

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

vorgelegt von
Dipl. Phys. Andreas Kreuzer
aus Mannheim
Tag der mündl. Prüfung 2.5.2007

Paläotemperaturstudie mit
Edelgasen im Grundwasser
der Nordchinesischen Tiefebene

Gutachter:

Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig

Prof. Dr. Kurt Roth

In dieser Arbeit wird mit Hilfe der Edelgastemperaturmethode an Grundwasserproben der mittlere klimatische Temperaturunterschied zwischen dem letzten Glazial und dem Holozän für die Region der Nordchinesischen Tiefebene bestimmt. Während zwei Probenahmekampagnen in den Jahren 2004 und 2005 wurden insgesamt 52 Brunnen beprobt und die Konzentrationen der stabilen Isotope (^2H und ^{18}O), Tritium, Radiokohlenstoff und Edelgase gemessen. Ein Teil der Brunnen wurde zusätzlich auf SF_6 beprobt. Grundwasseralter bis ca. 40 Jahre wurden mit der ^3H - ^3He -Methode bestimmt, die Restlichen wurden mit dem im Wasser anorganisch gelöstem CO_2 ^{14}C -datiert. Die mittlere Edelgastemperatur aller holozänen Proben liegt bei $13.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$, während die mittlere Edelgastemperatur der rein rezenten Proben mit einem Alter unter 40 Jahren $14.1 \pm 0.3^\circ\text{C}$ beträgt. Dies ist sehr wahrscheinlich auf eine anthropogene Veränderung der Infiltrationsbedingungen zurückzuführen, welche ebenfalls in den stabilen Isotopen nachgewiesen wurde. Die mittlere heutige atmosphärische Temperatur in der Region liegt bei 12.9°C . Die mittlere Temperatur der kältesten glazialen Proben mit einem mittleren ^{14}C -Alter von etwa 32 ka liegt bei $8.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Der Temperaturunterschied zwischen letztem Glazial und Holozän beträgt in der Nordchinesischen Tiefebene $4.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Aus dem Zusammenhang zwischen den Edelgastemperaturen und den stabilen Isotopen lässt sich ableiten, dass die Signatur der stabilen Isotope hauptsächlich von der Stärke des Monsuns bestimmt wird. Dem überlagert ist ein geringer Temperatureffekt von $0.21 \pm 0.05\text{‰}/^\circ\text{C}$. Die Differenz zwischen dem mittleren Wert für die $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur in Phasen mit schwachem und starkem Monsun beträgt etwa $1.5 \pm 0.2\text{‰}$.

In this work, the temperature difference between the Holocene and the last Glacial for the region of the North China Plain (NCP) was determined with the noble gas temperature method. During two campaigns in 2004 and 2005, 52 wells were sampled for stable isotopes (^2H and ^{18}O), tritium, radiocarbon and noble gases. Some wells were also sampled for SF_6 . Young samples were dated with the ^3H - ^3He method, while older samples were dated with ^{14}C from the inorganic dissolved CO_2 . The mean noble gas temperature of all holocene samples is $13.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$ while the mean noble gas temperature of all samples with ages below 40 years is $14.1 \pm 0.3^\circ\text{C}$. This is very probably attributed to anthropogenic changes in the process of groundwater recharge. The change can also be seen in the stable isotopes. The mean annual air temperature in the area is around 12.9°C . The mean noble gas temperature of the coldest pleistocene samples with a mean ^{14}C -age of 32 ka is $8.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$. The temperature difference between holocene and last glacial in the NCP is therefore $4.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Comparing noble gas temperatures and stable isotopes one can see that the signature of the stable isotopes is mainly influenced by the monsoon, superposed with a weak temperature effect of $0.21 \pm 0.05\text{‰}/^\circ\text{C}$ for both holocene and glacial times. The difference in the mean stable isotopes for weak and strong monsoon is around $1.5 \pm 0.2\text{‰}$.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Grundwasser	5
2.1.1	Grundwassertransportmodelle	6
2.2	Tracer	8
2.2.1	Stabile Isotope des Wassers	9
2.2.2	Schwefelhexafluorid (SF ₆)	13
2.2.3	Radiokohlenstoff ¹⁴ C	16
2.2.4	Übersicht Edelgase, Edelgastermometer und Excess Air	22
2.2.5	Tritium (³ H)	29
2.3	Experimentelles	31
2.3.1	Messung der stabilen Isotope	31
2.3.2	SF ₆ , Probenahme und Messung	31
2.3.3	¹⁴ C-Aufbereitung und Messmethode	34
2.3.4	Edelgase, Probenahme und Messung	38
2.3.5	Tritium	39
3	Forschungsgebiet und Messkampagnen	41
3.1	Die Nordchinesische Tiefebene	41
3.1.1	Grundwasserneubildung	44
3.2	Probenahmekampagnen	44
4	Ergebnisse	49
4.1	Datierung	49
4.1.1	³ H– ³ He-Datierung der jungen Proben	50
4.1.2	¹⁴ C-Datierung der Paläoproben	51
4.2	Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert	59

Inhaltsverzeichnis

4.3	Schwefelhexafluorid SF ₆	60
4.4	Stabile Isotope	62
4.5	Edelgase und Excess Air	66
4.5.1	Überblick über Heliumisotope	66
4.5.2	Edelgastemperaturen und Excess Air	68
5	Interpretation	71
5.1	Bestimmung des Temperaturunterschieds Holozän - letztes Glazial	71
5.1.1	Ausreißer und spezielle Proben	71
5.1.2	Edelgastemperatur des Holozän	73
5.1.3	Temperatur der Paläoproben	79
5.2	Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten	83
5.2.1	Temperatur – $\delta^{18}\text{O}$ -Korrelation	84
5.2.2	Änderung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur und Excess Air innerhalb der letzten 40 Jahre	87
5.3	Interpretation der SF ₆ -Messungen	93
6	Zusammenfassung	97
7	Anhang	99

1 Einleitung

Grundwasser ist eine der kostbarsten Ressourcen der Welt. Dies ist darin begründet, dass Leben auf ein ausreichendes Angebot an Süßwasser angewiesen ist. Doch Süßwasser, schaut man auf die globale Wasserbilanz, ist mit weniger als 1% des globalen Wasservorkommens eher selten. Grundwasser im Besonderen hat einen ganz entscheidenden Vorteil gegenüber den meisten oberflächlichen Süßwasserreserven, wie Flüsse und Seen. Es ist meist von sehr guter Qualität und ohne weitere Aufbereitung als Trinkwasser nutzbar.

Grundwasser erneuert sich auf Zeitskalen von wenigen Jahren bis zu Jahrzehntausenden. Die Nutzung über die meist unbekannteste Neubildungsrate hinaus stellt eine nicht nachhaltige Ausbeutung der Ressource Grundwasser dar und kann deshalb nicht für lange Zeit aufrecht erhalten werden. Dass diese Problematik auch für die Grundwassernutzung in der Nordchinesischen Tiefebene zutrifft, zeigt die Studie von Zongyu et al. [2005], in der er eine nicht nachhaltige Nutzung anmahnt. In der nordchinesischen Tiefebene haben die Menschen seit Jahrhunderten abwechselnd mit Dürren und Überschwemmungen gelebt, deshalb haben die Menschen im Laufe der Zeit ein ausgeklügeltes System von Staubecken, Kanälen und Rückhaltevorrichtungen entwickelt. Doch die starke Bevölkerungsentwicklung seit Beginn des letzten Jahrhunderts verbunden mit einer zunehmend schneller wachsenden Industrialisierung des Landes hat den Bedarf nach sauberem Trinkwasser und Bewässerung stark ansteigen lassen.

Doch nicht nur die Nutzung der Ressource Grundwasser selbst ist möglicherweise mit Problemen verbunden, auch die verstärkte Nutzung von Niederschlag und Oberflächenwasser kann zu einer geringeren Grundwasserneubildung führen und damit ehemals nachhaltige Pumpraten für Grundwasser nicht nachhaltig werden lassen. Ein sehr offensichtliches Beispiel für diese Problematik sind die großen Seen im Inneren des Eurasischen Kontinents, wie z. B. der Aralsee zwischen Usbekistan und Turkmenistan. Dieser abflusslose Salzsee hat seit den 60'er Jahren gut 70% seines Wasservolumens und 40% der ehemals wasserbedeckten Seefläche verloren, weil das Wasser der Zuflüsse bereits zuvor für die Landwirtschaft verwendet wurde und damit nicht mehr in den See gelangte [Micklin, 1988]. Im Zusammenhang mit dem großen Drei-Schluchten Staudamm zur Stromgewinnung im Süden Chinas werden mit ziemlicher Sicherheit in naher Zukunft

ähnliche Probleme entstehen. Der Gelbe Fluss (Huang He) trocknet bereits heute im Bereich des Mündungsgebietes regelmäßig für 4-6 Monate pro Jahr aus. Hauptgrund hierfür ist die intensive Flußwassernutzung zur Bewässerung am Oberlauf des Huang He. Mit einer weiter wachsenden Wirtschaft wird sich das Problem Grundwasser in den nächsten Jahren weiter verschärfen.

Grundwasser ist unter bestimmten Voraussetzungen ebenfalls ein hervorragendes Klimaarchiv, wenn verschiedene Voraussetzungen gegeben sind. Die wichtigste ist, dass im Aquifer, dem Grundwasserleiter, genügend altes Wasser gespeichert ist. Für eine Paläotemperaturstudie wie die vorliegende muss der Aquifer so beschaffen sein, dass in den letzten etwa 30 000 Jahren kontinuierlich Wasser infiltrierte und immer noch vorhanden ist. Die zweite wichtige Voraussetzung ist, dass es, im Vergleich zur Ausdehnung des Aquifers, keine großräumige Mischung gibt. Die Dynamik im Aquifer ist im Idealfall zu vergleichen mit dem Fluss durch eine lange Röhre, das "Piston-Flow Modell" ist die Beschreibung dieser Dynamik. In diesem Modell gibt es keine Mischung zwischen den idealisierten Wasserpaketen, in denen das in einem Jahr infiltrierte Wasser zusammengefaßt wird. Ein etwas realistischeres Modell ist das Dispersionsmodell, hier mischen sich zwar die Wasserpakete der einzelnen Jahre mit ihren jeweiligen Nachbarn und die Zeitauflösung wird mit zunehmendem Alter immer schlechter, die große Abfolge bleibt jedoch bestehen.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Umwelttracer Edelgase, stabile Isotope (^2H , ^{18}O), Tritium und SF_6 verwendet, um ein Aquifersystem in der Nordchinesischen Tiefebene zu untersuchen. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Bestimmung des Klimasignals im Übergang vom letzten Glazial ins Holozän anhand der sogenannten Edelgas-temperaturen. Diese Werte können mit Klimaproxies wie ^{18}O oder ^2H aus dem gleichen und aus anderen Archiven wie z. B. Stalagmiten oder Baumringen in Beziehung gesetzt werden. Nachteil der stabilen Isotope als Klimaproxies ist ihre Relativität, d. h. ein Klimasignal kann nur als Veränderung relativ zur Gegenwart interpretiert werden, es kann jedoch keine absolute Temperatur für einen Zeitpunkt in der Vergangenheit berechnet werden. Dies ist im Gegensatz dazu mit dem Edelgasthermometer möglich, sodass sich hier eine Eichmöglichkeit für die stabilen Isotope bietet.

Die Verwendung von Grundwasser als Klimaarchiv ist besonders für Regionen wichtig in denen keine anderen Archive, wie Eisbohrkerne, Baumringchronologien oder ähnliches zur Verfügung stehen. In der Region um die Nordchinesische Tiefebene gibt es keine größere Erhebung, sodass Gletscher als Klimaarchiv ausfallen. Es gibt zahlreiche Forschungsarbeiten an Höhlen der Region, welche die stabilen Isotope des Wassers, bzw. des aus diesem entstehenden Kalksteins, als Klimaarchiv benutzen. Dies ist jedoch mit

einer großen Unsicherheit behaftet, da die Isotopie des Niederschlags während und nach der Infiltration, bzw. bei der Auflösung von Calcit im Boden und der Bildung der Stalagmiten durch vielfältige Prozesse verändert wird. Zwei Effekte, welche sich stark auf den $\delta^{18}\text{O}$ -Wert im Calcit auswirken können sind der direkte Temperatureffekt und die dynamische Fraktionierung. Während der direkte Temperatureffekt auf kurzen Skalen meist relativ klein ist, da die Temperatur in einer Höhle sehr nahe an der mittleren Jahrestemperatur liegt, kann der Unterschied Glazial-Warmzeit durchaus Einfluss haben. Ein ebenso wichtiger Punkt ist die dynamische Fraktionierung während der Bildung des Calcits. Die Tropfrate beeinflusst wesentlich die isotopische Signatur des sich bildenden Calcits. Diesen Effekt versucht man über die Messung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts zu korrigieren. Daher findet man in Stalagmiten meist die mehr oder weniger stark veränderte Signatur des Niederschlags wieder. Ist die Höhle im Einflussbereich des Monsuns wie z. B. die Dongge-Höhle im Süden Chinas, so ist das Signal, aufgrund des Amount-Effekts (Kap. 2.2.1), praktisch nur von der Regenintensität bestimmt und kaum von der Temperatur abhängig [Dykoski et al., 2005]. Weitere Details zu diesem Thema findet man im Grundlagenkapitel und in der Interpretation der Grundwasser- $\delta^{18}\text{O}$ -Daten.

Weltweit wurden in den letzten 20 Jahren seit Entwicklung der Edelgastemperaturmethode zahlreiche Klimastudien durchgeführt. Die ersten Studien dieser Art wurden in Europa durchgeführt, bald darauf untersuchte man Aquifere in Afrika, Nord und Südamerika und Australien. Der asiatische Raum wurde bislang aufgrund fehlender Messtechnik und mangelnder Zusammenarbeit nicht untersucht. Dies erschwert es, zuverlässige und geeignete Daten für Klimarekonstruktionen zu erhalten. Eine steigende Zahl an Forschern, welche sich mit Klimamodellierung beschäftigt, stellt ebenfalls große Ansprüche an die verwendeten Eingabedaten zur Eichung dieser Modelle. Diese Studie stellt damit zum ersten Mal verlässliche und unabhängige Informationen über Paläotemperaturen in der Nordchinesischen Tiefebene zur Verfügung. Diese können als repräsentativ für einen großen Teil des Ostasiatischen Raumes betrachtet werden.

Die Arbeit teilt sich grob in einen Einführungsteil, die Vorstellung der Messergebnisse und deren Interpretation. In den drei einführenden Kapiteln, geht es um die allgemeinen physikalischen Grundlagen der verwendeten Methoden, die Beschreibung der experimentellen Messmethoden und um die Vorstellung des untersuchten Gebiets. Das darauffolgende Kapitel beschreibt die Messergebnisse und stellt erste Zusammenhänge zwischen den gemessenen Größen her. Die wichtige Datierung mit ^{14}C und $^3\text{H} - ^3\text{He}$ wird hier ausführlich erläutert. In der anschließenden Interpretation werden Zusammenhänge der einzelnen Messungen erläutert und die erhaltenen Ergebnisse in einen größeren Zusammenhang gestellt.

Im Anhang findet man eine Wertetabelle für alle im Rahmen dieser Arbeit gemessenen und berechneten Daten.

2 Grundlagen

Im Vergleich zu anderen Klimaarchiven wie z. B. Eisbohrkernen oder Seesedimenten ist Grundwasser ein sehr veränderliches Archiv. Dies ist bedingt durch das Fließverhalten im Aquifer selbst, welches durch Dispersion zu einer Verringerung der Zeitauflösung führt, wie auch durch eventuelle chemische Reaktionen der einzelnen Tracer. Wichtigstes Beispiel ist hier der Radiokohlenstoff, welcher hauptsächlich als CO_2 ins Wasser eingetragen wird und dort an einer komplexen chemischen Umsetzung beteiligt ist.

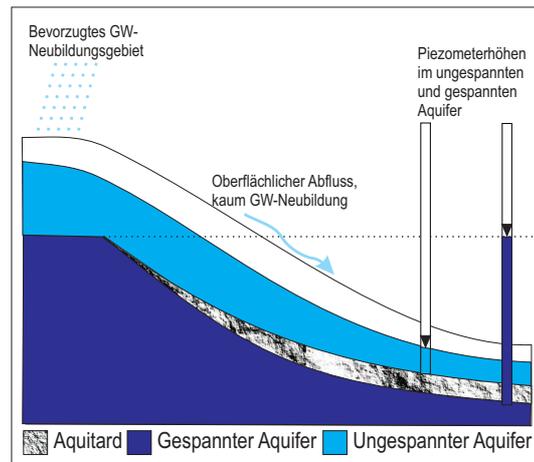
2.1 Grundwasser

Mit Grundwasser bezeichnet man allgemein Wasser, welches sich in geologischen Formationen befindet. Dies reicht von winzigen Rissen in massivem Gestein (fractured rock) über Sande, Kies bis hin zu ausgedehnten Höhlensystemen in Kalkstein, sogenanntem Karst. Die wasserführenden Schichten bezeichnet man als "Aquifere" im Gegensatz zu den "Aquitards", den schlecht wasserleitenden Schichten, hauptsächlich sehr feine Sedimente, Lehm oder massives Gestein.

Grundwasser entsteht, indem Oberflächenwasser in den Boden einsickert und dabei die Leerräume der Bodenmatrix ausfüllt. Sind nicht alle möglichen Leerräume gefüllt, spricht man von der ungesättigten Zone. Das sind in der Regel die ersten 3-10 m unterhalb der Erdoberfläche, in trockenen Gebieten kann diese Zone jedoch auch 30 m und mehr mächtig sein. In dieser Zone findet noch ein Austausch der Bodenluft mit der Atmosphäre statt. Atmosphärische Tracer wie die Edelgase, die FCKWs oder SF_6 sind hier mit dem sich neu bildenden Grundwasser im Gleichgewicht. Mit der, in Kap. 2.2.4 näher erläuterten, Edelgastemperatur wird die Temperatur in dieser Bodenschicht bestimmt. Dieser Punkt ist sehr wichtig, da die Temperatur wenige Meter unterhalb der Erdoberfläche nicht mehr so schnell variiert wie die der Atmosphäre. Bereits in 3-5 m Tiefe haben sich die Temperaturunterschiede zwischen Sommer und Winter weitgehend ausgeglichen. Ausschlaggebend für die Tiefe bis in die sich die jährlichen Temperatursignale fortpflanzen, ist die Art des Bodens, bzw. dessen Wärmetransport und Wassergehalt. Die gemessene Gleichgewichtstemperatur welche man mit den Edelgasen bestimmt, ist in den meisten Fällen sehr nahe an der mittleren Jahrestemperatur der Atmosphäre,

2.1 Grundwasser

Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Aquifersystems mit gespanntem und ungespanntem Aquifer. Grundwasser für den gespannten Aquifer bildet sich hier nur in der Bergregion und fließt im gespannten Aquifer ins Tal, im Tal könnte durch den entstehenden Druck ein Artesischer Brunnen entstehen. Die Piezometerhöhe liegt höher als der tatsächliche Wasserspiegel. Im ungespannten Aquifer kann Grundwasserneubildung überall stattfinden, es fließt hier innerhalb des Aquifers ins Tal und könnte in der Talsohle eine oberflächlichen Abfluss bilden (nicht eingezeichnet).



weicht aber in manchen Fällen auch systematisch davon ab.

In ausgedehnten Aquifersystemen gibt es oftmals eine ausgezeichnete Region, in der sich Grundwasser neu bildet. Dies ist sehr häufig mit den geologischen Strukturen verknüpft, weil die geologische Schicht, welche den Aquifer bildet, nur an einer Stelle bis zur Oberfläche reichen und ansonsten mit aquitardartigen Strukturen verschlossen sein kann. Eine wichtige Größe in diesem Zusammenhang ist die Piezometerhöhe. Sie gibt an, wie hoch das Wasser in einem ausreichend breiten Rohr steigen würde, wenn es direkt mit dem Aquifer verbunden wäre. Steigt das Wasser nur so hoch wie der aktuelle Wasserspiegel im Aquifer, spricht man von einem ungespannten Aquifer. In einem abgeschlossenen Aquifer kann sich durch die darüberliegende Sperrschicht ein hydrostatischer Druck aufbauen, durch den das Wasser in einem Rohr weiter aufsteigen würde. In diesem Fall bezeichnet man den Aquifer als gespannt. Dies wird am Sonderfall des artesischen Brunnens besonders anschaulich. In der Abbildung 2.1 ist dieser Sachverhalt skizziert. Die Grundwasserneubildung für den gespannten Aquifer findet, in diesem Beispiel, nur in der Bergregion statt, da nur hier der tiefere Aquifer bis zur Oberfläche reicht. Niederschläge im Tal laufen oberflächlich ab oder filtern in den ungespannten Aquifer ein. Die wasserundurchlässige Schicht im Talgrund verhindert, dass Wasser aus dem gespannten Aquifer entweicht. Es staut sich auf und besitzt daher am tiefsten Punkt einen höheren Druck. Würde der Aquifer in diesem Bereich angebohrt, so strömte das Wasser von selbst nach oben, ein artesischer Brunnen wäre entstanden.

2.1.1 Grundwassertransportmodelle

Die realen Verhältnisse in einem ausgedehnten Aquifersystem sind wesentlich komplizierter als in Abb. 2.1 dargestellt, weshalb eine detaillierte Darstellung der Grundwas-

serströme meist nicht möglich ist. Grundwasser-Modelle veranschaulichen vereinfacht, als konzeptionell angelegte Modelle, Grundwasserströmungen, bzw. die Dynamik von "Wasserpaketen". Man versteht darunter eine homogene Wassermasse im Bezug auf einen gewissen Parameter, wie z.B. Alter, Salinität oder Temperatur. Die "Transit-Time-Distribution" (TTD) spielt in diesem Zusammenhang eine sehr wichtige Rolle. Sie gibt an wie die Altersverteilung der Wasserprobe aussieht. Dies wird nun an den wichtigsten Beispielen näher erläutert.

Piston-Flow-Modell Das Piston-Flow-Modell beschreibt einen Grundwasserfluss, welcher innerhalb eines Aquifers vergleichbar mit einer Röhre ist. Wasser infiltriert an einer Stelle in den Aquifer und kommt nach einer gewissen Zeit, die abhängt von der Fließgeschwindigkeit und der zurückgelegten Wegstrecke, an dem Brunnen an, an dem es beprobt wird. Dazwischen hat sich das Wasser nicht verändert, insbesondere gab es keine Mischung mit Wässern anderer Alter. Die Transit-Time Distribution ist in diesem Fall ein Delta-Peak.

Dispersions-Modell Das Dispersionsmodell beschreibt ebenfalls annähernd den Fluss durch eine Röhre, mit dem Unterschied, dass es durch Dispersion Mischung zwischen benachbarten Wasserpaketen gibt. Wie weit diese Mischung reicht und wie stark sie die einzelnen Parameter verändert, hängt von der Fließgeschwindigkeit, der zurückgelegten Wegstrecke und zusätzlich von der Dispersion ab. Die TTD ist in diesem Fall eine Art Glockenkurve, deren Breite die Stärke der Dispersion wiedergibt.

Exponential-Modell Bei diesem Modell handelt es sich um die Beschreibung eines vollständig gemischten Systems, anschaulich am besten mit einem See zu vergleichen. Ein zufließendes Wasserpaket verdrängt ein bereits vollständig gemischtes Wasserpaket und wird selbst innerhalb kurzer Zeit vollständig mit dem verbleibenden Rest gemischt, ein aus diesem System austretendes Wasserpaket enthält somit Wasseranteile jeglicher Alter. Die TTD ist in diesem Fall durch eine abfallende Exponentialfunktion repräsentiert.

Einen Vergleich der Transit-Time-Distributions aller vorgestellten Modelle zeigt Abb. 2.2. Das Exponentialmodell ist für Untersuchungen in Aquiferen selten geeignet, da es sich selten um ein vollständig gemischtes System handelt. Das Dispersionsmodell ist das realistischste Modell für Grundwasserströmungen, mit geeigneten Parametern für Mischungslänge und Fließgeschwindigkeit kann man die Vorgänge in vielen Aquifersystemen erklären. Viele reale Aquifersysteme entziehen sich jedoch dieser einfachen Klassifizierung, wenn es z.B. zwei oder mehr unterschiedliche Aquifere gibt, deren Wasser

2.2 Tracer

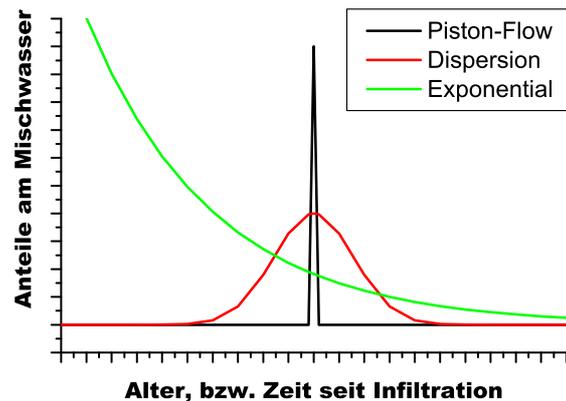


Abbildung 2.2: Die Transit-Time-Distributions für die drei im Text vorgestellten Grundwasser-Modelle.

sich wieder mischen. Dann ist es nicht einfach, eine TTD für dieses Mischwasser anzugeben. In diesen Fällen wird meist ein scheinbares Traceralter angegeben. Es ist das Alter, welches man erhalten würde, wenn die Wasserströmung dem Piston-Flow-Modell entspräche. Da das Alter in diesen Fällen nicht der Realität entspricht, bezeichnet man das Resultat als scheinbares Traceralter.

2.2 Tracer

In der Umweltphysik ist man leider nur selten in der Lage Experimente mit dem beobachteten System durchzuführen. Dies bedingt, dass man neben den direkten Beobachtungen auf Archive zurückgreifen muss um das Verhalten eines Systems zu verstehen. Die durch Spurenstoffe in diesen Archiven gespeicherten Informationen geben Aufschluss über die Geschichte des Systems. Da es sich hierbei um keine direkte Messung klimatischer Parameter wie Temperatur oder Niederschlag handelt, sondern deren Rekonstruktion über physikalische, biologische oder chemische Zusammenhänge von Spurenstoff und Klimaereignis, bezeichnet man die Spurenstoffe auch als Klima-„Proxies“.

Die bekanntesten Umwelttracer sind die stabilen Isotope des Wassers, ^{18}O und ^2H , sowie das häufig zur Datierung benutzte ^{14}C , der Radiokohlenstoff, und das Tritium (^3H). Des Weiteren wurde auch SF_6 als anthropogener Tracer verwendet.

Hauptteil dieser Arbeit ist die Temperatur-Rekonstruktion anhand der gelösten Edelgase, weshalb auf diese intensiv eingegangen wird.

Für die Datierung von Grundwasser mit Radiokohlenstoff wurde eine neue Extraktionsanlage gebaut und erprobt. Diese wird im nächsten Kapitel „Experimentelles“ vorgestellt und beschrieben.

2.2.1 Stabile Isotope des Wassers

Unter allen Umwelttracern sind die stabilen Isotope des Wassers ^2H und ^{18}O die am häufigsten verwendeten. Zum Einen spielt Wasser in fast allen physikalisch-chemischen Vorgängen auf der Erde eine wichtige Rolle und zum Zweiten sind diese Isotope vergleichsweise einfach zu messen.

Die Isotope ^{18}O und ^2H werden in den nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit meist als "stabile Isotope" bezeichnet, obwohl es außer diesen beiden natürlich noch mehr stabile Isotope gibt. Im Folgenden werden wir nun auf deren Funktion als Temperaturproxy eingehen.

Isotopenverhältnisse und die δ -Notation

Die verschiedenen Isotope eines Elements unterscheiden sich in der Anzahl der im Kern enthaltenen Neutronen und damit in der Gesamtmasse des Atoms. Diese unterschiedliche Gesamtmasse ist jedoch für das leicht unterschiedliche Verhalten der Isotope in Reaktionen und bei Phasenübergängen verantwortlich.

Die Gesamtzahl eines bestimmten Isotopes in einer Probe sagt im Fall von stabilen Isotopen, im Gegensatz zu radioaktiven Isotopen, meist nur wenig über das System aus. Aussagekräftiger ist das Verhältnis der verschiedenen Isotope eines Elements. Dieses Verhältnis wird durch den Prozess der Isotopenfraktionierung bei Phasenübergängen oder chemischen Reaktionen verändert. Es werden daher meist Verhältnisse des seltenen Isotops zum häufigsten Isotop angegeben, z. B. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, oder $^2\text{H}/^1\text{H}$. Das Isotopenverhältnis von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im internationalen Standard, dem Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW), ist $(2005.2 \pm 0.45)10^{-6}$ [Clark und Fritz, 1997, Chap.1]. Fraktionierungsprozesse ändern dieses sehr kleine Verhältnis geringfügig, die Änderungen liegen dabei im Promillebereich.

Die Messgenauigkeit eines Massenspektrometers über eine längere Zeit aufrecht zu erhalten, ist sehr schwierig, da die Messwerte starken, technisch bedingten Schwankungen unterliegen. Die Lösung des Problems besteht darin, die Messwerte mit sogenannten Standards immer wieder zu überprüfen. Das Ergebnis sind Isotopenverhältnisse relativ zu dem verwendeten Standard. Die mathematische Formulierung dieses Vergleichs zweier Messwerte ist die δ -Notation:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}} \quad (2.1)$$

Da die Variationen im $\delta^{18}\text{O}$ meist sehr klein sind, gibt man den Wert üblicherweise in Promille Abweichung zum Standard an. Standard für aquatische Proben war lange

2.2 Tracer

Zeit das Standard Mean Ocean Water (SMOW), ein von Craig [1961] in den 60er Jahren eingeführter Standard. In den späten 70er Jahren wurde in einer großen Laborvergleichsstudie der IAEA ein neuer Standard eingeführt, der eine ähnliche isotopische Signatur wie das ursprüngliche, frei definierte, SMOW haben sollte. Dieser ist seither als Vienna Standard Mean Ocean Water, VSMOW die Referenz für ^{18}O und ^2H weltweit

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{sample}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{‰} \text{ VSMOW.} \quad (2.2)$$

Fraktionierungsprozesse

Alle Umwandlungen und Phasenänderungen in der Natur sind mehr oder weniger fraktionierend. Hauptgrund für das unterschiedliche Verhalten der Isotope ist der Unterschied in der Masse. In Molekülen und Verbindungen kommen noch komplizierte Wechselwirkungen der beteiligten Atome hinzu, die sich nicht nur auf die Gesamtmasse reduzieren lassen. Die wesentlichen Prozesse für Klimatologiestudien sind die Verdunstung und die anschließende Niederschlagsbildung über den Kontinenten. Die Auswirkungen dieser relativ gut erforschten Phänomene auf die stabilen Isotope werden im nun folgenden Kapitel beschrieben.

Die Meteorische Wasserlinie Die "Meteorische Wasserlinie" ergibt sich bei der Auftragung von $\delta^2\text{H}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$ vieler Wasserproben eines Ortes. Für alle Niederschläge einer Region sind die beiden Werte normalerweise stark korreliert. Trägt man die Werte von weltweiten Proben gegeneinander auf erhält man als Ausgleichsgerade die "Global Meteoric Waterline" (GMWL). Die von Craig [1961] publizierte GMWL hat die Formel:

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

Die Auswertung von neuen Messungen aus dem IAEA "Global Network for Isotopes in Precipitation" (GNIP) hat ergeben, dass die mittlere Steigung bei 8.13 und der $\delta^2\text{H}$ Achsenabschnitt bei 10.8 liegen. An der ursprünglichen Formel haben sich also nur Nachkommastellen geändert [Rozanski et al., 1993; Bowen und Revenaugh, 2003]. Die "Local Meteoric Waterline" (LMWL) unterscheidet sich mitunter stark von der GMWL, da in ihr nur lokale Niederschläge erfasst werden. Anhand der Lage der LMWL zur GMWL kann man Rückschlüsse auf die Prozesse während der Entstehung, dem Transport und dem Ausregnen des Wasserdampfes ziehen.

Wasserdampfbildung Der größte Anteil an Wasserdampf in der Atmosphäre entsteht über den Ozeanen in den Tropen. Ein kleinerer Teil verdunstet über dem Ozean in

höheren Breiten, und der Anteil der Verdunstung über Land ist fast vernachlässigbar.

Bei Fraktionierungsprozessen unterscheidet man zwischen Gleichgewichtsfraktionierung und kinetischer Fraktionierung. In einem abgeschlossenen Gasraum über einer Flüssigkeit stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Verdunstung und Kondensation ein. Da die Bindungsenergie der Teilchen in der Flüssigkeit von der Masse der Teilchen abhängt, ist die Gasphase gegenüber der Flüssigphase isotopisch leichter. Das bedeutet das Verhältnis von ^{18}O zu ^{16}O ist in der Gasphase kleiner als im Wasser. Dieses Gleichgewicht ist stark temperaturabhängig und wird uns bei der Niederschlagsbildung wieder begegnen.

Bei der Verdunstung über dem Ozean kommt es dagegen zu einer kinetischen Fraktionierung. Der Nettostrom von Wasserdampf aus dem Ozean in die Atmosphäre verhindert, dass sich ein ähnliches Gleichgewicht einstellt wie im abgeschlossenen Gefäß. Die kinetische Fraktionierung reichert zwar ebenfalls das leichtere Isotop im Wasserdampf an, allerdings in anderem Maße als die Gleichgewichtsfraktionierung. Das Ergebnis der kinetischen Fraktionierung ist eine Verschiebung der GMWL aus dem Ursprung, der sogenannten Deuterium-Achsenabschnitt. Der Deuterium-Excess wurde von Dansgaard (1964) definiert als:

$$d = \delta^2H - 8 \cdot \delta^{18}O \quad (2.4)$$

Er ist ein Charakteristikum einzelner Proben und nur durch die Steigung mit der GMWL verbunden. Die Größe des Excess ist abhängig von der mittleren Luftfeuchtigkeit während des Verdunstungsvorgangs. Der Deuterium-Excess von +10 für die Global Meteoric Waterline entspricht einer mittleren globalen Luftfeuchtigkeit von etwa 85% über dem Ozean. Da die Niederschlagsbildung ein Gleichgewichtsprozess ist, bleibt er bei der späteren Niederschlagsbildung erhalten und erlaubt somit einen Rückschluss auf die Entstehung des Wasserdampfes [Clark und Fritz, 1997].

Bei der Verdunstung werden die schwereren Isotope zwar prinzipiell im Ozean angereichert, da aber der Ozean im Vergleich zum atmosphärischen Dampf ein sehr großes Reservoir darstellt ist dieser Vorgang nicht messbar. Für abgeschlossene Seen aus denen ein nicht zu vernachlässigender Teil des Volumens verdunstet wird dieser Effekt jedoch messbar und wichtig.

Niederschlagsbildung Niederschlag entsteht, wenn mit Wasserdampf gesättigte Luft weiter abkühlt und der Sättigungsdampfdruck überschritten wird. Die Vorgänge in der Wolke sind hinreichend langsam, um von einer Gleichgewichtsfraktionierung auszugehen. Dabei wird das schwerere Isotop in der flüssigen Phase angereichert. Der erste Nieder-

2.2 Tracer

schlag aus einem frisch entstandenen Wasserdampf ist somit isotopisch am schwersten. In der Folge ist der verbleibende Wasserdampf mit fortschreitender Ausregnung immer mehr an ^{18}O abgereichert und der entstehende Regen wird, obwohl immer noch schwerer als der verbleibende Wasserdampf, isotopisch immer leichter. Den Vorgang bezeichnet man als Rayleigh-Destillation: Die isotopische Zusammensetzung des Regens ändert sich im Verlauf der Ausregnung. Der Niederschlag entwickelt sich somit von relativ warmen Temperaturen in tropischen Breiten und isotopisch schwach abgereicherten Regen, auf dem Weg zu höheren Breiten hin zu tieferen Temperaturen mit stark abgereichertem Regen. In konkreten Zahlen betrachtet ist aufgrund der Definition des Standards als mittleres Meerwasser der erste Regen in den Tropen isotopisch sehr nahe am Ozean, bei etwa -2‰ . In höheren Breiten sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen -10‰ und -20‰ . Der Antrieb für die unterschiedliche Isotopensignatur ist hauptsächlich die Temperatur, d. h. der Klimaparameter, welcher mit den stabilen Isotopen berechnet werden kann.

Korrelation von Temperatur und $\delta^{18}\text{O}$ Die von Dansgaard 1964 publizierten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aus weltweiten Niederschlagsproben waren mit der folgenden Formel mit der mittleren Jahrestemperatur korreliert:

$$\begin{aligned}\delta^{18}\text{O} &= 0.695 \cdot T_{\text{Jahresmittel}} - 13.6\text{‰ VSMOW} \\ \delta^2\text{H} &= 5.6 \cdot T_{\text{Jahresmittel}} - 100\text{‰ VSMOW}\end{aligned}\tag{2.5}$$

Auswertungen der Daten aus dem GNIP-Programm der IAEA, 1993 von Rozanski publiziert, zeigten eine starke örtliche Variation dieser Korrelation. In marin beeinflussten Messstationen war der Anstieg z. B. nur $0.17\text{‰}/^\circ\text{C}$, in kontinentalen Stationen $0.58\text{‰}/^\circ\text{C}$ und in der Antarktis sogar $0.90\text{‰}/^\circ\text{C}$. Anstatt mit einer globalen Formel zu rechnen ist es also erforderlich, sich auf lokale Korrelationen zu beziehen. Diese gewinnt man üblicherweise aus Langzeitmessungen über Jahre hinweg. Darüberhinaus gibt es einige grundlegende Effekte, die zu einer Veränderung der Isotopenverhältnisse führen. Da es sich um gebräuchliche englische Fachbegriffe handelt, werden diese nicht übersetzt.

”Effekte” der Stabilen Isotope

”Latitude” Effekt Der Latitude-Effekt ist eigentlich direkt ein Effekt der Temperatur. Im Mittel findet man eine Abhängigkeit von etwa 0.6‰ $\delta^{18}\text{O}$ pro Breitengrad für die kontinentalen Messstellen, während der Wert für die Tropen wesentlich kleiner ist und für sehr hohe Breiten in Arktis und Antarktis sehr viel größer, bis zu 2‰ pro Breitengrad.

”Continental” Effekt Der Kontinentaleffekt ist die starke Abreicherung der stabilen Isotope im Regen im Inneren von Kontinenten. Dies ist hauptsächlich durch die Topografie bedingt. Luftmassen, die über die Kontinente ziehen, werden durch Gebirgsketten zum Aufsteigen und damit ebenfalls zum Ausregnen gezwungen. Die im Landesinneren ankommenden Luftmassen sind somit isotopisch leichter als auf gleicher geographischer Breite an der Küste. Der Effekt ist ausgeprägt nur auf dem Nord und Südamerikanischen sowie dem Eurasischen Kontinent zu erkennen. Die Niederschlagsbildung über Afrika ist zu stark tropisch bestimmt, um einen ausgeprägten Kontinentaleffekt beobachten zu können.

”Altitude” Effekt Der Höheneffekt ist ebenfalls eine fast direkte Umsetzung des grundlegenden Temperatureffekts, allerdings auf sehr lokaler Ebene. So unterscheiden sich z. B. Stationen, die räumlich zwar nur wenige Kilometer auseinander, aber auf unterschiedlicher Höhe liegen, in ihren Niederschlägen signifikant. Regen an der höheren Station ist dabei im Vergleich zur tieferen abgereichert. Der Grad der Abreicherung in $\delta^{18}\text{O}$ variiert zwischen -0.15 und -0.5‰ pro 100 m Höhenunterschied, der im $\delta^2\text{H}$ entsprechend um -1 bis -4‰ .

”Amount” Effekt Vom Amount-Effekt spricht man, wenn intensiver Niederschlag isotopisch leichter ist, als man aufgrund der Temperatur erwarten würde. Der Grund hierfür ist die kaum vorhandene Verdunstung der Tropfen auf dem Weg von der Wolke zum Boden aufgrund des starken Niederschlags. Bei leichtem Niederschlag ist es für die Tropfen leichter, wieder zu verdunsten, bevor der Niederschlag den Boden erreicht. Bei starken Platzregen mit hoher Luftfeuchtigkeit ist die Verdunstung dagegen nicht relevant. Der Amount-Effekt läßt sich z. B. bei Monsunregenfällen beobachten.

2.2.2 Schwefelhexafluorid (SF_6)

Das Gas Schwefelhexafluorid (SF_6) ist in den letzten 30 Jahren zu einem bedeutenden Umwelttracer geworden. Das Gas ist ungiftig, nicht brennbar, farblos, chemisch inert und besitzt ein Molgewicht von 146 g/mol . Nur Temperaturen über 500°C sowie extrem harte UV-Strahlung sind in der Lage, das Molekül zu spalten. Es ist in der heutigen Atmosphärenkonzentration ein weitgehend anthropogenes Gas und wurde erstmals in den 50er Jahren produziert. Hauptverwendungen des Gases waren und sind die Isolierung von elektrischen Hochspannungsschaltern, als Schutzgas bei Metallschmelzen und als Füllgas für Schallschutzscheiben und Autoreifen. Bei Wartungsarbeiten und durch Lecks tritt das Gas aus und akkumuliert in der Atmosphäre. Seit dem Beginn der in-

2.2 Tracer

dustriellen Verwendung ist die SF_6 -Konzentration in der Atmosphäre vom geschätzten vorindustriellen Wert von $0.054 (\pm 0.009)$ ppt auf einen Wert von etwa 6 pptv in Jahre 2005 angestiegen [Busenberg und Plummer, 2000; Harnisch und Eisenhauer, 1998; Harnisch et al., 2000]. Präzise Messergebnisse gibt es erst seit etwa 1970, die Daten davor wurden aufgrund von Verkaufs- und Produktionszahlen extrapoliert. Der starke An-

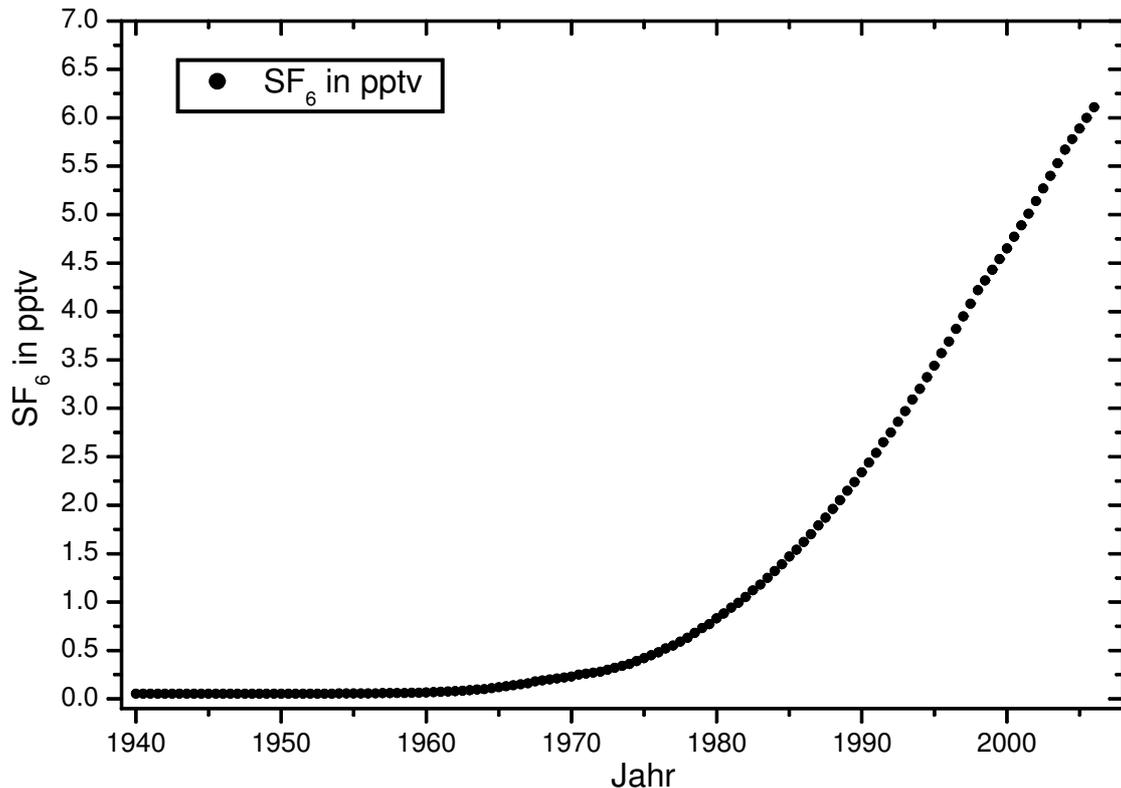


Abbildung 2.3: Dieses Bild zeigt den langfristigen Konzentrationsanstieg von SF_6 in der Atmosphäre [Busenberg und Plummer [2000] und neuere Daten von der USGS-Webseite: <http://www.usgs.gov/>, sowie IAEA/WMO [2006]]

stieg in der Atmosphäre ist auf die lange Verweilzeit von ca. 3200 Jahren [Ravishankara et al., 1993] sowie die starken anthropogenen Emissionen zurückzuführen, welche etwa um einen Faktor $10^4 - 10^5$ die natürlichen übersteigen. Aufgrund der erheblichen Treibhauswirkung, mit einem Global Warming Potential von 23900 im Vergleich zu CO_2 , wird man in Zukunft versuchen die Emissionen einzudämmen [Maiss und Brenninkmeijer, 1998; Houghton et al., 2001; Kyoto: UNEP/WMO, 1997].

Seit den ersten Messungen Anfang der 70er Jahren wird SF_6 als Tracer in der Umwelt benützt. Zunächst nur als atmosphärischer Tracer um z. B. den interhemisphärischen Austausch zu bestimmen [Geller et al., 1997]. Da fast alle Quellen für SF_6 auf der

Nordhalbkugel liegen, werden die entsprechenden Konzentration auf der Südhalbkugel erst 1.5-2 Jahre später erreicht. In der Anfangszeit wurde es in aquatischen Systemen als künstlicher Tracer eingebracht [Maiss et al., 1994a,b], da für Untergrundmessungen die Atmosphärenkonzentration noch zu niedrig war. Die Löslichkeit von SF₆ liegt im Temperaturbereich von 0–30°C nur bei 2-0.5%.

Löslichkeit von SF₆ Die Gleichgewichtskonzentration von SF₆ im Wasser ist durch die Löslichkeit bestimmt. Wir benutzen die dimensionslose Ostwaldsche Löslichkeit α , welche das Lösungsgleichgewicht durch das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen in der Gas und Wasserphase c_g und c_w ausdrückt:

$$\alpha = \frac{c_w}{c_g} \quad (2.6)$$

Die Löslichkeit hängt stark von der Temperatur ab, die Abhängigkeit von der Konzentration an gelösten Ionen kann für Grundwässer meist vernachlässigt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Berechnung der Löslichkeit die Formel von Bullister et al. [2002] verwendet.

Datierung mit SF₆ Durch den homogenen Anstieg der SF₆-Konzentration in der Atmosphäre kann man prinzipiell Grundwässer der letzten 30 Jahre datieren. Hierzu wird die Konzentration im Wasser gemessen und über die angenommene Gleichgewichtstemperatur auf die Atmosphärenkonzentration zurückgerechnet. Anhand der Eintragskurve, d. h. der Atmosphärenkonzentration kann man ablesen wann das Wasser zuletzt in Kontakt mit der Atmosphäre war. Zur Bestimmung der Gleichgewichtstemperatur kann man selbstverständlich die Edelgase verwenden (Beschreibung siehe Seite 22). Da man in den letzten 40 Jahren kein ausgeprägtes Klimasignal erwartet, kann man aber auch die mittlere Jahrestemperatur vor Ort, bzw. die aktuelle Grundwassertemperatur wählen. Abhängig von der Löslichkeit und der Eintragskurve führt ein Fehler in der Temperaturmessung von etwa 0.5°C bei 12°C zu einem Altersfehler von etwa 6 Monaten für ein Traceralter von 25 Jahren und etwa 1 Monat für modernes Wasser.

Die gleichzeitige Messung der Edelgase hat jedoch noch einen weiteren Vorteil, die Kenntnis der Excess Air Komponente. Excess Air ist ein Luftüberschuss im Grundwasser, welcher vermutlich durch die Auflösung von Luftblasen unter hohem hydrostatischem Druck in der Bodenmatrix entsteht. Im Kapitel 2.2.4 über die Edelgase wird darauf näher eingegangen. Für die Datierung mit atmosphärischen Spurengasen mit zeitlich ansteigender Konzentration bedeutet ein Luftüberschuss im Grundwasser eine

2.2 Tracer

Unterschätzung des Alters. Durch die Information, wieviel überschüssige Luft im Wasser gelöst ist, kann dieser Fehler jedoch behoben werden.

Eine weitere Schwierigkeit ist in urbanen Gebieten die Belastung mit lokalen SF₆-Quellen. Die in Bild 2.3 dargestellte Atmosphärenkonzentration ist aus Reinluftmessungen gewonnen. In Industriegebieten mit vielen lokalen Quellen kann die Konzentration kurzzeitig um ein Vielfaches höher sein. Dies gilt speziell für ausgeprägte Inversionswetterlagen, wenn die atmosphärische Mischung und der Abtransport der Schadstoffe reduziert ist. In entsprechenden Gebieten muss man davon ausgehen, dass das berechnete Alter eine Untergrenze darstellt, während das wahre Alter möglicherweise darüber liegt.

Während der Probenahme darf die Gefahr einer Kontamination von Wasserproben mit Luft-SF₆ nicht unterschätzt werden. Die spezielle Probenahmetechnik (in Kap. 2.3.2 beschrieben) sowie eine mehrfache Probe für jede Messstelle minimieren das Risiko Messwerte aufgrund von Kontaminationsverdacht verwerfen zu müssen.

Als letzte nichtatmosphärische SF₆-Quelle kommt noch die Kontamination des Aquifers durch natürliches SF₆ in Betracht. Dies kann speziell für altes Grundwasser ein Problem sein, sofern sich der Aquifer in stark fluoridhaltigem Gestein befindet, oder sich aus diesem speist, da sich SF₆ aus dem Gestein im Wasser akkumulieren kann [Harnisch und Eisenhauer, 1998; Harnisch et al., 2000]. Vieles deutet darauf hin, dass dies auch in der Nordchinesischen Tiefebene der Fall ist, für weitere Details wird auf Kapitel 5.3 verwiesen.

2.2.3 Radiokohlenstoff ¹⁴C

Kohlenstoffverbindungen bilden die Grundlage des Lebens und sind deshalb fast überall zu finden. Das radioaktive Kohlenstoffisotop ¹⁴C mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren ist daher von besonderer Bedeutung als Datierungswerkzeug. Es kann zur Datierung von fast allen biologischen Stoffen und durch Ablagerungen biologischer Stoffe in anderen Archiven auch für diese benutzt werden. In den folgenden Abschnitten wird kurz die Entstehung von ¹⁴C skizziert, danach eine kurze Übersicht über die Kohlenstoffchemie im Wasser gegeben und die Korrekturmodelle zur Berechnung des ¹⁴C-Alters vorgestellt. In einem abschließenden Kapitel geht es um die Beschreibung der Extraktionsanlage für ¹⁴C, die für diese Arbeit entwickelt und verwendet wurde.

Entstehung

Der Radiokohlenstoff entsteht aufgrund der kosmischen Höhenstrahlung in der oberen Atmosphäre durch Neutroneneinfang aus ¹⁴N. Von dort wird er durch Oxidation in

CO₂ umgewandelt, welches dann wiederum von Pflanzen durch Photosynthese in den Biokreislauf eingebracht wird. Da die Produktion direkt an den Neutronenstrom in der oberen Atmosphäre gekoppelt ist, bedingen Änderungen der Sonnenaktivität, der Stärke des Geomagnetfeldes oder der kosmischen Strahlung eine veränderte Produktionsrate von ¹⁴C. Andere kosmogene Radionuklide mit ähnlichen Produktionsmechanismen, wie z. B. ¹⁰Be, können dazu benutzt werden, die Produktion für ¹⁴C abzuschätzen. Durch Produktion und Zerfall hat sich im Laufe der Zeit ein Gleichgewicht eingestellt, welches den Anteil von ¹⁴C im Gesamtkohlenstoff nahezu konstant hält. Das Verhältnis von ¹⁴C zu ¹²C liegt bei etwa $1.2 \cdot 10^{-12}$.

Die Messwerte werden in Prozent "modern Carbon" (pmC) angegeben, Standard für das ¹⁴C ist ein internationaler Oxalsäurestandard. Wenn aus diesen Daten Alter berechnet werden, wird international einheitlich das Bezugsjahr 1950 gewählt, Altersangaben werden mit BP für "Before Present", d. h. vor 1950 angegeben. Neben dem radioaktiven ¹⁴C gibt es noch ein nicht radioaktives Kohlenstoffisotop, das ¹³C. Es spielt eine wichtige Rolle bei der Beurteilung und Korrektur von Fraktionierungsprozessen während der Aufnahme und Umsetzung von ¹⁴C. Für dieses Isotop existiert ein künstlicher Karbonatstandard der IAEA, der Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB).

In den 1950er Jahren kam es durch atmosphärische Atombombentests zu einem stark erhöhten Eintrag von ¹⁴C in die Atmosphäre. Der langfristige Mittelwert des atmosphärischen CO₂ von etwa 100 pmC wurde kurzzeitig nahezu verdoppelt. Durch Umsetzung in Biomasse und Aufnahme in Reservoiren ist der Atmosphärenwert inzwischen auf etwa 120 pmC abgesunken, aber entgegen der Vorbombenphase noch deutlich erhöht. Dieser "Bombenpeak" kann in jungen Archiven zur Datierung benutzt werden. Für genaue Datierungen benutzt man durch andere Archive, wie z. B. durch Baumringe, abgesicherte Kalibrationskurven. Dies ist jedoch für die Grundwasserdatierung, aufgrund der Chemie der CO₂ im Wasser unterliegt und den daraus resultierenden Unsicherheiten, nicht notwendig.

Ein anderer Effekt, welcher auf anthropogene Einflüsse zurückgeht, ist der "Suess-Effekt". Der Suess-Effekt ist nach Hans E. Suess (1909–1993), einem österreichischen Kernphysiker, benannt und bezeichnet die Verdünnung des atmosphärischen Kohlenstoffs mit inaktivem altem Kohlenstoff durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe. Der in ihnen ursprünglich enthaltene Radiokohlenstoff ist bereits zerfallen und eine Freisetzung erheblicher Mengen CO₂ aus diesen Reservoiren führte zu einer Verringerung des Ausgangswertes von ¹⁴C. Der Suess-Effekt ist demnach nur wichtig für Datierungen an ¹⁴C-Archiven, die in den letzten 100 Jahren entstanden sind.

Kohlenstoffchemie im Grundwasser

Die Datierung von Grundwässern mit ^{14}C ist nicht einfach, da reines Wasser keinen Kohlenstoff enthält. Möglich wird es durch die gute Löslichkeit von CO_2 in Wasser. Abhängig vom anfänglichen pH-Wert und eventuell noch anderen im Wasser vorhandenen Ionen löst sich das CO_2 (g) zunächst im Wasser, geht dann allerdings Verbindungen mit Wassermolekülen ein und reagiert zu Kohlensäure H_2CO_3 , Hydrogencarbonat HCO_3^- und Carbonat CO_3^{2-} . Welche dieser Spezies vorherrschen hängt vom pH-Wert ab, die Summe wird auch als Anorganisch-gelöster Kohlenstoff bezeichnet DIC (=dissolved inorganic carbon). Die Abbildung 2.4 gibt eine Übersicht darüber.

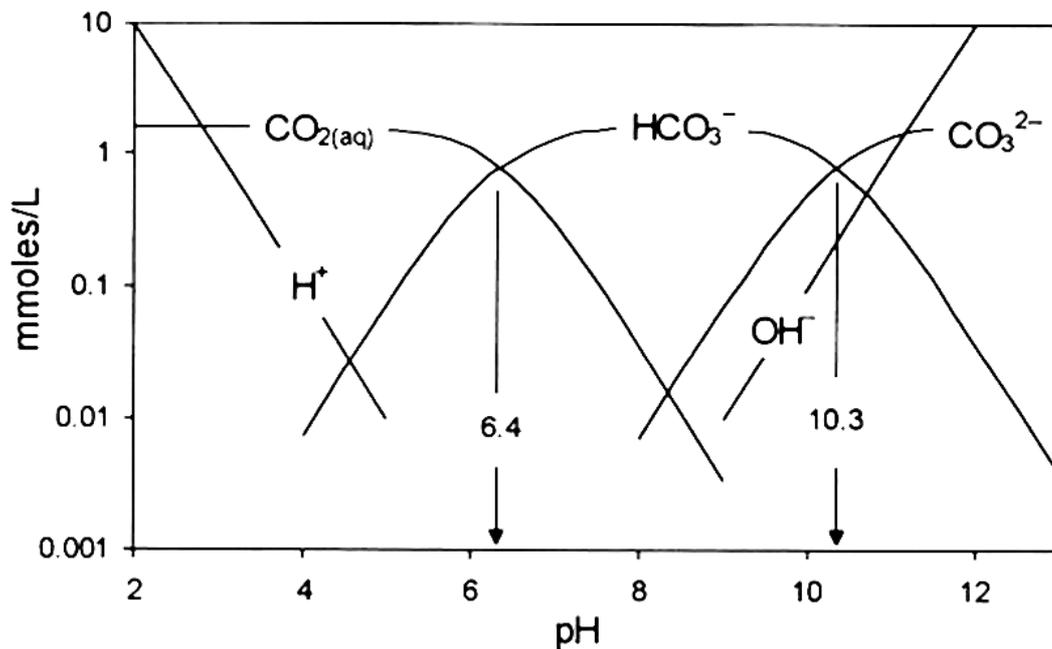


Abbildung 2.4: Die Verteilung der verschiedenen Carbonate in reinem Wasser als Funktion des pH-Wertes bei 25°C und einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 100 mg/l für HCO_3^- . Aus Clark und Fritz [1997]

Durch die Lösung von CO_2 wird jedoch auch der pH-Wert des ehemals neutralen Wassers nach sauer verschoben. Dieses saure Wasser kann nun in Kontakt mit der Bodenmatrix dort vorhandenen Kalk, d. h. Calciumcarbonat auflösen. Dieses wirkt als Puffer und erhöht den pH-Wert soweit bis sich ein Gleichgewicht zwischen dem Partialdruck von CO_2 über dem Wasserkörper und der Auflösung von Kalk eingestellt hat. Durch die Auflösung des Calciumcarbonat werden jedoch neben den Ca^{2+} -Ionen auch Carbonationen CO_3^{2-} ins System eingebracht, die im Fall von fossilen Kalkablagerungen

radioaktiv sind. Dieser Vorgang führt zu einer Absenkung der im Wasser vorhandenen Aktivität und somit bei einer ^{14}C -Datierung zu einer Überschätzung des Alters. Um diesen Vorgang quantitativ zu korrigieren gibt es vier Korrekturmodelle, die im nächsten Abschnitt vorgestellt werden.

Korrekturmodelle

Die Datierung mit ^{14}C geht von der Annahme aus, dass die Anfangsaktivität A_0 bekannt und über die letzten Jahrtausende weitgehend konstant war. Diese Annahme ist in grober Näherung erfüllt und die im letzten Abschnitt genannten Effekte (Sonnenaktivität, Suess-Effekt) lassen sich durch Vergleich mit anderen Archiven korrigieren. Das Alter einer ^{14}C -Probe mit der Aktivität A wird dann bestimmt durch:

$$T = -\frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A}{A_0} \quad (2.7)$$

Wobei zu beachten ist, dass für konventionelle ^{14}C -Alter die von Libby publizierte Halbwertszeit $\tau_{1/2} = 5568a$ benutzt wird, die 3% zu klein ist. Dies wird jedoch durch die Korrekturen während der Kalibration an anderen Archiven ausgeglichen. Die Vergleichbarkeit mit früheren Messdaten bleibt erhalten.

Im Grundwasser ändern chemische Reaktionen die Anfangsaktivität A_0 . Die folgenden Ansätze zur Rekonstruktion des A_0 anhand von chemisch-physikalischen Modellen sind am gebräuchlichsten.

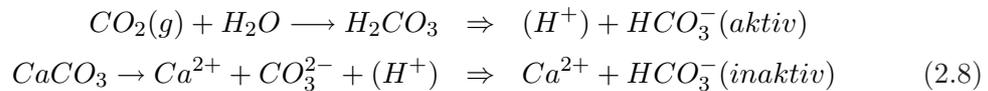
Vogel-Modell 1967 Die 1967 von Vogel vorgeschlagene Lösung der Problems entstand aus einer empirischen Studie an oberflächlichem Grundwasser in ganz Europa. Dabei fand er, dass als Näherung für die Anfangsaktivität im Grundwasser gilt: $A_0 = 85 \pm 5 \text{ pmC}$. Dabei werden keine chemischen Unterschiede der verschiedenen Aquifere berücksichtigt [Vogel, 1967]. Dieses sehr einfache beschreibende Modell ist heute weitestgehend durch die nachfolgenden komplexeren Modelle ersetzt worden. Da die Anfangsaktivität des rezenten Grundwassers in den meisten Aquifersystemen relativ leicht bestimmt werden kann, kann man, wie Vogel 1967, die Anfangsaktivität aus den gemessenen Proben abschätzen. Das mit diesem Wert berechnete Alter dient als Vergleich zu den Ergebnissen der komplexeren chemischen Modelle. Wegen dieses Vorgehens wird es auch oft als statistisches Modell bezeichnet.

Bei der relativen Korrektur muss man einen eventuellen Anteil an Bomben- ^{14}C im rezenten Wasser beachten. Durch die Erhöhung der Atmosphärenaktivität auf durchschnittlich 120 pmC über die letzten 40 Jahre, muss der Korrekturfaktor für die Anfangsaktivität bei rezentem Wasser mit 120 pmC berechnet werde, für fossiles Wasser

2.2 Tracer

allerdings nur mit 100 pmC. Zur Unterscheidung von Wasser mit Infiltrationsdatum vor und nach 1950 können die Wässer, mit dem ebenfalls während der Bombentests entstanden, Tritium datiert werden. Diese Methode wird im nachfolgenden Kapitel über die Edelgase vorgestellt.

Tamers-Modell 1975 Das von Tamers [1975] publizierte Modell ist ein rein chemisches Modell. Es wurde bereits 1964 von Pearson vorgeschlagen und anschließend von Tamers übernommen und weiterentwickelt. Es geht davon aus, dass bei einer reinen Auflösung von Carbonatgestein gemäß den stöchiometrischen Formeln 2.8 je ein Hydrogencarbonat aus der Luft (aktiv) und eines aus dem Gestein (inaktiv) kommt.



Somit ergibt sich, im Prinzip unabhängig vom Carbonatgehalt, eine Anfangsaktivität von $A_0=50$ pmC. Der Korrekturfaktor für A_0 berechnet sich aus:

$$A_0 = \frac{(mCO_2 + 0.5mHCO_3^-) \cdot A_g + (0.5mHCO_3^-) \cdot A_B}{mCO_2 + mHCO_3^-} \quad (2.9)$$

Wobei "m" für die Molalität (Konzentration in Mol/kg) der einzelnen Spezies steht und für die Aktivität der Bodenluft meist $A_g = 100$ pmC angesetzt wird. Im Falle von fossilem Calcit ist $A_B=0$ pmC und der zweite Term im Zähler ist gleich Null. Voraussetzungen für die korrekte Beschreibung des Aquifers durch dieses Modell ist eine Infiltration ohne Auflösung von Calcit mit einer nachfolgenden Calcitauflösung im abgeschlossenen System. D.h. die durch die Calcitauflösung bedingte Verschiebung des pH-Wertes bewirkt keine weitere Lösung von Boden- CO_2 im Grundwasser.

Pearson 1964 Das Modell von Pearson [Fontes und Garnier, 1979] benutzt den ^{13}C -Gehalt des im Wasser enthaltenen Kohlenstoffs zur Korrektur. Für fossilen Kalkstein gilt $^{14}C \approx 0$ pmC und $\delta^{13}C \approx 0\%$. Für die Bodenluft gilt dagegen $^{14}C \approx 100$ pmC, während das ^{13}C hauptsächlich durch den Bewuchs des Bodens bestimmt wird. In diesem Zusammenhang muss man C3 und C4 Pflanzen unterscheiden, diese Pflanzen fraktionieren ^{13}C unterschiedlich stark. C3-Pflanzen stammen aus der Frühzeit der Erde und haben einen einfacheren Fixierungsmechanismus für CO_2 als C4-Pflanzen. Produkte der C3-Photosynthese haben einen $\delta^{13}C$ -Wert von etwa -28 ‰, während C4-Photosyntheseprodukte einen $\delta^{13}C$ -Wert von etwa -14 ‰ haben. C4-Pflanzen sind hauptsächlich tropische Gräser und einige Nutzpflanzen wie z. B. Amarant, Hirse, Mais,

Zuckerrohr und Chinaschilf. Der ^{13}C -Gehalt der Bodenluft wird hauptsächlich von den Pflanzen bestimmt und kann so gut abgeschätzt werden.

Es gibt also für das CO_2 im Grundwasser zwei große Reservoirs mit jeweils signifikanten Unterschieden in ^{14}C und ^{13}C . Durch eine einfache Mischungsrechnung kann daher vom gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf den korrekten Wert für A_0 geschlossen werden. Der Wert von A_0 berechnet sich aus:

$$A_0 = \frac{\delta_T - \delta_B}{\delta_g - \delta_B} \cdot (A_g - A_B) + A_B \quad (2.10)$$

mit den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für den Gesamten Kohlenstoff (T), das Calcit im Boden (B) und die Bodenluft (g), sowie den dazugehörigen Aktivitäten A_g und A_B .

Fontes und Garnier 1979 Im Jahr 1979 publizierten Jean-Charles Fontes und Jean-Marie Garnier eine zusammenfassende Arbeit über die bis dahin verwendeten Modelle und stellten gleichzeitig einen neuen Ansatz vor [Fontes und Garnier, 1979]. In diesem wesentlich komplexeren Modell wird die Konzentration und ebenfalls der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert benutzt um A_0 zu korrigieren. Der Unterschied zum Modell von Pearson ist die Bilanzierung von ^{13}C und der Konzentration an gelöstem Kohlenstoff. Um beide Parameter in der Bilanz ausgleichen zu können gibt es den Austauschparameter q . Er beschreibt wieviel Carbonat aus dem Boden durch Austauschprozesse in die Luft gelangte, oder andersherum wieviel Luft- CO_2 über die Lösung letztendlich im Boden ausgefallen ist. Die hierbei auftretende Isotopenfraktionierung zwischen ^{13}C und ^{14}C wird dazu benutzt das ursprüngliche A_0 über die Bilanz zu berechnen. Die Modellgleichung für A_0 lautet:

$$A_0 = \left(1 - \frac{C_B}{C_T}\right) A_g + \frac{C_B}{C_T} A_B + (A_g - 0.2\epsilon - A_B) \cdot \frac{\delta_T - \frac{C_B}{C_T} \delta_B - \left[1 - \frac{C_B}{C_T}\right] \delta_g}{\delta_g - \epsilon - \delta_B} \quad (2.11)$$

wobei

- C_B = Kohlenstoffgehalt aus der Bodenmatrix
- C_T = Gesamtkohlenstoffgehalt
- A_g = Aktivität des gasförmigen Kohlenstoffs
- A_B = Aktivität des Kohlenstoffs im Boden
- ϵ = Isotopischer Anreicherungsfaktor in Promille zwischen gasförmigem CO_2 und festem Karbonatgestein
- $\epsilon \simeq \delta(\text{Carbonat}) - \delta(\text{Gasförmiges } \text{CO}_2)$

2.2 Tracer

In der Gleichung 2.11 tritt nur das Verhältnis von C_B zu C_T auf. Während C_T direkt gemessen wird, kann C_B auf zwei Arten berechnet werden, wobei "m" wieder für Molalität steht. Eine Möglichkeit ist die Annahme, dass C_B die Hälfte der im Feld gemessenen Carbonatalkalinität ist:

$$mC_B = \frac{2mCO_3^{2-} + mHCO_3^-}{2} \quad (2.12)$$

Für Wasser mit einem starken Ionenaustausch kann man C_B auch aus einer Ionenbilanz berechnen. Die Formel hierfür lautet:

$$mC_B = mCa^{2+} + mMg^{2+} - mSO_4^{2-} + \frac{1}{2}(mNa^+ + mK^+ - mCl^- - mNO_3^-) \quad (2.13)$$

Dieses Modell enthält als Grenzfall das Pearson-Modell und bietet für geeignete Aquifere eine gute Rekonstruktion der Anfangsaktivität.

2.2.4 Übersicht Edelgase, Edelgasthermometer und Excess Air

Die Edelgase Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und das radioaktive Radon sind die Elemente der 8. Hauptgruppe des Periodensystems. Die Bezeichnung Edelgase rührt daher, da sie in der Natur elementar vorkommen und so gut wie keine chemischen Verbindungen eingehen. Ihre Eignung als Umwelttracer erhalten die Edelgase durch die Tatsache, dass ausser für Helium und Radon, die Atmosphäre die einzige Quelle und Senke darstellt und die Atmosphären-Konzentration über lange Zeit konstant war und ist. Das Heliumisotop ^4He entsteht bei jedem α -Zerfall, was eine weitere Quelle darstellt. Das seltenere ^3He entsteht beim Zerfall von Tritium (^3H) und einer sehr seltenen Reaktion von Neutronen mit Lithium im Gestein. Radon ist ein Zerfallsprodukt von Radium und ist ebenfalls radioaktiv. Die beiden Edelgase Helium und Radon nehmen deshalb eine Sonderrolle ein, auf die wir im folgenden mit eingehen werden. Des weiteren wird das Edelgasthermometer beschrieben und die verwendeten Korrekturmodelle für Excess Air vorgestellt.

Radon Das langlebigste Radon-Isotop ist das ^{222}Rn mit einer Halbwertszeit von 3.8 Tagen. Andere Radonisotope sind kurzlebiger, im Bereich von einigen Sekunden, und haben daher als Umwelttracer keine Bedeutung. ^{222}Rn entsteht beim Zerfall von Radium in der Bodenmatrix, von wo aus es in die Atmosphäre oder ins Grundwasser gelangt. Ausgasungen von Radium aus den Wänden von Gebäuden trägt zu einem wesentlichen Teil zur "natürlichen" Strahlenbelastung des Menschen bei. Bedeutung als Tracer bekommt Radon bei der Untersuchung von Grundwasserzuflüssen in Seen oder Flüsse. Da es in dieser Studie nicht benutzt wurde, wird auf die weitere Verwendung von Radon als Tracer hier nicht eingegangen.

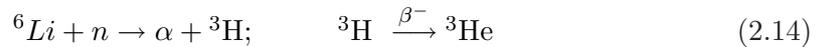
Isotopenzusammensetzung der Edelgase in der Atmosphäre

Isotop	Relative Häufigkeit	Prozentuale molare Häufigkeit
^3He	$(1.384 \pm 0.0013) \cdot 10^{-6}$	0.000140
^4He	$\equiv 1$	100.0
^{20}Ne	9.80 ± 0.08	90.5
^{21}Ne	0.0290 ± 0.0003	0.268
^{22}Ne	$\equiv 1$	9.23
^{36}Ar	$\equiv 1$	0.3364
^{38}Ar	0.1880 ± 0.0004	0.0632
^{40}Ar	295.5 ± 0.5	99.60
^{78}Kr	0.6087 ± 0.0020	0.3469
^{80}Kr	3.9599 ± 0.0020	2.2571
^{82}Kr	20.217 ± 0.0004	11.523
^{83}Kr	20.316 ± 0.0021	11.477
^{84}Kr	$\equiv 1$	57.00
^{86}Kr	30.524 ± 0.025	17.398
^{124}Xe	2.337 ± 0.0008	0.0951
^{126}Xe	2.180 ± 0.011	0.0887
^{128}Xe	47.15 ± 0.07	1.919
^{129}Xe	649.6 ± 0.9	26.44
^{130}Xe	$\equiv 1$	4.070
^{131}Xe	521.3 ± 0.8	21.22
^{132}Xe	660.7 ± 0.5	26.89
^{134}Xe	256.3 ± 0.4	10.430
^{136}Xe	217.6 ± 0.3	8.857

Tabelle 2.1: Aus: Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry [Porcelli et al., 2002]

Helium Helium besitzt als leichtestes Edelgas zwei stabile Isotope, das ^4He und das ^3He . Das ^4He ist etwa 10^6 mal häufiger in der Atmosphäre vorhanden. Einen genauen Überblick über die Edelgasisotopenzusammensetzung der Atmosphäre gibt Tabelle 2.1. Ein ^4He -Atom entsteht bei jedem α -Zerfall nach dem Einfang von zwei Elektronen. Durch die natürliche Radioaktivität des Bodens kommt es daher zu einer Anreicherung von ^4He im Grundwasser. Viele ältere Wässer sind deshalb mit Helium übersättigt.

Das weit seltenere ^3He entsteht im Boden aus Kernreaktionen von Neutronen mit leichteren Elementen. Hier ist besonders die Reaktion von Lithium mit einem Neutron zu Tritium zu nennen, welches dann seinerseits wiederum zu ^3He zerfällt:



Literaturangaben zufolge liegt das typische krustale Verhältnis in der Produktionsrate von ^4He zu ^3He im Bereich von $1\text{-}3 \cdot 10^{-8}$ [Mamyrin und Tolstikhin, 1984]. Aus der hohen Diffusivität des Heliums ergibt sich für Grundwässer jedoch noch eine weitere Eintragsquelle: Der Heliumfluss aus dem Erdinneren. Dieses Helium setzt sich zusammen aus einem Anteil, welcher ebenfalls durch radioaktive Zerfälle erzeugt wird und einen Anteil aus primordiales Helium. Dieser Anteil hat ein signifikant höheres ^3He zu ^4He Verhältnis von bis zu $1 \cdot 10^{-4}$.

Die Ausgasung des Erdmantels tritt bevorzugt an geologischen Störungszonen auf, weshalb Grundwässer aus diesen Gegenden stark mit Helium übersättigt sein können. Wenn die Beeinflussung durch Mantelhelium vernachlässigbar ist, kann das ^4He qualitativ als Alterstracer benutzt werden, da eine längere Abgeschlossenheit des Wassers automatisch auch mehr ^4He zur Folge hat. Die Unterscheidung ob mantelbeeinflusst oder nicht wird anhand des Gesamtheliumgehalts und des ^3He - ^4He -Verhältnisses getroffen. Das absolute Alter kann aus dem Anteil an radiogenem Helium jedoch nicht berechnet werden, da hierfür der Quellfluß zu inhomogen ist. Im gleichen geologischen Umfeld kann man jedoch Proben mit unterschiedlichen Heliumkonzentrationen unterschiedliche Alter zuordnen, sofern man Entgasung ausschließen kann [Klump et al., 2006; Kipfer et al., 2002].

Eine weitere Quelle für ^3He ist das hauptsächlich anthropogen erzeugte Tritium, dem im folgenden ein eigenes Kapitel gewidmet ist.

Temperaturmessung mit den Edelgasen

Die Temperaturrekonstruktion aufgrund der Messung der Edelgaskonzentrationen im Wasser, erfolgt über die Rückberechnung mit der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeiten und der konstanten Atmosphärenkonzentration.

Die Abbildung 2.5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Bunsen'schen Löslichkeiten. Die Löslichkeit nimmt einerseits mit der Temperatur ab, wobei die schweren Edelgase die größte Abnahme zeigen, während die Löslichkeit von Helium und Neon kaum von der Temperatur abhängt. Andererseits sieht man, dass die Löslichkeit mit der Masse zunimmt, d. h. Helium ist im Vergleich zu Xenon sehr schlecht löslich.

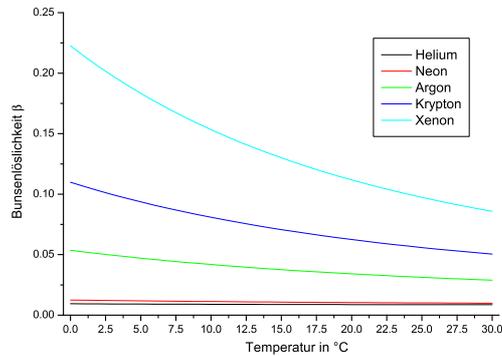


Abbildung 2.5: Der Graph zeigt die Temperaturabhängigkeit der Bunsen'schen Löslichkeit β der Edelgase.

Nur wenn der Grundwasserleiter bestimmte Voraussetzungen erfüllt kann man verlässliche Edelgastemperaturen berechnen. So muss z. B. sichergestellt sein, dass die gelösten Edelgase nur während der Infiltration ins Grundwasser gelangen. Dies ist für Grundwasser in den meisten gespannten Aquiferen der Fall. Ein weiterer wichtiger Punkt ist, dass keine Gase, und damit auch Edelgase, aus dem Wasser entweichen. In Aquiferen mit hoher biologischer Aktivität kommt es durch Zersetzung von organischem Material oft zu einer Anreicherung von Methan oder Kohlendioxid im Wasser. Dies kann durch ungünstige Umstände zur Blasenbildung und damit zur Ausgasung führen. Mit den im Wasser enthaltenen Edelgasen stellt sich ein neues Gleichgewicht ein und zerstört die Temperaturinformation im Wasser weitestgehend. Während der Beprobung muss sichergestellt sein, dass es vor der Abfüllung weder zur Entgasung noch zur Kontamination mit Luft kommt. Die spätere Entgasung im abgeschlossenen Probenrohr hat dagegen keinen Einfluss auf die Messung.

Excess Air und Modelle Eine weitere Komplikation ergibt sich bei Grundwasser durch das Phänomen der sogenannten "Excess Air" oder Luftüberschuss. In den meisten Grundwässern findet man Edelgaskonzentrationen welche über denen des Lösungsgleichgewichts liegen [Heaton und Vogel, 1981; Aeschbach-Hertig et al., 2000]. Die Entstehung dieses Phänomens ist noch nicht abschließend verstanden, man erklärt es jedoch mit Lufteinschlüssen in der Bodenmatrix, welche sich durch erhöhten hydrostatischen Druck nach der Infiltration auflösen und die Konzentration aller gasformiger Spurenstoffe über das Gleichgewicht hinaus erhöhen. Dabei spielt es eine große Rolle ob die Lufteinschlüsse vollständig aufgelöst werden, oder sich nur eine teilweise Auflösung einstellt. Im ersten Fall ist die Korrektur mit entsprechenden Rechenmodellen relativ einfach. Bei einer teilweisen Auflösung, oder einer der vollständigen Auflösung nachfolgenden Entgasung,

2.2 Tracer

ergeben sich andere Übersättigungsmuster, da die schlecht löslichen und schnell diffundierenden Edelgase wie Helium und Neon schneller in ein neues Gleichgewicht kommen als die schwereren Edelgase. Deshalb bezeichnet man diesen Vorgang auch als Fraktionierung. Um diese zu berechnen benötigt man wesentlich komplexere Modelle.

Die drei Modelle für die Zusammensetzung von Excess Air wurden von Aeschbach-Hertig et al. [1999, 2000] beschrieben. Die Modelle berechnen die Edelgaskonzentrationen c_i mit ($i=He, Ne, Ar, Kr, Xe$) mit den Parametern Temperatur (T), der Menge an "Excess Air" (A), der Fraktionierung (F), der Atmosphärendruck am Grundwasserneubildungsort (P) und der Salinität (S).

Das einfachste Modell ist das **"Total Dissolution"-Modell (TD)**:

$$C_i(T, S, P, A) = C_i^*(T, S, P) + A_d z_i \quad (2.15)$$

Wobei C_i die gemessene Konzentration ist, C_i^* die Gleichgewichtskonzentration in feuchter Luft, A_d die Konzentration an zusätzlich vollständig aufgelöster Luft und z_i der Volumenteil des i-ten Gases in der Luft.

Das Modell geht davon aus, dass eingeschlossene Luft vollständig aufgelöst wird und danach keine Veränderung mehr erfährt.

Ein weiteres Modell ist das **"Partial diffusive Re-equilibration"-Modell (PR)**. Dieses Modell beschreibt eine vollständige Auflösung und eine sich daran anschließende diffusive Neuequilibration. Deshalb besitzt dieses Modell einen weiteren Parameter R der den Grad der Neuequilibration bestimmt. $R=0$ würde auf das TD-Modell führen, $R=\infty$ würde eine völlige Neuequilibration bedeuten. Die unterschiedlich starken Diffusionskoeffizienten D_i werden in die Reequilibration ebenfalls mit einbezogen. Die Modellgleichung lautet:

$$C_i(T, S, P, A) = C_i^*(T, S, P) + A_d z_i \cdot e^{-R \frac{D_i}{D_{Ne}}} \quad (2.16)$$

Das dritte Modell wird als **"Closed-system Equilibration"-Modell (CE)** bezeichnet. In diesem Modell tritt der Fraktionierungsparameter F an die Stelle von R. Die Modellgleichung lautet:

$$C_i(T, S, P, A) = C_i^*(T, S, P) + \frac{(1 - F)A_e z_i}{1 + F A_e z_i / C_i^*} \quad (2.17)$$

Die Idee dieses Modells ist, dass je nach Stärke des zusätzlichen hydrostatischen Druckes eine bestimmte Menge an Gas zusätzlich im Wasser gelöst wird. Der Parameter A_e bezeichnet nun in diesem Modell nicht mehr die gesamte zusätzlich aufgelöste Luft (A_d bisher), sondern die Menge an eingeschlossener Luft, von der ein bestimmter

Teil gelöst wird. Dies wird durch den Parameter F beschrieben. Er variiert in diesem Modell zwischen Null für reine Luft (d. h. vollständig aufgelöste Blasen) und Eins für kein Luftüberschuss, d. h. nur Gleichgewichtskonzentrationen.

Diskussion der Modelle Die Modellgleichungen werden für die fünf, bzw. vier (ohne He) Edelgase formuliert und stellen somit ein Gleichungssystem dar, aus welchem man theoretisch die vier Parameter T, P, A und F berechnen kann. Die Methode wird als fehlergewichtete nichtlineare Inversion bezeichnet [Ballentine und Hall, 1999]. Die Salinität als leicht messbarer Parameter des Aquifers wird dabei meist vorgegeben, ebenso der Parameter P, den man bei bekannter Infiltrationshöhe gut abschätzen kann. Da die Modellparameter Temperatur und Druck über den variablen Anteil an Excess Air korreliert sind, werden die Unsicherheiten bei gleichzeitiger Berechnung von T, P und A systembedingt sehr groß.

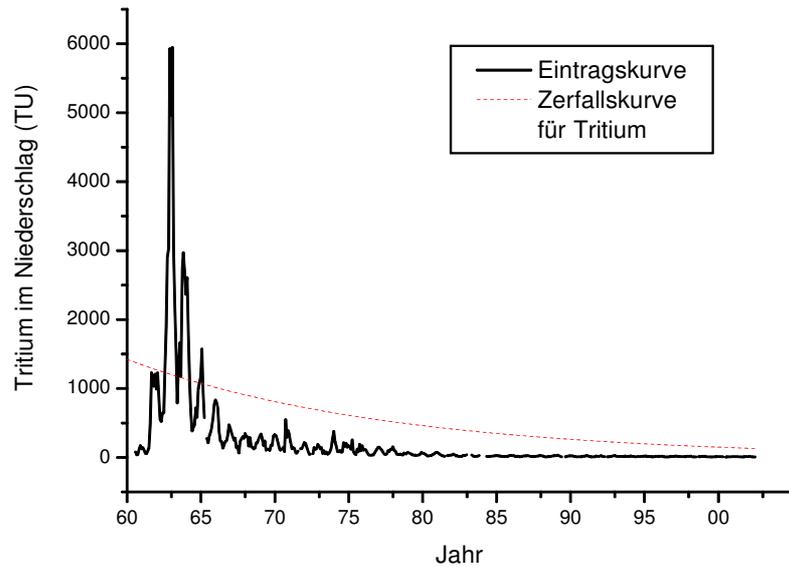
Welches der drei beschriebenen Modelle die Daten am Besten beschreibt wird durch einen χ^2 -Test bestimmt. Das χ^2 wird für jede einzelne Probe durch die Formel 2.18 bestimmt. Im Idealfall, d. h. wenn das Modell die physikalische Grundlage der gemessenen Größe korrekt beschreibt, sind die Abweichungen zwischen Messung und Modell nur noch auf eine statistische Streuung, den Messfehler zurückzuführen. In diesem Fall sind diese Messfehler wiederum gaussverteilt und der Erwartungswert für χ^2 nach Formel 2.18 entspricht im Mittel der Anzahl der Freiheitsgrade. Dieser Idealfall wird jedoch nicht immer erreicht. Dies hat verschiedene Gründe, zum Einen werden für die Berechnung Werte für S und P vorgegeben und zum Anderen könnten auch Vorgänge im Aquifer dazu geführt haben, dass die Annahmen für die einzelnen Modelle nicht mehr stimmen.

Wenn ein gegebenes Modell die wirklichen Vorgänge nur ungenügend beschreibt, werden die Abweichungen von Modell und Messdaten größer, als rein aufgrund der Messfehler zu erwarten gewesen wäre, d. h. χ^2 steigt an. Ob ein beobachteter χ^2 -Wert noch mit den statistischen Abweichungen erklärt werden kann, oder ob das Modell verworfen werden muss, kann mit dem χ^2 -Test entschieden werden. Aus der χ^2 -Verteilung ergibt sich die Wahrscheinlichkeit, den berechneten Wert für χ^2 (oder einen höheren) bei korrektem Modell, aufgrund statistischer Schwankungen zu finden. Ist diese Wahrscheinlichkeit zu gering, so muss das Modell verworfen werden. In der vorliegenden Arbeit wurde der Fit verworfen, wenn die Wahrscheinlichkeit für χ^2 unter einem Prozent lag.

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(c_i(meas.) - c_i(mod.))^2}{\Delta c_i(meas.)^2} \quad \text{mit } i = \text{Ne, Ar, Kr, Xe} \quad (2.18)$$

2.2 Tracer

Abbildung 2.6: Die Abbildung zeigt in schwarz die gemessene Tritiumkonzentration im Niederschlag an der Messstelle Wien (Hohe Warte) von 1960–2002. In Rot ist die Zerfallskurve der Tritiumkonzentration vom Mai 1965 eingezeichnet. Von den ursprünglichen 1080 TU würden im Dez. 2002 immer noch 130 TU gemessen werden, die jedoch nicht eindeutig 1965 zugeordnet werden können, da die Linie mehrere Schnittpunkte mit der Eintragskurve hat.



Zusammenhang von mittlerer Lufttemperatur und Edelgastemperatur Ob die vom Modell berechneten Resultate die mittlere Atmosphärentemperatur an der Infiltrationsstelle repräsentieren, hängt von weiteren Faktoren ab. Untersuchungen haben gezeigt, dass die mittlere Jahrestemperatur meist mit der Edelgastemperatur übereinstimmt, die Abweichungen in manchen Fällen jedoch bis zu 2°C betragen können [Stute und Sonntag, 1992]. Abweichungen zwischen der mittleren Atmosphären-Temperatur (MAT) und der Edelgastemperatur (NGT, Noble gas temperature) können entstehen, wenn die Grundwasserneubildung immer zu bestimmten Jahreszeiten erfolgt oder der Boden durch seine Bedeckung von der Atmosphäre isoliert ist. Dies kann z. B. im Wald auftreten, wo der Boden nicht durch die direkte kurzwellige Sonnenstrahlung erhitzt wird. Hier können die Edelgastemperaturen um bis zu 2.2°C niedriger sein als auf Feldern oder Wiesen in der gleichen Klimazone [Stute und Sonntag, 1992]. Ähnliche Beobachtungen gab es auch bei Edelgasstudien in semi-ariden Gegenden, wo die Edelgastemperaturen signifikant höher waren als die mittlere Jahrestemperatur [Beyerle et al., 2003]. In höheren Breiten kann man den Effekt der Isolation des Bodens durch Schneebedeckung beobachten. Während der Schneebedeckung kühlt der Boden nicht so stark ab wie die Atmosphäre. Die mittlere Bodentemperatur ist im Vergleich zur Atmosphäre zu hoch. In der Studie von Pollack et al. [2005] wird ein einfaches Schichtmodell des Bodens benutzt, um die Bodentemperatur aus der Atmosphärentemperatur zu berechnen. In der gleichen Studie findet man auch Informationen über die Eindringtiefe der Temperaturschwankungen in den Boden. Liegt der Grundwasserspiegel tiefer als die auftretenden Schwankungen, gibt

es zumindest keine Abweichungen bei unregelmäßiger Infiltration.

2.2.5 Tritium (^3H)

Tritium ^3H ist das radioaktive Isotop des Wasserstoffs. Es entsteht in geringer Menge in der Atmosphäre durch die Wechselwirkung von Neutronen aus kosmische Strahlung mit dem normalen schweren Wasserstoffisotop Deuterium ^2H . Bedeutung als Umwelttracer erlangte das Tritium durch den Eintrag während der oberirdischen thermonuklearen Wasserstoffbombentests in den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts.

Die Konzentration von Tritium wird gewöhnlicherweise in der Einheit Tritium-Units (TU) angegeben, wobei ein TU einem Tritiumatom in 10^{18} gewöhnlichen Wasserstoffatomen entspricht. Die aus 1 TU resultierende Radioaktivität ist gleich 0.118 Bq/l. Das Tritium zerfällt über einen β^- -Zerfall zu ^3He mit einer Halbwertszeit von 12.32 Jahren [Lucas und Unterweger, 2000]. Die Abbildung 2.6 zeigt die Eintragskurve von Tritium im Niederschlag in Wien während der letzten 50 Jahre. Die Daten hierfür stammen aus der GNIP-Datenbank der IAEA [IAEA/WMO, 2004] und wurden exemplarisch ausgewählt, weil die Hohe Warte in Wien eine der längsten Tritiummessreihen hat.

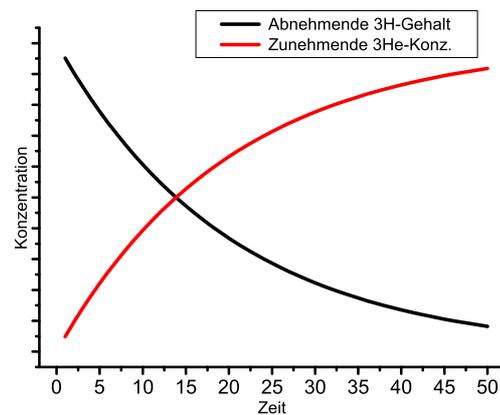


Abbildung 2.7: ^3H - ^3He -Datierung. Das entstehende ^3He kann nicht entweichen und reichert sich im gleichen Maße an wie ^3H zerfällt.

Um Tritium als Tracer zu benutzen wird oftmals der markante Peak von 1963 benutzt. In lückenlosen Archiven gibt es so eine einfache Markierung des Jahres 1963. Im Grundwasser läßt sich der Peak nur ganz selten nachweisen, zum Beispiel bei vertikaler Infiltration mit geringer Dispersion.

Für die Berechnung des Alters aufgrund des radioaktiven Zerfalls benötigt man, wie im Fall des ^{14}C , die Anfangsaktivität. Mit dem gemessenen, noch nicht zerfallenen Tritium kann man entlang der Zerfallskurve zurückrechnen und erhält im Schnittpunkt mit der Eintragskurve das Alter der Wassermasse, siehe rote Zerfallskurve in Abb. 2.6. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die erhaltenen Alter meist nicht eindeutig sind, d. h. die Zerfallskurven der heute gemessenen Werte haben mehrere Schnittpunkte mit der Eintragsfunktion. Dies bedeutet, dass zu einem heute gemessenen Tritiumwert mehrere Infiltrationszeitpunkte in Frage kommen. Dieses Problem beseitigt die Datierung nach der ^3H - ^3He -Methode. Für diese Datierung wird massenspektrometrisch das ^3He ge-

2.2 Tracer

messen. Die gemessene ^3He -Menge setzt sich zusammen aus dem Gleichgewichtsanteil, welcher aus der Atmosphäre im Wasser gelöst wurde, aus dem Excess-Air Anteil, welcher durch die zusätzliche Luft ins Wasser kam, einem natürlichen radioaktiven Anteil, welcher allerdings sehr klein ist und letztlich dem anthropogenen Anteil aufgrund des Zerfalls von ^3H . Durch die Modelle zur Edelgastemperaturberechnung erhält man den Gleichgewichtsanteil sowie den Anteil an Excess Air in der Probe und kann über die Heliumisotopenverhältnisse vom radiogenen ^4He auf das radiogene ^3He schließen. Damit ist man nun in der Lage die Menge an tritiogenem ^3He zu berechnen. Umgerechnet auf TUs addiert man dies zum noch vorhandenen Tritium und erhält für die Datierung eine Anfangsaktivität A_0 welcher nicht mehr von der Eintragskurve abhängt. Diese Anfangsaktivität wird auch als initiale Tritiumkonzentration bezeichnet. Durch diese zusätzliche Information kann man bei Abweichungen der initialen Tritiumkonzentration von der Eintragsfunktion die Beimischung von tritiumfreien Wasser nachweisen.

Aufgrund von Isotopenverhältnissen kann man bei der Berechnung der Edelgastemperatur den Anteil von tritiogenem ^3He abschätzen und dieses, umgerechnet in TUs, zum Tritium addieren. Das Ergebnis ist eine von der Eintragskurve unabhängige Anfangsaktivität und damit auch eine eintragsunabhängige Altersinformation. Die Abbildung 2.7 zeigt die Grundidee dieses Verfahrens.

2.3 Experimentelles

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit den verschiedenen Probenahmetechniken der in dieser Arbeit verwendeten Tracer sowie mit den Grundlagen der Messtechnik.

2.3.1 Messung der stabilen Isotope

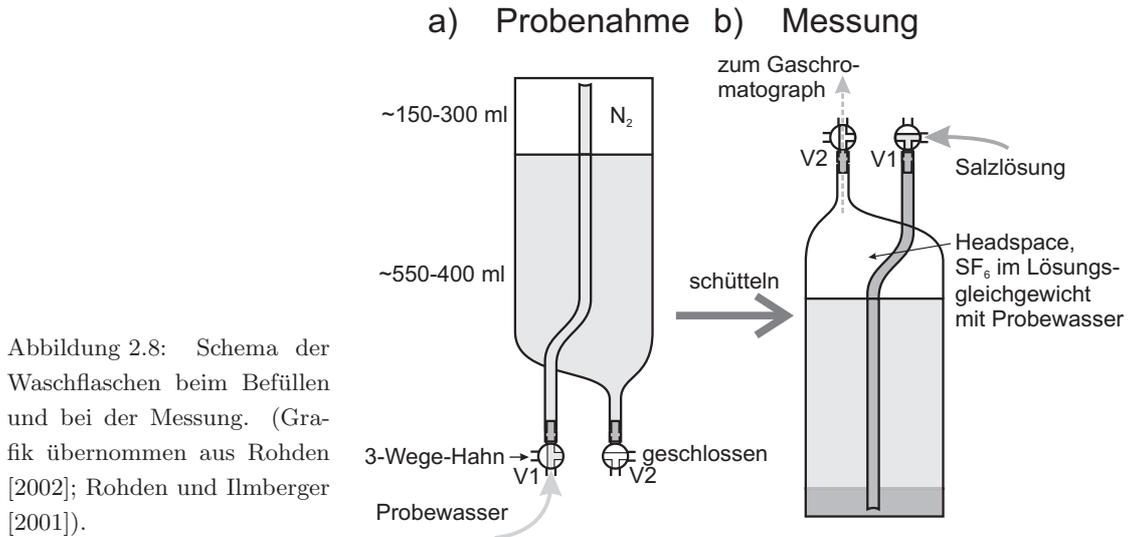
Die Proben für die stabilen Isotope wurden in dicht schließenden 50 ml Glas-Flaschen abgefüllt. Gemessen wurden die Proben im Institut für Umweltphysik am dortigen Finnigan MAT 252 Massenspektrometer. Um eine Kontamination des Massenspektrometers mit Wasser zu verhindern, wird der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert einer Wasserprobe über den Umweg des CO_2 gemessen. Hierzu werden 5 ml der Probe mit einem CO_2 -Standard in einer automatisierten Vorrichtung für 6 Stunden equilibriert. Das getrocknete CO_2 -Gas wird direkt in das Massenspektrometer eingelassen und analysiert.

Die Wasserstoffisotope werden an H_2 gemessen, welches man durch Zersetzung der Wasserprobe erhält. Hierzu werden $2\ \mu\text{l}$ der Probe für 30 min. an einer 850°C heißen Chromoberfläche umgesetzt. Das entstehende H_2 -Gas kann direkt gemessen werden. Die Genauigkeiten für die Messung liegen bei etwa $\pm 0.1\text{‰}$ für $\delta^2\text{H}$ [Keck, 2001] und bei $\pm 0.05\text{‰}$ für $\delta^{18}\text{O}$ [Neubert, 1998].

2.3.2 SF_6 , Probenahme und Messung

Die Messung sowie die Probenahme für SF_6 erfordert mehr Aufwand als bei den stabilen Isotopen. Grund ist die große Kontaminationsgefahr der Wasserprobe durch die Atmosphäre. Aufgrund der geringen Löslichkeit von SF_6 in Wasser benötigt man nur eine vergleichsweise geringe Menge Luft, um die Probe zu kontaminieren. Dies ist jedoch auch ein Vorteil der Methode, da Kontaminationen selten mit sehr geringen Mengen erfolgen und kontaminierte Proben damit sofort als solche erkannt werden können.

Bei der Probenahme verwenden wir speziell angefertigte Waschflaschen mit zwei Luer-Lock Vierweghähnen, siehe Abbildung 2.8. Vor der Probenahme wird die Flasche mehrmals evakuiert und mit hochreinem Stickstoff gefüllt. Dies dient dazu, atmosphärische SF_6 -Reste aus der Flasche zu entfernen. Die Flasche wird mit einem leichten Überdruck (300 mbar) an hochreinem Stickstoff geschlossen und transportiert. Kurz vor der eigentlichen Befüllung wird mit einer tragbaren Pumpe der Druck im Inneren der Flasche auf einen Stickstoff-Restdruck von etwa 200 mbar gesenkt. Die Probenahme erfolgt über das Steigrohr, wobei in der Zuleitung keine Blasen mehr vorhanden sein dürfen. Wenn sich eventuell im Schlauch verbliebenen Luftblasen langsam auflösen, wird die Probe kontaminiert. Entstehen durch eine Übersättigung des Wassers im Schlauch Blasen, so kann SF_6



in die Blasen übergehen und die Probenkonzentration erniedrigen. In diesem Fall muss man versuchen den Druck in der Zuleitung bis zur Flasche erhöhen. In der Probenflasche gibt es durch den großen Druckgradienten sofort eine starke Ausgasung. Diese ist jedoch erwünscht und für die Einstellung des Gleichgewichts sogar förderlich. Die Flasche wird mit Wasser bis zu einem leichten Überdruck von etwa 200 mbar gefüllt. Durch den in der Flasche verbliebenen Stickstoff gibt es nach der Abfüllung einen Gasraum (Headspace) von etwa 150 ml, abhängig vom Restdruck. Weitere Details zur Probenahme sowie der Messung findet man in Kreuzer [2002].

Die gaschromatographische Messung Das im Gleichgewicht mit dem Wasser befindliche Gas in der Flasche wird zur Messung in den Gaschromatographen (Shimadzu GC-8AIE) eingegeben. Hierzu wird Salzwasser durch das Steigrohr in die Flasche gedrückt und das Gas in die Probenschleife eingegeben. Das Salzwasser sichtet sich unter dem Probewasser ein, eine Kontamination des Headspaces wird damit ausgeschlossen. Durch verschieden große Probenschleifen zur Messung der Gasmenge kann der Messbereich erweitert werden. Die Nachweisgrenze des Gaschromatographen liegt bei 0.01 fmol. Für die üblichen Probenmengen von etwa 600 – 700 ml Wasser lasse sich somit SF₆-Konzentrationen bis etwa 0.02 fmol/l messen. Die Reproduzierbarkeit der Messung ist für Proben größer als 0.1 fmol/l sehr gut, die apparativen Fehler in der Regel kleiner als ein Prozent.

Das SF₆ in der Probe wird auf einer Kühlfalle, gefüllt mit Porapak-Q[®], in einem Isopropanol-Trockeneisbad auf -80°C aufkonzentriert. Nach dem Aufkonzentrieren wird die Kühlfalle dann auf 100°C erhitzt und das gesammelte SF₆ wieder freigegeben.

Die Trennung erfolgt auf einer mit einem Molekularsieb von 5 Å gefüllten Säule. Die Trennsäule ist unterteilt in eine Vor- und eine Hauptsäule. Das hat den Vorteil, dass sobald SF₆ als schnellste Komponente den Detektor erreicht, man die Vorsäule abkoppeln und in umgekehrter Richtung spülen kann. So werden viele unerwünschte Komponenten im Gasgemisch von der Hauptsäule und vom Detektor ferngehalten. Dies reduziert die Spülzeit erheblich und trägt zur längeren Lebensdauer der Trennsäulen bei. Die absolute Mengenbestimmung erfolgt durch den Vergleich mit einem Eichstandard von bekannter Konzentration.

Berechnung der Konzentration Das Volumen des Probenwassers V_w in den Flaschen wird durch wägen bestimmt. Mit Hilfe der Formeln von Chen und Millero [Chen und Millero, 1986] für die Dichte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur wird das Volumen des Probenwassers bestimmt (für Süßwasser). Auf gleiche Weise wurde für jede Flasche einmal das Gesamtvolumen mit VE-Wasser bestimmt. Das Volumen des Headspaces V_h berechnet sich einfach als Differenz von Gesamtvolumen und Probenwasservolumen V_w . $\alpha(T, S)$ ist die dimensionslose Ostwaldsche Löslichkeit, welche von der Temperatur und der Salinität abhängt.

Die Leitfähigkeit für die Berechnung von α und der Dichte wurde während der Probenahme bestimmt und umgerechnet auf Salinität. Die Temperatur T ist die aktuelle Temperatur des Wasserbads, in dem die Proben bis zur Messung lagern und bei der sich das neue Lösungsgleichgewicht zwischen Probenwasser und Headspacegas einstellt.

Gemessen wird die Konzentration des Headspacegases c'_h , womit dann mit der Löslichkeit auf die Wasserkonzentration zurückgerechnet wird. Im Lösungsgleichgewicht gilt:

$$c'_w = \alpha \cdot c'_h \quad (2.19)$$

Durch eine einfache Massenbilanz kann man die ursprüngliche Wasserkonzentration c_w , welche das Wasser vor dem Einstellen des Gleichgewichts hatte, berechnen ($c_h = 0$ hochreiner Stickstoff):

$$c_w V_w = c'_h V_h + c'_w V_w \quad (2.20)$$

Die Wasserkonzentration ergibt sich dann aus:

$$c_w = c'_h \left(\frac{V_h}{V_w} + \alpha(T, S) \right) \quad \left[\frac{fmol}{l} \right] \quad (2.21)$$

Das Volumenverhältnis V_h/V_w liegt immer um mindestens eine Größenordnung über

2.3 Experimentelles

dem Wert von α ($V_h/V_w \approx 0.1 - 0.5$; $\alpha \approx 0.01$), so dass Ungenauigkeiten in der Kenntnis der Löslichkeit nur geringen Effekt auf die Konzentrationsbestimmung haben.

Der größte rein apparative Fehler von etwa 2% wird durch den statistischen Fehler des Detektorsignals ($\sim 1\%$) verursacht, weitere kleinere Fehler entstehen durch die Integration der Peakfläche und die Berechnung der Standardpeakfläche. Im Ergebnis addieren sich diese Fehler zu einem Gesamtfehler von max. 3% für rezente Proben und bis zu 20% für Proben nahe der Nachweisgrenze.

2.3.3 ^{14}C -Aufbereitung und Messmethode

Extraktion von CO_2 aus Grundwasser

Um aus Grundwasser CO_2 -Proben zu gewinnen, gibt es zwei Möglichkeiten. Das erste Verfahren ist die sogenannte Fällung mit Bariumchlorid und Natronlauge. Hierbei wird bei der Probenahme einer ausreichend großen Wassermenge, meist etwa 100 Liter, Bariumchlorid und Natronlauge zugegeben. Die Natronlauge verschiebt den pH-Wert auf etwa 12, während die Bariumionen dafür sorgen, dass schwer lösliches Bariumcarbonat ausfällt. Aus diesem wird im Labor das ursprüngliche CO_2 extrahiert und in Zählrohren oder Szintillationszählern dessen Aktivität gemessen. Nachteil dieser Methode ist, dass man eine sehr große Menge Wasser für eine Probe extrahieren muss. Zudem sind die eingesetzten Chemikalien giftig, und in unzureichend abgedichteten Gefäßen besteht während der Fällungsreaktion die Gefahr einer Kontaminierung der Probe durch Lösung von atmosphärischem CO_2 . In der stark basischen Lösung geht CO_2 aus der Luft sehr schnell in Lösung und wird durch das Barium ebenfalls ausgefällt. Dies bewirkt, dass die Proben zu jung datiert werden.

Das zweite Verfahren, welches bei dieser Studie angewandt wurde, arbeitet mit kleineren Probenmengen, welche erst im Labor extrahiert werden und anschließend massenspektrometrisch auf ihren ^{14}C -Gehalt gemessen werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass Kontaminationen unwahrscheinlicher sind und im Verlauf der Extraktion noch als solche erkannt werden können. Die Wasserproben, meist ein Liter, werden direkt nach der Probenahme mit Natriumazid vergiftet um die biologische Aktivität in der Probe zu unterbinden. Vorteil dieses Stoffes, gegenüber dem sonst üblichen Quecksilberchlorid, ist, dass es in der Natur binnen weniger Tage völlig abgebaut wird.

Die Abbildung 2.9 zeigt die schematische Darstellung der Extraktionsanlage, die speziell hierfür gebaut wurde. Die Extraktion erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird CO_2 aus der Probe freigesetzt und in der CO_2 -Falle aufgefangen um es dann im zweiten Schritt in den Frierfinger ganz rechts in Abbildung 2.9 überzufrieren. Dies wurde nötig, da während der Extraktion Stickstoff entsteht.

2.3 Experimentelles

Der Extraktionsablauf Eine Extraktion an dieser Anlage dauert etwa eine Stunde, weshalb der Aufbau in vierfacher Ausfertigung an eine gemeinsam genutzte Vakuumpumpe angeschlossen wurde. Im Erlenmeyerkolben befinden sich zu Beginn der Extraktion etwa 100–300 ml Probe, je nach Härte des Wassers, um nach der Reaktion mindestens 10 mmol Kohlenstoff zur Verfügung zu haben. Im seitlich angebrachten Finger befinden sich 10 ml 3N-Salzsäure. Da die Proben mit Natriumazid behandelt waren, muss der Probe noch etwas Jod zugegeben werden, da das Natriumazid mit der Säure ansonsten zur giftigen und hochexplosiven Stickstoffwasserstoffsäure (NH_3) reagieren würde. Durch das Jod wird eine Reaktion katalysiert, in deren Verlauf das Azid-Ion (N^{3-}) zu Stickstoff abgebaut wird. Dieser wird während der Extraktion ständig abgepumpt. Die Glaskapillare direkt oberhalb des Extraktionsgefäßes ist eine kleine Flußbegrenzung, um die Menge des überströmenden Wasserdampfes zu reduzieren. Die mit Aceton-Trockeneis auf -78°C gekühlte und mit 2 mm Glaskugeln gefüllte Wasserfalle friert in zwei aufeinanderfolgenden Doppelröhren diesen überströmenden Wasserdampf aus. Nach dem Einbringen der Probe wird die gesamte Anlage auf min. 0.01 mbar evakuiert. Es hat sich gezeigt, dass dieser Druck an der Pirani-Messzelle erreicht wird, wenn die Atmosphärenluft aus der Anlage entfernt ist. Die Wasserfalle ist während dieser Phase schon aktiv, die CO_2 -Falle ist noch auf Raumtemperatur und die Flussbegrenzung ist deaktiviert, d. h. es gibt einen großen Durchlass. Anschließend wird das Glasventil an der Extraktionsflasche geschlossen, um die Anlage vor eventueller Kontamination während der Säurezugabe zu schützen. Die Säurezugabe erfolgt im Vakuum durch Drehen und Kippen des Erlenmeyerkolbens. Durch die Glas-Kugel-Gelenke ist dies ohne Atmosphärenkontamination möglich. Vor Wiederöffnung des Extraktionsventils wird die CO_2 -Falle mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das Flussbegrenzungsventil auf die Kapillare umgestellt. Der pH-Wert des Wassers ist nun weit genug abgesenkt, dass sich kein Hydrogencarbonat oder Carbonat mehr im Wasser befindet. Das gelöste CO_2 entweicht, weil der CO_2 -Partialdruck über der Wasseroberfläche, durch das Ausfrieren in der CO_2 -Falle, annähernd gleich Null ist. Während der Extraktion wird die Probe mit einem Magnetrührer durchmischt um das Ausgasen zu beschleunigen. Eine Zeit von etwa 45 min für diesen Schritt reicht aus, um etwa 150–200 ml Wasser quantitativ zu extrahieren. Danach wird die Wasserfalle vom Rest der Anlage abgekoppelt, die Flussbegrenzung wird wieder deaktiviert und die Pumpe abgehängt. Nun kann die CO_2 -Falle in Aceton-Trockeneis aufgetaut werden, während das CO_2 in den mit flüssigem Stickstoff gekühlten Frierfinger überfriert. Das Auftauen der Falle in Aceton-Trockeneis reduziert den Wasserdampf in der Probe, was für die Messung des ^{13}C -Gehalts sehr wichtig ist. Die Aufbereitung für die ^{14}C -Messung ist hingegen nicht empfindlich für Wasserdampf in der Probe.

Die ^{13}C -Messung erfolgt im Institut für Umweltphysik am Massenspektrometer, an dem auch die stabilen Isotope des Wassers gemessen wurden. Die Genauigkeit der Messung liegt je nach Restwassergehalt zwischen 0.1 und 0.5 Promille. Nach der Messung wurden die CO_2 -Proben mit flüssigem Stickstoff in Glasampullen übergefroren und zur weiteren Analyse an das ^{14}C -AMS-Labor der Eidgenössisch Technischen Hochschule der Schweiz (ETH) in Zürich geschickt.

Extraktionsverlauf ohne Natriumazid Ist die Probe nicht mit Natriumazid, sondern mit einem anderen Gift behandelt, kann die Extraktion etwas verändert werden. In diesem Fall wird nur die Probe und die Säure in den Extraktionskolben gegeben, das Jod benötigt man nun nicht mehr. Während des Evakuierens des gesamten Systems ist die Wasserfalle in Betrieb. Die CO_2 -Falle kann als zusätzliche Wasserfalle betrieben oder mit dem Dreiwegehahn und der Kapillaren aus dem System entfernt werden. Nun wird das Pumpventil geschlossen und die Säure zugegeben. Danach wird der Frierfinger mit flüssigem Stickstoff gekühlt und das aus der Probe austretende Kohlendioxid im Frierfinger ausgefroren. Da es ansonsten keine Restgase mehr in dem System gibt, bleibt der Druck während der gesamten Extraktion unterhalb von 0.05 mbar. Nach etwa 30–45 Minuten ist die gesamte Menge an CO_2 aus der Probe extrahiert und im Frierfinger angefroren.

Die AMS-Messung Für die eigentliche Messung wurden die CO_2 -Proben durch chemische Umsetzung in Kohlenstoff überführt und so für die AMS-Messung vorbereitet. Radiokohlenstoff kann nicht durch gewöhnliche Massenspektrometrie gemessen werden, da es für ^{14}C Moleküle und Atome gleicher Masse gibt ($^{12}\text{CH}_2^-$ oder ^{14}N) die eine Unterscheidung unmöglich machen. Erst das Beschleunigermassenspektrometer ermöglicht deren Trennung.

Die katalytische Umwandlung des Proben- CO_2 in Kohlenstoff findet direkt auf einem Kupferplättchen statt, welches dann in der Ionenquelle als Quelle dient. In der Ionenquelle werden zahlreiche negativ geladene Ionen erzeugt, welche in einem ersten Schritt durch ein Massenspektrometer grob vorsortiert werden. In den eigentlichen Beschleuniger kommen nur ^{14}C und dessen Isotopomere. Hier treffen sie, nach einer Beschleunigung durch eine Spannung von etwa 6MV, auf den Stripper. Der Stripper besteht aus einer dünnen Folie oder einem Gas in dem die isotopomerischen Moleküle zerstört werden und die Ionen umgeladen. Danach können die ^{14}C -Atome von den übrigen Ionen getrennt und detektiert werden [Wölfli et al., 1983; Wölfli, 1987].

2.3.4 Edelgase, Probenahme und Messung

Probenahme

Aufgrund der großen Diffusivität des Heliums werden die Wasserproben für die Edelgasmessung in Kupferrohren abgefüllt. Hierbei handelt es sich um spezielles Weichkupfer, welches in einer Aluminiumschiene zwischen zwei Edelstahlklemmen eingespannt ist. Das Wasser fließt während der Probenahme durch das Rohr und erfährt erst nach dem Durchgang durch das Kupferrohr eine Druckentlastung. Durch die Verwendung von speziellem Schlauchmaterial und entsprechenden Schlauchklemmen können Proben bei hohem Druck abgefüllt werden und Entgasung selbst bei stark übersättigtem Wasser ausgeschlossen werden. Nach einer kurzen Spülzeit wird zuerst die in Fließrichtung hintere Klemme geschlossen und danach schnellstmöglich die vordere Klemme. In der Kupferröhre befinden sich je nach Länge (40 oder 80 cm) 20 oder 40 ml Wasser [Stute et al., 1995; Weiss, 1968].

Für eine korrekte Probenahme sind druckfeste Anschlüsse unverzichtbar. An vielen Brunnen waren eigens für Probenahmen Wasserhähne installiert, an einige landwirtschaftlich genutzten Brunnen waren jedoch spezielle Adapter vonnöten. In diesen Fällen war der Brunnenanschluss ein Eisenrohr von etwa 10 cm Durchmesser mit großem Wasserdruck und entsprechend großem Durchfluß von 10–100 Liter pro Minute. Um diese Brunnen entgasungsfrei zu beproben, wurden verschiedene Feuerwehrschräuche mit Latexkern und Textilumantelung eingesetzt. Durch einen Dreifach-Verteiler war es möglich den großen Wasserdruck kontrolliert zu senken, während durch eine Serie von Reduzierstücken, der letztendlich notwendige Schlauchdurchmesser von etwa 1 cm für die Probenahme erreicht wurde.

Messung

Die Edelgasproben für diese Arbeit wurden im Labor der Eidgenössisch Technischen Hochschule in Zürich (Schweiz) gemessen. Der Aufbau der Anlage ist beschrieben in Beyerle et al. [2000].

Die Proben werden über eine Klemmverbindung mit einer Vakuumextraktion verbunden und dort vollständig entgast. Das freiwerdende Gas wird über Kühlfallen aufgeteilt in die leichte Fraktion mit Helium und Neon und eine schwere Fraktion aus Argon, Krypton und Xenon. Helium und Neon werden in zwei Massenspektrometern gemessen. Im ersten, einem kleinen Sektorfeld-MS, werden die Mengen an ^4He und ^{20}Ne bestimmt und in einem weiteren Massenspektrometer, einem MM-5400 der Firma Micromass, wird zusätzlich das Verhältnis $^3\text{He}/^4\text{He}$ gemessen. In der schweren Fraktion

wird mit 3 Å Molekularsieben zunächst das Wasser entfernt und in verschiedenen Getterpumpen anschließend alle reaktiven Gase, bevor die Edelgase parallel gemessen werden. Die Kalibration erfolgt an einem Luftstandard.

Die Messgenauigkeit des Systems liegt bei $\pm 2.7\%$ für Tritium über die ^3He -Akkumulation, $\pm 0.3\%$ für Helium, $\pm 0.9\%$ für Neon, $\pm 0.3\%$ für Argon, $\pm 0.8\%$ für Krypton und $\pm 1.0\%$ für Xenon [Beyerle et al., 2000].

2.3.5 Tritium

Für die Tritiumanalyse wurden Glasflaschen mit 1 Liter Inhalt gefüllt. Die Analyse erfolgte im Institut für Umweltphysik in Zählrohren. Hierzu wurden 50 ml Probe mit Magnesium bei 600°C in sechs Stunden zu H_2 -Gas umgesetzt, welches dann wiederum in Zählrohren gemessen wurde. Die Genauigkeit der Messung liegt bei ± 1 TU. Weitere Details zur Aufbereitung und Messung findet man in Grothe [1992].

3 Forschungsgebiet und Messkampagnen

Dieses Kapitel verläßt nun den allgemeinen Einleitungsteil und geht detailliert auf das Untersuchungsgebiet und die geologische Situation ein.

3.1 Die Nordchinesische Tiefebene

Die Nordchinesische Tiefebene ist mit mehr als 112 Mio. Menschen eines der dichtbesiedeltsten Gebiete der Erde [Chen et al., 2004b]. Spuren für menschliche Aktivität finden sich sehr weit in der Vergangenheit und mit dem Kaiserreich entstand bereits im 3. Jh. v. Chr. die erste Hochkultur in China. Zeugen dieser frühen Besiedelung sind unter anderem die Chinesische Mauer in den Tanghangshan-Bergen, deren Bau etwa 250 v. Chr. begonnen wurde, sowie der Kaiserkanal zwischen Peking und Hangzhou. Der Kaiserkanal diente bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts als wichtiger Transportweg, um Güter von den südlichen Provinzen in die Hauptstadt zu bringen.

Heutzutage ist die Ebene die Kornkammer Chinas mit einer überdurchschnittlich ertragreichen Landwirtschaft. Die gesamte Tiefebene ist durchzogen von kleinen bis mittleren Kanälen und Staubecken, die die zeitlich sehr inhomogen verteilten Regenfälle ausgleichen sollen. Das Klima der Nordchinesischen Tiefebene ist geprägt vom Einfluss des Monsuns während der Sommermonate, etwa Mai bis September. In der restlichen Zeit prägen hauptsächlich nordöstliche bis nordwestliche Strömungen das Wettergeschehen und bringen sehr trockene und kalte Luft aus Zentralasien/Sibirien in die Ebene. Die mittlere Jahrestemperatur beträgt etwa 12.9°C, der mittlere Jahresniederschlag liegt bei etwa 600–700 mm. Über 70% dieser Menge fällt in den Sommermonaten. Die Maximaltemperatur im Sommer liegt bei etwa 45°C, die Minimaltemperatur im Winter bei -28°C. Die jährliche potentielle Evaporation liegt zwischen 1100 und 1800 mm [Zongyu et al., 2003]. Die intensive Landwirtschaft wird während der niederschlagsarmen Monate vorwiegend und in einigen Gebieten ausschließlich durch Grundwasser versorgt.

Geologie Die Nordchinesische Tiefebene erstreckt sich von 112° 30' - 119° 30' Ost und von 34° 46' - 40° 25' Nord und besteht aus Sedimenten aus dem Känozoikum, begrenzt von den Tanghangshan-Bergen im Westen, der Yanshan-Faltung im Norden, dem gelben

3.1 Die Nordchinesische Tiefebene

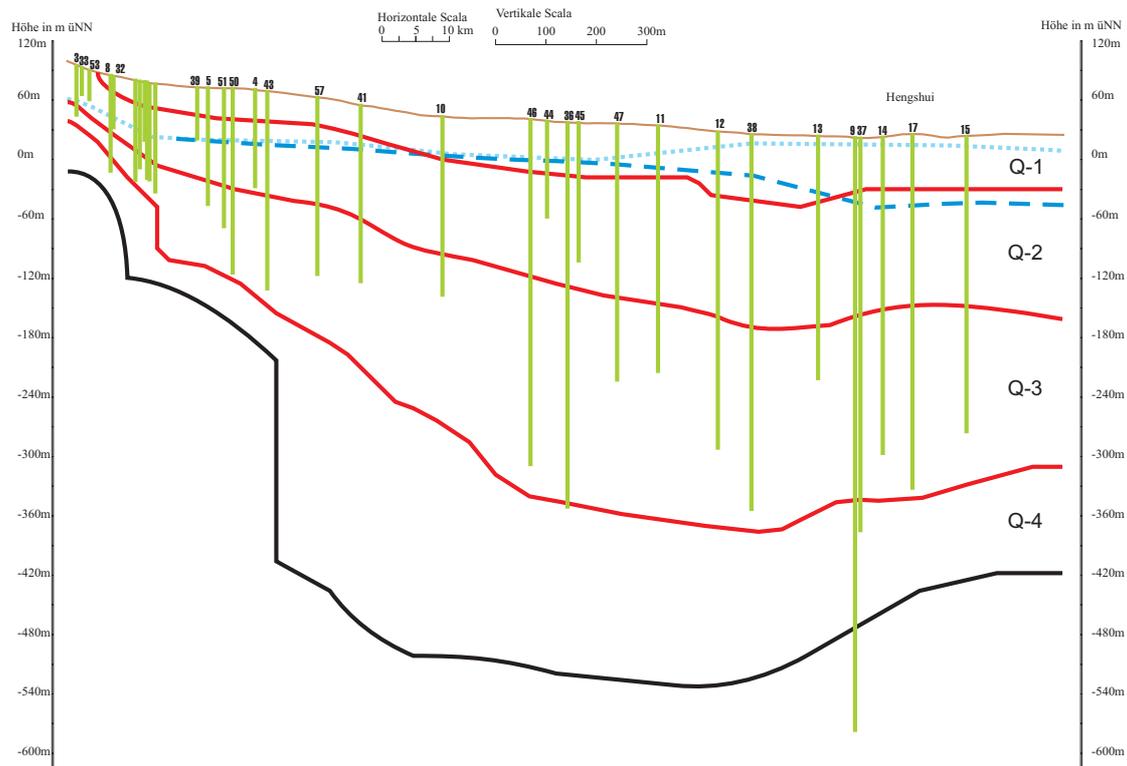


Abbildung 3.1: Diese schematische Darstellung der Aquifere im Anfangsbereich der Transekte wurde erstellt aus einer persönlichen Mitteilung von Prof. Chen Zongyu. Sie zeigt die interessanten Aquifere Q_{1-4} und die zugehörige Piezometerhöhen in Meter über Normal Null. Die fein-gepunktete blau Linie beschreibt die Piezometerhöhe im oberen ungespannten Aquifer ($Q_{1,2}$). Da dieser Aquifer im Bereich von Hengshui bereits zu viele gelöste Ionen enthält und nicht zur Bewässerung genutzt werden kann, steigt der Wasserstand wieder bis fast an die Oberfläche. Die gestrichelte blaue Linie beschreibt die Piezometerhöhe des unteren gespannten Aquifers ($Q_{3,4}$).

Meer im Osten und dem Gelben Fluss im Süden. Die Ebene fällt von einer Höhe von etwa 100 m ü. NN im Westen auf 1-2m ü. NN im Osten ab. Das Felsbett setzt sich aus archaischen Gneisen sowie proterozoischen Karbonaten zusammen. Darüberliegend befinden sich tertiäre und quartäre Fluss- und Schwemm-Sedimente mit einer Dicke zwischen 150 und 600 m. Im Bereich der Küste sind ebenfalls marine Sedimente eingelagert.

Die Aquifere im Bereich der Nordchinesischen Tiefebene wurden von Chen (1999) und Zhang et al. (2000) untersucht. Aufgrund der lithologischen Eigenschaften, des geologischen Alters und der Verteilung kann man vier verschiedene Grundwasserleiter unterscheiden. Entsprechend der Abbildung 3.1 gibt es die Holozän-Formation (Q_1), die obere Pleistozän (Q_2), die mittlere Pleistozän (Q_3), sowie die untere Pleistozän-Formation (Q_4). Die beiden untersten Aquifere Q_3 und Q_4 bilden zusammen den ge-

spannten Aquifer, der für diese Studie hauptsächlich benutzt wurde. Quartz, K-Feldspat und Hornblende sind die häufigsten Mineralien im gespannten Aquifer.

Die gesamte Ebene kann in drei große Bereiche eingeteilt werden. In der Piedmont-Ebene findet der größte Teil der Grundwasserneubildung der tieferen Aquifere statt. Hier ist die Trennung der verschiedenen Aquifere nicht so deutlich wie im Rest der Ebene. Der zweite Bereich ist die zentrale Ebene, die beiden unteren Aquifere (Q_3 und A_4) sind bereits abgeschlossen und es gibt in diesem Bereich keine Grundwasserneubildung in diese Aquifere, das Grundwasser fließt in ihnen vorwiegend von West nach Ost und kann durch ein Piston-Flow-Modell beschrieben werden (siehe auch Abschnitt 2.1.1). Hier ist die Konzentration an gelösten Stoffen in den beiden oberen Grundwasserleitern ist so hoch, dass sie für die Bewässerung nicht mehr verwendet werden können. Der dritte Bereich ist die Küstenregion zwischen Cangzhou und Tianjin.

Besonderheit des Abschnitts von Cangzhou nach Tianjin Im dritten Bereich, der Küstenregion, enthalten die oberflächlichen Aquifere durch Seewassereintritt eine stark erhöhte Konzentration an gelösten Stoffen. In den tieferen Aquiferen kommt es aufgrund der Struktur des unter den Sedimenten gelegenen Felsbetts zu einer Veränderung der Dicke und Ausdehnung der Aquifere. Eine für unsere Transekte wichtige Struktur ist eine ausgeprägte Mulde, im Bereich von Hengshui, bzw. der darauffolgende Anstieg des Felsbetts bis Cangzhou [Zongyu et al., 2005]. Durch eine Bruchzone südöstlich von Hengshui kommt es zudem sehr wahrscheinlich zu einem Zufluss von Grundwasser aus südlichen Richtungen. Wir werden dies anhand verschiedener Tracer genauer untersuchen. Entlang der weiteren Transekten in Richtung Cangzhou bis Tianjin gibt es eine ausgeprägte Störungszone welche die lokalen Grundwasserströmungen bestimmt. Die Beeinflussung des tiefen Grundwassers durch die Störungszone wird besonders deutlich in den Messungen der Heliumisotope, da das ^3He - ^4He -Verhältnis einen deutlichen Anteil von ^3He aus dem Mantel zeigt. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, dass es in diesem Bereich zu einer Beimischung von Wässern anderer Herkunft kommt. Sehr wahrscheinlich findet in diesem Bereich ein Zustrom von Wasser aus nordwestlicher Richtung, aus der Region zwischen Peking und Baoding statt. Aufgrund der Probleme bei der Interpretation der Herkunft dieser Wässer werden diese Proben nicht für die Klimastudie verwendet. Die ^{14}C -Konzentrationen deuten darauf hin, dass diese Wässer noch etwas älter sind als die aus dem Bereich um Hengshui, aufgrund der geringen ^{14}C -Werte sind die Unsicherheiten jedoch sehr groß.

3.2 Probenahmekampagnen

3.1.1 Grundwasserneubildung

Durch die besorgniserregenden Grundwasserspiegelabsenkungen in der Nordchinesischen Tiefebene ist die Grundwasserneubildung in der Region (insbesondere im Bereich Piedmont) in den letzten 30 Jahren zu einem intensiv untersuchten Forschungsgegenstand geworden. Die traditionelle Landwirtschaft erzielte über Jahrhunderte hinweg durch die Nutzung von Regenwasser durchschnittlich zwei bis drei Ernten alle zwei Jahren [Kendy et al., 2003]. Durch die wachsende Bevölkerung und den damit steigenden Bedarf an Agrargütern [Lin, 1997] wurde ab den 60er Jahren begonnen, die Wachstumsperiode durch Bewässerung mit Grundwasser auszudehnen. Seit Beginn der Förderung von Grundwasser war ein rapide sinkender Grundwasserspiegel beobachtet worden [Chen et al., 2003]. Seit den 70er Jahren wurde deshalb versucht den Wasserbedarf zu reduzieren um somit die Grundwasserspiegelabsenkung zu stoppen. Dies war jedoch nicht erfolgreich, wie die jüngsten Studien von Kendy et al. [2003] zeigen. Ein Grund ist, dass die potentielle Verdunstung sowie die wirkliche Verdunstung, welche vom Bewuchs und dem Klima abhängt, weit über den jährlichen Niederschlägen liegen. In ihrer Arbeit zeigen Kendy et al., dass die Grundwasserneubildung sich heute zusammensetzt aus der Regenmenge und der zusätzlichen Bewässerung, die aus dem Grundwasser entnommen wurde. Je mehr Bewässerung insgesamt stattfindet, desto größer ist auch die Grundwasserneubildung. Vor 1950 sorgten die regelmäßig auftretenden Flutereignisse für eine ausreichende Grundwasserneubildung. Durch Wassersparmaßnahmen, den Bau von Rückhaltebecken und Kanälen seit den 70er Jahren wurden größere Überflutungen weitestgehend vermieden. Somit gab es in intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebieten seit 1950 quasi keine Netto-Grundwasserneubildung. Mit Hilfe von Tritium wurde 2003 von Chen et al. die Grundwasserneubildung sowie die Fließgeschwindigkeit in einem Feld östlich von Shijiazhuang (Luancheng Station) abgeschätzt. Die Modellrechnungen von Chen et al. [2003] bestätigten sogar die Absenkung des Grundwasserspiegels von durchschnittlich etwa 0.8 m pro Jahr.

3.2 Probenahmekampagnen

Die Proben für diese Studie wurden während zweier Probenahmekampagnen im März 2004 und im April 2005 gesammelt. In der Abbildung 3.2 sind die Probenahmeorte in eine Karte der Nordchinesischen Tiefebene eingezeichnet. In der ersten Kampagne wurde eine Transekte von den Bergen im Westen bis zum Meer im Osten beprobt (rote Punkte in der Karte). Die Kampagne ein Jahr später im April 2005 hatte zum Ziel die Übergangsbereiche etwas genauer zu erfassen. Aufgrund der ersten Ergebnisse gab es

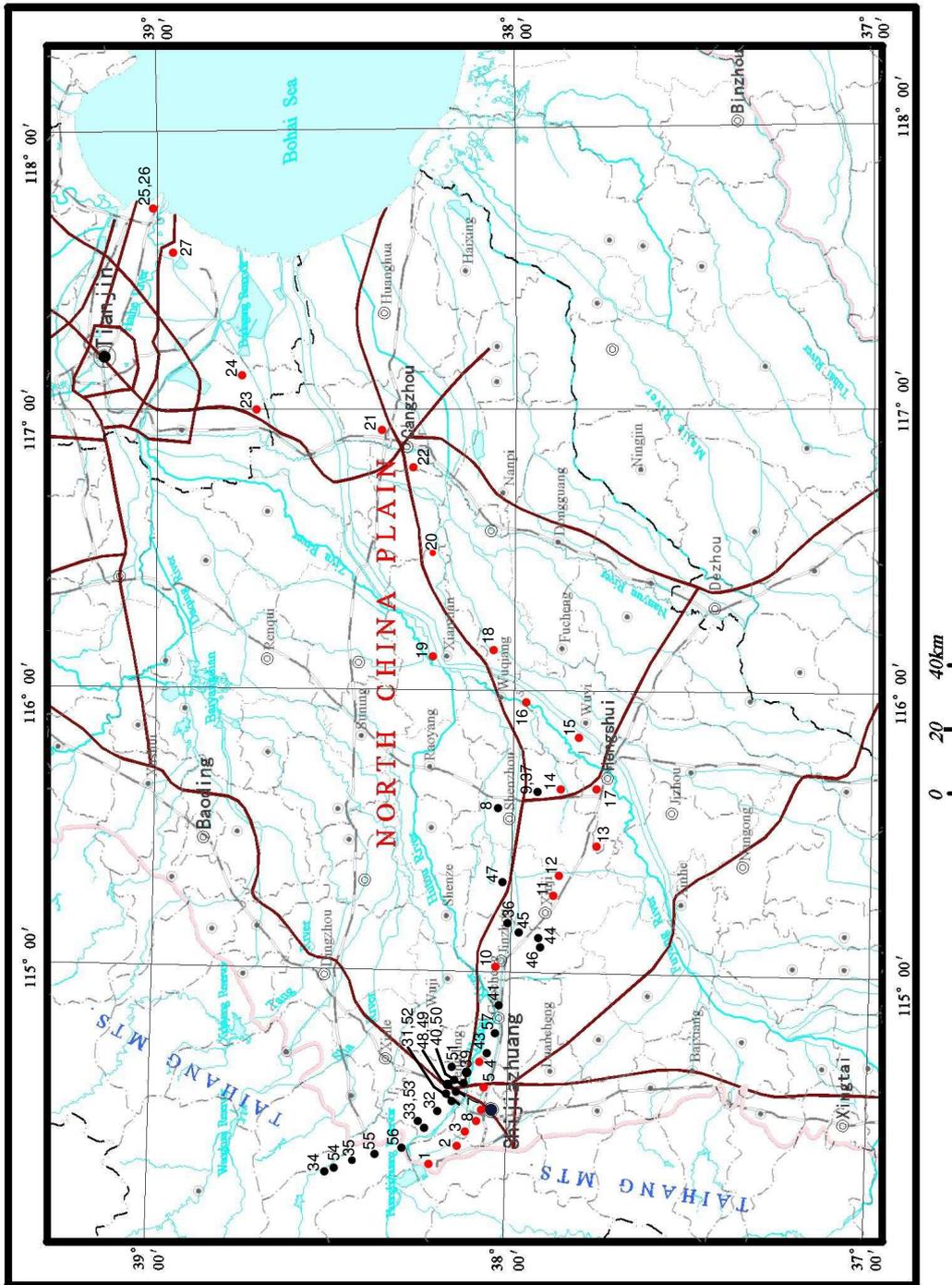


Abbildung 3.2: Diese Karte, welche uns von unseren Chinesischen Kooperationspartnern zur Verfügung gestellt wurde, zeigt den nördlichen Teil der Nordchinesischen Tiefebene mit der Provinzhauptstadt Hebei's Shijiazhuang und den anderen größeren Städten entlang der gemessenen Transekte: Hengshui, Ganzhou, Tianjin. Die roten Punkte (1-27) stehen für Brunnen, welche während der Kampagne 2004 beprobt wurden. Die schwarzen Punkte stehen für die Brunnen 30–57 aus der Kampagne im Jahr 2005.

3.2 Probenahmekampagnen

zwei interessante Übergänge, der erste, in Höhe von Shijiazhuang, war der Übergang von rezentem Wasser mit erheblichen Mengen Tritium zu älterem Wasser ohne Tritium. Der zweite Übergang ist etwa 50–100km weiter östlich und ist hauptsächlich in den Edelgas-temperaturen zu sehen: Der vermutete Übergang vom Holozän in die letzte Eiszeit. Um den um Shijiazhuang vorherrschenden Absenkungstrichter im Grundwasser zu entgehen wurde die gesamte Transekte etwas weiter nach Norden verlagert. Die Probenahmestellen waren meist landwirtschaftliche Bewässerungsbrunnen, in einigen Fällen auch städtische Pumpstationen und Wasserwerke. In allen Fällen befand sich die Pumpe im Brunnenloch und drückte das Wasser nach oben, die Probenahme fand stets direkt am oberen Ende der Steigleitung vor der Druckentlastung statt. Viele interessante Brunnen waren deshalb für die Probenahme nicht geeignet, da die Steigleitung direkt in ein zur Atmosphäre offenes Reservoir mündete (typischer Wasserturm). Die Informationen über die Tiefe der Brunnen und die Verfilterung des Rohres erhielten wir vor Ort von den zuständigen Verantwortlichen. Die Höhe und Position der Brunnenoberkante wurde mit GPS gemessen.

Diese Art der Auswahl hat mehrere Vorteile, aber auch Nachteile. Der einzig gravierende Nachteil ist der, dass wir nicht überall Proben nehmen konnten, wo es aus wissenschaftlicher Sicht interessant gewesen wäre. Demgegenüber überwiegen jedoch die Vorteile die ein solches Vorgehen bietet. Da ist zum Ersten der Kostenfaktor, d. h. wir konnten praktisch ohne nennenswerten finanziellen Aufwand eine Transekte durch die gesamte Nordchinesische Tiefebene mit über 300 km Länge beproben. Der zweite Vorteil ist der, dass mit dieser Methode immer genau die Grundwasserschicht beprobt wird die auch zur Bewässerung und zur Trinkwassergewinnung genutzt wird. In diesem Aquifer entstehen durch die Nutzung die größten Gradienten und die größte antropogene Störung, was besonders im Piedmont sehr interessant ist. Da die oberen ungespannten Aquifere in der zentralen Ebene bereits zu stark mit gelösten Stoffen belastet sind, folgen wir somit automatisch den gespannten Aquiferen in die Tiefe. Dies ist in Abbildung 3.3 sehr schön zu sehen.

In den folgenden Beschreibungen werden der Einfachheit halber alle Brunnen auf eine gedachte Transekte projiziert und anhand der Entfernung vom westlichsten Brunnen sortiert. Die Transekte beginnt bei Brunnen Nr. 34 und führt im ersten Teil direkt zu Brunnen Nr. 17 bei Hengshui, von dort knickt sie nach Norden ab und endet in Tianjin am Brunnen Nr. 25.

Die Brunnen im Bereich der Piedmont sind sehr flach und folgen dem lokalen Grundwasserspiegel. Im Bereich von etwa 60–70 km Entfernung von Brunnen Nr. 34 werden die Brunnen dann schnell sehr viel tiefer. In diesem Bereich trennt sich der obere unge-

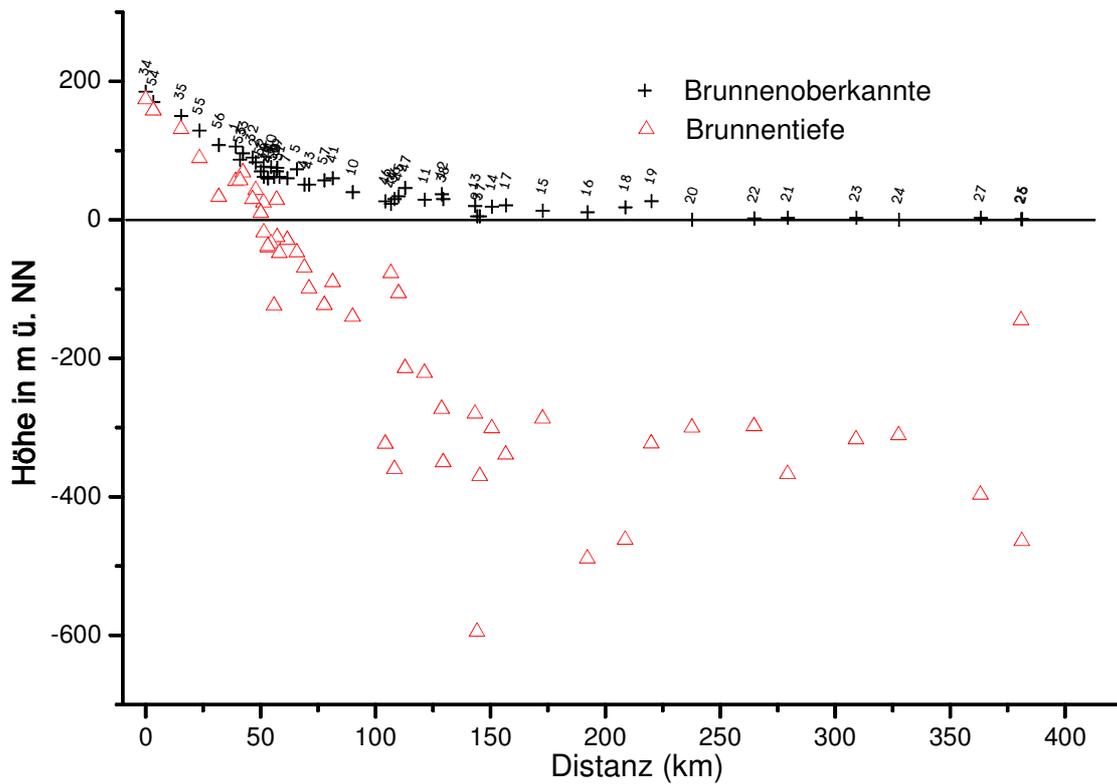


Abbildung 3.3: Dieser Graph zeigt dir Brunnentiefe über die Entfernung entlang der Transekte. Man erkennt wie die Brunnentiefe zunächst der Oberfläche folgt, bis in etwa 60–70 km Entfernung die Brunnentiefe plötzlich stärker ansteigt um dann bei etwa 150 km bei ca. 350 m zu verharren. Die Brunnentiefe folgt ab etwa 60–100 km Transektenentfernung der Lage des gespannten Aquifers, die aus den geologischen Untersuchungen bereits bekan.

spannte Aquifer vom unteren inzwischen gespannten Aquifer. Bei etwa 150 km wird mit etwa 350 m die maximale Tiefe des gespannten Aquifers erreicht und es gibt nur noch wenige Ausreiser nach unten.

4 Ergebnisse

Die Vorstellung der Ergebnisse beginnt mit den Tracern zur Datierung, da diese für die weitere Interpretation der Ergebnisse entscheidend sind. An die Datierung anschließend werden zunächst die in-situ gemessenen Parameter Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert präsentiert. Daran anschließend werden die Ergebnisse der SF₆-Messungen sowie die Messergebnisse der stabilen Isotope gezeigt. Mit den Edelgastemperaturen und dem Anteil des Luftüberschusses endet dieses Kapitel.

4.1 Datierung

Die Datierungstracer geben uns die Möglichkeit, die durch die Geologie grob definierten Gruppen näher einzuteilen. Die Zonen Piedmont, Zentrale Ebene und die Küste werden im Folgenden als **Gruppe 1, 2 und 3** bezeichnet. Gruppe 1 enthält hierbei alle rezenten Grundwässer die mit Tritium datiert werden, die Wässer der Gruppen 2 und 3 sind bereits wesentlich älter und werden mit ¹⁴C datiert. Der Unterschied zwischen Gruppe 2 und 3 ist nicht anhand der Datierung auszumachen, da beide Gruppen Paläowässer enthalten. Die Trennung der Gruppe 2 und 3 erfolgt hauptsächlich mit Hilfe der Heliumisotope.

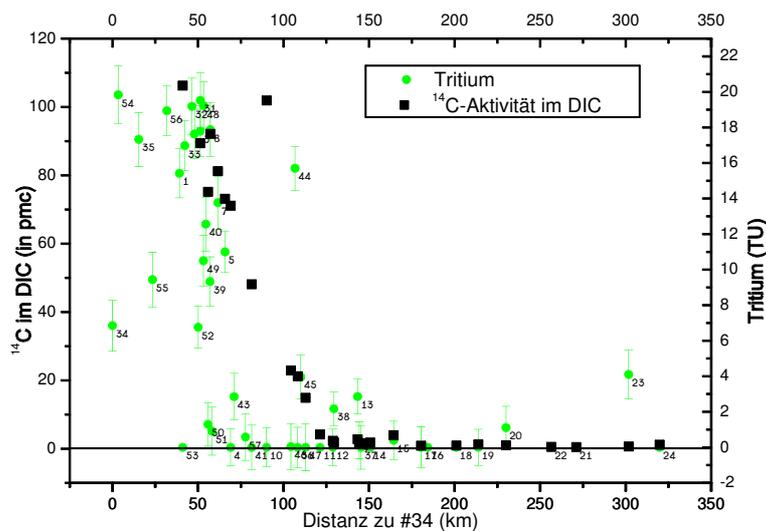


Abbildung 4.1: Proben aus dem Bereich unter 50 km wurden nicht auf ¹⁴C gemessen, da sie Tritium enthalten und somit eindeutig rezenten Ursprungs sind. In der Abbildung erkennt man zwei Übergänge, im Tritium bei etwa 60–75 km, im ¹⁴C erstreckt sich der Übergangsbereich von etwa 75-125 km.

4.1 Datierung

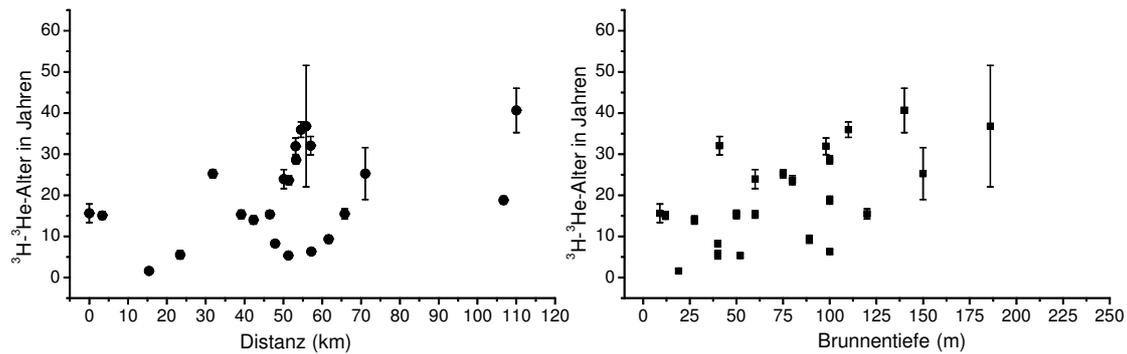


Abbildung 4.2: Ergebnisse für die ^3H - ^3He -Datierung gegen die Distanz und gegen die Brunntiefe (ab Oberkante) aufgetragen.

Für die Analyse der Datierungstracer werden die Messwerte gegen die Distanz entlang der Transekten aufgetragen. Da die Transekte in etwa der regionalen Fließrichtung folgt, ergibt sich aus der Distanz zum westlichsten Brunnen eine gewisse Ordnung die durch die Datierung bestätigt wird. Die Fließgeschwindigkeiten sind in den einzelnen Bereichen der Ebene, durch Veränderungen des Aquifers, sehr unterschiedlich. Dadurch ergibt sich ein sehr unterschiedlicher Alters-Entfernungszusammenhang für die drei Gruppen.

4.1.1 ^3H - ^3He -Datierung der jungen Proben

In der Piedmont-Ebene bis etwa 60 km Transektenentfernung findet man Tritium-Konzentrationen zwischen 2 und 20 TU im Grundwasser. Dieses Wasser muss, bei Mischwasser zumindest zu einem gewissen Teil, nach 1950 gebildet worden sein. Die ^3H - ^3He -Datierungsmethode gibt uns hier die Möglichkeit, unabhängig von der tatsächlichen Eintragskurve für ^3H , allein aufgrund des Verhältnisses von ^3H zu ^3He , den Infiltrationszeitpunkt auf wenige Jahre genau zu datieren. Eine Mischung mit tritiumfreiem älterem Wasser ist kein Problem, da sowohl die ^3He sowie auch die ^3H Konzentrationen im Mischwasser abnehmen, das Verhältnis bleibt jedoch konstant. In diesem Fall wird nur das ^3H - ^3He -Alter der jungen Mischungskomponente bestimmt. In den meisten Fällen besitzt das ^3H - ^3He -Alter einen Fehler von durchschnittlich etwa ± 2 Jahren.

In der Abbildung 4.2 ist der Zusammenhang zwischen Alter und Entfernung der Proben, bzw. der Brunntiefe dargestellt. Ein Blick auf die Korrelation von Alter und Entfernung zeigt, dass die scheinbare Fließgeschwindigkeit zwischen 1.2 und 1.6 km pro Jahr läge. Dies ist ein für den in der nordchinesischen Tiefebene vorliegenden Aquifer unrealistischer hoher Wert. Betrachtet man hingegen die Korrelation von Alter und Brunntiefe, so findet man vertikale Fließgeschwindigkeiten zwischen 3 und 4 Meter

pro Jahr. Dies scheint zunächst auch unverhältnismäßig hoch, da der jährliche Niederschlag nur bei etwa 600–700 mm liegt. Selbst dividiert durch die Porosität von 0.3–0.5 [Kendy et al., 2003; Chen et al., 2003] ist die mögliche jährliche Infiltration aufgrund des Niederschlags sehr viel kleiner als die beobachteten 3–4 m. Eine mögliche Erklärung ist die starke künstliche Bewässerung mit Grundwasser. Durch die sehr hohe Förderate verbunden mit einer wenig effizienten Wassernutzung, bildet das reinfiltrierende Grundwasser einen wesentlichen Teil der jährlichen Grundwasserneubildung. Zu diesem Ergebnis kommt eine Studie von Chen et al. [2003]. Chen et al. beobachteten seit 1995 die Wasserbilanz in der Nordchinesischen Tiefebene mit Hilfe von Lysimeterdaten, Niederschlagsmessungen und Verdunstungsmessungen. Mit einem einfachen Modell wurde sowohl die Grundwasserspiegelabsenkung von jährlich etwa 0.8 m erklärt wie auch die hohen Tritiumwerte in großen Tiefen, bei vertikalen Fließgeschwindigkeiten von etwa 2.5 m pro Jahr.

Dass das reinfiltrierte Grundwasser aus der Bewässerung tatsächlich einen großen Teil des neugebildeten Grundwassers ausmacht, zeigten Experimente Mitte der 90er Jahre. Damals wurden verschiedenste Wassersparmaßnahmen getestet, um die rapide Grundwasserspiegelabsenkung zu stoppen. Doch die effizientere Wassernutzung mit einer nur unwesentlich kleineren Förderrate verschlimmerte die Situation entgegen der Erwartungen zusätzlich [Kendy et al., 2004]. Einzig nach einem sehr niederschlagsreichem Jahr kann im darauffolgenden Jahr mit einer leichten Erholung der Grundwasserspiegel gerechnet werden. Um die Nahrungsversorgung der mehr als 100 Millionen Menschen in der Nordchinesischen Tiefebene zu sichern, muss es daher in Zukunft darum gehen, die Förderaten zu verringern und die nachhaltig förderbare Menge an Grundwasser möglichst effektiv einzusetzen [Zongyu et al., 2005].

Obwohl nicht ausgeschlossen werden kann, dass es eine ebenfalls große horizontale Geschwindigkeitskomponente des Grundwassers im Piedmont gibt, muss aus diesen Überlegungen gefolgert werden, dass die Entwicklung des Grundwassers der Gruppe 1 hauptsächlich durch die Tiefe bestimmt wird. Über den Zusammenhang von Brunnen-tiefe und Entfernung lässt sich dies natürlich als eine scheinbare Entwicklung entlang des Fließpfades interpretieren, siehe Abb. 3.3. Um die Interpretation der Daten zu vereinfachen wird im Folgenden auf die Entwicklung entlang der Transekte eingegangen.

4.1.2 ^{14}C - Datierung der Paläoproben

Im Bereich von 60–75 km fallen die gemessenen Tritiumkonzentrationen stark ab. In der mittleren Ebene gibt es außer einigen Ausreißern so gut wie kein Tritium mehr im Grundwasser. Dies bedeutet, dass das Grundwasser hier älter als 50 Jahre ist. Der

4.1 Datierung

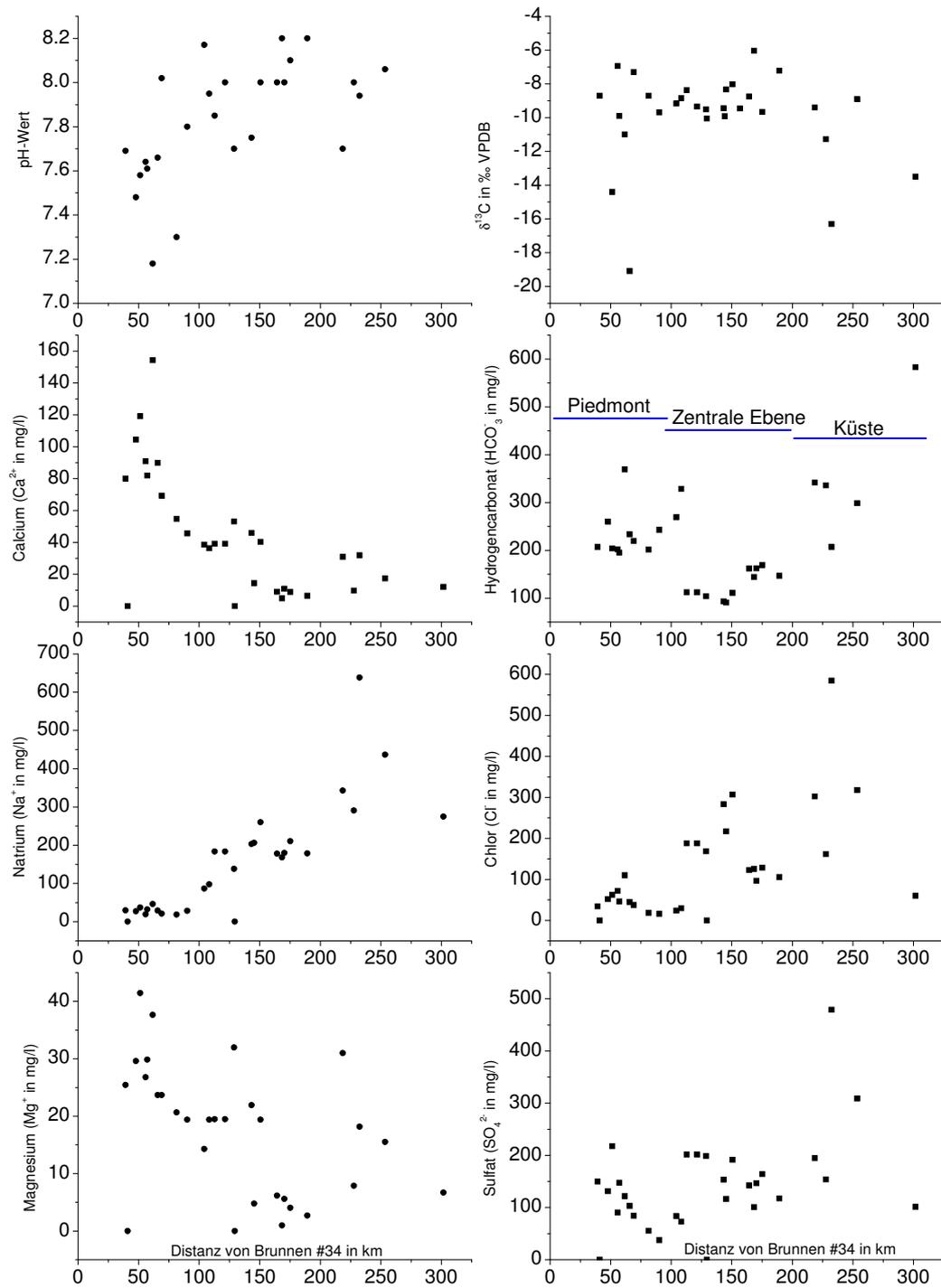


Abbildung 4.3: Diese Übersicht zeigt die Entwicklung alle wesentlichen Ionen mit der Entfernung entlang der Fließpfade. Diese Werte wurden vom Institut für Hydrogeologie und Umweltgeologie in Zhengding gemessen und uns zur Verfügung gestellt. Die Entwicklung des Grundwassers im Piedmont ist zwar stärker vertikal geprägt, doch über den Entfernungs-Brunnentiefe Zusammenhang kann dies in eine Entwicklung entlang der Transekte interpretiert werden. Siehe zu diesem Punkt auch Seite 51 und Abbildung 3.3

Verlauf des zweiten Datierungstracers, des Radiokohlenstoffs, ist ähnlich. Proben im Übergangsbereich von 75-125 km haben zunächst noch sehr hohe ^{14}C -Konzentrationen und fallen dann fast linear mit der Entfernung auf Werte nahe Null ab. Proben unterhalb 50 km wurden, wegen der hohen Tritiumwerte und der eindeutig rezenten Herkunft, nicht mit ^{14}C datiert.

Durch die chemische Umsetzung von CO_2 im Wasser ist die ^{14}C -Datierung von Grundwasser, wie bereits im Grundlagenkapitel erläutert wurde, nicht leicht. Man benötigt Korrekturmodelle zur Bestimmung des Startwertes für die Radiokarbondatierung A_0 . Dieser verringert sich durch die Auflösung von inaktivem Calcit während und nach der Infiltration. Für die Details der einzelnen Modelle sei an dieser Stelle auf das Kapitel 2.2.3 (Seite 16) verwiesen. Um die Parameter der verschiedenen Modelle korrekt anpassen zu können, ist die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Wasser wichtig. Die Abbildung 4.3 zeigt die Entwicklung aller wesentlichen Ionen in einer zusammenfassenden Übersicht. Im Infiltrationsgebiet dominieren Calciumionen (Ca^{2+}) und Hydrogencarbonationen (HCO_3^-) das Wasser. In der Entwicklung zu den tieferen Aquiferen nehmen sowohl Natrium (Na^+) als auch Chlorid (Cl^-) deutlich zu, während Calcium und Magnesium (Mg^{2+}) abnehmen. Die Kaliumkonzentration ist nur sehr gering und zeigt keine Systematik mit der Entfernung.

Der Anstieg von Na^+ sowie die gleichzeitige Abnahme von Ca^{2+} ist durch eine Ionenaustauschreaktion in der Bodenmatrix zu erklären, bei der ein Ca^{2+} durch zwei Na^+ ersetzt wird. Dieser Austausch bewirkt zudem, dass der pH-Wert des Wassers ansteigt. Der starke Anstieg von Cl^- zeigt jedoch, dass es neben dem Ionenaustausch auch eine Natriumchlorid-Auflösung, bzw. einen Eintrag von Meersalz gibt. Sulfat nimmt mit der Entfernung im oberen Aquifer stark ab, im gespannten Aquifer ist es dagegen nahezu konstant.

Die Abnahme der Hydrogencarbonatkonzentration im Übergang von Gruppe 1 zu 2 ist durch keine chemische Reaktion zu erklären und weist deshalb auf ein anderes Grundwasser hin, welches unter anderen Infiltrationsbedingungen infiltrierte. Dies ist für die Korrekturmodelle von großer Bedeutung. Die Konzentrationen innerhalb jeder der drei Gruppen steigen an und zeigen somit die "natürliche" Entwicklung. Dies bedeutet, dass Vorgänge in der Entwicklung der Menge an gelöstem Kohlenstoff (DIC = dissolved inorganic carbon) durchaus von Gruppe 1 auf Gruppe 2 übertragen werden können, nicht jedoch Parameter zu den Infiltrationsbedingungen. Die Parameter für den initialen Kohlenstoff der Gruppe 2 werden deshalb so gewählt, dass trotz der verschiedenen Ausgangsbedingungen die relativen Korrekturen der Modelle von Gruppe 1 und Gruppe 2 ähnlich sind. Die unterschiedlichen Ausgangsbedingungen sind hierbei

4.1 Datierung

hauptsächlich durch den CO_2 -Partialdruck im Boden und den pH-Wert des Wassers parametrisiert. Diese beiden Parameter können sich durch geänderte klimatische Bedingungen sowie durch einen geänderten Bewuchs des Bodens leicht ändern, während die weiteren Vorgänge im Aquifer chemischer Natur sind und eine wesentliche Änderung bei den hier untersuchten Zeitskalen weniger wahrscheinlich ist.

Eine andere Schwierigkeit ist die relativ homogene Verteilung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Bis auf fünf Ausnahmen liegen alle gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -11 und -7‰ . Zwei dieser Werte mit besonders niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten liegen im Infiltrationsgebiet mit einer modernen ^{14}C -Signatur, während die beiden anderen zur Gruppe 3 gehören und deshalb gesondert behandelt werden. Konventionelle Korrekturmodelle, wie das von Pearson oder auch das von Fontes und Garnier, die beide mit $\delta^{13}\text{C}$ -abhängigen Korrekturen arbeiten, tendieren in diesen Fällen zu Fehlkorrekturen, da die Voraussetzungen für diese beiden Modelle vermutlich nicht gegeben sind. Die Modelle benutzen den in der Proben gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert als Maß für den Austausch des aktiven ^{14}C aus der Atmosphäre mit inaktivem aus der Bodenmatrix. Hierfür benötigt man jedoch Annahmen über die $\delta^{13}\text{C}$ -Signatur der Bodenluft und des Calcits in der Bodenmatrix. Die Schwierigkeit bei diesen komplexen Modellen ist daher die Bestimmung der korrekten Parameter $\delta^{13}\text{C}_{\text{Bodenluft}}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{Bodenmatrix}}$ für den vorliegenden Aquifer. In den meisten Fällen kann man diese für fossile Grundwässer aus den Messungen der rezenten Proben bestimmen. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der meisten Proben liegen jedoch bereits kurz nach der Infiltration schon bei -9‰ und verändern sich mit der Tiefe oder Entfernung kaum noch, die Streuung reicht von -19 bis -6.5‰ . Es gibt für die Proben der Gruppe 1 keinen Parametersatz, der alle Proben gleichzeitig gut beschreiben würde. Dadurch ist es schwierig die geeigneten Modellparameter für die Interpretation der Proben der Gruppe 2 und 3 zu bestimmen. Aus diesem Grund wurde mehr Gewicht auf die chemischen Modelle gelegt.

Statistisches Modell Das Einfachste von allen ist das Korrekturmodell nach Vogel (1967) und wird deshalb zuerst verwendet. Dieses Modell wird auch als statistisches Modell bezeichnet, da es ausgehend von rezenten Proben die Anfangsaktivität statistisch abschätzt. In der Originalpublikation ergab sich für die Anfangsaktivität ein Wert von 85 pmC , bei einer Luftkonzentration von 100 pmC . Die Analyse der modernen Proben aus der Gruppe 1 ergibt für die Nordchinesische Tiefebene eine Anfangsaktivität von etwa $79 (\pm 16)\text{ pmC}$. Bei einer durchschnittlichen Atmosphärenaktivität von ca. 120 pmC aufgrund der Atombombentest in den 50er und 60er Jahren, wird nun das gleiche Verhältnis von Atmosphärenaktivität zu Grundwasseraktivität auch für die älteren

Grundwässer ohne Tritium angenommen und liefert uns eine Anfangsaktivität von etwa 65 pmC und damit ^{14}C -Alter für Gruppe 2 zwischen 24 und 42 ka.

Alkalinitäts- und CMB-Modell Das nächstkomplexere Modell ist das Alkalinitäts-Modell sowie die als CMB-Modell (Chemical mass-balance) bezeichnete Abwandlung des Modells. Für die Details dieser Modelle wird auf das einführende Grundlagenkapitel verwiesen. Beide Modelle korrigieren die Anfangsaktivität um einen gewissen Faktor q , der sich aus der chemischen Zusammensetzung während der Infiltration und bei der Probenahme, ergibt. Das Alkalinitätsmodell benutzt hierfür die Carbonat-Alkalinität, während das CMB-Modell zur Abschätzung eine komplexere Ionenbilanz verwendet. Der Endzustand ist die zum Probenahmezeitpunkt vorhandene Menge an DIC.

Die initiale Menge an DIC wird meist über den CO_2 -Partialdruck im Boden und den pH-Wert abgeschätzt. Anhand der Studie von Zongyu et al. [2003] kann der CO_2 -Partialdruck für rezente Wässer auf etwa 0.018 atm festgelegt werden, der pH-Wert auf 6.8. Für die bei diesen Bedingungen initial gelöste Menge an inorganischem Kohlenstoff passen die Korrekturen der Modelle für die rezenten Proben der Gruppe 1 optimal zu den Messwerten. Für die älteren Proben sind diese Werte nicht gültig, da sich bei den rezenten Infiltrationsbedingungen initial bereits mehr Kohlenstoff löst, als letztendlich in den Proben der Gruppe 2 vorhanden ist. Die wahrscheinlich sinnvollste Lösung dieses Problems ist die Halbierung des CO_2 -Partialdrucks. So gibt es keinen Grund anzunehmen, dass sich der pH-Wert stark verändern sollte, ebensowenig wie die grundlegenden anderen chemischen Vorgänge im Aquifer. Die Annahme eines geringeren CO_2 -Partialdrucks wird weiterhin gestützt durch Ergebnisse der Edelgastemperaturstudie, nach der es während der Infiltration der älteren Grundwässer wesentlich kälter war. Verbunden mit relativ trockenen Bedingungen, wie aus zahlreichen $\delta^{18}\text{O}$ -Studien gefolgert wird, könnte dies eine veränderte Vegetation und einen geringeren CO_2 -Partialdruck im Boden zur Folge gehabt haben [Dykoski et al., 2005; Johnson und Ingram, 2004; Wang et al., 2001]. Eine genauere Begründung dieser Zusammenhänge wird im Kapitel über die Interpretation der Edelgasdaten und der stabilen Isotope stattfinden.

Die Modellalter, die man mit diesen beiden Modellen erhält, schwanken in der jungen Gruppe um Null, während das Alkalinitätsmodell etwas zuwenig korrigiert und damit auch bei modernen Proben positive Alter ergibt, wohingegen das CMB-Modell tendenziell eher zu stark korrigiert und damit auch negative Alter ergibt. Für die Proben der Gruppe 2 liefert das Alkalinitätsmodell Alter zwischen 24 und 35 ka, das CMB-Modell liefert Alter zwischen 21 und 33 ka.

An dieser Stelle ist es notwendig auf vier spezielle Proben hinzuweisen: Nr. 36, 41,

4.1 Datierung

Probe Nr.	^{14}C pmC	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	^3H TU	^3H -Alter Jahre	P_{CO_2} atm	A_0 pmC	stat. Modell (Modell - Alter in Jahren)	Alk.	CMB	F+G mit $\delta^{13}\text{C} = -23$ ‰	Mittel Jahre	
53	106.24	-8.71	24.77	14.84 ± 0.54	0.016	120	-2585	-1239	-4117	-4068	-9488	-3002
10	101.90	-9.70	kein ^3H		0.016	100	-2240	-2711	-4557	-2748	-8067	-3064
8	92.13	-9.90	17.88	6.23 ± 0.59	0.016	120	101	180	-393	1164	-4153	263
3	89.36	-14.40	17.79	5.24 ± 0.53	0.016	120	353	320	-531	7342	2064	1871
7	81.20	-11.00	13.765	9.14 ± 0.93	0.016	120	1145	149	-5283	3331	-1906	-164
50	75.16	-6.95	1.29	36.47 ± 14.73	0.016	120	1784	1823	802	-3595	-9267	203
5	73.13	-19.10	11	15.48 ± 1.23	0.016	120	2010	1616	67	11026	5681	3680
4	71.11	-7.30	kein ^3H		0.016	100	734	413	-510	-4869	-10483	-1058
41	48.11	-8.71	kein ^3H		0.008	100	3966	2605	-1577	2935	-2462	1982
46	22.89	-9.17	kein ^3H		0.008	100	10104	8275	2220	8878	4089	7369
36	21.22	-8.85	kein ^3H		0.008	100	10732	8632	1232	8829	3762	7356
47	14.88	-8.37	kein ^3H		0.008	100	13665	13484	13129	12772	7588	13263
11	4.17	-9.35	kein ^3H		0.008	100	24173	24023	23547	24478	19539	24055
15	3.96	-8.75	kein ^3H		0.008	100	24605	23486	21115	21288	16006	22623
13	2.77	-9.44	kein ^3H		0.008	100	27559	27892	28647	28224	23277	28081
12	2.30	-9.52	kein ^3H		0.008	100	29112	29138	29269	31698	26842	29805
38	1.86	-10.06	kein ^3H		0.008	100	30862	31990	33930	31974	27300	32189
14	1.82	-8.03	kein ^3H		0.008	100	31058	30866	30691	30673	25527	30822
9	1.67	-9.91	kein ^3H		0.008	100	31757	Keine Ionenkonz.	verfügbar		31757	31757
37	1.53	-8.34	kein ^3H		0.008	100	32488	32891	33780	30262	25634	32355
19	1.25	-6.04	kein ^3H		0.008	100	34145	33270	31504	22269	17334	30297
24	1.18	-8.90	kein ^3H		0.008	100	34618	32464	26050	34757	29614	31972
20	1.00	-7.22	kein ^3H		0.008	100	35997	35097	33330	33742	28486	34542
18	0.93	-9.67	kein ^3H		0.008	100	36605	35389	32732	36676	31799	35350
17	0.89	-9.46	kein ^3H		0.008	100	36985	Keine Ionenkonz.	verfügbar		36985	36985
25	0.73	-13.50	kein ^3H		0.008	100	38591	35830	24499	42978	37706	35474
23	0.65	-16.30	kein ^3H		0.008	100	39589	38027	34056	46157	41667	39457
22	0.55	-9.40	kein ^3H		0.008	100	40978	38773	31226	41730	36489	38177
21	0.49	-11.28	kein ^3H		0.008	100	41915	39620	32393	44416	39419	39586

Tabelle 4.1: Diese Tabelle enthält einige Details zu den erfolgreichen Korrekturmodellen. Aus Platzgründen sind nicht gezeigt: $\text{pH} = 6.8$, $\text{A}_{\text{Calcit}} = 0$ pmC, $\delta^{13}\text{C} = -23$ ‰ für Bodenluft und 1.5 ‰ für Calcit. Das Modell von Fontes und Garnier wurde zum Vergleich mit zwei verschiedenen Bodenluft-Werten für $\delta^{13}\text{C}$ gerechnet. Für die Bedeutung der einzelnen Parameter und Details zu den Modellen siehe Text.

46 und 47. Diese gehören anhand der ^{14}C -Werte weder zu den ganz alten noch zu den rezenten Proben. Wie auch die Modellalter belegen stammen diese Proben sozusagen aus dem Übergangsbereich zwischen dem oberen und dem unteren Aquifer. Diese Proben sind in fast allen gemessenen Parametern irgendwo zwischen den beiden Gruppen 1 und 2 und werden deshalb auch nicht explizit einer Gruppe zugeordnet. Die Alter dieser Proben, aufgrund aller hier vorgestellten Modelle, liegen zwischen 3 und etwa 13 ka.

Fontes und Garnier Das Modell von Fontes und Garnier [1979] benutzt zur Berechnung von A_0 hauptsächlich den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Das Problem bei diesen Modellen ist die korrekte Abschätzung der Parameter für die Modellgleichung. Die Bestimmung der Parameter geschieht meist durch Messungen an rezenten Proben, deren Parameter dann für fossile Proben übernommen werden. Dies ist in dem hier untersuchten Gebiet jedoch nicht möglich, da die rezente Gruppe so inhomogen ist, dass kein eindeutiger Parametersatz gefunden werden kann, um alle Proben zu beschreiben. Die Grundlagen dieser Modelle sind bereits im Grundlagenkapitel beschrieben. Zur besseren Veranschaulichung werden zwei Beispiele mit zwei konkreten Proben benutzt: Ausgangswert für die Mischungskomponenten dieser Modelle ist die Bodenluft mit $A_0=100$ pmc (bzw. 120 pmc bei tritiumbeeinflussten Proben) und $\delta^{13}\text{C}=-25$ ‰ für C3-Pflanzen und -13 ‰ für C4-Pflanzen. Fossiles Carbonatgestein wird normalerweise mit $A_0=0$ pmc und $\delta^{13}\text{C} \approx 0$ ‰ angegeben. Für die Nordchinesische Tiefebene hat Zongyu et al. [2003] folgende abweichende Werte benutzt: $\delta^{13}\text{C}_{\text{Bodenluft}}$ zwischen -23 und -17 ‰ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{Carbonat}} \approx 1.5$ ‰. Die Probe 53 (Siehe Tabelle: 4.1) besitzt mit einer Aktivität von 106 pmc zum Beispiel die höchste gemessene Aktivität aller Proben. Die hohe ^{14}C -Aktivität über 100 pmc sowie der hohe ^3H -Gehalt weisen diese Probe eindeutig als rezent aus, der zugehörige $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -8.71 ‰ indiziert jedoch eine Beimischung von fossilem Carbonat von bis zu 50% des gesamten DIC, abhängig vom initialen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des CO_2 im Boden. Die Probe 5 wiederum liegt am anderen Ende der Skala: Ihr $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter ist vergleichbar mit dem von Probe 53, die Aktivität liegt jedoch nur noch bei 73 pmc. Dies kann jedoch nicht durch die Auflösung fossilen Carbonats erklärt werden, weil gleichzeitig der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert bei -19 ‰ liegt.

Da heutzutage in der Region auf bis zu 50% der Fläche Mais angebaut wird [Kendy et al., 2004], der eine C4-Pflanze ist, könnte die Bodenluft tatsächlich etwas weniger abgereichert sein und deshalb bei -17 ‰ liegen. Anfang der 50er Jahre wurde kaum Mais, aber etwa 25% der Flächen mit Hirse (ebenfalls C4) bestellt, der Rest mit sonstigem Gemüse und Süßkartoffeln. Da Hirse bereits seit 2500 v. Chr. in China landwirtschaftlich angebaut wird, kann man davon ausgehen, dass dieser Wert auch für die jüngeren

4.1 Datierung

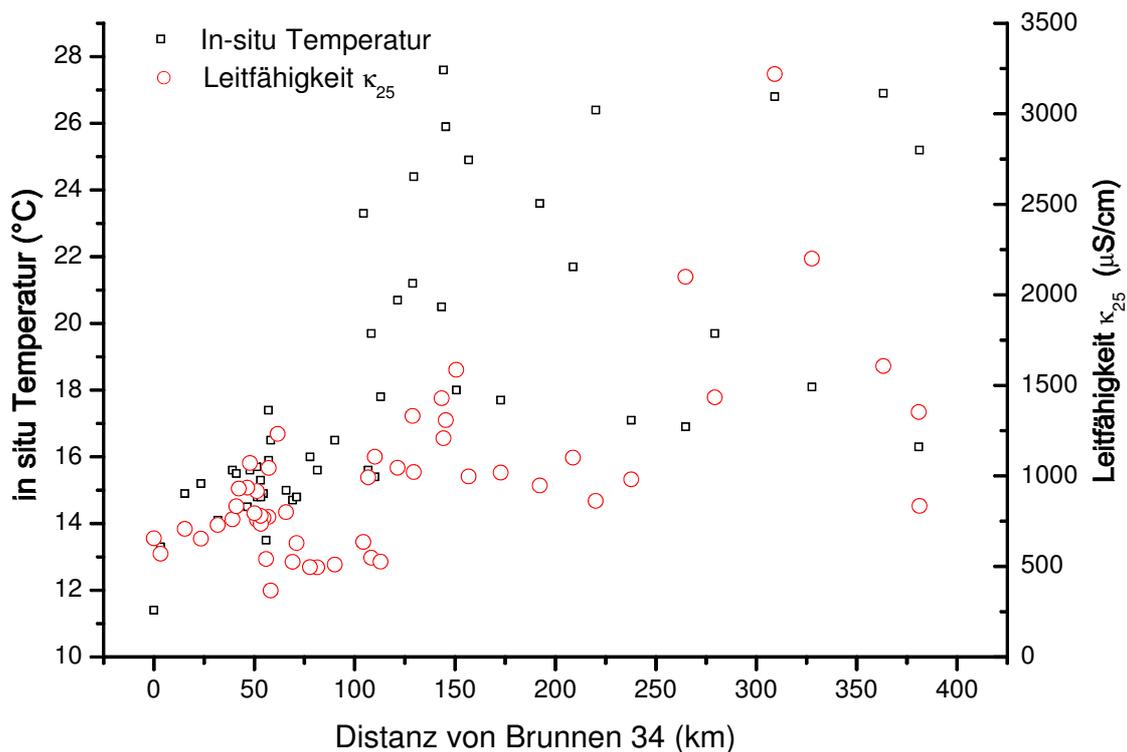


Abbildung 4.4: Die in-situ gemessene Leitfähigkeit und Temperatur aller beprobten Brunnen entlang der Transekten.

Übergangspalten gilt.

Die Ergebnisse des Modells sind ebenfalls in der Tabelle 4.1 enthalten. Die modernen Proben werden mit $\delta^{13}\text{C} = -17\text{‰}$ einigermaßen gut korrigiert. Die Proben der Gruppe 2 stimmen in den Altern mit denen der anderen Modelle in etwa überein, während die Alter der Gruppe 3 zu groß werden im Vergleich mit den anderen Modellen.

Die Ergebnisse des Modells mit $\delta^{13}\text{C} = -23\text{‰}$ weichen von den anderen Modellen systematisch nach unten hin ab, weshalb diese für die weitere Rechnung nicht beachtet werden.

Zusammenfassung Das endgültige ^{14}C -Alter einer Probe wird als Mittelwert der vier ersten Modelle berechnet, d. h. dem statistischen Modell, dem Alkalinitätsmodell, dem Chemical Mass Balance Modell und dem Modell von Fontes und Garnier mit einem $\delta^{13}\text{C}$ von -17‰ . Aufgrund der Streuung der Messergebnisse gibt es keinen Grund, ein bestimmtes Modell zu bevorzugen. Die Ergebnisse der vier gewählten Modelle sind für fast alle Proben in guter Übereinstimmung, sodass man annehmen kann, dass dies die beste Schätzung des Alters darstellt. Der endgültige Fehler der Datierung wird über

die Unterschiede der Modelle bestimmt, da hier die größte Unsicherheit im gesamten Datierungsprozess entsteht.

Das Alter der Proben 4 und 10 wird mit 60 ± 20 Jahren festgelegt. Diese beiden Proben sind aufgrund ihrer ^{14}C -Signatur eindeutig rezent, besitzen jedoch kein Tritium mehr und können daher nicht mit der $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Methode datiert werden.

4.2 Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert

Während der Probenahmen wurden die Parameter Temperatur, Leitfähigkeit und pH-Wert gemessen. Während der zweiten Kampagne wurde zusätzlich der Sauerstoffgehalt sowie der Nitratgehalt mit einem Absorptionsphotometer gemessen.

Wie die Abbildung 4.5 zeigt, steigen die Temperaturen der beprobten Aquifere mit deren Tiefe an. In oberflächlichen Aquifere sollte die Temperatur ungefähr der mittleren Jahrestemperatur entsprechen, wohingegen in tieferen Aquifere durch die Geothermie eine erhöhte Temperatur gemessen wird. Man findet für eine Brunntiefe von 50–200 m sehr viele Proben mit Temperaturen zwischen 14 und 16°C. Dies könnte auf eine erhöhte Infiltration hindeuten welche den geothermischen Gradienten verringert und relativ kaltes Wasser bis in große Tiefen bringt.

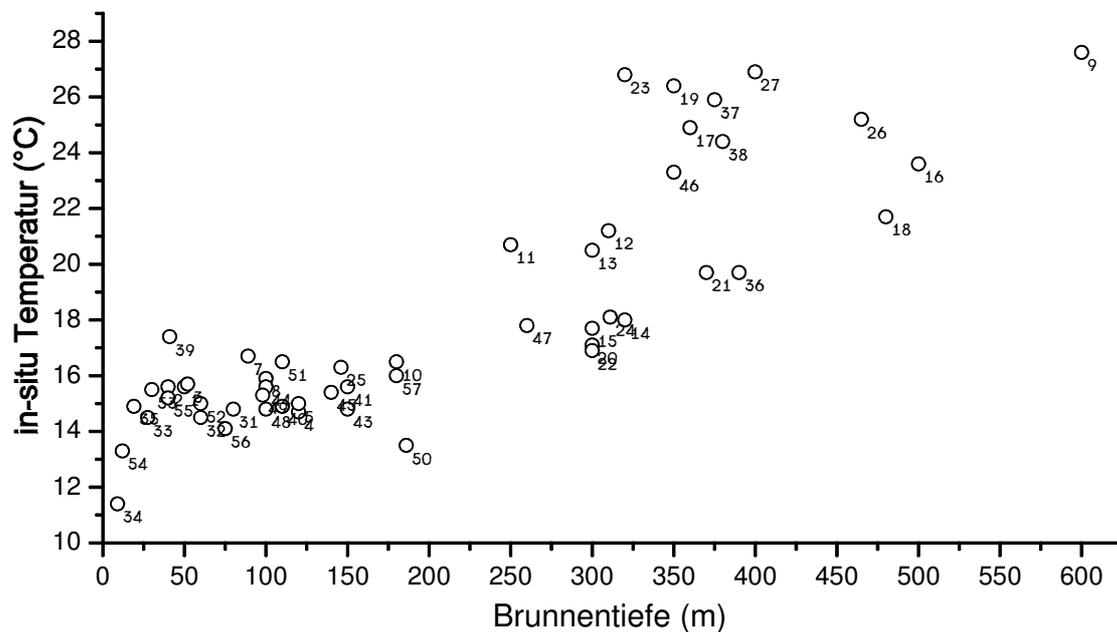


Abbildung 4.5: Der eigentliche Grund für eine Erwärmung des Grundwassers ist die Geothermie mit zunehmender Brunntiefe. Wie in dem Graphen zu sehen, ist diese jedoch nicht gleichmäßig über die gesamte Tiefe, sondern es gibt ausgeprägte Stufen.

4.3 Schwefelhexafluorid SF₆

Die Leitfähigkeit des Grundwassers wird durch gelöste Ionen verursacht. Diese lösen sich aus der Bodenmatrix im infiltrierenden Regenwasser. Durch die Bewässerung der Felder mit Grund-, Fluss- und Abwasser können sich schon vor der Infiltration erhebliche Mengen gelöster Stoffe im Wasser befinden. Im Piedmont und in der zentralen Ebene finden wir Leitfähigkeiten zwischen 200 und 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Im Bereich der östlichen zentralen Ebene und an der Küste gibt es Brunnen mit erheblich höheren Leitfähigkeiten, was vermutlich auf einen Einbruch von Salzwasser in die Aquifere zurückzuführen ist. Wässer mit Leitfähigkeiten weit über 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ist nur noch eingeschränkt für die Bewässerung und als Trinkwasser verwendbar.

Auffällig sind Sprünge in der Leitfähigkeit, welche sehr wahrscheinlich mit Übergängen zwischen Aquiferen zusammenhängen.

Der pH-Wert des Grundwassers im Infiltrationsgebiet liegt zwischen 7.2 für die flachen Brunnen und 7.6 für die etwas tieferen Brunnen. Ab einer Distanz von etwa 125 km von Brunnen 34 steigt der pH-Wert innerhalb einer kurzen Strecke auf bis zu 8.5 an. Dieser Anstieg ist direkt mit dem Anstieg des Grundwasseralters verbunden und deutet auf einen Wechsel zwischen getrennten Aquiferen hin.

4.3 Schwefelhexafluorid SF₆

Proben für Schwefelhexafluorid wurden während der ersten Probenahmekampagne nur an sieben Brunnen mit vermutlich rezemtem Wasser genommen. Während der zweiten Probenahmekampagne wurden insgesamt 21 Brunnen für SF₆ beprobt. Die Probenahmen konzentrierten sich wegen der aufwändigen Probenahmetechnik auf als rezente angenommene Brunnen.

In Abbildung 4.6 sind alle gemessenen Proben gegen die Distanz entlang der Transekten aufgetragen. Für die SF₆-Bestimmung wurde jeder Wert durch Doppel oder Dreifachproben bestätigt. Damit wurde sichergestellt, dass es keine Kontamination der Proben durch die Probenahme gab. Die in Abbildung 4.6 und in der Tabelle im Anhang angegebenen Fehler wurden aus dem apparativen Messfehler und der Streuung der Doppelprobe berechnet. Besonders auffällig sind daher die Proben 34 und 7, deren Werte reproduzierbar etwa 4-fach über dem aktuellen Gleichgewicht mit der Atmosphäre liegen. Die Werte aller übrigen Proben liegen zwischen 1 und 3 fmol/l.

Für die Altersberechnung müssen die gemessenen Werte um den Anteil an Excess Air korrigiert werden. Der Korrekturfaktor wird aus dem errechneten ΔNe nach der folgenden Formel berechnet:

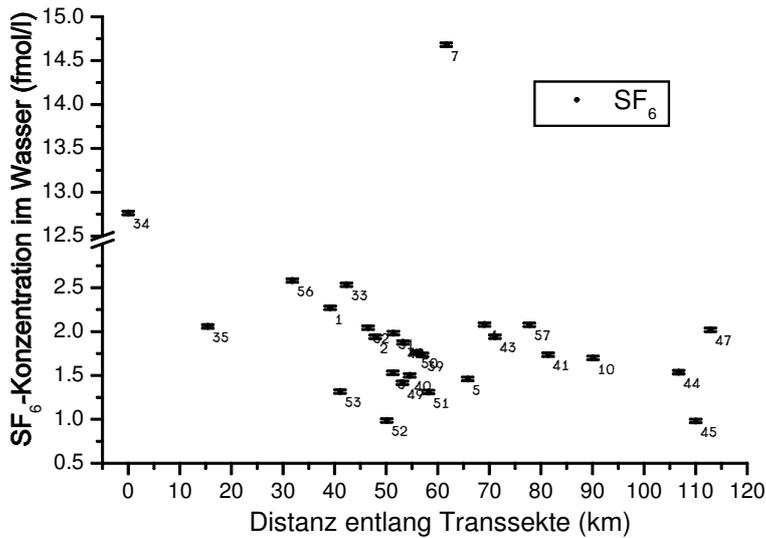


Abbildung 4.6: Die gemessenen SF_6 -Konzentrationen zeigen keinerlei Systematik mit der Entfernung und oder der Brunnentiefe. In der Auswertung Kapitel 5.3 werden die gemessenen Werte mit der Eintragskurve und den gemessenen ^3H - ^3He -Altern verglichen.

$$\text{SF}_{6\text{korrr.}} = \text{SF}_6 \cdot \frac{100}{100 + \Delta\text{Ne} \cdot \frac{F_{\text{SF}_6}}{F_{\text{Ne}}}} \quad (4.1)$$

Mit ΔNe in Prozent und dem Löslichkeitsquotient von SF_6 und Ne : $F_{\text{SF}_6}/F_{\text{Ne}}$. Diese korrigierte Wasserkonzentration wird nun mit geeigneten Parametern auf eine Luftkonzentration umgerechnet. Diese Parameter sind hauptsächlich die Edelgastemperatur, welche als Temperatur des letzten Gleichgewichts mit der Atmosphäre am stärksten eingeht, sowie der Luftdruck und die Lufttemperatur, hierbei werden Jahresmittelwerte verwendet. Die so berechnete atmosphärische Konzentration wird mit der bekannten Eintragskurve verglichen, woraus sich letztendlich das SF_6 -Alter der Probe bestimmt.

Im Fehler des Alters finden sich letztendlich die verschiedenen Fehler der SF_6 -Messung, der Excess-Air-Korrektur, der Umrechnung auf Atmosphärenkonzentration und der Eintragskurve. Eine Darstellung des SF_6 -Alters gegen die Distanz und gegen das ^3H - ^3He -Alter findet man in Kapitel 5.3 auf Seite 93.

Bei der Mischung zweier Komponenten unterschiedlichen Alters ist das Traceralter des so entstandenen Mischwassers jünger als das wahre Mischalter. Dies hat seine Ursache in dem konkaven Verlauf der Eintragskurve. Eine Mischung mit SF_6 -freiem Wasser erniedrigt die SF_6 -Konzentration in der Mischung und erhöht somit das Alter. Aufgrund des Modells des Aquifers ist die Mischung von Wässern mit stark unterschiedlichen Altern (innerhalb der letzten 40 Jahre) sehr unwahrscheinlich. Aus der Analyse des ^3H - ^3He -Alters und der initialen Menge läßt sich feststellen, dass es lediglich im Übergang zwischen dem ungespannt und dem gespannten Aquifer einen Bereich gibt in dem es offenbar zu Mischung mit älterem, Tritium und SF_6 -freiem Wasser kommt (vgl. Abb. 5.4).

4.4 Stabile Isotope

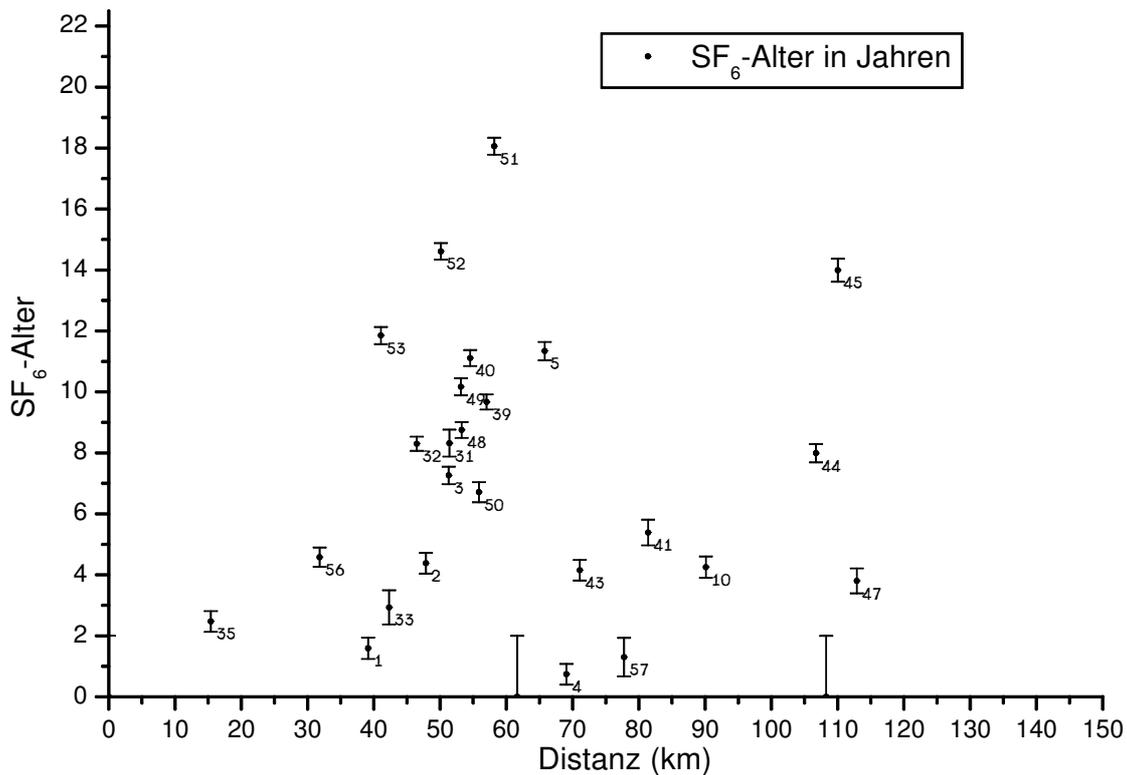


Abbildung 4.7: Das SF₆-Alter gegen die Entfernung aufgetragen läßt keinen direkten Zusammenhang erkennen.

Mischung mit tracerfreiem Wasser bedeutet für das SF₆-Alter in jedem Fall eine Erhöhung des Alters, im Gegensatz zur ³H–³He-Methode bei der in diesem Mischwasser nur die junge Komponente datiert wird.

Die Abbildung 4.7 zeigt die berechneten SF₆-Alter für alle Proben bis 150 km Transektendistanz. Außer dem geringen Alter aller Proben ist kein Zusammenhang zwischen SF₆-Alter und Entfernung zu erkennen.

4.4 Stabile Isotope

Die Abbildung 4.8 zeigt die Messwerte der ¹⁸O-Messungen gegen die Distanz entlang der Transekten. Die Variation über die gesamte Transekte reicht von -7.5 ‰ bis zu -11.2 ‰.

Aktuelle Messungen der stabilen Isotope des Niederschlags stehen für die Stadt Shijiazhuang von 1985 bis 2002 in der GNIP-Datenbank der IAEA zur Verfügung [IAEA/WMO, 2004]. Wie bereits im letzten Kapitel erläutert, fällt etwa 70% des Niederschlags im Sommer. Dieser Niederschlag ist durch den asiatischen Monsun beeinflusst und zeigt eine

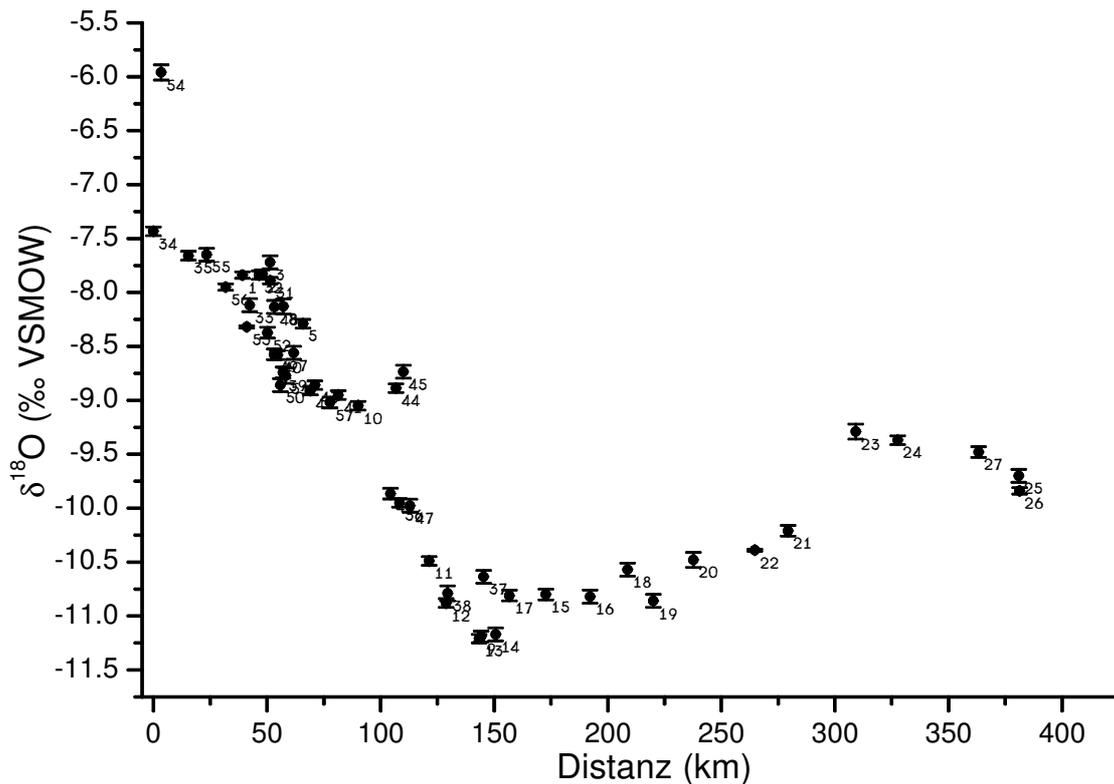
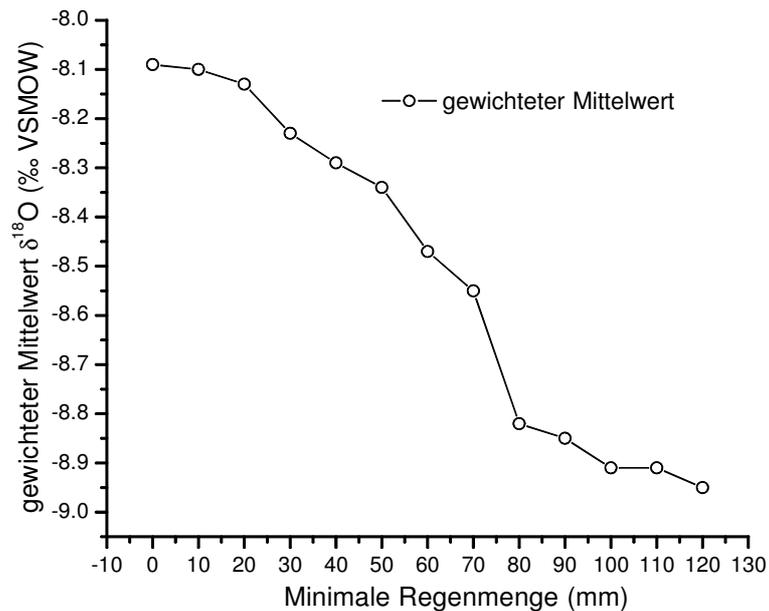


Abbildung 4.8: Die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Grundwasser folgen dem bereits publizierten Verlauf von Zongyu et al. [2003] und geben einen ersten Anhaltspunkt über eine mögliche Abkühlung in der Vergangenheit.

abgereicherte ^{18}O -Signatur. Für die Grundwasserneubildung sind in semiariden Gebieten nur Monate mit starken Niederschlägen von Bedeutung, da während schwachen Niederschlagsereignissen der größte Teil des Niederschlags vor der Infiltration wieder verdunstet. Betrachtet man daher den gewichteten Mittelwert in Abhängigkeit einer minimalen Niederschlagsmenge, so erhält man eine Darstellung wie in Abbildung 4.9. Die minimale Regenmenge ist die Grenze, ab der der entsprechende Monat in die Mittelwertbildung einbezogen wird. Für die Grenze von 0 mm werden alle vorhandenen Daten einbezogen, man erhält einen Mittelwert von etwa -8.1‰ . Bei steigender Grenze fallen die Werte zunächst stark ab um dann ab etwa 80 mm nur noch schwach abzufallen. Bei einer Grenze von 80 mm kommen von den 125 Monatsmittelwerten der Jahre 1985-2002, noch 26 Monate in die Mittelwertbildung. Dies sind erwartungsgemäß die niederschlagsreichsten Monate der sommerlichen Regenperiode. Der Vergleich mit den rezenten Grundwasserproben zeigt zudem, dass es eine Gruppe bei etwa 70–90 km Distanz gibt, welche $\delta^{18}\text{O}$ -Werte um -9‰ hat. Dies ist ein weiteres Indiz, dass eine mo-

4.4 Stabile Isotope

Abbildung 4.9: Die Kurve zeigt die Abhängigkeit des Mittelwerts im $\delta^{18}\text{O}$ in Abhängigkeit von der minimalen Regenmenge. Monate mit einer kleineren Regenmenge als die minimale Regenmenge werden nicht in die Mittelwertbildung einbezogen.



natliche Regenmenge von 80 mm ausreichend für die Grundwasserneubildung ist. Daher wird eine Minimalmenge von 80 mm festgesetzt. Die Abweichung der jüngeren Proben von dem Minimalwert wird genauer in einem späteren Kapitel erläutert (Seite 87), es gibt jedoch gute Gründe, die Proben mit den niedrigsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als Repräsentanten, des Niederschlags zu betrachten.

Bis der Niederschlag als Grundwasser beprobt wird, können vielfältige Prozesse die $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur verändern, allerdings wird dabei das verbleibende Wasser isotopisch nur schwerer ($\delta^{18}\text{O}$ positiver) und nicht leichter. Eine Veränderung zu negativeren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten wäre nur durch Mischung mit isotopisch leichterem Wasser zu erreichen. Diese Isotopie findet man frühestens im Grundwasser der Brunnen 36 und 47, welche sich mit einer Transektendistanz von über 100 km bereits im gespannten Aquifer befinden. Daher kann eine Mischung im Infiltrationsgebiet bis zur Transektendistanz von etwa 60 km, wo die geringen Werte gefunden werden, nahezu ausgeschlossen werden. Zudem findet man mit den Proben 39, 40, 45 und 50 auch eindeutig rezente Proben mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten um -8.8‰ für die eine Beimischung von älterem Wasser ausgeschlossen ist (Abb. 5.11).

Für das lokal gebildete rezente Grundwasser ergibt sich somit ein Mittelwert für $\delta^{18}\text{O}$ von -8.82‰ und für $\delta^2\text{H}$ für -62.6‰ .

Entlang der Transekte fallen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sehr kontinuierlich ab bis auf ein Minimum von -11.21‰ , gemessen an Probe 13. Nach dem Minimum bei etwa 150 km Distanz steigen die Werte für das $\delta^{18}\text{O}$ wieder leicht an, auf Werte um die -10‰ .

Auf die gesonderte Auftragung der ^2H -Daten wurde, aufgrund der starken Korrelation

von ^2H und ^{18}O , zugunsten der Meteorischen Wasserlinie in Abbildung 4.10 verzichtet. Die sehr gute Korrelation der beiden Tracer zeigt, dass sich das Gesamtsystem von Niederschlagsbildung bis zur Grundwasserneubildung über den gesamten Datierungszeitraum nicht wesentlich verändert hat. Wie bereits im einführenden Grundlagenkapitel erläutert, könnte sich eine Änderung in der Herkunft der Niederschläge auf den Deuterium-Excess auswirken. Eine geänderte Verdunstung vor der Infiltration würde sich in der Steigung widerspiegeln. Die verschiedenen Gruppen aus der Datierung lassen sich jedoch auch hier leicht identifizieren. Bezogen auf das $\delta^{18}\text{O}$ befinden sich zwischen -9 und -7‰ die warmen Proben aus dem Holozän. Im Bereich zwischen -10 und -9‰ sind die Übergangsproben aus dem frühen Holozän zu finden. Unterhalb von -10‰ befinden sich die eiszeitlichen Proben.

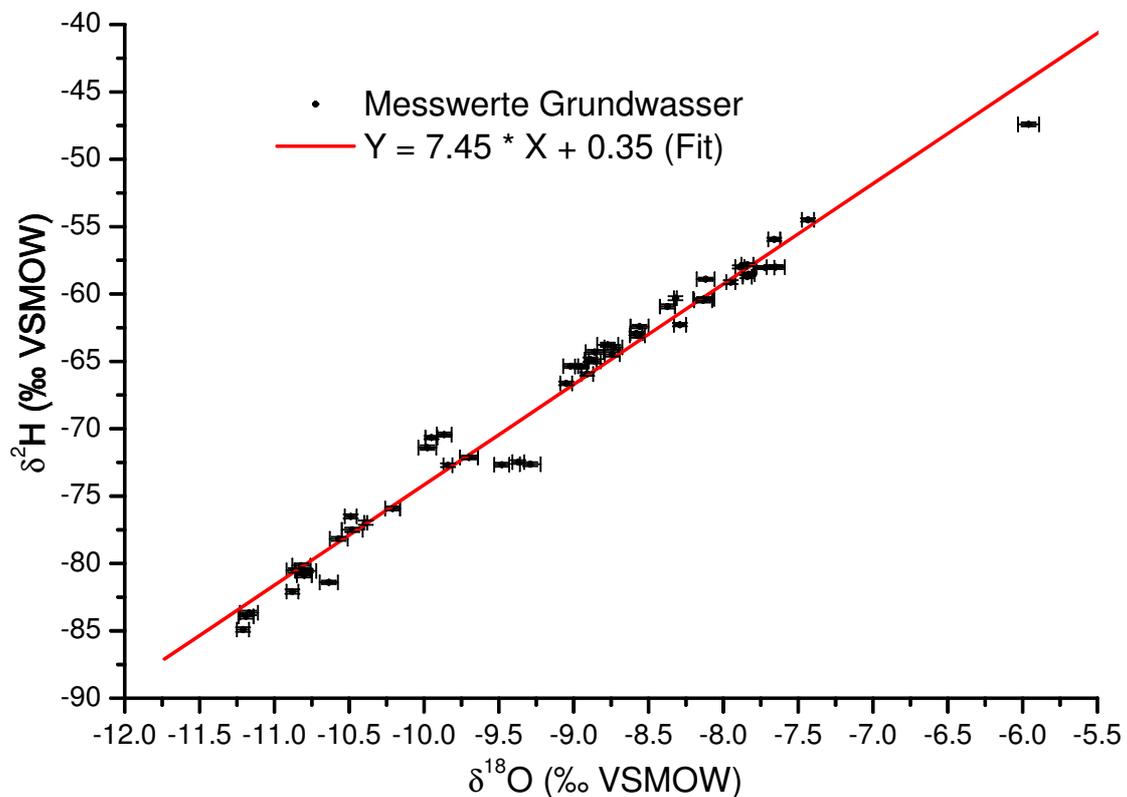


Abbildung 4.10: Die Auftragung der Messwerte in Form der Meteoric Waterline läßt erkennen, dass sich in erster Näherung am Gesamtsystem der Grundwasserneubildung über den gesamten Zeitraum sehr wenig geändert hat, was sich in unterschiedlicher Steigung und/oder Achsenabschnitt widerspiegeln würde. Die Details werden in Kap.(5.2.2) diskutiert.

4.5 Edelgase und Excess Air

Um die Diskussion zu vereinfachen wird weiterhin die Einteilung in die drei Gruppen von Kapitel 4.1 verwendet (Seite 49). Im Folgenden werden zunächst die Heliumisotope etwas genauer vorgestellt um die Proben aus der Störungszone (Gruppe 3) ausschließen zu können. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der Edelgastemperaturberechnung vorgestellt und erläutert. Für einen Überblick werden die Edelgastemperaturen ebenfalls zunächst gegen die Distanz entlang der Transekten aufgetragen. Die Verknüpfung und Interpretation der Klimatracer mit der Datierung erfolgt im nächsten Kapitel.

4.5.1 Überblick über Heliumisotope

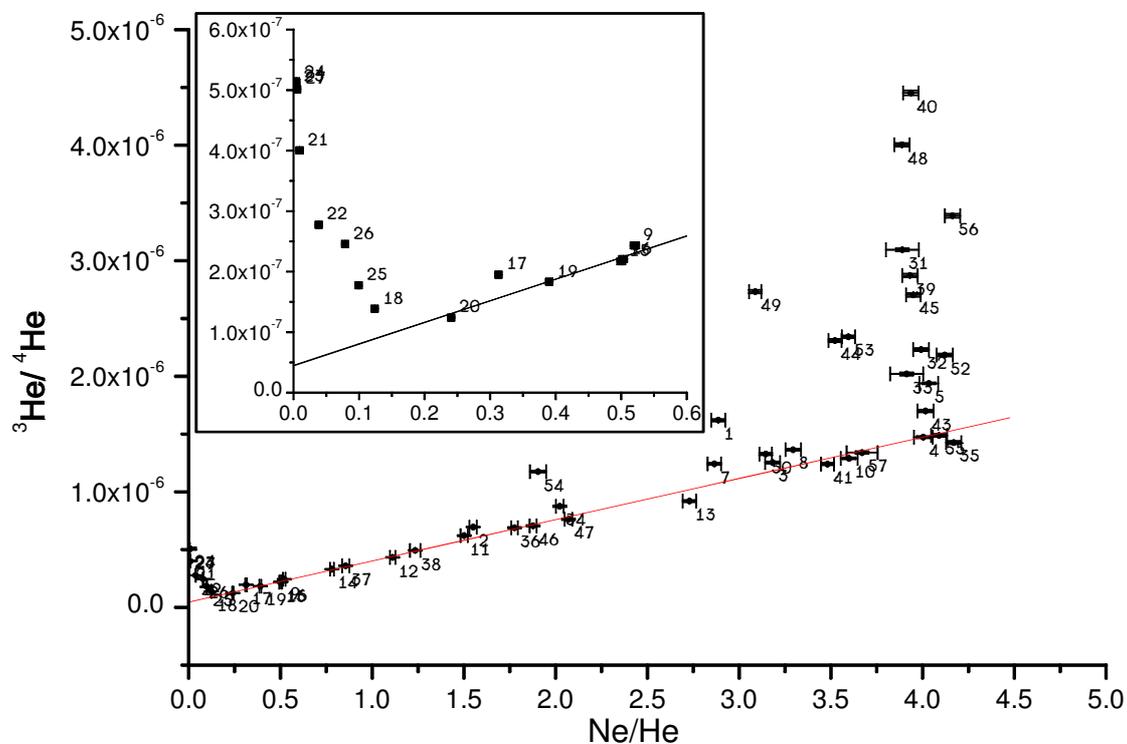


Abbildung 4.11: Die Auftragung des Heliumisotopen-Verhältnisses gegen das He-Ne-Verhältnis gestattet es Quellen von Helium zu identifizieren.

Die Abbildung 4.11 zeigt das Verhältnis von ^3He zu ^4He aufgetragen gegen das Verhältnis von Gesamtneon zu Gesamthelium. Das natürliche Lösungsgleichgewicht ergibt ein leicht temperaturabhängiges Verhältnis von Neon zu Helium von etwa 4 mit einem ^3He - ^4He -Verhältnis von $1.36 \cdot 10^{-6}$. Dies ist der Ausgangspunkt für frisch infiltrierte Wässer ohne zusätzliche Einträge von Helium. Durch den Zerfall von Tritium entsteht in moder-

nen Grundwässern ^3He , welches das ^3He - ^4He -Verhältnis erhöht, ohne jedoch das Ne/He-Verhältnis zu ändern. Dies bewirkt, dass das Verhältnis von ^3He zu ^4He in fast alle rezenten Proben über dem Gleichgewicht liegt.

Durch radioaktiven α -Zerfall in der Bodenmatrix wird zusätzliches ^4He gebildet, welches sich nachfolgend im Wasser löst. Dadurch verschiebt sich das Verhältnis von Neon zu Helium mit fortschreitendem Alter zu kleineren Werten. Gleichzeitig verringert sich bei diesem Prozess das Verhältnis von ^3He zu ^4He .

Aus der Auftragung nach Abbildung 4.11 kann das ^3He - ^4He -Verhältnis für den Aquifer der Nordchinesischen Tiefebene genau bestimmt werden. Die Proben welche für diese Berechnung verwendet werden, dürfen kein Tritium, bzw. tritiogenes ^3He enthalten, und sie dürfen des Weiteren kein ^3He aus dem Mantel enthalten (Begründung siehe nächsten Abschnitt). Somit fallen praktisch alle Proben der Gruppe 1 und 3 weg. An die Proben der Gruppe 2 wird ein linearer Fit gelegt. Aus dem Achsenabschnitt des Fits ergibt sich ein Verhältnis von ^3He zu ^4He für die natürliche Radioaktivität in der Nordchinesischen Tiefebene von $(6.1 \pm 0.9) \cdot 10^{-8}$. Dieser Wert wird im Weiteren für die Berechnung des radiogenen Anteils des Gesamtheliums verwendet.

Wie bereits mehrfach angesprochen unterscheiden sich die Proben der Gruppe 3 insbesondere durch die Heliumisotopie von den anderen Proben. Die Proben der Gruppe 3 finden wir sehr weit links im Diagramm (siehe auch vergrößerten Einschub in Abbildung 4.11), was durch den hohen Gesamtheliumgehalt bedingt ist. Auffällig ist jedoch das hohe ^3He - ^4He -Verhältnis von bis zu $4 \cdot 10^{-7}$, welches nicht durch Tritiumzerfall erklärt werden kann, und diese Proben von den übrigen Proben der Gruppe 2 unterscheidet. Dieses Helium stammt sehr wahrscheinlich aus dem Erdmantel. Im Erdmantel befindet sich noch primordiales Helium, welches bevorzugt an geologischen Störungszonen ausgast. Dieses Helium besitzt eine sehr hohes ^3He - ^4He -Verhältnis von bis zu $1 \cdot 10^{-4}$, während das Verhältnis für die radiogene Akkumulation bei dem aus Gruppe 2 bestimmten Wert von $6.1 \cdot 10^{-8}$ liegt. Die Störungszone wird, je nach betrachteter Region, als Cangdong-Fault (von Cangzhou nach Tianjing) oder als Tancheng-Lujiang-Fracture zone (etwa von Hongkong nach Nordchina) bezeichnet [WU und LI, 1994]. In Öl und Erdgas aus Lagerstätten entlang dieser Störungszone wurden ^3He - ^4He -Verhältnisse von bis zu $6 \cdot 10^{-6}$ gemessen mit Mittelwerten um $1 \cdot 10^{-6}$ [Xu et al., 1994]. Aufgrund dieses Beitrags an primordiales ^3He weichen die Proben mit dem höchsten Gesamtheliumgehalt von der Fitgrade ab.

4.5 Edelgase und Excess Air

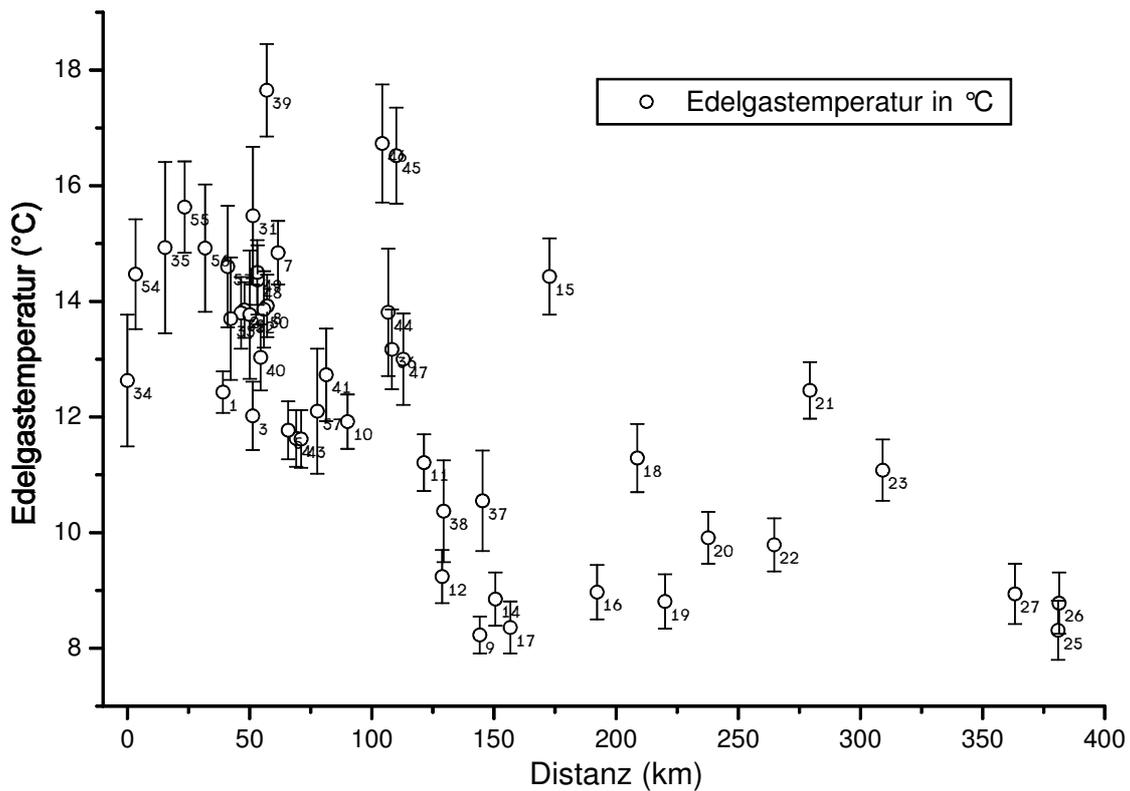


Abbildung 4.12: Die Grafik zeigt die Edelgastemperaturen aller Brunnen aufgetragen gegen die Distanz von Brunnen Nr. 34.

4.5.2 Edelgastemperaturen und Excess Air

Die Edelgastemperaturen werden wie schon im Grundlagenkapitel (Seite 22) beschrieben durch ein Modell berechnet. Als Maß für die Abweichung des Modells von den Messwerten wurde das χ^2 benutzt, welches nach Formel 2.18 (Seite 27) berechnet wird. Die verschiedenen Modelle erlauben verschiedene Fitparameter wie Temperatur, Excess Air und Fraktionierung. Modelle mit nur zwei Parametern, d. h. ohne Fraktionierung, waren nicht geeignet die Daten zu beschreiben und werden daher nicht weiter diskutiert. Das Partial-Degassing-Modell (PD) war ebenfalls nicht in der Lage, die Daten zu beschreiben, während das CE-Modell und das PR-Modell die Einzelmessungen vergleichbar gut beschreiben konnten.

Die Berechnung von χ^2 erlaubt zum einen die direkte Beurteilung, ob eine Messung im Rahmen der Fehler durch das gewählte Modell beschrieben wird. Die Summe aller einzelnen χ^2 erlaubt es zusätzlich festzustellen, ob der gesamte Datensatz korrekt durch das gewählte Modell beschrieben wird. Hierzu werden alle einzelnen χ^2 aufsummiert

und zu einer neuen χ^2 -Verteilung zusammengefasst. Da jede Probe einen Freiheitsgrad zur Verteilung beiträgt, erhält man so eine Verteilung von χ^2 mit 52 Freiheitsgraden, welche sehr scharf definiert ist. Hiermit kann man feststellen, dass das CE-Modell die Daten insgesamt besser beschreibt als das PR-Modell. Deshalb werden im Folgenden nur die Resultate aus dem Fit mit dem CE-Modell verwendet.

Die χ^2 -Werte der einzelnen Proben liegen in der Regel bei Werten von kleiner als 2. Die Messwerte von zwei Proben, der Nummer 13 und 51, können durch keines der verwendeten Modelle beschrieben werden. Die χ^2 -Werte dieser Fits liegen bei 9 bzw. 80, das entspricht einer Wahrscheinlichkeit von kleiner als 0.3%. Für diese Proben werden daher keine Edelgastemperaturen berechnet und die übrigen Parameter im Folgenden nicht verwendet. Zwei weitere Proben (48 und 52) sind gerade noch annehmbar gefittet, mit Wahrscheinlichkeiten von 1.1 und 1.9%.

Die Ergebnisse der Edelgastemperaturberechnung sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Bis zu einer Entfernung von etwa 110 km, oder Probe 47, findet man überwiegend warme Proben, welche der Datierung nach holozänen Ursprungs sind. Die Temperaturspanne reicht von 11.6°C bei Probe 43 bis zu 17.6°C bei Probe 39.

Im weiteren Verlauf der Transekte findet man, bis auf eine Ausnahme, durchweg kältere Werte von 8.2°C bei Probe 9 bis hin zu 11.3°C bei Probe 18. Auffällig ist insbesondere die große Streuung der Werte in beiden Gruppen.

Excess Air – Luftüberschuss

Im verwendeten CE-Modell geben die Parameter A und F an, wieviel Luft im Verhältnis zum Wasservolumen ursprünglich vorhanden war (A) und wie viel davon zusätzlich im Wasser gelöst wurde (F). Die Angabe nur eines dieser beiden Parameter sagt somit nur wenig über den Luftüberschuss aus. Des Weiteren wird die konkrete Menge an Excess Air ebenfalls durch die temperaturabhängige Löslichkeit der verschiedenen Edelgase bestimmt. Deshalb benutzt man zur Diskussion praktisch nur den Wert der Neon-Übersättigung. Die Löslichkeit von Neon hängt nur sehr schwach von der Temperatur ab, sodass dieser Wert einen guten und praktisch modellunabhängigen Eindruck von der Größe des Luftüberschusses gibt.

Die Abbildung 4.13 zeigt die gemessenen Excess Air-Werte aller Proben. Die Proben der Gruppe 2 haben einen relativ homogenen Luftüberschuss zwischen 10 und 25%. Die Proben der Gruppe 3 aus der geologischen Störungszone haben einen etwas höheren Excess-Air-Gehalt, was auf einen unterschiedlichen Entstehungsort hinweisen könnte. Besonders auffällig sind jedoch die Werte der Gruppe 1. Hier finden wir die größte Streuung mit Werten von nur wenigen Prozent bis zu 60% in direkter Nachbarschaft.

4.5 Edelgase und Excess Air

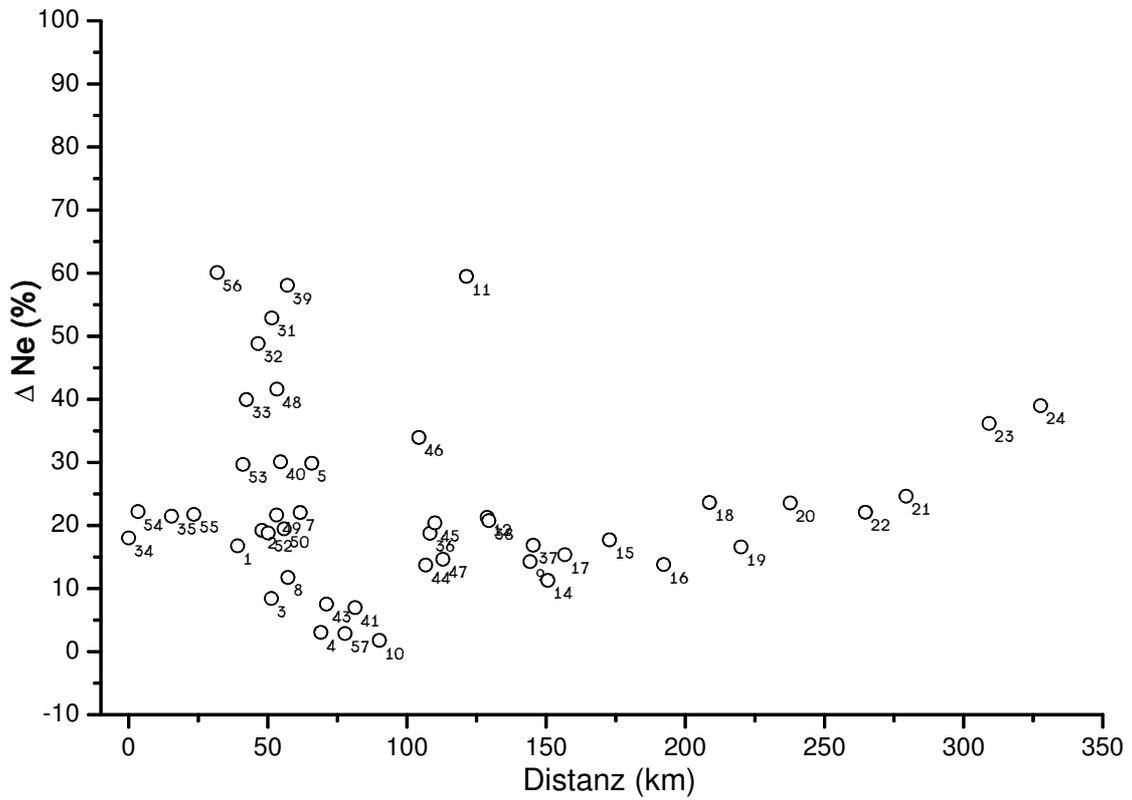


Abbildung 4.13: Die Grafik zeigt die berechneten Excess Air-Werte aller Brunnen aufgetragen gegen die Distanz von Brunnen Nr. 34.

Diese starke Variation deutet darauf hin, dass diese Proben sich bei der Entstehung unterscheiden. Zumindest für die Gruppe der rezenten Proben kann man daher von regional unterschiedlichen Infiltrationsbedingungen ausgehen.

5 Interpretation

5.1 Bestimmung des Temperaturunterschieds Holozän - letztes Glazial

Zur Bestimmung des Temperaturunterschieds zwischen den rezenten Proben und den eiszeitlichen Proben werden zunächst beide Gruppen detailliert diskutiert, um zu einem für die jeweilige Klimaepoche repräsentativen Wert zu gelangen. In der Abbildung 5.2 sind zunächst alle Edelgastemperaturen gegen das jeweilige Alter der Probe aufgetragen.

5.1.1 Ausreißer und spezielle Proben

Von den 52 beprobten Brunnen konnten aus den folgenden Gründen nicht alle Daten benutzt werden. Dieser Abschnitt diskutiert einige Ausreißer und einige in manchen Parametern spezielle Proben.

Relativ einfach ist die Situation, wenn sich z. B. aus den gemessenen Edelgasdaten keine eindeutige Edelgastemperatur berechnen lässt. In diesem Fall kommt man mit den verfügbaren Modellen und Parametern zu keiner eindeutigen Lösung, welche die gemessenen Edelgaskonzentrationen erklären würde. Dies kann durch die komplexen Prozesse im Grundwasser vor oder während der Probenahme bedingt sein, oder etwas unwahrscheinlicher durch Fehler während der Messung. Nach Störungen im Messverfahren wurde in der Regel eine zweite Probe des gleichen Brunnens gemessen. Doch auch dies führte bei den Proben 13 und 51 zu keinem Ergebnis. Die übrigen Parameter dieser Proben, wie in-situ Wassertemperatur, in-situ Leitfähigkeit oder auch die Messungen der stabilen Isotope, können zwar prinzipiell verwendet werden, da jedoch ein Großteil dieser Arbeit auf dem Vergleich von Edelgastemperatur und den stabilen Isotopen beruht, werden die beiden Brunnen 13 und 51 in der folgenden Analyse weitgehend ausgeschlossen.

Bei der Interpretation von speziellen Datenpunkten weiß man a priori nicht, ob ein klimatisches Signal zufällig nur von einer Probe repräsentiert wird oder ob es sich um einen sog. "Ausreißer" handelt. Weicht eine Probe in nur einem Parameter von anderen vergleichbaren Proben ab, so wird dieser Wert im Allgemeinen als Ausreißer betrachtet.

dagegen schon mit ^{14}C datiert werden und sind nach den entsprechenden Korrekturmodellen etwa 7400 und 22000 Jahre alt. Damit besteht zwischen den Proben 45 und 46, trotz räumlicher Nähe, zeitlich keine Verbindung. In Abbildung 5.1 sind die berechneten Edelgastemperaturen gegen die in-situ gemessene Wassertemperatur aufgetragen. Die letzte Gleichgewichtstemperatur des Wassers mit der Atmosphäre wird in den Edelgaskonzentrationen konserviert, während sich die Wassertemperatur in der Tiefe durch die Geothermie ändert. Mit der Geothermie können alle Proben rechts der 1:1-Linie erklärt werden. Ungewöhnlich sind hingegen die Proben oberhalb der 1:1-Linie, zu denen unter anderem auch die Proben 45 und 39 gehören. Bei diesen Proben ist die Edelgastemperatur höher als ihre aktuelle Wassertemperatur, was impliziert, dass das Wasser nach Abschluss von der Atmosphäre im Boden abgekühlt wurde. Des Weiteren finden wir über der 1:1-Linie alle Proben aus der Bergregion wieder. Diese Proben werden direkt im nächsten Abschnitt diskutiert.

Umgekehrt zeigt uns die Abbildung 5.1 allerdings, dass selbst Proben mit "extremen" Werten wie Nr. 34 und 39 vermutlich eine weitgehend korrekte Edelgastemperatur besitzen. Denn obwohl sie geringfügig über der 1:1-Linie liegen, sind Edelgastemperatur und in-situ Wassertemperatur doch sehr nahe. Die Edelgastemperatur gibt in diesen beiden Fällen die Grundwassertemperatur weitgehend korrekt wieder. Der Unterschied zu den übrigen Proben liegt also im Abschnitt des jeweiligen Aquifers und ist deshalb ein Grund diese Proben von den übrigen Proben zu trennen.

Die Probe 46 könnte aufgrund des Alters eventuell mit einer höheren Temperatur während des holozänen Klimaoptimums erklärt werden, Probe 36 ist jedoch bei fast gleichem Alter und geringer räumlicher Entfernung zum Brunnen 46 um mehr als drei Grad kälter. Die Proben 46 und 15 sind daher vermutlich einfache Ausreißer im klassischen Sinne, da es hier aufgrund unserer Daten keine eindeutige Erklärung der hohen Temperatur gibt.

Allen diesen speziellen Proben ist jedoch eines gemein: Sie zeigen mit hoher Wahrscheinlichkeit kein klimatisches Signal, sondern repräsentieren lokale Besonderheiten des Aquifers, der Infiltrationssituation oder einfach zufällige Abweichungen. Deshalb ist es legitim, diese Proben von den übrigen Proben, welche in vielen anderen Parametern relativ homogen sind, zu separieren.

5.1.2 Edelgastemperatur des Holozän

Der Beginn des Holozän wird allgemein mit etwa 12000 Jahre vor heute angegeben. Aufgrund des Fehlens einer exakten Datierungsmethode für diesen Zeitraum ist der genaue Zeitpunkt, des Beginns des Holozäns, für diese Studie ohnehin nicht entscheidend.

5.1 Bestimmung des Temperaturunterschieds Holozän - letztes Glazial

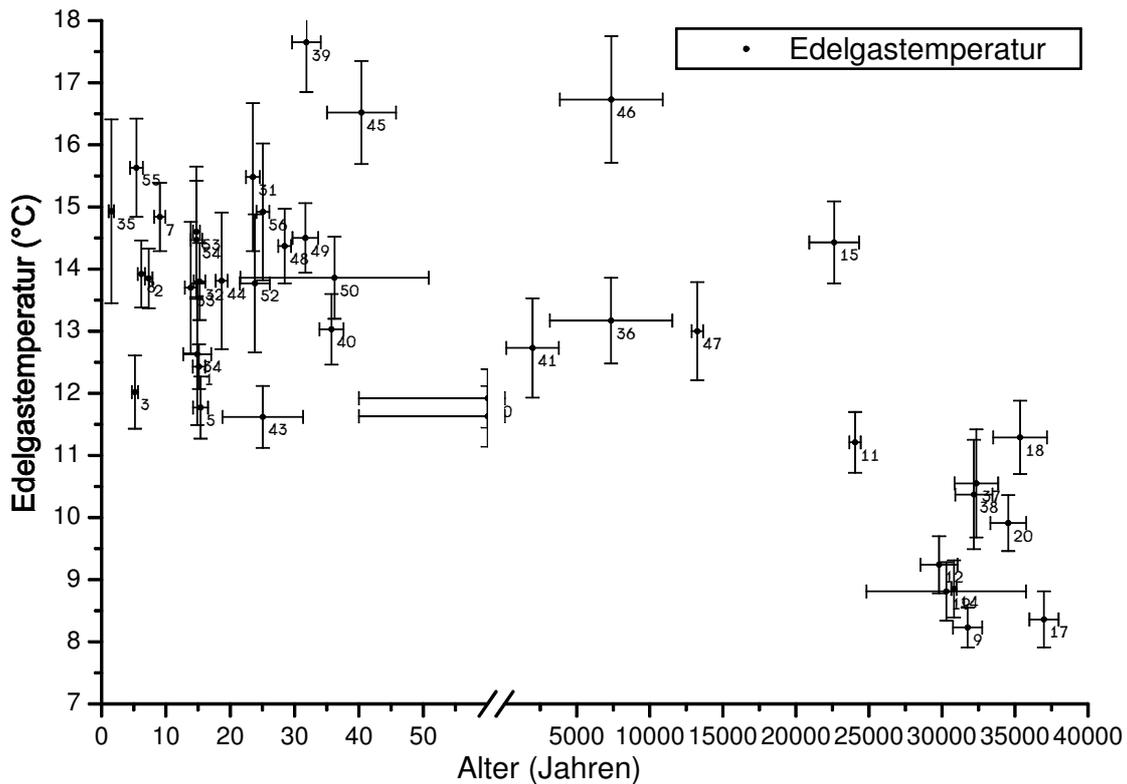


Abbildung 5.2: Dies sind alle Edelgastemperaturen gegen das Alter der jeweiligen Probe aufgetragen. Zur besseren Übersicht für die rezenten Proben enthält die Zeitachse einen Bruch bei 70 Jahren.

Es gibt mit den Proben 41, 36 und 47 insgesamt nur drei Proben, welche in den Zeitraum des frühen Holozäns fallen. Die Edelgastemperaturen dieser frühholozänen Proben liegen im gleichen Bereich wie die übrigen rezenten Proben und können deshalb mit diesen zu einer Gruppe zusammengefasst werden. Daneben gibt es jedoch einige Proben, deren Werte als nicht repräsentativ für den jeweiligen Aquifer betrachtet werden.

Nichtrepräsentative Proben Beginnend mit der Probe 34 der Transekte müssen bis zu einer Entfernung von 25km alle Proben aus der Interpretation ausgeschlossen werden (34, 54, 35, 55 und 56). Diese befinden sich, wie man in Bild 5.3 erkennt in den an die Nordchinesische Tiefebene angrenzenden Tanghangshan Bergen. Die Aquifere in diesem Gebiet sind sehr flach und stark von der lokalen Topographie beeinflusst. Die Probe 34 besitzt eine höhenbedingte kalte Edelgastemperatur, während die Proben 54 und 35, obwohl nur unwesentlich tiefer gelegen, eine um fast 2°C höhere Temperatur haben. Zudem besitzt die Probe 34 eine erhebliche Menge an radiogenem Helium, bei einem Alter von nur knapp 15 Jahren, was darauf hindeutet, dass der Aquifer in diesem

Bereich erheblich von darunterliegendem Gestein beeinflusst wird. Alle diese Proben liegen im Vergleich von direkt gemessener Temperatur und Edelgastemperatur über der 1:1-Linie, was bedeutet, dass die Temperatur bei der die Probe zum letzten Mal im Kontakt mit der Atmosphäre war, höher ist als die momentane Temperatur im Aquifer. Dies ist bei den übrigen Proben aus dem obersten ungespannten Aquifer des Piedmont nicht so. Der eigentliche Aquifer der Nordchinesischen Tiefebene beginnt erst mit Probe 53.

Der Ausschluss dieser Proben ist notwendig, um die rezenten Proben mit den Eiszeitlichen vergleichen zu können. Nach dem geologischen Modell (Abbildung 3.1), welches der Nordchinesischen Tiefebene zugrundeliegt, werden die tieferen Aquifere hauptsächlich im Piedmont aufgefüllt. Daher ist es notwendig, nur diejenigen rezenten Grundwässer auszuwählen, welche im Laufe der Zeit ebenfalls in tiefere Aquifere einfließen könnten.

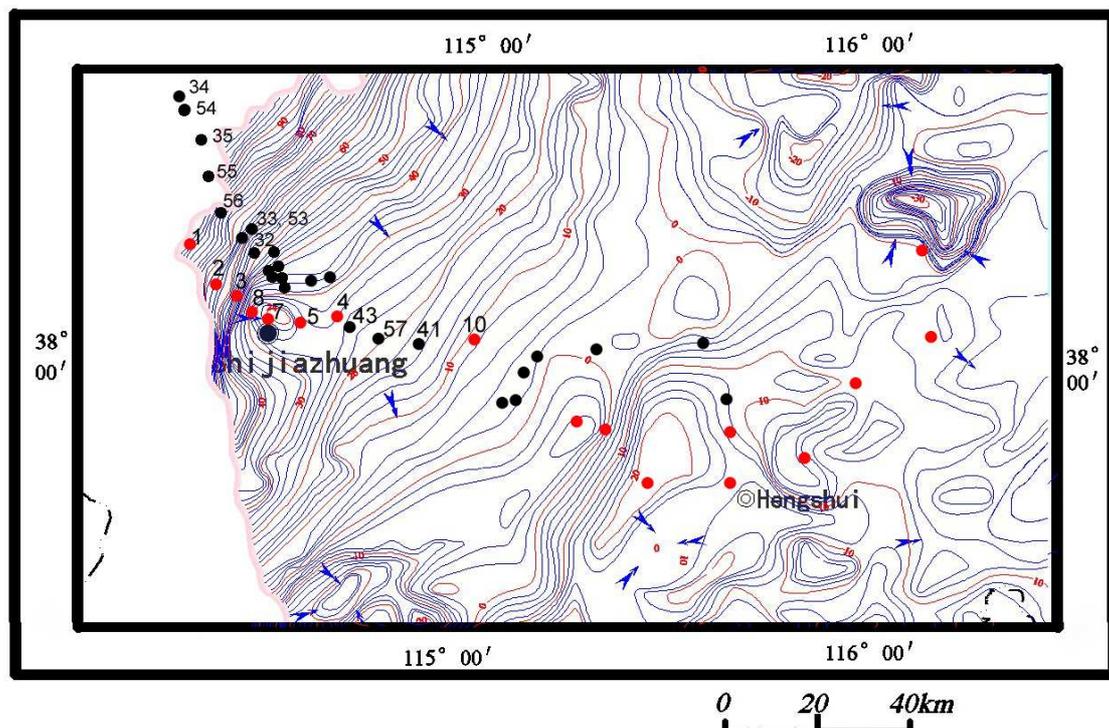
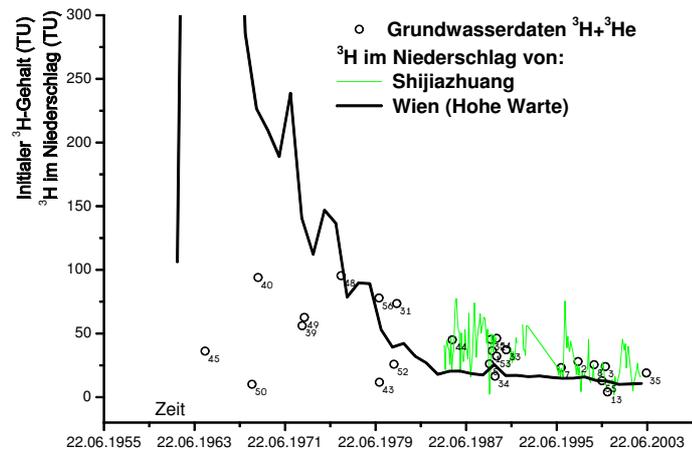


Abbildung 5.3: Diese Abbildung zeigt die Ausdehnung und die Isolinien des obersten ungespannten Aquifers im westlichen Teil der Nordchinesischen Tiefebene. Dieses Bild wurde von Prof. Chen Zongyu und Dr. Fe vom Institut für Hydrogeologie und Umweltgeologie in Zhengding zur Verfügung gestellt. Die Höhenangaben an den Isolinien bezeichnen die Höhe des Grundwasserspiegels. Insbesondere die starke Grundwasserspiegelabsenkung im Gebiet von Shijiazhuang ist deutlich zu sehen.

Des weiteren werden die Proben 1, 2, 3, 5, 7, 8 als nicht repräsentativ für die Nordchi-

5.1 Bestimmung des Temperaturunterschieds Holozän - letztes Glazial

Abbildung 5.4: Diese Abbildung zeigt neben dem initialen Tritium in den Proben (Punkte), die gemessene Eintragsfunktion von Shijiazhuang (grün, Monatsmittel) und die Jahresmittelwerte für die Station Wien (Österreich) (schwarz). Liegen die Messpunkte weit unter der Eintragsfunktion (schwarz+grün) kann auf Mischung mit tritiumfreiem Wasser geschlossen werden. Dies ist z. B. bei den Proben 45, 50, 49, 39, 43 und 52 der Fall.



nesische Tiefebene von der weiteren Analyse ausgeschlossen. Diese Annahme begründet sich durch die starke Absenkung des Grundwasserspiegels im ungespannten Aquifer um die Millionenstadt Shijiazhuang (Abbildung 5.3). Hierdurch kehrt sich die Fließrichtung des Grundwassers im Bereich von Probe 5 aus östlicher Richtung in westliche Richtung um. Die Proben 5, 7 und 8 sind direkt durch die Absenkung beeinflusst, während die weiter westlich liegenden Proben 1, 2 und 3 sehr wahrscheinlich durch Mischung, bzw. durch einen Zustrom aus südlichen Richtungen beeinflusst sind. Bei der Interpretation dieser im Jahr 2004 gesammelten Proben zeigte sich, dass diese Proben mit großer Wahrscheinlichkeit durch die Grundwasserabsenkung beeinflusst sind. Im Jahr 2005 wurden deshalb Proben entlang einer Transekten weiter nördlich genommen. Diese sind wesentlich schwächer durch die Grundwasserabsenkung beeinflusst und daher repräsentativ für die Klimabedingungen während der Infiltration im oberen ungespannten Aquifer.

Mischung bei rezenten Proben In diesem Abschnitt wird die Datierung der rezenten Proben mit der $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Methode genauer untersucht. Durch diese von der Eintragsfunktion unabhängige Datierung wird bei Mischwasser nur der Anteil an rezentem, tritiumhaltigem Wasser datiert. Dies ist einerseits von Vorteil, da es für die Region der Nordchinesischen Tiefebene keine publizierten atmosphärischen Tritiummessungen vor 1985 gibt. Es besteht jedoch andererseits der Verdacht, dass es sich bei einigen Proben um Mischwasserproben handelt. Die direkten Messungen der Station Shijiazhuang reichen leider nur bis 1995 zurück, weshalb der ungefähre Verlauf der Eintragskurve durch die Jahresmittelwerte der Station Wien (Hohe Warte) ersetzt werden muss.

In der Arbeit von Doney et al. [1992] wird ein Modell beschrieben, welches die globale Verteilung von Tritium im Niederschlag für die Jahre 1960–1986 wiedergibt. Leider gibt es in diesem Modell, vermutlich aufgrund fehlender Daten für diesen Zeitraum, keine

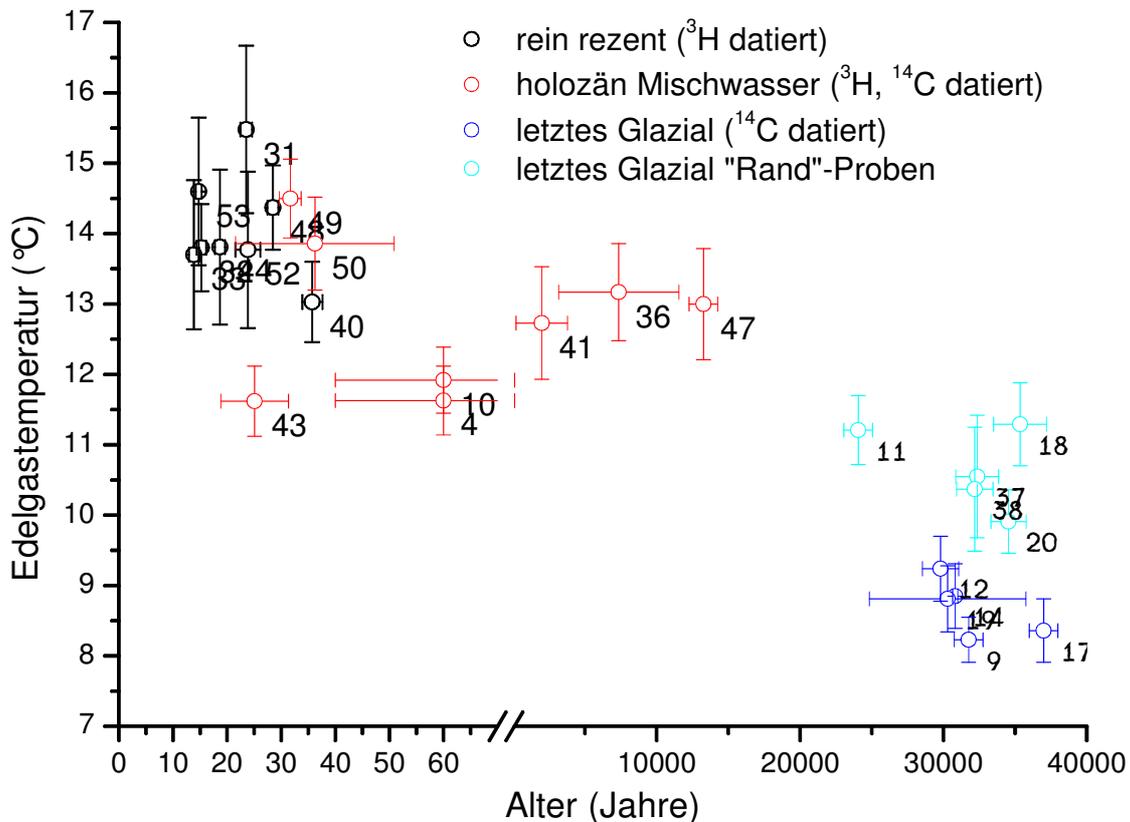


Abbildung 5.5: Die Edelgastemperaturen aller als korrekt eingeschätzten Proben gegen das Alter. Weggefallen sind einige junge Proben aus den Tanghangshan-Bergen und die Proben 1-8 aus dem Depressionstrichter der Provinzhauptstadt Shijiazhuang. Die Farbgruppierung bezieht sich auf die Unterscheidung im Text. Bei den holozänen Proben werden rein rezente (schwarz) Proben von allgemein holozänen (schwarz + rot) Proben unterschieden. Hierbei wurden alle Proben rechts des Bruches in der Zeitachse mit ^{14}C datiert. Die pleistozänen Proben werden anhand von ^{14}C und He_{rad} unterteilt in eine Gruppe aus dem späten Pleistozän (Proben 11, 37, 38, alle türkis), in eine kälteste Gruppe (blau) und in eine Gruppe noch älterer Proben (18, 20 ebenfalls türkis).

Parameter für Stationen in China. In einer Publikation der IAEA [IAEA/WMO, 1992] findet man Korrelationskoeffizienten für monatliche Messungen von weltweiten Stationen zur Station Wien. Die Korrelation von Tritium im Niederschlag für den betrachteten Zeitraum zwischen Shijiazhuang und Wien ist jedoch nahezu Null. Dies ist im Wesentlichen auf die saisonale Regenperiode in der Nordchinesischen Tiefebene zurückzuführen. Vergleicht man jedoch die gewichteten Jahresmittelwerte von 1985-2005, so sind die Werte der Station Shijiazhuang in der Regel um einen kleinen Offset höher als die Werte der Station Wien. Korrigiert man diesen Offset, so sind die beiden Stationen in guter Übereinstimmung.

In Abbildung 5.4 sind die initialen Tritiumkonzentrationen der Grundwasserproben und die verschiedenen Eintragskurven eingezeichnet. Die initiale Tritiumkonzentration

5.1 Bestimmung des Temperaturunterschieds Holozän - letztes Glazial

on ergibt sich aus der Summe des jetzt noch im Wasser enthaltenen Tritiums und des aus dem Zerfall entstandenen ^3He . Auf der Zeitskala ergeben sich die Werte aus Probenahmedatum minus $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Datierungsalter. Ohne Entgasung oder Mischung mit tritiumfreiem Wasser sollten alle Messpunkte auf der Eintragskurve liegen. Durch Beimischung von ^3H -freiem Wasser wird die Initialkonzentration verringert, ohne dass sich das Alter ändert. Durch eine Auftragung wie in Abb. 5.4 kann man qualitativ die Beimischung von tritiumfreiem Wasser identifizieren. Für eine quantitative Analyse der Mischungsverhältnisse ist die Methode jedoch zu ungenau, da es sich eventuell um eine Mehrkomponentenmischung handelt. Es gibt desweiteren keine Möglichkeit zu bestimmen, wie alt das tritiumfreie Mischwasser war, da ^{14}C hierfür in der Regel nicht geeignet ist.

Interessanterweise finden sich unter den Mischproben auch einige der bereits ausgeschlossenen Proben wieder: 55, 7, 34, 5 und 1. Proben wie 35, 3, 8, 2, 32, 54, 31, 56 und 48 bilden eine Einhüllende der geglätteten Eintragskurve und zeigen somit, dass die Mittelwerte der Station Wien als grobe Schätzung auch für die Region der Nordchinesischen Tiefebene dienen können. Von besonderem Interesse sind jedoch die Proben 43, 49, und 50. Diese Gruppe liegt wesentlich unterhalb der Eintragskurve und besteht damit zu einem nicht zu vernachlässigenden Teil aus Wasser, welches schon vor 1950 infiltrierte. Leider kann mit dieser Methode das Alter des älteren Mischwassers nicht bestimmt werden. Da das Wasseralter in diesem Aquifer jedoch mit der Tiefe wie auch mit der horizontalen Entfernung zu den Bergen weitgehend linear ansteigt, kann angenommen werden, dass es sich bei dem Mischwasser um ebenfalls holozänes Wasser mit Infiltrationsdatum vor 1950 gehandelt hat.

Die beiden Proben 10 und 4, welche beide zwar kein Tritium enthalten, damit auch nicht $^3\text{H}-^3\text{He}$ datierbar sind, aber eine rezente ^{14}C -Signatur besitzen, haben ähnlich wie Probe 43 eine tiefere Temperatur als die übrigen repräsentativen rezenten Proben. Damit kann vermutlich auch für die Probe 43 eine Beeinflussung durch eiszeitliche Beimischungen ausgeschlossen werden. In Abbildung 5.5 sind alle Mischproben rot markiert.

Benutzt man für die Berechnung der Temperatur des Holozäns die Proben 33, 53, 32, 44, 31, 52, 43, 48, 49, 40, 50, 4, 10, 41, 36 und 47 so erhält man eine mittlere Edelgastemperatur von $13.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Betrachtet man hingegen nur die vollständig rezenten Proben der letzten 40 Jahre, d. h. ohne die Mischungsproben, so erhält man aus den Proben 33, 53, 32, 44, 31, 52, 48 und 40 eine mittlere Edelgastemperatur von $14.1 \pm 0.3^\circ\text{C}$. Diese Beobachtung wird in einem späteren Kapitel im Bezug auf die stabilen Isotope noch einmal aufgegriffen.

Insgesamt liegt die Temperatur des rezenten Grundwassers somit etwa $0.5-1^\circ\text{C}$ über

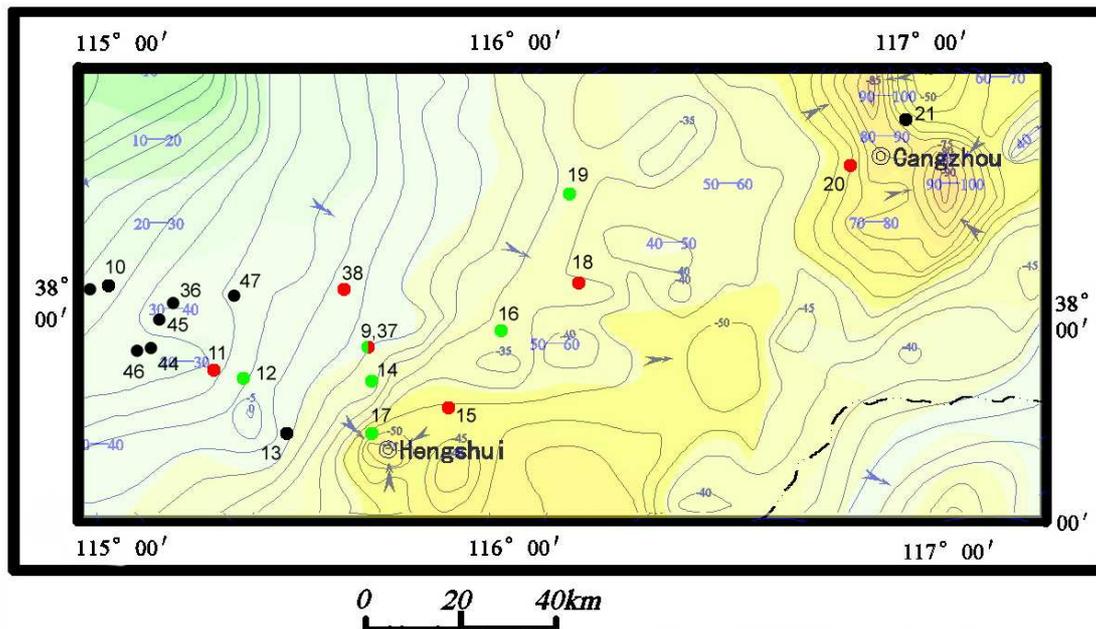


Abbildung 5.6: Eine Übersicht über die Lage der kalten und warmen Proben aus dem Gebiet um Hengshui. Rote Punkte markieren Brunnen mit einem Alter von mehr als 25000 Jahren und einer Edelgastemperatur über 10°C. Grüne Punkte markieren Brunnen mit ähnlichem Alter und einer Edelgastemperatur unter 9°C. Die Isolinien und Farbfächen markieren die Piezometerhöhe im tiefen gespannten Aquifer.

der mittleren Jahrestemperatur der Atmosphäre. Ein Blick auf die Abbildung 5.1 zeigt, dass die Temperaturen aller flachen Brunnen zwischen 14 und 16°C liegt. Die mittlere Edelgastemperatur liegt am unteren Ende dessen, was man anhand der flachen Brunnen erwarten würde. Die Abbildung 5.7 zeigt jedoch ebenso, dass es außer zu kalten Proben aus der Bergregion nur zu warme Proben gibt. Deshalb ist davon auszugehen, dass alle Proben im Piedmont bereits geothermisch beeinflusst sind.

5.1.3 Temperatur der Paläoproben

Bei der Analyse der eiszeitlichen Proben fällt zunächst auf, dass es nach der vorgenommenen Datierung keine Probe aus dem letzten glazialen Maximum gibt, welches für die Region auf etwa 16000–21000 Jahre vor Heute datiert wird [Chen et al., 2004b].

Die restlichen Proben sind, mit Ausnahme der Probe 11, älter als 30 ka, fallen also nicht mehr direkt in das letzte glaziale Maximum, sondern müssen eher als Repräsentanten eines allgemein kälteren Klimas des letzten Glazials betrachtet werden. Die beobachtete Temperaturvariation von mehr als 3°C innerhalb dieser Gruppe ist für den relativ kurzen Zeitraum von nur 7000 Jahren, in dem sich diese Proben befinden, ungewöhnlich.

5.1 Bestimmung des Temperaturunterschieds Holozän - letztes Glazial

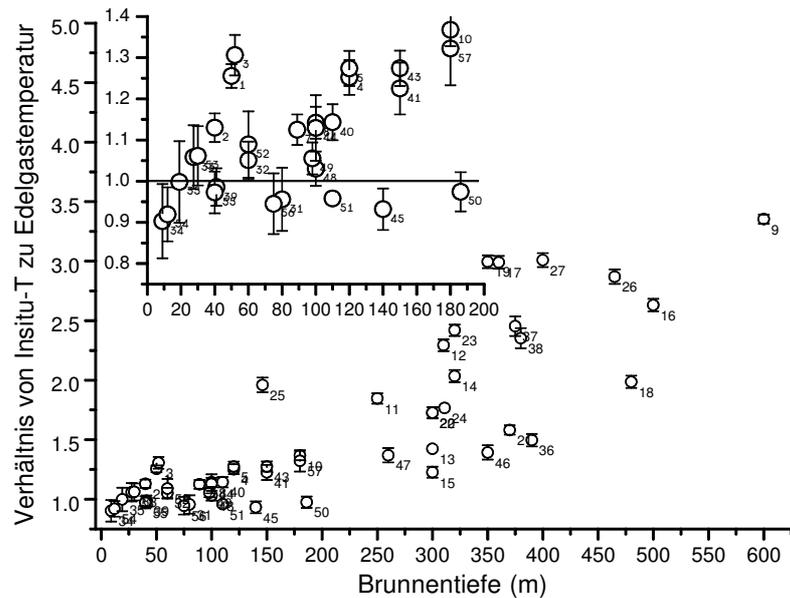


Abbildung 5.7: Außer den Proben aus der Berg-Region ist bei allen anderen Proben das Verhältnis von in situ Temperatur und Edelgastemperatur größer als eins und indiziert somit eine geothermische Beeinflussung.

Gewöhnlich sinkt durch Dispersion und Mischung der verschiedenen Wasserpakete im Aquifer die zeitliche Auflösung mit wachsendem Alter. Dies bedeutet, dass kurzzeitige Ereignisse nicht mehr beobachtet werden können. Deshalb ist es sinnvoll zur Bestimmung der Minimaltemperatur des letzten Glazials nur die kältesten Proben heranzuziehen.

Dass es sich hier jedoch nicht nur um einen reinen Mischungseffekt handelt, zeigen die Proben 9 und 37, welche nur wenige hundert Meter auseinander liegen, deren Edelgastemperaturen sich jedoch um mehr als zwei Grad unterscheiden. Durch die unterschiedliche Brunntiefe bedingt, wurden hier offensichtlich zwei unterschiedliche Schichten innerhalb des unteren Aquifers, mit Wasser ungefähr gleichen Alters, beprobt. Vergleicht man nun diese beiden Brunnen wiederum mit anderen Brunnen aus der Region, so findet man, dass weiter östlich oder südlich liegende Brunnen, wie der Brunnen 14 oder 17, sehr viel kälter sind, während z.B. die Probe aus dem Brunnen 18 wieder eine erhöhte Temperatur zeigt. Die Abbildung 5.6 zeigt den interessanten Ausschnitt der Transekten mit einer farblichen Kennzeichnung der beiden Gruppen.

Die bislang unbewiesene Vermutung für die ungleiche Temperaturverteilung ist, dass durch eine Anhebung des Felsbetts im Bereich östlich von Hengshui der tiefste Aquifer in diesem Bereich nach Norden und Süden ausweicht. Im Bereich der Anhebung kommt es dadurch zu einem Zustrom von Grundwasser aus südlichen Richtungen, aus der Provinz Shandong mit den dortigen Mittelgebirgen. Diese befinden sich weiter südlich als die Tanghangshan-Berge und könnten somit eine erhöhte Edelgastemperatur besitzen.

Benutzt man zusätzlich zur ^{14}C -Datierung noch die Information aus dem Anteil an ra-

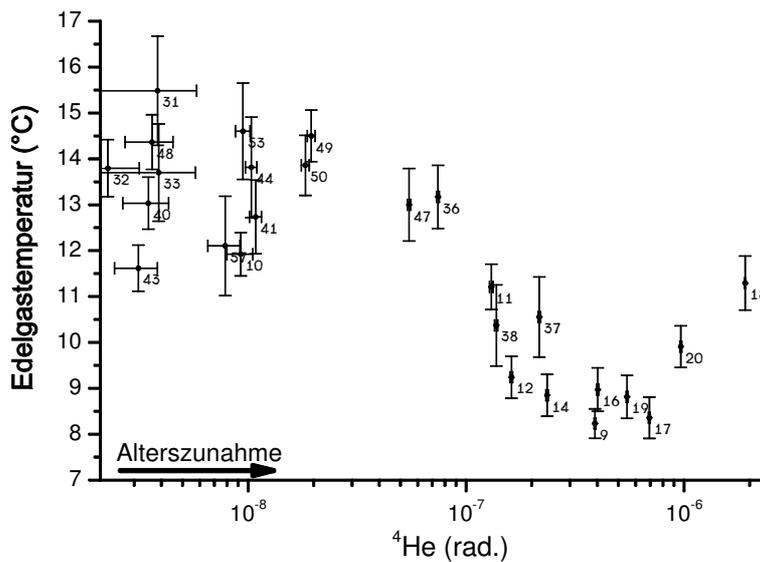


Abbildung 5.8: Die Akkumulation von radiogenem Helium kann zwar nicht zur absoluten Datierung benutzt werden, unter gewissen Voraussetzungen, wie z. B. einer weitgehend homogenen Produktionsrate, keine Entgasung und keine Heliumflüsse aus dem Erdinneren, kann der Gehalt an radiogenem Helium jedoch dazu benutzt werden um eine Altersreihenfolge zu erstellen. Siehe auch Abb. 4.11.

diogenem Helium in der Probe, kann man unabhängig von der ^{14}C -Datierungsmethode zumindest eine Altersreihenfolge festlegen. Falls die Zusammensetzung des Grundwasserleiters weitgehend homogen ist, kann die Produktionsrate für ^4He über den gesamten Aquifer als konstant angenommen werden, was wiederum bedeutet, dass der $^4\text{He}_{rad}$ -Gehalt mit dem Alter ansteigt. In Abbildung 5.8 sind die Edelgastemperaturen der Proben gegen den jeweiligen Gehalt an radiogenem ^4He aufgetragen. Eine hohe $^4\text{He}_{rad}$ -Konzentration bedeutet eine längere Aufenthaltszeit im Aquifer und damit ein größeres Alter.

Durch diesen Tracer ergibt sich nun ein etwas anderes Bild des Temperaturverlaufs. In diesem Bild sind die Proben 11, 38 und eventuell auch noch Probe 37 jünger als die kältesten Proben. Diese Proben könnten so etwas wie einen Übergang des späten Pleistozäns in das Holozän darstellen. Die beiden anderen warmen Proben 20 und 18 sind weitaus älter als die übrigen Proben und könnten daher in der wärmeren Periode vor dem Maximum des letzten Glazial gebildet worden sein [Wang et al., 2001]. Relativ homogen ist die Gruppe der kältesten Proben 12, 14, 9, 16, 19 und 17, welche sich über einen großen "Zeitraum" verteilen. Die Probe 16 liegt auf der Transekten zwischen den Proben 15 und 18, konnte aber durch ein messtechnisches Problem nicht mit ^{14}C datiert werden. Aufgrund des radiogenen Heliums kann diese Probe dennoch für die Berechnung der Edelgastemperatur verwendet werden.

Einen weiteren Grund zur Gruppierung findet man in der Korrelation der Edelgastemperaturen mit dem jeweiligen $\delta^{18}\text{O}$ -Messwert. In Abbildung 5.9 des nächsten Abschnitts sind die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte gegen die Edelgastemperatur geplottet. Die

5.1 Bestimmung des Temperaturunterschieds Holozän - letztes Glazial

kältesten Proben haben erwartungsgemäß ebenfalls den geringsten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert, während alle wärmeren Proben, egal ob älter oder nicht, einen höheren $\delta^{18}\text{O}$ -Wert haben. Daraus folgt, dass die Minimaltemperatur der durch unsere Proben erfasste Periode der letzten Eiszeit durch die kältesten Proben repräsentiert wird.

Zur Berechnung der mittleren Infiltrationstemperatur während des letzten Glazials werden deshalb nur die Proben 12, 19, 14, 9, 16 und 17 benutzt. Die hieraus berechnete mittlere Edelgastemperatur ist $8.7 \pm 0.4^\circ\text{C}$.

Zusammenfassung

Zur Berechnung des Temperaturunterschieds zwischen Holozän und letztem Glazial wurden in den letzten Abschnitten einige Überlegungen angestellt, deren Ergebnisse hier noch einmal zusammengefaßt werden. Die folgende Tabelle bietet eine Übersicht über die Gründe, welche zum Ausschluss von den jeweiligen Proben geführt haben.

Gruppe	Nr.	Grund
Aus den Holozänen ausgeschlossen:	34, 35, 54, 55, 56	Außerhalb des Aquifers in der Bergregion gelegen.
	1, 2, 3, 5, 7, 8	Durch Grundwasserabsenkung im Stadtbereich Shijiazhuang beeinflusst.
	39, 45, 46	Ausreißer
Zur Berechnung benutzt:		
rein rezente Proben:	31, 32, 33, 40, 44, 48, 52, 53	mit $^3\text{H}-^3\text{He}$ datiert, Alter < 40 Jahre
Mischproben :	4, 10, 43, 49, 50, 52	Mischsignatur in $^3\text{H}-^3\text{He}$
Übergangsproben:	41, 36, 47	Kein ^3H , ^{14}C -datiert, holozän
Pleistozäne Proben		
Verworfen:	11, 37, 38, 15, 20, 18	aufgrund $^4\text{He}_{rad}$ -Signatur und Ausreißer
zur Berechnung benutzt:	9, 12, 14, 16, 17, 19	kälteste Proben

Aus diesen Proben ergeben sich folgende Edelgastemperaturen:
Mittlere Edelgastemperatur der letzten 40 Jahre: $14.1 \pm 0.3^\circ\text{C}$
Mittlere Edelgastemperatur des Holozäns: $13.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$
Mittlere Edelgastemperatur des letzten Glazials: $8.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$

Damit ergibt sich ein mittlerer Temperaturunterschied von Holozän zum letzten Glazial von $4.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$.

5.2 Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten

Die $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur wird in Klimaarchiven häufig als Proxy für die Temperatur benutzt. Ein bedeutender Nachteil des $\delta^{18}\text{O}$ -Thermometers ist jedoch dessen Relativität. Die Variation der im Archiv gespeicherten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte kann auf verschiedene Arten zustande gekommen sein, von denen die mittlere Temperatur nur ein Parameter unter vielen ist. Deshalb ist es unverzichtbar, das $\delta^{18}\text{O}$ -Thermometer lokal zu eichen. Für rezente Proben kann die $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur des lokalen Niederschlags direkt mit der mittleren Lufttemperatur zur Zeit des Niederschlags verglichen werden. Man erhält die sogenannte **Transferfunktion**, mit der man $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Temperaturen umrechnen kann.

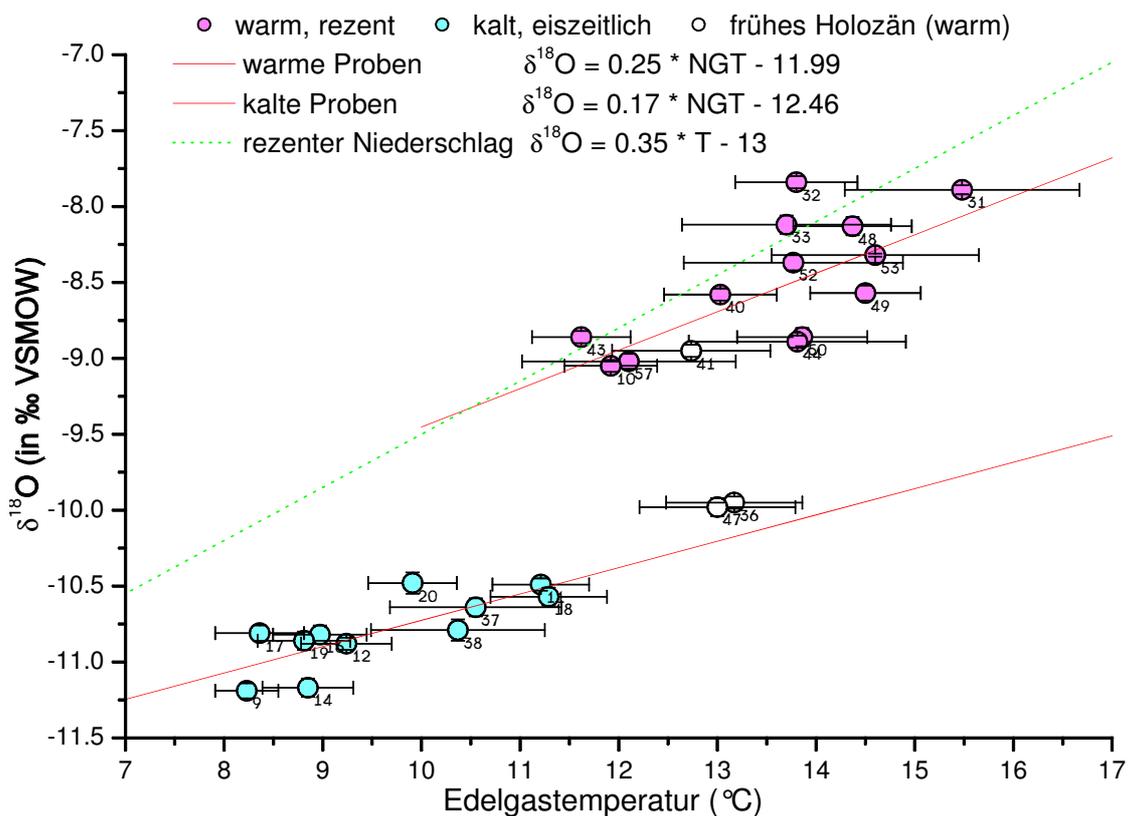


Abbildung 5.9: Die Korrelation von Temperatur und stabilen Isotopen, hier nur $\delta^{18}\text{O}$, ist in beiden Gruppen ausgeprägt, die Korrelation ist jedoch sehr verschieden von der rezenten $\delta^{18}\text{O}$ -T-Steigung im Niederschlag.

5.2 Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten

Paleotemperaturen werden gewöhnlich ebenfalls mit dieser Transferfunktion und mit Hilfe einiger Korrekturen berechnet. Zu nennen wäre hier z. B. die Korrektur des Eiseffekts des letzten Glazials. Aufgrund der Größe der Eisschilde hatte der Ozean eine andere Isotopie, die bei der Bildung von Wasserdampf und dem anschließenden Ausregnen berücksichtigt werden muss. Der mittlere $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Ozeans lag zur Zeit des letzten glazialen Maximums (LGM) bei etwa $+1.3\text{‰}$ [Fairbanks, 1989]. Da heutiger Wasserdampf aus einem Ozean mit $\delta^{18}\text{O} = 0\text{‰}$ (Definition) verdunstet, müssen alle $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aus dem LGM um 1.3‰ vermindert werden, um mit den holozänen vergleichbar zu sein.

Eine weitere Korrektur der eiszeitlichen Proben ist wegen des Kontinental-Effekts erforderlich. Dieser Effekt wurde bereits im Grundlagenkapitel beschrieben. Er beschreibt die Abreicherung von ^{18}O im Niederschlag abhängig von der Entfernung zur Küste. Da im letzten Glazial der Meeresspiegel tiefer lag als heute, war die Küstenlinie ebenfalls weiter von dem heutigen Probengebiet entfernt. Um diesen Effekt durch die größere Entfernung zu korrigieren müsste man die Stärke des Kontinentaleffekts kennen und den Messwert entsprechend korrigieren.

Der verbleibende Unterschied in den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten würde dann allein als Temperatureffekt interpretiert. Für die Daten aus dieser Studie werden diese Korrekturen jedoch nicht durchgeführt. Zum Einen sind diese Korrekturen selbst mit einer sehr großen Unsicherheit belastet, und zum Zweiten erfordern vernünftige Korrekturen eine genaue Datierung, die in dieser Genauigkeit im Grundwasser nicht möglich ist.

In der Kombination dieser beiden gegenläufigen Prozesse wird die Unsicherheit für die Gesamtkorrektur sehr groß. Der Eiseffekt, der zum Anstieg, und der Kontinentaleffekt, welcher zu einer Absenkung des $\delta^{18}\text{O}$ im Niederschlag führt, können bei passenden Verhältnissen ähnlich groß sein und sich daher gegenseitig kompensieren [Aeschbach-Hertig et al., 2002]. Eine exakte Kompensation ist natürlich nicht zu erwarten, aber aufgrund der Unsicherheiten der Korrektoreffekte in dieser Studie ist nicht einmal klar, welches Vorzeichen die Gesamtkorrektur haben müsste.

5.2.1 Temperatur – $\delta^{18}\text{O}$ -Korrelation

Der Änderung der gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, wie schon in Abbildung 4.8 gezeigt, beschreibt ebenfalls den Temperaturabfall im Übergang zum letzten Glazial. Mit der Steigung der aktuellen Transferfunktion von $0.35\text{‰}/^\circ\text{C}$ errechneten Zongyu et al. [2003] einen Temperaturunterschied zwischen letztem Glazial und den letzten 40 Jahren von $6\text{--}9^\circ\text{C}$.

Der Vergleich mit dem Ergebnis der Edelgastemperaturmessung zeigt, dass die stabi-

len Isotope die Temperaturänderung überschätzen. Die Edelgastemperaturmessung ist in diesem Falle von Vorteil, da die Löslichkeit der Edelgase im Wesentlichen von der Temperatur allein abhängt, während das $\delta^{18}\text{O}$ durch viele verschiedene Prozesse beeinflusst wird, welche nicht direkt aus der Probe rekonstruiert werden können. Um mit den gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zu dem von der Edelgastemperatur vorgegebenen Temperaturunterschied zu kommen, bräuchte man eine Steigung der Transferfunktion von $0.55 \pm 0.05\text{‰}/^\circ\text{C}$. Diese "scheinbar korrekte" Steigung ist allerdings nicht verwendbar, da ihre Anwendung nur den groben Unterschied zwischen Holozän und Pleistozän beschreibt. Für eine genaue Bestimmung der Temperatur ist sie nicht geeignet, da es innerhalb dieser großen Zeitepochen ebenfalls eine große Variation in der Temperatur und im $\delta^{18}\text{O}$ gab.

Im Folgenden wird daher der Zusammenhang von $\delta^{18}\text{O}$ und der Temperatur mit Hilfe der Edelgase im Vergleich mit anderen Archiven genauer untersucht.

Der direkte Vergleich der beiden Temperaturtracer in Abbildung 5.9 zeigt für beide Gruppen, rezente wie Paläoproben, eine gute Korrelation zwischen Edelgastemperatur und dem $\delta^{18}\text{O}$. Durch lineare Regression wurde je eine Fitgerade für jede der beiden Gruppen berechnet. Die Steigungen für die so erhaltene Transferfunktion liegen bei $0.25\text{‰}/^\circ\text{C}$ für die rezenten Proben (alle eindeutig rezenten Proben und 41) und bei $0.17\text{‰}/^\circ\text{C}$ für die glazialen Proben (alle pleistozänen Proben, ausser Ausreißer Nr. 15). Die Achsenabschnitte der jeweiligen Fits sind etwas irreführend, da der Unterschied bei 0°C durch die leicht verschiedene Steigung nicht so groß ist wie zwischen 11 und 14°C . Im Bereich zwischen 11 und 14°C unterscheiden sich die beiden Gruppen um etwa $1.5 \pm 0.2\text{‰}$.

Dass dieser Unterschied nicht durch den Temperaturabfall bedingt ist, sondern ein Effekt des Niederschlags ist, wird im Vergleich mit anderen Studien deutlich. In Stalagmiten der Dongge-Höhle (Guizhou Province ($25^\circ 17'\text{N}$, $108^\circ 5'\text{O}$)) aus dem südlichen China wurde eine Variation von bis zu 2‰ innerhalb des Holozäns beobachtet [Wang et al., 2005]. Die Autoren führen diese Variation auf eine geänderte Monsunaktivität zurück, welche über den Amount-Effekt einen großen Einfluss auf die isotopische Zusammensetzung des Niederschlags hat. Allerdings liegt diese Höhle zu weit südlich, um die stabilen Isotope direkt mit den Ergebnissen dieser Studie zu vergleichen.

Eine andere Studie von Chen et al. [2004a] rekonstruierte anhand von Sedimenten aus alle Regionen Chinas die klimatische Geschichte zurück bis zum letzten glazialen Maximum. Diese Untersuchung zeigte, dass es im Prinzip nur zwei große Klima-"zustände" in der Region gab: Während Warmphasen ist der Sommermonsun stark ausgeprägt und führt große Mengen an Feuchtigkeit bis in hohe Breiten, das Klima ist entsprechend

5.2 Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten

feucht, bei stärker abgereicherten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (negativer). Ist der Sommermonsun dagegen schwach ausgeprägt, so ist das Klima im Norden Chinas eher trocken und kalt. Dadurch kommt insgesamt weniger Niederschlag in die Region der Nordchinesischen Tiefebene, bei gleichzeitig weniger stark abgereicherten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (positiver).

Die Interpretation der stabilen Isotope gestaltet sich unter anderem auch deshalb so schwierig, weil die Grenze des monsunbeeinflussten Bereichs heute in der Nordchinesische Tiefebene liegt [Araguás-Araguás et al., 1998]. Ein Maß dafür ist das $\Delta\delta^{18}\text{O} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Sommer}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Winter}}$, die Differenz der gewichteten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Sommer und Winter, bzw. Regenzeit und Trockenzeit. Für monsunbeeinflusste Stationen ist dieser Wert stark negativ (etwa -4‰), für Stationen in denen der Temperatureffekt überwiegt, ist der Wert entsprechend positiv ($+5 - +10\text{‰}$). Der $\Delta\delta^{18}\text{O}$ -Wert der beiden Stationen Shijiazhuang und Tianjin in der Nordchinesischen Tiefebene liegt mit 0.51 und -1.06‰ (Daten von 1961 – 1993) nahe bei Null [Araguás-Araguás et al., 1998]. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass eine Verstärkung des Monsuns die Grenze nach Norden verschiebt und die Region komplett unter den Einfluß des Monsuns gerät, wohingegen eine Abschwächung den gegenteiligen Effekt hätte und die Region komplett vom Einfluss des Monsuns abkoppelt.

Als Maß für die Paläomonsumaktivität in der Nordchinesischen Tiefebene können Stalagmiten der Hulu-Höhle verwendet werden. Die Hulu-Höhle liegt in der südöstlichen Nachbarprovinz des Untersuchungsgebiets, der Provinz Shandong, auf $32^\circ 30'$ Nord und $119^\circ 10'$ Ost, nur wenige hundert Kilometer von der Nordchinesischen Tiefebene entfernt. Die Messungen dieser Archive zeigten, dass es Variationen von bis zu 5‰ zwischen der Zeit vor 40000 Jahren und dem Maximum der letzten Eiszeit gab [Wang et al., 2001]. In der Interpretation der Monsunaktivität bedeutet dies, dass es vor etwa 8000 und 33000 Jahren ein ausgeprägtes Maximum der Monsunaktivität gegeben hat, welches von Wang et al. [2001] hauptsächlich durch die Änderung der solaren Einstrahlung erklärt wird. Die Interpretation der Variation im $\delta^{18}\text{O}$ als Maß für die Monsunaktivität ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Studien, wie z. B. der von Chen et al. [2004a]. Die letzte Phase mit starker Monsunaktivität war demnach während dem holozänen Klimaoptimum, welches von Chen et al. [2004a] an Sedimenten auf 3000–8000 Jahre vor heute datiert wird.

Für die Grundwasserproben dieser Studie bedeuten diese Ergebnisse, dass der Unterschied der Transferfunktion im $\delta^{18}\text{O}$ zwischen den rezenten Proben und den eiszeitlichen Proben durch einen Unterschied in der Monsunaktivität erklärt werden kann. Eine schwache Monsunaktivität bedeutet weniger stark abgereicherte (positivere) $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, während eine starke Monsunaktivität stark abgereicherte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags

zur Folge hat. Die gefundenen Proben aus dem letzten Glazial sind aufgrund des ^{14}C und der Temperatur- $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur deshalb der relativen Warmzeit während des letzten Glazials zuzuordnen, zeitlich etwa 30–38 ka vor Heute. Während dieser Zeit war es in der Region um $4.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$ kälter als während des Holozäns.

Die Interpretation bietet ebenfalls eine Erklärung für die drei Übergangsproben aus dem frühen Holozän. Die Proben 36 und 47 sind aufgrund der $\delta^{18}\text{O}$ -T-Signatur Repräsentanten des holozänen Klimaoptimums (3-8 ka vor heute [Chen et al., 2004b]). Wobei die ^{14}C -Werte der Probe 47 vermutlich etwas zu wenig korrigiert wurden und diese Probe deshalb etwas zu alt datiert wird. Probe 41 gehört hingegen zur Gruppe der rezenten Holozänen Proben, aus einer Zeit mit schwacher Monsunaktivität und daher hohen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. Mit dem ^{14}C -Alter von nur 2000 Jahren ist dieses Wasser sehr wahrscheinlich erst dem Ende des holozänen Klimaoptimums infiltriert.

Zusammenfassung Temperatur – $\delta^{18}\text{O}$ -Korrelation

Der beobachtete Unterschied in den $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalten des Grundwassers ist nur teilweise auf den Temperatureffekt zurückzuführen und kann deshalb nur eingeschränkt zur Temperaturmessung benutzt werden. Die Steigung der Transferfunktion für rezente und Paläowässer betragen $0.25 \pm 0.01\text{‰}/^\circ\text{C}$ und $0.17 \pm 0.01\text{‰}/^\circ\text{C}$. Daneben gibt es einen Offset zwischen den beiden Transferfunktionen von $1.5 \pm 0.2\text{‰}$ im Bereich von $11\text{--}14^\circ\text{C}$, bzw. zwischen -10.5 und 9‰ $\delta^{18}\text{O}$, welcher auf eine unterschiedliche Intensität des Monsuns zurückzuführen ist.

5.2.2 Änderung der $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur und Excess Air innerhalb der letzten 40 Jahre

In Abbildung 4.8 ist für die ersten 100 km der Transekte ein starker Abfall der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zu sehen. In den Edelgasetemperaturen (z. B. Abb. 4.12) ist diese Abhängigkeit jedoch, bei gleichzeitig relativ guter Korrelation der Edelgastemperatur mit $\delta^{18}\text{O}$, nicht zu beobachten. Es stellt sich daher die Frage, wodurch diese Änderung verursacht wird und ob sie Auswirkungen auf die Interpretation der stabilen Isotope hat. Im Folgenden werden einige der möglichen Erklärungen auf Konsistenz zu den übrigen Tracern getestet und damit versucht, das Phänomen zu begründen.

Die Abbildung 5.10 stellt diesen Abschnitt der Transekte genauer dar und zeigt in verschiedenen Farben die Brunnen der verschiedenen Gruppen. Im Vergleich der Grundwasserproben mit dem Mittelwert der Niederschlagsdaten fällt auf, dass lediglich die rezenten Mischwasserproben im Fehlerbereich des Niederschlagswertes liegen. Alle eindeutig rezenten weisen eine erhöhte $\delta^{18}\text{O}$ -Signatur auf, ebenso wie die Proben aus der

5.2 Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten

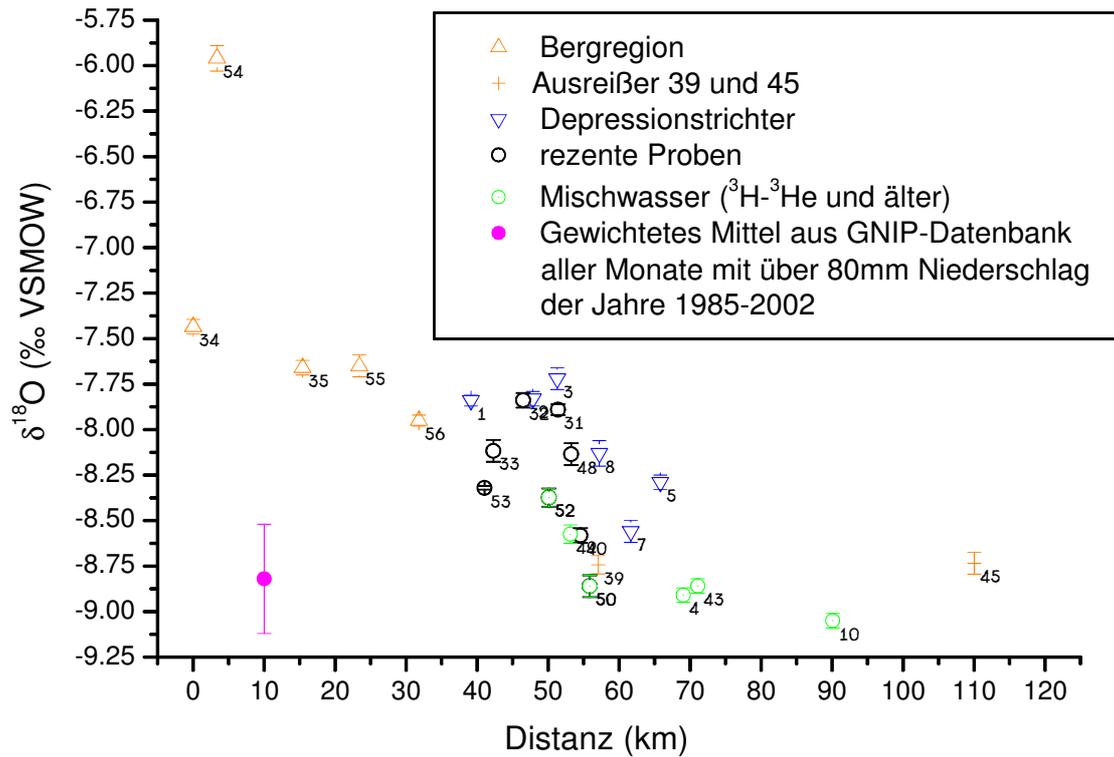


Abbildung 5.10: Alle rezenten Proben gegen die Transektenentfernung aufgetragen. Für die Berechnung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes des Niederschlags wurden nur Monate mit mindestens 80 mm Niederschlag berücksichtigt, Begründung siehe Seite 62.

Bergregion und dem Absenkungstrichter im Stadtgebiet Shijiazhuangs. Dies kann weder mit dem Höhen-Effekt (Altitude-Effekt), noch mit dem Kontinental-Effekt erklärt werden, denn diese beiden bewirken eine Abnahme des $\delta^{18}\text{O}$ im Niederschlag mit zunehmender Höhe, bzw. Entfernung zur Küste. Der Vergleich in Abbildung 5.11 zeigt die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Abhängigkeit des $^3\text{H}-^3\text{He}$ - Alters und der Brunnentiefe.

Aus der Abbildung 5.11 kann man folgende Zusammenhänge für angereicherte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte entnehmen:

1. Jüngere Proben sind stärker angereichert als ältere Proben.
2. Flache Brunnen sind stärker angereichert als tiefe Brunnen. Dieser Zusammenhang ist vermutlich durch die Korrelation von Alter und Brunnentiefe zu erklären.
3. Über die Korrelation von Transektenentfernung zu Brunnentiefe (3.3), bzw. zu $^3\text{H}-^3\text{He}$ - Alter findet man die am stärksten angereicherten Werte am Beginn der Transekte.

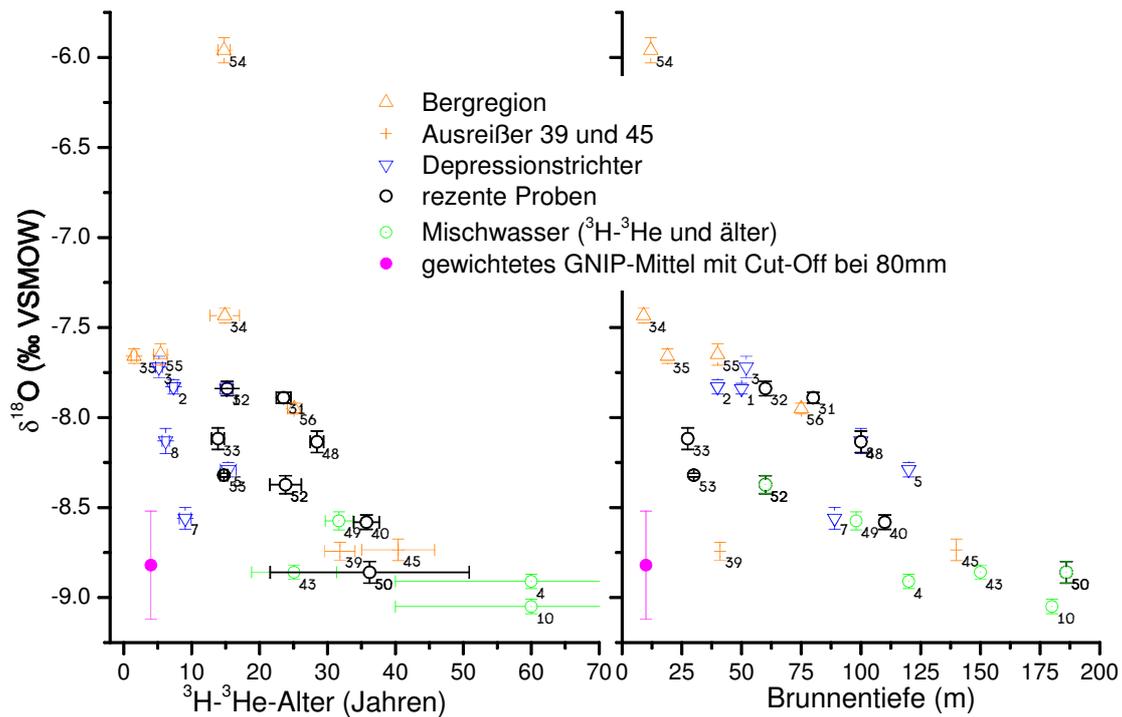


Abbildung 5.11: Die stabilen Isotope gegen das $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter und gegen die Brunnentiefe aufgetragen. Für die Berechnung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes des Niederschlags wurden nur Monate mit mindestens 80 mm Niederschlag berücksichtigt, Begründung siehe Seite 62.

Bei der Bestimmung des repräsentativen Isotopen-Wertes für den grundwasserbildenden Niederschlag wurde bereits diskutiert, dass Mischung als Ursache für den Effekt weitgehend ausgeschlossen werden kann (Kap. 4.4). Da sich die stabilen Isotope im Aquifer konservativ verhalten und Mischung ausgeschlossen wird, muss man annehmen, dass die beobachtete Veränderung bereits vor der Infiltration des Wassers in den Aquifer stattgefunden hat.

Dies bedeutet, dass die Brunnentiefe, bzw. die Transektendistanz keinen ursächlichen Einfluß auf die beobachteten Werte hat. Für die weitere Diskussion wird daher angenommen, dass der beobachtete Effekt hauptsächlich vom Probenalter abhängt. Zur Erklärung der Abweichung der jüngsten Proben vom langjährigen GNIP-Mittel bieten sich verschiedene Möglichkeiten an. Welche Konsequenzen diese Erklärungen für die anderen gemessenen Tracer hätten und ob die Erklärung damit verifiziert werden kann, wird im Folgenden untersucht.

Eine Möglichkeit ist, dass sich die stabilen Isotope im Niederschlag der letzten 30–40 Jahren signifikant geändert haben. Die Analyse der in der IAEA GNIP-Datenbank gespeicherten Werte zeigt zwar, dass es starke jährliche Schwankungen von mehreren

5.2 Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten

Promille gibt, bislang allerdings keinen erkennbaren Trend. In der GNIP-Datenbank für die Stadt Shijiazhuang sind Proben für die Jahre 1985 bis 2002 verzeichnet (Stand: 12.2006). Wären die erhöhten Werte im Grundwasser also tatsächlich ein Effekt der Niederschläge, so müsste dieser Effekt deutlich in den GNIP-Daten zu sehen sein.

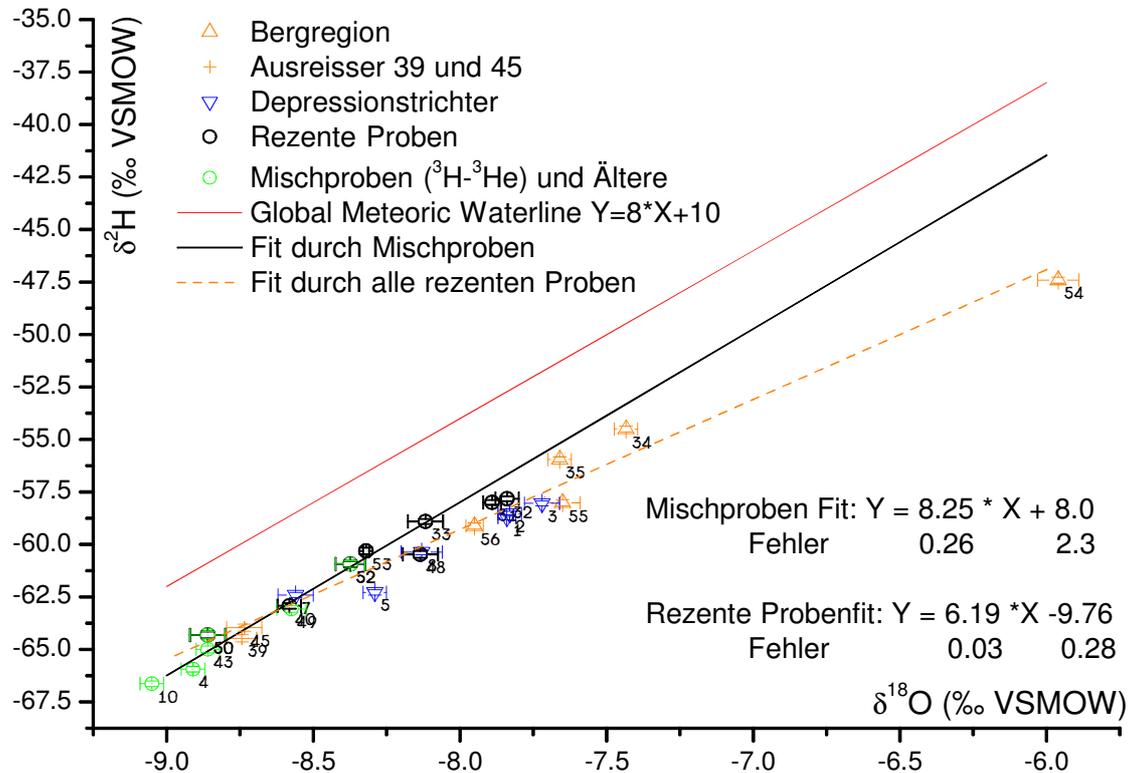


Abbildung 5.12: Die Grafik zeigt die rezenten Proben, unterteilt in verschiedene Gruppen, und drei verschieden meteorische Wasserlinien. Der Mischprobenfit (Fit der grünen Punkte) hat eine Steigung von 8.25 ± 0.26 , während der Fit durch alle hier gezeigte Messwerte eine Steigung von nur 6.19 ± 0.03 hat. Dies könnte ein Hinweis auf eine Verdunstungsbeeinflussung der Proben mit den höchsten $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sein.

Es verbleibt praktisch nur die Verdunstung als Erklärung für die Abweichung. Die am stärksten angereicherten Proben in Abbildung 5.12 zeigen zwar einerseits Abweichungen von der Fitgeraden der rezenten Mischwasserproben, könnten jedoch auch mit diesen gemeinsam in einer leicht veränderten meteorischen Wasserlinie liegen. Der Unterschied in der Steigung dieser beiden Fitgeraden beträgt nur 2 ± 0.3 . Sollte Verdunstung die beobachteten Abweichungen verursacht haben, so stellt sich weiter die Frage, warum sich Verdunstung in den letzten 40 Jahren so systematisch und so stark verändert hat.

Die Lösung dieser Frage liegt sehr wahrscheinlich in der enormen Förderung von Grundwasser zur Bewässerung. Wie bereits in Kapitel 4.1.1 berechnet, bildet rein-

filtrierendes Grundwasser bis zu zwei Drittel der Grundwasserneubildung im obersten Aquifer. Bei der Bewässerung verdunstet ein Teil des Wassers, ein anderer Teil wird von den Pflanzen aufgenommen und der Rest infiltriert schließlich mit einem erhöhten $\delta^{18}\text{O}$ -Wert.

Hierbei wird die ^3H – ^3He -Uhr auf Null gestellt, da das bereits gebildete ^3He in die Atmosphäre entweicht. Das atmosphärische CO_2 erhöht den ^{14}C -Gehalt des Wassers, welches allerdings im Gegensatz zum Niederschlag bereits gelöste Ionen enthält. Eine Calcitauflösung ist in diesem Wasser im Vergleich zu reinem Regenwasser etwas unterdrückt. Die Edelgastemperatur stellt sich beim Infiltrieren ebenfalls wieder neu ein. Die Reinfiltration kann also anhand dieser Tracer nicht direkt quantifiziert werden, da sich deren Signatur nicht von gewöhnlichem Niederschlag unterscheidet. Die stabilen Isotope als Bestandteile des Wassers werden allerdings nicht auf ihren ursprünglichen Wert des Niederschlags zurückgesetzt, sondern reichern sich aufgrund der Verdunstung an. Dies erklärt die Abweichung der gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Grundwasser vom Mittelwert des Niederschlags.

Die Frage nach einem Trend in der Verdunstung führt zurück auf die in Kapitel 4.1.1 berechnete durchschnittliche Infiltrationsgeschwindigkeit, bzw. Grundwasserneubildungsrate von etwa 3–4 m pro Jahr. Unter der Annahme, dass diese Rate näherungsweise über das gesamte Infiltrationsgebiet gültig ist folgt, dass in 100 m tiefen Brunnen das Wasser nur einmal innerhalb der letzten 40 Jahre seit Beginn der künstlichen Bewässerung reinfiltrierte ist. Das Wasser aus flacheren Brunnen von nur 25 m hingegen wird alle 8–10 Jahre reinfiltrieren und damit auch die größten Verdunstungseffekte aufweisen. Dies erklärt den Trend zu größeren Abweichungen in den flachsten Brunnen.

Excess Air Die Größe des Luftüberschusses (ΔNe) sollte mit der Amplitude der Grundwasserschwankungen im Infiltrationsgebiet korreliert sein [Aeschbach-Hertig et al., 2002; Kulongoski et al., 2004]. Diese wiederum hängt mit der Intensität der Niederschläge zusammen, welche über den Amount-Effekt auch die stabilen Isotope beeinflusst. Deshalb kann in Gebieten mit starkem Amount-Effekt ein Zusammenhang zwischen ΔNe und $\delta^{18}\text{O}$ erwartet werden, wie von Beyerle et al. [2003] gefunden. Für diesen Zusammenhang würde man eine negative Korrelation, d. h. die höchsten ΔNe -Werte bei den negativsten $\delta^{18}\text{O}$ -Proben, erwarten. In der Übersicht über die Excess Air Werte in Abbildung 4.13 ist bereits zu erkennen, dass es keinen wesentlichen Unterschied zwischen einigen holozänen Proben und den glazialen Proben gibt. Die Abweichungen vom langfristigen Mittel von etwa 20% treten nur innerhalb der Gruppe der rezenten Proben

5.2 Interpretation der $\delta^{18}\text{O}$ -Daten

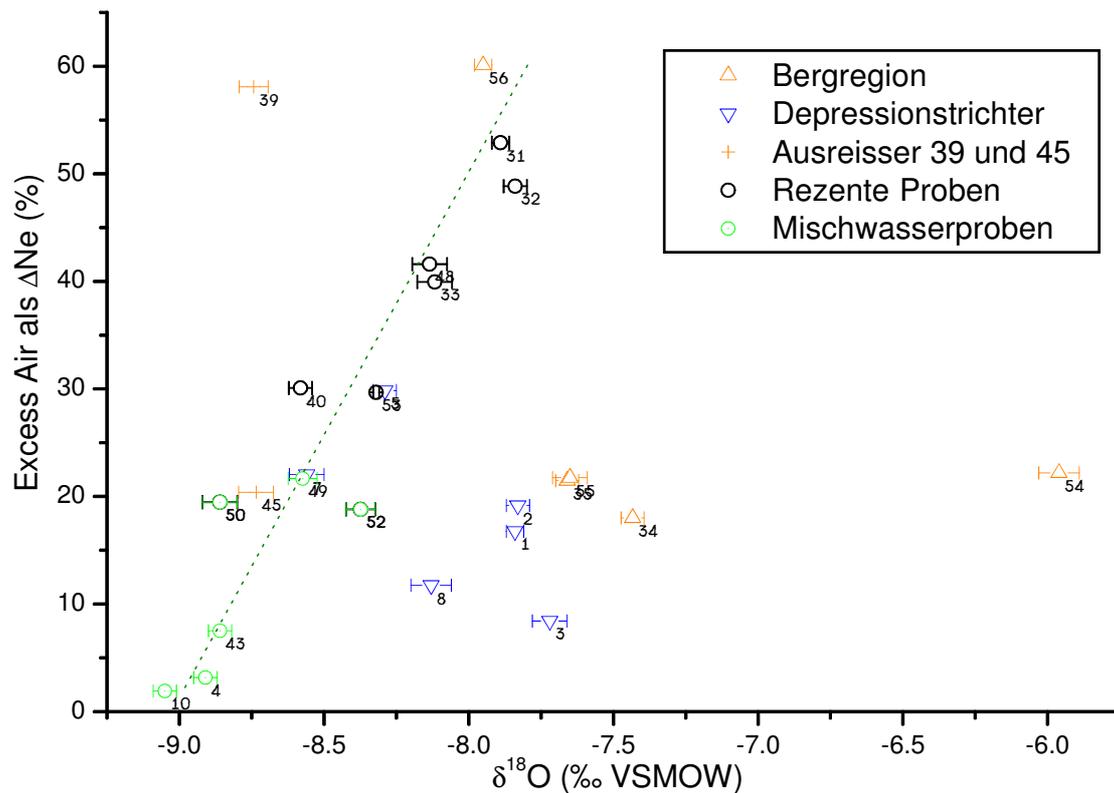


Abbildung 5.13: In der Auftragung des Parameters ΔNe als Maß für "Excess Air" gegen die gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sieht man deutlich eine Korrelation der beiden Größen für die rezente und die Mischwasser-Gruppe.

auf.

Trägt man für die rezenten Proben dieser Studie die ΔNe -Werte gegen den jeweiligen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert auf, so findet eine positive Korrelation. Die erhöhten ΔNe -Werte sind also kein Effekt einer sich ändernden Niederschlagsintensität, sondern sehr wahrscheinlich anthropogen verursacht.

Durch die Förderung von Grundwasser und dessen Reinfiltration wurde der Vorgang der Grundwasserneubildung in den letzten 40 Jahren wesentlich verändert. Die langfristig sinkenden Pegelstände in vielen Gebieten führen zu einer größeren ungesättigten Zone, in der es aufgrund der künstlichen Bewässerung zu einer erhöhten Schwankung der Grundwasserspiegel kommt. In der Arbeit von Chen et al. [2003] zeigen Messungen des Grundwasserspiegels in einem Untersuchungsfeld in Luancheng, dass die langfristige Absenkung von kurzfristigen Grundwasserspiegelschwankungen von bis zu 2 m überlagert ist. Diese Schwankungen sind ausreichend, um die beobachtete Erhöhung der Excess Air zu erklären.

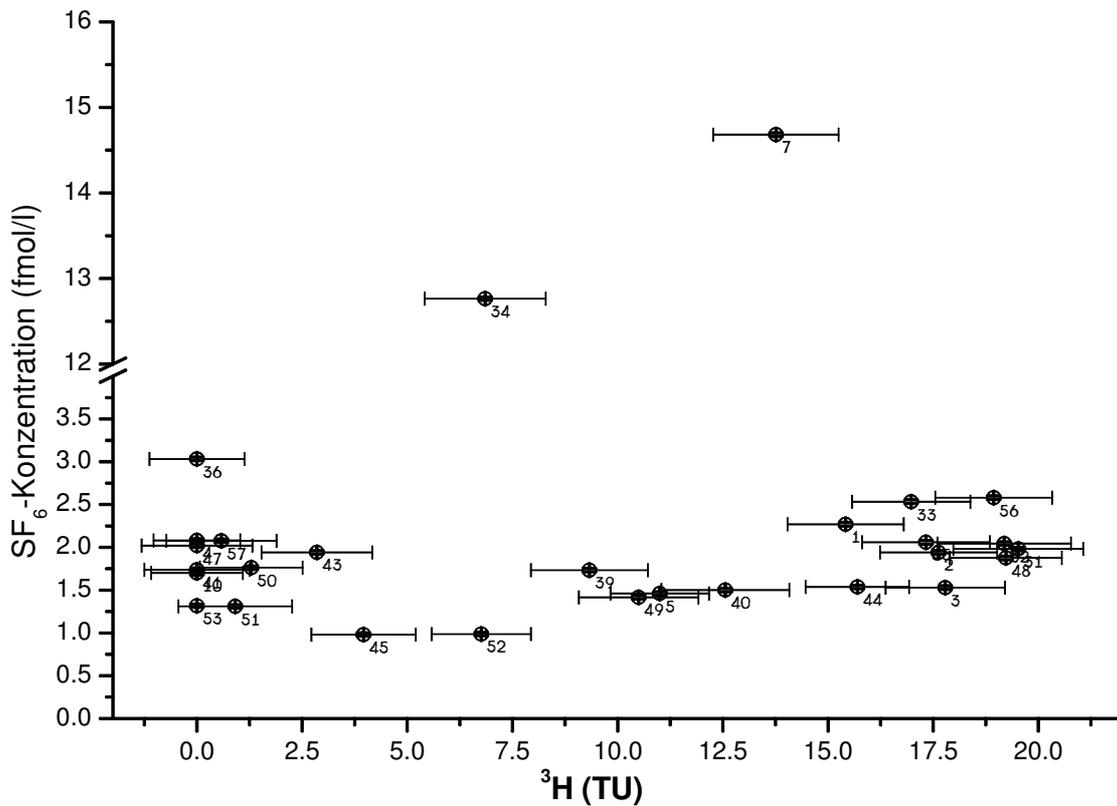


Abbildung 5.14: Im direkten Vergleich der Alterstracer SF_6 und ^3H fallen besonders die Proben 4, 36, 40, 41, 47, 50, 51, 53 und 57 mit SF_6 -Konzentrationen zwischen 1 und 3 fmol/l aber einer Tritiumkonzentration von 0 TU auf. Proben mit diesem Gehalt an atmosphärischem SF_6 sollten auch Tritium enthalten, da sie rezenter Herkunft wären, bzw. ältere Proben ohne Tritium dürften kein atmosphärisches SF_6 enthalten.

5.3 Interpretation der SF_6 -Messungen

Primäres Ziel der SF_6 -Messungen war es, die Infiltrationsrate, bzw. das Alter aus der atmosphärischen Eintragskurve abzuschätzen. Neben ^3H - ^3He hätte man damit einen zweiten Alterstracer für den Zeitraum der letzten 30–40 Jahre. Die Korrelation zwischen den beiden Traceraltern ist, wie in Abbildung 5.15 gezeigt, jedoch sehr schlecht. Die Gründe für diese Abweichung werden im Folgenden erläutert.

Der direkte Vergleich der gemessenen SF_6 -Konzentrationen und des Tritiumgehalts in Abbildung 5.14 zeigt, dass es zahlreiche Proben gibt, welche praktisch kein Tritium enthalten, aber signifikante Mengen an SF_6 (4, 36, 40, 41, 47, 50, 51, 53, 57). Diese Proben fehlen im direkten Vergleich der Traceralter, da aufgrund des fehlenden Tritiums kein ^3H - ^3He -Alter berechnet werden kann.

5.3 Interpretation der SF₆-Messungen

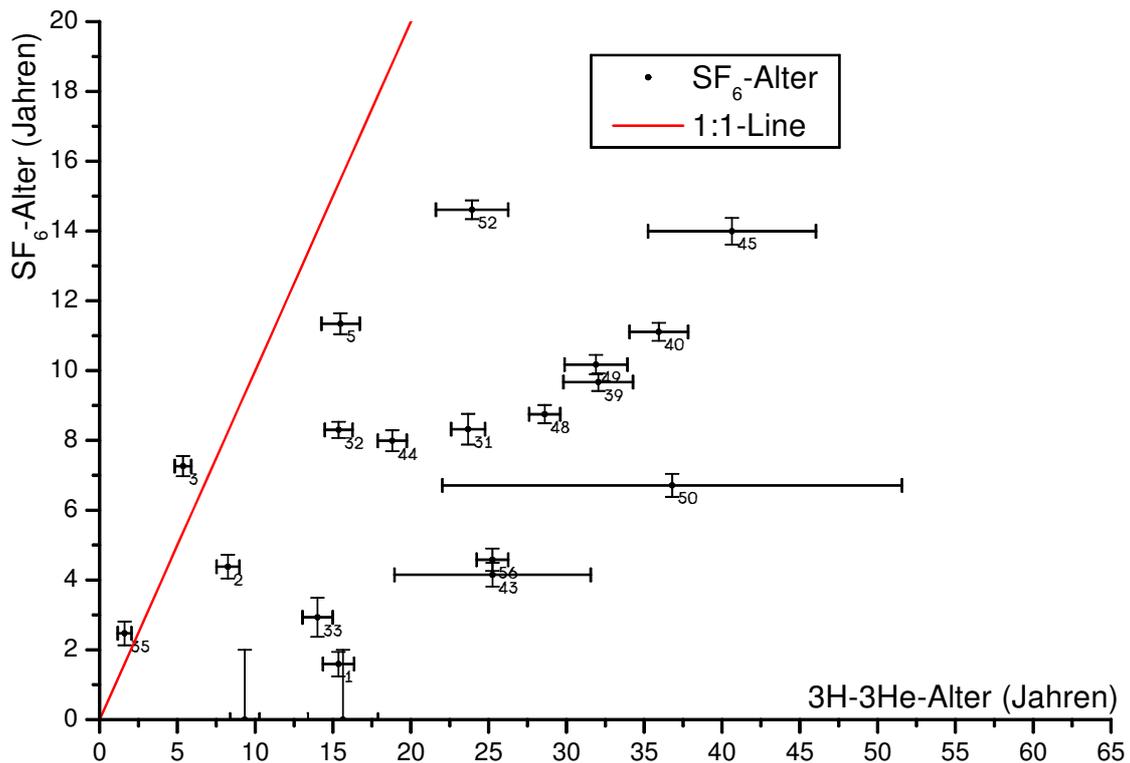


Abbildung 5.15: Im Vergleich der beiden Alterstracer $^3\text{H}-^3\text{He}$ und SF₆ erkennt man deutlich, dass alle SF₆-Alter zu jung datiert wurden.

Im Hinblick auf Genauigkeit und mögliche Kontaminationsquellen ist der $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Datierung der Vorzug zu geben. Die $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter werden daher als Referenz für die SF₆-Alter betrachtet und im Folgenden wird versucht die Prozesse für die Abweichung im SF₆ zu quantifizieren.

Da die Möglichkeit der Kontamination während Probenahme und Transport bereits bei der Diskussion der Ergebnisse ausgeschlossen wurde, stellt sich die Frage, wie die gemessenen SF₆-Konzentrationen entstanden sind.

Eine anthropogene Kontamination des Aquifers kann ebenfalls weitgehend ausgeschlossen werden, da SF₆ eine sehr schlechte Löslichkeit im Wasser hat und anthropogene SF₆ Emissionen nur kurz die lokale atmosphärische Konzentration erhöhen können. Die Grundwasserneubildung findet dagegen über einen längeren Zeitraum statt, auf dessen Zeitskalen sich kurzfristige Schwankungen weitgehend ausgleichen. Das Gebiet auf dem die Brunnen für die SF₆-Proben liegen ist zudem sehr ausgedehnt und reicht von ländlichen Gebieten bis hin zu Stadtzentren. Über diesen großen räumlichen Bereich ist es nahezu unmöglich eine entsprechende atmosphärische Konzentration über einen langen

Zeitraum aufrechtzuerhalten.

Mischung böte nur eine Möglichkeit zur Erklärung, falls $^3\text{H}-^3\text{He}$ ein geringeres Alter liefern würde als SF_6 , da eine Mischung mit tracerfreiem Wasser das SF_6 -Alter anhebt, das $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter hingegen unbeeinflusst bleibt. Die Proben 4, 36, 40, 41, 47, 50, 51, 53 und 57 welche zwar SF_6 enthalten, aber kein ^3H können dagegen unter keinen Umständen durch Mischung entstanden sein.

Diese Proben können nur durch eine natürliche SF_6 -Komponente erklärt werden. Dies könnte die stark überhöhten SF_6 -Konzentrationen in den Proben 7 und 34 erklären, die sonst nicht zu erklären sind. Wird eine natürliche Quelle in Betracht gezogen, so sind sehr wahrscheinlich auch die übrigen Proben durch diese beeinflusst. Eine Datierung mit SF_6 ist damit zwar ausgeschlossen, die gemessene SF_6 -Konzentration natürlichen Ursprungs könnte jedoch für andere Informationen genutzt werden. Über den Ursprung des natürlichen SF_6 kann nur spekuliert werden. Die bisherigen Studien [Harnisch und Eisenhauer, 1998; Harnisch et al., 2000; Busenberg und Plummer, 2000] deuteten darauf hin, dass SF_6 vorwiegend in fluoridhaltigem Gestein entsteht. Die hier untersuchten Aquifere befinden sich vorwiegend in Schichten aus quartären alluvialen und fluvialen Sedimenten [Zongyu et al., 2003]. Die darunterliegenden Gesteinsschichten bestehen aus Gneiss und Karbonaten aus dem Proterozoikum.

Da die hier betrachteten Aquifere nicht in einem Fluss enden ist die Fließgeschwindigkeit in den tiefen gespannten Aquiferen sehr gering. Das im unterliegenden Felsbett entstehende SF_6 hätte somit lange Zeit um sich im Wasser anzureichern. Das SF_6 könnte daher eventuell als Tracer für die Spülrate in tieferen Aquiferen dienen. Die leichte Abnahme der SF_6 -Konzentration im Bereich von etwa 60 km Transektenentfernung kann daraufhin gedeutet werden, dass sich im Bereich des Absenkungstrichters um Shijiazhuang die Fließgeschwindigkeit erhöht und der Eintrag von SF_6 ins Grundwasser daher geringer wird. Dieser Verwendung der SF_6 -Konzentrationen steht der starke atmosphärische Anstieg entgegen, weil neu infiltrierendes Grundwasser inzwischen eine vergleichbare Konzentration hat, sodass Mischung mit "altem" Tiefenwasser die Konzentration nicht mehr ändert.

Für eine abschließende Bewertung dieser Vermutungen müssten neben Sedimentproben auch Proben von Gestein auf mögliche Quellen von SF_6 untersucht werden.

6 Zusammenfassung

Das wichtigste Ergebnis dieser Studie ist wahrscheinlich, dass mit Hilfe der Edelgasthermometrie der Temperaturunterschied zwischen dem Holozän und dem letzten Glazial für die Region der Nordchinesischen Tiefebene auf $4.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$ bestimmt wurde. Dies war aufgrund der Unsicherheit bei der Temperaturrekonstruktion mit den stabilen Isotopen bislang nicht möglich. Diese Studie ist die erste umfassende Edelgastemperaturstudie für Ostasien die den Unterschied zwischen Holozän und letztem Glazial bestimmt. Dies ist für die Klimaforschung von besonderer Bedeutung, da es für diesen Raum bislang keine verlässliche Paläotemperaturen gab.

Der Übergang der Temperatur vom letzten Glazial ins Holozän konnte, durch die Lücken im gemessenen Grundwasseralter, zwar nicht in der ursprünglich gewünschten Auflösung bestimmt werden, dennoch bietet der gemessene Temperaturverlauf Anknüpfungspunkte für andere Studien. Besonders der Vergleich von Temperatur und dem Wert der stabilen Isotope bedeutet eine wesentliche Verbesserung in der Interpretation vieler $\delta^{18}\text{O}$ -Studien, nicht nur für Grundwasserstudien sondern auch z. B. für die Interpretation von Calcit aus Stalagmiten.

Besonders interessant ist die Tatsache, dass bereits 40 Jahre nach Beginn der großflächigen Grundwasserförderung in der Nordchinesischen Tiefebene eindeutige Folgen im Aquifer nachzuweisen sind. Wichtig ist dies vor allem deshalb, weil die Veränderungen sich auf Parameter und Tracer beziehen, welche sich ansonsten nur in Zeiträumen von Klimaperioden ändern. Dies bedeutet einerseits, dass durch den Eingriff des Menschen in diese natürlichen Archive immer mehr Informationen verloren gehen und andererseits, dass es schon bald nötig sein wird, rezente Proben um den anthropogenen Anteil zu korrigieren um sie mit Proben aus Paläoarchiven vergleichen zu können.

Die folgende Zusammenfassung gibt eine Übersicht über die Ergebnisse dieser Studie:

1. Die mittlere Edelgastemperatur des Holozäns im Grundwasser des ungespannten Aquifers in der Nordchinesischen Tiefebene beträgt $13.5 \pm 0.3^\circ\text{C}$, während die Edelgastemperatur der letzten 40 Jahre bei $14.1 \pm 0.3^\circ\text{C}$ liegt.
2. Die Edelgastemperatur des letzten Glazials, genauer des Zeitraums von etwa 30–

35 ka vor heute, im gespannten Aquifer der Nordchinesischen Tiefebene beträgt $8.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Die Edelgastemperatur während des letzten glazialen Maximums um etwa 20 ka vor heute konnte aufgrund fehlender Proben nicht bestimmt werden. Sehr wahrscheinlich gibt es aufgrund zu geringer Grundwasserneubildung während dieser ariden Phase wenig Grundwasser aus diesem Zeitraum.

3. Der Temperaturunterschied zwischen Holozän und letztem Glazial beträgt daher $4.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$.
4. Die langfristige $\delta^{18}\text{O}$ -T-Transferfunktion für den Bereich der Nordchinesischen Tiefebene liegt bei $0.21 \pm 0.05\text{‰}/^\circ\text{C}$ und ist über Klimaepochen hinaus relativ konstant.
5. Abhängig von der Intensität des Monsuns, welcher sich hauptsächlich über den Amounteffekt auf die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auswirkt, sind die im Grundwasser gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Zeiten mit schwachem Monsun um $1.5 \pm 0.2\text{‰}$ (im Bereich von $11\text{--}14^\circ\text{C}$) positiver als zu Zeiten mit starkem Monsun.
6. Durch die Förderung von Grundwasser zur Bewässerung wurden in den letzten 40 Jahren die stabilen Isotope systematisch verändert.
7. Zur Erklärung der gemessenen SF_6 -Konzentrationen im Grundwasser der Nordchinesischen Tiefebene muss die Existenz einer natürlichen Quelle postuliert werden.

7 Anhang

Auf den folgenden Seiten findet man folgende Daten:

- Tabelle 7.1 und 7.2: Übersicht über die geographischen Daten und Zeitpunkte der Probenahmen, weitere Informationen zu den Brunnen, sowie die in-situ gemessene Daten Temperatur und Leitfähigkeit und die Ergebnisse der Messung der stabilen Isotope.
- Tabelle 7.3: Übersicht über die gemessenen Datierungstracer, ^3H , ^{14}C , ^{13}C und SF_6 , sowie das daraus bestimmte Alter der jeweiligen Probe. Details zur ^{14}C -Datierung findet man in Tabelle 4.1 auf Seite 56.
- Tabelle 7.4: Die Ergebnisse der Edelgastemperaturberechnung, das χ^2 , Excess Air als (ΔNe) mit dem Isotopenverhältnis He/Ne im Excess, sowie die Werte für He_{rad} und He_{tri}
- Tabelle 7.5 und 7.6: Alle Rohdaten der Edelgasmessungen inklusive einigen ausgewählten Isotopenverhältnissen.

Nr.	Probenahme- datum	Distanz [km]	Geogr. Länge [°]	Geogr. Breite [°]	Höhe [m NN]	Aquifer m NN
1	11.03.2004	39.1466959	114.316833	38.2086333	106	56
2	11.03.2004	47.8724376	114.376467	38.1382667	83	43
3	11.03.2004	51.2893489	114.4365	38.1203167	77	25
4	12.03.2004	69.0639023	114.6931	38.0449667	51	-69
5	12.03.2004	65.8055572	114.626267	38.0461833	73	-47
7	12.03.2004	61.6548637	114.51505	38.0441167	60	-29
8	12.03.2004	57.2159469	114.473617	38.0741667	75	-25
9	13.03.2004	144.233077	115.67985	37.91565	5	-595
10	13.03.2004	90.1037591	115.024	38.02575	40	-140
11	14.04.2004	121.372716	115.307417	37.8541	29	-221
12	14.03.2004	128.826892	115.390483	37.82805	37	-273
13	14.03.2004	143.308828	115.512833	37.74045	20	-280
14	15.03.2004	150.621804	115.698467	37.8294833	19	-301
15	15.03.2004	172.748604	115.8525	37.7902333	13	-287
16	15.03.2004	192.215904	116.015383	37.9141167	11	-489
17	16.03.2004	156.722999	115.69045	37.7240167	21	-339
18	16.03.2004	208.693146	116.137233	38.0312167	18	-462
19	16.03.2004	220.006853	116.116717	38.1837667	27	-323
20	16.03.2004	237.711839	116.371883	38.2166	0	-300
21	17.03.2004	279.334208	116.84595	38.3479333	3	-367
22	17.03.2004	264.731955	116.723083	38.2555	2	-298
23	19.03.2004	309.164623	116.913417	38.7031833	3	-317
24	19.03.2004	327.654453	117.1537	38.74645	0	-311
25	20.03.2004	380.913794	117.677833	39.0057167	1	-145
26	20.03.2004	381.297323	117.683617	39.0056333	1	-464
27	20.03.2004	363.269195	117.50705	38.91735	3	-396.85
31	06.04.2001	51.3999875	114.543117	38.1581	62	-18
32	03.04.2001	46.4892039	114.503717	38.1912667	90	30
33	03.04.2001	42.2980601	114.466917	38.2185167	96	68.5
34	04.04.2001	0	114.24245	38.5560667	185	176
35	04.04.2001	15.4097522	114.331517	38.4361833	150	131
36	05.04.2001	108.26399	115.213083	37.9492	30	-360
37	05.04.2001	145.367922	115.6895	37.9084167	5	-370
38	05.04.2001	129.437207	115.550867	38.0065167	30	-350
39	06.04.2001	57.0329253	114.584083	38.1183167	70	29
40	06.04.2001	54.5528665	114.574117	38.1397	76	-34
41	08.04.2001	81.3819151	114.8797	38.0210833	60	-90
43	08.04.2001	71.0906425	114.709517	38.0317333	51	-99
44	09.04.2001	106.727286	115.112417	37.8812667	23	-77
45	09.04.2001	110.029421	115.190917	37.90385	34	-106
46	10.04.2001	104.295131	115.074417	37.8824833	26.8	-323.2
47	10.04.2001	112.887871	115.3119	37.9841167	46	-214
48	11.04.2001	53.2621069	114.558883	38.1459833	60	-40
49	11.04.2001	53.1572441	114.572233	38.1536167	60	-38
50	16.04.2001	55.8591044	114.623567	38.1518667	62	-124
51	11.04.2001	58.1891649	114.66685	38.1517667	62	-48
52	12.04.2001	50.1134685	114.56665	38.1835333	70	10
53	12.04.2001	41.0592458	114.487167	38.2402333	87	57
54	14.04.2001	3.35332507	114.26655	38.5325	170	158
55	14.04.2001	23.4249348	114.358767	38.36595	129	89
56	14.04.2001	31.8140259	114.39915	38.2974167	108	33
57	16.04.2001	77.753985	114.8174	38.0213	57	-123

Brunnentiefe m	Temperatur [°C]	Leitfähigkeit κ_{25} [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH	$\delta^2\text{H}$ ‰	err. $\delta^2\text{H}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	err. $\delta^{18}\text{O}$ ‰
50	15.6	760		-58.71	-0.12	-7.84	0.03
40	15.6	1071		-58.54	-0.12	-7.83	0.04
52	15.7	916		-58.05	-0.12	-7.72	0.06
120	14.7	525		-65.94	-0.13	-8.91	0.04
120	15	800		-62.28	-0.12	-8.29	0.04
89	16.7	1232		-62.41	-0.12	-8.56	0.06
100	15.9	1044		-60.37	-0.12	-8.13	0.07
600	27.6	1208	8.57	-83.93	-0.17	-11.19	0.05
180	16.5	510	7.61	-66.64	-0.13	-9.05	0.04
250	20.7	1045	7.72	-76.51	-0.15	-10.49	0.04
310	21.2	1331	7.99	-82.09	-0.16	-10.88	0.04
300	20.5	1429	8.18	-84.91	-0.17	-11.21	0.04
320	18	1586	8.4	-83.67	-0.17	-11.17	0.06
300	17.7	1018	8.47	-80.88	-0.16	-10.80	0.05
500	23.6	947	8.48	-80.16	-0.16	-10.82	0.06
360	24.9	997	8.47	-80.52	-0.16	-10.81	0.05
480	21.7	1101	8.5	-78.18	-0.16	-10.57	0.06
350	26.4	862	8.71	-80.51	-0.16	-10.86	0.06
300	17.1	981	8.49	-77.50	-0.16	-10.48	0.07
370	19.7	1434	8.35	-75.93	-0.15	-10.21	0.05
300	16.9	2100	7.87	-76.98	-0.15	-10.39	0.01
320	26.8	3220	8.06	-72.64	-0.15	-9.29	0.07
311	18.1	2200	8.4	-72.48	-0.14	-9.37	0.04
146	16.3	1353	8.12	-72.14	-0.14	-9.70	0.06
465	25.2	834	8.53	-72.71	-0.15	-9.84	0.03
399.85	26.9	1607	8.41	-72.68	-0.15	-9.48	0.05
80	14.8	757	7.4	-58.00	-0.12	-7.89	0.03
60	14.5	935	7.35	-57.82	-0.12	-7.84	0.04
27.5	14.5	930	7.37	-58.90	-0.12	-8.12	0.06
9	11.4	655	7.26	-54.50	-0.13	-7.43	0.04
19	14.9	707	7.28	-55.95	-0.12	-7.66	0.04
390	19.7	548	7.73	-70.65	-0.12	-9.95	0.04
375	25.9	1308	8.34	-81.41	-0.12	-10.64	0.06
380	24.4	1021	8.23	-80.56	-0.12	-10.79	0.07
41	17.4	773	7.4	-64.47	-0.17	-8.74	0.05
110	14.9	768	7.4	-62.93	-0.13	-8.58	0.04
150	15.6	495	7.66	-65.39	-0.15	-8.95	0.04
150	14.8	629	7.56	-65.00	-0.16	-8.86	0.04
100	15.6	992	7.6	-64.88	-0.17	-8.89	0.04
140	15.4	1106	7.45	-63.97	-0.17	-8.73	0.06
350	23.3	635	7.66	-70.44	-0.16	-9.87	0.05
260	17.8	526	7.91	-71.40	-0.16	-9.98	0.06
100	14.8	735	7.49	-60.47	-0.16	-8.13	0.06
98	15.3	779	7.38	-63.08	-0.16	-8.57	0.05
186	13.5	541	7.47	-64.31	-0.16	-8.86	0.06
110	16.5	367	7.63	-63.77	-0.16	-8.77	0.07
60	15	794	7.46	-60.93	-0.15	-8.37	0.05
30	15.5	832	7.28	-60.31	-0.15	-8.32	0.01
12	13.3	570	7.37	-47.41	-0.15	-5.96	0.07
40	15.2	653	7.39	-58.01	-0.14	-7.65	0.06
75	14.1	729	7.42	-59.12	-0.15	-7.95	0.03
180	16	496	7.54	-65.36	-0.15	-9.02	0.05

Tabelle 7.2: In-situ Parameter und stabile Isotope

Nr.	³ H [TU]	err ³ H [TU]	¹⁴ C [pmc]	δ ¹³ C ‰	SF ₆ [fmol/l]	err SF ₆ [fmol/l]	Gesamalter Jahren	err Alter Jahren
1	15.42	1.38	-	0.00	2.27	0.02	15.14	0.96
2	17.63	1.39	-	0.00	1.94	0.02	7.33	0.58
3	17.79	1.42	89.36	-14.40	1.53	0.02	5.19	0.49
4	0	1.03	71.11	-7.30	2.08	0.02	60.00	20.00
5	11	1.17	73.13	-19.10	1.46	0.02	15.39	1.17
7	13.765	1.49	81.20	-11.00	14.68	0.02	9.06	0.88
8	17.88	1.51	92.13	-9.90			6.18	0.55
9	0.4	1.04	1.67	-9.91			31757.35	1000.00
10	0	1.09	101.90	-9.70	1.70	0.02	60.00	20.00
11	-	-	4.17	-9.35			24055.36	387.91
12	0	1.03	2.30	-9.52			29804.58	1264.33
13	2.86	0.98	2.77	-9.44			28080.51	465.22
14	-	-	1.82	-8.03			30822.05	179.51
15	0.395	1.075	3.96	-8.75			22623.47	1705.62
16	-	-	-	0.00			-	-
17	0	1.15	0.89	-9.46			36985.33	1000.00
18	-	-	0.93	-9.67			35350.27	1842.99
19	0	1.02	1.25	-6.04			30297.08	5463.79
20	1.11	1.2	1.00	-7.22			34541.55	1229.63
21	-	-	0.49	-11.28			39586.16	5179.60
22	-	-	0.55	-9.40			38176.87	4800.87
23	4.1	1.38	0.65	-16.30			39457.32	5037.56
24	-	-	1.18	-8.90			31972.25	4085.28
25	-	-	0.73	-13.50			35474.35	7886.39
26	0	1.25	-	-			-	-
27	1.15	1.22	-	-			-	-
31	19.525	1.545	-	-	1.98	0.02	23.53	1.08
32	19.19	1.585	-	-	2.04	0.02	15.23	0.88
33	16.98	1.405	-	-	2.53	0.02	13.88	0.93
34	6.85	1.44	-	-	12.76	0.02	14.87	2.18
35	17.33	1.52	-	-	2.06	0.02	1.53	0.42
36	0	1.13	21.22	-8.85	3.03	0.02	7356.34	4191.54
37	0	1.23	1.53	-8.34			32355.48	1496.13
38	2.17	0.94	1.86	-10.06			32188.92	1275.02
39	9.33	1.39	-	-	1.73	0.02	31.84	2.22
40	12.56	1.52	-	-	1.50	0.02	35.75	1.87
41	0	1.25	48.11	-8.71	1.74	0.02	1982.07	2442.74
43	2.85	1.315	-	-	1.94	0.02	25.07	6.25
44	15.7	1.23	-	-	1.54	0.02	18.66	0.93
45	3.96	1.24	-	-	0.98	0.02	40.41	5.37
46	0.04	1.3	22.89	-9.17			7369.27	3516.37
47	0	1.32	14.88	-8.37	2.02	0.02	13262.65	395.55
48	19.23	1.33	-	-	1.88	0.02	28.46	0.99
49	10.5	1.42	-	-	1.42	0.02	31.68	2.01
50	1.29	1.22	75.16	-6.95	1.76	0.02	36.22	14.64
51	0.91	1.35	-	-	1.31	0.02	-	-
52	6.76	1.18	-	-	0.99	0.02	23.83	2.31
53	24.77	1.25	106.24	-8.71	1.32	0.02	14.74	0.53
54	19.84	1.61	-	-			14.76	0.89
55	9.44	1.54	-	-			5.42	0.98
56	18.94	1.39	-	-	2.58	0.02	25.09	1.00
57	0.58	1.31	-	-	2.08	0.02	-	-

Nr.	NGT (°C)	Err NGT (°C)	χ^2	DNe (%)	(He/Ne)exc [-]	He _{rad} [ccSTP/g]	err He _{rad} [ccSTP/g]	³ He _{tri} [TU]	err ³ He _{tri} [TU]
1	12.43	0.36	0.13	16.76	0.2882	2.392E-08	1.256E-09	20.8	0.8
2	13.81	0.48	2.69	19.17	0.2882	9.253E-08	1.738E-09	9.4	0.8
3	12.02	0.59	0.00	8.43	0.2538	1.690E-08	8.539E-10	6.1	0.5
4	11.74	0.49	1.73	3.16	0.2882	3.366E-09	1.276E-09	4.1	0.8
5	11.77	0.50	0.55	29.86	0.2788	1.212E-09	1.252E-09	15.2	0.8
7	14.84	0.55	0.00	22.05	0.2697	2.485E-08	1.099E-09	9.2	0.7
8	13.92	0.54	0.00	11.75	0.2657	1.396E-08	9.241E-10	7.5	0.6
9	8.23	0.32	0.94	14.26	0.2832	3.906E-07	3.435E-09	6.6	1.0
10	12.07	0.48	3.00	1.91	0.2882	8.990E-09	1.262E-09	3.2	0.8
11	11.21	0.49	0.44	59.49	0.2822	1.306E-07	2.376E-09	6.6	1.0
12	9.24	0.46	0.01	21.29	0.2793	1.615E-07	2.293E-09	3.4	0.9
13	-	-	8.68	3.50	0.2883	2.629E-08	1.128E-09	1.0	0.7
14	8.85	0.46	0.48	11.30	0.2882	2.356E-07	2.945E-09	5.1	1.0
15	14.43	0.66	0.86	17.71	0.2549	3.973E-07	4.062E-09	2.7	0.8
16	8.97	0.47	0.56	13.80	0.2848	4.021E-07	4.265E-09	3.6	1.0
17	8.33	0.45	2.15	15.33	0.2882	6.936E-07	6.800E-09	16.1	1.3
18	10.92	0.43	1.95	21.06	0.2609	1.884E-06	9.135E-09	43.6	2.0
19	8.81	0.47	0.18	16.59	0.2878	5.478E-07	5.555E-09	3.9	1.2
20	9.91	0.45	1.61	23.57	0.2882	9.669E-07	9.227E-09	1.3	1.2
21	12.46	0.49	0.53	24.64	0.2882	2.668E-05	2.376E-07	3790.5	54.7
22	9.79	0.46	0.17	22.10	0.2753	6.329E-06	5.684E-08	565.6	9.5
23	11.08	0.53	0.00	36.16	0.2662	9.012E-05	8.011E-07	16658.0	195.5
24	10.25	0.42	1.57	42.12	0.2573	7.003E-05	3.265E-07	13341.2	131.3
25	8.31	0.51	0.03	38.61	0.2575	2.770E-06	2.523E-08	115.7	3.5
26	8.78	0.53	0.05	43.45	0.2639	3.616E-06	3.275E-08	260.3	5.1
27	8.94	0.52	0.06	45.06	0.2594	5.378E-05	4.786E-07	9842.9	129.8
31	15.48	1.19	0.11	52.89	0.2568	3.846E-09	1.954E-09	54.0	1.3
32	13.80	0.62	0.85	48.84	0.2580	2.274E-09	8.945E-10	26.1	0.7
33	13.70	1.06	0.02	39.95	0.2568	3.893E-09	1.835E-09	20.2	1.1
34	12.63	1.14	1.38	18.02	0.2475	5.810E-08	7.544E-10	9.0	0.5
35	14.93	1.48	0.00	21.47	0.2467	4.239E-10	6.073E-10	1.6	0.4
36	13.17	0.69	0.81	18.76	0.2757	7.435E-08	1.125E-09	4.2	0.6
37	10.55	0.87	0.35	16.86	0.2586	2.169E-07	2.740E-09	5.4	1.0
38	10.37	0.88	0.20	20.76	0.2594	1.377E-07	2.300E-09	5.0	1.0
39	17.65	0.80	0.70	58.07	0.2570	2.492E-09	8.906E-10	46.8	0.8
40	13.03	0.57	0.56	30.10	0.2608	3.488E-09	8.274E-10	81.4	1.0
41	12.73	0.80	0.86	6.97	0.2585	1.084E-08	6.838E-10	2.8	0.5
43	11.62	0.50	0.22	7.52	0.2595	3.140E-09	6.983E-10	8.8	0.5
44	13.81	1.10	0.63	13.72	0.2493	1.035E-08	6.233E-10	29.2	0.5
45	16.52	0.83	0.00	20.40	0.2669	2.339E-09	7.756E-10	32.2	0.6
46	16.73	1.02	0.97	33.95	0.2594	7.291E-08	9.309E-10	3.1	0.5
47	13.00	0.79	0.32	14.65	0.2622	5.477E-08	8.629E-10	3.0	0.5
48	14.37	0.60	6.44	41.61	0.2634	3.625E-09	8.968E-10	76.2	0.9
49	14.50	0.56	1.23	21.66	0.2614	1.948E-08	8.066E-10	51.9	0.8
50	13.86	0.66	0.58	19.47	0.2561	1.832E-08	7.645E-10	8.7	0.5
51	-	-	79.89	92.91	0.2882	4.703E-08	1.657E-09	-50.5	-
52	13.77	1.11	5.46	18.80	0.2437	1.296E-09	6.183E-10	19.0	0.5
53	14.60	1.05	0.29	29.68	0.2531	9.473E-09	7.219E-10	32.1	0.6
54	14.47	0.95	0.61	22.19	0.2615	6.582E-08	1.863E-09	25.7	1.1
55	15.63	0.79	0.15	21.75	0.2514	1.127E-09	6.662E-10	3.4	0.5
56	14.92	1.10	0.05	60.10	0.2553	-9.567E-10	8.763E-10	58.9	0.8
57	12.10	1.08	0.27	2.86	0.2493	7.856E-09	1.319E-09	3.7	0.8

Tabelle 7.4: Edelgastemperatur und Heliumisotope

Nr.	He	err He	Ne	err Ne	Ar	err Ar
	[ccSTP/g]	[ccSTP/g]	[ccSTP/g]	[ccSTP/g]	[ccSTP/g]	[ccSTP/g]
1	7.848E-08	5.583E-10	2.265E-07	2.549E-09	3.757E-04	1.761E-06
2	1.475E-07	1.271E-09	2.287E-07	2.141E-09	3.645E-04	3.473E-06
3	6.652E-08	5.828E-10	2.117E-07	2.007E-09	3.779E-04	3.636E-06
4	5.069E-08	4.375E-10	2.030E-07	1.901E-09	3.683E-04	3.503E-06
5	6.306E-08	5.444E-10	2.544E-07	2.383E-09	4.001E-04	3.807E-06
7	8.117E-08	7.102E-10	2.326E-07	2.203E-09	3.696E-04	3.560E-06
8	6.491E-08	5.608E-10	2.138E-07	2.003E-09	3.633E-04	3.492E-06
9	4.451E-07	3.233E-09	2.318E-07	2.633E-09	4.135E-04	2.055E-06
10	5.555E-08	4.794E-10	2.000E-07	1.872E-09	3.633E-04	3.457E-06
11	2.095E-07	1.882E-09	3.146E-07	3.051E-09	4.363E-04	4.298E-06
12	2.196E-07	1.952E-09	2.441E-07	2.347E-09	4.134E-04	4.038E-06
13	7.279E-08	5.310E-10	1.986E-07	2.257E-09	3.466E-04	1.719E-06
14	2.880E-07	2.582E-09	2.248E-07	2.178E-09	4.034E-04	3.997E-06
15	4.512E-07	4.009E-09	2.256E-07	2.170E-09	3.769E-04	3.679E-06
16	4.562E-07	4.056E-09	2.294E-07	2.207E-09	4.066E-04	3.960E-06
17	7.483E-07	6.646E-09	2.339E-07	2.249E-09	4.090E-04	3.990E-06
18	1.941E-06	9.108E-09	2.394E-07	2.154E-09	4.050E-04	1.703E-06
19	6.037E-07	5.367E-09	2.355E-07	2.266E-09	4.104E-04	4.029E-06
20	1.026E-06	9.118E-09	2.468E-07	2.374E-09	4.048E-04	3.947E-06
21	2.672E-05	2.374E-07	2.434E-07	2.340E-09	3.857E-04	3.779E-06
22	6.380E-06	5.677E-08	2.443E-07	2.352E-09	4.106E-04	4.015E-06
23	9.000E-05	7.995E-07	2.689E-07	2.585E-09	4.210E-04	4.103E-06
24	7.002E-05	3.261E-07	2.831E-07	2.548E-09	4.469E-04	1.891E-06
25	2.835E-06	2.520E-08	2.815E-07	2.708E-09	4.580E-04	4.505E-06
26	3.686E-06	3.273E-08	2.899E-07	2.786E-09	4.538E-04	4.433E-06
27	5.380E-05	4.782E-07	2.928E-07	2.815E-09	4.596E-04	4.488E-06
31	7.464E-08	6.152E-10	2.903E-07	6.244E-09	4.245E-04	3.226E-06
32	7.153E-08	4.193E-10	2.856E-07	2.570E-09	4.258E-04	1.933E-06
33	6.863E-08	5.634E-10	2.685E-07	5.775E-09	4.136E-04	3.126E-06
34	1.110E-07	5.021E-10	2.246E-07	2.021E-09	3.886E-04	3.244E-06
35	5.466E-08	2.475E-10	2.279E-07	2.051E-09	3.816E-04	3.175E-06
36	1.299E-07	5.905E-10	2.307E-07	2.076E-09	3.787E-04	3.142E-06
37	2.714E-07	2.228E-09	2.323E-07	4.998E-09	4.038E-04	3.092E-06
38	1.942E-07	1.592E-09	2.397E-07	5.157E-09	4.096E-04	3.364E-06
39	7.492E-08	4.401E-10	2.945E-07	2.651E-09	4.188E-04	1.942E-06
40	6.400E-08	3.753E-10	2.519E-07	2.267E-09	4.006E-04	2.255E-06
41	5.985E-08	2.712E-10	2.084E-07	1.875E-09	3.709E-04	3.067E-06
43	5.271E-08	3.181E-10	2.117E-07	1.905E-09	3.801E-04	1.714E-06
44	6.222E-08	2.828E-10	2.192E-07	1.972E-09	3.781E-04	3.153E-06
45	5.738E-08	2.666E-10	2.266E-07	2.040E-09	3.576E-04	2.982E-06
46	1.344E-07	6.068E-10	2.523E-07	2.270E-09	3.836E-04	3.243E-06
47	1.077E-07	4.893E-10	2.230E-07	2.007E-09	3.792E-04	3.187E-06
48	6.994E-08	4.070E-10	2.719E-07	2.447E-09	4.066E-04	1.837E-06
49	7.555E-08	4.421E-10	2.333E-07	2.100E-09	3.779E-04	1.803E-06
50	7.322E-08	4.325E-10	2.303E-07	2.073E-09	3.827E-04	1.846E-06
51	1.371E-07	6.227E-10	3.617E-07	3.255E-09	3.895E-04	3.252E-06
52	5.550E-08	3.270E-10	2.287E-07	2.058E-09	3.966E-04	1.866E-06
53	6.876E-08	3.127E-10	2.473E-07	2.225E-09	3.962E-04	3.292E-06
54	1.214E-07	9.951E-10	2.312E-07	4.972E-09	3.739E-04	2.894E-06
55	5.602E-08	3.289E-10	2.291E-07	2.062E-09	3.751E-04	1.696E-06
56	7.297E-08	3.291E-10	3.038E-07	2.734E-09	4.409E-04	3.673E-06
57	5.492E-08	4.578E-10	2.016E-07	4.336E-09	3.705E-04	2.868E-06

Kr	err Kr	Xe	err Xe	$^3\text{He}/^4\text{He}$	err $^3\text{He}/^4\text{He}$	Ne/He	err Ne/He
[ccSTP/g]	[ccSTP/g]	[ccSTP/g]	[ccSTP/g]	[-]	[-]	[-]	[-]
8.577E-08	6.862E-10	1.204E-08	1.276E-10	1.620E-06	1.021E-08	2.88636	0.03843
8.176E-08	1.164E-09	1.165E-08	1.385E-10	6.949E-07	3.038E-09	1.55017	0.01972
8.669E-08	1.229E-09	1.228E-08	1.495E-10	1.253E-06	8.372E-09	3.18291	0.04109
8.548E-08	1.207E-09	1.247E-08	1.659E-10	1.473E-06	9.046E-09	4.00397	0.05099
8.875E-08	1.277E-09	1.259E-08	1.591E-10	1.938E-06	8.146E-09	4.03390	0.05138
8.204E-08	1.165E-09	1.131E-08	1.384E-10	1.241E-06	8.647E-09	2.86538	0.03695
8.213E-08	1.167E-09	1.149E-08	1.380E-10	1.365E-06	7.945E-09	3.29477	0.04198
9.592E-08	7.674E-10	1.406E-08	1.406E-10	2.432E-07	3.641E-09	0.52070	0.00702
8.448E-08	1.193E-09	1.236E-08	1.569E-10	1.289E-06	8.399E-09	3.59963	0.04584
9.405E-08	1.373E-09	1.313E-08	1.594E-10	6.212E-07	4.094E-09	1.50178	0.01985
9.499E-08	1.368E-09	1.363E-08	1.667E-10	4.327E-07	3.765E-09	1.11179	0.01456
7.949E-08	6.359E-10	1.153E-08	1.153E-10	9.197E-07	8.509E-09	2.72911	0.03685
9.401E-08	1.345E-09	1.375E-08	1.771E-10	3.298E-07	2.444E-09	0.78073	0.01031
8.278E-08	1.200E-09	1.160E-08	1.404E-10	2.171E-07	3.000E-09	0.50009	0.00655
9.366E-08	1.343E-09	1.370E-08	1.831E-10	2.209E-07	2.985E-09	0.50295	0.00659
9.554E-08	1.376E-09	1.408E-08	1.798E-10	1.950E-07	2.321E-09	0.31264	0.00409
9.091E-08	7.273E-10	1.306E-08	1.577E-10	1.393E-07	2.138E-09	0.12332	0.00125
9.479E-08	1.368E-09	1.378E-08	1.828E-10	1.833E-07	2.561E-09	0.39015	0.00511
9.214E-08	1.319E-09	1.338E-08	1.633E-10	1.241E-07	1.400E-09	0.24062	0.00315
8.636E-08	1.253E-09	1.227E-08	1.562E-10	4.005E-07	3.414E-09	0.00911	0.00012
9.342E-08	1.336E-09	1.341E-08	1.581E-10	2.772E-07	2.436E-09	0.03829	0.00050
9.363E-08	1.345E-09	1.304E-08	1.639E-10	5.053E-07	2.704E-09	0.00299	0.00004
9.758E-08	7.806E-10	1.373E-08	1.433E-10	5.196E-07	3.791E-09	0.00404	0.00004
1.029E-07	1.477E-09	1.448E-08	1.704E-10	1.774E-07	2.322E-09	0.09930	0.00130
1.015E-07	1.446E-09	1.421E-08	1.844E-10	2.455E-07	2.303E-09	0.07866	0.00103
1.023E-07	1.462E-09	1.424E-08	1.710E-10	5.013E-07	3.808E-09	0.00544	0.00007
8.894E-08	1.563E-09	1.187E-08	2.879E-10	3.095E-06	1.319E-08	3.88991	0.08959
9.053E-08	7.243E-10	1.236E-08	1.907E-10	2.231E-06	1.315E-08	3.99207	0.04288
8.938E-08	1.552E-09	1.216E-08	2.938E-10	2.020E-06	1.383E-08	3.91312	0.09008
8.622E-08	9.667E-10	1.230E-08	2.875E-10	8.743E-07	7.008E-09	2.02232	0.02037
8.432E-08	9.253E-10	1.148E-08	2.632E-10	1.426E-06	1.318E-08	4.16943	0.04201
8.470E-08	9.306E-10	1.209E-08	2.658E-10	6.891E-07	4.627E-09	1.77624	0.01791
9.142E-08	1.584E-09	1.317E-08	3.141E-10	3.596E-07	2.296E-09	0.85569	0.01971
9.249E-08	1.599E-09	1.325E-08	3.222E-10	4.928E-07	3.241E-09	1.23459	0.02842
8.610E-08	6.888E-10	1.132E-08	1.795E-10	2.873E-06	1.531E-08	3.93107	0.04225
8.805E-08	7.044E-10	1.228E-08	1.883E-10	4.453E-06	2.097E-08	3.93623	0.04228
8.434E-08	9.189E-10	1.217E-08	2.805E-10	1.240E-06	1.082E-08	3.48140	0.03508
8.740E-08	6.992E-10	1.252E-08	1.903E-10	1.700E-06	1.103E-08	4.01579	0.04351
8.436E-08	9.253E-10	1.191E-08	2.688E-10	2.309E-06	1.325E-08	3.52248	0.03552
7.872E-08	8.732E-10	1.075E-08	2.427E-10	2.704E-06	1.693E-08	3.94942	0.04000
8.167E-08	8.791E-10	1.121E-08	2.714E-10	7.053E-07	5.731E-09	1.87737	0.01890
8.532E-08	1.010E-09	1.211E-08	2.717E-10	7.621E-07	6.037E-09	2.07005	0.02087
8.643E-08	6.914E-10	1.224E-08	2.047E-10	4.004E-06	1.482E-08	3.88769	0.04167
8.323E-08	6.659E-10	1.167E-08	1.781E-10	2.733E-06	1.523E-08	3.08795	0.03315
8.496E-08	6.796E-10	1.191E-08	2.139E-10	1.327E-06	9.959E-09	3.14505	0.03386
8.574E-08	9.300E-10	1.220E-08	2.780E-10	-	-	2.63830	0.02660
8.690E-08	6.952E-10	1.231E-08	1.829E-10	2.184E-06	1.255E-08	4.12077	0.04433
8.607E-08	9.259E-10	1.183E-08	2.725E-10	2.342E-06	1.099E-08	3.59582	0.03626
8.190E-08	1.427E-09	1.152E-08	2.694E-10	1.175E-06	7.523E-09	1.90407	0.04383
8.225E-08	6.580E-10	1.125E-08	1.806E-10	1.488E-06	1.313E-08	4.08992	0.04395
9.206E-08	1.026E-09	1.218E-08	2.840E-10	3.390E-06	1.767E-08	4.16335	0.04191
8.514E-08	1.466E-09	1.229E-08	3.020E-10	1.339E-06	1.169E-08	3.67035	0.08467

Tabelle 7.6: Ergebnisse der Edelgasmessungen

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung eines Aquifers	6
2.2	Transit-Time-Distribution für drei Grundwasser-Modelle	8
2.3	Anstieg der SF ₆ -Konzentration in der Atmosphäre	14
2.4	pH-Abhängigkeit der inorganischer Kohlenstoffverbindungen im Wasser .	18
2.5	Bunsen'sche Löslichkeiten der Edelgase in Wasser	25
2.6	Tritiumeintragsfunktion in der Atmosphäre	28
2.7	Prinzip der Tritiumdatierungsmethode	29
2.8	Darstellung der benutzten Waschflaschen für SF ₆ -Probenahme	32
2.9	Extraktionsanlage für CO ₂ aus Wasserproben zur ¹⁴ C-Analyse	35
3.1	Geologischer Schnitt entlang der Transekte	42
3.2	Karte mit Probenahmeorten	45
3.3	Brunnentiefe gegen die Entfernung	47
4.1	Verlauf der Datierungstracer entlang der Transekte	49
4.2	³ H– ³ He- Alter gegen Distanz und Brunnentiefe	50
4.3	Übersicht über den pH-Wert und die Ionenzusammensetzung entlang der Transekte	52
4.4	Leitfähigkeit und Temperatur gegen die Transektendistanz	58
4.5	Korrelation von Temperatur und Brunnentiefe	59
4.6	SF ₆ -Konzentration gegen die Entfernung	61
4.7	SF ₆ - Alter der Proben gegen die Transektendistanz	62
4.8	Gemessene ¹⁸ O-Werte gegen die Distanz	63
4.9	$\delta^{18}\text{O}$ im Niederschlag in Abhängigkeit von der Regenmenge	64
4.10	Meteorische Wasserlinie, $\delta^2\text{H}$ gegen $\delta^{18}\text{O}$	65
4.11	Verhältnis ³ He zu ⁴ He gegen das Verhältnis von He zu Ne	66
4.12	Edelgastemperaturen gegen Distanz	68
4.13	Excess Air gegen Distanz	70

5.1	Berechnete Edelgastemperatur gegen die gemessene Wassertemperatur . . .	72
5.2	Alle Edelgastemperaturen gegen das Alter der Probe(^3H und ^{14}C)	74
5.3	Isolinien im ungespannten Aquifer im Piedmont	75
5.4	Eintragsfunktion für Tritium in Shijiazhuang	76
5.5	Edelgastemperatur gegen das Alter der Probe (gruppiert)	77
5.6	Karte aller Brunnen um Hengshui, Unterscheidung hohe und tiefe Edelgastemperatur	79
5.7	Verhältnis von in-situ Temperatur zu Edelgastemperatur gegen die Brun- nentiefe	80
5.8	Edelgastemperatur gegen den Gehalt an radiogenem Helium	81
5.9	$\delta^{18}\text{O}$ gegen die Edelgastemperatur	83
5.10	$\delta^{18}\text{O}$ -Werte der rezenten Gruppe gegen die Distanz	88
5.11	$\delta^{18}\text{O}$ gegen das $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter und die Brunnentiefe	89
5.12	Meteorische Wasserlinie für verschiedene Gruppen (rezente)	90
5.13	Excess Air gegen $\delta^{18}\text{O}$ -Wert	92
5.14	SF_6 -Konzentration gegen Tritiumgehalt	93
5.15	Vergleich von $^3\text{H}-^3\text{He}$ -Alter und SF_6 -Alter	94

Tabellenverzeichnis

2.1	Isotopenzusammensetzung der Edelgase in der Atmosphäre	23
4.1	Ergebnisse der verschiedenen Modelle der Radiokarbon-Datierung	56
7.1	Geogr. Probenparameter	100
7.2	In-situ Parameter und stabile Isotope	101
7.3	Datierungstracer	102
7.4	Edelgastemperatur und Heliumisotope	103
7.5	Ergebnisse der Edelgasmessungen (Rohdaten He-Ar)	104
7.6	Ergebnisse der Edelgasmessungen (Rohdaten Kr-Xe und Isotopenverhältnisse)	105
Errata	13 <i>isotopisch schwerer ist in isotopisch leichter ist</i> geändert	
	6 <i>Grundwasser-fließ-modelle in Grundwasser-transport-modelle</i> geändert	

Literaturverzeichnis

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., und Kipfer, R.: Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters, *Water Resour. Res.*, 35, 2779, 1999.
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., und Kipfer, R.: Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air, *Nature*, 405, 1040, 2000.
- Aeschbach-Hertig, W., Beyerle, U., Holocher, J., Peeters, F., und Kipfer, R.: Excess air in groundwater as a potential indicator of past environmental changes, in: *Study of Environmental Change Using Isotope Techniques*, Herausgegeben von IAEA, Vol. 13/P von *C & S Papers Series*, Seiten 174–183, IAEA, Vienna, 2002.
- Araguás-Araguás, L., Froehlich, K., und Rozanski, K.: Stable isotope composition of precipitation over southeast Asia, *Journal of Geophysical Research*, 103, 28 721–28 742, doi:10.1029/98JD02582, 1998.
- Ballentine, C. J. und Hall, C. M.: Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2315, 1999.
- Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D. M., Baur, H., Graf, T., und Kipfer, R.: A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples, *Env. Sci. Technol.*, 34, 2042, 2000.
- Beyerle, U., Rüedi, J., Leuenberger, M., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Kipfer, R., und Dodo, A.: Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr BP derived from groundwater, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 1173, 2003.
- Bowen, G. J. und Revenaugh, J.: Interpolating the isotopic composition of modern meteoric precipitation, *Water Resources Research*, 39, doi:10.1029/2003WR002086, 2003.

- Bullister, J., Wisegarver, D., und Menzia, F.: The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater, *Deep-Sea Res. I*, 49, 175, 2002.
- Busenberg, E. und Plummer, L. N.: Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride, *Water Resources Research*, 36, 3011–3030, doi:10.1029/2000WR900151, 2000.
- Chen, C. T. und Millero, F. J.: Precise thermodynamic properties for natural waters covering only the limnological range, *Limnol. Oceanogr.*, 31, 657, 1986.
- Chen, H., Su, Z., Yang, P., und Dong, G. R.: Preliminary reconstruction of the desert and sandy land distributions in China since the last interglacial period, *Science in China Ser. D*, 47, 89–100, doi:10.1360/04zd0010, 2004a.
- Chen, J., Tang, C., Sakura, Y., Kondoh, A., Yu, J., Shimada, J., und Tanaka, T.: Spatial geochemical and isotopic characteristics associated with groundwater flow in the North China Plain, *Hydrological Processes*, 18, 3133, 2004b.
- Chen, J. Y., Tang, C. Y., Shen, Y. J., Sakura, Y., Kondoh, A., und Shimada, J.: Use of water balance calculation and tritium to examine the dropdown of groundwater table in the piedmont of the North China Plain (NCP), *Environmental Geology*, 44, 564, 2003.
- Clark, I. D. und Fritz, P.: *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, CRC Press, 1997.
- Craig, H.: Standard for Reporting Concentrations of Deuterium and Oxygen-18 in Natural Waters, *Science*, 133, 1833–1834, 1961.
- Doney, S. C., Glover, D. M., und Jenkins, W. J.: A model function of the global bomb tritium distribution in precipitation, 1960–1986, *Journal of Geophysical Research*, 97, 5481–5492, 1992.
- Dykoski, C. A., Edwards, R. L., Cheng, H., Yuan, D., Cai, Y., Zhang, M., Lin, Y., Qing, J., An, Z., und Revenaugh, J.: A high-resolution, absolute-dated Holocene and deglacial Asian monsoon record from Dongge Cave, China, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 223, 71, 2005.
- Fairbanks, R. G.: A 17,000–year glacio-eustatic sea level record: influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation, *Nature*, 342, 637–642, 1989.

- Fontes, J.-C. und Garnier, J.-M.: Determination of the initial ^{14}C activity of the total dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach, *Water Resour. Res.*, 15, 399, 1979.
- Geller, L. S., Elkins, J. W., Lobert, J. M., Clarke, A. D., Hurst, D. F., Butler, J. H., und Myers, R. C.: Tropospheric SF_6 : Observed latitudinal distribution and trends, derived emissions and interhemispheric exchange time, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 675, 1997.
- Grothe, J.: Datenerfassung und Datenauswertung am Heidelberger Low-Level-Tritium-Meßsystem, Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 1992.
- Harnisch, J. und Eisenhauer, A.: Natural CF_4 and SF_6 on Earth, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 2401, 1998.
- Harnisch, J., Frische, M., Borchers, R., Eisenhauer, A., und Jordan, A.: Natural fluorinated organics in fluorite and rocks, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 1883, 2000.
- Heaton, T. H. E. und Vogel, J. C.: "Excess air" in groundwater, *J. Hydrol.*, 50, 201, 1981.
- Houghton, J. T., Ding, Y., Griggs, D. J., Noguer, M., van der Linden, P. J., und Xiaosu, D., Herausgeber: *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge University Press, 2001.
- IAEA/WMO: Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation, in: *Technical Reports Series No. 331, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY*, 1992.
- IAEA/WMO: Global Network of Isotopes in Precipitation., in: *The GNIP Database*. Accessible at: <http://isohis.iaea.org>, 2004.
- IAEA/WMO: Use of chlorofluorocarbons in hydrology: a guidebook, ISBN: 92-0-100805-8, 2006.
- Johnson, K. R. und Ingram, B. L.: Spatial and temporal variability in the stable isotope systematics of modern precipitation in China: implications for paleoclimate reconstructions, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 220, 365–377, 2004.
- Keck, L.: Climate significance of stable isotope records from Alpine ice cores, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 2001.

- Kendy, E., Gérard-Marchant, P., Walter, Todd M. and Zhang, Y., Liu, C., und Steenhuis, T. S.: A soil-water-balance approach to quantify groundwater recharge from irrigated cropland in the North China Plain, *Hydrological Processes*, 17, 2011, 2003.
- Kendy, E., Zhang, Y., Liu, C., Wang, J., und Steenhuis, T.: Groundwater recharge from irrigated cropland in the North China Plain: case study of Luancheng County, Hebei Province, 1949-2000, *Hydrological Processes*, 18, 2289–2302, 2004.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., und Stute, M.: Noble gases in lakes and ground waters, in: Noble gases in geochemistry and cosmochemistry, Herausgegeben von Porcelli, D., Ballentine, C., und Wieler, R., Vol. 47 von *Rev. Mineral. Geochem.*, Seiten 615–700, Mineralogical Society of America, Geochemical Society, Washington, DC, 2002.
- Klump, S., Kipfer, R., Cirpka, O., Harvey, C., Brennwald, M., Ashfaq, K., Badruzzaman, A., Hug, S., und Imboden, D.: Groundwater Dynamics and Arsenic Mobilization in Bangladesh Assessed Using Noble Gases and Tritium, *Environmental Science & Technology*, 40, 243–250, 2006.
- Kreuzer, A. M.: Bestimmung der Grundwasserankopplung des Willersinnweiher mit Hilfe von Schwefelhexafluorid, Diplomarbeit, Institut für Umwelphysik, Universität Heidelberg, 2002.
- Kulongoski, J. T., Hilton, D. R., und Selaolo, E. T.: Climate variability in the Botswana Kalahari from the late Pleistocene to the present day, *Geophys. Res. Lett.*, 31, doi: 10.1029/2003GL019238, 2004.
- Kyoto: UNEP/WMO: The Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change, <http://www.unfccc.de/resource/docs/convkp/kpeng.html>, 1997.
- Libby, W. F.: Atmospheric helium-3 and radiocarbon from cosmic radiation., *Phys. Rev.*, 69, 671–672.
- Lin, J. Y.: Institutional reforms and dynamics of agricultural growth in China, *Food Policy*, 22, 201–212, 1997.
- Lucas, L. L. und Unterweger, M. P.: Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of Tritium, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 105, 541, 2000.
- Maiss, M. und Brenninkmeijer, C.: Atmospheric SF₆: Trends, Sources, and Prospects, *Environmental Science and Technology*, 32, 3077–3086, 1998.

- Maiss, M., Ilmberger, J., und Münnich, K. O.: Vertical mixing in Ueberlingersee (Lake Constance) traced by SF₆ and heat, *Aquat. Sci.*, 56, 329, 1994a.
- Maiss, M., Ilmberger, J., Zenger, A., und Münnich, K. O.: A SF₆ tracer study of horizontal mixing in Lake Constance, *Aquat. Sci.*, 56, 307, 1994b.
- Mamyrin, B. A. und Tolstikhin, I. N.: Helium isotopes in nature, Elsevier, 1984.
- Micklin, P. P.: Desiccation of the Aral Sea: A Water Management Disaster in the Soviet Union, *Science*, 241, 1170–1176, 1988.
- Neubert, R.: Messung der stabilen Isotopomere des atmosphärischen Kohlendioxids, Dissertation, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, 1998.
- Pollack, H. N., Smerdon, J. E., und van Keken, P. E.: Variable seasonal coupling between air and ground temperatures: A simple representation in terms of subsurface thermal diffusivity, *Geophys. Res. Lett.*, 32, 4, 2005.
- Porcelli, D., Ballentine, C., und Wieler, R., Herausgeber: Noble gases in geochemistry and cosmochemistry, Vol. 47 von *Rev. Mineral. Geochem.*, Mineralogical Society of America, Geochemical Society, Washington, DC, 2002.
- Ravishankara, A. R., Solomon, S., Turnipseed, A. A., und Warren, R. F.: Atmospheric Lifetimes of Long-Lived Halogenated Species, *Science*, 259, 194–199, 1993.
- Rohden, C. v.: Tracerstudie zur Quantifizierung des Vertikaltransports in meromiktischen Seen, Doktorarbeit, Universität Heidelberg, 2002.
- Rohden, C. v. und Ilmberger, J.: Tracer experiment with sulfur hexafluoride to quantify the vertical transport in a meromictic pit lake, *Aquat. Sci.*, 63, 417, 2001.
- Rozanski, K., Araguas-Araguas, L., und Gonfiantini, R.: Isotopic patterns in modern global precipitation, *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Geophysical Monograph 78, 1993.
- Stute, M. und Sonntag, C.: Paleotemperatures derived from noble gases dissolved in groundwater and in relation to soil temperature, in: *Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*, Seiten 111–122, IAEA, Vienna, 1992.
- Stute, M., Clark, J. F., Schlosser, P., und Broecker, W. S.: A 30'000 yr continental paleotemperature record derived from noble gases dissolved in groundwater from the San Juan Basin, New Mexico, *Quatern. Res.*, 43, 209–220, 1995.

- Tamers, M. A.: Validity of radiocarbon dates on ground water, *Surveys in Geophysics*, 2, 217 – 239, doi:10.1007/BF01447909, 1975.
- Vogel, J. C.: Investigation of groundwater flow with radiocarbon, in: *Isotopes in Hydrology*, Herausgegeben von IAEA-SM-83, Seiten 355–369, IAEA, Vienna, 1967.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., An, Z. S., Wu, J. Y., Shen, C.-C., und Dorale, J. A.: A High-Resolution Absolute-Dated Late Pleistocene Monsoon Record from Hulu Cave, China, *Science*, 294, 2345–2348, doi:10.1126/science.1064618, 2001.
- Wang, Y. J., Cheng, H., Edwards, R. L., He, Y., Kong, X., An, Z., Wu, J., Kelly, M. J., Dykoski, C. A., und Li, X.: The Holocene Asian Monsoon: Links to Solar Changes and North Atlantic Climate, *Science*, 308, 854, 2005.
- Weiss, R. F.: Piggyback samplers for dissolved gas studies on sealed water samples, *Deep-Sea Res.*, 15, 695–699, 1968.
- Wölfli, W.: Advances in Accelerator Mass Spectrometry, *Nucl. Instrum. Methods*, 29, 1–13, 1987.
- Wölfli, W., Bonani, G., Suter, M., Balzer, R., Nessi, M., Stoller, C., Beer, J., Oeschger, H., und Andree, M.: Radioisotope Dating with the Ethz-En-Tandem Accelerator, *Radiocarbon*, 25, 745–753, 1983.
- WU, T. und LI, Z.: An analysis of property of Cangdong fault, Editorial Department of *Acta Petrolei Sinica*, Seiten 19–25, 1994.
- Xu, Y.-C., Shen, P., Tao, M.-X., und Sun, M.-L.: Distribution of the Helium Isotopes in Natural Gases from Oil-gas-bearing Basins in China, *Chinese Science Bulletin*, 39, 1994.
- Zongyu, C., Jixiang, Q., Jianming, X., Jiaming, X., Hao, Y., und Yunju, N.: Paleoclimatic interpretation of the past 30 ka from isotopic studies of the deep confined aquifer of the North China plain, *Appl. Geochem.*, 18, 997, 2003.
- Zongyu, C., Zhenlong, N., Zhaoji, Z., Jixiang, Q., und Yunju, N.: Isotopes and Sustainability of Ground Water Resources, North China Plain, *Ground Water*, 43, 485, 2005.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieses Werkes beigetragen haben:

Ein besonderer Danke geht an meinen Betreuer Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig, ohne den diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Während der Durchführung, den Messungen und schließlich auch bei der Diskussion der Ergebnisse hatte er stets ein offenes Ohr für meine Fragen und Ideen. Mit viel Geduld und Zuversicht hat er mich immer wieder auf das Wesentliche hingewiesen und mir den richtigen Weg gezeigt.

Prof. Dr. Kurt Roth danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Prof. Dr. Rolf Kipfer und den Mitarbeitern des Edelgasmassenspektrometrielabors an der ETH in Zürich danke ich für die Möglichkeit meine Proben an dem (funktionierenden) Massenspektrometer zu messen und für die Hilfe bei der Bedienung der Anlage.

Dr. Christoph v. Rohden danke ich ganz herzlich für die rat- und tatkräftige Unterstützung während der Durchführung dieser Arbeit und für das Korrekturlesen.

Prof. Dr. Chen Zongyu und den Mitarbeitern des Instituts für Hydrogeologie und Umweltgeologie in Zhengding (Hebei, China) danke ich für die erstklassige Unterstützung bei den Probenahmekampagnen. Die Zeit in China wird mir in schöner Erinnerung bleiben.

Den Mitarbeitern der IUP-Mechanikwerkstatt danke ich für die schnelle Hilfe bei allen Problemen mit Messgeräten und Sonstigem.

Meinem Gleitschirmlehrer Erwin Zipfel danke ich für die Hilfe bei der Ausbildung zum Gleitschirmpiloten. Es gibt wenige Dinge die schöner sind als frei zu fliegen.

Dank auch an meine Eltern, Großeltern und meinen Bruder, die mich während des ganzen Studiums und darüber hinaus in jeder Hinsicht unterstützt haben. Sowie an alle die ich hier vergessen haben sollte.

*My house says to me, "Do not leave me, for here dwells your past."
And the road says to me, "Come and follow me, for I am your future."
And I say to both my house and the road, "I have no past, nor have I a future.
If I stay here, there is a going in my staying; and if I go there is a staying in my going.
Only love and death will change all things."*

*Khail Gibran
(Sand and Foam 1926)*

Erklärung:

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

Heidelberg, den

..... ..

Unterschrift