als Lettenporenlösungen bezeichnet) gebildet werden. Die Schwefelisotopenverhältnisse dieser Porenlösungen sind mit denen der Primärsulfide (insbesondere Galenit, Sphalerit, Pyrit) identisch und dienen als Beweis für die Herkunft der Grubenwässersulfate durch Sulfidoxidation. Die bereits von KOLITSCH (1996) aufgezeigte Zunahme des Sulfatgehaltes in einigen Grubengängen mit steigender Tiefe konnte HAUBRICH (2001) am Beispiel des Schwarzen Hirsch Stehenden mehrfach überzeugend dokumentieren und gleichzeitig anhand der Veränderung der Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse den zunehmenden Einfluss der Porenwässer in den tieferen Grubenbauen nachweisen. Die Grubenwässer des ungefluteten Bereichs der Freiburger Grube stellen demnach eine Mischung aus 1) Sulfat des Grund- und Sickerwassers, welches von der Sulfidoxidation der (Rest-)Erze unbeeinflusst ist und 2) Sulfat aus der Sulfidoxidation der (Rest-)Erze dar (HAUBRICH, 2001; HAUBRICH & TICHOMIROWA, 2002). Anhand der Schwefelisotopenverhältnisse des Sulfates der Grubenwässer ist eine Abschätzung des Anteiles der beiden Sulfatquellen möglich. HAUBRICH (2001) und HAUBRICH & TICHOMIROWA (2002) konnten außerdem zeigen, dass in Perioden erhöhter Wasserführung, die in der Regel einige Tage nach größeren Niederschlagsereignissen folgen, die Sulfatkonzentration der Grubenwässer infolge Verdünnung sinkt, jedoch größere Sulfatfrachten ausgetragen werden.

Die detaillierte Untersuchung von zwei Lettenproben (PELKNER, 2000; TICHOMIROWA et al.,

2002) ergab starke Schwankungen der physikochemischen (z.B. Leitfähigkeit, Eh) und chemischen Parameter (Elementkonzentrationen) sowie der Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse des gelösten Sulfates der Lettenporenlösung. Diese Heterogenität im cm-Bereich ist wahrscheinlich Folge der unterschiedlichen Zusammensetzung (Paragenese) der Primärerze und weist auf einen äußerst geringen Austausch der Porenwässer hin. Es ist daher möglich, dass unterschiedliche Reaktionsmechanismen der Sulfidoxidation auf kleinstem Raum ablaufen. TICHOMIROVA et al. (2002) nutzten Schwefelisotopenverhältnisse zusammen mit der geochemischen Zusammensetzung und röntgenographischen Untersuchungen des im wesentlichen Pb-haltigen Jarosits der Freiburger Grube als Argumentation für seine Bildung aus der Oxidation des Galenites. Im schwerlöslichen Jarosit wird ein großer Teil des Pb in der Freiburger Grube fixiert und zurückgehalten. Die geochemischen und isotopengeochemischen Untersuchungen der zwei Lettenproben (Jarosit-Lette und Skorodit-Lette) führten zu der Annahme, dass die Sulfidoxidation stufenweise abläuft, wobei zuerst Galenit und Arsenopyrit oxidiert werden (TICHOMIROVA et al., 2002). Aufgrund seiner geringeren Löslichkeit geht die Oxidation des Sphalerits langsamer von statten. Mehrere Anzeichen deuten darauf hin, dass die Pyritoxidation am wenigsten vorangeschritten ist.

Nach JUNGHANS et al. (2002) unterscheiden sich die Primärerze der spät- und postvariszischen Bildungsphase sehr deutlich in ihren Schwefelisotopensignaturen. Geochemisch ähnliche Oxidationsprodukte können daher anhand ihrer Schwefelisotopenverhältnisse dem entsprechenden Mineralisationszyklus zugeordnet werden.

Am Schacht „Reiche Zeche“ des Freiburger Grubenreviers sind Tiefenmessungen möglich, die Auskunft über den Zustand sowie zu zeitlichen Veränderungen des 500m mächtigen **gefluteten Bereichs** geben. Langjährige Messungen am Überlauf des „Reiche Zeche“ Schachtes zeugen von einer Abnahme der Mineralisation des Flutungswassers seit Flutungsende 1971 (z. B. MILDE, 1973; BAACKE, 1999), wobei auch zeitweise Erhöhungen bestimmter Konzentrationen zu verzeichnen waren (KOLITSCH et al., 2001). Die geringe Konzentration an gelöstem Sauerstoff im austretenden Flutungswasser am Überlauf des „Reiche Zeche“ Schachtes kann als Indiz für immer noch aktive Sulfidoxidationsprozesse im gefluteten Grubenraum gedeutet werden.

Isotopenuntersuchungen am Sulfat des Flutungswassers wurden durch HAUBRICH (2001) und JUNGHANS (in KOLITSCH et al., 2001) durchgeführt. Das Flutungswasser unterscheidet sich von den Grubenwässern des ungefluteten Bereichs durch höhere Sulfatkonzentrationen und liegt nicht auf der  $\delta^{34}\text{S} - \delta^{18}\text{O}$  Mischungslinie der schwach mineralisierten Tageswässer (vgl. Abb. 5 in KOLITSCH et al., 2001). Die berechnete hypothetische Zusammensetzung des Flutungswassers aus 50 % Grundwasser, 45 % Tageswasser und 5 % Gangwasser offenbart deutlich den Überschuss an Sulfat, Na und Cl sowie höhere  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ -Werte, die auch durch einen höheren Sulfatanteil aus der Sulfidoxidation nicht erklärt werden können (KOLITSCH et al., 2001). Die Sauerstoffisotopenverhältnisse des Flutungswassers zeigen in den letzten Jahren nur noch geringe teufenabhängige Unterschiede und stützen somit die Aussage einer weitestgehenden Durchmischung der Grubenwässer, die anhand der ausgeglichenen Temperaturen und Stoffkonzentrationen über die gesamte Schachtsäule getroffen wurde (KOLITSCH et al., 2001). Demgegenüber zeigen die Schwefel- und Sauerstoffisotopenverhältnisse des Sulfates deutliche teufenabhängige Schwankungen, die auf mögliche Zuflüsse in den 8. und 11. Sohlen hinweisen können. Trotz einer guten chemischen Durchmischung liefern die Isotopenverhältnisse somit Hinweise auf evt. Eintrag von Wässern, deren isotopengeochemische Merkmale nicht nur von der Sulfidoxidation geprägt wurden und die aus anthropogenen Quellen stammen könnten. Aufgrund der S- und O-Isotopensignaturen und der Sulfatkonzentrationen vermuten KOLITSCH et al. (2001) einen Zufluss aus dem Morgensterner Revier. Die Abnahme der  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ - und  $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ -Werte des Flutungswassers am „Reiche Zeche“ Schacht von 1997 bis 2001 könnte als Abnahme des Zuflusses aus dem Morgensterner Revier gedeutet werden, die auf eine Stollnsanierung im Jahre 1997 zurückzuführen ist (KOLITSCH et al., 2001).

Die oben genannten Ergebnisse zeigen Möglichkeiten der Anwendung von S- und O-Isotopenuntersuchungen:

- bei der Identifizierung der S-Quellen:
  - aus Sulfidoxidation oder unbeeinflusstem Grund- und Sickerwasser
  - aus welchem Primärerz: spät- oder postvariszisch

- aus welchem Primärsulfid: z. B. Pb-haltiger Jarosit aus Galenit
- und bei der Identifizierung von Mischprozessen:
  - im Tages- und Gangwasser (Mischung von unbeeinflussten Grund- und Sickerwasser mit Porenlösungen)
  - im Schachtwasser: Zufluss von Wässern mit unterschiedlichen Isotopen-signalen.

## LITERATUR

- BAACKE, D. (1995): Geochemie untertägiger Stoffflüsse in Stollnwässern der Grube Freiberg. – Unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- BAACKE, D. (1999): Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube Freiberg/ Sachsen.- Unveröff. Dissertation TU Bergakademie Freiberg.
- DEGNER, T. (1996): Der Schwermetalltransport im Rothschnberger Stolln in Abhängigkeit von gegenwärtigen und zukünftigen Abflusssraten. – Unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- HARZER, S. (1999): Mineralogisch – geochemische Charakterisierung des Minerals Jarosit als Zwischenprodukt der Sulfidverwitterung von Erzgängen der Himmelfahrt – Fundgrube. – Unveröff. Studienarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- HAUBRICH, F. (2001): Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Tracer für Wechselwirkungen zwischen Atmo-, Pedo-, Hydrosphäre und der Sulfidzerlagerstätte in der Region Freiberg. – Wissenschaftliche Mitteilungen 17, Institut für Geologie, TU Bergakademie Freiberg.
- HAUBRICH, F. & TICHOMIROVA, M. (2002): Sulfur and oxygen isotope geochemistry of acid mine drainage – the polymetallic sulfide deposit „Himmelfahrt Fundgrube“ in Freiberg (Germany). – Isotopes in Environmental and Health Studies (in print).
- JUNGHANS, M. et al. (2002): Veröffentlichung in Arbeit.
- KOLITSCH, S. (1996): Hydrogeologische Untersuchungen in der Himmelfahrt Fundgrube. – unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- KOLITSCH, S.; JUNGHANS, M.; KLEMM, W. & TICHOMIROVA, M. (2001): Der Flutungsraum des Grubenfeldes Freiberg: Hydrochemie, Isotopengeochemie und Hydraulik. Wissenschaftliche Mitteilungen 18, Institut für Geologie, TU Bergakademie Freiberg, 14 – 26.
- MARTIN, M.; BEUGE, P.; KLUGE, A. & HOPPE, T. (1994): Grubenwässer des Erzgebirges – Quelle von Schwermetallen der Elbe. – Spektrum der Wissenschaften 5/94, 102 – 107.
- MILDE, G. (1973): Gutachterliche Stellungnahme zur Qualität der Wässer des Rothschnberger Stollns und sich andeutenden Tendenzen. – Unveröff. Gutachten, TU Bergakademie Freiberg.
- PELKNER, S. (2000): Untersuchungen von Sulfidoxidationsprozessen in der Lehrgrube „Reiche Zeche“ der TU Bergakademie Freiberg am Beispiel von zwei in-situ Letten. Unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.
- TICHOMIROVA, M.; PELKNER, S.; JUNGHANS, M. & HAUBRICH, F. (2002): Sulfide oxidation in acid mine drainage: relationship between precipitated and dissolved sulfates at the polymetallic sulfide deposit Freiberg (Germany) and consequences for mobilisation of heavy metals. Wiley (submitted).
- WINKLER, C. (1998): Verfolgung des vertikalen Migrationsweges und Bilanzierung ausgewählter Elemente entlang der mineralisierten Gangzone des „schwarzen Hirsch Stehenden“. – Unveröff. Diplomarbeit TU Bergakademie Freiberg.



# Untersuchung hydrodynamischer Prozesse eines Karstsystems unter Verwendung natürlicher und künstlicher Tracer

F. Einsiedl, W. Stichler, P. Maloszewski

GSF – Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, GmbH, Institut für Hydrologie – IFH, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 Neuherberg; E-mail: einsiedl@gsf.de

## Einleitung und Zielsetzung

In weiten Teilen der Welt dienen Karstaquifere der Trinkwasserversorgung. Annähernd 25 % der Weltbevölkerung beziehen ihr Trinkwasser aus Karstaquiferen (FORD & WILLIAMS, 1989).

Auf Grund der hydraulischen Eigenschaften derartiger Grundwasserleiter entsteht aber ein weitreichender Nutzungskonflikt zwischen der Trinkwassergewinnung und der Landnutzung. Bei intensiver Verkarstung ist das Karstsystem geprägt durch Dolinen, Schwinden oder offene Karstspalten. Im Untergrund prägen linear angelegte Lösungshohlräume, geringfügig korrosiv erweiterte Klüfte aber auch eine Eigenporosität des Gesteins die Grundwasserbewegung. Diese Karstformen begünstigen eine rasche Infiltration von Niederschlag und führen zum Teil zu hohen Fließgeschwindigkeiten im Untergrund. Daraus ergibt sich für Karstaquifere ein hohes Gefährdungspotential gegenüber Kontaminationen.

Markierungen mit natürlichen und künstlichen Tracern können Aufschluss über die hydrodynamischen Prozesse des unterirdischen Abflusssystems geben. Bei einer Interpretation von Tracerdurchgangskurven im Karst sind auch bei monomodalen Durchgangskurven mehrere individuelle Fließpfade in der vadosen und gesättigten Zone in Betracht zu ziehen (BEHRENS et al., 1997) sowie Austauschprozesse zwischen Matrix- und Kluftwasser (MALOSZEWSKI & ZUBER, 1993) in die Auswertung einzubeziehen. Letzteres legen Ergebnisse von am IfH laufenden Untersuchungen zu direkten Abflusskomponenten im Karst der Frankenalb und ihrem Anteil am Gesamtabfluss während Niederschlagsereignissen nahe. Dieser komplexe Sachverhalt – eine Überlagerung von Fließwegen in der Schicht-

und Massenfazies sowie diffusive Prozesse zwischen mobilem Kluftwasser und immobilem Wasser der Matrix - soll in einem Multitracerexperiment erfasst werden. Der zuletzt genannte Prozess ist mit einem einzigen Tracer nicht zu lösen, wohl aber mit einer Kombination von Tracern, die sich in ihrem Diffusions- und Sorptionsverhalten unterscheiden, wie beispielsweise Uranin, Bromid und Lithium. Lithium ist nach Einschätzung von BEHRENS et al. (2001) als sorptiv einzuschätzen. Die Diffusionskoeffizienten  $D_m$  der Tracer Uranin (Ur), Bromid (Br<sup>-</sup>), Chlorid (Cl<sup>-</sup>) und Lithium (Li<sup>+</sup>) ( $D_{m \text{ Ur}} = 0,5 \cdot 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}$ ,  $D_{m \text{ Br,Cl}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}$ ,  $D_{m \text{ Li}} = 0,7 \cdot 10^{-9} \text{ [m}^2/\text{s]}$ ) (FRICK, 1993) unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Die sorptiven Eigenschaften von Lithium sollen deshalb genutzt werden, den Effekt der Matrixdiffusion durch reversible Sorption des Tracers in der Matrix besser herausarbeiten zu können und unter Umständen auch die Grundwasserbewegung in Lösungshohlräumen von der im sekundär geweiteten Kluftnetz zu trennen.

Die Klärung der hydrodynamischen Prozesse dient vor allem dazu, biogeochemische Prozesse (NAUMANN, 1998; MÜLLER et al., 1999) den unterschiedlichen geologischen Faziesseinheiten (Schichtfazies, Massenfazies) und Karstformen zuzuordnen und Konsequenzen für einen nachhaltigen Trinkwasserschutz aufzuzeigen.

## Geologie

Zahlreiche Publikationen geben einen Überblick über die Geologie der Frankenalb und das Arbeitsgebiet selbst (SCHMIDT-KALER, 1989, SEILER et al., 1989, SEILER & HEINRICHS, 2000). Deshalb werden nur die für das Verständnis

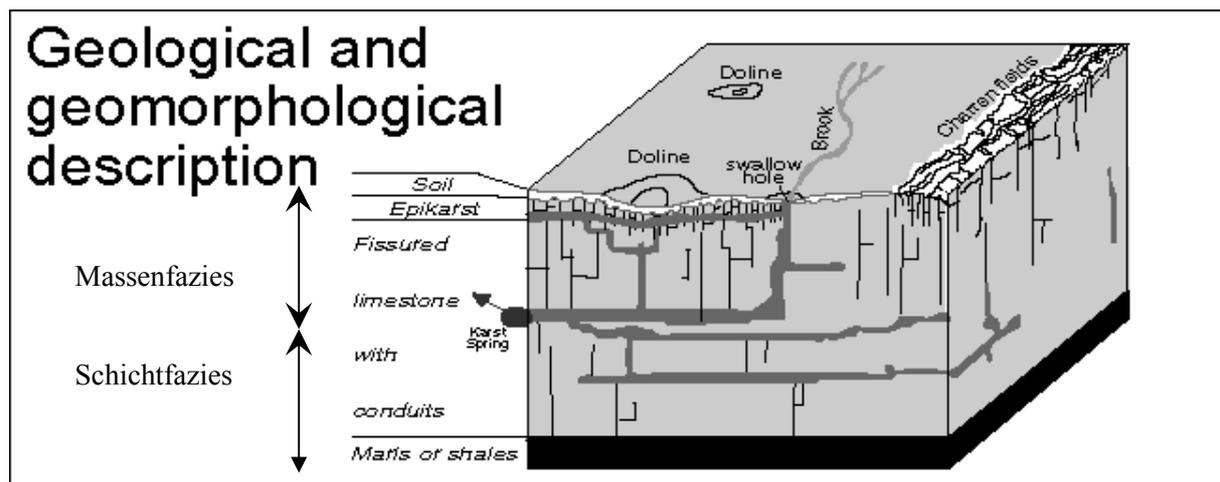


Abb. 1: Konzeptionelles Modell eines Karstaquifers

wichtigsten geologischen Einheiten des Arbeitsgebietes kurz beschrieben.

Die Karbonatgesteine des Malms, die in zwei Sedimentationszyklen entstanden, bilden den Grundwasserleiter. Im Gegensatz zum ersten Zyklus, der vornehmlich von schichtig ausgebildeten Kalken gebildet wird, treten im zweiten Zyklus verbreitet Riffgesteine auf, die nach ihrer Entstehung zum Teil zu Dolomitgesteinen umgewandelt wurden. Sie bilden heute die im Gegensatz zur Schichtfazies klüftig porösen Gesteine der Riff- oder Massenfazies mit Matrixporositäten von 6 Vol. % bis über 30 Vol. % (MICHEL, 1999).

Sinnvoll erscheint es, das Karstsystem in unterschiedliche Reservoirs zu unterteilen. Ein konzeptionelles Modell für einen Karstaquifer mit folgenden Speicher- und Umsatzräumen gibt TRIPET et al 1999 (Abb. 1):

- Bodenzone
- Epikarst
- ungesättigte und gesättigte Zone

Im Bereich des untersuchten Grundwasserleiters liegt eine sogenannte Mischfazies vor. Die gesättigte Zone wird von Gesteinen der Schichtfazies aufgebaut. Darüber folgt eine knapp 130 m mächtige vadose Zone die aus einer ca. 4 m mächtigen Bodenzone und Gesteinen der Massenfazies aufgebaut wird.

## Traceruntersuchungen

Im Bereich der Massenfazies konnten die injizierten Tracer nur äußerst selten und dann nur über Entfernungen von < 3 km nachgewiesen werden (SEILER et al., 1989; GLASER, 1994).

Fließgeschwindigkeiten von 300 bis maximal 1000 m/d (SEILER et al., 1995) waren dabei festzustellen. In Schichtfaziesgebieten mit einem teilweise sekundär geweiteten Kluftnetz lagen die Fließgeschwindigkeiten um 1500 m/d. Linear angelegte Lösungshohlräume, die in der Bankfazies häufig und in der Massenfazies selten auftreten zeigten dagegen Fließgeschwindigkeiten von über 2000 m/d.

Die Auswertung von Umwelttracern ( $^3\text{H}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^{85}\text{Kr}$ , F11, F12, F113) im Bereich der Mischfaziesgebiete gab Hinweise, dass die mittlere Verweilzeit des Wassers im Untergrund nicht alleine auf die Wasserspeicherung in der gesättigten Zone zurückzuführen ist. Offenbar erfolgt in den porösen Massenfaziesgesteinen oberhalb des regionalen Grundwasserspiegels eine bedeutende Zwischenspeicherung (GLASER 1998) mit mittleren Verweilzeiten von mehreren zehner Jahren (RAU, 1998). Dieser Speicherraum kann beispielsweise durch den Epikarst gegeben sein und einen entscheidenden Umsatzraum für mikrobiologische Prozesse darstellen.

## Abflusskomponenten

Die Auswertung der Ergebnisse der Abflusskomponentenseparierung wird hier nur kurz diskutiert und an anderer Stelle publiziert (EINSIEDL & STICHLER, 2002). Für die quantitative Bestimmung einzelner Abflusskomponenten während einer Hochwasserspitze wurde neben den im Grundwasser vorhandenen Tracern Cl<sup>-</sup> und Sr<sup>2+</sup> das stabile Isotop  $^{18}\text{O}$  herangezogen. Das Mischungsmodell mit den zwei Komponenten ergab für die direkte Komponente Abflussanteile zwischen 10 % ± 3 % (Sr, Cl) und 16 % ± 3 % ( $^{18}\text{O}$ ) am Gesamtabfluss (Abb. 2). Die Konzent-

rationen der beobachteten Wasserinhaltsstoffe waren in Schichtfaziesquellen 12 Stunden nach Erreichen der maximalen Verdünnung wieder auf ihre Ausgangskonzentration zurückgegangen. Die mit den Tracern Strontium, Chlorid und  $^{18}\text{O}$  bestimmten Anteile an Ereigniswasser sind unter Berücksichtigung des analytischen Messfehlers identisch. Es ist bei der Fehlerbetrachtung auch beispielsweise anzumerken, dass Strontium kei-

ner homogenen Verteilung im Arbeitsgebiet unterliegt und als nicht konservativer Tracer zu betrachten ist. Deshalb sind nicht alle räumlichen und zeitlichen Variationen der Tracergehalte berücksichtigt und führen eventuell zu einer Unterschätzung der direkten Komponente.

Abbildung 2 stellt die Tracerdurchgangskurven von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  u.a. für das Quelleinzugsgebiet dar, in dem auch der Tracerversuch mit Uranin

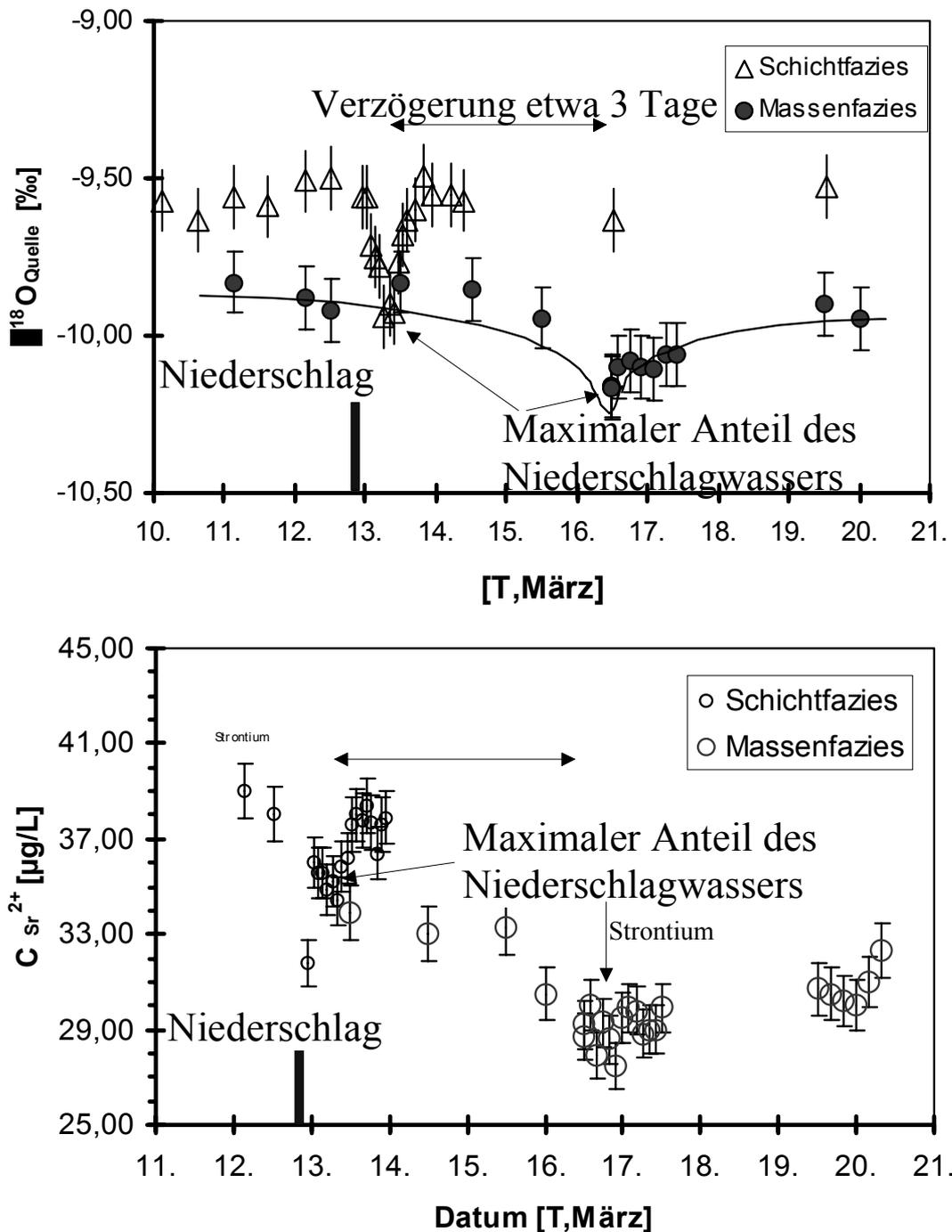


Abb. 2: Vergleich der zeitlichen Variation des  $\delta^{18}\text{O}$  und der Ionenkonzentrationen  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$

durchgeführt wurde (Kreissignatur). Der Anteil der direkten Komponente wird mit  $\text{Sr}^{2+}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  auf 12-15 % abgeschätzt.

Eine erste Auswertung von mehreren Hochwasserereignissen, die in verschiedenen Quelleinzugsgebieten durchgeführt wurden, lassen die Schlussfolgerung zu, dass die indirekten Komponenten (Basisabfluss, Epikarstreservoir) den Hauptanteil bei Hochwasserereignissen im Karst bilden und im Mittel nur einen Anteil von 13 % Ereigniswasser (direkter Abfluss) am Gesamtabfluss während einer Hochwasserspitze darstellt. MALOSZEWSKI et al. (2002) bestimmte mit Hilfe von  $^{18}\text{O}$  für das Karstmassiv der Schneeanpe einen Anteil der direkten Komponente am Gesamtabfluss von knapp 18 %. Da aus den Ergebnissen des Multitracerversuchs gefolgert werden kann, dass neben dem Drainageabfluss ein weiterer Fließweg vermutlich über ein Epikarstsystem erfolgt, ist nach jetzigem Wissensstand eine Zwei-Komponentenseparation nicht mehr ausreichend, die Abflussbildung in diesem Karstsystem zu beschreiben. Das 2-Komponenten-Mischungsmodell ist dann durch eine 3-Komponentenseparation zu ersetzen und ist Gegenstand der derzeitigen Untersuchungen. Es sei in diesem Zusammenhang aber darauf hingewiesen, dass die dazu notwendige Identifizierung der chemischen Zusammensetzung der Endglieder äußerst schwierig erscheint (RICE & HORNBERGER, 1998).

Die Ergebnisse aus der Abflusskomponentenseparation erlauben auch eine weiterführende Interpretation des Tracerversuchs aus dem Jahre 1999. Abbildung 2 vergleicht den zeitlichen Konzentrationsverlauf der Tracer  $^{18}\text{O}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  für zwei Quelleinzugsgebiete.

Die zeitlichen Verläufe der Tracerkonzentrationen werden im ersten Beispiel alleine durch die Schichtfazies mit Matrixporositäten von  $< 2\%$  geprägt. Beispiel 2 (Kreissignatur) zeigt Konzentrationsverläufe, die auf Eigenschaften der Massenfazies zurückzuführen sind. Die etwa  $6\text{ km}^2$  großen Quelleinzugsgebiete grenzen geographisch direkt aneinander und weisen den gleichen geologischen Aufbau auf. Die prozentuale Abflusserhöhung, die durch das Ereignis hervorgerufen wurde, war an beiden Quellen praktisch identisch.

Offenbar erfolgt aber der Abfluss der direkten Komponente im 2. Beispiel teilweise auch über ein Epikarstsystem, das von Gesteinen der porösen Massenfazies gebildet wird und die beobachteten Tracerdurchgangskurven prägt.

Wie aus obiger Graphik hervorgeht, verursacht das selbe Niederschlagsereignis an der zweiten Quelle (Massenfazies) im Vergleich zur ersten einen um 3 Tage verzögerten Tracerdurchbruch, eine gedämpfte Amplitude und einen langsameren Wiederanstieg der Ionenkonzentrationen und Isotopenwerte im Grundwasser nach Erreichen der maximalen Verdünnung.

Derartige Tailingeffekte wurden in der Literatur oft diskutiert (MALOSZEWSKI & ZUBER, 1993; BECKER & SHAPIRO, 2000) und können auf Austauschprozesse zwischen mobilem Wasser in den Klüften und immobil Phase in der Matrix hinweisen. Die diffusiven Prozesse sind aber nach HAUNS (2000) zur Beschreibung von Tailingeffekten nicht zwingend notwendig. Er sieht für beobachtete Tailingeffekte im Karst auch sogenannte Umkehrströmungsprozesse verantwortlich.

## Markierungsversuch mit Uranin

Der Fluoreszenzfarbstoff Uranin wurde als Markierungsmittel gewählt. Über eine Doline konnten 100 g des Markierungsstoffes in gelöster Form in das Karstsystem injiziert werden. Unmittelbar vor und nach der Tracereingabe gab man etwa 5 Kubikmeter Wasser dem System über die selbe Doline zu, um ein gesättigtes Fließen in der ungesättigten Zone und die geforderte Pulsinjektion für die Auswertung zu gewährleisten.

Die mit dem stabilen Isotop  $^{18}\text{O}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  beobachteten Tailingeffekte und zunächst daraus geschlossenen diffusiven Prozesse und der von SEILER et al. (1995) beschriebene Zusammenhang zwischen Gesteinsausbildung und Grundwasserbewegung wurden für die Auswertung und Interpretation des Markierungsversuches mit Uranin aus dem Jahre 1999 herangezogen. Abbildung 3 stellt die Tracerdurchgangskurve mit Uranin dar. Die in unterschiedlichen Signaturen markierten Durchgangskurven zeigen die aus der theoretischen Anpassung hervorgegangene Lösung.

Die für Uranin beobachtete Tracerdurchgangskurve im Quelleinzugsgebiet konnte unter Annahme von mehreren Fließwegen mit dem Dispersionsmodell und dem SFDM, das den Prozess der Matrixdiffusion einschließt, ausgewertet werden. Der Transport in den beiden Hauptfließwegen erfolgt im wesentlichen konvektiv-dispersiv. Aus dem Verhalten der  $^{18}\text{O}$  und  $\text{Sr}^{2+}$  Konzentrationsverläufe wurde für den dritten Fließweg ein Matrixdiffusionsprozess ange-

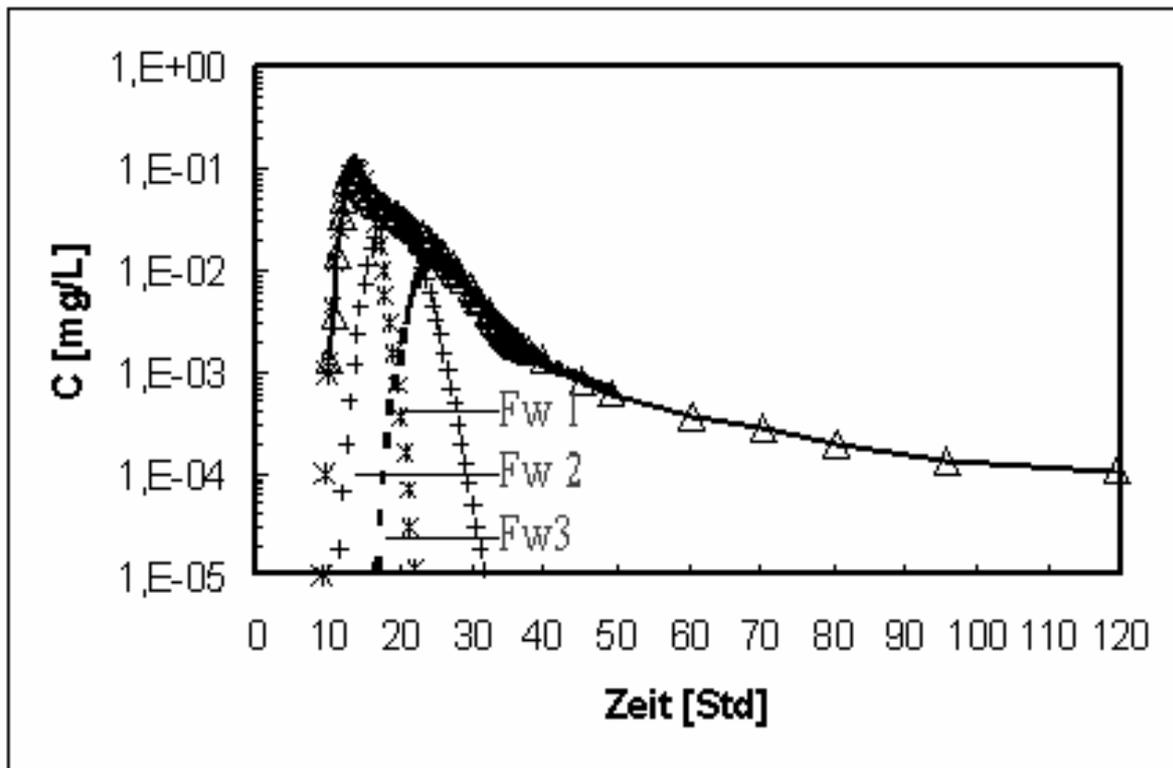


Abb. 3: Experimentell gewonnene Tracerdurchgangskurve aus dem Jahre 1999 (Dreiecke) und Auswertung mit dem Dispersionsmodell, das den diffusiven Traceraustausch zwischen mobiler und immobilisierter Phase berücksichtigt (Single Fissure Dispersions Modell)

nommen. Dieser Diffusionsprozess kann durch eine Markierung des Epikarstsystems, das aus den porösen Gesteinen der Massenfazies aufgebaut wird, begründet sein. Nach Hauns (2000) können beobachtete Tailingeffekte im Karst aber nicht alleine durch diffusive Prozesse verursacht werden, sondern auch durch Umkehrströmung hervorgerufen werden.

Ein Multitracerversuch mit sich in ihrem Diffusionskoeffizienten und Sorptionsverhalten unterscheidenden Markierungsstoffen soll die hier vorgestellte Arbeitshypothese stützen, die Transportparameter in einem doppel-porösen Medium abschätzen und die hydrodynamischen Prozesse des Karstsystems klären helfen.

### Multitracerexperiment mit Lithium, Chlorid, Bromid und Uranin

Zum Nachweis der Matrixdiffusion und der Differenzierung der postulierten Fließwege wurde ein Tracercocktail aus LiBr, LiCl, KBr und Uranin über die selbe Doline, die bereits im Jahre 1999 für die Tracerinjektion verwendet wurde, punktförmig injiziert. Das Vor- und Nachspülvolumen war im Vergleich zum Versuch aus dem Jahre 1999 mit 18 m<sup>3</sup> Quellwasser deutlich erhöht worden, um mögliche Dichte- und Aussal-

zungseffekte auszuschließen. Abbildung 4 zeigt die experimentell gewonnenen Tracerdurchgangskurven und relativen Wiedererhalte für Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Li<sup>+</sup> und Uranin. Die berechneten Wiedererhalte von ca. 55 - 80 % für die einzelnen Tracer sind auf Grund einer nicht genau bestimmbarer Backgroundkonzentration für Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> und Li<sup>+</sup> während des Versuchs als annähernd identisch zu bewerten.

Aus der logarithmischen Darstellung der Tracerdurchgangskurven ist nach etwa 25 Stunden seit Versuchsbeginn eine Differenzierung der unterschiedlichen C/M normierten Tracerdurchgangskurven zu beobachten. Für den Tracer Lithium ist, trotz eines im Vergleich zu Bromid kleineren Diffusionskoeffizienten, der diffusive Effekt durch Sorptionsprozesse mit sofortiger Gleichgewichtseinstellung in der Matrix verstärkt. Die unterschiedlichen Diffusionseigenschaften der Tracer würden eine Peakdämpfung mit gleichzeitiger Verschiebung des Konzentrationsmaximums und unterschiedlichen Tailingeffekts erwarten lassen. Die beobachteten Tailingeffekte sind jedoch hier nicht schlüssig. Aus den Ergebnissen kann zunächst kein eindeutiger Hinweis auf Austauschprozesse zwischen mobilem Kluftwasser und immobilem Wasser der Matrix abgeleitet werden.

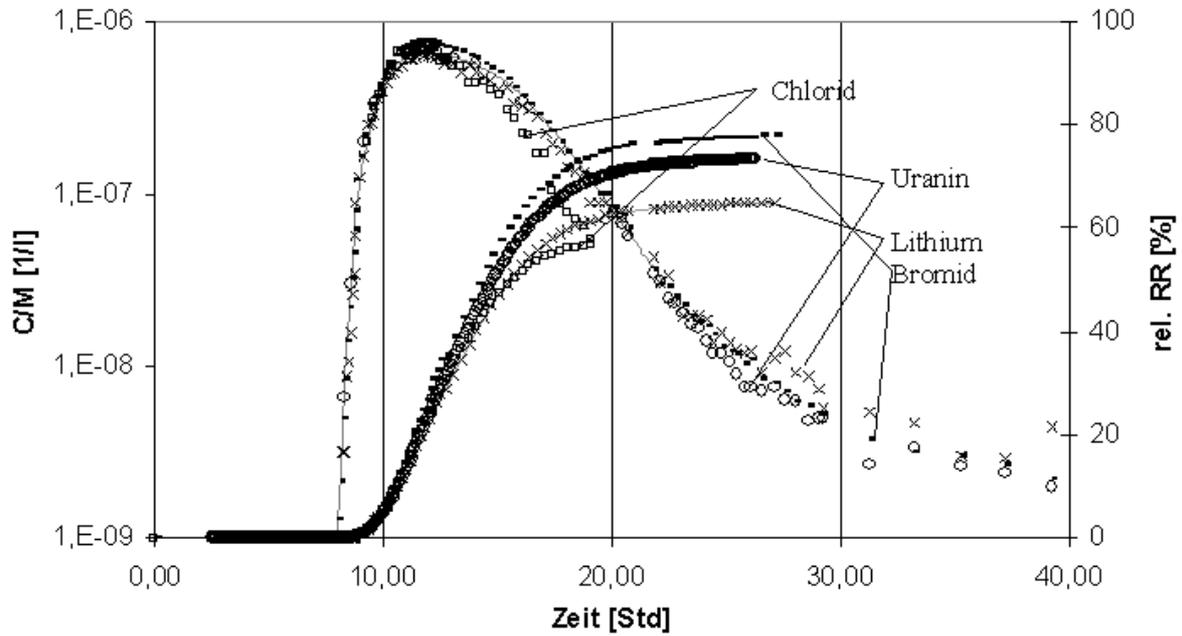


Abb. 4: Normierte Tracerdurchgangskurven und Wiedererhalte für alle eingesetzten Tracer

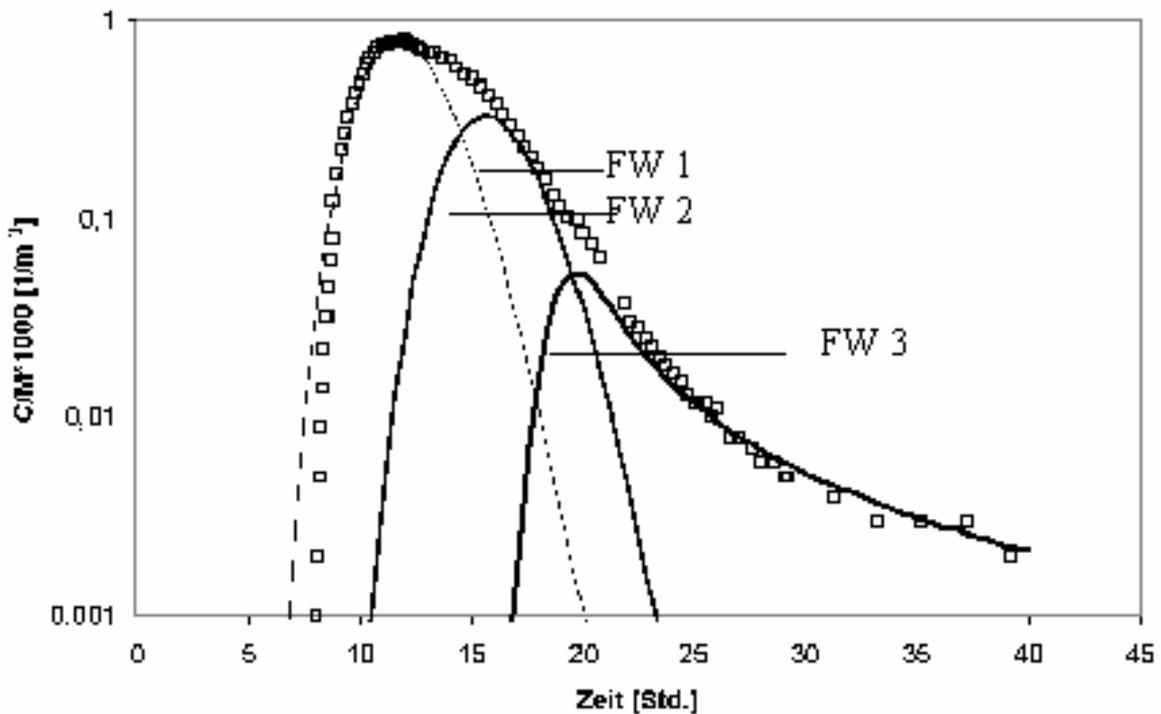


Abb. 5: Normierte Tracerdurchgangskurve für Bromid und Auswertung der experimentellen Tracerdurchgangskurve unter Annahme dreier Fließwege (FW)

Die beobachtete monomodale Tracerdurchgangskurve ist unter Annahme mehrerer Fließwege ausgewertet worden. Der Tracertransport findet nach den Ergebnissen der Modellierung

überwiegend in den hochdurchlässigen Drainageräumen des Karstsystems statt, die von zwei Fließwegen (FW 1 und FW 2) repräsentiert werden (Abb. 5). Die Dispersivitäten betragen 16 m und 10 m für den ersten und zweiten Fließweg.

Der 3. Fließweg gibt auf Grund der Ergebnisse des Multitracerversuchs Hinweise auf einen Tracertransport in einem doppel-porösen Medium.

Die mittleren Abstandsgeschwindigkeiten betragen 2880 m/d und 2184 m/d für den Tracertransport in Lösungshohlräume (1. u. 2. FW) und 1870 m/d für den Transport in einem engmaschig, sekundär erweiterten Kluftnetz und stimmen mit der von SEILER et al. (1995) vorgestellten Klassifikation von Abstandsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Gesteinsausbildung gut überein.

Im Gegensatz zu den Drainageräumen herrscht im sekundär erweiterten Kluftnetz eine kleine Advektion mit schmalen Kluftöffnungsweiten vor. Eine Mischung des Tracercocktails aus dem Drainageraum mit dem des Kluftnetzes verursacht vermutlich dann einen Prozess, der mit einem diffusiven Effekt vergleichbar ist und das signifikante Tailing für alle Markierungsstoffe erklären lässt. Aus Analogieschluss wäre dann auch das Vorhandensein mindestens dreier Fließwege gegeben. Die Interpretation des Multitracerversuches unterstützt die Auswertung der gemessenen  $^3\text{H}$ -Werte mit dem Dispersionsmodell. Die  $^3\text{H}$ -Daten wurden während Niedrigwasserabfluss in den Jahren 1968-2001 am Quellaustritt gesammelt (APEL 1971; PFAFF 1987; GLASER 1998). Bei einem doppel-porösen System, das durch diffusive Prozesse einen Austausch zwischen Kluft- und Matrixwasser verursacht, wird von MALOSZEWSKI & ZUBER (1991) die Anwendung eines Dispersionsmodells vorgeschlagen. Dabei kann nicht die mittlere Verweilzeit des Wassers, sondern die des beobachteten Tracers bestimmt werden. Ein best-fit für die gemessenen  $^3\text{H}$ -Daten konnte mit dem Dispersionsparameter  $P_D$  von 0,6 und einer Verweilzeit von 62 Jahren gefunden werden. Die Ergebnisse der  $^3\text{H}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Daten erlauben den Analogieschluss, dass nur durch eine Eigenporosität des Gesteins diese hohen mittleren Verweilzeiten ( $^3\text{H}$ ) und charakteristischen Tracerdurchgänge für  $^{18}\text{O}$  erklärt werden können. Die Arbeitshypothese eines komplexen dispersiven Mechanismus zwischen dem Drainage- und Kluftnetzwerk und die Auswirkung auf Tracerdurchgangskurven soll in einem weiteren Arbeitsschritt mit Hilfe einer Modellierung gestützt werden.

## Schlussfolgerung

In der Studie über die Abflussbildungsprozesse konnten Messungen an  $^{18}\text{O}$  und hydrochemischen Tracern durchgeführt werden und dabei auf Abflussbildungsprozesse im Karst geschlos-

sen werden. Aus der Abflusskomponententrennung ergab sich im Mittel ein maximaler Anteil von 13 % an Ereigniswasser (direkte Komponente) am Gesamtabfluss während eines Hochwasserereignisses. Daraus kann gefolgert werden, dass die flächige Komponente an der Grundwasserneubildung dominiert und die indirekten Komponenten das Abflussgeschehen während eines Hochwasserereignisses bestimmen. Der Konzentrationsverlauf der  $^{18}\text{O}$ -Werte und das aus dem Multitracerversuch hervorgegangene Konzept eines doppel-porösen Systems unterstützt auch die aus dem best-fit mit dem Dispersionsmodell gefolgerten hohen mittleren Verweilzeiten von  $^3\text{H}$  mit 62 Jahren. Jedoch verursachen vermutlich komplexe dispersive Mechanismen zwischen Kluftnetz und Drainageraum in sich ungeschlossene Tailingeffekte für die Markierungsstoffe, die auf Grund ihrer unterschiedlichen diffusiven und sorptiven Eigenschaften ein doppel-poröses System charakterisieren können.

## Danksagung

Für die technische Unterstützung und die tatkräftige Mithilfe im Gelände danke ich Herrn M. Stöckel, Herrn Dipl. Ing. (FH) V. Müller und Herrn Dipl. Ing. (FH) A. Schmeller herzlich.

## Literatur

- APEL, R. (1971): Hydrogeologische Untersuchungen im Malmkarst der südlichen Frankenalb.- Geol. Bav., 53; München; 194-208.
- BEHRENS, H., HÖTZL, H., KÄSS, W. (2001): Application of Artificial Tracers in Comparative Tracer Experiments.- In: BÄUMLE, R., BEHRENS, H., EINSIEDL, F., GOLDSCHIEDER, N., GRUST, K., HÖTZL, H., KÄSS, W., KENNEDY, K., KINZELBACH, W., KOZEL, R., MÜLLER, I., MÜLLER, J., NIEHREN, S., ROSSI, P., SCHNEGG, P.-A., SEILER, K.-P., WITTHÜSER, K., WOHNICH, S., ZOJER, H.: Comparative Tracer Studies in Groundwater: Vergleichende Studien über Markierungsversuche im Grundwasser. Beiträge zur Hydrogeologie, 52, Graz, 103-230.
- BEHRENS, H., DROST, W., WOLF, M., ORTH, J.P., MERKL, G. (1997): Groundwater exploration and contaminant migration testing in a confined karst aquifer of the Swabian Jura (Germany). -In: KRANJC, A. (Ed.) (1996): Tracer Hydrology.- 7. Int. Symp. on Water Tracing, Rotterdam, 305-312.

- BECKER, M. W., SHAPIRO, A. M. (2000): Tracer transport in fractured crystalline rock: Evidence of nondiffusive breakthrough tailing. *Water Resour. Res.*, 36(7), 1677-1686.
- EINSIEDL, F. & STICHLER, W. (2002): Chemical Changes (in preparation)
- FORD, D., WILLIAMS, P. (1989): Karst geomorphology and hydrology. Unwin, London, 601 pp.
- FRICK, U. (1993): Beurteilung der Diffusion im Grundwasser von Kristallingesteinen -Ein Beitrag zur Kristallstudie 1993. Mit Anhängen von Skagius, K., Alexander, W.R., Interner Bericht NIB 92-92, Nagra, Wettingen, Schweiz.
- GLASER, ST. (1998): Der Grundwasserhaushalt in verschiedenen Faziesbereichen des Malms der Südlichen und Mittleren Frankenalb. GSF-Bericht 2/98, München.
- HAUNS, M. (2000): Modelling tracer and particle transport under turbulent flow conditions in a karst conduit structures. *Freiburger Schriften zur Hydrologie*. Bd. 12, Freiburg.
- MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A (1991): Influence of matrix diffusion and exchange reactions on radiocarbon ages in fissured carbonate aquifers. *Water Resour. Res.*, Vol. 27, 1937-1947.
- MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A (1993): Mathematical Modelling of Tracer Experiments in fractured rock: Matrix diffusion and the validity of models. -*Water Resour. Res.*, Vol. 29/8, 2723-2735.
- MALOSZEWSKI, P., STICHLER, W., ZUBER, A., RANK, D. (2002): Identifying the flow systems in a karstic-porous aquifer, the Schneealpe, Austria, by modelling of environmental  $^{18}\text{O}$  und  $^3\text{H}$  isotopes. *J. of Hydrology* 256, 48-59.
- MÜLLER, E., HARTMANN, A., SEILER, K.-P. (1999): Mikrobiologische Aktivitäten und Umsetzungen im Karst der Südlichen Frankenalb. GSF-Bericht 4/99, München, 82-91.
- MICHEL, U. (1999): Gesteinsphysikalische Eigenschaften und fazielle Ausbildung der oberjurassischen Massenfazies (kimmeridge) der Südlichen Frankenalb. GSF-Bericht 4/99, München, 48-57.
- NAUMANN, U. (1999): Der Karst im Labor - Untersuchungen zur Mikrobiologie im Grundwasserleiter. IFH-Jb. 1998, München, 182-191.
- PFÄFF, T. (1987): Grundwasserumsatzräume im Karst der Frankenalb. GSF-Bericht 3/87, München.
- RAU, I. (1998): Untersuchungen zur langzeitigen Speicherung von persistenten Schadstoffen in heterogenen porösen Medien mit Umweltracern. Diss. an der LMU München, München.
- RICE, K. C., HORNBERGER, G. M. (1998): Comparison of hydrochemical tracers to estimate source contributions to peak flow in a small, forested headwater catchment. *Water Resour. Res.*, Vol. 34, 1755-1766.
- SCHMIDT-KALER, H. (1989): Geologische Karte 1:25000, Erläuterungen zum Blatt Nr. 7136 Neustadt a. d. Donau.-167 S., München (Bay. Geol. Landesamt).
- SEILER, K.-P., MALOSZEWSKI, P., BEHRENS, H. (1989): Hydrodynamic dispersion in karstified limestones and dolomites in the Upper Jurassic of the Franconian Alb, F.R.G. *J. of Hydrology*, 108: 235-247.
- SEILER, K.-P., & BEHRENS, H., WOLF, M. (1995): Use of Artificial and Environmental Tracers to Study Storage and Drainage of Groundwater in the Franconian Alb, Germany, and the Consequences for Groundwater Protection. In: *Isotopes in Water Resources Management. Proceedings of a Symposium, Vienna, 20-24 March 1995; Vienna.*
- SEILER, K.-P., HEINRICHS, G. (2000): Die Festlegung von Trinkwasserschutzgebieten in Festgesteinen mit Matrixporosität. *Würzb. Hydrogeol. Kolloquium*, 45-58; Würzburg.
- TRIPET, J.-P., DOERFLIGER, N., ZWAHLEN, F. (1999): Vulnerability mapping in Karst areas and its uses in Switzerland. GSF-Bericht 4/99 München, 16-24.

# Noble gases isotopes and tritium as tracers in environmental hydrogeology

I.V. Tokarev

Russian Academy of Sciences, Institute of Precambrian Geology and Geochronology of RAS and S-Pb mining institute, Makarova emb. 2, 199034 St. Petersburg, Russia; E-mail: SlaRum@hydra.nw.ru

---

## Introduction

The noble gases isotopes and tritium enable us very effective tools for investigation of a groundwater flow and a mass-transport of pollutants. For these aims are realized both the special tracer experiments and using isotopes which were put into environmental spontaneously due to artificial or natural processes before study. Using of these last artificial and natural isotopes is preferably for most practical problems regarding of environmental engineering, because of:

- it deflates a common cost of study;
- area and time circulation scale of these isotopes is lot more than any special tracer experiment;
- this method enables straight away to study the reaction of hydrogeological systems on large scale and long isotope impact.

Early in the XX century it was formulate a conception of the active and slow water circulation zones of Earth crust. This conception was based on comparison of the geochemical characteristics of shallow and deep waters. Though the conception had not any quantitative age criterions but it was meant there are young and old waters in an underground hydrosphere. The time scales for young and old waters was appeared when the isotope dating methods were developed. In this study are examined two methods:

- tritium/helium-3 –  ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ ;
- uranium/helium –  $(\text{U}+\text{Th})/{}^4\text{He}$ .

Both ages and also the isotope geochemical data, which should be found for dating procedure, perfectly were used for the environmental protec-

tion aims. There are estimation of actual speed of a groundwater filtration and a retardation factor of pollutants in young waters, which subject to negative anthropogenic impact, a drinking water supply, a radioactive and high-toxic waste disposal. Farther some theoretical principles of the groundwater dating and the practical ages will be show.

## Groundwater dating

A scale of any method is determined proportion between some of the technical and physical parameters. In our case the lower limit of dating depend on sensitivity of helium-3 and helium-4 measurements. It averages several months for  ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$  and several thousands of years for  $(\text{U}+\text{Th})/{}^4\text{He}$ , respectively. Now the upper limit of  ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$  is about 50 years, backup to 1952 when thermonuclear bomb was tested firstly. The upper limit of  ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$  for future time maybe estimate as  $t = 7 * \tau_{1/2} \cong 80$  years (where  $\tau_{1/2}$  is half-life of tritium), i.e. terminus when about 1% of the present-day tritium will keep in system. The  $(\text{U}+\text{Th})/{}^4\text{He}$  method essentially has not the upper limit and the uranium/helium ages more than several tens of millions years are known.

## Basic formulas and definitions

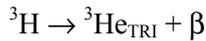
### *Young waters of active circulation zone of underground hydrosphere*

After LIBBY and KAUFMAN (1954) was popular the tritium method, because of tritium is only the radioactive isotope which the water molecules include, but this method has the strict limitations as operated with the simple radioactive decay equation:

$$[{}^3\text{H}] = [{}^3\text{H}_0] \cdot \exp(-\lambda \cdot t) \quad (1)$$

So, the input function of tritium  $[{}^3\text{H}_0]$  and the dilution of young water by the tritium dead old water must be set for the correct groundwater age obtain. These two limitations result in the tritium method gives only the semi-quantitative estimations.

TOLSTIKHIN & KAMENSKY (1969) took into account the accumulation of helium-3 due to the tritium decay:



and suggested to calculate the input concentration of tritium as:

$$[{}^3\text{H}_0] = [{}^3\text{H}] + 4.021 \cdot 10^{14} \cdot [{}^3\text{He}_{\text{TRI}}] \quad (2)$$

after substitutions (2) in (1) and transformation:

$$t = 17.69 \cdot \ln(1 + 4.021 \cdot 10^{14} \cdot [{}^3\text{He}_{\text{TRI}}] / [{}^3\text{H}]) \text{ years} \quad (3)$$

where  $[{}^3\text{H}]$  – tritium and  $[{}^3\text{He}_{\text{TRI}}]$  – the tritiogenic helium-3 concentrations, which are measured present-day in water, TU and ccSTP/cc  $\text{H}_2\text{O}$ , respectively.

### Old waters and fluids of slow circulation zone

The uranium/helium-4 method was developed for the natural gas exploring (SAVCHENKO, 1935; BARNES & CLARCE, 1987):

$$[{}^4\text{He}_R] = (12.1 \cdot [U] + 2.9 \cdot [\text{Th}]) \cdot T \cdot (1-L) \cdot (D_R/D_W) \cdot (1-p)/p \text{ ccSTP/g H}_2\text{O} \quad (4)$$

where  $[U]$  and  $[\text{Th}]$  – the concentrations of uranium and thorium, ppm;  $T$  – the continuance of water-rock contact, years;  $L$  – the helium conservation coefficient for water-bearing rocks,  $D_R$  and  $D_W$  – the density of rocks and water, g/g;  $p$  – porosity.

Uranium-helium method was popular among the hydrogeologists until 60-70th, but it fairly often gave false ages, which discordance with the hydrogeological conditions. Many specialists tried to correct calculation formula by some coefficients that had not the realistic positive effect.

### Mixing of young and old waters

Mixing of helium from active and helium from the slow water circulation zones is main process, which causes the worst faults of a dating procedure both in the tritium/helium-3 and in the uranium/helium methods. So, briefly view the basic

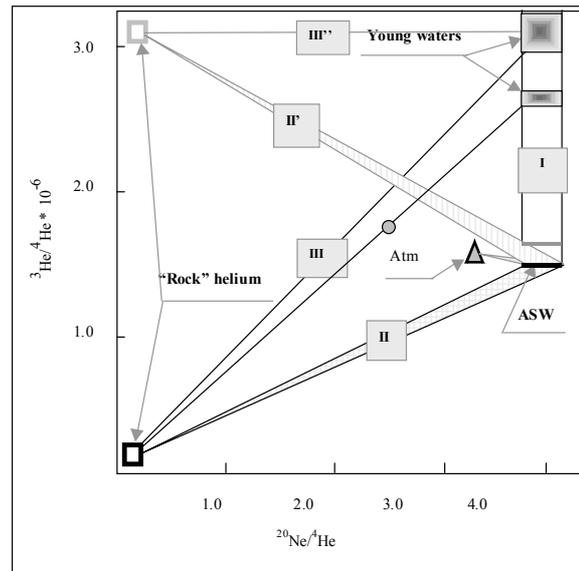


Fig. 1:  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  versus  ${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He}$  systematic of the helium isotopes evolution in underground hydrosphere.

**ASW** – air saturated water; **Atm** – atmospheric noble gases.

**Lines:** **I** – isotope evolution of young water due to tritium decay;

**II, II'** – accumulation of rock-forming helium in water;

**III, III'** – mixing of young and old waters

○ – single sample

principles of the helium isotope evolution in the underground hydrosphere (see Fig. 1).

The isotope composition of the air-saturated water is the starting-point of all helium systematic. The atmospheric rare gases are dissolved in the fresh meteoric water, which has follow isotope characteristics  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He} = (1.382 \pm 0.006) \cdot 10^{-6}$  (MAMYRIN et al., 1970; WEISS 1970; TOP et al., 1989) and  ${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He} = (4.26 - 3.81)$  (TOP et al., 1989) for the temperature range from 0 to 20°C (black line on Fig. 1). The meteoric water seepage through Earth surface and turn in the unsaturated zone, where sometimes the infiltration water can absorb “excess” air (AESCHBACH-HERTIG et al., 1998; STUTE et al., 1997). Then isotope characteristics of the infiltration water are shifted from **ASW** position to the atmosphere composition. The isotope coordinates of the infiltration water with an “excess” air belong to small light-grey triangle, which joins **ASW** line (0% of “excess” air) to **Atm** point (100% of air) on Figure 1.

When the infiltration water crosses a water table and come into the saturated zone then gas exchange between the underground water and atmosphere is stopped and accumulation of the

radiogenic products are started. For the young water, i.e. water of the active circulation zone (subscript **Y**), only accumulation of tritiogenic helium-3 is the considerable process (now age scale less than 50 years), so  $(^3\text{He}/^4\text{He})_Y$  ratio increases along the streak **I**, but  $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$  ratio is constant. Left and right borders of the streak **I** equal to  $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$  ratio for 20 and 0°C, respectively. A current value of  $(^3\text{He}/^4\text{He})_Y$  ratio depends on the initial tritium concentration and interval of time which elapsed after isolation of water in the saturated zone. This residence time of the tritiogenic helium-3 atoms in the underground hydrosphere is tritium/helium-3 age (*t*) of the young water.

More considerable process for the isotopes of the rare gases in the old waters and fluids from the zone of slow circulation (subscript **O**) is the accumulation of  $^3\text{He}$  and  $^4\text{He}$ , which are emanated from the water-bearing rocks due to dispersed U, Th, and  $^6\text{Li}$  (scale more than 1000 years, see accumulation lines **II** and **II'**). Therefore an evolution trend of  $^3\text{He}/^4\text{He}$  isotope ratio completely depends on  $(^3\text{He}/^4\text{He})_R$  ratio in the water-bearing rocks (subscript **R** means the rock-product helium), in contrast  $(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_O$  ratio always is decreased:

$$(^3\text{He}/^4\text{He})_O = \{[^3\text{He}_{ASW}] + [^4\text{He}_R] \cdot (^3\text{He}/^4\text{He})_R\}$$

$$/ \{[^4\text{He}_{ASW}] + [^4\text{He}_R]\}, \quad (5)$$

$$(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_O = [^{20}\text{Ne}]_{ASW} / \{[^4\text{He}_{ASW}] + [^4\text{He}_R]\} \quad (6)$$

where  $[^3\text{He}_{ASW}]$ ,  $[^4\text{He}_{ASW}]$  and  $[^{20}\text{Ne}]_{ASW}$  are the concentrations of the atmogenic component in the infiltrogenic water;  $[^4\text{He}_R]$  is estimated from (4) and  $(^3\text{He}/^4\text{He})_R$  is calculated or measured in the water-bearing rocks.

Figure 1 shows as the general case of the helium accumulation (see evolution lines **II** from  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{ASW}$  to  $(^3\text{He}/^4\text{He})_R \approx 2 \cdot 10^{-8}$ ), and also the rare case (see lines **II'** from  $(^3\text{He}/^4\text{He})_{ASW}$  to  $(^3\text{He}/^4\text{He})_R \geq 3 \cdot 10^{-6}$ ) (MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984). A current value of the helium concentration, and correspondingly  $(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_O$  ratio, is depended from equation (3). The uranium/helium age (*T*) is the time of the water-rock interaction after isolation of water in the saturated zone.

For the old water it can be supposed all natural tritium straight away turned in helium-3. Then  $^3\text{He}/^4\text{He}$  ratio for ASW amounted  $\approx 1.7 \cdot 10^{-6}$ , if the concentration of the initial tritium was about 1TU (see the grey line inside streak **I** slightly higher of ASW), but this shift from ASW is the negligible quantity for the isotope evolution of the old water with age more than  $10^4$  years.

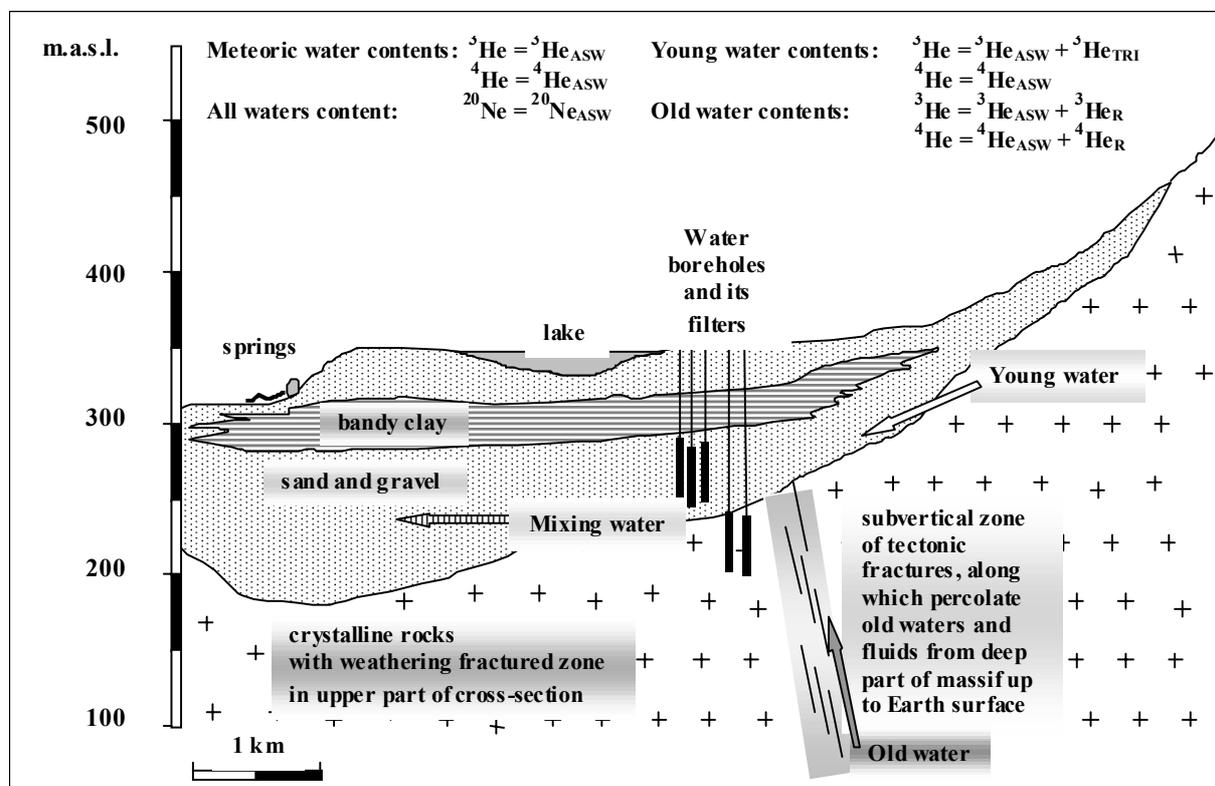


Fig. 2: Typical geological cross-section of Khibiny and Kovdor crystalline massifs, and eventuality of young and old water mixing.

Mixing of the young water and the old fluid is the general case for the shallow aquifers (SCHLOSSER et al., 1989; KAMENSKY et al., 1991; SOLOMON et al., 1994; KIPFER et al., 1997). In the helium-neon systematic it means mixing of  $He_Y$  and  $He_O$  (but not directly  $He_Y$  and  $He_R$ ), therefore  $He_Y$  denotes the young water itself, and  $He_O$  has in mind both the old water and helium as a component of a gas phase. The ratios  $(^3He/^4He)_Y$ , and  $(^3He/^4He)_O$  and  $(^{20}Ne/^4He)_O$  can have any allowed values, so in the mathematical terms the isotope characteristics of the mixing water can take any place between the streak **I** and the evolution lines **II** or **II'** (see Fig. 1). In the two-component case the mixing line is a straight line in  $^3He/^4He$  versus  $^{20}Ne/^4He$  co-ordinates (see line **III** on Fig. 1):

$$Y = a \cdot X + b \quad (7)$$

If the sampling points set sufficiently close on nature, then the young end-member has the tritium/helium-3 age  $t \cong \text{constant}$ , the old end-member has the uranium/helium age  $T \cong \text{constant}$ , and only proportions of mixing between  $He_Y$  and  $He_O$  are varied. In this case measured points are fitted on a regression line.

The aim of dating is an evaluation of the isotope characteristics of the end-members ( $He_Y$  and  $He_O$ ), therefore KAMENSKY et al. (1991) suggested to carry out sampling so that the line of correlation is obtained. This line enables to estimate the isotope characteristics of the young water due to crossing line **III** with streak **I**. For that equation (7) is solved with the coefficients “a” and “b”, which are obtained from the regression line, which approximate measured points. The parameter “X” is assumed equal  $(^{20}Ne/^4He)_{ASW}$ , then the isotope coordinates of the young water  $(^3He/^4He)_Y$  are obtained and the tritogenic helium-3 concentration is calculated as:

$$[^3He_{TRI}] = \{ (^3He/^4He)_Y - (^3He/^4He)_{ASW} \} \cdot [^4He_{ASW}] \quad (8)$$

The tritium/helium-3 age is calculated from equation (3), if the tritium concentration was measured.

The correlation line enables to estimate the isotope characteristics of old water due to crossing line **III** with the helium accumulation line **II**, for that need to solve combined equations 5, 6, 7.

Fairly often the sampling points set so far one from another that the helium-neon correlation has not obtained (see case of the single sample on Fig. 1). In this situation the isotope character-

istics of “deep” helium ( $(^3He/^4He)_O$  and  $(^{20}Ne/^4He)_O$ ) must be measured, calculated or assumed, then coefficients “a” and “b” in (eq. 7) can be calculate from the two points line (the mixing water and the old end-member). After that the isotope coordinate of the young water  $(^3He/^4He)_Y$  is calculated. This method has a strong risk to give a false age, if the concentration of neon-20 differ from  $[^{20}Ne]_{ASW}$ , due to degassing or “excess” air in water.

## Technique and examples of groundwater dating.

This part will demonstrate using  $^3He/^4He$  versus  $^{20}Ne/^4He$  correlation for the tritium/helium-3 and the uranium/helium dating. The detailed study shown best results then the boreholes with the electrical rotary down-pump, the self-spring wells and sometimes the springs are sampled. Of course sampling of the soluble noble gases must be executed so that a gas exchange between water and air is excluded. The prior operations for the noble gases extraction and purifying carried out on a high-vacuum apparatus. The noble gases must be analysed on the mass-spectrometer with the high resolution to resolve the interfering ion peaks from the peak of  $^3He^+$ .

We carried out of sampling on two regions of Baltic shield (Kola peninsula), and on north-west and east flanks of Russian platform (Izjora plateau near St.-Petersburg and Tatarian Republic, respectively).

### *Hydrogeological setting of sampling sites and age data on Kola pepinsula*

Khibiny and Kovdor crystalline massifs are close by circle on a geological map. Both crystalline massifs formed about 360 Ma ago due to the multistage intrusion of the mantle melts (GALAKHOV, 1975). There are several river's and like's valleys inside massifs, which fill partially of the fluvio-glacial, alluvium and other Quarternary sediments (see Fig. 2).

We studied waters of several small intramounting artesian basins with a total area from 45 up to 130 km<sup>2</sup>. The recharge areas of these basins are situated on the mounting crystalline frames, which are the fractured reservoirs (see Fig.2). Waters are filtrated through the weathering fractured zone in the upper part of the cross-section of the crystalline rocks and through the porous sediments in the transit area and are discharged in the mouths of valleys.

KAMENSKY et al. (1991) realized tritium/helium-3 dating of groundwaters on the water supply system (WSS) of Kirovsk town (it situated in Vud'javr lake's valley in Khibiny massif, boreholes pump water only from the fluvial-glacial aquifer). After two years they repeated sampling and obtained the perfect coincidence of the isotopic data (see joint line, which approximate the measured points by the least square method, Fig. 3). The tritium/helium-3 age  $t = 15.8 \pm 1.5$  years was calculated taking into account the mean concentration of tritium in wells  ${}^3\text{H} = 31$  TU and  $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_Y = 3.66 \cdot 10^{-6}$ .

Specially note the triple crossing of the mixing lines for the several test sites, which locate inside Khibiny massif (see the big black open square in the left down corner of Fig. 3), lies very close to  $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_R = 1.7 \cdot 10^{-7}$  ratio, which was measured for the Khibiny rocks composite sample. Therefore this  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$  ratio and corresponding ratio  ${}^{20}\text{Ne}/{}^4\text{He} = 0.2$ , which calculated from accumulation line (eqs 5, 6) may be assume as the isotope characteristics of the old waters in the deep parts of Khibiny massif. In this case order of its uranium/helium age calculated by equation (4) is about  $T \approx 10^5$  years. Because of the distance between the flank test sites on nature is about 40 km, so this isotope characteristics may be used as the regional constant for calculation of  $({}^3\text{He}/{}^4\text{He})_Y$ , if the single well with the mixing water is sampled.

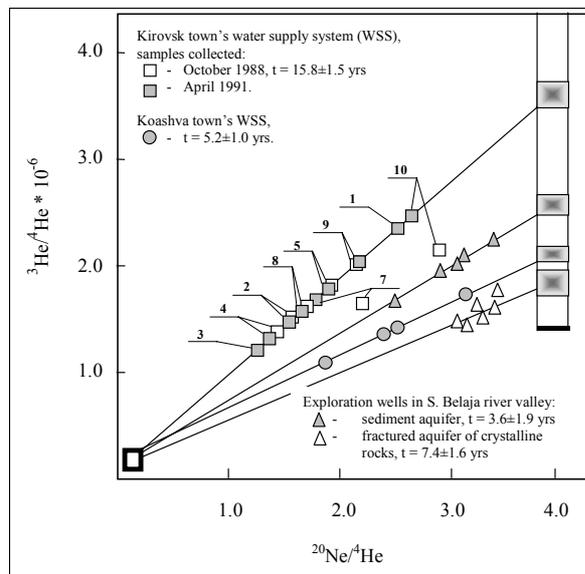


Fig. 3: Examples of tritium/helium-3 dating of young and uranium/helium dating of old waters. Shift of points 7 and 10 for earliest collection of water on Kirovsk town's WSS is explained air contamination. Note the new points (boreholes 1 and 3) also coincidence fit on approximation line.

It is interesting the proportion of the tritium/helium-3 ages of the young waters, which was calculated for the sediment and the fractured aquifers in valley of M. Belaja river. The residence time of water for the Quaternary aquifer is more in two times than age of water from the fractured aquifer of the crystalline rocks although the test boreholes situated closely (on distance about 50-70 m). We explain this proportion in the following way. The porosity of the Quaternary sediments more by order than the active porosity of the crystalline rocks. Therefore the water volume in the sediments equals the water volume in the fractured rocks, though volumes of the sediments and the fractured crystalline rock are differenced about in ten times. The hydraulic gradient in the sediment aquifer less by half than the hydraulic gradient in the fractured aquifer, so ages are differenced in two.

#### Hydrogeological setting and age data of Izjora plateau

The Izjora plateau is situated near St.-Petersbourg on the north-west flank of the Moscow artesian basin. The aquifer of the fractured limestones and dolomites, and sandstone is underplayed of the regional aquitard of bandy clay and is covered of the devonian semi-penetrable loam. The groundwaters are recharged in the central part of plateau where the carbonate rocks are opened for infiltration of the meteoric waters (Fig. 4).

The groundwaters are mainly discharged into the rivers and as the springs along the clint of the plateau. The water supply system of Petersburg institute of nuclear physic of RAS is situated on the south-east part of plateau. It fills area about  $1300 \times 1200$  m, distances between neighbors boreholes are from 250 to 300 m. The total production of 10 boreholes is  $Q \sim 6500$  m<sup>3</sup>/day.

The water from boreholes of WSS was collected and the isotope composition of the noble gases and the concentrations of tritium (the mean concentration of tritium in wells  ${}^3\text{H} = 29$  TU) was analysed. An amount of the parent elements, the composition of the helium isotopes and its concentration in the bandy clay were analysed and the helium accumulation line was calculated. The wide variations of the isotope ratios and the good fit of the measured points on the regression line shown on Figure 5. The crosses of the regression line with streak I (coordinates of the young waters) allowed to calculate the tritium/helium-3 ( $t$

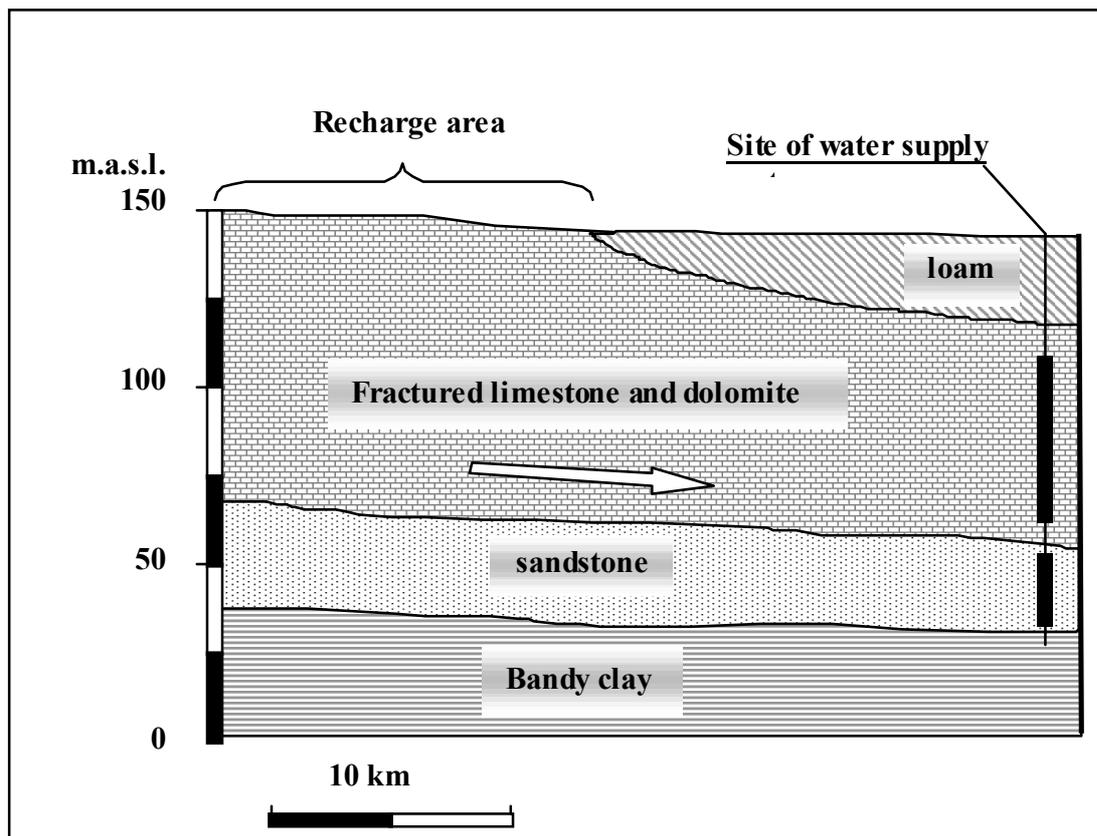
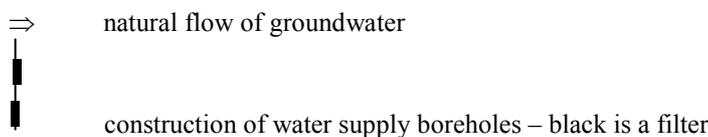


Fig. 4: Geological setting of Izjora plateau. Cross-section set from centre of plateau, which is recharge area, to southeast along one of flow line.



=  $12.5 \pm 1.3$  years) and the uranium/helium ages ( $T \approx 1.6$  Ma).

#### Hydrogeological setting and age data for region of Romashkinskoe oil deposit

The Romashkinskoe oil deposit situated on south-west of Tatarian Republic. Studied site with dimension about  $3 \times 5$  km occupies an undulating country closely the regional watershed, which is the recharge area. Therefore the general direction of the shallow water filtration is vertically down. Part of waters are discharged here as spring. We collected water from springs, which situated chaotically on area. Distance between the neighbors springs vary from several tens of meters up to 1.5 km, therefore it was awaited strong variation of the tritium/helium-3 ages.

Naturally, as it is seen from Figure 5, the helium-neon data do not fit the common correlation, therefore it was used the “single” point method. We assumed  $(^3\text{He}/^4\text{He})_0 = 2 \cdot 10^{-8}$  and  $(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_0 = 0.0005$ , which measured for the accompanying gas (PRASOLOV E.M. oral com-

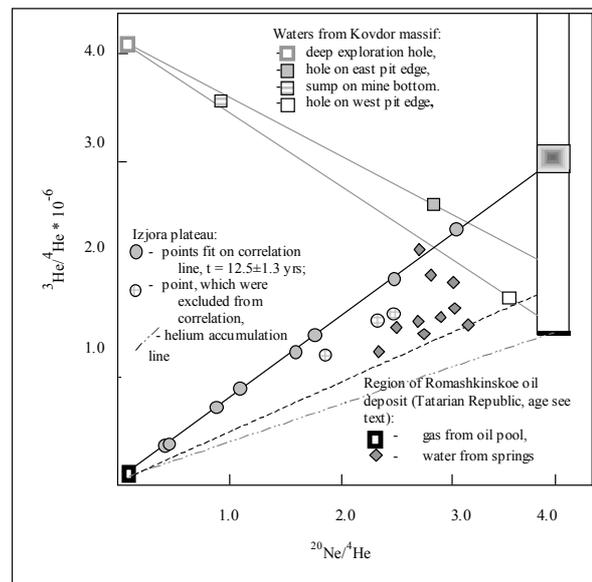


Fig. 5:  $^3\text{He}/^4\text{He}$  versus  $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$  systematic in waters for several regions of Russia. Three points was eliminated from discussion because of apparently they have contribution of “excess” air, which would have turned the data points aside from the regression.

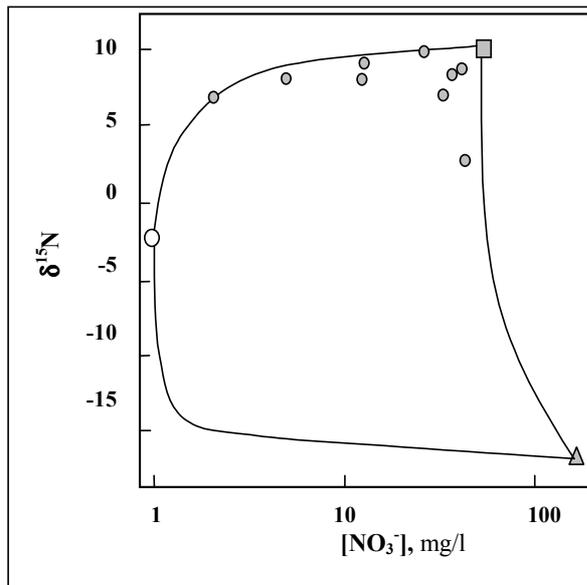


Fig. 6: Detection of contributions of two different waste sources in nitrates pollution of Kirovsk town's WSS.

- blank water from clear area,
  - foul water from sewerage system of town,
  - △ drainage water from Juksporr apatit-mine,
  - water from wares-supply boreholes
- Curves are the theoretical two-components mixing lines for each pair of end-members.

munication; age data see Fig. 7). We supposition this gas percolate in the shallow aquifer both a natural way and due to an exploitation of the oil deposit, which result in leakage of the accompanying brines from the product pipes. "Deep" helium percolates to shallow waters in small amount as it evident from small shift of  $(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_{\text{MEASURED}}$  from  $(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_{\text{ASW}}$ .

## Using of age data for the environmental protection aims

### Tracing of drainage water genesis

We studied the inflow of water in the open mine of Kovdor iron-ore. Water from the deep exploration hole (1200 m) was collected and its isotope characteristics were compared with water from the drainage system of mine. As it seen from Figure 7 water from the drainage holes on the west edge of mine practically has not the tritium/helium-3 age and has a very small addition of the old water. It is explained the lake, which situated in 450 m from the mine edge, is a main source of watering of these ore flank. In contrast at the opposite ends of mine the drainage water has the noticeable tritium/helium-3 age, because it watering by the shallow groundwater.

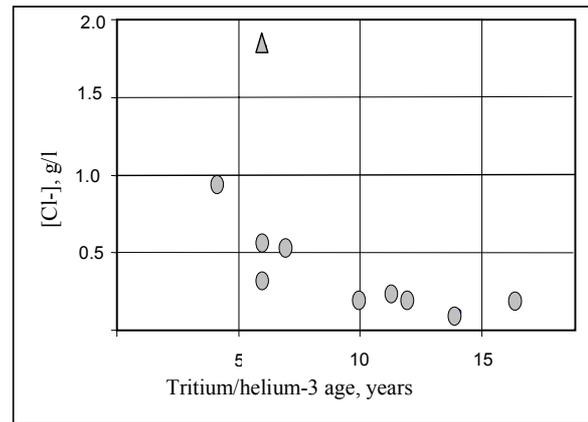


Fig. 7: Tritium/helium age of shallow groundwaters versus its chloride pollution.

- springs,
- △ shallow water-supply well

Here part of the old water is less than 0.1%. At last, the sump on the bottom of mine most likely contains mixing water, which is blend of the deep and shallow groundwaters, and the contemporary surface and the meteoric water. Here part of old water apparently is about 5%.

### Tracing of nitrate pollution

Since starting of detail monitoring of water on the supply system of Kirovsk town in begin of 1980 was notice a growth of the nitrate concentrations. It was supposed this growth was explained of impact of the mine waters, which disolute the nitrates from an explosive compound in blast-hole on mines. We carried out the isotope study of waters which result shows Figure 6. Note the contribution of the biogenic nitrates from the foul waters of the sewerage system of town is average about 90%. The contribution of nitrates from the drainage waters always is less 20%.

Comparison of the water age on WSS ( $t \approx 15$  years) and time elapsed since the foundation of town ( $\approx 50$  years) allows us make up the conclusion that water quality has steady-state regime. Variations of the nitrate concentration were artificial fact caused by the modification of the laboratory technique. In future the deterioration of the water quality is possible with degradation of the sewerage system of town.

### Estimation of groundwater resources

Next we executed an estimation of the groundwater resources of aquifers in valley of Small

Belaja river. It was took into consideration follow equation:

$$Q = V/t$$

where Q is the groundwater resources, m<sup>3</sup>/day; V = V<sub>ROCKS</sub>\*p – value of water in aquifer, m<sup>3</sup>; V<sub>ROCKS</sub> – volume of the water-bearing rock, m<sup>3</sup>; p – its porosity; t – the residence time of water in the hydrogeological system, i.e. age of groundwater. Taking into account age of groundwaters (see Fig. 3) and estimation of the water volume both the sediment and the fractured aquifers we calculated the groundwater resources as Q ≈ 63\*10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/day. This estimation is very close, which obtained afterwards from the standard hydrogeological study Q ≈ 68\*10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/day.

### *Tracing of shallow groundwater salinization*

In 1997 we studied the oil-producing region near city Al'metevsk (the Romashkinskoe oil deposit, Tatarian Republic). One of main problem of this region is a reduction of resources of the drinking water due to salinization of the shallow aquifers by the accompanying oil-brines. Especially many of brines are lost from the pressure piping in flooding. In result the population uses the water with average salinity about 1.6 g/l for the drinking, housekeeping and agriculture aims. We compared the age data for springs, which used for the drinking water supply, with the concentrations of chloride-ion, which well marks the salinization (see Fig. 7).

The inverse correlation between the tritium/helium-3 ages and the chloride-ion concentrations indicates continued and increased the pollution of water. However the relatively small isotope ages (the residence time of water in the hydrogeological system) for part of springs enable us to suppose the fast rejuvenation of this waters after stopping of pollution.

### *Calculation of maximum possible of radioactive pollution*

The residence time of the shallow waters on Izjora plateau (see above) was used for calculation of the maximum possible radioactive pollution of the water supply system of Peterbourg institute of nuclear physic of RAS (PINP). For calculation we took into consideration the modeling fallouts, which placed at our disposal the group of the simulation investigations of PINP, in follow situations a) the normal exploitation mode, b) the average accident and c) the massive

fracture of the nuclear reactor (like Chernobyl). The maximum of the radionuclide concentrations will be less than the maximum concentration limit in any case. Time elapsed between accident and moment, when the maximum concentrations coming to WSS, is less than the tritium/helium-3 age of water (t = 12.5 yrs) and equals τ ≈ 10 yrs. Note the calculation of the radioactive pollution with the tritium/helium-3 age gives the upper limit of the concentrations because of two reasons:

- it is neglected of the residence time in the unsaturated zone,
- it is neglected the sorption of radionuclide on the water-bearing rocks.

In the actual situation the maximum of the radionuclide concentrations will be less than calculated one.

## Conclusion

The isotope age, which is calculated from the noble gases and tritium, maybe successfully used for solution of the problems connected with the environmental protection aims. It clearly shows well results, which were got for the experimental validation of the helium-neon systematic for a diagnostic of two-components mixing and <sup>3</sup>He<sub>TRI</sub> and <sup>4</sup>He<sub>O</sub> calculation. The combination of the age data with the geochemical information, which is obtained during of dating procedure, and with other isotope methods gives best results.

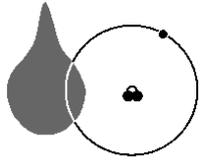
It is the author's opinion some problems cannot be solved without using of the age information, for example burial in the ground disposal a toxic and radioactive waste.

## Reference

- GALAKHOV A.V. (1975): Petrology of the Khibiny alkaline massif. Nauka (in Russian).
- KAMENSKY I.L., TOKAREV I.V. & TOLSTIKHIN I.N. (1991): <sup>3</sup>H-<sup>3</sup>He dating: a case for mixing of young and old groundwaters. – Geoch. Cosmoch. Acta 55, 2895-2899.
- KIPFER R. (1991): Primordiale Edelgase als Tracer für Fluide aus dem Erdmantel. Zurich, ETH, Dissertation.
- MAMYRIN B.A., ANUFRIEV G.S., KAMENSKY I.L. & TOLSTIKHIN I.N. (1970): A determination of atmospheric helium isotope composition. Geokhimija 6, 721-730 (in Russian).

- SAVCHENKO V.P. (1935): On the problem of helium geochemistry. *Natural gases* 9, 53-107 (in Russian).
- SCHLOSSER P, STUTE M., SONNTAG C. & MUNNICH K.O. (1989): Tritogenic  $^3\text{He}$  in shallow groundwaters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 94, 245-256.
- SOLOMON D.K., SCHIFF S.L., POREDA R.J. & CLARKE W.B. (1993): A validation of the  $^3\text{H}/^3\text{He}$  method for determining groundwater recharge. *Water Res. Res.* 29, 2951-2962.
- TOLSTIKHIN I.N. & KAMENSKY I.L. (1969): On the possibility of tritium-helium-3 dating of underground waters. *Geikhimija* 8, 1027-1029 (in Russian).
- TOP Z., EISMOND W.C. & CLARKE W.B. (1987): Helium isotope effect and solubility of helium and neon in distilled water and seawater. *Deep-sea Res.* 34, 1139-1148.
- WEISS R.F. (1970): Helium isotope effect in solution in water and seawater. *Science* 168, 247-248.





**HYDROISOTOP - PIEWAK GMBH**



## **Wissenschaftliche und gutachterliche Dienstleistungen Wasser – Boden – Strahlenschutz**

### **Hydro(geo)logie – Isotopenhydrologie – Hydrochemie**

Bewertung von Grund- und Oberflächenwasser  
Umsetzung der EG-Wasserrahmenrichtlinie  
Sanierung von Bergbaufolgelandschaften  
Konzeptionelle Entwicklung

### **Radiologie – Strahlenschutz**

Gefährdungsbewertung und Expositionspfadanalyse  
Bewertung nach neuer EU-Trinkwasserverordnung und  
Strahlenschutzverordnung  
Konzepte in der Endlagerung

Mitglied im:



Verband  
Beratender  
Ingenieure



Verband  
innovativer  
Unternehmen

Praxispartner im:



an der TU Bergakademie Freiberg

Oberfrohnauer Str. 84 – D-09117 Chemnitz  
Tel: +49-371-850370 – Fax: +49-371-850371  
e-mail: [hydroisotop-piewak@t-online.de](mailto:hydroisotop-piewak@t-online.de) – Internet: [www.hydroisotop-piewak.de](http://www.hydroisotop-piewak.de)