

30
—
09

> Isotope im Grundwasser

Methoden zur Anwendung in der hydrogeologischen Praxis



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Bundesamt für Umwelt BAFU

30
—
09

> Isotope im Grundwasser

Methoden zur Anwendung in der hydrogeologischen Praxis

Impressum

Herausgeber

Bundesamt für Umwelt (BAFU)

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Autoren

David Etcheverry und Torsten Vennemann

Begleitung BAFU

Sektion Hydrogeologie

Review

Heinz Surbeck, Universität Neuenburg

Zitierung

Etcheverry David, Vennemann Torsten 2009: Isotope im Grundwasser. Methoden zur Anwendung in der hydrogeologischen Praxis. Umwelt-Wissen Nr. 0930. Bundesamt für Umwelt, Bern. 121 S.

Gestaltung

Ursula Nöthiger-Koch, 4813 Uerkheim

Titelfoto

Karstquellen (L. Jemelin, swisstopo)

Bezug

BAFU

Verlagsauslieferung

CH-3003 Bern

Fax +41 (0) 31 324 02 16

docu@bafu.admin.ch

www.umwelt-schweiz.ch/uw-0930-d

Bestellnummer / Preis

UW-0930-D / CHF 20.– (inkl. MWSt)

Diese Publikation ist nur in deutscher Sprache erhältlich.

© BAFU 2009

> Inhalt

Abstracts	5
Vorwort	7
Zusammenfassung	8

1	Theoretische Grundlagen	10
1.1	Die stabilen Isotope des Wassermoleküls	10
1.1.1	Isotopenzusammensetzung der Wassermoleküle	11
1.1.2	Einheiten	11
1.1.3	Standards	12
1.1.4	Isotopenfraktionierung	14
1.1.5	Niederschlagsgerade der Isotope	17
1.1.6	Temperatureffekt	17
1.1.7	Höheneffekt	19
1.1.8	Mengeneffekt	20
1.1.9	Kontinentaleffekt	20
1.1.10	Paläoklimatischer Effekt	20
1.1.11	Sekundäre Prozesse	20
1.1.12	Labormethoden zur Messung von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$	21
1.2	Tritium, das radioaktive Isotop des Wasserstoffs	23
1.2.1	Definitionen	23
1.2.2	Einheiten	25
1.2.3	Natürlich produziertes Tritium	25
1.2.4	Anthropogen produziertes Tritium	26
1.2.5	Tritium im Niederschlag	27
1.2.6	Labormethoden für die ^3H -Messung	28
1.2.7	Toxikologie von Tritium im Trinkwasser	29
1.2.8	Zukunft der ^3H -Methode	30
1.3	Bestimmung der Verweilzeit mittels mathematischer Modelle	30
1.3.1	Empirische Modelle (lumped parameter models)	31
1.3.2	Mischungsmodelle	37
1.4	Weitere konventionelle Isotope in der Hydrogeologie	37
1.4.1	Kohlenstoffisotope	37
1.4.2	Schwefelisotope	38
1.4.3	Stickstoffisotope	39
1.4.4	Andere Isotope	40

2	Anwendungsmöglichkeiten	41
2.1	Bewirtschaftung von Grundwasservorkommen	41

2.1.1	Mittlere Höhe des Einzugsgebietes	41
2.1.2	Grundwasserneubildung über die ungesättigte Zone	43
2.1.3	Verdunstung über die ungesättigte Zone	47
2.1.4	Wasserbilanz eines Grundwasserleiters	51
2.1.5	Radiometrische Wasseralter und durchschnittliche Verweilzeit	54
2.1.6	Verbindungen zwischen Grundwasserleitern	57
2.1.7	Salinitätsprozesse im Grundwasserleiter	60
2.1.8	Festgesteins-Grundwasserleiter	63
2.2	Thermalwässer	69
2.2.1	Herkunft von Thermalwässern	69
2.2.2	Mischungsphänomene	70
2.2.3	Zeitfaktor in hydrothermalen Systemen	71
2.2.4	Geothermometrie	72
2.3	Bodenwasser	74
2.4	Wechselwirkung zwischen Grundwasser und Oberflächenwasser	76
2.4.1	Infiltration von Flusswasser in Grundwasser (Uferfiltration)	76
2.4.2	Wasserinfiltration aus künstlichen Rückhalteanlagen	80
2.4.3	Massenbilanz der Wässer	83
2.5	Grundwasserverunreinigungen	86
2.5.1	Grundwasserschutz	86
2.5.2	Ursache einer Grundwasserverunreinigung	86
2.5.3	Verlagerung von Schadstoffen in der ungesättigten Zone	87
2.5.4	Bedeutung der Aquitarde	88
2.5.5	Fallstudien	88
2.6	Bauwerke im Untergrund	99
2.6.1	Tunnel	99
2.6.2	Bergbau	101
2.6.3	Unterirdische Lagerung von radioaktiven Abfällen	102
2.7	Massenbewegungen	105

3	Hydrogeologische Praxis	108
3.1	Beobachtungsnetze der Wasserisotope	108
3.1.1	Weltweites Messnetz	108
3.1.2	Das Schweizer Messnetz	109
3.2	Technische Empfehlungen	110

3.2.1	Auswahl der Messpunkte	111
3.2.2	Vorsichtsmassnahmen während der Probenahme	111
3.2.3	Zeitliche Veränderung der Isotopenzusammensetzung	111
3.2.4	Markierversuche mit Radioisotopen	111
3.2.5	Interpretation der Ergebnisse	112
3.3	Schnittstelle mit Biologie, Paläoklimatologie und Sedimentologie	113

4	Schlussfolgerungen	114
----------	---------------------------	------------

Literatur	115
------------------	------------

> Abstracts

Oxygen-18, deuterium, and tritium are constituents of the water molecule and, therefore are ideal tracers for describing phenomena of the water cycle. The former two isotopes are stable, and their concentration may vary with phase changes of the water. Tritium is radioactive. Their properties are the reason for the large variability of the isotope methods in practical hydrogeology. Different cases of application in groundwater are described and illustrated by numerous examples: water resource management and treatment, thermal waters, hydrology of soil horizons, groundwater–surface water interaction, contaminated waters, underground constructions, mass movements.

Keywords:**Isotopes****Tracer****Water**

Sauerstoff-18, Deuterium und Tritium sind Bestandteile des Wassermoleküls und somit ideale Markierstoffe zur Beschreibung von Phänomenen im Wasserkreislauf. Sauerstoff-18 und Deuterium sind stabile Isotope und ihre Konzentration variiert mit den Phasenübergängen des Wassers; Tritium ist radioaktiv. Diese Eigenschaften sind der Grund für die vielseitige Anwendbarkeit von Isotopenmethoden in der praktischen Hydrogeologie. Der Bericht beschreibt die Grundlagen und illustriert anhand zahlreicher Beispiele die unterschiedlichen Anwendungsbereiche im Zusammenhang mit dem Grundwasser (Nutzung und Bewirtschaftung von Grundwasservorkommen, Thermalwässer, Bodenhydrologie, Wechselbeziehungen zwischen Oberflächen- und Grundwasser, kontaminierte Wässer, Untergrundarbeiten sowie Massenbewegungen).

Stichwörter:**Isotope****Markierstoffe****Wasser**

L'oxygène-18, le deutérium et le tritium sont des constituants intimes de la molécule d'eau et sont donc des traceurs idéaux des phénomènes liés au cycle de l'eau. Les deux premiers isotopes sont stables et leur concentration varie à la suite des changements de phase de l'eau. Le tritium est, lui, radioactif. Ces propriétés sont à l'origine de la grande polyvalence des méthodes isotopiques en hydrogéologie pratique. De nombreux domaines d'application relatifs aux eaux souterraines sont abordés et illustrés par des exemples (exploitation et gestion des ressources, eaux thermales, hydrologie des horizons pédologiques, étude des relations entre eaux de surface et eaux souterraines, eaux contaminées, travaux souterrains, mouvements de terrain).

Mots-clés:**Isotopes****Traceur****Eau**

L'ossigeno-18, il deuterio e il trizio sono i costituenti fondamentali della molecola d'acqua. Ciò li rende dei traccianti ideali dei fenomeni legati al ciclo dell'acqua. I primi due sono isotopi stabili e la loro concentrazione varia secondo dei cambiamenti di fase dell'acqua. Il trizio è invece un isotopo radioattivo. Queste proprietà sono all'origine della grande polivalenza delle tecniche isotopiche applicate all'idrogeologia. Numerosi sono i campi dell'idrogeologia applicata interessati da questi metodi e illustrati da esempi (utilizzo e gestione delle risorse, acque termali, idrologia degli orizzonti pedologici, studio delle relazioni tra le acque superficiali e sotterranee, acque contaminate, opere sotterranee, movimenti di terreno).

Parole chiave:**Isotopi****Traccianti****Acqua**

> Vorwort

Seit 1992 werden im Rahmen eines nationalen Messnetzes die Isotope Deuterium, Sauerstoff-18 und Tritium im Wasserkreislauf erfasst. Die Resultate dienen dem vertieften Verständnis von Umweltprozessen und finden ihre Anwendung in so unterschiedlichen Gebieten wie der Hydrologie, der Klimatologie und der Botanik. Herkunfts- und Altersbestimmung von Wässern, insbesondere Grundwässern, stehen dabei im Vordergrund.

2002 erarbeitete das «Laboratoire de géologie de l'ingénieur et de l'environnement» der Eidgenössischen Technischen Hochschule von Lausanne (GEOLEP, EPFL; Direktor: Prof. Aurèle Parriaux) im Auftrag der damaligen Landesgeologie den Bericht «Valorisation des méthodes isotopiques pour les questions pratiques liées aux eaux souterraines – Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène». Die Studie wurde von David Etcheverry ausgeführt und in der Reihe «Berichte des Bundesamtes für Wasser und Geologie, Serie Geologie» publiziert.

Das Ziel war, anhand konkreter Anwendungsbeispiele zu zeigen, was Sauerstoff- und Wasserstoff-Isotopenmethoden zur Lösung von praktischen Fragen auf dem Gebiet Grundwasser beitragen können. Dieser nur in Französisch erschienene Bericht ist inzwischen vergriffen. Wegen regen Interesses aus Forschung, Lehre und Praxis hat das Bundesamt für Umwelt (BAFU) das «Institut de Minéralogie et Géochemie» der Universität Lausanne (Direktor: Prof. Torsten Vennemann) beauftragt, den Bericht ins Deutsche zu übersetzen und mit aktuellen Fallbeispielen aus Zentraleuropa zu ergänzen.

Die vorliegende Publikation wendet sich vor allem an die Praxis und führt in die komplexe Thematik der Isotopenhydrologie ein. Sie soll dazu beitragen, das Verständnis für diese grundlegenden Methoden zu fördern und ihnen damit zu einer noch breiteren Anwendung zu verhelfen.

Willy Geiger
Vizedirektor
Bundesamt für Umwelt (BAFU)

> Zusammenfassung

In der hydrogeologischen Praxis sind Fachleute in verschiedensten hydrogeologischen Bereichen auf gut dokumentierte und lösungsorientiert einsetzbare Markierstoffe angewiesen: im Grundwasserschutz, in der Grundwasserbewirtschaftung, in der Herkunfts- und Alterbestimmung, bei Fragen zur Klimaänderung und deren Auswirkungen auf das Grundwasser, sowie bei der Bestimmung der Grundwasserneubildung, der Lage des Einzugsgebietes und von Mischungsanteilen.

Die stabilen Isotope Sauerstoff-18 und Deuterium sowie das radioaktive Tritium bieten sich als natürlicher Fingerabdruck im Wassermolekül für die Lösung von Fragestellungen in hydrogeologischen, hydrologischen und klimatologischen Studien an, was unter anderem an der Isotopenfraktionierung bei Phasenübergängen liegt. Wenn z. B. Wasserdampf in der Atmosphäre zu Regentropfen kondensiert, fraktionieren die Isotope Sauerstoff-18 und Deuterium in Abhängigkeit der Temperatur und des Dampfdruckes. Dies führt zu einem charakteristischen Isotopensignal für ein spezifisches Niederschlagsgebiet und für eine gegebene Jahreszeit.

Das Isotopen-Eingangssignal des Niederschlags geht in Fliessgewässer sowie durch Infiltration von Niederschlags- und Flusswasser ins Grundwasser über. Anhand der stabilen Isotope kann somit das Einzugsgebiet, dessen mittlere Höhe sowie die unterirdischen Fliesswege eines Grundwasservorkommens bestimmt werden. Sind zwei oder mehrere Grundwasserleiter miteinander hydraulisch verbunden, kann diese Verbindung somit anhand der unterschiedlichen Eingangssignale des Niederschlags festgestellt werden. Wird ein Grundwasservorkommen sowohl durch Niederschlags- wie auch durch Flusswasser gespiesen, kann mit Hilfe der Isotope der Niederschlags- und Flusswasseranteil im Grundwasser quantitativ bestimmt werden. Die Isotopenmethoden eignen sich für Untersuchungen sowohl in Lockergesteins-Grundwasserleitern als auch in Festgesteinen mit Kluft- und Karst-Grundwasserleitern.

Das Isotopen-Eingangssignal des Niederschlags unterliegt einem Jahresgang. Die Niederschläge sind im Winter generell isotopisch leichter als im Sommer. Bodennutzung und Beschaffenheit des Grundwasserleiters führen im Grundwasser lokal zu einem charakteristischen Jahresgang der Isotopenzusammensetzung. Dies erlaubt zum Beispiel, die Jahreszeit, in der die Grundwasserneubildung am höchsten oder am niedrigsten ist, zu bestimmen.

Die natürliche Entleerung des stratosphärischen ^3H -Reservoirs aus der Zeit der Atombombenversuche hat zur Folge, dass die ^3H -Konzentration im Niederschlag systematisch abnimmt. Dieser Abwärtstrend wird durch die Freisetzung von Industrietritium nur teilweise wettgemacht. Das Industrietritium stammt aus Quellen innerhalb und ausserhalb der Schweiz und gelangt über die Niederschläge ebenfalls in den Wasserkreislauf. Die Abnahme der ^3H -Konzentration im Niederschlag erschwert die Altersbe-

Ausgangslage

Natürlicher Fingerabdruck
im Wassermolekül

Isotopen-Eingangssignal
des Niederschlags als Basis
für Grundwasserstudien

Jahresgang der
Isotopenzusammensetzung

Anwendungsmöglichkeit
von Tritium

stimmung von Grund- und Oberflächenwasser zunehmend, ist aber bei entsprechender Präzision der Messung nach wie vor möglich.

Die kombinierte Anwendung von Isotopen und von chemischen Inhaltsstoffen (insbesondere der Halogensalze) erlaubt, die Ursache einer erhöhten Salinität im Grundwasser abzuschätzen. Tritium und Kohlenstoff-14 können eingesetzt werden, um junge Wässer von fossilen Wässern zu unterscheiden. Kohlenstoff-13 und Schwefel-34 sind gut geeignet, um Meerwasser von Niederschlagswasser zu unterscheiden. Falls das Eindringen von Meerwasser die Hauptursache für die erhöhte Salinität ist, dann liegen die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf einer Mischungsgeraden zwischen Meerwasser und eines an gelösten Inhaltsstoffen armen Grundwassers. Die stabilen Isotopen- und Chlorid-Werte sind ebenfalls über eine Mischungsgerade mit einer positiven Korrelation verbunden.

Ursache erhöhter Salinität

Anhand der Isotopenmethoden lässt sich nachweisen, dass Thermalwässer generell von Niederschlagswasser abstammen. Die Anwendungen der Isotopenmethoden bei Thermalwässern konzentrieren sich üblicherweise auf lokale Studien, in denen sie bei der Bestimmung des Einzugsgebietes der Thermalwässer die klassischen hydrochemischen Methoden effektiv ergänzen.

Herkunft von Thermalwässern

Bei der Untersuchung des Wassertransportes im Boden erlangen die konventionellen Isotope zunehmende Bedeutung. Sauerstoff-18 erlaubt zum Beispiel den Einfluss der Bodenstruktur auf den Wassertransport, insbesondere den Einfluss der Wasseraufnahmekapazität verschiedener Bodenhorizonte auf die Transportgeschwindigkeit des Wassers darzustellen.

Wassertransport im Boden

Der übermäßige Einsatz von Herbiziden, Pflanzenschutzmitteln, natürlichen und chemischen Düngemitteln und die dadurch einhergehende Verschlechterung der Wasserqualität, haben die Nachfrage nach Untersuchungen von gelösten Schadstoffen im Grund- und Oberflächenwasser erhöht. Sämtliche in diesem Bericht beschriebenen Isotopenmethoden eignen sich zur Lösung von Fragestellungen zu Grundwasserverunreinigungen.

Grundwasserverunreinigung

Im Bericht werden die theoretischen und technischen Grundlagen für die Anwendung der Isotopenmethoden in der hydrogeologischen Praxis beschrieben und anhand ausgesuchter Fallbeispiele diskutiert.

Grundlagen, Fallbeispiele

1 > Theoretische Grundlagen

Ein Atom besteht aus einem positiv geladenen Kern und aus negativ geladenen Elektronen, die um ihn kreisen. Der Atomkern setzt sich wiederum aus positiv geladenen Protonen und ungeladenen Neutronen zusammen. Atome sind als Ganzes elektrisch neutral, d. h. die Zahl der Protonen (Z) ist gleich der Zahl der Elektronen. Da die Masse der Elektronen vernachlässigbar klein ist, entspricht die Atommasse (A) näherungsweise der Summe der Protonen und Neutronen ($A = Z + N$).

Atom

Alle Atome mit der gleichen Anzahl von Protonen werden als Isotope eines Elements bezeichnet. Die Isotope desselben Elements haben jedoch eine unterschiedliche Anzahl an Neutronen und damit unterschiedliche Massen.

Isotope

Die Massenunterschiede bewirken somit ein spezifisches physikalisches Verhalten der einzelnen Isotope, wogegen die chemischen Eigenschaften im Allgemeinen einheitlich sind. Die Masse und das Verhältnis von Protonen zu Neutronen sind die entscheidenden Faktoren für die Stabilität der Isotope. Manche Isotope sind stabil, während andere instabil (radioaktiv) sind; letztere zerfallen unter Abgabe von Energie, die in Form von Strahlung und/oder unter Abgabe von Alpha- respektive Beta-Teilchen frei wird.

Chemische und physikalische
Eigenschaften

1.1 Die stabilen Isotope des Wassermoleküls

Die Isotope Sauerstoff-16 (^{16}O) und Wasserstoff-1 (^1H), auch Protium genannt, treten im Wassermolekül wesentlich häufiger auf als die schwereren Isotope Sauerstoff-17 (^{17}O), Sauerstoff-18 (^{18}O) und Deuterium (^2H bzw. D). Bei Phasenübergängen, wie etwa Kondensation bei der Wolkenbildung oder Wasserverdunstung an der Meeresoberfläche, kann sich das Verhältnis von schweren zu leichten Wasserisotopen zwischen den verschiedenen Phasen des Wassers verändern. Die Verschiebung der Häufigkeit der Isotope eines Elements (wie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff) wird als Isotopenfraktionierung bezeichnet und soll in diesem Kapitel näher beschrieben werden. Die Isotopenfraktionierung ist die Grundlage aller Anwendungen der Isotopengeochemie im Wasserkreislauf.

Isotopenfraktionierung

1.1.1 Isotopenzusammensetzung der Wassermoleküle

Kombiniert man die stabilen Sauerstoff- (^{16}O , ^{17}O und ^{18}O) und Wasserstoffisotope (^1H und ^2H) miteinander, ohne dabei das radioaktive Isotop Tritium (^3H) zu berücksichtigen, so erhält man neun unterschiedliche Wassermolekültypen (die drei häufigsten Typen sind fettgedruckt): $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, $^2\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^1\text{H}^{17}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$, $^2\text{H}^2\text{H}^{17}\text{O}$, $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ und $^2\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$.

Wassermolekültypen

Diese Wassermolekültypen kommen alle in natürlichen Gewässern vor; ihre relative Häufigkeit variiert aber je nach Herkunft des Wassers stark. So enthält etwa Meerwasser deutlich mehr Wassermoleküle mit schweren Sauerstoff- und Wasserstoffisotopen als Süßwasser. Für jedes 10^6 te Molekül des Typs $^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ treten zwischen 1880 und 2000 Moleküle des Typs $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ und zwischen 180 und 340 Moleküle des Typs $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ auf (Moser & Rauert 1980). Lediglich diese drei am häufigsten vorkommenden Wassermolekültypen sind für Anwendungen in der Hydrogeologie von Interesse.

1.1.2 Einheiten

Die Messung absoluter Isotopen-Konzentrationen ist im Allgemeinen sehr aufwendig, teuer und selten notwendig. Stattdessen wird meist das Isotopenverhältnis einer Probe relativ zu einem Standard bestimmt. Das Isotopenverhältnis entspricht dem atomaren Verhältnis zwischen dem schweren und dem leichten Isotop eines Elements. Die Abweichung des Isotopenverhältnisses der Probe vom Standard, als δ -Wert bezeichnet, ist sehr gering und wird in ‰ (Anteile von Tausend oder Promille) ausgedrückt (IAEA 2008). Zum Beispiel ergeben die Konzentrationen der Wasserstoffisotope ^2H und ^1H in einer Wasserprobe folgenden δ -Wert:

δ -Wert

$$\delta^2\text{H} = \left[\frac{\left(\frac{[^2\text{H}]}{[^1\text{H}]} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{[^2\text{H}]}{[^1\text{H}]} \right)_{\text{Standard}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

Das Verhältnis $^2\text{H}/^1\text{H}$ wird vereinfacht als $^2\text{H}/^1\text{H}$ oder auch als R (engl.: Ratio) dargestellt.

Analog ergeben die Sauerstoffisotopen-Konzentrationen ^{18}O und ^{16}O einer Probe einen δ -Wert von

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{\left(\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \right)_{\text{Probe}}}{\left(\frac{[^{18}\text{O}]}{[^{16}\text{O}]} \right)_{\text{Standard}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

Eine Probe mit einem negativen δ -Wert ist an schweren Isotopen relativ zum Standard abgereichert. Ein positiver δ -Wert bedeutet eine Anreicherung an schweren Isotopen.

δ -Werte können addiert und subtrahiert werden. Besitzen zwei Wasserproben die δ -Werte δ_1 und δ_2 im Vergleich zum selben Standard, dann entspricht der Unterschied zwischen der Isotopenzusammensetzung dieser beiden Proben Δ_{1-2} in der Einheit Promille [‰]:

$$\Delta_{1-2} = \delta_1 - \delta_2$$

Der δ -Wert einer Probe relativ zu einem Standard A ($\delta_{\text{Probe A}}$) kann anhand folgender Gleichung auf einen anderen Standard B ($\delta_{\text{Probe B}}$) umgerechnet werden:

$$\delta_{\text{Probe B}} = \delta_{\text{Probe A}} + \delta_{\text{A-B}} + (\delta_{\text{Probe A}} \cdot \delta_{\text{A-B}} \cdot 10^{-3}).$$

Der δ -Wert einer Probe, die aus n unterschiedlichen Wässern zusammengesetzt ist, lässt sich mit folgender Summenformel bestimmen:

$$\delta = \sum_i^n x_i \cdot \delta_i$$

x_i steht für den Anteil der Probe mit einem δ -Wert von δ_i . So werden z. B. in einem Diagramm, welches $\delta^2\text{H}$ -Werte gegen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufzeigt, Mischungen von zwei unterschiedlichen Wässern durch eine Gerade dargestellt, deren Endpunkte der Isotopenzusammensetzung der beiden an der Mischung beteiligten Ausgangswässer entsprechen.

Mischungsgerade zweier Wässer

1.1.3 Standards

Eine der grossen Herausforderungen in der Isotopengeochemie ist der Vergleich von δ -Werten, die in unterschiedlichen Labors sowie mit unterschiedlichen Methoden gemessen wurden. Theoretisch ist es möglich, eine Messgenauigkeit bzw. Messunsicherheit von etwa $\pm 0,02$ ‰ für die massenspektrometrischen Analysen einer CO_2 -Gasprobe für die $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zu erreichen. Es ist allerdings wichtig, zwischen der reinen Messunsicherheit des Massenspektrometers und der Reproduzierbarkeit einer Probe zu unterscheiden. Da alle Wasserproben letztendlich als Gase im Gasmassenspektrometer gemessen werden, ist es erforderlich, die Wasserproben für die Messung als CO_2 -Gas oder H_2 -Gas aufzubereiten. Um dies zu erreichen, gibt es verschiedene Methoden, welche jeweils Unsicherheiten beinhalten. Analysen derselben Probe, die in einem oder mehreren Labors durchgeführt wurden, können somit Ergebnisse aufweisen, die sich um bis zu 0,3 ‰ unterscheiden (EOS 1996). In der Regel werden aber innerhalb des gleichen Labors Messunsicherheiten von insgesamt $\pm 0,1$ ‰ für $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ und ± 1 ‰ für $\delta^2\text{H}$ angestrebt. Diese Richtwerte umfassen die Messunsicherheiten der massenspektrometrischen Messung sowie der Probenaufbereitung.

Messgenauigkeit

Werte verschiedener Labors lassen sich nur miteinander vergleichen, wenn sie mit dem gleichen Standard gemessen wurden. Der weltweit verwendete Standard für stabile H- und O-Isotopenmessungen an Wasserproben war bis vor kurzem der sog. SMOW-Standard (Standard Mean Ocean Water). Dieser Standard entspricht einer in den 1950er Jahren entnommenen, undestillierten Meerwasserprobe, die gegenüber einem gebräuchlichen Süßwasser (NBS-1) kalibriert wurde. Da der ursprüngliche SMOW-Standard seit geraumer Zeit nicht mehr existiert, wird der Standard VIENNA-SMOW (V-SMOW), ein destilliertes, künstlich gemischtes Wasser verwendet. Nach den derzeitigen Messverfahren haben SMOW und V-SMOW dieselben Isotopenverhältnisse für $^2\text{H}/^1\text{H}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. In der Praxis wird daher angenommen, dass der SMOW- und der V-SMOW-Standard identisch sind. Mit zunehmender Messgenauigkeit können diese beiden Standards jedoch leichte Unterschiede aufweisen. Messungen mittels verschiedener Methoden in unterschiedlichen Labors ergaben folgende absolute Isotopenverhältnisse für den V-SMOW-Standard (IAEA 1981):

$$[^2\text{H}] / [^1\text{H}] = (155,76 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$$

$$[^2\text{H}] / [^1\text{H}] = (155,95 \pm 0,08) \cdot 10^{-6}$$

$$[^2\text{H}] / [^1\text{H}] = (155,60 \pm 0,12) \cdot 10^{-6}$$

$$[^{18}\text{O}] / [^{16}\text{O}] = (2005,20 \pm 0,45) \cdot 10^{-6}$$

Diese unterschiedlichen Werte sind repräsentativ für die absoluten Messunsicherheiten. Offiziell werden die Isotopenverhältnisse von der *International Atomic Energy Agency* IAEA (Europa) und dem *National Institute of Standards and Technology* NIST (USA) wie folgt angegeben:

$$[^2\text{H}] / [^1\text{H}] = 155,76 \cdot 10^{-6}$$

$$[^{18}\text{O}] / [^{16}\text{O}] = 2005,20 \cdot 10^{-6}$$

In jedem Fall hat das absolute Isotopenverhältnis des Standards keinen Einfluss auf die Messgenauigkeit des Isotopenverhältnisses einer Wasserprobe, da dieses Verhältnis nur ein Bezugswert ist. Solange alle Labors für die Eichung ihrer Methode den gleichen Bezugswert für den V-SMOW-Standard verwenden, hängt die Messgenauigkeit oder auch die Reproduzierbarkeit nur von der Messmethode und den Eigenschaften der Wasserprobe ab (z. B. Salzgehalt, Verunreinigungen mit organischen Substanzen etc.). Wichtig für die weltweite Verwendung eines Standards ist seine Homogenität zum Zeitpunkt der Herstellung. Darum versieht z. B. die IAEA ihre Standards mit einem eigenen Zertifikat unter Angabe des Herstellungsdatums und der Produktionsnummer.

Zur Eichung der laboreigenen Messmethode für die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung an natürlichen Wässern stellt die IAEA neben dem V-SMOW-Standard noch weitere Standards zur Verfügung:

SMOW-Standard

V-SMOW-Standard

IAEA-Standards

- > SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) zeichnet sich durch einen sehr niedrigen Gehalt an D und ^{18}O aus ($[^2\text{H}] / [^1\text{H}] = 89,02 \cdot 10^{-6}$ und $[^{18}\text{O}] / [^{16}\text{O}] = 1893,9 \cdot 10^{-6}$).
- > NBS-1 und NBS-1A (NBS = National Bureau of Standards) haben einen mittleren Gehalt an schweren Isotopen, der zwischen V-SMOW und SLAP liegt. Die Isotopenverhältnisse von SMOW wurden ursprünglich anhand von NBS-1 bestimmt.
- > GISP (Greenland Ice Sheet Precipitation) hat ebenfalls einen mittleren Gehalt an schweren Isotopen, der zwischen V-SMOW und SLAP liegt.

Die Kommission der *International Union of Pure and Applied Chemistry* IUPAC hat in Bezug auf Atomgewicht und Häufigkeit der Isotope im Rahmen ihrer 38. Hauptversammlung von 1995 die folgenden Richtlinien festgelegt (EOS 1996):

- > Die $\delta^2\text{H}$ -Werte von Wasser werden auf einen Wert des V-SMOW-Standards von 0 ‰ normiert, wobei der SLAP-Standard einem $\delta^2\text{H}$ -Wert von -428 ‰ entspricht.
- > Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von Wasser werden auf einen Wert des V-SMOW-Standards von 0 ‰ normiert, wobei der SLAP-Standard einem $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-55,5$ ‰ entspricht.

1.1.4 Isotopenfraktionierung

Allgemein

Die Verdunstung ist ein physikalischer Prozess, bei dem die in den Wassermolekülen gespeicherte Energie von der flüssigen Phase auf die Dampfphase übertragen wird (Mazor 1991). Wassermoleküle mit leichten H- und O-Isotopen haben einen höheren Dampfdruck als jene mit schweren Isotopen. Die leichten Wassermoleküle gehen deshalb bevorzugt in die Dampfphase über, und der δ -Wert des Wasserdampfes ist niedriger als jener im zurückbleibenden Wasser. Während der Wasserverdunstung kommt es somit zur Trennung der isotopisch unterschiedlichen Wassermolekültypen, der sogenannten Isotopenfraktionierung (IAEA 2008). Die Isotopenfraktionierung findet statt, solange dem System Wasserdampf entzogen wird. Dies ist etwa der Fall, wenn eine niedrige atmosphärische Luftfeuchtigkeit herrscht oder der Wasserdampf durch Wind kontinuierlich entfernt wird. Werden die $\delta^2\text{H}$ -Werte in Abhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte graphisch dargestellt, so liegen die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bei fortschreitender Wasserverdunstung auf einer Geraden.

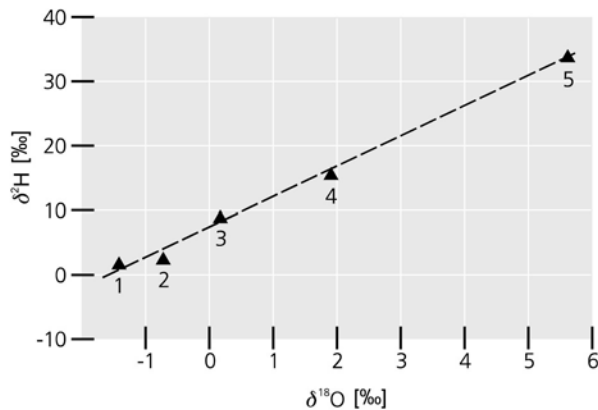
Verdunstung

Dabei stellt der Punkt mit den tiefsten $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten die ursprüngliche Wasserzusammensetzung dar, während der Punkt mit den höchsten δ -Werten die Isotopenzusammensetzung des bei der Verdunstung zurückbleibenden Wassers repräsentiert. Die Steigung dieser Geraden hängt von der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit während des Verdunstungsvorgangs ab. In Abbildung 1.1 ist beispielhaft die Isotopenzusammensetzung von Wasserproben dargestellt, welche in einem Verdunstungsbecken in Qatar entnommen wurden (Yurtsever & Payne 1979). Die zunehmende Anreicherung des Restwassers mit schweren Isotopen ist deutlich zu erkennen.

Verdunstungsgerade

Abb. 1.1 > Isotopenzusammensetzung von sukzessiv beprobtem Wasser in einem Verdunstungsbecken in Qatar

Die Proben sind von 1 bis 5 in chronologischer Reihenfolge der Probenahme nummeriert. Die gestrichelte Linie stellt die Verdunstungsgerade dar.



Nach Yurtsever und Payne 1979

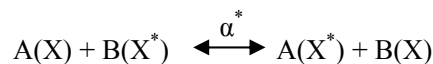
Der Wasserdampf in der Atmosphäre ist gegenüber dem Meerwasser, woraus er vorrangig hervorgeht, an schweren Isotopen abgereichert. Die Isotopenfraktionierung führt auf dieselbe Weise bei der Wolkenbildung zu unterschiedlichen Isotopenzusammensetzungen im Wasserdampf und im Niederschlag. Im Laufe der Kondensation des Wasserdampfes in der Wolke gehen die schwereren Wassermoleküle bevorzugt in die flüssige Phase über. Niederschlagswasser ist somit im Vergleich zum Wasserdampf in der Wolke an schweren Isotopen angereichert.

Kondensation

Modellierung der Isotopenfraktionierung in der Hydrosphäre

Ein Gleichgewicht zwischen Phasen, die sich lediglich in ihrer Isotopenzusammensetzung unterscheiden, kann analog zu einem chemischen Gleichgewicht zwischen Ausgangssubstanzen (Edukten) und ihren Produkten dargestellt werden (z. B. Moser & Rauert 1980). Im einfachsten Fall enthalten zwei Moleküle oder zwei Phasen A und B die Isotope X und X*, wobei X* das schwere Isotop darstellt. Daraus ergibt sich:

Gleichgewicht



Die Gleichgewichtskonstante α^* dieser Reaktion wird definiert durch:

Gleichgewichtskonstante

$$\alpha^* = \frac{([X^*]/[X])_{\text{im Molekül der Phase A}}}{([X^*]/[X])_{\text{im Molekül der Phase B}}}$$

Beim Isotopenaustausch zwischen zwei Phasen eines Moleküls (z. B. H₂O als flüssiges Wasser und als Wasserdampf) wird diese Konstante zur Gleichgewichtskonstante des Phasenübergangs. Ebenso wie bei einer chemischen Reaktion ist α^* von der Temperatur abhängig. Sie wird ausserdem durch die unterschiedlichen Verbindungen (Wasser-

Isotopenaustausch

stoffbrücken) zwischen Wasser(dampf)molekülen, durch den Anteil an gelösten Salzen, sowie andere Substanzen im Wasser beeinflusst. Reaktionen, welche die Verbindungen eines Moleküls durch Komplexbildung verändern, haben ebenfalls Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante zwischen isotopisch unterschiedlichen Molekülen. Zum Beispiel variieren während der Elektrolyse von Wasser die Gleichgewichtskonstanten der Wassermoleküle (entweder ^1H oder ^2H) um etwa eine Grössenordnung; dadurch werden die schweren Isotope in der flüssigen Phase stark angereichert.

Das einfachste Modell zur Beschreibung der Änderung der Isotopenzusammensetzung während eines Phasenübergangs ist das klassische Modell der Destillation von Rayleigh (Clark & Fritz 1997). Dieses Modell wurde ursprünglich für die Destillation von verschiedenen Flüssigkeitsmischungen entwickelt und basiert darauf, dass neu gebildetes Gas oder neu gebildeter Wasserdampf fortwährend von der Ausgangsflüssigkeit entfernt werden.

Destillation von Rayleigh

Bei der Verdunstung wird z. B. die Gleichgewichtskonstante von Sauerstoff-18 zwischen Wasser der Isotopenzusammensetzung R_{Wasser} ($R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) und Wasserdampf der Isotopenzusammensetzung R_{Dampf} wie folgt beschrieben:

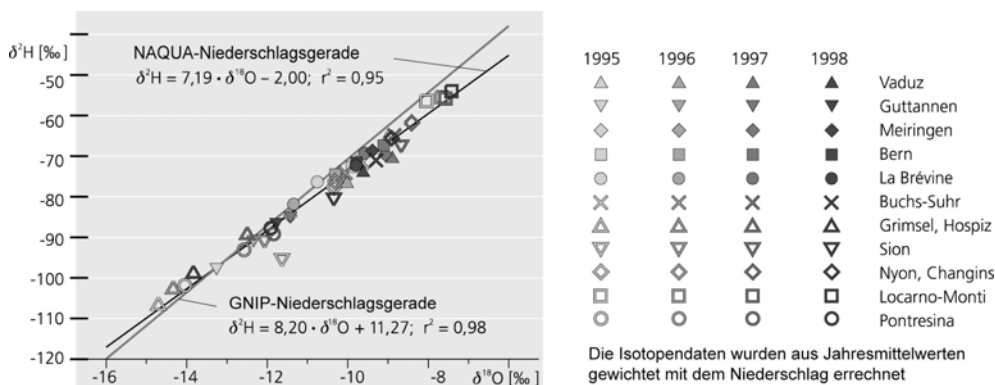
Wasser-Wasserdampf

$$\alpha_{\text{Wasser-Dampf}}^{^{18}\text{O}} = \frac{R_{\text{Wasser}}}{R_{\text{Dampf}}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{Wasser}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{Dampf}}} = 1,0093 \text{ bei } 25^\circ\text{C}$$

Weitergehende Ausführungen zur Isotopenfraktionierung, inklusive zu Aspekten der Modellierung, sind z. B. in Gat (1980) und Moser und Rauert (1980), sowie zu detaillierten technischen Informationen in IAEA (1981) und Clark & Fritz (1997) beschrieben.

Abb. 1.2 $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für Wässer von Messstellen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA

Die dargestellten Isotopendaten der NAQUA-Messstellen sind gewichtete Jahresmittel der zwischen 1995 und 1998 gemessenen Niederschlagsmengen. Die Niederschlagsgerade des Global Network of Isotopes in Precipitation GNIP der International Atomic Energy Agency IAEA (eine Regressionsgerade) wurde aus Durchschnittswerten des Niederschlags der letzten 30 Jahre errechnet.



1.1.5 Niederschlagsgerade der Isotope

Werden die $\delta^2\text{H}$ -Werte in Abhängigkeit der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aller weltweit gemessenen Niederschlagsproben graphisch dargestellt, so wird deutlich, dass die Isotope in den Niederschlägen einer linearen Beziehung gehorchen. Unabhängig davon, welche Werte herangezogen werden, ergibt sich stets eine Beziehung vergleichbar mit der von Craig (1961) aufgezeichneten Niederschlagsgeraden, der so genannten Meteoric Water Line (MWL):

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10$$

Diese Niederschlagsgerade wird als Normgerade betrachtet. Datenpunkte, die von ihr abweichen, werden als «atypisch» bezeichnet.

Lokale Niederschlagsgeraden sind wichtige Referenzlinien zur Ermittlung des Einzugsgebietes und der jeweiligen Mischungsprozesse von lokalem Grundwasser, sowie für den Einsatz der Isotope als Markierstoff (Tracer) in der hydrogeologischen Praxis. Die Lage der einzelnen Messpunkte, vor allem aber die klimatischen und geographischen Gegebenheiten des Einzugsgebietes beeinflussen die Steigung lokaler Niederschlagsgeraden. In Untersuchungen von lokalen Grundwässern sollte darum jeweils eine lokale Niederschlagsgerade aus Proben des zu untersuchenden Einzugsgebietes erstellt werden, da das Isotopenverhältnis von der Temperatur, der Niederschlagshöhe und der Luftfeuchtigkeit im Einzugsgebiet abhängt. Abbildung 1.2 zeigt für die Schweiz die Niederschlagsgerade der *Nationalen Grundwasserbeobachtung* NAQUA (vgl. Kap. 3.1.2) im Vergleich zum *Global Network of Isotopes in Precipitation* GNIP der *International Atomic Energy Agency* IAEA und der *World Meteorological Organisation* WMO (vgl. Kap. 3.1.1).

Craig-Niederschlagsgerade

Lokale Niederschlagsgeraden

1.1.6 Temperatureffekt

Die Temperatur ist der Parameter, der die Isotopenzusammensetzung von Niederschlägen am meisten beeinflusst. Die Isotopenzusammensetzung im Niederschlag hängt nicht nur von der Temperatur während der Verdunstung von Wasser aus den Ozeanen ab, sondern insbesondere von der Lufttemperatur während der Kondensation in der Atmosphäre. Die Niederschlagsgerade repräsentiert somit alle temperaturabhängigen Prozesse der H- und O-Isotopenfraktionierung zwischen Wasser/Eis und Wasserdampf. Der Temperatureffekt ist in den saisonalen Schwankungen der Isotopenzusammensetzung im Niederschlag gut sichtbar. Die Monatsmittel der von Siegenthaler und Oeschger (1980) in der Schweiz gemessenen Temperaturen und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Niederschlag zeigen beide einen ähnlichen Jahresgang (Abb. 1.3). Da die Temperaturabhängigkeit der Isotope im Niederschlag zum grossen Teil für die unterschiedlichen Isotopenzusammensetzungen im Grundwasser ausschlaggebend ist, ergibt sich hier ein wirkungsvolles Werkzeug für die Hydrogeologie. In Gegenden, wo der Niederschlag gleichmässig über die Sommer- und Wintermonate verteilt fällt, sind die unterschiedlichen Isotopenzusammensetzungen charakteristisch für die effektiven Niederschlagsinfiltrationsmengen. Die zeitliche Variation der Isotopenzusammensetzung im Niederschlag überträgt sich bei hohen Sicker- und Fliessraten auf das Grundwasser. Dies

Temperaturabhängigkeit der Isotope im Niederschlag

wiederum ermöglicht eine Abschätzung der mittleren Grundwasserverweilzeiten sowie die Identifizierung von Transportmechanismen.

Die Beziehung zwischen $\delta^{18}\text{O}$ oder $\delta^2\text{H}$ und der Lufttemperatur kann für kleine Temperaturunterschiede näherungsweise als eine lineare Funktion dargestellt werden (z. B. Rozanski et al. 1993; Clark & Fritz 1997; Schürch et al. 2003). Nach Pearson et al. (1991) lassen sich für geographisch unterschiedliche Regionen der Schweiz folgende, leicht unterschiedliche Geraden erstellen:

$\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ und Lufttemperatur
Beziehung

Nordöstlicher Jura:

$$\delta^{18}\text{O} = (0,38 \pm 0,02) \cdot T - (12,6 \pm 0,5)$$

$$\delta^2\text{H} = (2,13 \pm 0,24) \cdot T - (85,7 \pm 4,2)$$

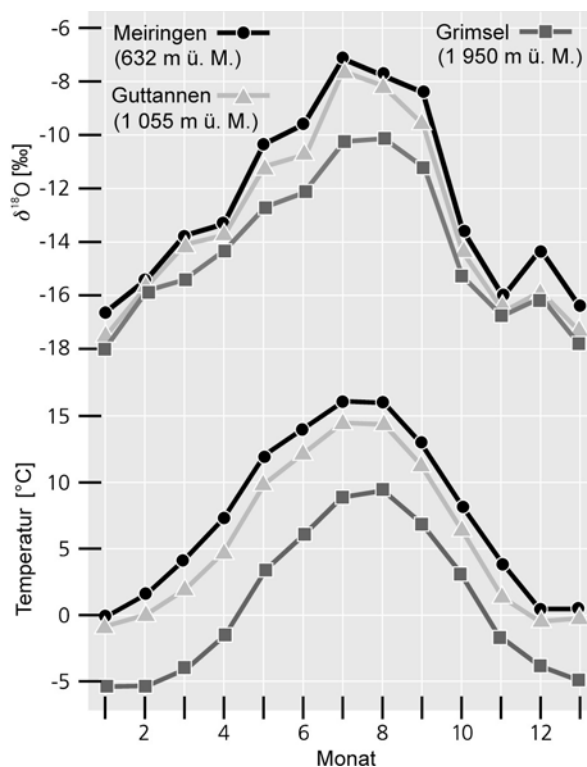
Schweizer Mittelland:

$$\delta^{18}\text{O} = (0,56 \pm 0,08) \cdot T - (14,6 \pm 0,3)$$

$$\delta^2\text{H} = (3,72 \pm 0,86) \cdot T - (102,7 \pm 1,6)$$

Abb. 1.3 > $\delta^{18}\text{O}$ -Monatsmittel im Niederschlag sowie Monatsmittel der Lufttemperatur in der Schweiz zwischen 1971 und 1978

Die theoretische Temperaturbeziehung für Sauerstoff-18 schwankt zwischen 0,35 und 0,5 ‰/°C. Da die Messstellen in unterschiedlichen Höhen liegen, kann ebenfalls ein Höheneffekt beobachtet werden.



Nach Siegenthaler und Oeschger 1980

1.1.7 Höheneffekt

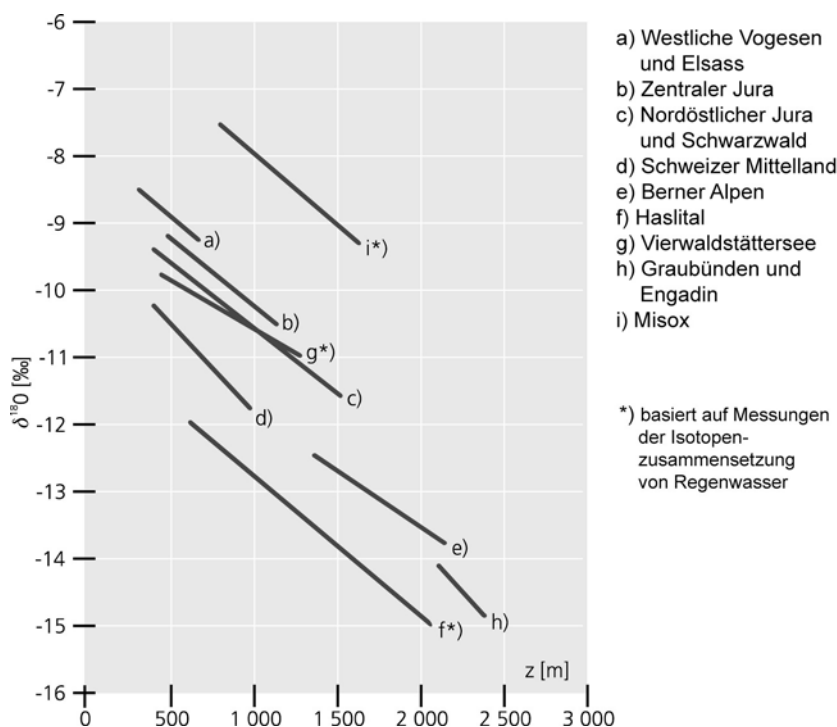
Steigen Luftmassen an einem Relief wie etwa einem Gebirge auf, kühlen sie sich mit zunehmender Höhe ab. Die in ihnen enthaltene Luftfeuchtigkeit kann in der Folge kondensieren und es kommt zu Niederschlag. Der in der Luft zurückbleibende Wasserdampf wird zunehmend an schweren Isotopen abgereichert, da diese sich im Niederschlag wiederfinden (vgl. Kap. 1.1.6 und Abb. 1.3). Weitere physikalische Prozesse tragen zur Isotopenfraktionierung bei der Niederschlagsbildung bei, z.B. Verdunstungsprozesse während des Abregnens; diese haben jedoch einen geringen Einfluss auf die Höhenbeziehung. Die Höhenbeziehung ist näherungsweise linear; jedoch ergibt sich über einen grösseren Höhenunterschied gesehen eine nicht-lineare Beziehung, bedingt durch Veränderung der Fraktionierungsprozesse (Gleichgewichtsfractionierung im Vergleich zu kinetischer Fraktionierung) mit abnehmender geographischer Höhe (z. B. Rowley et al. 2001).

Isotopenfraktionierung
bei Niederschlagsbildung

Anhand einer Isotopenmessung von Quellwasser kann z. B. mit Hilfe des Höheneffekts die mittlere Höhe des Einzugsgebietes der beprobten Quelle bestimmt werden. Abbildung 1.4 illustriert die unterschiedlichen Höhenbeziehungen des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes in verschiedenen Einzugsgebieten der Schweiz. Entsprechende Zahlenwerte können Kullin und Schmassmann (1990) oder auch Pearson et al. (1991) entnommen werden. Der Höheneffekt sollte wie hier für jedes Gebiet spezifisch ermittelt werden.

Lokal spezifische
 $\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung

Abb. 1.4 > Beziehung zwischen $\delta^{18}\text{O}$ in Grundwässern und mittlerer Höhe ihres Einzugsgebietes in Meter über Meer für die Schweiz und benachbarte Regionen



Nach Pearson et al. 1991

1.1.8 Mengeneffekt

Je grösser die Niederschlagsmenge relativ zum ursprünglichen Gehalt des Wasserdampfes der Luftmasse ist, desto abgereicherter ist der Niederschlag an schweren Isotopen. Dies gilt sowohl für ein einzelnes Niederschlagsereignis als auch für die Summe mehrerer Ereignisse. Dieses Phänomen wird als Mengeneffekt bezeichnet und kann wie folgt interpretiert werden:

Niederschlagsmenge

- > Eine niedrige Lufttemperatur führt zur Kondensation und somit zur Bildung von isotopisch leichterem Wasserdampf in der verbleibenden Luftmasse; ferner kommt es auch zu grösseren Niederschlagsmengen.
- > Je höher sich Wolken über dem Boden befinden, desto mehr Zeit hat der fallende Wassertropfen um zu verdunsten und sich daher an schweren Isotopen anzureichern. Dieser Effekt nimmt bei wassergesättigter Luft mit abnehmender Temperatur und zunehmender Niederschlagsmenge ab.

1.1.9 Kontinentaleffekt

Zahlreiche Studien haben gezeigt, dass das durchschnittliche Isotopenverhältnis des Niederschlags von der Meeresküste zum Landesinneren stetig an schweren Isotopen abgereichert wird. Auf dem Weg ins Landesinnere verlieren die Luftmassen generell an Wasser, wobei die isotopisch leichteren Moleküle bevorzugt in der Dampfphase verbleiben. Der Kontinentaleffekt kann jedoch durch saisonale Schwankungen oder durch den Höheneffekt überprägt werden.

Geographische Lage**1.1.10 Paläoklimatischer Effekt**

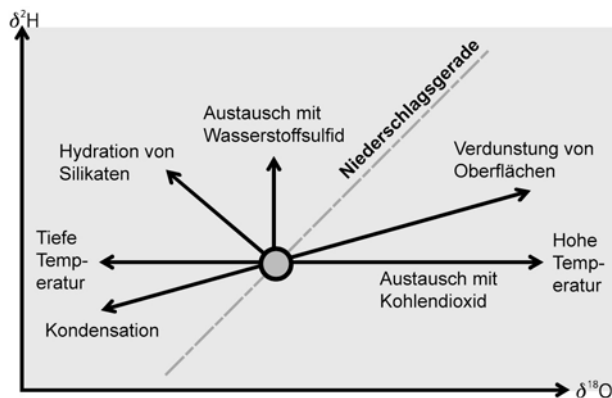
Fossiles Grundwasser, das z. B. während einer Periode mit tiefen Temperaturen wie der letzten Eiszeit gebildet wurde, ist an schweren Isotopen abgereichert. Wird in Studien über fossile Grundwässer nicht berücksichtigt, dass das beprobte Wasser eventuell in einer früheren Kälte- oder Wärmeperiode infiltriert ist, kann dies zu Fehlinterpretationen führen. Der paläoklimatische Effekt addiert sich zu den oben erwähnten Einflüssen (Blavoux & Letolle 1995).

Kälte- und Wärmeperioden**1.1.11 Sekundäre Prozesse**

Zahlreiche weitere Umwelteinflüsse haben ebenfalls eine Auswirkung auf die Isotopenzusammensetzung des Wassers. Eine Übersicht solcher Prozesse kann der Abbildung 1.5 entnommen werden (Gascoyne & Kotzer 1995). Die Isotopenzusammensetzung wird demnach u.a. durch die Verdunstung von Oberflächen, die Kondensation, die Hydratation von Silikaten, sowie den Austausch mit Wasserstoffsulfid und Kohlendioxid bei niedrigen und hohen Temperaturen beeinflusst. Diese Prozesse finden mehrheitlich in hydrothermalen Systemen statt (vgl. Kap. 2.2).

Umwelteinflüsse

Abb. 1.5 > Verschiedene natürliche Prozesse können die Zusammensetzung der H- und O-Isotopie im Grundwasser beeinflussen



Nach Gascoyne und Kotzer 1995

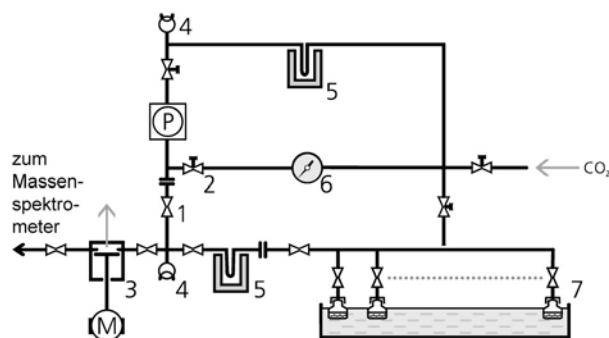
1.1.12 Labormethoden zur Messung von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$

Im Folgenden wird eine kurze Übersicht der Labormethoden zur Messung von Deuterium und Sauerstoff-18 gegeben. Für eine ausführliche Darstellung verschiedener Messmethoden wird auf de Groot (2005), sowie für Informationen zur Aufbereitung von Wasserproben auf Moser und Rauert (1980), Noir (1993), Clark & Fritz (1997) verwiesen. Dort finden sich auch weitere Literaturverweise zu diesem Themenbereich.

Labormethoden

Abb. 1.6 > Schematische Darstellung zur Aufbereitung von Wasserproben für $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen mittels Massenspektrometer

1: Magnetgesteuertes Ventil, 2: Handbetriebenes Ventil, 3: Vakuumpumpe (Drehschieberpumpe), 4: Pirani-Typ Messkopf (indirekte Druckmessung durch Abhängigkeit der Wärmeleitung in einem Filament), 5: Kühlfalle; flüssiger Stickstoff mit Ethanol gemischt (-80°C), 6: Manometer, 7: bis zu dreissig Proben enthaltendes temperaturgeregeltes Wasserbad, P: Pumpe.



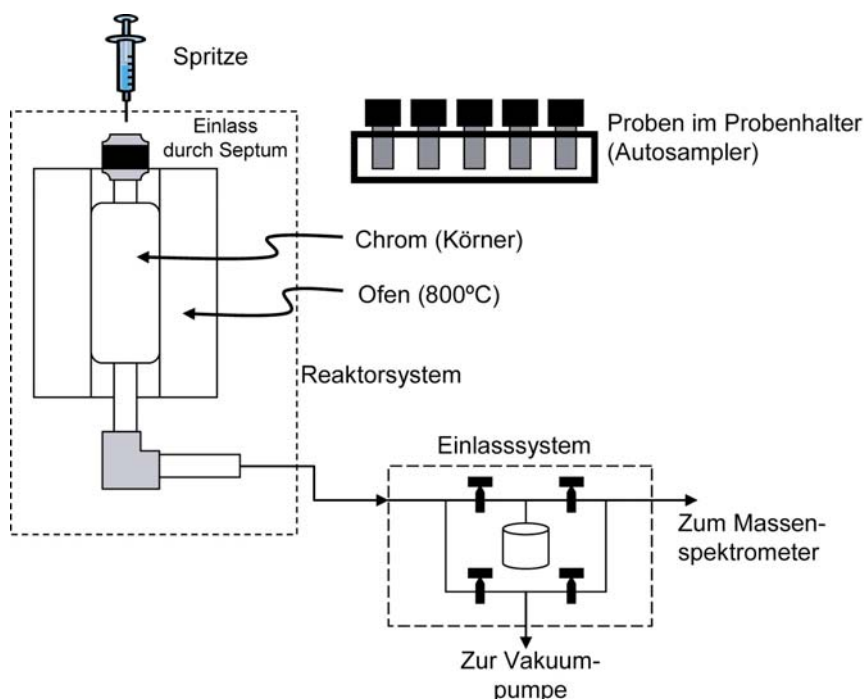
Nach Moser und Rauert 1980

Wie bereits erwähnt, stellt eine absolute Isotopenmessung einen komplizierten Vorgang dar und ist nur selten wirklich notwendig. In der Praxis vergleicht man anhand der Massenspektrometrie die Isotopenzusammensetzung einer Probe mit derjenigen eines Standards. Weil Kondensations- und Absorptionsprozesse zu einer unkontrollierten Fraktionierung führen können, wird das flüssige Wasser zur $\delta^{18}\text{O}$ -Messung nicht direkt in den Massenspektrometer eingeführt; vielmehr wird zunächst ein Isotopenaustausch mit Kohlendioxidgas (CO_2) vorgenommen. Dieser Austausch zwischen den zu analysierenden Wasserproben und dem Referenzgas findet in einem auf 25 °C gehaltenem Wasserbad oder einem temperierten Metallblock statt (Abb. 1.6). Durch Gleichgewichtseinstellung zwischen dem CO_2 und dem Wasser wird das Isotopenverhältnis des Gases verändert. Anhand der Analyse des CO_2 kann dann die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung der Wasserprobe zurückberechnet werden. Die Bestimmung der Ausgangsisotopie des CO_2 -Gases ist dabei nicht zwingend nötig.

$\delta^{18}\text{O}$ -Messung

Abb. 1.7 > Montageskizze für die Vorbereitung der Wasserproben für die $\delta^2\text{H}$ -Messung mittels Massenspektrometer

Die Methode basiert auf dem Prinzip eines H-Devices.



Bei der $\delta^2\text{H}$ -Messung wird das Wasser der Probe reduziert, indem man es durch einen auf 800 °C erhitzten Chrom-Reaktor zirkulieren lässt (Abb. 1.7). Der dadurch gewonnene Wasserstoff wird anschliessend in einem Massenspektrometer auf seine Isotopenzusammensetzung analysiert. Eine weitere Messmethode verläuft analog zur $\delta^{18}\text{O}$ -Messung über eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasser und Wasserstoffgas, und ähnelt dem Aufbau in Abbildung 1.6. Das Gleichgewicht wird dabei mittels eines Katalysators bei konstanter Temperatur im Wasserbad oder eines temperierten Metallblocks herbeigeführt.

$\delta^2\text{H}$ -Messung

1.2 Tritium, das radioaktive Isotop des Wasserstoffs

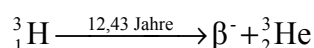
Tritium ist das einzige natürliche radioaktive H-Isotop. Auf Grund seiner Radioaktivität verhält es sich im Wasser anders als die stabilen Isotope. In der hydrogeologischen Praxis wird es vor allem wegen seiner Instabilität und seinen sehr unterschiedlichen Konzentrationen in der Umwelt verwendet. Der überwiegende Anteil an Tritium im Wasser ist anthropogenen Ursprungs.

Instabilität

1.2.1 Definitionen

Für Tritium wird hier das Symbol ^3H verwendet. In der Literatur findet man für Tritium auch das Symbol T, dies kann aber zu Verwechslungen mit der Temperatur führen. Tritiumatome sind instabil mit einer Halbwertszeit von 12,43 Jahre und zerfallen unter Abgabe von β^- -Strahlung zu stabilen Helium-3-Atomen (^3He) gemäss der folgenden Gleichung:

Definition Tritium



Da Tritium im Wasser in sehr geringen Mengen vorkommt, kann seine Konzentration nicht massenspektrometrisch gemessen werden. Tritiumkonzentrationen in Wasserproben werden deshalb durch den radioaktiven Zerfall und der dabei abgegeben Strahlung bestimmt. Die sehr schwache Strahlungsenergie (0,018 MeV), die bereits durch eine Schicht von nur etwa 5 μm Wasser oder 3 mm Luft völlig absorbiert wird, ist allerdings nicht leicht zu erfassen (vgl. Kap. 1.2.6).

^3H -Messung

Instabile Isotope werden auch Radioisotope genannt. Der Zerfall der Radioisotope folgt einer Kinetik erster Ordnung, d.h. die Zerfallsrate kann auf rein statistischer Basis bestimmt werden; sie ist zu jedem Zeitpunkt proportional zur Anzahl der in der Gesamtmenge vorhandenen Atome. Dies lässt sich mit folgender Differenzialgleichung ausdrücken:

Radioisotope

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

wobei t die Zeit und λ die radioaktive Zerfallskonstante ist. Um zu jedem beliebigen Zeitpunkt die Anzahl der Atome N zu erfassen, genügt es, das in dieser Gleichung angegebene Verhältnis über die Zeit zu integrieren. N_0 stellt dabei die Anzahl der Atome zum Zeitpunkt $t = 0$ (Anfang) dar. Es gilt:

Zerfallskonstante

$$\int_{N_0}^N \frac{dN}{N} = \int_0^t -\lambda \cdot dt, \quad \text{und} \quad \ln \frac{N}{N_0} = -\lambda \cdot t$$

Daraus lässt sich die folgende Gleichung ableiten, welche die Anzahl der Atome N relativ zur Zeit t gegenüber der ursprünglichen Anzahl der Atome N_0 in der Probe darstellt:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

Die Halbwertszeit $T_{1/2}$ ist die Zeit, nach der die Hälfte der ursprünglich in einer Wasserprobe enthaltenen radioaktiven Atome zerfallen ist. Sie ist für jedes radioaktive Isotop charakteristisch. Es gilt daher:

Halbwertszeit

$$e^{-\lambda T_{1/2}} = \frac{1}{2} \quad \text{und damit} \quad T_{1/2} = \ln 2 / \lambda$$

Daraus wiederum lässt sich folgende Gleichung ableiten:

$$N = N_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t}$$

Ältere Arbeiten geben für Tritium noch eine Halbwertszeit von 12,3 Jahren an. Mittlerweile wird die Halbwertszeit von Tritium aber auf 12,43 Jahre geschätzt.

1.2.2 Einheiten

In der Praxis wird nicht die ^3H -Konzentration im Wasser, sondern die Anzahl der von der Probe emittierten β^- -Teilchen pro Zeiteinheit gemessen. Die ^3H -Konzentration wird somit von der Aktivität des Tritiums in Wasser abgeleitet. Die Aktivität spiegelt die Anzahl der zerfallenen Atomkerne eines Elements pro Massen- und Zeiteinheit wider. In Wasser wird sie als ^3H -Einheit ausgedrückt (Abkürzung TU für «Tritium Units»). Eine ^3H -Einheit entspricht einem Verhältnis von einem ^3H -Atom pro 10^{18} stabilen ^2H - und ^1H -Atomen.

^3H -Einheit

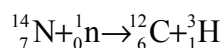
Die IAEA hat vor einiger Zeit vorgeschlagen, den Begriff «Tritium Units» durch «Tritium Ratio» (TR) zu ersetzen, da letztgenannter Begriff der Definition der Masseinheit von Tritium im Wasser besser entspreche. Diese Definition ist aber zweideutig, da sie eher eine relative Konzentration als eine Aktivität ausdrückt. Um den Zusammenhang zwischen der Definition der Aktivität und jener der Konzentration herzustellen, nimmt man an, dass eine ^3H -Einheit im Wasser einer ^3H -Radioaktivität von 0,119 Becquerel pro Liter entspricht. Die Masseinheit Becquerel (Bq) ist die internationale Einheit für Radioaktivität. Ein Becquerel entspricht der Aktivität einer Strahlungsquelle, bei der pro Sekunde im Mittel ein Atomkern eines radioaktiven Nuklids zerfällt. Das Becquerel hat die Masseinheit Curie (Ci) ersetzt, welche in der Schweiz nicht mehr verwendet wird ($1 \text{ Ci} = 37 \cdot 10^9 \text{ Bq}$).

Tritium Ratio

1.2.3 Natürlich produziertes Tritium

Die gesamte natürliche ^3H -Produktion wird auf 0,25 Atome pro Zentimeter der Atmosphäre und pro Sekunde geschätzt, d. h. weltweit 20 g Tritium oder eine Aktivität von $7 \cdot 10^{16} \text{ Bq}$ pro Jahr (Rozanski et al. 1991). Es entsteht, indem durch kosmische Strahlung beschleunigte Neutronen in der Atmosphäre auf Stickstoff-14-Atome (^{14}N) prallen. Hierfür gilt folgende Reaktion:

Tritium in der Atmosphäre,
natürliche Herkunft



Zwei Drittel des Tritiums entstehen in der Stratosphäre, ein Drittel in der Troposphäre. Die gesamte weltweit vorhandene ^3H -Menge in der Atmosphäre wird auf 3,6 kg oder $1,3 \cdot 10^{18} \text{ Bq}$ geschätzt. Tritium wird anschliessend zu Wasser oxydiert und gelangt somit in den Wasserkreislauf.

1.2.4 Anthropogen produziertes Tritium

Atombombenversuche

Tritium wurde durch verschiedenste Atombombenversuche künstlich in der Atmosphäre produziert. Dabei generierten Atombomben mit nuklearer Verschmelzung (Wasserstoffbomben) viermal mehr Tritium als Atombomben mit nuklearer Spaltung. Die dadurch an die Umwelt abgegebene ^3H -Menge war sehr gross. Allein zwischen Oktober 1952 und Ende 1962 gaben russische, amerikanische und englische Atombombenversuche ungefähr 600 kg Tritium an die Atmosphäre ab. Die Atombombenversuche in der Atmosphäre wurden 1963 beendet, nachdem die beteiligten Länder einen Vertrag zur Einschränkung nuklearer Versuche unterzeichnet hatten.

Bombentritium

Somit erreichte die ^3H -Aktivität in der Atmosphäre im Jahr 1963 ihren Höhepunkt. Nur China und Frankreich haben zwischen 1967 und 1980 weitere Atombombenversuche in der Atmosphäre durchgeführt, wodurch über diese Zeitperiode insgesamt etwa weitere 20 kg Tritium freigesetzt wurden. Seit 1980 fand in der Atmosphäre kein weiterer Versuch mehr statt. Ungefähr 75 % des durch Atombombenversuche entstandenen Tritiums wurden in die Stratosphäre der nördlichen Erdhalbkugel und 25 % in die Stratosphäre entlang des Äquators abgegeben.

^3H -Höhepunkt

Atomkraftwerke

Die Atomindustrie gibt Tritium über Abgase und Abwässer an die Umwelt ab. Reaktoren mit schwerem Wasser (Wasser angereichert an schweren ^2H -Atomen) verursachen dabei die grössten ^3H -Emissionen. Rozanski et al. (1991) fassen die ^3H -Produktion der verschiedenen Reaktortypen im Detail zusammen.

Atomindustrie

Die durch militärische Einrichtungen verursachten ^3H -Emissionen sind dagegen schwer abzuschätzen. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass grössere Mengen an Tritium hergestellt werden. In den USA sind dies fast 5 kg pro Jahr, um diejenige Menge zu kompensieren, welche in den Atomwaffenbeständen enthaltenen ca. 100 kg Tritium beim radioaktiven Zerfall verloren geht. Versuchsreaktoren, in denen Energie durch Kernfusion von Wasserstoff produziert werden soll, stellen zukünftige potentielle ^3H -Quellen dar.

Militärische ^3H -Emissionen

Allgemeine Verbrauchsprodukte

Beachtliche ^3H -Mengen sind in Leuchtfarben und gasförmigen Lichtquellen enthalten. In Leuchtfarben kommt Tritium in Polymerketten von Polystyrol vor. Die emittierte β -Strahlung regt die Moleküle an, die dann unter Abgabe einer leuchtenden Strahlung in ihren minimalen Energiezustand zurückkehren. Unternehmen, die diese Materialien produzieren, sind daher bedeutende ^3H -Quellen und können somit die geographische ^3H -Verteilung in der Atmosphäre oder in Gewässern lokal beeinflussen.

Leuchtfarben, gasförmige
Lichtquellen

Die Verwendung von Tritium in der Uhrenindustrie beschränkt sich heute im wesentlichen noch auf Leuchtfarben für Tauchuhren. Bei den übrigen Uhren wird kaum mehr Tritium eingesetzt.

Uhrenindustrie

Die Verbrennung dieser Substanzen in Kehrlichtverbrennungsanlagen gibt ebenfalls grosse ^3H -Mengen an die Atmosphäre ab (Rozanski et al. 1991). Ferner sind ^3H -haltige Produkte auf Abfalldeponien wahrscheinlich für einen grossen Teil der Radioaktivität im dortigen Sickerwasser verantwortlich (vgl. Kap. 2.5.5).

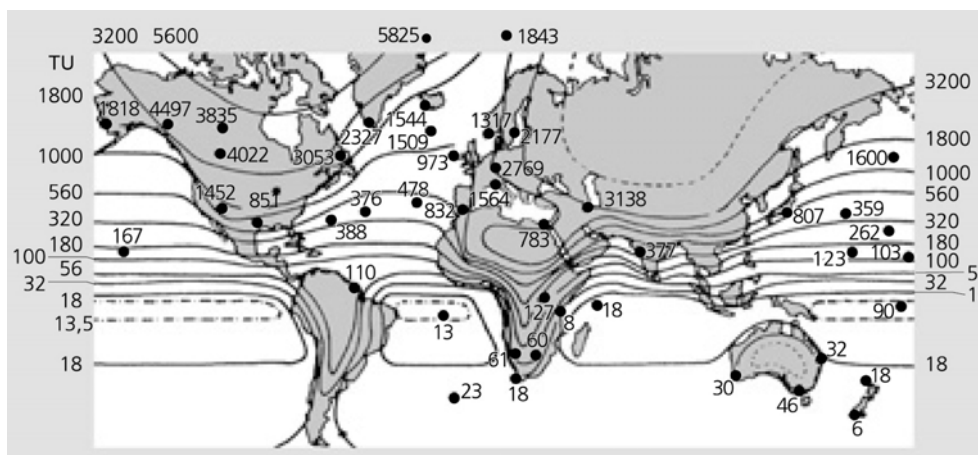
Kehrlichtverbrennungsanlagen,
Abfalldeponien

1.2.5 Tritium im Niederschlag

Die IAEA beobachtet weltweit die Isotopenzusammensetzung im Niederschlag. Abbildung 1.8 zeigt die weltweite Verteilung der atmosphärischen ^3H -Aktivität des Jahres 1963 auf dem Höhepunkt der Atomversuche in der Atmosphäre. Dabei ist ein deutlicher Unterschied zwischen den beiden Erdhalbkugeln zu erkennen. Die ^3H -Aktivität in der südlichen Hemisphäre ist weit niedriger als diejenige der nördlichen Hemisphäre. Die höchsten ^3H -Aktivitäten wurden auf der südlichen Hemisphäre allerdings auf Grund der atmosphärischen Zirkulation erst verzögert in den Jahren 1964–1965 gemessen.

Weltweite Beobachtung der ^3H -
Aktivität im Niederschlag

Abb. 1.8 > Weltweite Verteilung der ^3H -Aktivität im Niederschlag des Jahres 1963



Nach Moser und Rauert 1980

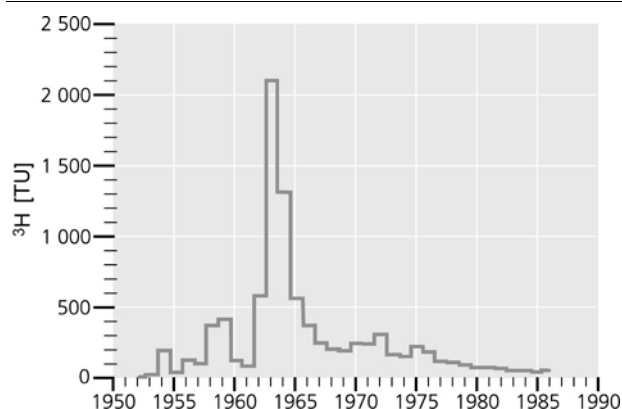
Die Verteilung der ^3H -Aktivität innerhalb eines Landes wird im Wesentlichen durch die Niederschlagsgegebenheiten (Klimazonen) sowie durch lokale industrielle ^3H -Quellen beeinflusst. Abbildung 1.9 stellt die Schwankungen der ^3H -Aktivität im Niederschlag der Schweiz über mehrere Jahrzehnte dar. Der Höhepunkt des Jahres 1963 und die nachfolgende exponentielle ^3H -Abnahme bedingt durch den radioaktiven Zerfall sind deutlich zu erkennen. Die ^3H -Aktivitäten weisen ausserdem saisonale Schwankungen mit Maxima am Sommer- und Minima am Winteranfang auf. Diese Schwankungen ergeben sich durch einen starken ^3H -Eintrag in die Troposphäre, wel-

Schwankungen der ^3H -Aktivität

cher gegen Ende des Frühlings aus dem Stratosphärenreservoir einsetzt. Seit der Unterzeichnung des Vertrages zur Einschränkung der atmosphärischen Atomversuche im Jahre 1963 nimmt die ^3H -Aktivität auch in der Schweiz stetig ab. Dies wiederum erschwert zunehmend die ^3H -Analyse in natürlichen Gewässern (vgl. Kap. 1.2.8).

Abb. 1.9 ^3H -Aktivität im Niederschlag der Schweiz

Fast die gesamte ^3H -Menge ist den Atombombenversuchen zuzuschreiben.



Nach Pearson et al. 1991

1.2.6 Labormethoden für die ^3H -Messung

Die ^3H -Menge im Wasser ist so gering, dass man im Gegensatz zu den stabilen Isotopen weder absolute Konzentrationen noch Isotopenverhältnisse messen kann. Wie in Kapitel 0 erläutert, kann die ^3H -Menge mittels der Messung der Radioaktivität bestimmt werden. Die einfachste Methode, um die ^3H -Aktivität einer Wasserprobe zu bestimmen, ist eine direkte Messung der β^- -Strahlung mittels Flüssigszintillatoren. Entsprechende Geräte sind im Handel direkt verfügbar, und das Messprotokoll kann völlig automatisiert werden. Nach der Destillation wird der Wasserprobe eine szintillierende Flüssigkeit hinzugefügt. Die vom Tritium abgegebene Strahlung erregt dann die Moleküle des Szintillators. Um in ihren vorherigen Energiezustand zurückzukehren, geben die erregten Moleküle dieser Flüssigkeit Photonen ab, d.h. sie fluoreszieren. Diese Fluoreszenz liegt im Bereich der Wellenlängen von blauem Licht und dem angrenzenden ultravioletten Spektrum. Die Intensität des Lichtsignals steht im direkten Verhältnis zur Energie der vorhandenen radioaktiven Strahlung. Proportional zur Energie der β^- -Teilchen wandelt eine lichtsensitive Kathode (Photokathode) dieses Signal in einen elektrischen Impuls um.

Messung der Radioaktivität

Einer der limitierenden Faktoren der Radioaktivitätsmessung ist die Hintergrundstrahlung σ_{BF} , die jede schwächere Strahlung überdeckt. Die Hintergrundstrahlung wird durch die kosmische Strahlung, die Radioaktivität der Umwelt sowie durch Strahlung emittierender elektronischer Geräte verursacht.

Hintergrundstrahlung

Man spricht erst dann von einer messbaren Radioaktivität, wenn diese den doppelten Wert der Hintergrundstrahlung überschreitet (Kriterium = $2 \cdot \sigma_{\text{BF}}$). Eine ^3H -Messung

Messbare Radioaktivität

wird erst dann durchgeführt, wenn die Radioaktivität der Probe mindestens in der Größenordnung von $4 \cdot \sigma_{BF}$ liegt. Für jede Analyse wird deshalb ein Grenzwert der Hintergrundstrahlung, die sogenannte Nachweisgrenze $SD = 2 \cdot \sigma_{BF}$, und eine Messgrenze $SM = 4 \cdot \sigma_{BF}$ bestimmt (Chessel & Olive 1978).

Um den Nachweis- und Messgrenzwert zu verbessern, kann das Tritium vor der Analyse in der Probe angereichert werden. Es gibt drei Anreicherungsverfahren: Destillation, thermische Diffusion, sowie Anreicherung durch partielle Elektrolyse; letztere ist die am häufigsten verwendete Methode. Moleküle mit den Isotopen Tritium, Deuterium oder Sauerstoff-18 gehen weniger schnell in die Gasphase über als jene mit Wasserstoff-1 (Protium) oder Sauerstoff-16. Bei der Elektrolyse verdunsten somit bevorzugt die Moleküle mit dem leichteren Wasserstoff, während die flüssige Phase an schweren Isotopen, also auch an Tritium angereichert wird. Durch diese Methode kann die Probe um einen Faktor 10 bis 100 angereichert werden. Die ^3H -Menge wird anschliessend wie oben bereits beschrieben mit dem Flüssigszintillator bestimmt.

Anreicherungsverfahren

Eine andere Messmethode beruht darauf, dass die Wasserprobe im gasförmigen Zustand in ein Messrohr eines sogenannten Proportional-Zählrohrs eingespritzt wird. Die vom Tritium abgegebene Strahlung ionisiert das mit Gas gefüllte Messrohr (äussere Elektronen der Gasmoleküle werden herausgestossen = Stossionisation). Dabei wird ein elektrischer Strom erzeugt, der in direktem Verhältnis zur ^3H -Aktivität steht. Darum trägt dieses Messgerät den Namen «Gasproportionales Zählrohr». Nach elektrolytischer Anreicherung können so Messgrenzwerte von bis zu 0,1 TU erreicht werden. Die Analytik ist besonders empfindlich gegenüber Kontaminationen und Hintergrundstrahlung; deshalb schirmt ein dicker Bleimantel die Gasröhre ab. Eine Anlage zur Analyse einer Wasserprobe von wenigen Litern kann daher einige Tonnen wiegen.

Proportional-Zählrohr

Eine neuere Art der ^3H -Analytik basiert auf der Messung von Helium-3, welches beim Zerfall von Tritium entsteht (vgl. Kap. 1.2.1). Das Isotop Helium-3 der Probe liegt im Grundwasserleiter bereits in Gasform vor, und kann somit direkt als Gasphase beprobt werden. Es ist aber auch möglich, das in einer Wasserprobe aus Tritium entstandene Helium-3 zu analysieren (Schlosser et al. 1988; Schlosser 1992).

Methode mit Helium-3

1.2.7 Toxikologie von Tritium im Trinkwasser

Im Jahre 1985 hat die *Weltgesundheitsorganisation* WHO in ihren Berichten zur Erhaltung der Trinkwasserqualität folgende internationale Richtwerte (ohne Unterscheidung einzelner Elemente) für die Radioaktivität empfohlen (Weltgesundheitsorganisation WHO 1985):

WHO-Richtwerte

- > Radioaktivität α total: 0,1 Bq/l
- > Radioaktivität β total: 1,0 Bq/l, bzw. ungefähr 12 TU.

Die schweizerische Strahlenschutzverordnung vom 22. Juni 1994 (StSV, Stand 2005) setzt einen Grenzwert für den ^3H -Gehalt im Trinkwasser von 10 kBq/l (d. h. ungefähr 85 000 TU) fest. Die Freigrenze für das Tritium liegt bei einer maximalen Aktivität von

Grenzwert
Strahlenschutzverordnung

600 kBq, wobei die spezifische Aktivität von 6 kBq/l nicht überschritten werden darf. Für Aktivitäten unterhalb der Freigrenze kann das *Bundesamt für Gesundheit* BAG eine Umgangsbewilligung erteilen, z. B. für die Durchführung eines Tracerversuchs mit Tritium. Die Freigrenze für Radioaktivität ist so berechnet, dass die aufgenommene Dosis einen Wert von 10 μSv (1 Sv (Sievert) = 1 J/kg) nicht überschreiten sollte.

In der Europäischen Union ist der Grenzwert für den zugelassenen ^3H -Gehalt im Trinkwasser 0,1 kBq/l und somit 100-fach niedriger als jener der Schweiz.

Grenzwert Europäische Union

Der Einfluss von Tritium auf organisches Gewebe wird ausführlich in Takeda (1995) beschrieben.

1.2.8 Zukunft der ^3H -Methode

Seit der Vertragsunterzeichnung zur Einschränkung der Atombombenversuche in der Atmosphäre im Jahre 1963 hat die ^3H -Aktivität stetig abgenommen. Tritium hat heute in natürlichen Gewässern eine so niedrige Konzentration erreicht, dass es ohne spezielle Messmethoden nicht mehr gemessen werden kann. Wenngleich diese Tendenz generell begrüßenswert ist, so stellt sie doch die Zukunft des Tritiums als Markierstoff in der Hydrogeologie in Frage.

Niedrige ^3H -Aktivitäten

Wird der Teststop beibehalten, so wird mit grosser Wahrscheinlichkeit das Tritium in der hydrogeologischen Praxis bald nicht mehr verwendet werden können. Inzwischen werden leistungsfähigere Messmethoden für Tritium entwickelt und andere Isotope als Tracer im Wasserkreislauf gesucht (vgl. Kap. 1.2.6 und 1.4.4). Dennoch ist und bleibt Tritium das einzige radioaktive Isotop des Wassermoleküls.

1.3 Bestimmung der Verweilzeit mittels mathematischer Modelle

Die Theorie mathematischer Modelle, welche für den Transport und die Diffusion von Isotopen oder Elementen im Grundwasser eingesetzt werden, kann in diesem Bericht nicht umfassend behandelt werden. Es werden daher Modellierungen zur Grundwasserdatierung lediglich beispielhaft vorgestellt, wobei diese ebenso für stabile als auch für radioaktive Isotope angewendet werden können. Empirische Modelle werden im Detail dargestellt, da sie einfach anzuwenden sind und daher häufig in der Isotopenhydrologie benutzt werden. Die komplexeren Mischungsmodelle werden hier nur kurz erwähnt. Vertiefende und weiterführende Angaben zu diesem Thema können u.a. aus folgenden Literaturbeispielen entnommen werden: Etcheverry und Perrochet 1999, 2000, Hubert und Olive 1995, IAEA 1993, 1996, Maloszewski et al. 1992, Siegenthaler 1972 und Yurtsever 1995.

Modelltypen

Ein Beispiel für die Anwendung empirischer Modelle in der Hydrogeologie ist in Kapitel 1.3.1 anhand einer Studie über die Lutry-Quelle (Gemeinde Savigny, Kanton Waadt) dargestellt. Weitere Fallstudien aus der Literatur werden in Kapitel 2.1.5 beschrieben.

1.3.1 Empirische Modelle (lumped parameter models)

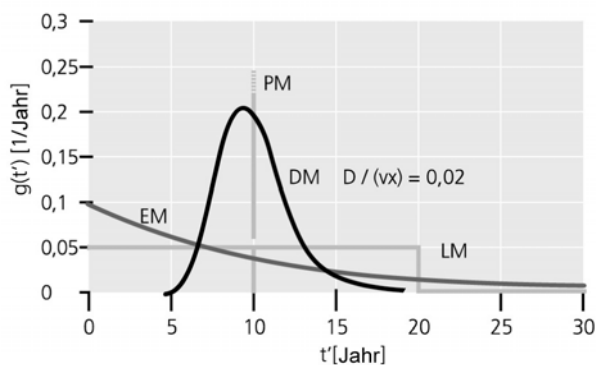
Empirische Modelle werden in der Isotopenhydrologie meist zur Ermittlung der mittleren Grundwasserverweilzeit herangezogen. Sie lassen sich besonders auf poröse und homogene Grundwasserleiter mit stationären Grundwasserverhältnissen anwenden. Alle Eigenschaften des Grundwasserleiters und deren Variationen werden in einer Transferfunktion zusammengefasst («lumped») und als Funktion $g(t')$ dargestellt. Letztere beschreibt das Verhalten des Systems für ein bestimmtes isotopisches Eingangssignal und ist abhängig von der mittleren Verweilzeit t_m des Wassers. Das Ausgangssignal $C_{out}(t)$ wird berechnet, indem das Eingangssignal $C_{in}(t-t')$ für einen gegebenen Zeitpunkt t' bestimmt und mit der Transferfunktion $g(t')$ und der Zerfallsgeschwindigkeit $e^{-\lambda t'}$ für Tritium gewichtet wird. Das Ausgangssignal steht somit mit dem im Niederschlag gemessenen Eingangssignal in der folgenden Beziehung:

$$C_{out}(t) = \int_0^{\infty} C_{in}(t-t') \cdot e^{-\lambda t'} \cdot g(t') \cdot dt'$$

Abbildung 1.10 zeigt die am häufigsten verwendeten Transferfunktionen.

Abb. 1.10 > Transferfunktionen für einfache empirische Modelle

DM: Dispersionsmodell (Dispersionsparameter D/vx : siehe Text weiter unten);
EM: Exponentialmodell; LM: lineares Modell; PM: Kolbenmodell.
Die durchschnittliche Verweilzeit t_m ist hier auf 10 Jahre festgelegt.



Nach Richter 1995

In der Praxis werden die Eingangssignale vor Ort gemessen oder von einer nahe gelegenen Messstation übernommen. In der Schweiz können dazu die Niederschlagsstationen der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) herangezogen werden (vgl. Kap. 3.1.2). Mit Hilfe des Eingangssignals und des gemessenen Ausgangssignals an der betrachteten Entnahmestelle kann dann die mittlere Grundwasserverweilzeit berechnet werden. Durch die begrenzte Anzahl von Niederschlagsmessstationen mit Isotopendaten ist das dort bestimmte Isotopensignal nicht immer repräsentativ für das Eingangssignal des zu untersuchenden hydrologi-

Transferfunktion

Eingangssignal

schen Systems. In einem solchen Fall müssen die herangezogenen Isotopendaten über einen Korrekturfaktor angepasst werden (Richter 1995).

Kolbenmodell (PM: Piston flow model)

Das Kolbenmodell stellt die einfachste Annahme dar, über die das Wasseralter in einem Grundwasserleiter bestimmen werden kann. Hierbei wird davon ausgegangen, dass keine Mischung und keine Veränderung der ^3H -Aktivität durch Dispersion, Diffusion oder sonstigen Austausch stattfinden. Die Aktivität im Grundwasser wird lediglich durch den radioaktiven Zerfall des ursprünglich im infiltrierten Wasser enthaltenen Tritiums verändert:

$$C_{\text{out}(t)} = \int_0^{\infty} C_{\text{in}(t-t_m)} \cdot e^{-\lambda t_m}$$

In diesem Modell wird ebenfalls angenommen, dass sämtliches Wasser dieselbe Distanz mit derselben Geschwindigkeit zurücklegt. Dies ist aber nur in homogenen Grundwasserleitern mit gleich langen Strömungslinien der Fall.

Exponentialmodell (EM: Exponential model)

Im Exponentialmodell wird die Altersverteilung des Wassers exponentiell dargestellt. Eine solche Verteilung ergibt sich, wenn innerhalb eines Grundwasserleiters durch Zufuhr von rezentem Wasser eine zunehmende Durchmischung mit älterem Wasser erfolgt. Das Verhältnis zwischen dem Eingangs- und dem Ausgangssignal wird dann folgendermassen beschrieben:

$$C_{\text{out}(t)} = \int_0^{\infty} C_{\text{in}(t-t')} \cdot e^{-\lambda t'} \cdot \frac{1}{t_m} e^{-\frac{t'}{t_m}} dt'$$

Hydrogeologisch ist dies etwa am Grundwasseraustritt eines geringmächtigen, homogenen Grundwasserleiters der Fall, bei dem die Grundwasseranreicherung über die gesamte Fläche erfolgt.

Dispersionsmodell (DM: Dispersion model)

Das Dispersionsmodell unterscheidet sich von den vorhergehenden Modellen durch den Einbezug der hydrodynamischen Dispersion. Die Altersverteilung $g(t')$ ist dann eine Funktion des Dispersionsparameters D/vx mit dem Dispersionskoeffizienten D , der mittleren Fliessgeschwindigkeit v und der Distanz x zwischen Infiltrations- und Messpunkt. Die Funktion $g(t')$ kann je nach der Art der Probenahme verschiedene Formen annehmen. Zuber (1986) unterscheidet im Wesentlichen zwei Fälle:

Kolbenmodell

Exponentialmodell

Dispersionsmodell

- > DM-C_{FR}: Die Proben werden in unterschiedlichen Tiefen des Grundwasserleiters entnommen. Die Messung ist repräsentativ für eine Mischung, bei welcher der Beitrag jeder Probe proportional zum Probenahmeintervall ist.
- > DM-C_{FF}: Die Probe wird am Austritt eines Grundwasserleiters oder an einem Piezometer bzw. Förderbrunnen entnommen. Die Konzentration wird dann über die Quellschüttung respektive Pumpmenge gewichtet.

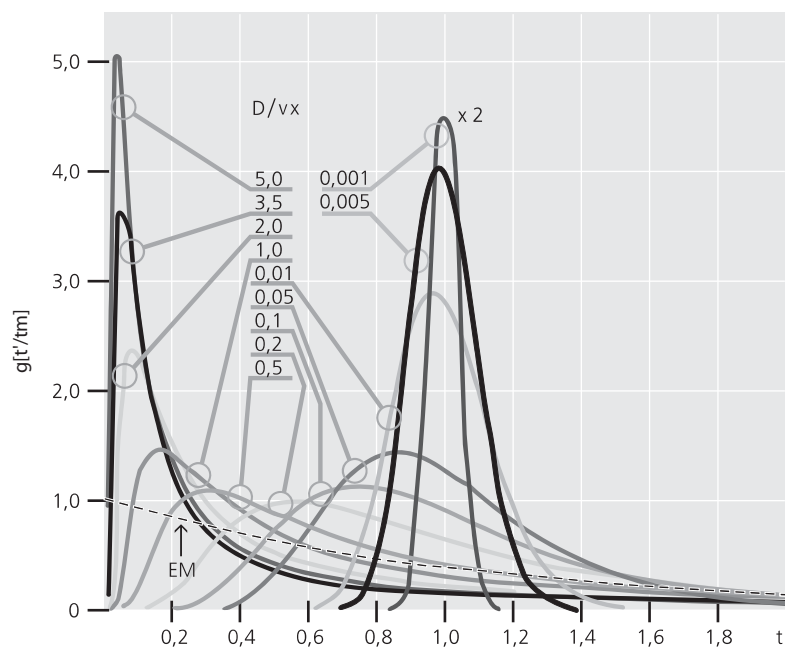
Abbildung 1.11 stellt das Verhalten der Transferfunktion bei unterschiedlichen Werten für den Dispersionsparameter dar.

Die Transferfunktion für $D/vx = 0,5$ kommt dem Exponentialmodell am nächsten. Bei grösseren Werten des Dispersionsparameters werden kürzere Verweilzeiten stärker gewichtet, und kleinere Werte geben der Funktion das Aussehen einer gedämpften Kolbenverteilung. Die Fallstudie der Lutry-Quelle illustriert diese Ähnlichkeiten (siehe Abb. 1.12).

Dispersionsparameter

Abb. 1.11 > Diagramm der Funktion $g(t')$ für DM-C_{FF} und unterschiedliche Werte des Dispersionsparameters D/vx

Die jeweilige Verweilzeit t' wird mit der durchschnittlichen Verweilzeit t_m des Markierstoffs im Grundwasserleiter normalisiert. $\times 2$: Verzerrung der vertikalen Skala für $D/vx=0,001$. Zum Vergleich ist die Kurve $g(t')$ für das Exponentialmodell (EM) dargestellt.



Nach Zuber 1986

Lineares Modell (LM: Linear model)

Im linearen Modell wird die Altersverteilung des Grundwassers im Untergrund für den Bereich von t_m zwischen 0 und $2 t_m$ als konstant angenommen. Sämtliche Verweilzeiten zwischen diesen Werten haben folglich dieselbe Eintrittswahrscheinlichkeit. Für die Transferfunktion $g(t')$ gilt dann:

$$g(t') = \frac{1}{2t_m} \text{ zwischen } 0 \text{ und } 2 t_m \quad \text{und}$$

$$g(t') = 0 \text{ für } t > 2 t_m$$

Lineares Modell

Kombination der Modelle

Die hier aufgeführten klassischen Modelle geben die Komplexität der hydrogeologischen Systeme nur näherungsweise wieder. Es ist jedoch möglich, mehrere dieser Modelle miteinander zu kombinieren (im Allgemeinen zwei), um sich der Realität anzunähern.

Modellkombination

Für die Kopplung zweier Modelle genügt es, die jeweiligen Werte $C_{out(1)}$ und $C_{out(2)}$ zu addieren, und zwar gewichtet mit den jeweiligen Anteilen p_1 und p_2 (wobei $p_2 = 1 - p_1$) der verwendeten Modelle (Richter et al. 1993):

$$C_{out} = p_1 \cdot C_{out(1)} + (1 - p_1) \cdot C_{out(2)}$$

Richter et al. (1992) haben das Programm «Multis» entwickelt, welches mehr als 30 verschiedene Modellkombinationen ermöglicht. Das DOS-kompatible Programm ist kostenlos bei seinen Autoren oder der IAEA erhältlich.

Anwendungsbeispiel: Lutry-Quelle

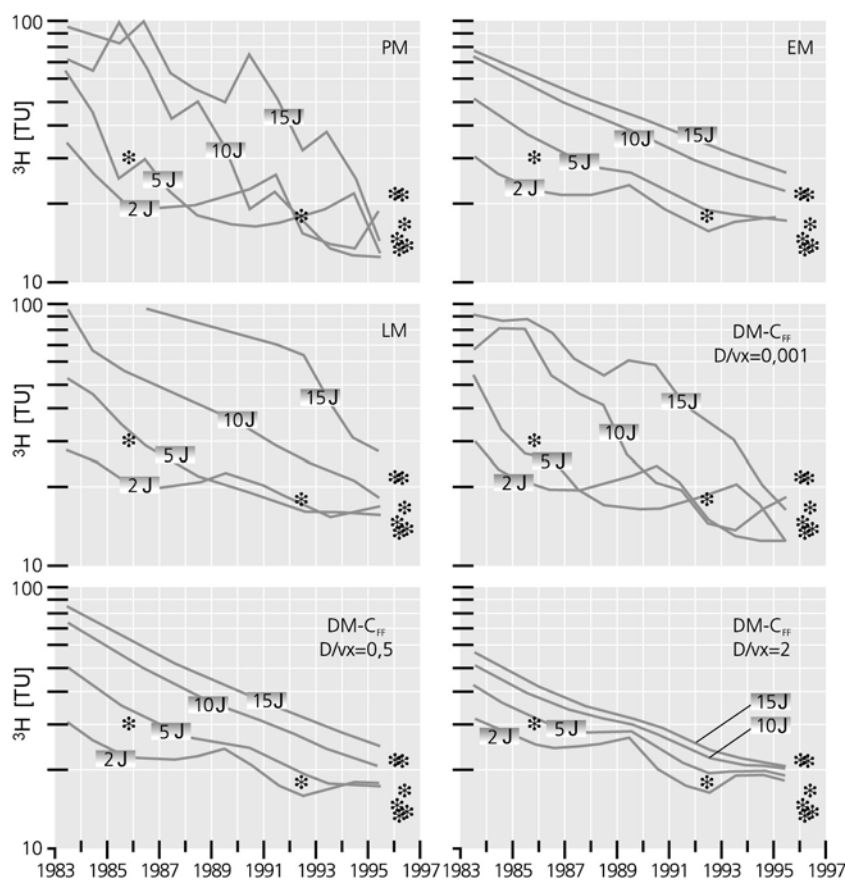
Die von Etcheverry und Parriaux (1998) untersuchte Lutry-Quelle in der Gemeinde Savigny nahe Lausanne war die erste Grundwassermessstelle des Moduls ISOT (Isotope im Wasserkreislauf) der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA (vgl. Kap. 3.1.2). Die Quelle bezieht ihr Wasser aus einem sandigen Poren-Grundwasserleiter der burdigalen Brackwassermolasse (Untere Süßwassermolasse USM). Die Quellschüttung weist Schwankungen zwischen 2,3 und 110 l/min auf. Unregelmässige Messungen erschweren die Erstellung einer genauen Ganglinie der Quellschüttung. Oft ist es aber gerade eine solche begrenzte Datengrundlage, auf die sich der Hydrogeologe in Studien für die Bestimmung der Grundwasserverweilzeit stützen muss, zumal wenn ihm keine Ergebnisse aus Markerversuchen zur Verfügung stehen. Im Rahmen der Studie (Hesske 1995) konnten für die Lutry-Quelle zwei ^3H -Werte aus den Jahren 1985 und 1992 herangezogen werden. Beide Messwerte stellen Stichproben dar und spiegeln somit nicht die zu erwartenden jahreszeitlichen Schwankungen wider. Allerdings

Molasse-Aquifer

konnte in den Archiven auch eine Messreihe aus dem Jahr 1996 gefunden werden, für welche die ^3H -Werte Schwankungen zwischen 13,7 und 21,7 TU aufwiesen. Mit Hilfe des Programms «Multis» (Version 3.11) wurden Berechnungen der mittleren Grundwasserverweilzeit durchgeführt. Abbildung 1.12 zeigt die Ergebnisse für die vier gängigsten Modelle. Schwankungen im Isotopen-Eingangssignal erschweren die Bestimmung der Grundwasserverweilzeit mit dem Kolbenmodell, da diese durch die Transferfunktion nicht ausgeglichen werden. Ausserdem ist das Kolbenmodell mit der geologischen Beschaffenheit eines Grundwasserleiters in der Molasse kaum vereinbar. Das Exponentialmodell entspricht dagegen besser den hydrogeologischen Gegebenheiten der Lutry-Quelle und schwächt die Schwankungen im Eingangssignal stark ab.

Abb. 1.12 > Anwendung des Kolben- (PM), Exponential- (EM), linearen (LM) und Dispersionsmodells < (DM-C_{ff}) für ^3H -Messungen an der Lutry-Quelle (Schweiz)

Die am Quellaustritt gemessenen ^3H -Konzentrationen sind mit einem Stern (*) dargestellt. Die Verweilzeit in Jahren (J) ist in schraffierten Kästchen angegeben. Für das Dispersionsmodell wurden drei extreme Werte des Dispersionsparameters $D/\nu x$ eingesetzt. Die Berechnungen wurden mit Multis 3.11 durchgeführt.



Mit dem linearen Modell erhält man ähnliche Ergebnisse wie mit dem Exponentialmodell. Ersteres eignet sich aber für dieses Fallbeispiel nicht, da hierin die verschiedenen Wasserkomponenten unterschiedlichen Alters prozentual gleichviel zum Gesamtabfluss beitragen. Das Dispersionsmodell stellt die dispersive Variante des Kolbenmodells dar und ist somit für diesen Fall ebenfalls schlecht geeignet. Das Ergebnis des Dispersionsmodells für einen Dispersionsparameter von 0,001 gleicht jenem des angeglichenen Kolbenmodells (Abb. 1.11); für $D/vx = 0,5$ entspricht es dem Ergebnis des Exponentialmodells. Das Ergebnis mit dem höchsten verwendeten Wert des Dispersionsparameters ($D/vx = 2$) hebt sich deutlich von den Ergebnissen der anderen Modelle ab, weil kurze Verweilzeiten am stärksten gewichtet und die Komponenten mit altem Wasser praktisch ignoriert werden.

Modellvergleich

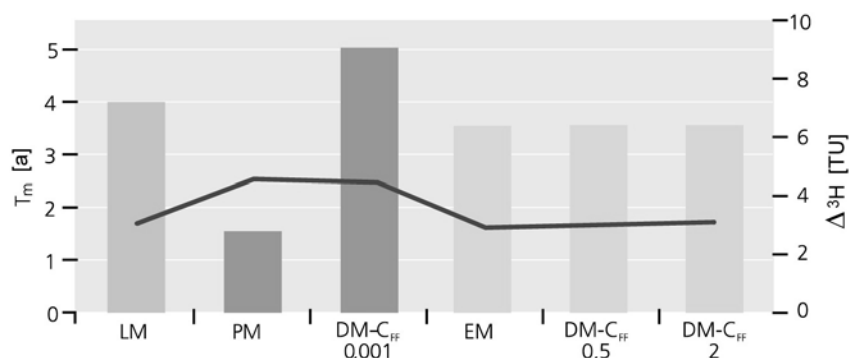
Das Programm «Multis» liefert für jede Modellberechnung zwei Verweilzeiten. Diese entsprechen den ersten beiden Kurven, für welche die Korrelation zwischen den gemessenen und den berechneten Werten am besten ist. Das Exponentialmodell, das für den Grundwasserleiter der Lutry-Quelle am besten geeignet ist, ergibt eine mittlere Verweilzeit von 3,5 Jahren. Die anderen Berechnungen mit Verweilzeiten von mehreren Jahrzehnten sind unter Berücksichtigung der hydrogeologischen Gegebenheiten nicht realistisch.

Grundwasser-Verweilzeit

Abbildung 1.13 vergleicht die Ergebnisse für die verschiedenen Modelle. Die Korrelationen (Standardabweichung in TU) ist für das lineare, das Exponential- und das Dispersionsmodell mit $D/vx = 0,5$ und $D/vx = 2$ besser als für das Kolben- und Dispersionsmodell mit $D/vx = 0,001$. In allen Fällen fällt die beste Abschätzung der Grundwasserverweilzeit zwischen 1,5 und 5 Jahre, die Wahrscheinlichkeit ist für Werte um 3,5 Jahre am höchsten. Die Ergebnisse stimmen gut mit jenen von Balderer (1990) überein, worin die maximale Grundwasserverweilzeit für solch lokale Fließsysteme auf einige Jahre abgeschätzt wird.

Abb. 1.13 > Vergleich verschiedener mittlerer Verweilzeiten (T_m), welche jeweils mit dem Kolben- (PM), Exponential- (EM), linearen (LM) und Dispersionsmodell berechnet wurden.

Die fettgedruckte Linie entspricht der Abweichung zwischen den berechneten und gemessenen 3H -Werten (Δ^3H [TU]). Die Berechnungen wurden mit Multis 3.11 durchgeführt.



Es fällt auf, dass das Exponentialmodell dasselbe Ergebnis wie das entsprechende Dispersionsmodell ($D/vx = 0,5$) liefert. Dies gilt jedoch nicht für das Kolbenmodell und das verwandte Dispersionsmodell ($D/vx = 0,001$), mit welchen man auf eine Verweilzeit von 1,5 respektive 5 Jahren kommt. Dieser Unterschied beruht möglicherweise auf den grossen Fluktuationen der Messwerte des Jahres 1996. In der Tat beträgt die mit dem Dispersionsmodell ($D/vx = 0,5$) und mit dem Mittel aller Monatswerte des Jahres 1996 berechnete Verweilzeit 4,5 Jahre.

Es ist wahrscheinlich, dass der in diesem Beispiel betrachtete Molassegrundwasserleiter im voralpinen Mittelland von oberflächennahen Wasserzuflüssen beeinflusst ist. In diesem Falle wäre es interessant, das Exponential- und das Kolbenmodell analog einer Studie über den Massenberg (vgl. Kap. 2.1.5) miteinander zu kombinieren. Eine derartige Kombination erfordert aber präzisere Informationen über die Fliessverhältnisse sowie über den Aufbau und die Geologie des Grundwasserleiters; die dafür notwendigen detaillierten Untersuchungen waren im Rahmen der hier präsentierten Studie jedoch nicht möglich.

1.3.2 Mischungsmodelle

Mischungsmodelle werden oft dazu benutzt, komplexe Prozesse zu beschreiben. Sie unterscheiden sich deutlich von den oben vorgestellten empirischen Modellen, indem sie die klassischen Gleichungen der Hydrodynamik, und nicht die hypothetische Altersverteilung im Grundwasserleiter berücksichtigen. Mischungs- und Dispersionsprozesse werden innerhalb von Zellen, die miteinander verbunden sind, berechnet. Für jede dieser Zellen wird eine Massenbilanz für den entsprechenden Zeitraum unter Berücksichtigung des jeweiligen Wasserflusses berechnet. Dadurch kann der Transport der gesamten Wassermenge durch das System simuliert werden. Die Mischung wird innerhalb jeder Zelle als vollständig angenommen.

Komplexe Prozesse

1.4 Weitere konventionelle Isotope in der Hydrogeologie

Der Begriff «Umweltisotop» bezeichnet jene Isotope, welche für Untersuchungszwecke nicht künstlich in die Gewässer eingeführt werden. Es gibt etwa 20 Nuklide, die als Umweltisotope in der Hydrogeologie genutzt werden. Bei gewissen Isotopen, wie etwa dem Tritium, kann die in der Umwelt natürlich vorkommende Menge durch künstliche Zufuhr stark verändert werden. In diesem Abschnitt werden einige konventionelle Isotope, vorgestellt, die in der Hydrogeologie häufig Anwendung finden, insbesondere Kohlenstoff-, Schwefel- und Stickstoffisotope.

Umweltisotope

1.4.1 Kohlenstoffisotope

Es gibt drei natürliche Kohlenstoffisotope:

- > ^{12}C – häufig (98,9 %), stabil
- > ^{13}C – selten (1,1 %), stabil
- > ^{14}C – sehr selten, radioaktiv ($T_{1/2} = 5\,730$ Jahre).

Kohlenstoff-14 (^{14}C) zerfällt unter Abgabe von β^- -Strahlung. Auf natürliche Weise durch Neutroneneinfang in der oberen Atmosphäre entstanden, wird ^{14}C ebenfalls künstlich durch Kernwaffenversuche generiert. Das Prinzip für die ^{14}C -Anwendung zur Wasserdatierung ist das Gleiche wie jenes von Tritium.

Kohlenstoff-14

Kohlenstoff ist in der Natur sehr reaktiv und kann durch unterschiedliche Reaktionen leicht von einem Reservoir zum anderen transferiert werden (zwischen Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre und Geosphäre). Besonders die Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre, Wasser und kalkhaltigem Gestein sollten für die ^{14}C -Bestimmung im Grundwasser berücksichtigt werden. Nach Korrekturen, grösstenteils bedingt durch Fraktionierungen während des Einbaus von Kohlenstoff in die unterschiedlichen Phasen, wird die ^{14}C -Aktivität einer gemessenen Wasserprobe mit der eines Oxalsäurestandards verglichen und in pmc (percentage of modern carbon) angegeben. Die Aktivität des Standards beträgt 100 pmc. Zum Beispiel enthält ein vor 5730 Jahren abgestorbener Baum 50 pmc, was 50 % des im Standard enthaltenen ^{14}C entspricht.

^{14}C -Austausch

Das Verhältnis der beiden stabilen Isotope ^{13}C und ^{12}C in Molekülen wird durch Fraktionierungen zwischen den verschiedenen Phasen des Kohlenstoffs kontrolliert (Clark & Fritz 1997). Besonders grosse Unterschiede im $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis gibt es dabei zwischen den Phasen, in denen der Kohlenstoff organisch gebunden ist (C im reduzierten Zustand; sehr niedriger Anteil an ^{13}C). Dort ist ^{13}C als CO_2 , als Karbonat oder auch als Karbonat-Ion im Wasser im Vergleich zu organischen Phasen angereichert. Das $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis von gelöstem anorganischem Kohlenstoff im Grundwasser wird daher grösstenteils durch Respirationsreaktionen in der Bodenzone, Lösung von Karbonatgestein, Wechselwirkung mit atmosphärischem CO_2 und/oder anthropogenen Komponenten geprägt (Clark & Fritz 1997; Vennemann & Angloher 2005). Die beiden stabilen Isotope ^{13}C und ^{12}C können somit als Tracer für anthropogen beeinflusstes Grundwasser eingesetzt werden. Kombiniert mit den stabilen Isotopen ^2H und ^{18}O oder auch in Verbindung mit Messungen von radioaktivem ^{14}C kann ein allfälliger C-Austausch mit der Umwelt festgestellt werden (Mazor 1991; Mook 1980; Moser 1992).

Kohlenstoff-12,
Kohlenstoff-13

1.4.2 Schwefelisotope

Schwefel liegt in Form der vier stabilen Isotope ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S und ^{36}S vor, wobei ^{32}S mit einem Anteil von etwa 95 % das am häufigsten vorkommende S-Isotop ist, gefolgt von ^{34}S mit etwa 4,2 %. Das Isotopenverhältnis der stabilen S-Isotope wird daher generell als $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ angegeben. Es gibt zusätzlich noch zahlreiche radioaktive S-Isotope, die aber eine sehr kurze Halbwertszeit besitzen und darum nur synthetisch hergestellt werden können.

Das $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis schwefelhaltiger Phasen im Grundwasser ist abhängig von Fraktionierungsprozessen während ihrer Entstehung (Clark & Fritz 1997). In der Regel ist der organisch gebundene Schwefel wie auch der reduzierte Schwefel in Sulfiden (z. B. Pyrit, Zinkblende, HS^- , etc.) an schweren Isotopen angereichert; beide haben daher ein niedriges $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ -Verhältnis im Vergleich zum oxidierten oder anorganisch gebundenen Schwefel im Sulfat (z. B. CaSO_4 , SO_2 , SO_4^{2-}).

Schwefel-32,
Schwefel-34

Der im Grundwasser gelöste Schwefel kann seinen Ursprung im Niederschlag haben, aus der Lösung schwefelhaltiger Gase in der Atmosphäre hervorgehen, sowie aus Lösungs- und/oder aus Oxidationsprozessen von Sulfaten, Sulfiden oder organisch gebundenem Schwefel in der Bodenzone, im Lockergestein und in Evaporiten stammen. Während der Kristallisation von Salzen in Evaporiten ist die Fraktionierung zwischen gelöstem Sulfat und schwefelhaltigem Salz (Gips, Anhydrit, Baryt) relativ gering und das Salz daher nur geringfügig am schweren Isotop gegenüber dem Wasser (z. B. Meerwasser) angereichert. Die Isotopenzusammensetzung mariner Evaporite spiegelt daher die Zusammensetzung der ozeanischen Sulfate im Laufe ihrer geologischen Entstehung wider. Die Isotopenzusammensetzung der Ozeane variiert aber markant in Abhängigkeit der unterschiedlichen Verwitterungs- und Erosionsraten der Kontinentalmassen, sowie der Reduktionsprozesse auf dem Land und im Ozean. Darum ist es möglich, Evaporite mit unterschiedlichem Alter durch Messungen der S-Isotope zu unterscheiden. Man kann auf diese Weise z. B. das Sulfat aus einem Evaporitgestein der Trias von einem des Kambriums unterscheiden. In Porenwässern mit mariner Herkunft kann der Sauerstoff im gelösten Sulfat die isotopische Ausgangssignatur des Meerwassers beibehalten, da bei niedrigen Temperaturen der Isotopenaustausch zwischen Wasser und gelöstem Sulfat sehr langsam verläuft. Nur wenn bakterielle Prozesse involviert sind, oder bei sehr niedrigem pH-Wert des Grundwassers, kommt es zu einem signifikanten O-Austausch zwischen Wasser und Sulfat. So können z. B. natürliche Sulfate von Sulfaten industriellen Ursprungs (z. B. Oxidation von SO_2 oder Sulfiden bei der Erzgewinnung) unterschieden werden (Krouse 1980; Moser 1992; Pearson & Rightmire 1980). Die S-Isotopie von Sulfat (als $\delta^{34}\text{S}_{\text{Sulfat}}$ -Wert dargestellt) wird daher auch oft in Verbindung mit der O-Isotopie im Sulfat ($\delta^{18}\text{O}_{\text{Sulfat}}$ -Wert) betrachtet (Clark & Fritz 1997).

Herkunft von Schwefel

1.4.3 Stickstoffisotope

Stickstoff besitzt zwei stabile Isotope, ^{14}N und ^{15}N , sowie zahlreiche Radioisotope von kurzer Halbwertszeit. Das mit Abstand grösste Reservoir an Stickstoff in der Atmosphäre stellt der molekulare Stickstoff N_2 dar (auch als Distickstoff bezeichnet). Da dieses Molekül thermodynamisch sehr stabil ist, wird der aktive Stickstoff in der Hydro- und Biosphäre fast ausschliesslich über bakterielle Reaktionen in organischen Molekülen und/oder als Ionen im Grundwasser fixiert. Im Grundwasser kommen die N-Isotope in Form von Nitrat (NO_3^-), Nitrit (NO_2^-) und Ammonium (NH_4^+), sowie in Aminosäuren vor. Wie auch grösstenteils für die S- und C-Isotope, wird die biologisch-bakteriell kontrollierte Fraktionierung von Stickstoff durch kinetische Prozesse geprägt (Fritz & Clark 1997).

Stickstoff-14,
Stickstoff-15

Die Fraktionierungsprozesse verlaufen bei der Gewinnung von «aktivem» Stickstoff durch anorganische Reaktionen, wie z. B. dem Haber-Bosch-Verfahren, deutlich anders. Der auf synthetische Weise gewonnene aktive Stickstoff, entweder in Form von Ammonium oder umgewandelt zu Nitrat bzw. Nitrit, hat daher oftmals eine andere Isotopenzusammensetzung als natürlicher aktiver Stickstoff.

Eine kombinierte Isotopenmessung von ^{15}N und ^{18}O in Nitraten erlaubt, den Ursprung des Stickstoffs zu bestimmen. Anhand der $\delta^{15}\text{N}_{\text{Nitrat}}$ - und $\delta^{18}\text{O}_{\text{Nitrat}}$ -Werte kann zum Beispiel Nitrat organischen Ursprungs von industriellem Nitrat unterschieden werden (z. B. Letolle 1980; Moser 1992; Clark & Fritz 1997).

1.4.4 Andere Isotope

Gascoyne und Kotzer (1995) geben eine Zusammenfassung der in der Hydrogeologie am häufigsten angewandten Isotope, mit Ausnahme der stabilen H- und O-Isotope (Abb. 1.14). Die Datierungsmöglichkeiten mittels Edelgasen (z. B. Argon und Krypton) werden in Oeschger (1972) vorgestellt. Krypton-85 (^{85}Kr) könnte in Zukunft Tritium ersetzen. Abgesehen von einem geringen Austausch mit seiner Umgebung ist ein Vorteil dieses Isotops, dass sein Gehalt in der Atmosphäre im Gegensatz zum Tritium derzeit zunimmt. Die in Wasser gelösten ^{85}Kr -Mengen sind jedoch sehr gering, so dass momentan noch Wasserproben von mehreren hundert Litern erforderlich sind. Tatsächlich ist es praktikabler, das Gas dem Grundwasser vor Ort zu entnehmen (Kazemi et al. 2006; Kropf 1996).

Edelgase

Brom-82 (^{82}Br) besitzt eine Halbwertszeit von 36 Stunden, Chrom-51 (^{51}Cr) von 27,8 Tagen. Beide Isotope haben den Vorteil, im Boden (Sand, Tone, etc.) nur gering absorbiert zu werden.

Brom-82,
Chrom-51

Abb. 1.14 > Anwendung verschiedener Isotope für Datierungen in der Hydrogeologie

Anwendungsbereiche

Die Effizienz einer Datierungsmethode hängt vor allem von der Qualität der zur Verfügung stehenden hydrogeologischen Informationen ab; nur anhand dieser Informationen können die Daten der Isotopenmessungen richtig interpretiert werden.

Isotop	$T_{1/2}$	Datierungs- massstab	Anwendungen
^{39}Ar	269 Jahre	10^3 Jahre	direkte Datierung
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	stabil	-	direkte Datierung
^{36}Cl	300 000 Jahre	10^6 Jahre	direkte Datierung und Herkunft von Salzen
^3He	stabil	10^2 Jahre	indirekte Datierung von Tritium
^4He	stabil	10^7 Jahre	direkte Datierung
^{81}Kr	210 000 Jahre	10^6 Jahre	direkte Datierung
^{85}Kr	10,8 Jahre	40 Jahre	direkte Datierung, Verschmutzungsindikator
^{129}I	$1,6 \cdot 10^7$ Jahre	$5 \cdot 10^7$ Jahre	direkte Datierung und Herkunft von Salzen
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	stabil	-	Herkunft einer Nitratbelastung
^{222}Rn	3,8 Tage	3 Wochen	Datierung von Ra/He, Charakterisierung von Strömungslinien, Markierstoff von jungem Wasser
^{226}Ra	1 600 Jahre	10^5 Jahre	Migrationsstudien
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	stabil	-	Herkunft von Salzen, Oxidations-/Reduktionsprozesse
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	stabil	-	Herkunft von Salzen
$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	250 000 Jahre	10^6 Jahre	Migration von Uran, Abschätzung des Potentials

Nach Gascoyne und Kotzer 1995

2 > Anwendungsmöglichkeiten

Nachdem in Kapitel 1 die theoretischen Grundlagen für die Anwendung der O- und H-Isotope vorgestellt wurden, beschreibt Kapitel 2 einige Beispiele für deren Anwendung in der hydrogeologischen Praxis. Dabei werden vorrangig Fragestellungen zur Grundwasserbewirtschaftung behandelt, ein Gebiet, auf dem sich die Isotopenmethoden bestens bewährt haben. Die Beispiele zur Wechselbeziehung zwischen Grund- und Oberflächenwasser decken dabei einen wichtigen Themenbereich der Hydrogeologie ab. Isotope und deren Anwendung in Schnee, Gletschern, Wasserläufen und Seen werden hier nicht behandelt. Des Weiteren werden Beispiele für den Einfluss menschlicher Aktivitäten auf das Grundwasser aufgeführt, insbesondere für die Anwendung der Isotopenmethoden in Studien über Grundwasserverunreinigungen sowie von Massenbewegungen.

Themenbereiche

2.1 Bewirtschaftung von Grundwasservorkommen

Die Methodik der stabilen Isotope leistet einen wertvollen Beitrag für weite Bereiche der Grundwasserbewirtschaftung. Anwendungsmöglichkeiten umfassen etwa die Bestimmung des Einzugsgebietes, der Grundwasserneubildung, der durchschnittlichen Verweilzeit, der Entnahmemengen, oder auch des Versalzungsgrades des Untergrundes.

2.1.1 Mittlere Höhe des Einzugsgebietes

Um Grundwasservorräte abzuschätzen oder die Grenzen von Schutzzonen einer Grundwasserfassung bestimmen zu können, ist es unerlässlich, das Einzugsgebiet des Grundwasserleiters zu kennen.

Der Höheneffekt, welcher die Isotopenfraktionierung beeinflusst (vgl. Kap. 1.1.7), ist ein geeignetes Mittel zur Bestimmung von Einzugsgebieten mit markanter und kontrastreicher Topografie. Mit der Höhenbeziehung lässt sich die mittlere Höhe des Einzugsgebietes einer Quelle bestimmen, indem die durchschnittliche Isotopenzusammensetzung des Quellwassers mit der regionalen Höhenbeziehung der Isotope verglichen wird. Diese Höhenbeziehung wird aus der Isotopenzusammensetzung im Niederschlag oder vorzugshalber in Quellen mit unterschiedlicher mittlerer Höhe des Einzugsgebietes abgeleitet. In Pearson et al. (1991) und Schürch et al. (2003) sind unterschiedliche Höhenbeziehungen der Isotope von verschiedenen klimatischen Regionen der Schweiz dargestellt.

Höhenbeziehung

Falls möglich sollte die Höhenbeziehung der Isotope jeweils direkt im Untersuchungsgebiet bestimmt werden, da die Isotopenfraktionierung verschiedenen lokalen Prozessen unterworfen ist. Der Höheneffekt kann durch die Isotopenfraktionierung bei der Verdunstung von Niederschlagswasser vor der Infiltration in den Untergrund, und bei erhöhten Temperaturen im Grundwasserleiter durch Isotopenaustausch zwischen Wasser und Gestein überlagert werden. Niederschlagswasser, welches zwar auf gleicher topographischer Höhe jedoch während einer anderen Klimaperiode infiltriert ist, hat zudem oft eine andere Isotopenzusammensetzung (vgl. Kap. 1.1.10). Bestimmte Wässer, wie zum Beispiel aus einem durch Verdunstung geprägtem See oder auch Meerwasser, können ebenfalls die ansonsten durch Niederschlagswasser geprägte Isotopenzusammensetzung eines Grundwasserleiters beeinflussen. Zusätzlich, kann unter Umständen Sickerwasser einer Abfallhalde die Isotopenzusammensetzung des Grundwassers beeinflussen, falls etwa Sickerwässer von Schuttabladeplätzen an schweren stabilen Isotopen und Tritium angereichert sind (vgl. Kap. 2.5.5).

Lokal unterschiedliche
Höhenbeziehungen

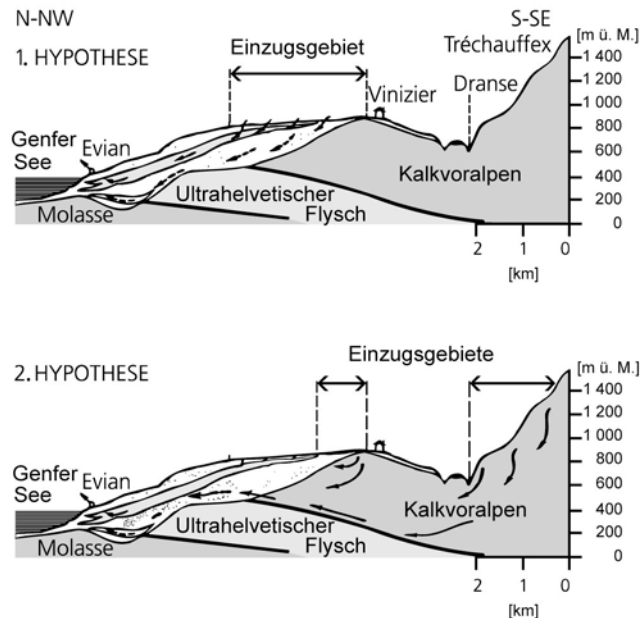
Eine Anwendung dieser Methodik beschreibt eine Fallstudie, bei der zwischen 1960 und 1970 das Einzugsgebiet der Mineralquelle von Evian, südlich des Genfersees gelegen, anhand der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Niederschlag und in Quellen bestimmt wurde (Blavoux & Letolle 1995). Darin wurden zwei Hypothesen zur Herkunft der Mineralwässer von Evian aufgestellt (Abb. 2.1). In der ersten Hypothese befindet sich das Einzugsgebiet des entsprechenden Grundwasserleiters auf dem Plateau von Vinzier, wo die Moränenbedeckung unvollständig ist und somit Niederschlagswasser infiltrieren kann. Die zweite Hypothese postuliert ein Einzugsgebiet südlich des Plateaus mit einer hydraulischen Verbindung zu den interglazialen Sanden bei Vinzier und unter Berücksichtigung der Überschiebung der Kalkvorpalen über den ultrahelvetischen Flysch als bevorzugtem Fliessweg.

Mineralquelle

Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert der Quelle in Evian beträgt $-10,6\text{‰}$ für die Periode 1964–1974, während der Wert des durchschnittlichen Niederschlags $-9,3\text{‰}$ auf derselben Höhe (385 m) beträgt. Dieser um $1,3\text{‰}$ -Punkte niedrigere Wert im Vergleich zum Niederschlag lässt auf ein 465 m höheres Einzugsgebiet schliessen. Dabei wird für die Veränderung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlags ein Gradient von $0,28\text{‰}$ pro 100 m angesetzt. Die mittlere Höhe des Einzugsgebietes der Mineralwässer von Evian liegt also deutlich darüber, etwa bei 850 m ($385 + 465$), wodurch die erste Hypothese bestätigt wird.

Mittlere Höhe Einzugsgebiet

Abb. 2.1 > Ermittlung der mittleren Höhe des Einzugsgebietes der Mineralwässer von Evian (Frankreich)



Nach Blavoux und Letolle 1995

Die Bestimmung der mittleren Höhe eines Einzugsgebietes ist ebenfalls für alte hydrologische Systeme möglich (z. B. Garziona et al. 2000; Mulch et al. 2004; Kocsis et al. 2007).

Für gewisse Grundwasserleitertypen (z. B. weitläufige Karstsysteme, manche Kluft-Grundwasserleiter, Gebiete mit mehreren Grundwasserstockwerken) kann das Einzugsgebiet allein anhand der mittleren Höhe nicht eindeutig lokalisiert werden. Jedoch können auch in solchen Fällen die Isotopenwerte – in Verbindung mit Kenntnissen zur lokalen Geologie und Hydrogeologie – wichtige Informationen zur Lage des Einzugsgebietes liefern.

2.1.2 Grundwasserneubildung über die ungesättigte Zone

Eine Schlüsselfrage zur Ermittlung der Grundwasservorräte besteht darin, ob der Grundwasserleiter tatsächlich eine Neubildung durch infiltrierendes Niederschlagswasser erfährt. Bei geringer und nur sporadischer Niederschlagsmenge bleibt diese Frage oft unbeantwortet. Isotopenmessungen können aber zur Lösung folgender Fragestellungen beitragen:

- > Kommt es aktuell zu Grundwasserneubildung? Dies betrifft vor allem Gebiete, in denen die Grundwasserneubildung nicht eindeutig nachgewiesen werden kann, insbesondere aride Gebiete. Für die nachhaltige Nutzung von Grundwasservorkommen und für die Einschätzung der Verunreinigungsrisiken (vgl. Kap. 2.5) ist es notwen-

Grundwasservorräte

dig, die Grundwasserneubildung sowohl räumlich als auch mengenmässig zu erfassen.

- > Wie hoch ist die jährliche Infiltrationsmenge über die ungesättigte Zone? Diese Frage ist wichtig für die Ermittlung der Grundwasserneubildungsrate, allerdings mit der Einschränkung, dass die Evapotranspiration über die Bodenzone ein nur schwer abschätzbarer Parameter in der Wasserbilanz ist.

Wenn Tritium im Grundwasser arider oder semiarider Gebiete nachgewiesen wird, so bedeutet dies nicht unbedingt, dass aktuell Grundwasserneubildung durch Niederschlagswasser erfolgt. Es ist möglich, dass ein ^3H -Austausch zwischen oberflächennahem Grundwasser und der Bodenfeuchte stattfindet. Bei einer besonders mächtigen ungesättigten Zone kann es sein, dass infiltrierendes Niederschlagswasser das tief gelegene Grundwasser noch nicht erreicht hat und ihm somit noch kein Tritium zugeführt hat.

Die Infiltration in die ungesättigte Zone beinhaltet zwei unterschiedliche Prozesse (Buttle & Leigh 1995; Diab et al. 1988):

Infiltration

- > Infiltration von Niederschlagswasser durch die Bodenschicht und Mischung mit Bodenwasser, das bereits durch Verdunstung an schweren, stabilen H- und O-Isotopen relativ zum Niederschlagswasser angereichert ist.
- > Schnelle Infiltration durch die porösen obersten Lockergesteinsschichten der ungesättigten Zone.

Daraus lassen sich die zwei Komponenten der Grundwasserneubildung bestimmen, nämlich eine langsame, diffuse Komponente und eine schnelle, präferentielle Komponente.

Komponenten der Grundwasserneubildung

Mehrere Methoden werden zur quantitativen Bestimmung der Grundwasserneubildung eingesetzt:

- > Mittels der ^3H -Methode wird eine Bilanz zwischen der Gesamtmenge an Tritium im Niederschlag und der ^3H -Menge im Sickerwasser der ungesättigten Zone erstellt. Mit $[^3\text{H}]_j$ als der ^3H -Aktivität und W_j als dem Wassergehalt der Gesteinsschicht j (in mm) der ungesättigten Zone, sowie $[^3\text{H}]_i$ als der ^3H -Aktivität und P_i als der Gesamtniederschlagsmenge für einen Zeitraum i (z. B. einen Monat) kann der Niederschlagsanteil r an der Grundwasserneubildung durch folgende Gleichung angegeben werden:

$$r = \frac{\sum_j ([^3\text{H}]_j \cdot W_j)}{\sum_i ([^3\text{H}]_i \cdot P_i)}$$

Die Genauigkeit für den Niederschlagsanteil an der Grundwasserneubildung hängt somit von der Messgenauigkeit des in der Bodenfeuchte enthaltenen Tritiums ab.

- > Mittels der Lage des ^3H -Maximums von 1963 im Profil der Bodenfeuchte können die vom Wasser zurückgelegte Distanz zwischen 1963 und dem Zeitpunkt der Probenahme, sowie die vertikale Versickerungsgeschwindigkeit von Wasser in der ungesättigten Zone bestimmt werden (Mazor 1991). In diesem Fall wird das Kolbenmodell angewandt. Falls das ^3H -Maximum von 1963 nicht messbar ist, kann für die Bestimmung der Versickerungsgeschwindigkeit künstlich mit Tritium angereichertes Wasser unter die aktive Wurzelschicht injiziert werden.
- > Fehlt das ^3H -Maximum von 1963, kann die in den örtlichen Niederschlägen gemessene ^3H -Aktivität mit jener in der Bodenfeuchte graphisch korreliert werden (Bredenkamp et al. 1974).

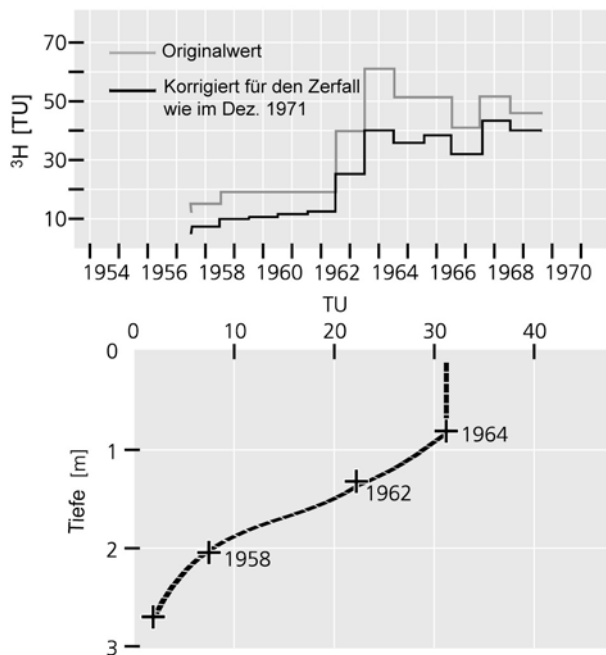
Die Neubildung in einem Grundwasserleiter in Transvaal (heute: Gauteng Provinz, Südafrika) wurde mittels letztgenannter Methode charakterisiert (Bredenkamp et al. 1974). Dazu wurden Bodenproben vorsichtig von Hand entnommen, um jeden Kontakt mit der Luft zu vermeiden. Die Bodenfeuchte der gewogenen Proben sowie ihre ^3H -Aktivität wurden im Labor bestimmt. Abbildung 2.2 zeigt die ^3H -Aktivität im Niederschlag in Pretoria und jene in der Bodenfeuchte in Abhängigkeit der Entnahmetiefe. Das Maximum der ^3H -Aktivität von 1963 ist nicht sichtbar. Das Profil wurde im Dezember 1971 aufgenommen, wobei die Kurve der ^3H -Aktivität der Niederschläge korrigiert wurde, um die Abnahme der Radioaktivität seit diesem Zeitpunkt zu berücksichtigen. Die korrigierte ^3H -Menge im Niederschlag betrug 1958 7 TU, 1962 bereits über 20 TU und 1964 mehr als 30 TU. Diese Werte wurden verwendet, um für verschiedene Zeitpunkte die Wassereindringtiefe mit vorgegebener ^3H -Aktivität zu bestimmen. Zum Beispiel wurde 1971 in 2 m Tiefe eine Bodenfeuchte beprobt, deren ^3H -Aktivität jener der Niederschläge von 1958 entsprach. Die Versickerungsfront ist demnach zwischen 1958 und 1971, d. h. binnen 13 Jahren, 2 m vorangeschritten, was einer durchschnittlichen Sickerungsgeschwindigkeit von ca. 0,15 m pro Jahr entspricht.

Bodenprofil, Bodenfeuchte

Die ^3H -Aktivität, welche dem Jahr 1962 entspricht, wurde 1971 in einer Tiefe von 1,4 m gemessen, womit die Durchschnittsgeschwindigkeit für diesen Zeitraum ca. 0,16 m pro Jahr beträgt. Für die ^3H -Front von 1964 erhält man entsprechend eine Sickerungsgeschwindigkeit von etwa 0,11 m pro Jahr. Die Unterschiede in den berechneten Werten sind entweder unterschiedlichen Bodeneigenschaften oder Schwankungen des Niederschlagsregimes zuzuschreiben. Eine einfache Multiplikation der Bodenfeuchte mit der Sickerungsgeschwindigkeit erlaubt die mittlere Grundwasserneubildungsrate für eine bestimmte Periode abzuschätzen.

^3H -Aktivität, ^3H -Front

Abb. 2.2 > Tritium im Niederschlag (oben) von Pretoria und im Bodenprofil (unten) von Transvaal (Südafrika)



Nach Bredenkamp et al. (1974), verändert durch Mazor (1991)

Zur Untersuchung eines Grundwasserleiters wird mitunter eine sehr grosse Anzahl von Isotopenmessungen benötigt. Für das Becken von Roswell (Neumexiko, USA) haben Gross et al. (1980) mehr als 3 000 ^3H -Messungen im Grundwasser und Oberflächenwasser, sowie fast 200 $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Analysen durchgeführt. Die ^3H -Messungen ermöglichten es, zwei Hauptkomponenten der Grundwasserneubildung zu erfassen: Eine schnelle Komponente mit hoher ^3H -Aktivität von über 20 TU bestehend aus Schneeschmelzwasser und Starkniederschlagswasser während der Sommermonate, und eine langsame Komponente mit geringer ^3H -Aktivität (<10 TU), die unterirdisch aus angrenzenden Grundwasserleitern zufliesst.

Eine Differenzierung der unterschiedlichen Komponenten der Grundwasserneubildung mittels stabiler Isotope war in diesem Fall nicht erfolgreich. Die Ursache dafür könnte darin liegen, dass entweder eine Mischung isotopisch ähnlicher Wässer, oder aber eine Mischung von Wässern einer durch unterschiedliche klimatische Verhältnisse (z. B. Luftfeuchtigkeitsunterschiede) angeglichenen Isotopenzusammensetzung vorliegen; auch eine Kombination beider Phänomene ist denkbar.

Für die Grundwasserneubildung relevante Flächen können ebenfalls über Kartierungen der Radioisotopengehalte lokalisiert werden. Yurtsever und Payne (1979) haben diese Methode für eine regionale Untersuchung der Grundwasserneubildung auf der Halbinsel von Qatar angewendet. Tritium wurde dabei in einer grossen Anzahl von Bohrproben eines oberflächennahen Grundwasserleiters gemessen und anschliessend auf einer

Probenanzahl

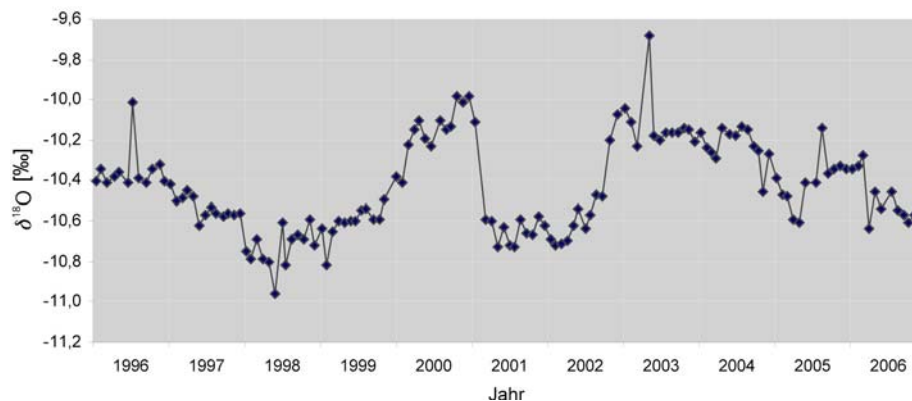
Kartierung der Radioisotope

Karte mit Linien gleicher Aktivität dargestellt. Dabei wurde angenommen, dass die Grundwasserneubildung von Zonen mit hoher ^3H -Aktivität in Richtung Zonen mit geringer ^3H -Aktivität erfolgt.

Die Charakterisierung von Einzugsgebieten und Grundwasserneubildungsraten kann auch durch Zeitreihenmessungen der stabilen H- und O-Isotope im Wasser erfolgen. Wie die langjährige Isotopendatenserie der Lutry-Quelle (vgl. Kap. 1.3.1) in Abbildung 2.3 beispielhaft zeigt, lassen sich langzeitliche Schwankungen in der Isotopenzusammensetzung an Quellen gut erkennen, auch wenn diese im Vergleich zum lokalen Niederschlag sehr gedämpft ausfallen. In oberflächennahen Lockergesteins-Grundwasserleitern mit Verweilzeiten von mehr als einem Jahr, sowie relativ kleinen Einzugsgebieten in mittleren Breitengraden und zentraleuropäischem Klima, findet meist eine gute Durchmischung der saisonal unterschiedlich geprägten Isotopie der Niederschlagswässer statt. Veränderungen über einen Zeitraum von einem oder mehreren Jahren sind in einem solchen Kontext wahrscheinlich auf Veränderungen der klimatischen Gegebenheiten oder aber durch Veränderungen in der Grundwasserzufuhr oder Evapotranspiration in der ungesättigten Zone zurückzuführen. Kuhn (2005) zeigte dabei, dass extreme Niederschlagsereignisse nicht nur zu höheren Quellschüttungen, sondern auch zu Schwankungen der stabilen Isotopenzusammensetzung des Quellwassers führen können (Abb. 2.3).

Zeitreihenanalyse

Abb. 2.3 > Langjährige Schwankungen des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes an der Lutry-Quelle (Schweiz)



Daten des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) (siehe Schürch et al. 2003; Kuhn 2005)

2.1.3 Verdunstung über die ungesättigte Zone

In ariden und semiariden Klimaregionen kann die Verdunstung von Wasser über die ungesättigte Zone höher als die Grundwasserneubildung sein. Der resultierende Rückgang der Wasservorräte ist in manchen Gegenden existenziell. Das Verständnis von Verdunstungsmechanismen und die Abschätzung entsprechender Verdunstungsmengen trägt dazu bei, die Wasservorräte besser bewirtschaften und z. B. einen Bewässerungsplan in der Landwirtschaft umsetzen zu können. Zahlreiche Veröffentlichungen beschreiben Studien, welche sich mit der Verdunstung von Wasser über die ungesättigte

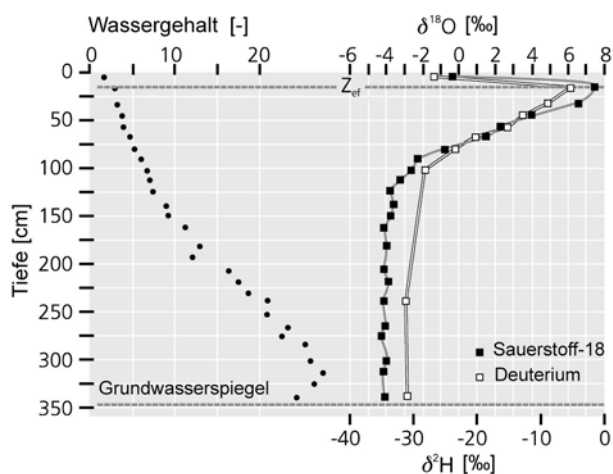
Aride, semiaride Gebiete

Zone beschäftigen; diese stützen sich zunehmend auf mathematische Modelle (Mathieu & Bariac 1995; Melayah et al. 1996). Sowohl die Bestimmung der Grundwasserneubildung, als auch der Verdunstung, erfordern die Entnahme geringer Mengen an Bodenfeuchte aus der ungesättigten Zone mittels Destillation im Vakuum unter Vermeidung von Isotopenfraktionierung. Versuche an verschiedenen Bodenproben haben gezeigt, dass das Destillat im Vergleich zum Perkolat (mobiles Wasser im Boden) um 5 bis 10 ‰ an ^2H und 0,3 bis 0,5 ‰ an ^{18}O angereichert sein kann (Araguas-Araguas et al. 1995). Die Fraktionierung während der Destillation im Labor hängt stark von der Beschaffenheit des beprobten Bodens ab. Die Interpretation von Isotopendaten aus der ungesättigten Zone kann daher einen systematischen Fehler enthalten, der auf dem Extraktionsprozess von geringen Wassermengen beruht.

Unter semiariden Klimabedingungen weist das Bodenwasser tendenziell ein charakteristisches vertikales Profil der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf (Abb. 2.4). In Böden mit oberflächennahem Grundwasserspiegel besteht ein Gleichgewicht zwischen Verdunstung und Versickerung. In der ungesättigten Zone wird das Wasser während der Verdunstung aus dem Grundwasser zur Geländeoberfläche hin zunehmend an schweren Isotopen angereichert. Im obersten Bereich der ungesättigten Zone findet der Wasseraustausch zwischen dem Boden und der Atmosphäre im Wesentlichen in Form von Wasserdampf statt.

Isotopenbodenprofil

Abb. 2.4 > Vertikales Profil der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Bodenwasser, Z_{ef} : Evaporationsfront, Namardé-Gebiet (Niger), April 1988



Nach Taupin et al. 1992

Ein solches Isotopenbodenprofil kann in zwei Zonen unterteilt werden:

- > Eine Zone mit annähernd exponentieller Anreicherung der schweren Isotope zwischen dem Grundwasserspiegel und der Tiefe Z_{ef} nahe der Geländeoberfläche. Diese Zone wird durch Wassertransport in zweiphasiger Form, nämlich als Wasserdampf und Flüssigkeit charakterisiert.

- > Eine Zone mit mehr oder weniger linearer Abreicherung der schweren Isotope von der Tiefe Z_{ef} hin zur Geländeoberfläche. Der Wassertransport in diesem relativ trockenen Teil des Isotopenprofils findet in Form von Wasserdampf statt. Die Abreicherung an schweren Isotopen ist das Ergebnis diffusiver Mischung von im Untergrund zirkulierendem Wasser und atmosphärischem Wasserdampf, welcher wiederum an schweren Isotopen abgereichert ist. Der Bereich mit der grössten Anreicherung an schweren Isotopen, nämlich die Tiefe Z_{ef} , wird als Evaporationsfront bezeichnet.

Der Evaporationsverlust in den beiden Zonen des Profils der ungesättigten Zone kann mittels Modellierung bestimmt werden (Barnes & Allison 1988). Im Folgenden werden die dazu herangezogenen Hauptgleichungen vorgestellt, ohne in die Details der Modellierung einzugehen. Für die Zone mit zweiphasigem Wassertransport wird die Evaporationsrate E (hier in [m/s]) durch folgende Gleichung beschrieben:

Evaporationsrate

$$E = D_{liq}^i \cdot \tau \cdot \frac{\theta}{Z_i}$$

wobei D_{liq}^i die Diffusivität des Isotops i in Wasser [m²/s], τ die Tortuosität [-] im Boden (Verhältnis zwischen der vom Wasser tatsächlich durchlaufenen Distanz und der linearen Distanz zwischen Ausgangs- und Endpunkt), θ die Gesamtfeuchte des Bodens [-] und Z_i die Diffusionsdistanz [m] der Isotope im Boden darstellt. Die Diffusionsdistanz Z_i des Isotops im Boden wird anhand der Verteilung der Isotopenzusammensetzung bestimmt, indem die Tiefe und alle bekannten physikalischen Parameter berücksichtigt werden. Die Tortuosität wird unter Berücksichtigung der Bodenbeschaffenheit abgeschätzt.

Für die Zone mit Wassertransport in Form von Wasserdampf wird die Evaporationsrate E (hier in [m/s]) mit folgender Gleichung berechnet:

$$E = D_{atm}^i \cdot \frac{(n - \theta)}{Z_{ef} \cdot \rho_w} \cdot (1 - h_{atm}) \cdot N_{sat}$$

wobei D_{atm}^i [m²/s] die Diffusivität des Isotops i in der Luft, n [-] die Porosität des Bodens, ρ_w [kg/m³] die Dichte von Wasser, Z_{ef} [m] die Evaporationsfront, h_{atm} [-] die relative Luftfeuchtigkeit und N_{sat} [kg/m³] den Gehalt an Wasserdampf im Boden bezeichnet.

Die verschiedenen Bodenarten der quartären Terrassen des afrikanischen Flusses Niger wurden mittels dieser Methode von Taupin et al. (1992) untersucht. Die Gegend gehört klimatologisch der Sahelzone an, welche unter dem Einfluss der innertropischen Konvergenzzone steht. Diese Zone trennt die gegen Südwesten ziehenden trockenen Luftmassen von den feuchten, gegen Nordosten ziehenden Luftmassen ab. Der Einfallswinkel der Sonnenstrahlen verändert im Laufe des Jahres die geographische Lage der Konvergenzzone und führt in dieser Gegend zu einem Wechsel zwischen einer

Bestimmung der Evaporationsrate

langen Trockenzeit (Oktober bis Mai) und einer kurzen feuchten Jahreszeit (Juni bis September). Der Jahresniederschlag in Niamey (Niger) beträgt durchschnittlich 555 mm, allerdings mit starken Schwankungen zwischen den einzelnen Jahren. Die relative Luftfeuchtigkeit hängt ebenfalls von der Lage der Konvergenzzone ab und schwankt über das Jahr von 17 % im Februar bis zu 75 % im September. Die Jahrestemperatur beträgt im Mittel ca. 30 °C.

Die physikalischen Parameter der Bodenzone wurden gemessen (Feuchtigkeit, Dichte, Porosität) bzw. abgeschätzt (Tortuosität). Für die Bodentemperatur gehen die Autoren von einer konstanten Temperatur von 30 °C aus. Weitere Parameter sind von der Temperatur abhängig und ergeben folgende Werte:

Bodenparameter

$$N_{sat} = 30,4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} / \text{m}^3$$

$$D_{atm} = 0,264 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 / \text{s}$$

$$D_{liq} = 2,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$$

Somit konnten für das Namardé-Gebiet (Niger) die Evaporationsraten für beide Zonen des Isotopenbodenprofils in Abbildung 2.4 wie folgt berechnet werden:

- > Zone mit zweiphasigem Wassertransport (Wasserdampf und Flüssigphase): Der ungenaueste Parameter ist die Tortuosität des Bodens (0,3 für Ton und 0,67 für groben Sand). Da der Boden hauptsächlich aus mittlerem und feinem Sand und wenig Ton besteht, wurde ein Wert zwischen 0,6 und 0,67 angesetzt. Die berechnete Evaporationsrate liegt dann bei einer Grundwasserspiegeltiefe von 350 cm zwischen 13 und 21 mm pro Jahr.
- > Zone mit Wassertransport in Form von Wasserdampf: Für eine Bodenfeuchtigkeit zwischen 20 und 30 % (Durchschnittswerte während der Trockenzeit) liegt die berechnete Evaporationsrate zwischen 11 und 15 mm pro Jahr.

Die berechneten Evaporationsraten der beiden Zonen entlang des Isotopenprofils stimmen gut überein, was auf ein Gleichgewicht des Wassertransportes über das gesamte Bodenprofil hindeutet. Die Autoren der Studie weisen darauf hin, dass die Ergebnisse dieser Modellierung gut mit den Ergebnissen einer chemischen Bilanz von Chloridprofilen übereinstimmen.

2.1.4 Wasserbilanz eines Grundwasserleiters

Um der Übernutzung eines Grundwasserleiters vorzubeugen, sollte die Bilanz von Grundwasserneubildung und Grundwasserentnahme an Förderbrunnen kontinuierlich überwacht werden. Geyh und Sonne (1983) haben die Anwendungsmöglichkeiten der Isotope für die Überwachung von Grundwasservorkommen anhand eines genutzten Grundwasserleiters im Mainzer Becken (Deutschland) überprüft.

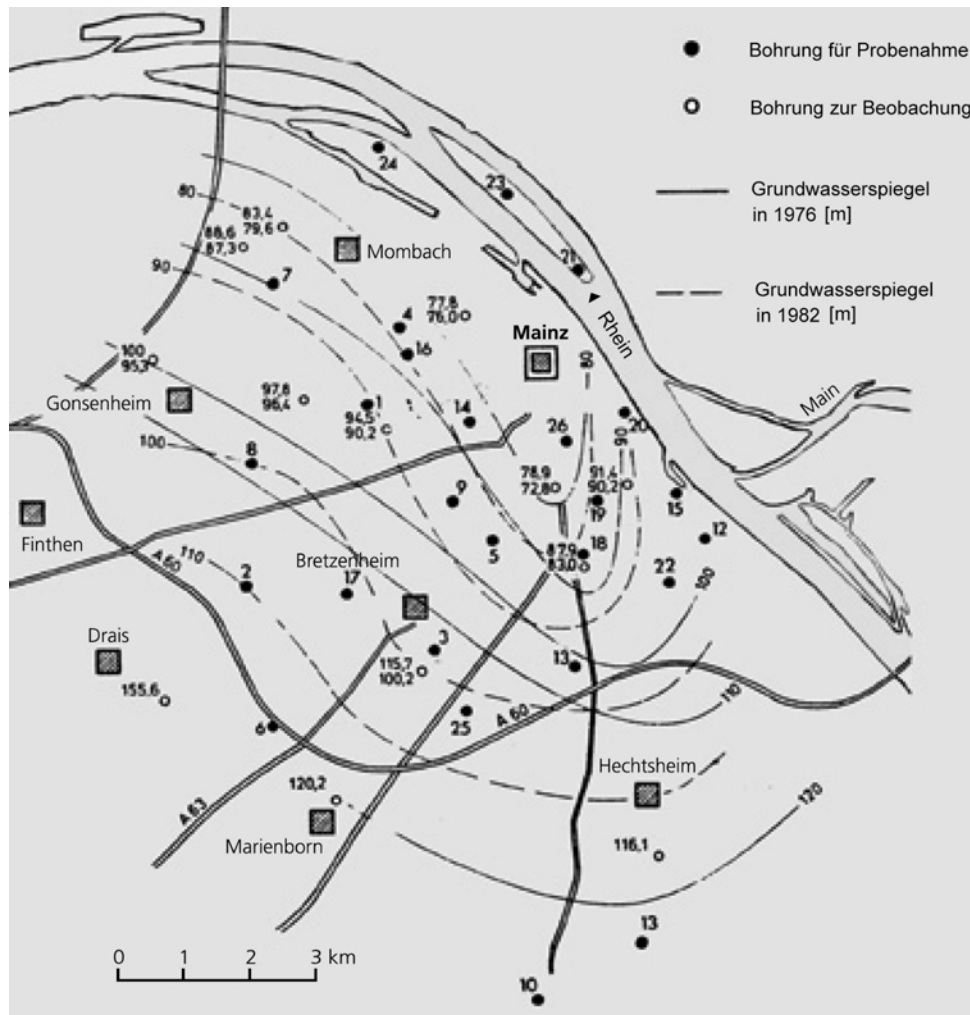
In einem als Trinkwasser genutzten Grundwasservorkommen könnte der Einsatz künstlicher Markierstoffe wie Salze, Fluoreszenztracer oder Radioisotope unter Umständen Probleme technischer, gesundheitlicher und politischer Art verursachen. Stabile Isotope könnten dagegen aufgrund zu geringer zeitlicher Schwankungen in ihrer Zusammensetzung ungeeignet zur Bestimmung der unterschiedlichen Komponenten im Grundwasser sein. Deshalb wurden in diesem Fall die natürlich im Wasser vorliegenden radioaktiven Isotope herangezogen. Da die untersuchten Wässer ein maximales Alter von 40 000 Jahre aufweisen, wurde die ^{14}C -Methode ($T_{1/2} \approx 5730$ Jahre) gewählt. Dabei musste jedoch die chemische Reaktivität von Kohlenstoff mitberücksichtigt werden (vgl. Kap. 1.4.1). Normalerweise reagiert das als Kohlensäure im Wasser enthaltene Kohlendioxid mit Karbonaten und Feldspäten des Grundwasserleiters, wodurch die im Wasser enthaltene ^{14}C -Menge um über 60 % verringert wird. Falls keine Korrektur zur Berücksichtigung dieser chemischen Reaktionen vorgenommen würde, könnte das Wasseralter überschätzt werden. In der hier vorgestellten Studie wurde von den Autoren auf eine Korrektur verzichtet, da der betrachtete Zeitabschnitt im Vergleich zur langen ^{14}C -Beobachtungsperiode kurz, und somit nicht das absolute Wasseralter, sondern allein die ^{14}C -Differenz von Interesse sei.

^{14}C -Methode

Der untersuchte Bereich des nordöstlichen Mainzer Beckens erstreckt sich über 75 km², wovon 15 km² im Siedlungsgebiet liegen. Im Osten und Norden grenzt er an den Rhein (Abb. 2.5), welcher als Vorfluter für von Süden und Westen anströmendes Grundwasser dient. Der aus Kalksteinen des Miozän (Aquitainen) bestehende Grundwasserleiter ist ca. 80 m mächtig (50 % wasserundurchlässiger Mergel mit einer Porosität von 1 bis 1,5 %) und ist mit bis zu 20 m Löss bedeckt (Abb. 2.6).

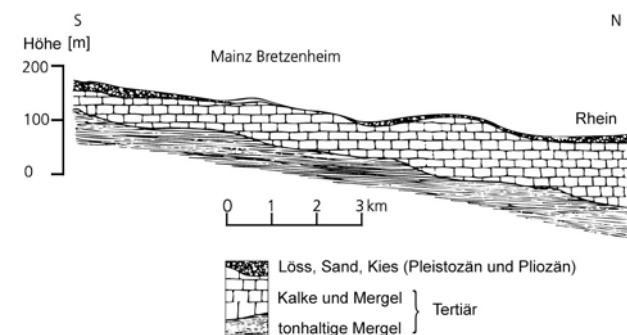
Kalkstein-Aquifer

Abb. 2.5 > Probenahmestellen und Isolinien des Grundwasserspiegels im nordöstlichen Mainzer Becken



Nach Geyh und Sonne 1983

Abb. 2.6 > Geologisches Süd-Nordprofil des Grundwasserleiters des nordöstlichen Mainzer Beckens



Nach Geyh und Sonne 1983

Die Grundwasserneubildung eines Jahres innerhalb des Beckens beträgt 4 bis $9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. Zwischen 1969 und 1976 wurden jährlich $8,5 \cdot 10^6 \text{ m}^3$ Grundwasser gefördert, infolgedessen der Grundwasserspiegel jährlich um 0,5 bis 4 m absank. Verringerte Grundwasserentnahmen sowie häufigere Niederschläge in den darauf folgenden Jahren liessen den Grundwasserspiegel wieder seinen ursprünglichen Stand erreichen. Bei einer Oberfläche von 75 km^2 , einer effektiven Porosität von 1 % und einer Mächtigkeit von 80 m, besitzt der Grundwasserleiter ein Wasservolumen von $60 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. Es ist nicht bekannt, ob einige Teile des Grundwasserleiters stärker von der Übernutzung betroffen waren als andere.

Grundwasserneubildung

Alle 2 Jahre wurden die ^{14}C -Isotopenwerte (vgl. Kap. 1.4.1) im Wasser der Entnahmebrunnen gemessen, um eine Wasserbilanz zwischen Grundwasserneubildung und Grundwasserentnahme zu erstellen. Im westlichen und zentralen Bereich des Einzugsgebietes schwankt das Isotopenalter zwischen 2000 und 30000 Jahren. Trotz der grossen Variabilität dieser Werte deuten die meisten Proben zwischen 1969 und 1973 auf zunehmend höhere ^{14}C -Alter hin (Abb. 2.7). Das ^{14}C -Alter der Proben der Folgejahre nimmt dann stetig ab und fällt unter jenes der Proben des Jahres 1969. Gleichzeitig nimmt die ^3H -Aktivität von 1969 bis 1973 ab, um danach erneut anzusteigen, und zwar auf höhere Werte als jene von 1969. In einigen Fällen, zwischen 1973 und 1975, sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um 2 ‰ über den durchschnittlichen Wert von -11 ‰ angestiegen. Die Gesamtheit dieser Resultate bestätigt die Zunahme des Niederschlagsdefizits als Ursache für den absinkenden Grundwasserspiegel zwischen 1969 und 1976. Die wenig ergiebigen Entnahmebrunnen zeigen die grössten Isotopen-Veränderungen. Seit 1976 ist der Grundwasserspiegel infolge einer moderaten Grundwasserentnahme und einer Niederschlagszunahme angestiegen. Dies hat zur Folge, dass sich die Tendenz der ^{14}C - und ^3H -Werte erneut umgekehrt hat.

Zeitliche Entwicklung

Diese Beobachtungen können mittels einer vertikalen Mischung junger und alter Wässer im Verlaufe des Pumpvorgangs erklärt werden. Tatsächlich nimmt das Wasseralter in ungespannten Grundwasserleitern mit der Tiefe zu. In Perioden mit geringer Grundwasserneubildung wird zunehmend älteres Grundwasser entnommen. Sobald sich die Grundwasserneubildung wieder normalisiert hat, wird sich das Durchschnittsalter des gepumpten Grundwassers wieder verringern. In einem an altem Wasser verarmten Grundwasserleiter nähert sich dagegen das Isotopenalter des Grundwassers jenem des erst kürzlich infiltrierten Niederschlagswassers an. Gewisse Wasseralter der Proben des Jahres 1981 sind jünger als jene der Proben von 1969, was bestätigt, dass die Grundwasserbilanz bereits in den 70er Jahren defizitär war. Im Jahre 1981 wurde folglich im Vergleich zu 1969 jüngerer Grundwasser gefördert.

Vertikale Mischung

Im mittleren Tiefenbereich des Grundwasserleiters sind die ^{14}C -, ^3H - und $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sehr stabil. Hier kann darum Wasser mit konstanten Mischungsanteilen von altem (> 7000 Jahre) und jungem Wasser über eine längere Zeitperiode entnommen werden.

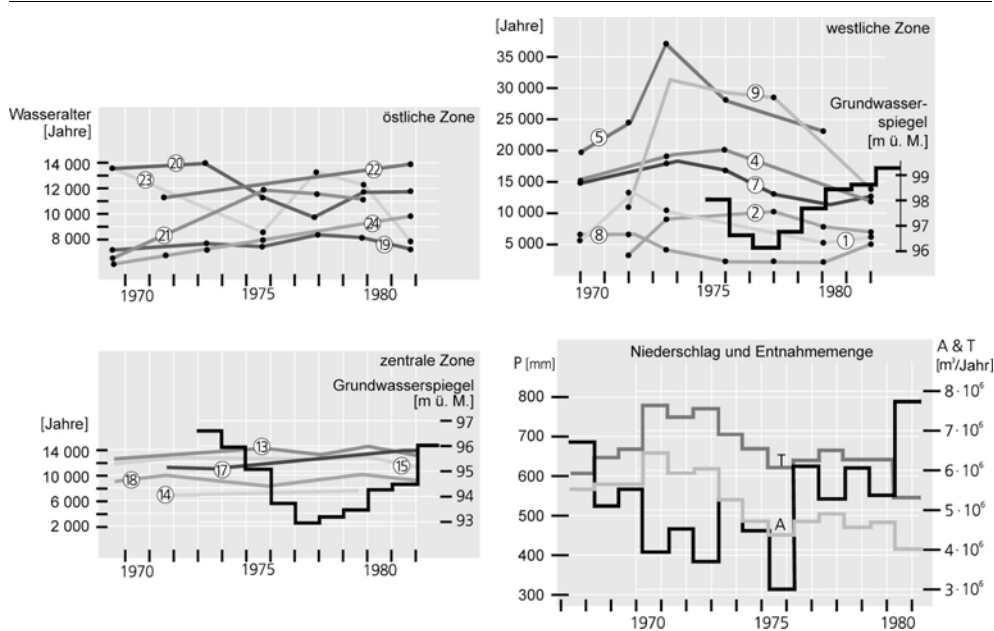
Im östlichen Teil des Grundwasserleiters können folgende zwei Situationen beobachtet werden:

- > Dort wo vorwiegend junges Wasser gefördert wird, steigt das ^{14}C -Alter im Grundwasserleiter stetig an. Falls die Grundwasserneubildung aber zunimmt, kann auch in der zentralen Zone des Grundwasserleiters junges Wasser gefördert werden.
- > Einige Förderbrunnen in unmittelbarer Nähe des Rheins zeigen in niederschlagsarmen Jahren eine signifikante Abnahme der ^3H -Aktivität und des ^{14}C . Wie hydrochemische Analysen bestätigen, beruht dies auf einem Zufluss von jungem Wasser aus den Rheinschottern.

Obwohl diese Methode die Entwicklung der Grundwasservorräte nicht quantitativ erfasst, so ist sie dennoch für die qualitative Überwachung der Grundwasserbilanz wichtig. Ohne den Einsatz eines künstlichen Markierstoffs ist es mit dieser Methode möglich, ein Ungleichgewicht zwischen Grundwasserneubildung und Grundwasserentnahme in einem Grundwasserleiter festzustellen.

Abb. 2.7 > Charakterisierung des Grundwasserleiters des Mainzer Beckens

Links und rechts oben: Entwicklung des Grundwasserspiegels (schwarze Linie) und des ^{14}C -Alters (graue Linie mit Nummer des Förderbrunnens) für die drei Zonen des nordöstlichen Mainzer Beckens. Rechts unten: Zeitliche Entwicklung des Niederschlags P (schwarze Linie) und der Grundwasserentnahme. A: Nur Aquitanien, T: Gesamt).



Nach Geyh und Sonne 1983

2.1.5 Radiometrische Wasseralter und durchschnittliche Verweilzeit

Im Sprachgebrauch wird der Ausdruck «Datierung» oft fälschlicherweise für Interpretationen von Tritium und anderen Isotopen wie Kohlenstoff-14 und Chlor-36 verwendet. Dieses Alter ist aber nur ein Abbild der ^3H - und ^{14}C -Aktivität auf ein Zeitintervall. Tatsächlich entspricht das radiometrische Grundwasseralter einem durchschnittlichen Alter einer Mischung von unterschiedlichen Wasserkomponenten (Fritz & Fontes

Grundwasseralter

1980). Die Grundwasserdatierung umfasst somit nicht nur eine einzelne Altersbestimmung sondern die Bestimmung einer ganzen Altersverteilung (vgl. Kap. 1.3).

Die Halbwertszeit von Tritium (12,43 Jahre) beschränkt dessen Anwendung auf Grundwässer, die innerhalb weniger Jahrzehnten neu gebildet wurden. In der Hydrogeologie konzentriert sich die ^3H -Anwendung folglich auf Studien der ungesättigten Zone, der oberflächennahen Grundwässer, sowie der Kluft- und Karst-Grundwasserleiter (Payne 1988). Falls Tritium im Grundwasser nicht nachweisbar ist, kann die Wasserprobe mit Kohlenstoff-14 datiert werden. Da letztgenanntes Isotop in Form von Karbonat im Wasser vorkommt, reagiert es sehr empfindlich auf chemische Reaktionen zwischen Wasser und dem Gestein des Grundwasserleiters. Der pH-Wert des Systems spielt für den Kohlenstoff und daher seine Isotope eine entscheidende Rolle.

^3H - und ^{14}C -Methode

Die ^3H -Werte im Niederschlag sind je nach Ort, Jahreszeit oder Jahr unterschiedlich. Komplexe Mischungen laufen in den meisten Grundwasserleitern ab, doch ist oft unbekannt, in welchem Umfang eine Mischung vorliegt. Zudem ist es schwierig, das Alter eines Wassers zu bestimmen, wenn keine Analysenserie zur Verfügung steht (vgl. Kap. 3.2.3), die es ermöglicht, die Entwicklung der ^3H -Gehalte über mehrere Jahre zu verfolgen und somit das am besten geeignete mathematische Modell auszuwählen. Die halbquantitative Methode ermöglicht eine grobe Altersbestimmung von Wasser mittels einer einzigen Probe. Tabelle 2.1 verdeutlicht dies auf Basis der Daten von Blavoux und Letolle (1995).

Halbquantitative Methode

Tab. 2.1 > Abschätzung der durchschnittlichen Verweilzeit von Wasser in einem Grundwasserleiter anhand einer einzigen Messung der ^3H -Aktivität

Gemessene Aktivität	Nicht messbar	2-10 TU	10-20 TU	>20 TU
Durchschnittliche Verweilzeit	Seit 1952 von der Atmosphäre isoliertes Wasser	Infiltration von post-nuklearem Wasser in altes Wasser	Im letzten Jahrzehnt infiltriertes Wasser, oder eine Mischung alter und post-nuklearer Wässer	Durchschnittsalter von einigen Jahrzehnten

Nach Blavoux und Letolle 1995

Das 1963 in der Atmosphäre gemessene ^3H -Maximum (vgl. Kap. 1.2.5) wird verwendet, um die Versickerung von Wasser durch die ungesättigte Zone zu verfolgen, und um die durchschnittliche Neubildungsrate des Grundwassers zu bestimmen. Das zu untersuchende Fließsystem sollte wenn möglich mit einem Kolbenmodell und nicht mit einem Mischungsmodell dargestellt werden können. Das Maximum der ^3H -Aktivität von 1963 wird in einem vertikalen Profil bestimmt. Anhand einer lokalen Datenserie, die die zeitlichen Schwankungen der ^3H -Aktivität in den Niederschlägen abbildet, können den ^3H -Aktivitäten im Bodenprofil dann verschiedene Alter zugeordnet werden; dies erlaubt somit das Alter des Wassers in einer vorgegebenen Tiefe im betrach-

Methode basierend auf ^3H -Maximum von 1963

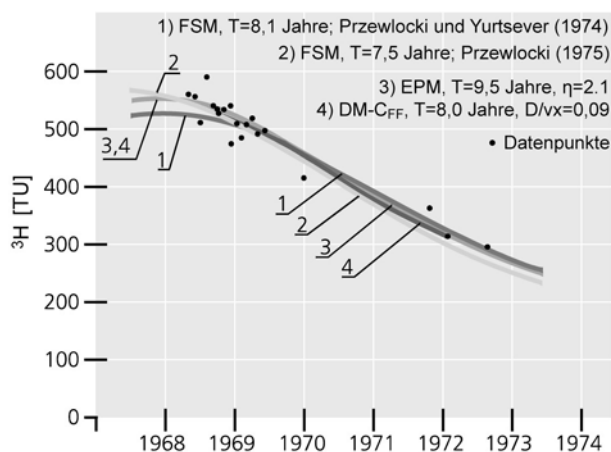
teten Profil zu bestimmen. Die Versickerungsgeschwindigkeit kann dann anhand der Tiefe und des Infiltrationszeitpunkts abgeschätzt werden. Wenn der Wassergehalt des Bodens bekannt ist, kann davon ebenfalls die jährliche Niederschlagsinfiltrationsmenge abgeleitet werden. Mazor (1991) stellt verschiedene Beispiele dieser Methode basierend auf dem ^3H -Maximum von 1963 vor, wovon eine in Kapitel 2.1.2 beschrieben ist.

Maloszewski und Zuber (1982) haben die mittlere Grundwasserverweilzeit an einer Quelle (Quellschüttung = 0,5 bis 5 Liter pro Sekunde) am Massenberg nahe Grafendorf in Österreich bestimmt. Die Ergebnisse der Modellierung haben sie anschliessend mit älteren Daten anderer Autoren für dieselbe Quelle verglichen. Abbildung 2.8 zeigt, dass alle Ergebnisse in der gleichen Grössenordnung liegen. Die Kombination des Exponentialmodells und des Kolbenmodells (EPM, Kurve 3 der Abbildung 2.8) ergibt eine maximale Verweilzeit von 9,5 Jahren. In dieser Konfiguration nehmen die Wässer mit einer Exponentialverteilung der Verweilzeit ungefähr die Hälfte des totalen Wasservolumens (Verhältnis $\eta=2$) ein. Die Autoren weisen darauf hin, dass dieses Ergebnis mit jenem des Mischungsmodells (Modell FSM) übereinstimmt, welches im Fall 1 der Abbildung 2.8 ein Mischungsverhältnis η von 2,4 und im Fall 2 von 2,6 erfordert. Das Dispersionsmodell (DM- C_{FF} , Kurve 4) ergibt eine Verweilzeit von 8 Jahren und einen Dispersionsparameter von 0,09. Alle Ergebnisse zeigen, dass die durchschnittliche Verweilzeit in der Grössenordnung von acht Jahren liegt.

Mathematische Modelle

Abb. 2.8 > Interpretation der Verweilzeit an einer Quelle nahe Grafendorf (Österreich)

FSM = Mischungsmodell; EPM = Kombination eines Exponential- und eines Kolbenmodells; DM- C_{FF} = Dispersionsmodell mit Probenahme am Quellaustritt; T = Verweilzeit in Jahren; η = Anteil des Wasservolumens mit einer Exponentialverteilung der Verweilzeit am Gesamtvolumen; D/vx = Dispersionsparameter



Nach Maloszewski und Zuber 1982

Dieses Beispiel zeigt, dass das Mischungsmodell (FSM) weniger Informationen über das physikalische Verhalten eines Grundwasserleiters liefert als das Dispersionsmodell (DM) oder eine Kombination von Exponential- und Kolbenmodell (EPM). Letztere ermöglichen eine Evaluation der Dispersion sowie des Anteils des Wasservolumens

mit einer exponentiellen Verteilung der Verweilzeit, während für Ersteres diese Informationen bereits bekannt sein müssen.

2.1.6 Verbindungen zwischen Grundwasserleitern

Hydraulische Verbindungen zwischen einzelnen Grundwasserleitern können mittels Grundwasserkarten, Hydrochemie, Wasserbilanz und Strukturgeologie erkannt werden. In verkarsteten Karbonatgesteinen ist eine Verbindung zwischen mehreren Karst-Grundwasserleitern generell schwierig nachzuweisen, da z. B. Grundwasserstandsmessungen in der Regel selten durchgeführt werden. Wird eine hydraulische Verbindung durch eine andere Methode (z. B. Markierversuche, Schudel et al. 2002) festgestellt, können die Grundwasservorräte abgeschätzt, oder auch die Wahrscheinlichkeit einer Beeinträchtigung der Wasserqualität vorhergesagt werden. Solchen Fragestellungen kann ebenfalls mit Hilfe der Untersuchung spezifischer physikalisch-chemischer Parameter der betrachteten Grundwässer nachgegangen werden.

Karst-Grundwasserleiter

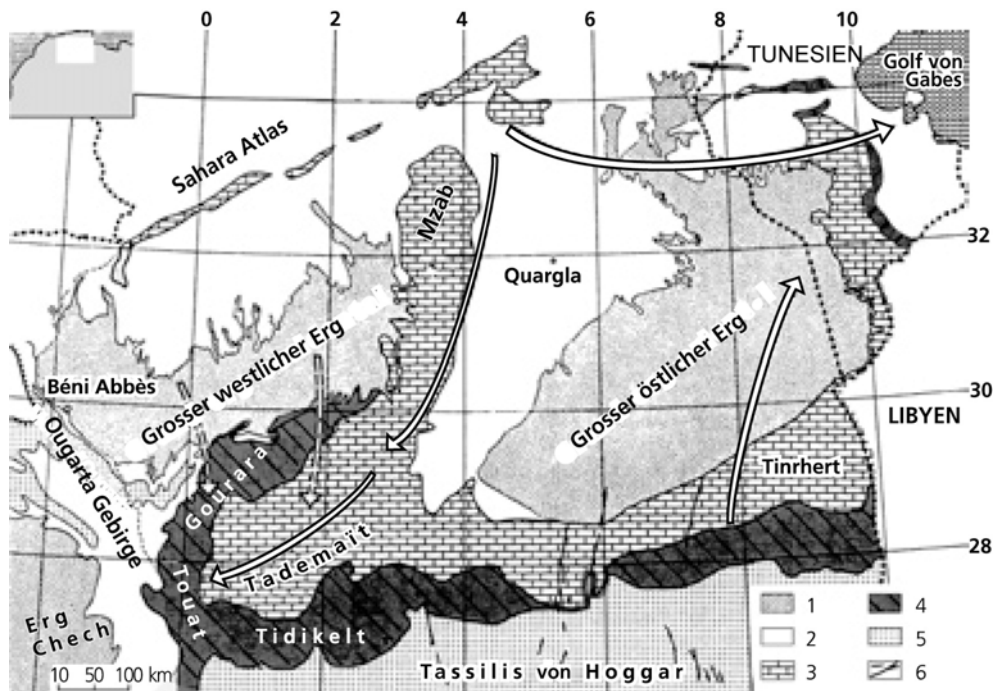
Sauerstoff-18 und Deuterium können als konservative Tracer betrachtet werden, sobald sie das Grundwasser erreichen. Darum stellt ihre Anwendung oft die effektivste Methode dar, um Verbindungen zwischen zwei Grundwasservorkommen zu erkennen. Dies erfolgt unter der Annahme, dass die Isotopenzusammensetzungen der Wässer der beiden Grundwasserleiter unterschiedlich sind. Falls sie zu ähnlich sind, werden manchmal noch zusätzlich ^3H - oder ^{14}C -Messungen durchgeführt. In einigen Fällen werden auch Messungen der stabilen C- und S-Isotope herangezogen. Wie in Abbildung 1.2 gezeigt, kann in einem $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm eine Mischung zweier Wässer als eine Gerade dargestellt werden.

Gonfiantini et al. (1974) beschreiben Beispiele von miteinander in Verbindung stehenden Grundwasserleitern in der Sahara. Der Grundwasserleiter aus Gesteinen der unteren Kreide erstreckt sich als sogenannter Nubischer Sandstein von Marokko bis zum Niltal (Abb. 2.9). Im östlichen Teil ist er nicht aufgeschlossen und weist gespannte Grundwasserverhältnisse auf. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen hier konstant bei -8‰ . Im westlichen Teil, dessen Einzugsgebiet die Gegend um Gourara, Touat und Tidikelt am Rande des Kreide-Plateaus von Tademaït umfasst, liegen ungespannte Grundwasserverhältnisse vor. Nördlich von Gourara wird der Nubische Sandstein vom «Grossen Westlichen Erg-Komplex» bedeckt. Eine detaillierte Isotopenuntersuchung zeigte, dass das Wasser vom Erg-Komplex typische $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -5‰ aufweist. Die Grundwasserstände des entsprechenden Grundwasserleiters liegen einige Meter höher als jene des Nubischen Sandsteins. Eine hydraulische Verbindung der beiden Grundwasserleiter wäre möglich, da sie nicht durch eine wasserundurchlässige Schicht voneinander getrennt sind (die Basis des Erg-Komplexes besteht wahrscheinlich aus geklüfteten Kalksteinen).

Sandstein-Grundwasserleiter

Abb. 2.9 > Nubischer Sandstein-Grundwasserleiter im Norden der Sahara

1 = Erg, 2 = Terminal-Komplex (Tertiär und Quartär), 3 = Obere Kreide und Eozän,
 4 = Nubischer Sandstein (Aquifer), 5 = Paläozän und alte kristalline Gesteine,
 6 = Brüche. Durchgezogene Pfeile = Strömungslinien des Nubischen Sandstein-Aquifers,
 Unterbrochene Linien = Strömungslinien des Grossen Ergs



Nach Gonfiantini et al. 1974

In Gourara wird der Grundwasserleiter des Nubischen Sandsteins vom südlichen Teil des Erg-Komplexes gespeisen. Im Süden taucht er unter das Tademaït-Plateau ab, dessen Basis aus wasserdichten Tonschichten aufgebaut ist. In diesem Gebiet sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte niedriger und nähern sich jenen des gespannten Bereichs des Grundwasserleiters, d. h. -8‰ , an (Abb. 2.10). Dies deutet auf eine Abnahme des Wasseranteils des Grossen Ergs im Nubischen Sandstein unter dem Plateau von Tademaït hin, was durch piezometrische Daten bestätigt wird. In der Gegend des Golfs von Gabès in Südtunesien ist der Nubische Sandstein stark mit vertikalen Klüften durchsetzt. Untersuchungen der Grundwasserstände zeigten, dass es sich dabei um eine Exfiltrationszone des Nubischen Sandsteins handelt. Er ist hier von wasserundurchlässigen Kalkschichten sowie von einem gespannten Grundwasserleiter aus Karbonaten, Sandsteinen und Dolomiten des Terminal-Komplexes bedeckt. Die unterschiedlichen Grundwasserstände deuten darauf hin, dass der Nubische Sandstein durch ein Kluftsystem mit dem Terminal-Komplex hydraulisch verbunden ist. Die Isotopendaten bestätigen diese Annahme.

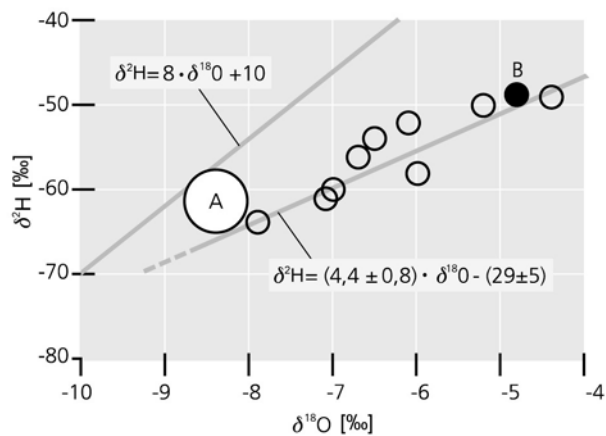
Kluftsystem

Abb. 2.10 > Stabile Isotopenwerte des Nubischen Sandsteins in der nordwestlichen Sahara (nicht gespannter Grundwasserleiter), dargestellt durch kleine offene Kreise

A = Durchschnitt für den gespannten Teil des Nubischen Sandsteins;

B = Durchschnitt für den Grossen Erg.

Die obere Gerade entspricht der globalen Niederschlagsgeraden nach Craig.



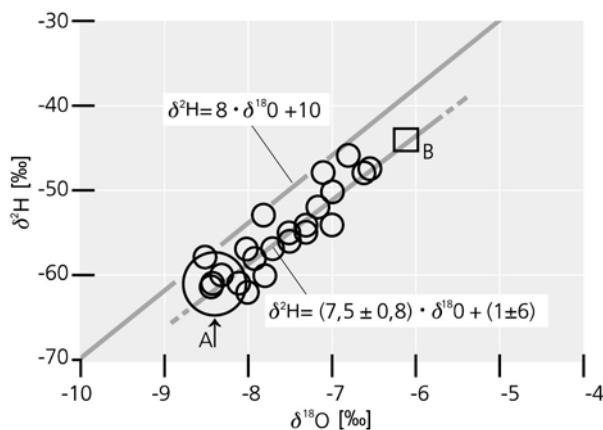
Nach Gonfiantini et al. 1974

In einem $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm liegen die Wässer des Nubischen Sandsteins in der geklüfteten Gegend des Golfs von Gabès auf einer Mischungslinie, welche die typischen Isotopenwerte des gespannten Nubischen Sandsteins und des Grossen Ergs verbindet (Abb. 2.11).

Abb. 2.11 > Mischung der Grundwässer des Nubischen Sandsteins (A) und des Terminal-Komplexes (B) im Gebiet des Golfes von Gabès (Tunesien)

Kleine offene Kreise kennzeichnen die einzelnen Messpunkte.

Die obere Gerade entspricht der globalen Niederschlagsgeraden nach Craig (vgl. Kap. 1.1.5).



Nach Gonfiantini et al. 1974

Diese umfangreiche Studie des Nubischen Sandstein-Grundwasserleiters zeigt, wie Verbindungen zwischen verschiedenen Grundwasserleitern durch die Anwendung der stabilen Isotope erfasst werden können. Ein ähnlicher Ansatz kann selbstverständlich auch an Grundwasserleitern mit einer kleineren Ausdehnung, wie z. B. jenen in Europa, angewandt werden.

2.1.7 Salinitätsprozesse im Grundwasserleiter

Gelegentlich kann im Zuge der Grundwassernutzung eine erhöhte Salinität im geförderten Grundwasser beobachtet werden; dies kann zur Beeinträchtigung der Trinkwasserqualität führen. Dieses Problem haben Awad et al. (1990) an der Wasseraufbereitungsanlage El-America, welche 15 % der Stadt Kairo mit Wasser versorgt, untersucht. Folgende Prozesse können zu einer erhöhten Salinität im Grundwasser führen (Gat 1975):

Gründe für erhöhte Salinität

- > Infiltration von mineralisiertem Wasser in den Grundwasserleiter (Meerwasser oder Süßwasser, welches durch Lösung von Salzen eine erhöhte Salinität aufweist, Paläosolen, oder auch magmatische Exhalation),
- > Anreicherung des Salzgehaltes bedingt durch Verdunstung,
- > Lösung der in Gesteinen enthaltenen Salze während der Versickerung des Wassers,
- > Anreicherung der Inhaltsstoffe bedingt durch Membraneffekte während der Ultrafiltration (z. B. Perkolation durch Tonschichten),
- > Infiltration von Oberflächenwasser schlechter Qualität (z. B. Bewässerungswasser).

Hydrochemische Analysen können dazu beitragen, die Ursachen einer erhöhten Salinität zu bestimmen. Auch hier ermöglicht die kombinierte Anwendung der stabilen Isotope und der chemischen Inhaltsstoffe (insbesondere der Halogensalze) zumindest einige der möglichen Ursachen des erhöhten Salzgehaltes auszuschliessen, und eventuell die Hauptursache zu identifizieren. Tritium und Kohlenstoff-14 können eingesetzt werden, um junge Wässer von fossilen Wässern zu differenzieren. Kohlenstoff-13 und Schwefel-34 eignen sich dagegen gut, um Meerwasser von Niederschlagswasser zu unterscheiden (Moser & Rauert 1980).

Falls Meerwasserintrusion die Hauptursache für die erhöhte Salinität ist, liegen die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf einer Mischungsgeraden zwischen Meerwasser und eines an gelösten Inhaltsstoffen armen Grundwassers. Die stabilen Isotopen- und Chlorid-Werte sind über eine Mischungsgerade über eine positive Korrelation verbunden. Schliesslich sollte keine Probe höhere $\delta^2\text{H}$ - oder $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als Meerwasser aufweisen. Bei diesem Ansatz gibt es Folgendes zu beachten (Payne 1988):

Meerwasserintrusion

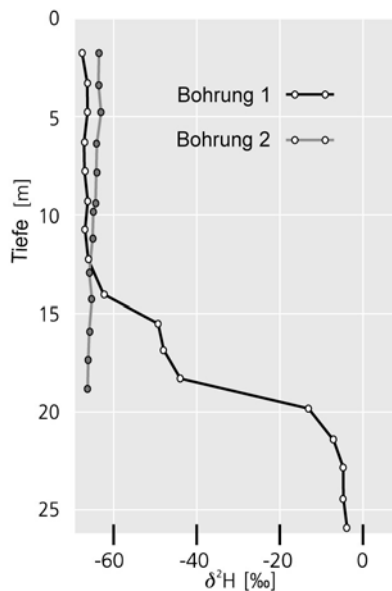
- > Infiltration von Meerwasser findet meist in Küstennähe statt. Bei $\delta^{18}\text{O}$ -Werten im Grundwasser von etwa -5‰ wird Meerwasser mit etwa 0‰ erst ab einem Anteil von 5 % im Grundwasserleiter nachweisbar.
- > Bei der graphischen Bestimmung des Meerwasseranteils im Grundwasser muss berücksichtigt werden, dass diese Methode auf einer linearen Regression der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und/oder zwischen diesen und dem Chloridgehalt der Wässer be-

ruht. Um festzustellen, ob die Mischungsgerade innerhalb eines gewählten Vertrauensintervalls durch den repräsentativen Punkt des Meerwassers verläuft, sollte die Standardabweichung der Regressionsgerade und nicht die Gerade selbst verwendet werden. Je nach dem gewählten Vertrauensintervall kann mit dieser Methode ein Meerwasseranteil im Grundwasser entweder bestätigt oder verworfen werden. Es ist aber möglich, dass die Regressionsgerade den repräsentativen Punkt für Meerwasser nicht schneidet, obwohl es sich tatsächlich um eine Beimischung von Meerwasser handelt. Dieses Phänomen kommt besonders dann vor, wenn sich die Isotopenzusammensetzung des Grundwassers und des Meerwassers sehr voneinander unterscheiden.

Abbildung 2.12 illustriert als einfaches aber eindrucksvolles Beispiel die Situation in einem Grundwasserleiter in der Nähe von Marseille (Merlivat & Vuillaume 1970). Ein vertikales Isotopenprofil wurde jeweils in zwei Bohrungen, die einige Kilometer voneinander entfernt liegen, aufgenommen. In der näher an der Küste liegenden Bohrung 1 nehmen die $\delta^2\text{H}$ -Werte ab einer Tiefe von 14 m sprunghaft zu, was auf Meerwasserinfiltration in den Grundwasserleiter hindeutet.

Isotopenprofil in Bohrung

Abb. 2.12 > Vertikale $\delta^2\text{H}$ -Profile im Wasser zweier Bohrungen nahe Marseille (Frankreich)



Nach Merlivat und Vuillaume 1970

Folgende Überlegungen können bei der Interpretation der Daten nützlich sein:

- > Sind Verdunstungsprozesse die Ursache der erhöhten Salinität, dann weist die Regressionsgerade der $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eine typische, dem Evaporationsprozess entsprechende Steigung zwischen 4 und 6 auf. Die Korrelation zwischen diesen beiden Isotopen und einem gelösten Salz ist in diesem Fall immer positiv.
- > Sind dagegen Lösungsprozesse von Evaporiten die Ursache der erhöhten Salinität, wird sich die Zusammensetzung der stabilen Isotope im Sickerwasser nicht verändern. Deshalb gibt es in diesem Fall auch keine Korrelation zwischen den stabilen Isotopen und den gelösten Inhaltsstoffen.

Verdunstungseffekt

Lösung von Evaporiten

Benavente et al. (1990) haben das Phänomen der einfachen Verdünnung untersucht, indem sie Sauerstoff-18 und die elektrische Leitfähigkeit des Wassers miteinander verglichen haben. Ihre Schlussfolgerungen sind, dass der Auslaugungsprozess generell sehr lokal begrenzt ist, und dass gelöste Salze oftmals nicht über grosse Distanzen transportiert werden. Fritz und Frape (1980) haben die chemische und isotopische Zusammensetzung der Grundwässer des kanadischen Schildes untersucht. Die oftmals sehr stark mineralisierten Wässer (über 100 g pro Liter) werden dort durch tiefe Bohrungen erschlossen oder über mehr als 1000 m tiefe Kluftsysteme drainiert. Das Grundwasser unterscheidet sich chemisch vom Meerwasser, weshalb seine Isotopenwerte in einem $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm oberhalb der repräsentativen Niederschlagsgeraden von «normalen» Grundwässern dieser Region liegen. Der Grund dieser «untypischen» Position im Vergleich zur Niederschlagsgeraden ist nicht bekannt. Niedrigtemperatur-Wechselwirkungen zwischen Grundwässern und Silikaten könnten dabei eine Rolle spielen.

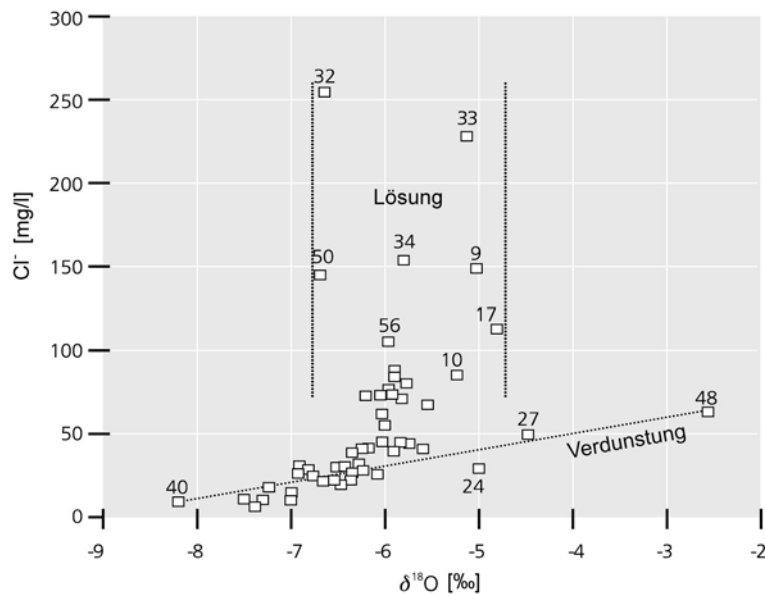
Stark mineralisierte Wässer

Ein Beispiel zweier kombinierter Prozesse im selben Grundwasserleiter wird von Kattan (1996) anhand eines Kluft-Grundwasserleiters in Syrien beschrieben. Abbildung 2.13 stellt die Cl-Konzentration einiger Wasserproben relativ zu den $\delta^{18}\text{O}$ -Werten dar. Die Beziehung zwischen Chlorid und Sauerstoff-18 lässt auf zwei Salinitätsprozesse schliessen:

$\delta^{18}\text{O}$ und Cl

- > Anreicherung durch Verdunstung (Proben 24, 27 und 48)
- > Anreicherung durch Lösung von Salzen im Boden. Die Isotopenzusammensetzung verändert sich trotz steigender Cl-Konzentration nicht (z. B. Proben 32, 33, 34, 50 und 56).

Abb. 2.13 > Beziehung zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und Chlorid im Grundwasser des Yarmouk-Beckens (Syrien)



Nach Kattan 1996

2.1.8 Festgesteins-Grundwasserleiter

In diesem Abschnitt wird die Anwendung der Isotopenmethoden in geklüfteten Festgesteinen und verkarsteten Karbonatgesteinen beschrieben. Obwohl geklüftete Festgesteine weltweit ein Drittel der Landoberfläche bilden, werden hydrogeologische Studien in diesen Gebieten eher selten durchgeführt. Im Allgemeinen beschränkt sich in diesen Gebieten die Nutzung der Grundwasservorräte auf die verwitterten und folglich porösen obersten Bereiche des Festgesteins, in denen die klassischen Methoden der Hydrogeologie hinreichende Ergebnisse liefern können (Grundwasserkarten, hydraulischer Gradient, Pumpversuche etc.). Zusätzlich dazu können Isotopenuntersuchungen mittels der in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 beschriebenen Methoden Beiträge zur Abschätzung der mittleren Höhe des Einzugsgebietes sowie zur Verweilzeit, und somit zu folgenden Fragestellungen leisten:

- > Gibt es innerhalb eines Kluftsystems eine vollständige Mischung aller Wässer des Einzugsgebietes?
- > Sind die Fließrate und die Neubildung der Wasservorräte signifikant?

Sind die stabilen Isotopenzusammensetzungen der verschiedenen Wasserproben unterschiedlich, kann die erste Frage mit nein beantwortet werden. In einem solchen Fall gibt es mehrere unabhängige Kluftsysteme mit jeweils eigenen hydrogeologischen Gegebenheiten.

Kluftgesteine

Kluftsysteme

Selbst wenn die Isotopenzusammensetzungen identisch sind, kann nicht zwangsläufig angenommen werden, dass das untersuchte System aus einem einzigen zusammenhängenden Grundwasserleiter besteht. Eine homogene Zusammensetzung der stabilen Isotope kann nämlich auch durch Speisung des Grundwasserleiters aus Niederschlagswasser während einer regenreichen Periode oder mit bereits gut durchmischem Wasser erklärt werden (Infiltration von Oberflächenwasser bei Hochwasser, hydraulische Verbindung mit einem gut durchmischten Lockergesteins-Grundwasserleiter).

Ursache einer homogenen
Isotopenverteilung

Die zweite Frage kann positiv beantwortet werden, sobald Tritium im Wasser nachweisbar ist. Die ^3H -Werte, insbesondere deren Schwankungsbereich, helfen die Heterogenität von Kluftsystemen zu bestimmen, auch wenn die Zusammensetzungen der stabilen Isotope konstant sind. Unterschiedliche ^3H -Gehalte weisen darauf hin, dass die Fließbahnen und die Verweilzeit der einzelnen Wasserkomponenten unterschiedlich sind. Konstante $\delta^{18}\text{O}$ -, $\delta^2\text{H}$ - und ^3H -Werte deuten hingegen auf eine starke Durchmischung oder auf ein einzelnes Grundwasserneubildungsereignis hin (z. B. Hochwasser). Fehlt Tritium im Grundwasser, ist dies ein Hinweis auf eine schwache oder fehlende Grundwasserneubildung. Fluktuationen in der Zusammensetzung der stabilen Isotope verbunden mit konstanter ^3H -Aktivität sind typisch für schnelle Fließsysteme, welche Verdunstungsprozessen oder geothermischen Prozessen ausgesetzt sind.

Fließrate, Erneuerung der
Wasservorräte

Karbonatfreie Kluftgesteine

Allgemein wird angenommen, dass Grundwasservorkommen in karbonatfreien Kluftgesteinen untergeordnete wasserwirtschaftliche Bedeutung haben. Isotopenmethoden werden daher in karbonatfreien Kluftgesteinen selten angewandt. Ein ausführliches Beispiel einer multidisziplinären hydrogeologischen Isotopenstudie in einem solchen Kontext liefert Kattan (1996).

Kluft-Grundwasserleiter

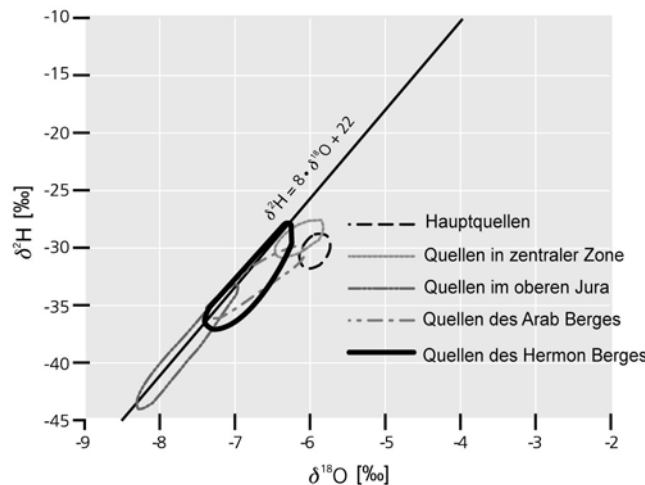
Der geklüftete Basalt-Grundwasserleiter im Yarmouk-Becken (Syrien) wurde mittels Isotopen- und chemischen Methoden untersucht. In Abbildung 2.14 liegen die Isotopenwerte der Quellen aus dem oberen Jura und am Arab und Hermon Berg auf der Niederschlagsgeraden des östlichen Mittelmeeres. Die Isotopenwerte der Quellen aus dem Basalt-Grundwasserleiter weichen deutlich, die der Quellen aus der zentralen Zone dagegen nur leicht von dieser Geraden ab. Das Grundwasser der zentralen Zone stellt eine Mischung mit einem Wasseranteil aus den benachbarten Bergen und einem Anteil von stark mineralisiertem und durch Verdunstung an schweren Isotopen angereichertem Bewässerungswasser dar. Die Abweichungen der Isotopenwerte von der Niederschlagsgeraden beruhen somit auf Mischungs- und Verdunstungsprozessen. Tritium und Kohlenstoff-14 ihrerseits liefern Informationen über die Fließrichtungen und effektiven Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers. Die ^3H -Aktivität nimmt vom Einzugsgebiet in den Arab und Hermon Bergen zu den Quellen im Tal ab.

Basalt-Aquifer,
Mischwasseranteile

Die Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers konnten anhand des durch drei verschiedene ^{14}C -Methoden errechneten radiometrischen Alters abgeschätzt werden: 1 bis 7 m pro Jahr in den Gebirgsregionen und 20 bis 60 m pro Jahr im Gebiet der Quellen.

Fließgeschwindigkeit

Abb. 2.14 > $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Verhältnisse in Quellen des Yarmouk-Beckens (Syrien)



Nach Kattan 1996

Verkarstete Karbonatgesteine

In vielen Gebieten stellen kalkhaltige Gesteine oft die einzigen Grundwasserleiter mit Wasserressourcen guter Qualität dar. Aufgrund der komplexen Struktur der Karstsysteme und der sich mit der Abflusshöhe verändernden Fließwege ist es oftmals schwierig, die Einzugsgebiete von Karst-Grundwasserleitern genau zu lokalisieren. Um in der Praxis Fragestellungen zur Hydrogeologie und zur Bewirtschaftung der Grundwasservorkommen in Karstgebieten zu beantworten, werden häufig Markierungsversuche eingesetzt (Schudel et al. 2002). Diese Methode liefert Informationen über Fließwege, Verweilzeiten, sowie über das Volumen eines Karstsystems. Tritium als künstlicher Markierstoff wurde mitunter eingesetzt, um unterirdische Verbindungen zwischen Schlucklöchern und Quellen festzustellen. Weil die dabei benötigte ^3H -Menge bedenklich hoch sein kann, wird diese Untersuchungsart nicht mehr verwendet. Darüber hinaus stellt die Methode mit Markierstoffen nur ein momentanes Verhaltensabbild eines Teils des Karst-Grundwasserleiters dar, welches zudem von den Niederschlagsverhältnissen der zurückliegenden Tage und Wochen abhängt. Die Beobachtung der Schwankungen der stabilen Isotope dagegen ermöglicht eine zeitliche und räumliche Differenzierung des Einzugsgebietes von Karstwässern.

Die Beziehung zwischen der H- und O-Isotopie und der topographischen Höhe muss bekannt sein, um die Lage und die mittlere Höhe des Einzugsgebietes bestimmen zu können (vgl. Kap. 2.1.1). Diese Korrelation wird am Besten von Fall zu Fall bestimmt, um die zeitliche Veränderlichkeit der Isotopenzusammensetzung zu berücksichtigen.

Pearson et al. (1991) stellen unter anderem für den zentralen Bereich des Schweizer Jura die stabilen O- und H-Isotope im Wasser in Bezug auf die mittlere Höhe ihres Einzugsgebietes dar. Als Beispiel können folgende höhenabhängige $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehungen für verschiedene Gebiete aufgeführt werden:

Karst-Grundwasserleiter

$\delta^{18}\text{O}$ -Höhenbeziehung

- > Zentraler Jura: $-0,20\text{‰}$ pro 100 m Höhenunterschied, Pearson et al. (1991)
- > Nordöstlicher Jura und südlicher Schwarzwald: $-0,19\text{‰}$ pro 100 m, Pearson et al. (1991)
- > Französischer Jura: $-0,18$ bis $-0,20\text{‰}$ pro 100 m, Blavoux und Mudry (1990)
- > Vaucluse (Frankreich): $-0,16$ bis $-0,23\text{‰}$ pro 100 m, Blavoux und Mudry (1990)
- > Sierras von Cazorla und von Segura (Spanien): $-0,28\text{‰}$ pro 100 m, Cruz-San Julian et al. (1990).

Eine Untersuchung der Hydrodynamik von zwei Karstsystemen in Österreich (Harum et al. 1990) hat gezeigt, dass zwei im selben Massiv gelegene Karstquellen bei Niedrigwasser und bei mittlerer Schüttung grundsätzlich zwei verschiedene Karst-Systeme entwässern. Beide Karst-Grundwasserleiter unterscheiden sich sowohl in ihrer hydrochemischen Zusammensetzung als auch in den stabilen Isotopen. Dies lässt auf unterschiedliche Infiltrationsbedingungen in den jeweiligen Einzugsgebieten schliessen. Dagegen hat ein Vergleich der statistischen Verteilung von $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in zwei Quellen eines Karstmassivs in Haute-Savoie (Frankreich) gezeigt, dass das auf ca. 1500 m ü. M. gelegene Einzugsgebiet von zwei getrennten Quellen entwässert wird (Mudry et al. 1990). Die geringe Standardabweichung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der ersten Quelle deutet auf eine Durchmischung sukzessiver Zuflüsse mit einem grossen Reservoir hin. Die grössere Standardabweichung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der zweiten Quelle weist auf ein Fehlen eines solchen Reservoirs hin. Fliessprozesse in der ungesättigten Zone eines Karstsystems wurden von Chapman et al. (1992) untersucht. Der Sickerprozess kontrolliert und dämpft die Zusammensetzung der stabilen Isotope. ^3H -Aktivitäten in dieser Zone ergeben eine Verweilzeit in der Grössenordnung von zehn Jahren. Durch die Luftzirkulation und somit die Verdunstung in der ungesättigten Zone wird das Wasser an den schwereren stabilen Isotopen angereichert.

Lage des Einzugsgebietes von
Quellen

In der Niaux-Höhle (Ariège, Frankreich) wurden Korrelations- und Spektralanalysen von konventionellen Isotopen eingesetzt, um die Verwitterung der prähistorischen Felsmalereien durch infiltrierendes Wasser zu untersuchen (Bakalowicz & Jusserand 1987). Dabei konnte das Einzugsgebiet der Sickerwässer gut definiert und eine für diesen Gesteinstyp relativ geringe Fliessgeschwindigkeit bestimmt werden (mindestens 10 Wochen für 300 m). Die hohe Dispersion, v. a. nahe der Oberfläche, führte zu einer starken Dämpfung des Isotopensignals der Wässer.

Dämpfung des Isotopensignals

Wendebourg (1990) konnte mithilfe eines Transportmodells der stabilen Isotope den Gesamtabfluss in den verkarsteten Malm-Kalken des schwäbischen und fränkischen Jura massivs (Deutschland) bestimmen. Der Abfluss liegt zwischen $0,2$ und $0,3\text{ m}^3$ pro Sekunde. Im tieferen Bereich des Grundwasserleiters, unter einer mächtigen Molasse-schicht gelegen, sind die berechneten Geschwindigkeiten so gering, dass für den Isotopentransport die molekulare Diffusion wichtiger als die Advektion ist.

Bestimmung des
Gesamtabflusses

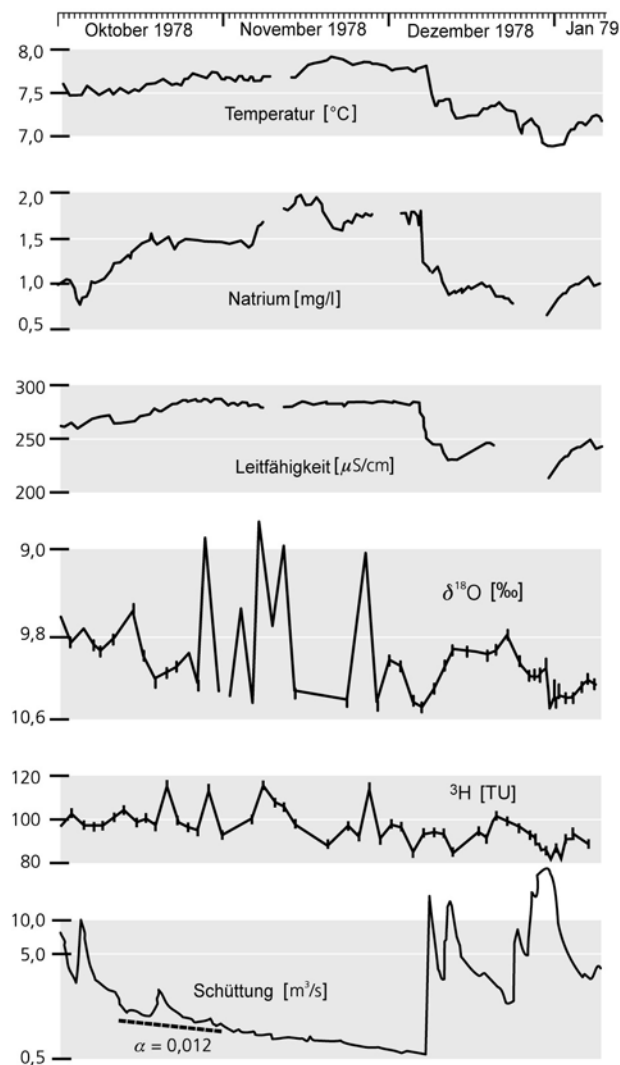
Schotterer et al. (1987) konnten zeigen, dass am Quellaustritt eines Karstsystems die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Wassers während einer Niedrigwasserperiode, entgegen der allgemeinen Annahme, nicht immer stabil sind. Dies konnte am Beispiel der Areuse-Quelle im Neuenburger Jura (Schweiz) belegt werden. Grosse

Isotope bei Niederschlagsereignis

Variationen des Natriumgehalts, der Temperatur, sowie der $\delta^{18}\text{O}$ - und ^3H -Werte können somit auch bei konstanter elektrischer Leitfähigkeit auftreten (Abb. 2.15).

Abb. 2.15 > Überblick der Quellschüttung, physikalisch-chemischer Parameter, und Isotopendaten der Areuse-Quelle

α : Koeffizient der Schüttungsabnahme



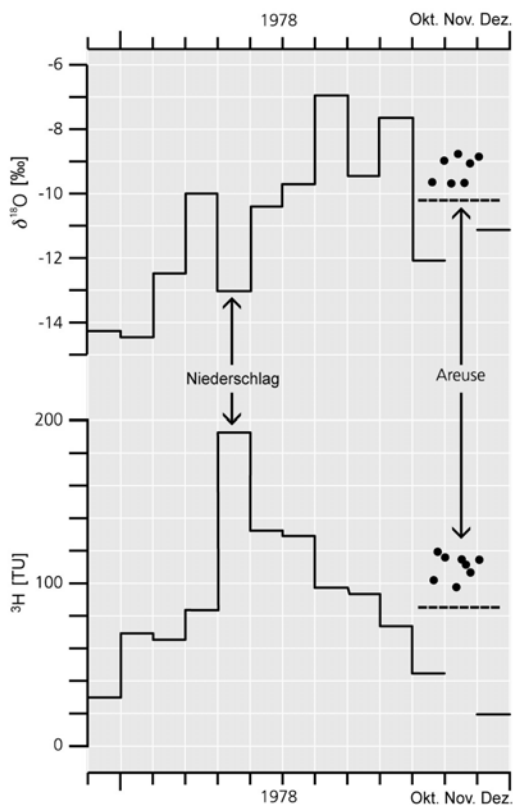
Nach Schotterer et al. 1987

Die Isotopenwerte zeigen, dass die Areuse-Quelle von einem heterogenen Reservoir mit unterschiedlichen Wässern aus individuellen Speicherreservoirs versorgt wird. Abbildung 2.16 zeigt die $\delta^{18}\text{O}$ - und ^3H -Werte der Quelle für die Messperiode von Oktober bis Dezember 1978 sowie des Niederschlags im Einzugsgebiet für das gesamte Jahr 1978. Während der Niedrigwasserperiode sind sämtliche $\delta^{18}\text{O}$ - und ^3H -Werte der Quelle höher als das Jahresmittel der Niederschläge von $-10,4\text{‰}$ respektive 95 TU.

Man kann also davon ausgehen, dass während der Niedrigwasserperiode vom Oktober 1978 die Areuse-Quelle fast ausschliesslich aus Regenwasser des vorangegangenen Sommers gespeist wurde. Das während eines einzelnen Niederschlagsereignisses infiltrierte Wasser kann somit unterschiedlich lange im Untergrund verweilen. Früher oder später tritt es dann an der Quelle aus, ohne sich vorher vollständig mit älterem Wasser, welches normalerweise die Quelle in Niedrigwasserperioden versorgt, zu vermischen. Selbst wenn diese Ergebnisse nur qualitativ sind, liefern sie wichtige Informationen für die Erstellung einer Wasserbilanz von Karstsystemen, da man im Allgemeinen annimmt, dass das Versiegen einer Quelle die Entleerung eines homogenen und isotropen Reservoirs anzeigt. Verschiedene natürliche Tracer, insbesondere die Isotope, erlauben, das komplexe Verhalten der weniger durchlässigen Gesteinsbereiche in Niedrigwasserperioden nachzuvollziehen.

Abb. 2.16 > Isotopenwerte an der Areuse-Quelle und in ihrem Einzugsgebiet

Durchgehende Linien: $\delta^{18}\text{O}$ und Tritium in den Niederschlägen des Einzugsgebietes der Areuse-Quelle; unterbrochene Linien: jeweilige Mittelwerte; schwarze Punkte: entsprechende Werte des Quellwassers während der Niedrigwasserperiode von Oktober bis Dezember 1978.



Nach Schotterer et al. 1987

2.2 Thermalwässer

Anhand der Isotopenmethoden lässt sich die Herkunft der Thermalwässer nachweisen.

Herkunft

Eisenlohr et al. (1996) verdeutlichen die Vorteile von Isotopenmethoden in regionalen Studien, in denen die Niederschlagsverhältnisse im Einzugsgebiet von Thermalwässern charakterisiert werden. Üblicherweise konzentriert sich die Anwendung von Isotopenmethoden bei Thermalwässern jedoch auf lokale Studien, in denen sie für die Bestimmung des Einzugsgebietes die klassischen hydrochemischen Methoden effektiv ergänzen.

Regionale und lokale Studien

2.2.1 Herkunft von Thermalwässern

Die $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -Werte von Wässern mit einer Temperatur von über 100 °C liegen generell nicht auf einer lokalen Niederschlagsgeraden (Panichi & Gonfiantini 1978). Steigt die Temperatur an, so wird für Sauerstoff-18 im Wasser systematisch eine positive und im Gestein eine negative Abweichung von der Niederschlagsgeraden beobachtet. Dieses Phänomen wird dem Austausch von O-Isotopen zwischen Wasser und Silikaten im Gestein zugeschrieben. Da das Gestein relativ wenig Wasserstoff enthält, ist der Austausch von Deuterium und Protium, ausser in einigen sauren Quellen, nicht messbar. Der Umfang des Isotopenaustausches ist eine Funktion der $\delta^{18}\text{O}$ -Ausgangswerte im Wasser und Gestein. Die mineralogische Zusammensetzung, die Porosität und Permeabilität der Gesteine, die Temperatur, das Volumenverhältnis zwischen Wasser und Gestein, die effektive Oberfläche des Austausches, sowie die Kontaktzeit spielen dabei ebenfalls eine wichtige Rolle. Wässer aus karbonathaltigen Gesteinen sind stark an Sauerstoff-18 angereichert. Ein signifikanter ^{18}O -Austausch zwischen Wasser und Karbonatgestein wird auch bei niedrigen Temperaturen (nahe bei 10 °C) in Ölfeldern beobachtet, wo das Verhältnis Wasser zu Gestein besonders niedrig und die Kontaktzeit sehr lang ist. Anhand dieses ^{18}O -Austausches und der lokalen Niederschlagsgeraden kann die Isotopenzusammensetzung des Niederschlagswassers sowie das Einzugsgebiet ermittelt werden. Wenn die lokale Niederschlagsgerade und die Isotopenzusammensetzung einiger Wasserproben bekannt sind, lässt sich in einem $\delta^2\text{H}$ -/ $\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm auch die Isotopenzusammensetzung des infiltrierten Niederschlagswassers bestimmen. Der auf diese Weise bestimmte Punkt hat häufig auch dieselbe $\delta^2\text{H}$ -Zusammensetzung wie die untersuchte Wasserprobe, so dass manchmal die Untersuchung einer Einzelprobe ausreichend ist. In geothermisch relevanten Gebieten kühlen Fluide oft während des Transportes an die Erdoberfläche ab, z. B. durch Wärmeleitung, durch Vermischung mit kälteren Wässern, oder durch Gasverlust beim Erreichen des Siedepunkts. Hulston (1977) beschreibt eine ^{18}O -Anreicherung von über 1 ‰ bei Thermalwässern in Broadlands (Neuseeland).

Temperatur/Isotopen-Beziehung

Die oben vorgestellte Methode ist nur dann anwendbar, wenn die Abkühlung durch Wärmeleitung geschieht. Bei der Abschätzung der Isotopenzusammensetzung von Tiefenwässern anhand Isotopenmessungen von bereits nahe an die Erdoberfläche aufgestiegenen Thermalwässern sollten unbedingt die zahlreichen physikalisch-chemischen

Wärmeleitung

Prozesse berücksichtigt werden, welche die Isotopenzusammensetzung der Wässer bei deren Aufstieg verändern können. Es ist ebenfalls möglich, dass das mit dieser Methode bestimmte, ursprüngliche Niederschlagswasser im Vergleich zum Grundwasser an schweren Isotopen abgereichert ist, wenn während des Transportes eine Isotopenanreicherung durch Verdunstung von Wasserdampf stattgefunden hat.

Sakai und Matsubaya (1977) zeigen anhand der Fallstudie eines japanischen Geothermiefeldes, welches durch Vulkanseen beeinflusst ist, wie das an schwereren Isotopen angereicherte Seewasser als hydrologischer Tracer genutzt werden kann. Die Isotopenzusammensetzung sowie die Cl-Konzentrationen ermöglichten es, die Wasserbilanz des Sees und des Geothermiefeldes innerhalb einer Caldera zu bestimmen.

In der Schweiz ist die Reservoirtemperatur von Thermalwässern zu gering, als dass der ^{18}O -Austausch von Bedeutung wäre (Vuataz 1983). Die Thermalwässer der Schweiz sowie der angrenzenden Alpengegenden liegen generell auf der globalen oder einer lokalen Niederschlagsgeraden (vgl. Kap. 1.1.5). Nur bei den Thermalwässern von Baden, Schinznach und Zuzach ist eine leichte ^{18}O -Anreicherung bekannt. Vuataz (1983) schreibt dies entweder dem Isotopenaustausch bei hohen Temperaturen in der Tiefe oder Mischungen mit Formationswasser zu (Wasser, welches bereits bei der Bildung des Gesteins eingeschlossen wurde). Der fehlende Isotopenaustausch für Wasserstoff ermöglicht es zudem, anhand des Höheneffektes die mittlere Höhe (A) des Einzugsgebietes zu ermitteln, wobei für die Schweiz die folgenden Höhenbeziehungen in Meter über Meer angegeben werden:

$$A = -367 \cdot \delta^{18}\text{O} - 3110$$

$$A = -45,9 \cdot \delta^2\text{H} - 2650$$

Niedrige Reservoirtemperatur

2.2.2 Mischungsphänomene

Veränderungen der O-Isotopie treten in hydrothermalen Systemen sehr häufig und meistens im oberen Bereich des Systems auf. Zwei Hypothesen können dieses Phänomen erklären: a) Austausch mit dem umliegenden Gestein (vgl. Kap. 2.2.1); b) Mischung mit Wässern unterschiedlicher isotopischer Zusammensetzung (z. B. kaltes Oberflächenwasser). Isotopische und chemische Analysen ermöglichen eine Unterscheidung dieser beiden Möglichkeiten. Betrachtet man nur die $\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}$ -Beziehung, ergibt sich im ersten Fall generell eine exponentielle Beziehung, da die Anreicherung von Chlorid schneller als jene von Sauerstoff-18 abläuft, und da der Salzgehalt und das Isotopenverhältnis im Fluid und im Gestein im unterschiedlichem Verhältnis zueinander stehen.

$\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}$ -Beziehung

Falls die Cl-Anreicherung proportional zur ^{18}O -Anreicherung verläuft, würde die Beziehung linear sein. Eine Mischung mit rezentem Oberflächenwasser kann anhand einer Veränderung der ^3H -Aktivität festgestellt werden. Clark et al. (1989) zeigen, dass ^3H -freie Thermalwässer eines Vulkans in British Columbia (Kanada) in der Austrittszone einen Anteil von 10 bis 40 % nicht-thermalen Wassers aufweisen.

Mischung

Vor jeder Anwendung von Isotopenmethoden bei Mischungen von Thermalwässern mit rezenten Wässern sollten drei Voraussetzungen überprüft werden:

1. Tritium oder Kohlenstoff-14 sind im rezenten Wasser vorhanden und fehlen im Thermalwasser.
2. Tritium wurde nach der Durchmischung nicht durch radioaktiven Zerfall oder durch Reaktion mit dem Gestein reduziert.
3. Die Mischung besteht aus nur zwei Wasserkomponenten. In diesem Fall kann die Isotopenzusammensetzung der Thermalwässer indirekt aus der Mischung der beiden Wässer und ohne eine direkte Analyse der tiefen Thermalwässer bestimmt werden.

2.2.3 Zeitfaktor in hydrothermalen Systemen

Hydrothermale Systeme verändern sich mit der Zeit. Konventionelle Isotopenmethoden sind besonders geeignet, die zeitliche Entwicklung eines geothermischen Feldes während seiner Nutzung zu beobachten. Die Aufzeichnung auch nur kleiner zeitlicher Schwankungen der Isotopenzusammensetzung ermöglicht die Stabilität einer geothermischen Quelle über einen gewissen Zeitraum abzuschätzen, indem der gleiche Ansatz wie für nicht-thermale Wässer angewandt wird (vgl. Kap. 2.1.4).

Zeitliche Entwicklung,
Nutzung

In hydrothermalen Systemen sind Tritium und Kohlenstoff-14 weniger geeignet um Verweilzeiten zu bestimmen. Die Halbwertszeit von Tritium ist für die betrachtete Zeitspanne oft zu kurz. Tritium kann jedoch Informationen zu Mischungsverhältnissen liefern, denen Thermalwässer beim Kontakt mit rezenten Wässern ausgesetzt sind (Clark et al. 1989). Die ^{14}C -Aktivität verändert sich durch den Austausch mit Kohlendioxid sowie durch Lösung von alten Karbonaten, die keine radioaktiven Isotope mehr enthalten. Die Frage nach dem ursprünglichen ^{14}C -Gehalt der Karbonate stellt dabei ein weiteres Problem dar. Analysen von Argon-39 könnten in Zukunft die Bestimmung von Aufenthaltszeiten ermöglichen.

Eignung von
Isotopenmethoden

Eine indirekte Methode zur Abschätzung der Verweilzeit anhand stabiler Isotope wird von Arnason 1977a: am Beispiel der isländischen Hydrothermalsysteme beschrieben. Die räumliche $\delta^2\text{H}$ -Verteilung in Niederschlägen als Folge des Höhen- und Kontinentaleffektes ermöglicht, die $\delta^2\text{H}$ -Werte im Grundwasser und im Niederschlag miteinander zu vergleichen. Der Autor nimmt an, dass eine kalte oder warme Quelle mit einem $\delta^2\text{H}$ -Wert nahe dem mehrjährigen Niederschlagsdurchschnitt ein lokales Einzugsgebiet besitzt. Der Höhenunterschied auf die Distanz zum Geothermiefeld ergibt dann den mittleren hydraulischen Gradienten. Anhand unterschiedlicher Werte für die Mächtigkeit und effektive Porosität des Grundwasserleiters berechnet man daraus die effektive mittlere Fließgeschwindigkeit mittels der Darcy-Gleichung (Busch et al. 1993) und leitet davon die durchschnittliche Verweilzeit im Grundwasserleiter ab.

2.2.4 Geothermometrie

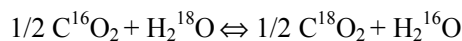
Als Geothermometrie bezeichnet man chemische oder isotopische Methoden, mit denen die Temperatur der hydrothermalen Wässer in der Tiefe ermittelt werden können. Diese indirekte Methode ermöglicht es, die Thermalwässer ohne spezielle Messgeräte an der Geländeoberfläche zu untersuchen.

Temperaturbestimmung

Das Grundprinzip für die Anwendung von Isotopenmethoden in der Geothermometrie besteht darin, dass die Isotopenverteilung zwischen zwei im Gleichgewicht stehenden Phasen oder Molekülen eine Funktion der Temperatur ist. Wenn das Gleichgewicht einmal erreicht und danach nicht mehr verändert wurde, ist es möglich die Temperatur in der Tiefe anhand der Zusammensetzung der stabilen Isotope zweier Phasen zu bestimmen. Dabei wird der Fraktionierungskoeffizient α einer Isotopen-Austauschreaktion der chemischen Gleichgewichtskonstanten K gleichgesetzt. α ist das Isotopenverhältnis der beiden im Gleichgewicht stehenden Komponenten; er ist mit K identisch, wenn sich die Gleichung des Isotopenaustauschs nur auf ein einzelnes Atom bezieht.

Fraktionierungskoeffizient

Für das Gleichgewicht



gilt somit:

$$K = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}_2^{16}\text{O}]}{[\text{C}^{16}\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}_2^{18}\text{O}]} = \frac{[\text{O}^{18}/\text{O}^{16}]_{\text{CO}_2}}{[\text{O}^{18}/\text{O}^{16}]_{\text{H}_2\text{O}}} = \alpha$$

oder auch:

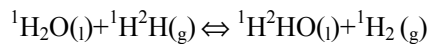
$$\alpha = \frac{1000 + \delta_{\text{CO}_2}}{1000 + \delta_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Streng genommen sollte der Fraktionierungskoeffizient α auf die thermodynamische Aktivität und nicht auf die Konzentration bezogen werden (wobei hier die Aktivität mit der effektiven Konzentration vergleichbar ist). Es ist möglich, die theoretischen Fraktionierungskoeffizienten zahlreicher isotopischer Austauschreaktionen mittels spektrophischer Daten der Vibrationsfrequenzen von Molekülen zu berechnen. Der Fraktionierungskoeffizient aller Elemente – ausser Wasserstoff – liegt nahe 1, und zwar für alle Reaktionen, die bei Temperaturen hydrothermalen Systeme stattfinden. Da α eine Funktion der Temperatur ist (siehe Tab. 2.2), ist es möglich, die Temperatur zum Zeitpunkt der Einstellung der Isotopensignatur der untersuchten Moleküle zu bestimmen.

Temperaturabhängigkeit

C-Isotope wurden zuallererst als Thermometer für hydrothermale Wässer herangezogen. Eines der Hauptprobleme der Geothermometer liegt in der Veränderlichkeit der Isotopenzusammensetzung der Phasen während des Wassertransportes in einem hydrothermalen System. Tabelle 2.2 gibt eine Übersicht der verschiedenen, am häufigsten in hydrothermalen Systemen eingesetzten Geothermometer. Árnason 1977b: untersuchte als Geothermometer die H-Isotopie von gelöstem H-Gas sowie von Wasser in hydrothermalen Gebieten Islands.

Um das Gleichgewicht zu bestimmen, wird dabei der Austausch von Deuterium wie folgt dargestellt:



Die so bestimmten Temperaturen wurden mit jenen, die über den Siliziumgehalt des Wassers (ein chemischer Geothermometer) bestimmt wurden, sowie mit in Bohrungen direkt gemessenen Temperaturen verglichen. Innerhalb des untersuchten Geothermiesystems waren die direkt an Quellen an der Geländeoberfläche bestimmten Geothermometer-Temperaturen niedriger als die höchsten in Bohrungen gemessenen Temperaturen. Die Geothermometer-Temperatur könnte in diesem Fall die Temperatur des obersten Grundwasserstockwerks darstellen. Es ist ebenfalls möglich, dass das Gleichgewichts-Isotopenverhältnis im Laufe des Wassertransportes zur Erdoberfläche und durch die Abkühlung des Wassers verändert wurde; dies würde zu systematisch niedrigeren Geothermometer-Temperaturen führen. Die an Proben aus Bohrungen bestimmten Geothermometer-Temperaturen waren dagegen gleich oder höher als die tatsächlich in den Bohrungen gemessenen Temperaturen.

Isotopische Geothermometer

Temperaturvergleich

Tab. 2.2 > In hydrothermalen Systemen eingesetzte Geothermometer, sowie Werte des Fraktionierungskoeffizienten α des Isotopenaustausches in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur

l: Flüssigkeit; g: Gas; v: Wasserdampf; d: gelöst

Geothermometer	Fraktionierungskoeffizient α	Veränderung von α mit Temperatur
$^{13}\text{CH}_4\text{(g)} / ^{12}\text{CO}_2\text{(g)}$	$\alpha = \frac{1\,000 + (\delta^{13}\text{C})_{\text{CO}_2}}{1\,000 + (\delta^{13}\text{C})_{\text{CH}_4}}$	$1\,000 \ln \alpha = -9,01 + 15,301 \cdot 10^3 \cdot \text{T}^{-1} + 2,361 \cdot 10^6 \cdot \text{T}^{-2}$ Funktion gültig zwischen 100 und 400°C
$\text{H}_2^{18}\text{O(v)} / \text{C}^{16}\text{O}_2\text{(g)}$	$\alpha = \frac{1\,000 + (\delta^{18}\text{O})_{\text{CO}_2}}{1\,000 + (\delta^{18}\text{O})_{\text{H}_2\text{O Wasserdampf}}}$	$1\,000 \ln \alpha = -8,87 + 7,85 \cdot 10^3 \cdot \text{T}^{-1} + 2,94 \cdot 10^6 \cdot \text{T}^{-2}$ Funktion gültig zwischen 100 und 400°C
$\text{S}^{18}\text{O}_4^{2-}\text{(d)} / \text{H}_2^{16}\text{O(l)}$	$\alpha = \frac{1\,000 + (\delta^{18}\text{O})_{\text{SO}_4^{2-}}}{1\,000 + (\delta^{18}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}}$	$1\,000 \ln \alpha = -5,6 + 3,25 \cdot 10^6 \cdot \text{T}^{-2}$ und $1\,000 \ln \alpha = -4,1 + 2,88 \cdot 10^6 \cdot \text{T}^{-2}$ ähnliche Ergebnisse zwischen 0 und 300°C
$\text{C}^2\text{H}^1\text{H}_3\text{(g)} / ^1\text{H}_2\text{(g)}$	$\alpha = \frac{1\,000 + (\delta^2\text{H})_{\text{CH}_4}}{1\,000 + (\delta^2\text{H})_{\text{H}_2}}$	$1\,000 \ln \alpha = -238,3 + 289,0 \cdot 10^3 \cdot \text{T}^{-1} + 31,86 \cdot 10^6 \cdot \text{T}^{-2}$ Funktion gültig zwischen 100 und 400°C

Nach Panichi und Gonfiantini 1981

2.3

Bodenwasser

Der übermässige Einsatz von Herbiziden, Pflanzenschutzmitteln, natürlichen und chemischen Düngemitteln und die damit einhergehende Verschlechterung der Wasserqualität haben die Nachfrage nach Untersuchungen von Schadstoffen im Boden und Grundwasser erhöht. Für die Ermittlung des Wassertransportes im Boden nehmen die konventionellen Isotope zunehmende Bedeutung ein. Lozet und Mathieu (1990) definieren den Boden als Produkt der Verwitterung, der Bildung und Neubildung der oberen Schichten der Erdkruste unter der Einwirkung von biologischer Aktivität, der Atmosphäre und einem Energieaustausch zwischen diesen; ein Boden kann wassergesättigt oder ungesättigt sein.

Die Bedeutung von Isotopenmethoden für Studien in der ungesättigten Zone zur Bewirtschaftung von Grundwasservorkommen wurde bereits in den Kapiteln 2.1.2 und 2.1.3 ohne Unterscheidung der geologischen Verhältnisse aufgezeigt. In diesem Kapitel wird der Wassertransport in gesättigten und ungesättigten Böden beschrieben. Der Transport von Schadstoffen in der ungesättigten Zone wird in Kapitel 2.5.3 behandelt.

Sauerstoff-18 bildet die wichtigsten hydrologischen Verhältnisse in Böden gut ab (Hamdi 1990). Die an unterschiedlichen Bodentypen bestimmten $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen zeigen deutlich den Einfluss der Wasseraufnahmekapazität verschiedener Bodenhorizonte (besonders organischer Horizonte) auf die Transportgeschwindigkeit des Wassers.

Die Beziehungen zwischen Bodenstruktur und Wasserversickerung wurden von Diab et al. (1988) anhand eines Glossaqualf-Bodentyps (Boden charakteristisch für die in Form von Zungen (Loben) eindringenden, ton- und eisenoxydarmen albischen Bereiche in eine Tonschicht) untersucht. Die Autoren haben zwei Markierstoffe verwendet: Methylenblau und Sauerstoff-18. Beide Methoden führten zu ähnlichen Ergebnissen, wobei im Folgenden die $\delta^{18}\text{O}$ -Resultate beschrieben werden. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verändern sich innerhalb der Bodenmatrix stärker als in den albischen Loben. Vergleicht man die Isotopenzusammensetzung im Boden mit jener in den Niederschlägen, geht daraus hervor, dass die Isotopenzusammensetzung des Wassers in den Loben mit jener der rezenten Niederschläge übereinstimmt, während das Wasser in der Bodenmatrix die Isotopenzusammensetzung der Winterniederschläge widerspiegelt. In derselben Tiefe ist das in den Loben enthaltene Wasser jünger als jenes in der Bodenmatrix. Der Wassertransport findet somit bevorzugt in den albischen Schichten statt und umgeht unter gesättigten Bedingungen die Bodenmatrix; diese Bedingungen hängen von der Grösse, der Verteilung und der Kontinuität des Porensystems ab.

Die Untersuchung der Fließdynamik im Boden erfordert eine Abschätzung der Wasserverweilzeit. Siwertz (1973) hat mit Tritium und Sauerstoff-18 folgende Erkenntnisse erlangt: Erstens sind die Mechanismen je nach Jahreszeit unterschiedlich, da das Wasser im Sommer und Herbst hauptsächlich innerhalb der Makroporen des Bodens zirkuliert, und im Winter und Frühling in den Mikroporen. Zweitens mischt sich schnell versickerndes Wasser kaum mit dem bereits im Boden gespeicherten Wasser. Bei langsamer Infiltration kommt es zu einer dispersiven Mischung. Beide Mechanismen können nur während der kurzen Übergangsperiode gleichzeitig stattfinden.

Boden, Wassertransport,
Schadstoffe

Wasseraufnahmekapazität

Bodenstruktur, Versickerung

Fließdynamik, Saisonalität

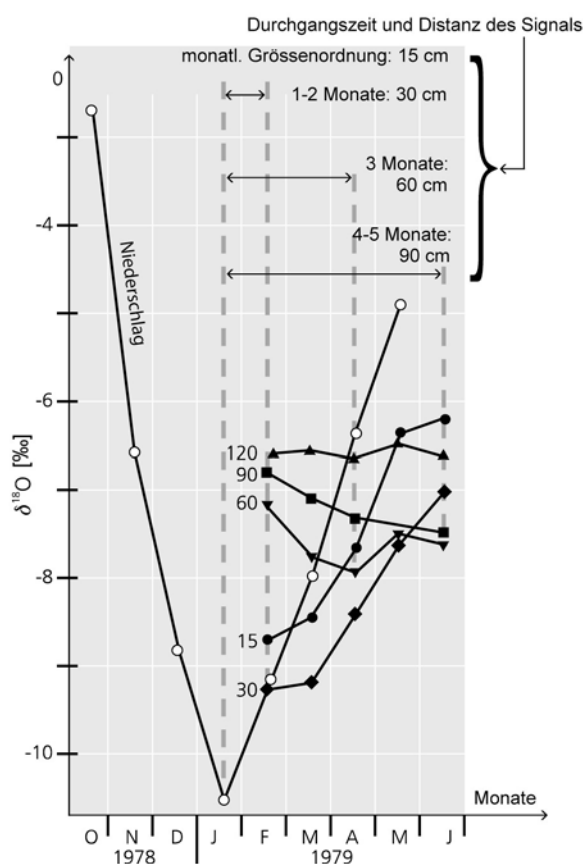
Merot (1985) bestimmte in einer Studie von Sickerwasser in Böden der Bretagne (Frankreich) die Versickerungszeit mithilfe der stabilen Isotope. Verdunstungsprozesse konnten ausgeschlossen werden, da die Messreihe unter hohen Feuchtigkeits- und schwachen Verdunstungsbedingungen erhoben wurde. Wie in Kapitel 2.1.2 wird das Kolbenmodell angewandt. Die Homogenisierung der Wasserisotope ist schwach, aber die Unterschiede werden mit zunehmender Tiefe geringer.

Versickerungszeit

Die durchschnittliche Versickerungszeit von Wasser in Böden kann graphisch ermittelt werden. Abbildung 2.17 stellt die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Niederschlagssignals sowie die monatlichen Veränderungen in unterschiedlicher Tiefe im Boden dar. Mit zunehmender Tiefe ist eine deutliche Abnahme des Niederschlagssignals bis in 120 cm Tiefe und gleichzeitig eine Phasenabweichung zu erkennen. Die Versickerungszeit des Wassers liegt in der Größenordnung von 15 cm pro Monat und von 30 cm in 1 bis 2 Monaten. Bei 60 cm ist das Signal sehr deutlich und ergibt eine durchschnittliche Versickerungszeit von 3 Monaten. Schliesslich benötigt das Wasser 4 bis 5 Monate, um 90 cm Tiefe zu erreichen.

Graphische Bestimmung der Versickerungszeit

Abb. 2.17 > Sauerstoff-18 im Niederschlag (weisse Kreise) und mit zunehmender Tiefe (in cm) im Boden (schwarze Symbole)



2.4 Wechselwirkung zwischen Grundwasser und Oberflächenwasser

Wechselwirkungen zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser können mittels Markierversuchen, piezometrischen oder hydrochemischen Daten untersucht werden. Angesichts der im Allgemeinen heterogenen Durchlässigkeit von Flusstalschotter ist es jedoch oft schwer, die lokalen Grundwasser-Fließverhältnisse anhand einer Grundwasserstandskarte zu bestimmen. Der Einsatz von künstlichen fluoreszierenden oder chemischen Markierstoffen im Grundwasser ist angesichts der teilweise schlechten Kenntnisse ihrer Wechselwirkungen mit dem Untergrund oftmals begrenzt (Schudel et al. 2002).

Konventionelle Methoden

Die Isotopenzusammensetzung von Flusswässern sowie der an ein oberirdisches Gewässer gebundenen Grundwasser ist sehr variabel. Generell reichert die Verdunstung die schweren Isotope in Oberflächenwässern gegenüber Grundwässern an. Zudem hängt die Isotopie von Oberflächengewässern von der Höhenlage ihrer Einzugsgebiete ab. In diesem Kapitel wird die Wechselbeziehung zwischen Oberflächenwasser (Flüssen) und Grundwasser, die Infiltration aus Stauseen und die Erstellung von Wasserbilanzen beschrieben. Die Wechselbeziehung zwischen Schnee oder Eis und Grundwasser ist in Martinec (1972) und in Clark & Fritz (1997) beschrieben.

Variabilität

2.4.1 Infiltration von Flusswasser in Grundwasser (Uferfiltration)

Die Lokalisierung der Infiltrationsgebiete von Flüssen ist für die Auswahl des Standorts von ufernahen Grundwasserfassungen, für deren Betrieb, als auch für die Bewertung von Verunreinigungsrisiken von grosser Bedeutung. Die Isotope stellen dabei ein wertvolles Werkzeug für die Bestimmung des Flusswasseranteils in Grundwasserfassungen dar.

Flusswasseranteil

Qualitative Bestimmung

Abbildung 2.18 zeigt das linke Rheinufer in der Nähe von Düsseldorf (Deutschland). Der durch eine Flussschleife isolierte Grundwasserleiter besteht aus 5 bis 20 m mächtigen Sand- und Kies-Ablagerungen. Drost et al. (1982) führten an zahlreichen Beobachtungsbrunnen verschiedenste physikalische Messungen und $\delta^{18}\text{O}$ - sowie ^3H -Analysen durch. Die Uferfiltrationsgeschwindigkeit liegt demnach zwischen 0,04 und 4,4 Metern pro Tag. Mittels der Isotopenanalysen können innerhalb der Flussschleife zwei Grundwassertypen unterschieden werden.

Uferfiltrationsgeschwindigkeit

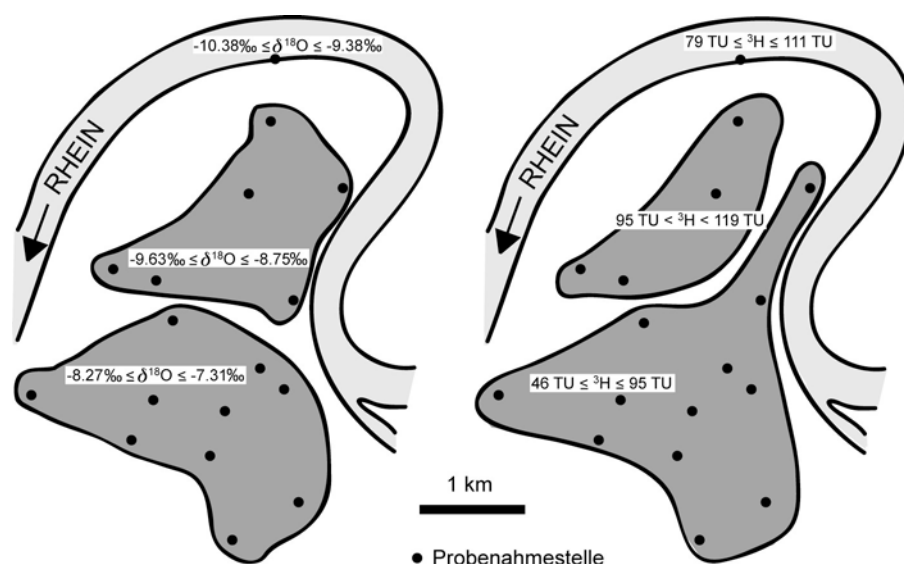
In dem einen Bereich liegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen $-9,6$ und $-8,8\text{‰}$ und die ^3H -Aktivität zwischen 95 und 119 TU. Im anderen Bereich hingegen ist das Grundwasser an Sauerstoff-18 angereichert ($-8,3$ bis $-7,3\text{‰}$) und an Tritium abgereichert (46 bis 95 TU). Um das in den Grundwasserleiter infiltrierte Flusswasser identifizieren zu können, muss ebenfalls die Isotopenzusammensetzung des Rheinwassers bestimmt werden. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Rheins erreicht im Sommer ein Minimum von $-10,3\text{‰}$ und im Winter ein Maximum von $-9,4\text{‰}$. Die ^3H -Aktivität nimmt von 120 TU in 1980

Flusswasserinfiltration

auf 79 TU in 1981 systematisch ab. Der Datenvergleich zeigt, dass das Wasser im ersten Bereich hauptsächlich aus Uferfiltrat des Rheins besteht. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte lassen den Schluss zu, dass die Flusswasserinfiltration während der Hochwasserperiode des Rheins im Winter vonstatten geht. Im Untersuchungsjahr 1981 war das Grundwasser mit einer ^3H -Aktivität von 95 bis 119 TU generell älter als das infiltrierende Rheinwasser mit 79 TU.

Abb. 2.18 > Linkes Rheinufer nahe Düsseldorf (Deutschland)

Verteilung der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (links) und der ^3H -Aktivität (rechts). TU: ^3H -Einheit



Nach Drost et al. (1982)

Quantitative Bestimmung

Zahlreiche Modelle wurden für die Wechselwirkung zwischen Oberflächenwasser und Grundwasser entwickelt. Jedoch gibt es wenige Methoden, um den Flusswasseranteil im Grundwasserleiter zu bestimmen. McCarthy et al. (1992) haben Deuterium und Sauerstoff-18 als natürliche Tracer für die Untersuchung der Verbindung zwischen dem «Blue Lake»-Lockergesteins-Grundwasserleiter und dem Columbia-Fluss im Nordwesten von Oregon (USA) eingesetzt.

Flusswasseranteil
im Grundwasser

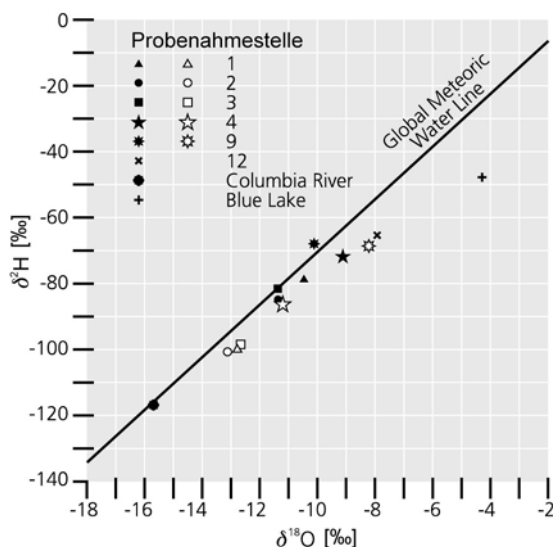
Eine vollständige Isotopendatenreihe eines Pumpversuchs ermöglichte, dessen Einfluss auf die Fluss/Grundwasser-Wechselbeziehung zu bestimmen.

Pumpversuch

Der Versuch wurde an fünf Pumpbrunnen im «Blue Lake»-Grundwasserleiter durchgeführt. Der Pumpversuch begann am 5. März 1990 gleichzeitig an den Stationen 1, 2, 3, 6 und 7 und dauerte sieben Tage. Die durchschnittliche Gesamtpumpmenge betrug $2 \text{ m}^3/\text{s}$, die Entnahmemengen der einzelnen Pumpbrunnen lagen zwischen $0,2$ und $0,5 \text{ m}^3/\text{s}$. Ab dem 7. August 1990 wurde im Pumpbrunnen 1 während 22 Tagen $0,4 \text{ m}^3/\text{s}$ entnommen. Die während des Pumpversuchs gemessenen Isotopenwerte sind

in Abbildung 2.19 dargestellt. Die Isotopenwerte der Wässer der Pumpbrunnen 1 bis 4 näherten sich mit fortschreitender Pumpdauer jener des Columbia-Flusses an.

Abb. 2.19 $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vor (schwarze Symbole) und nach (weisse Symbole) einem Pumpversuch für verschiedene Probenahmestellen im Nordwesten von Oregon (USA)



Nach McCarthy et al. 1992

Mithilfe einer einfachen Massenbilanz-Rechnung kann der Flusswasseranteil in jedem Pumpbrunnen ermittelt werden:

Massenbilanz

$$PR_t = \frac{C_i - C_t}{C_i - CR} \cdot 100$$

PR_t ist der Flusswasseranteil an der gepumpten Wassermenge während der Pumpdauer t , C_i die Isotopenzusammensetzung im Pumpbrunnen vor dem Pumpversuch, C_t die Isotopenzusammensetzung im Pumpbrunnen zum Zeitpunkt t , und CR die Isotopenzusammensetzung des Flusswassers.

Die Gleichung setzt voraus, dass der Flusswasseranteil im Pumpbrunnen vor dem Pumpversuch vernachlässigbar gering ist, und dass die Isotopenzusammensetzung des Flusses während des Pumpversuches konstant bleibt. Berechnungen auf der Basis der nach 5 bis 6 Pumptagen beobachteten $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zeigten, dass der Flusswasseranteil in den Pumpbrunnen 1, 2 und 3 ungefähr 40 bis 50 % betrug. So wurde etwa zwischen dem 5. und 11. März am Pumpbrunnen 1 eine Abnahme des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes von $-10,6$ zu $-12,9$ ‰, und gleichzeitig ein mittlerer $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von $-15,7$ ‰ für den Columbia-Fluss gemessen. Dies entspricht einem Flusswasseranteil von 45 %. Zwei Tage nach Beendigung des Pumpversuchs betrug am Pumpbrunnen 4 der Flusswasseranteil noch 30 %.

**Isotopenverteilung
bei Pumpversuch**

Die Wechselbeziehung zwischen Grund- und Oberflächenwasser war auch Inhalt einer Fallstudie über das obere Rhonetal (Fette et al. 2005). Der Rhoneverlauf im Kanton Wallis ist als Hochwasserschutzmassnahme stark verbaut. Ferner wird das Abflussregime, bedingt durch die für diese Zwecke günstige topographische Lage, von zahlreichen Wasserkraftwerken beeinflusst. Angesichts der steigenden Nutzung des Grundwassers im Rhonetal für die Bewässerung in der Landwirtschaft, für die Industrie sowie für den privaten Verbrauch ist es von besonderer Wichtigkeit, den Einfluss des Wasserkraftwerks auf die Wechselbeziehung zwischen Grund- und Oberflächenwasser zu verstehen.

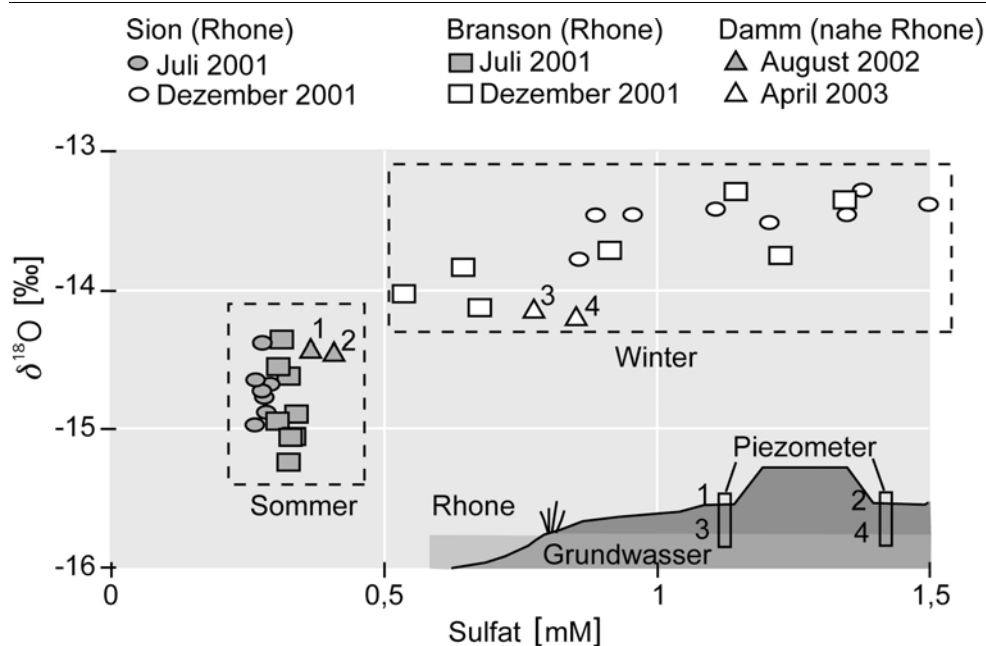
Einfluss Wasserkraftwerk

Die Untersuchungen von Fette et al. (2005) zeigen eindeutig das Potential eines kombinierten Ansatzes der stabilen H- und O-Isotopie an Niederschlag-, Oberflächen- und Grundwässern, der ^3H -Messungen an Grundwässern sowie der SO_4 -Konzentrationen in Oberflächen- und Grundwässern auf. Da in gebirgigem Gebiet die H- und O-Isotopie der Wässer deutlich durch saisonale Schwankungen und Höheneffekte geprägt wird, lassen sich hier die Isotopenmethoden besonders effektiv einsetzen. Der Wasseranteil in der Rhone, der aus Rückhalteanlagen der Wasserkraftwerke stammt, konnte mit den stabilen Isotopen auf 55 % im Winter und 78 % im Sommer geschätzt werden. Die unterschiedliche Einspeisung der Schmelzwässer aus den Rückhalteanlagen in die Rhone hat zur Folge, dass der Fluss, im Gegensatz zu den Niederschlägen, im Sommer niedrigere $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als im Winter zeigt. Infolge der Rhonewasserinfiltration stellt das Grundwasser in der Rhoneebene ein Mischwasser aus einer Wasserkomponente mit einer niedrigen Einzugshöhe sowie einer zweiten Komponente aus geographisch höheren Einzugsgebieten dar. Die beiden Wasserkomponenten unterscheiden sich ebenfalls in ihrem Anionen- bzw. Kationengehalt (Abb. 2.20). Fette et al. (2005) zeigen, dass im Winter die Rhone teilweise durch Grundwasser gespeist wird und dies für die bei Sion gemessenen erhöhten Sulfatgehalte verantwortlich ist. Rhonewasser infiltriert in den Grundwasserleiter dagegen hauptsächlich während der Hochwasserperiode im Sommer.

Kombinierte Isotopenmethoden

Abb. 2.20 > Saisonale Unterschiede in der O-Isotopie und der SO_4 -Konzentration der Rhone bei Sion und Branson für einen Zeitraum von 48 Stunden im Juli respektive Dezember 2001

Auffallend sind die Unterschiede in den Sommer- und Winterwerten. Unten rechts ist eine schematische Sicht der Dammkonstruktion zum Schutz vor Überschwemmung dargestellt.



Nach Fette et al. 2005

2.4.2 Wasserinfiltration aus künstlichen Rückhalteanlagen

Grundwasservorkommen und Stauseen können sich gegenseitig hydraulisch beeinflussen. Sind künstliche Rückhalteanlagen undicht, kann dies ihre Stabilität und Wirtschaftlichkeit beeinträchtigen. Der Wasserverlust kann auf die Struktur der Talsperre, die Fundamente oder die geologischen Verhältnisse zurückzuführen sein, und je nach Situation punktuell oder ausgedehnt erfolgen. In allen Fällen ist es jedoch wichtig, den Wasseraustritt zu lokalisieren und quantitativ zu erfassen.

Gegenseitige Beeinflussung

Für ein neues Wasserkraftwerk in Albanien sollte ein Staudamm am Vjosa-Fluss gebaut werden. Vorher musste abgeklärt werden, ob es eine hydraulische Verbindung zwischen dem Fluss und den Quellen von Poçeme, auf der anderen Seite des Berges gab. Die stabilen Isotope der Wässer wurden ab Juni 1986 ein Jahr lang gemessen. Die Isotopendaten zeigten, dass es tatsächlich eine solche Verbindung gab (Akiti et al. 1990).

Hydraulische Verbindung zwischen Fluss und Quellen

Es empfiehlt sich, bei solchen Problemstellungen unterschiedliche Methoden einzusetzen. In erster Linie werden Markier- und Massenbilanz-Methoden eingesetzt. Nair et al. (1980) beschreiben die Anwendung von Tritium und Brom-85, und Plata Bedmar und Iraguen (1992) die Kombination verschiedener Methoden (^{18}O , ^2H , ^3H , ^{13}C , ^{131}I , ^{82}Br und Uranin).

Kombinierte Isotope

Eine quantitative Studie über die Wechselwirkungen zwischen einem See und einem Grundwasserleiter ist mit einer kleinen Anzahl von Proben nicht möglich, wenn die Isotopenzusammensetzungen des Grundwassers und des Sees zeitlich und örtlich variieren. Die saisonalen Schwankungen in der Isotopenzusammensetzung des Sees limitieren im Allgemeinen die Anwendung dieser Methoden. Für eine Variabilität der Isotopenzusammensetzung von Seewasser von $\pm \Delta$ ‰ und einen Unterschied von A ‰ zwischen Grund- und Seewasser kann nach IAEA (1981) die Nachweisgrenze für den Seewasseranteil im Grundwasser durch das Verhältnis Δ/A bestimmt werden.

Nachweisgrenze

Eine Massenbilanz, berechnet anhand der Isotopenzusammensetzung der Wässer, bildet ein geeignetes Werkzeug zur Integration des komplexen, räumlichen und zeitlichen Abflussverhaltens eines Sees (Krabbenhof et al. 1990). Dieser Ansatz kann die ebenfalls dafür geeigneten Markierungsmethoden ersetzen. Die Massenbilanz eines Sees im Gleichgewicht mit seiner Umwelt wird durch folgende Gleichung beschrieben:

Seemassenbilanz

$$\frac{dV}{dt} = G_i + O_i - G_o - O_o + P - E = 0$$

G_i und O_i stellen dabei die Grundwasser- und Oberflächenwasserzufuhr, G_o und O_o den Grundwasser- und Oberflächenwasseraustritt, P die Niederschlagsmenge, E die Evaporation, V das Wasservolumen des Sees und t den Zeitfaktor dar. Die Glieder der Gleichung können mit den Einheiten $[L/t]$ oder $[L^3/t]$ ausgedrückt werden, solange sie die gleichen Einheiten haben und solange eine Veränderung des Seepegels keine grössere Änderung der Seeoberfläche verursacht. Die Massenbilanz der Isotope kann wie folgt ausgedrückt werden:

Isotopenmassenbilanz

$$\frac{d(V\delta_s)}{dt} = G_i\delta_{Gi} + O_i\delta_{Oi} - G_o\delta_s - O_o\delta_s + P\delta_p - E\delta_e = 0$$

Jedes Glied der Gleichung wird nun mit der Isotopenzusammensetzung des jeweiligen Gewässers multipliziert (S für See). Werden die beiden oben stehenden Gleichungen kombiniert, erhält man für die Grundwasserzufuhr:

$$G_i = \frac{[P(\delta_s - \delta_p) + O_i(\delta_s - \delta_{Oi}) + E(\delta_e - \delta_s)]}{(\delta_{Gi} - \delta_s)}$$

Grundwasserzufuhr in See

Der Wasserverlust (Abfluss, Verdunstung) wird der Zufuhr gleichgesetzt, da das Seevolumen als konstant angenommen wird. In dieser Gleichung wird die Zufuhr unabhängig vom Grundwasseraustritt ausgedrückt, was sehr wichtig ist, da sich beide Größen in ihrer Isotopie unterschiedlich ausdrücken. Alle Größen dieser Gleichung, mit Ausnahme der Isotopenzusammensetzung des Wasserdampfs des Sees (Verdunstung), sind direkt messbar. Letztere ist nur schwer zu bestimmen und stellt somit auch die grösste Fehlerquelle in der Massenbilanz dar. Sie kann mit folgender Gleichung berechnet werden:

$$\delta_e = \frac{(\alpha \cdot \delta_s - h \cdot \delta_L - \varepsilon)}{(1 - h + \Delta \varepsilon \cdot 10^{-3})}$$

Isotopenzusammensetzung des
Seewasserdampfs

wobei α^* der Fraktionierungsfaktor des Wasser-Wasserdampf-Gleichgewichtes ist (Funktion der Temperatur), $\Delta\epsilon$ ein Faktor kinetischer Fraktionierung in ‰ mit $\Delta\epsilon = K \cdot (1 - h)$ und $K = 14,3$ für ^{18}O , ϵ der Gesamtfractionierungsfaktor in ‰ mit $\epsilon = 1000 \cdot (1 - \alpha^*) + \Delta\epsilon$, h die relative Luftfeuchtigkeit (Funktion der Temperatur), und δ_A die Isotopenzusammensetzung der lokalen Luftfeuchtigkeit. Die Gleichung, welche δ_L als Funktion der Fraktionierungsfaktoren beinhaltet, wird von einem Mehrschichtenmodell abgeleitet, welches die Isotopenverhältnisse des Wasserdampfs in der Atmosphäre während des Verdunstungsprozesses beschreibt. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, ist es im Prinzip notwendig, alle Parameter einschliesslich δ_L zu messen.

Mehrschichtenmodell

Dieser mathematische Ansatz wurde in einer Studie über den Sparkling See in den USA angewandt (Krabbenhoft et al. 1990). Die Monatswerte der kinetischen Fraktionierung wurden anhand bestehender täglicher Feuchtigkeitsmessungen über einen weiteren, 1 km südwestlich gelegenen See bestimmt. Der Fraktionierungsfaktor des Gleichgewichtes wurde für die Zeitperiode von einem Monat berechnet. Diese zwei Fraktionierungsfaktoren erlaubten, die durchschnittliche, monatliche Isotopenzusammensetzung des Wasserdampfs aus dem Sparkling See herzuleiten. Diese Monatswerte wurden mittels der monatlichen Verdunstungsmenge gewichtet, um einen δ_E -Jahresdurchschnittswert ($\delta_E = -16,5$ ‰) zu bestimmen. Die durchschnittliche Isotopenzusammensetzung des Jahresniederschlags wurde auf dieselbe Weise sowie unter Berücksichtigung der Isotopenanalysen von Schnee und Eis berechnet. Die resultierende Fliessrate für die Seewasserinfiltration in den Grundwasserleiter betrug 29 cm/Jahr, für den Grundwasseraustritt (Exfiltration) in den See 54 cm/Jahr, für den Niederschlag 79 cm/Jahr und für die Verdunstung 54 cm/Jahr.

**Seewasserinfiltration,
Grundwasseranteil**

Ein ähnlicher Ansatz der Massenbilanz wurde auch benutzt, um ein besseres Verständnis über die möglichen klimatischen Einflüsse auf Verdunstungseffekte des Genfersees (Schweiz), dem grössten Wasserreservoirs Mitteleuropas, zu bekommen (Vennemann et al. 2006). Im März und Juli 2005 wurden Messungen der H- und O-Isotopie des Sees an 6 verschiedenen Tiefenprofilen, verteilt über den gesamten See, aufgenommen. Ende Februar 2005 hat sich der See komplett gedreht und somit gemischt. Wie die Isotopenmessungen zeigen, hat sich nur einige Monate später (im Juli) wieder eine deutliche Schichtung etabliert (Abb. 2.21).

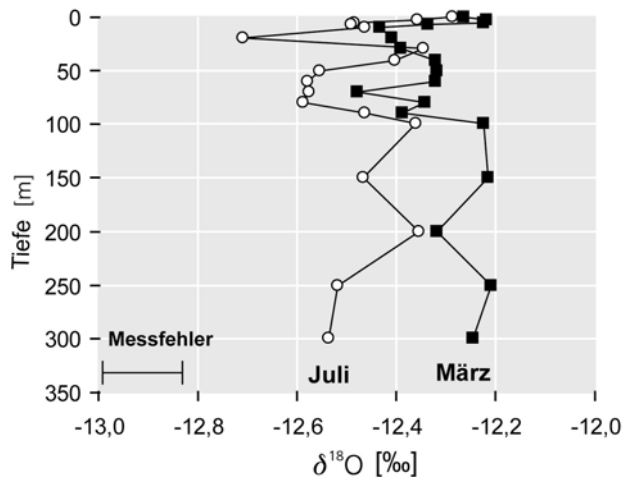
**Klimaänderung und
Verdunstungseffekte**

Das oberflächennahe Seewasser (obere 10 bis 20 Meter) wird durch Verdunstungseffekte stark überprägt und ist somit an schweren Isotopen angereichert, während eine Zone zwischen etwa 50 bis 90 m Tiefe direkt durch das absinkende Rhonewasser (Hauptbeitrag des Sees mit etwa 72 % der Gesamtzufuhr) geprägt wird. Die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Rhonewassers sind bedeutend niedriger als jene des Sees, da die Rhone durch Gletscherschmelzwasser gespeisen wird (Fette et al. 2005).

Seeprofil

Abb. 2.21 > O-Isotopie des Wassers im Tiefenprofil des Genfersees zwischen Lausanne und Evian

Profile wurden im März und Juli 2005 aufgenommen, nachdem der See sich im Februar 2005 komplett gedreht hatte.



Überraschenderweise stellte sich heraus, dass der durchschnittliche $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Sees im Jahr 2005 etwa $-12,4\text{‰}$ betrug, ein Wert, der unter Berücksichtigung der Messunsicherheit dem gemessenen Wert von $-12,3\text{‰}$ im Jahre 1969 (Fontes & Gonfiantini 1970) entspricht, und dies, obwohl der Mittelwert der Rhone sich über diesen Zeitraum um etwa 1‰ erhöht hat (Schotterer et al. 1995). Die Erhöhung des $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes der Rhone verläuft dabei parallel zu den klimatisch bedingten Veränderungen des Niederschlags in der Schweiz. Da das Seewasser eine mittlere Verweilzeit von 11 Jahren hat, können kleine Veränderungen der Isotopie erwartet werden. Es wird daher vermutet, dass die konstanten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Genfersees über eine Abnahme der Verdunstungsrate (von etwa 4 bis herunter auf 1 %) über diesen Zeitraum erklärt werden können (Vennemann et al. 2006). Diese Abnahme kann mit einer Zunahme der durchschnittlichen Luftfeuchtigkeit oder auch einer Abnahme der Windintensität verbunden sein.

Zeitliche Isotopenentwicklung

2.4.3 Massenbilanz der Wässer

Die Wechselwirkungen zwischen Niederschlag, Grund- und Oberflächenwasser sind in der Hydrologie bedeutsame Prozesse, welche die Abflussverhältnisse und das Auftreten von Überschwemmungen im Zuge von Starkniederschlägen regulieren. Der Abfluss eines Flusses ist zudem eine Funktion des Klimas, der Geologie, der Topografie, der Böden, der Vegetation, der Schnee- und Eisverhältnisse, sowie der Bodenbewirtschaftung. Der Einfluss der verschiedenen Parameter kann sich innerhalb eines Gebietes und sogar innerhalb eines Einzugsgebietes verändern. Es lassen sich generell drei Abflussprozesse unterscheiden: der Oberflächenabfluss, der Abfluss im Boden und der unterirdische Abfluss (Spreafico et al. 2003). Mehrere Ansätze kommen für die Studie dieser Abflussprozesse in Frage: 1) hydrometrische Messungen wie z. B. anhand von hydrometrischen Flügeln, Niederschlagsmessern (Pluviometern), Beobachtungsbrun-

Abflussprozesse

nen oder Druckmesssonden, 2) mathematische Modellierung, und 3) Untersuchungen von gelösten Substanzen oder der stabilen Isotope im Wasser. Der letzte Aspekt wird hier weiter beschrieben.

Die Wasserbilanz an einem Messpunkt eines Flusses zu einem bestimmten Zeitpunkt wird mit folgender Gleichung bestimmt (Freeze & Cherry 1979):

Flusswasserbilanz

$$Q = Q_p + Q_o + Q_s + Q_g$$

Der Abfluss Q eines Flusses setzt sich aus einem Niederschlagsanteil Q_p , einem Oberflächenabflussanteil Q_o , einem Abflussanteil innerhalb des Bodens Q_s , sowie einem unterirdischen Abflussanteil Q_g zusammen. In den meisten Fällen ist Q_p gegenüber Q vernachlässigbar. Man vereinfacht diese Gleichung, indem Q_o und Q_s im Begriff Q_d vereint werden, der den direkten Oberflächenabfluss darstellt:

Wasseranteile

$$Q = Q_d + Q_g$$

Hinsichtlich einer Massenbilanz der Isotopie kann jeder einzelne Abflussanteil dieser Gleichung mit der jeweils im Wasser vorhandenen Isotopenmenge C multipliziert werden (Konzentration oder Aktivität, je nachdem ob es sich um ein stabiles Isotop oder ein Radioisotop handelt):

**Isotopie,
Massenbilanz**

$$C \cdot Q = C_d \cdot Q_d + C_g \cdot Q_g$$

Eine Kombination der letzten beiden Gleichungen ergibt folgende Beziehung für den Grundwasseranteil am Gesamtabfluss eines Fließgewässers:

Fluss, Grundwasseranteil

$$\frac{Q_g}{Q} = \frac{C - C_d}{C_g - C_d}$$

Diese einfache Formel wurde von Martinec (1972) im Tal von Modry Dul, einem Flusseinzugsgebiet im Norden der Tschechischen Republik, angewandt. Ziel der Studie war es, den Einfluss der schmelzenden Schneedecke auf die Hydrologie des Einzugsgebietes zu untersuchen. Tritium wurde wegen seiner Aktivitätsbeständigkeit in der Schneedecke als Tracer gewählt. Die durchschnittliche ^3H -Aktivität der Grundwässer C_g erreichte 1966 einen Wert von 730 TU, diejenige der Schneedecke C_d einen Wert von 250 TU.

Schneedecke

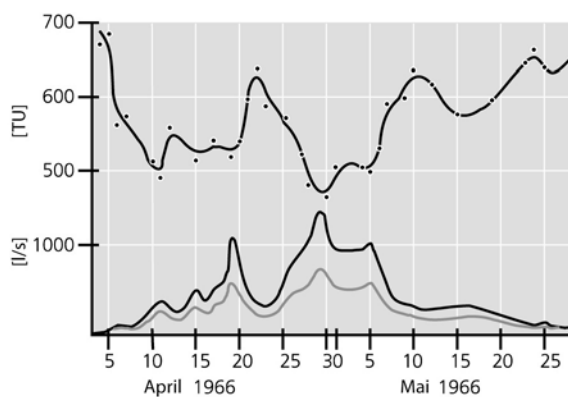
Gemäss der damaligen Theorie bestand der Gesamtabfluss zu mehr als 95 % aus Schneeschmelzwasser, und somit hätte die ^3H -Aktivität des Flusses während der Schneeschmelzperiode rund 250 TU betragen sollen. Abbildung 2.22 zeigt, dass die ^3H -Aktivität im Flusswasser aber deutlich höher ist. Dies liegt daran, dass der Grundwasseranteil am Gesamtabfluss des Flusses stark unterschätzt wird. Steigt der Gesamtabfluss an, dann nimmt der Grundwasseranteil und somit die ^3H -Aktivität des Flusswassers ab (der Schmelzwasseranteil nimmt also zu). Das infiltrierende Wasser der abschmelzenden Schneedecke führt jedoch auch zu einem Anstieg des Grundwasser-

Schneesmelzwasseranteil

spiegels und des hydraulischen Gefälles in Richtung des Flusses. Dies hat zur Folge, dass die Grundwasserexfiltration in den Fluss und damit die ^3H -Aktivität im Flusswasser zunimmt.

Abb. 2.22 > Abfluss und Grundwasseranteil im Fluss des Tales von Modry Dul (Tschechische Republik) während der Schneeschmelze

Oben: Zeitliche Entwicklung der ^3H -Aktivität ($\text{TU} = ^3\text{H}$ -Einheit). Unten: Abfluss des Flusses (schwarze Linie) und dessen Grundwasseranteil (graue Linie)



Nach Martinec 1972

Sklash und Farvolden (1980) verwendeten diese Methode für eine besonders niederschlagsreiche Periode (100 mm in drei Tagen) in Ontario (Kanada). Die Isotopenzusammensetzung des Niederschlags betrug $-18,1\text{‰}$, diejenige des Grundwassers vor dem Ereignis -7‰ (22. April 1977). Das Flusswasser wurde in dieser Periode stark an schweren Isotopen angereichert und erreichte $-8,5\text{‰}$ am 25. April 1977. Werden diese Werte in die oben stehende Gleichung eingesetzt, erhält man einen Grundwasseranteil von mehr als 85 % am Gesamtabfluss des Flusses. Ähnliche Beispiele werden auch von Bariac et al. (1995), Harum und Fank (1992) und Rodhe (1989) beschrieben.

Starkniederschlagsereignis

2.5 Grundwasserverunreinigungen

Werden Abfallprodukte unkontrolliert an die Umwelt abgegeben, kann dies zu einer Verunreinigung des Grundwassers führen. Sämtliche in diesem Bericht beschriebenen Isotopenmethoden eignen sich grundsätzlich bei Fragestellungen im Zusammenhang mit Grundwasserverunreinigungen. Im Folgenden werden ausgesuchte Fallbeispiele zu dieser Thematik vorgestellt.

Deponien,
Drainagewässer

2.5.1 Grundwasserschutz

In zahlreichen Ländern, darunter auch die Schweiz, werden die Abgrenzungen von Grundwasserschutzzonen vor allem in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Wassers in der gesättigten Zone bestimmt (Blau 1990, BUWAL 2004). Radioisotope sind daher ein geeignetes Werkzeug zur Dimensionierung der Schutzzonen. Altersbestimmungs-Modelle werden jedoch durch zwei Prozesse beeinflusst: Diffusion und Mischung von isotopisch unterschiedlichen Wässern. Darum dürfen radiometrische Altersdatierungen nur im Rahmen einer hydrogeologischen Gesamtstudie des Untersuchungsgebietes betrachtet werden (vgl. Kap. 2.1.5). Matthess et al. (1976) empfehlen sogar, nur gemessene Aktivitäten und keine Alter anzugeben, um Fehlinterpretationen zu vermeiden. Eine ausführliche Interpretation der Daten sollte jeweils im Zusammenhang der hydraulischen, hydrogeologischen, chemischen sowie isotopischen Beobachtungen erfolgen.

Schutzzonen

Die Empfindlichkeit des Grundwassers gegenüber Verunreinigungen (Vulnerabilität) hängt von verschiedenen, mitunter schwer zu erhebenden Parametern ab. Diese Parameter können auf unterschiedliche Weise miteinander in Verbindung gesetzt werden. Gellermann et al. (1990) schlagen ein Konzept vor, bei dem die Schutzwirkung des Untergrundes als Funktion der Selbstreinigungskapazität des Grundwasserleiters, der Schadstoffretardation und der Verdünnung beschrieben wird. Die beiden ersten Faktoren hängen vom jeweiligen Schadstofftyp ab und sind relativ schwer zu bestimmen. Die Verdünnung, als Anteil von altem gegenüber jungem Wasser, kann mittels Isotopenmethoden abgeschätzt werden.

Vulnerabilität

2.5.2 Ursache einer Grundwasserverunreinigung

Dörr und Werner (1996) stellen in einer Fallstudie die Verunreinigung eines südlich von Frankfurt (Deutschland) gelegenen Grundwasserleiters durch halogene organische Stoffe vor. Eine Kläranlage, deren Abwässer durch das Einzugsgebiet des Grundwasserleiters geleitet werden, in welchem Spuren von Bor und Phosphaten gefunden wurden, wird als möglicher Verursacher für die Grundwasserverunreinigung angesehen.

Verunreinigung, Kläranlage

In Deutschland gilt generell das Verursacherprinzip. Eine umfassende hydrogeologische Studie musste daher abklären, ob und in welchem Masse die Kläranlage für die

Industrieabfälle

Grundwasserverunreinigung verantwortlich ist. Die $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bestätigen eine Verbindung zwischen den Abwässern der Kläranlage und dem Grundwasser (vgl. Kap. 2.4), ohne dabei jedoch den Beweis für die Ursache der Verunreinigung zu liefern. Eine indirekte ^3H -Bestimmung durch ^3He -Messungen ermöglicht es, eine Wasseralter-Beziehung in Abhängigkeit der Distanz von der Kläranlage zu erstellen, und daraus die Fliessgeschwindigkeit abzuleiten (vgl. Kap. 2.1.5). Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass nicht die Kläranlage die Ursache für die Grundwasserverunreinigung ist, sondern diese vermutlich auf einen Altstandort einer Deponie für Industrieabfälle im selben Gebiet zurückzuführen ist.

2.5.3 Verlagerung von Schadstoffen in der ungesättigten Zone

Die Wasserzirkulation in der ungesättigten Zone wurde bereits in den Kapiteln 2.1.2, 2.1.3 und 2.3 beschrieben. Im Folgenden wird die Anwendung von Isotopenmethoden bei der Sanierung von Verunreinigungen in der ungesättigten Zone behandelt.

Papesch und Rank (1995) untersuchten den Schadstofftransport in der ungesättigten Zone mithilfe von zwei Lysimetern. Diese Studie liefert Erkenntnisse über die Wasserzirkulation in den Poren und über den Einfluss der Vegetation. Ein Lysimeter-Standort ist mit Raps bepflanzt, der andere liegt nach dem Sommermais brach. Im Experiment werden die Felder mit ^3H -versetztem Wasser bewässert, um damit den Wasserfluss in der ungesättigten Zone zu verfolgen. Die Isotopenzusammensetzung des Perkolats wurde periodisch in den Lysimetern bestimmt. Das ^3H -Signal im bebauten Feld war deutlich abgeschwächt gegenüber jenem im brachliegenden Feld. Demnach infiltriert hier bei der Bewässerung nur ein kleiner Teil des ^3H -versetzten Wassers über Makroporen ins Perkolat, der grösste Teil dagegen wird vom Boden vorübergehend zurückgehalten. Das Tritium wird dann vom Boden allmählich freigegeben und reichert sich nach und nach im Perkolat an. Der brachliegende Boden weist vermutlich eine starke Makroporosität aufgrund des Zerfalls von Wurzelmasse auf. Nach der Bewässerung zirkuliert das ^3H -haltige Wasser hier rasch über die Makroporen und wird nur gering im Boden zurückgehalten. Diese Ergebnisse zeigen den Einfluss der Porosität und der Bodenbearbeitung auf den Schadstofftransport. Um die Verlagerung von Schadstoffen in der ungesättigten Zone zu verstehen, genügt es jedoch nicht, nur die Wasserzirkulation selbst zu untersuchen. Zahlreiche schadstoffspezifische Faktoren wie das Dispersionsverhalten, die Dichte, und die chemische Reaktions- und Abbaufähigkeit müssen ebenfalls berücksichtigt werden. French et al. (1996) haben zum Beispiel eine Methode zur Berechnung der vertikalen und horizontalen Dispersion in der ungesättigten Zone mit Hilfe mehrerer Indikatoren (unter anderem ^3H -haltiges Wasser) erstellt. Ihre Studie hatte zum Ziel, die Transportmodalitäten von Wasser, Frostschutz-, und Enteisungsmitteln unterhalb der Start- und Landebahnen eines geplanten Flughafens in Gardermoen (Norwegen) zu ermitteln.

Schadstofftransport

Die Komplexität der Transportprozesse von Schadstoffen in der ungesättigten Zone erfordert mitunter die Anwendung mathematischer Modelle. Maciejewski et al. (1996) haben die zwischen 1984 und 1991 in Lysimetern gemessenen natürlichen ^2H -Schwankungen herangezogen, um empirische Transportmodelle zu kalibrieren. Eines dieser

Transportmodelle,
Kalibrierung

Modelle ist das in Kapitel 1.3.1 dargestellte Dispersionsmodell. Ein anderes aus hydrogeologischer Sicht komplexeres Modell berücksichtigt ausserdem zwei Wasserphasen (eine mobile und eine immobile), den hydraulischen Gradienten und die mittels Säulenversuchen bestimmte Permeabilität des Bodens. Bei der Kalibrierung dieser beiden Modelle werden die Eingangsparameter so angepasst, dass die berechneten Konzentrationen mit den gemessenen möglichst gut übereinstimmen. Dadurch können unbekannte Parameter wie zum Beispiel die durchschnittliche Verweilzeit, die longitudinale Dispersivität, das Volumenverhältnis zwischen der mobilen und immobil Wasserphase, sowie der Austauschkoefizient des Tracers (Deuterium) zwischen den beiden Phasen abgeschätzt werden.

2.5.4 Bedeutung der Aquitarde

Gesteinsschichten von geringer Wasserdurchlässigkeit werden als Grundwassergeringleiter oder Aquitarde bezeichnet. Regionale Aquitarde spielen eine wichtige Rolle bei der Entwicklung der physikalischen und chemischen Zusammensetzung eines Grundwassersystems. Sie speichern in ihren Poren Wasser, wodurch mitunter wichtige Rückschlüsse über die Herkunft des Grundwassers und den Stofftransport gezogen werden können. In einer Studie über einen Aquitard in Südastralien haben Love et al. (1996) mittels der H-Isotopie und Chloriden gezeigt, dass Wasser- und Stofftransport entlang bevorzugter Wegsamkeiten (z. B. Klüfte) stattfinden kann. Remenda et al. (1996) haben an Profilen der stabilen Isotope festgestellt, dass herkömmliche Untersuchungen die Durchlässigkeit eines Aquitards tendenziell überschätzen.

Grundwassergeringleiter

2.5.5 Fallstudien

Grundwasserverunreinigungen in städtischen Gebieten

Der Grundwasserleiter der tertiären oberen Süsswassermolasse in der Nähe von München (Deutschland) ist sehr ergiebig und wird über zahlreiche Pumpbrunnen genutzt (Tiefe ca. 250 m). Das geförderte Grundwasser ist von guter Qualität und kann ohne Aufbereitung ins Leitungsnetz gespiesen werden. Dagegen ist das Wasser des darüber liegenden quartären Grundwasserleiters zunehmend qualitativ beeinträchtigt. Beide Grundwasserleiter sind durch eine 30 m mächtige, geringdurchlässige Sandschicht getrennt. Für die nachhaltige Bewirtschaftung des tiefen Molasse-Grundwasserleiters liess die Stadt München ermitteln, in welchem Masse dieser durch verunreinigtes Wasser des oberflächennahen, quartären Grundwasserleiters beeinflusst wird (Rauert et al. 1993).

Grundwassernutzung,
Grundwasserstockwerke

Die ^3H -Aktivitäten im Grundwasser des quartären Lockergesteins-Grundwasserleiters liegen zwischen 26 und 88 TU, des tertiären Molasse-Grundwasserleiters zwischen 0,7 und 82 TU. Die ^3H -Werte im Molasse-Grundwasserleiter deuten darauf hin, dass der Aquitard zwischen den beiden Grundwasserleitern keine effiziente Barriere darstellt. Mit zunehmender Tiefe nehmen die NO_3^- , SO_4^- , Cl^- , C-Werte, sowie die ^3H -Aktivität ab. Da die Tiefenprofile all dieser Stoffe ähnlich sind, kann man annehmen, dass diese von der Oberfläche her in den Untergrund eingetragen wurden.

^3H -Aktivitäten

Mittels der Tiefe h der ^3H -Front (45 bis 55 m) kann über die unten aufgeführte Formel die durchschnittliche Grundwasserneubildungsrate r berechnet werden. Dabei wird zudem die seit dem ersten Atombombenversuch in der Atmosphäre (1952) verstrichene Zeit, die effektive Porosität η (durch Modellierungen auf 0,1 geschätzt) und die betroffene Oberfläche f berücksichtigt:

$$r = h \cdot f \cdot \eta / t$$

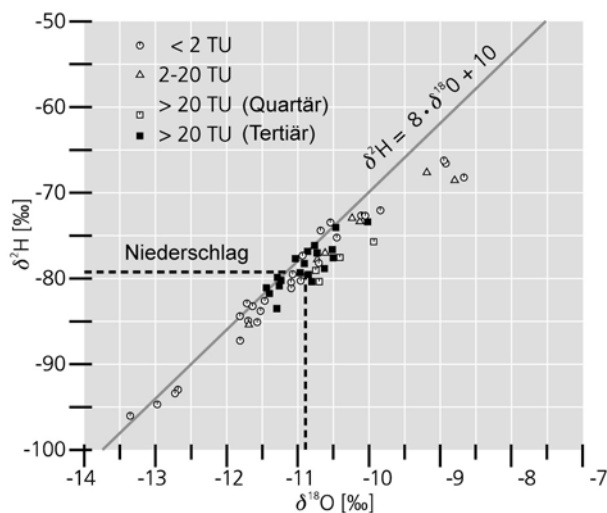
Die berechnete Grundwasserneubildungsrate liegt zwischen 150 und 200 mm/Jahr. In einem Diagramm der H- und O-Isotopie (Abb. 2.23) können drei Grundwassergruppen unterschieden werden:

- > Wässer, die an schweren Isotopen stark abgereichert sind, aber immer noch auf der Niederschlagsgeraden liegen, sind wahrscheinlich unter kälteren Klimabedingungen als dem gegenwärtigen Klima infiltriert (Pleistozän).
- > Wässer intermediärer Isotopenzusammensetzung stellen rezente Wässer dar.
- > Die am stärksten angereicherten und leicht nach rechts verschobenen Wässer sind wahrscheinlich durch die Verdunstung beeinflusst (Seen südlich von München oder industrielles Kühlwasser).

Diese Ergebnisse konnten auch dazu beitragen, konkrete Empfehlungen für die Grundwassernutzung zu formulieren.

Abb. 2.23 > H- und O-Isotopenverhältnis im Grundwasser des tertiären Molasse- und quartären Lockergesteins-Grundwasserleiters und Jahresdurchschnitt der Niederschläge im Untersuchungsgebiet bei München (Deutschland)

Niederschlagsgerade und ^3H -Aktivitäten sind ebenfalls dargestellt. TU = ^3H -Einheit



Nach Rauert et al. 1993

Grundwasserneubildungsrate

Verunreinigung durch Nitrat

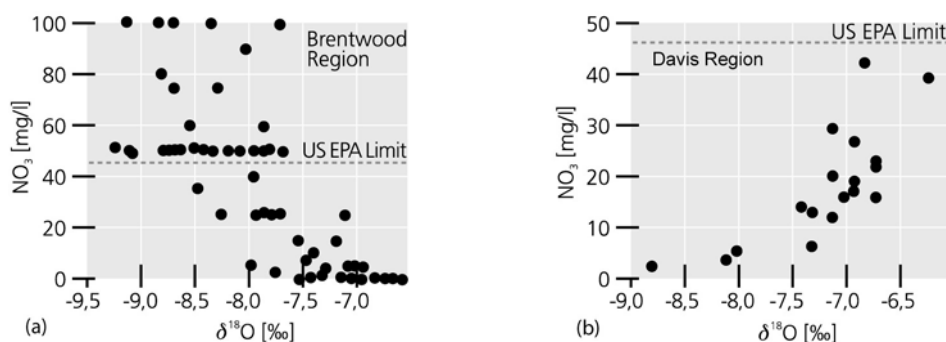
Intensive Landwirtschaft verwendet grosse Mengen an N-haltigen Düngemitteln. Im Übermass eingesetzte Düngemittel erhöhen die NO_3 -Konzentration in den Böden, und können die Grundwasserqualität beeinträchtigen. Stabile O- und N-Isotopenmessungen an NO_3 -Ionen in verunreinigtem Grundwasser oder Boden erlauben, aus NO_3 -Konzentrationen Rückschlüsse auf das Fliessverhalten zu ziehen (Kendall et al. 1996). Die Transportmechanismen von Nitrat in einem mehrschichtigen Grundwasserleiter in der Nähe von Konstanz (Deutschland) wurden von Watzel und Bertleff (1992) untersucht. Die unterschiedlichen Komponenten im Grundwasser, nämlich Anteile der lokalen Niederschläge sowie eines angrenzenden Karstsystems, werden dabei anhand der stabilen Isotope bestimmt. Die Verweilzeit wird mit Hilfe von Tritium ermittelt.

Sauerstoff-, Stickstoffisotope

In einer Studie von verunreinigten Grundwässern in einem landwirtschaftlich stark genutzten Tal in Kalifornien (USA) stellen Lee Davisson und Criss (1996) eine Verbindung zwischen der Veränderung der Isotopenzusammensetzung im Grundwasser und der Bewässerungsintensität her. Ursprünglich waren die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Grundwasser relativ homogen und lagen in der Grössenordnung von $-7,0 \pm 0,5\text{‰}$ mit einer Grundwasserneubildungsrate von 1 bis 3 m/Jahr. Im Westen des Tals in der Nähe der Stadt Davis ist diese Isotopenverteilung im Grundwasser durch das teilweise verdunstete und an schweren Isotopen angereicherte Bewässerungswasser überprägt. Im Osten des Tals in der Nähe von Brentwood lässt die relativ schwache ^{18}O -Anreicherung, im Vergleich zur Stadt Davis und zum örtlichen Niederschlag, auf eine Flusswasserinfiltration in den Grundwasserleiter schliessen. Wie in Abbildung 2.24 dargestellt, korrelieren die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte sehr gut mit den NO_3 -Konzentrationen. Die NO_3 -Anreicherung in der Gegend von Brentwood, wo hauptsächlich Flusswasser aus den Bergen der Sierra Nevada zur Bewässerung eingesetzt wird, korreliert mit einer ^{18}O -Abreicherung. In der Umgebung der Stadt Davis, wo Grundwasser für die Bewässerung verwendet wird, und dabei teilweise verdunstet, ist die NO_3 -Zunahme dagegen mit einer ^{18}O -Anreicherung verbunden.

Bewässerung,
Flusswasserinfiltration

Abb. 2.24 > NO_3 -Konzentrationen und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Grundwasser von Brentwood (a) und Davis (b) in Kalifornien (USA)



Nach Lee Davisson und Criss 1996

Verunreinigung durch organische Substanzen

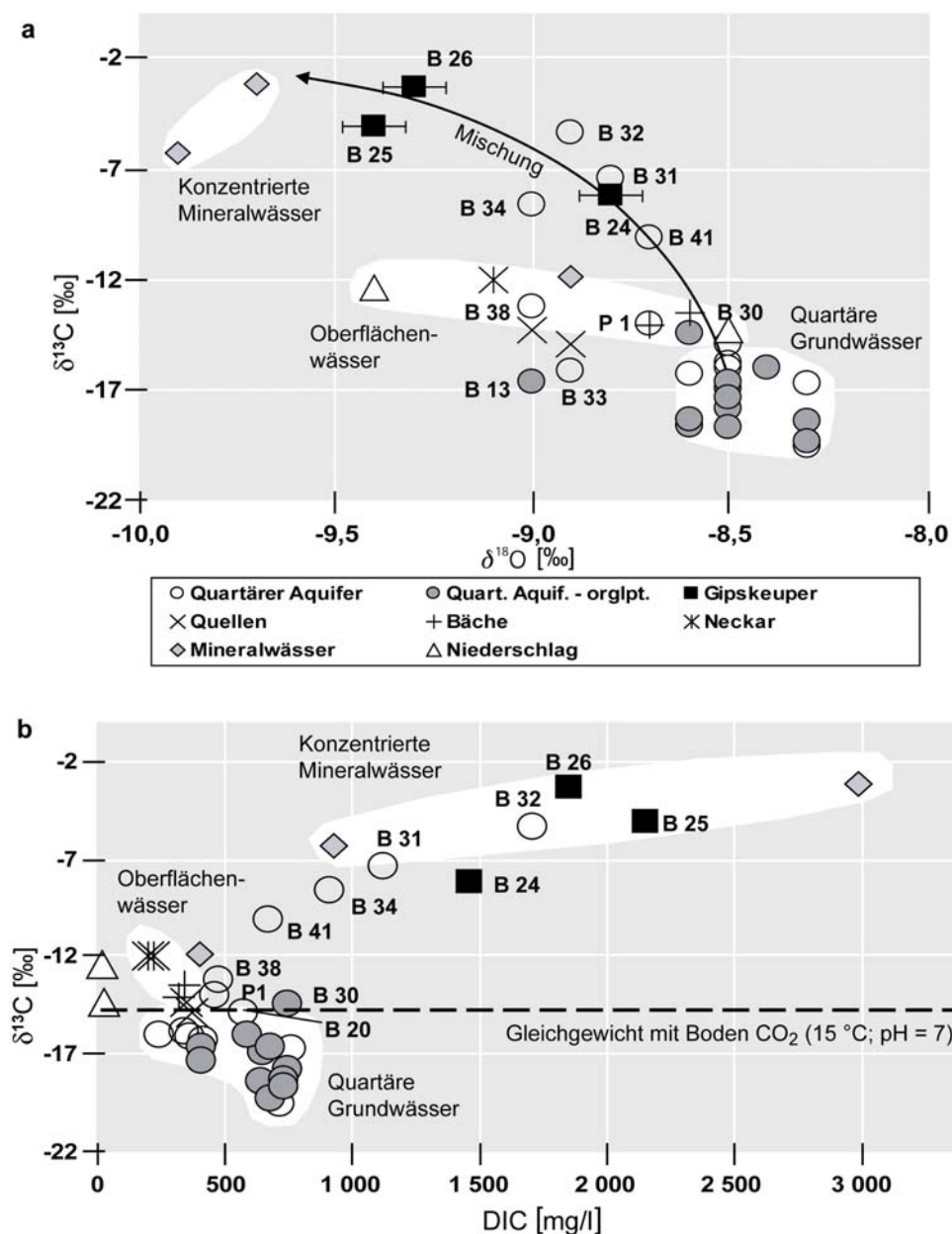
An einem ehemaligen Gaswerksstandort in Süddeutschland sind der Boden und das Grundwasser durch Teere und Teeröle aus der früheren Gasproduktion stark kontaminiert. Zur richtigen Einschätzung des Gefährdungspotentials dieses Schadensfalles sind grundlegende Kenntnisse der hydrogeologischen und geochemischen Verhältnisse sowie der Schadstoffausbreitung notwendig. Die Studie von Vennemann und Angloher-Reichelt (2005) zeigt, wie sich anhand der stabilen H- und O-Isotope sowie des anorganisch gelösten Kohlenstoffs (DIC) Aussagen zu den Einzugsgebieten, Fließwegen und Mischprozessen der verschiedenen Wässer machen lassen. Sie belegt auch, dass die C-Isotopie und die DIC-Konzentrationen Informationen zur Belastungssituation eines durch organische Schadstoffe verunreinigten Kies-Grundwasserleiters liefern können (Abb. 2.25).

Die verschiedenen Oberflächen-, Grund- und Mineralwässer können anhand ihrer H- und O-Isotopenzusammensetzung charakterisiert und unterschieden werden. Die H- und O-Isotopenwerte deuten auf eine lokale, räumlich differenzierte Neubildung der verschiedenen Wässer hin. Weiterhin lassen sich kleinräumige Mischprozesse zwischen den unterschiedlichen Wasserkomponenten erkennen.

Gaswerkabfälle

Abb. 2.25 > C-Isotopie des anorganisch gelösten Kohlenstoffs (DIC) im Vergleich zur O-Isotopie (a) und im Vergleich zur Konzentration von DIC (b) der Grund- und Oberflächenwässer am Standort einer ehemaligen Gasproduktion im Neckartal (Deutschland)

Einige Probenahme-Messstellen im quartären Lockergesteins- oder im Gipskeuper-Grundwasserleiter sind mit Namen herausgehoben. Die Mischungslinie zeigt eine typische Zweikomponenten-Mischung von Wässern mit unterschiedlichem DIC-Gehalt und unterschiedlicher Isotopie. Die horizontale Linie in (b) zeigt typische $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Grundwasser im Gleichgewicht mit Boden- CO_2 bei gegebener Temperatur und pH



Die kombinierte Betrachtung der C-Isotopenwerte und des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) zeigt, dass im belasteten Kies-Grundwasserleiter des relativ kleinen Gaswerksgeländes (etwa 300 auf 350 Meter) im Westen Hangwasser randlich zufließt und am Ostrand des Geländes Flusswasser infiltriert. Im nördlichen Teil des Geländes steigt artesisch gespanntes Mineralwasser des direkt darunter liegenden, stark geklüfteten Muschelkalk-Grundwasserleiters lokal auf. Anhand der stabilen Isotope von O, H und C_{DIC} können Mischungsreihen zwischen den quartären Grundwässern, den Mineralwässern und dem Flusswasser (Neckar) dargestellt und für einzelne Messstellen Mischungsanteile berechnet werden (Abb. 2.25). In den verschiedenen Messstellen zeigen sich unterschiedliche Mischungsanteile; sie variieren zeitlich in Abhängigkeit vom Abflussregime des Neckar sowie der Niederschlagsverhältnisse. Abweichende Isotopenzusammensetzungen in einzelnen Monaten lassen sich daher gut auf einzelne Niederschlagsereignisse zurückführen. Sie ermöglichen ebenfalls, an einigen Messstellen spezifische Wasserwegsamkeiten tektonischer oder baulicher Art festzustellen, die nur unter Starkniederschlags- und Hochwasser-Bedingungen wirksam werden. Bei den quartären Grundwässern lassen sich im randlichen Bereich des Gaswerksgeländes Isotopenvariationen mit einer einmonatigen Verzögerung gegenüber den Niederschlägen erkennen, was auf einen randlichen Zufluss in den Kies-Grundwasserleiter mit einer Verweilzeit von rund einem Monat (oder kürzer) hindeutet. Im Zentrum des Geländes ist dies aufgrund längerer Fließwege und Aufenthaltszeiten nicht erkennbar.

Mischungskomponenten,
Mischungsanteile

Die Interpretation der C-Isotopenwerte des DIC erfolgt vor dem natürlichen Hintergrund der verschiedenen Komponenten (CO_2 , Karbonate, organische Substanzen) des Kohlenstoff-Systems. Diese Komponenten weisen signifikante Unterschiede in ihrer C-Isotopenzusammensetzung auf. Anhand der C-Isotopie und der DIC-Konzentrationen lassen sich Informationen über den biogen-geogenen Kohlenstoffhaushalt der verschiedenen Wässer gewinnen. Bei oberflächennahem Grundwasser und Hangquellen dominiert der Einfluss von Boden- CO_2 , während beim Neckarwasser zusätzlich ein Isotopenaustausch mit atmosphärischem CO_2 stattfindet. Bei den tiefen Mineralwässern lässt sich eine deutliche Beeinflussung des DIC durch marine Karbonate des Muschelkalk-Grundwasserleiters erkennen. Die $\delta^{13}C$ -Werte des DIC sind im kontaminierten Kies-Grundwasserleiter dagegen stark abgereichert und somit niedriger, als sie im natürlichen Gleichgewicht mit Boden- CO_2 zu erwarten wären. Diese Werte lassen sich durch oxidativen oder bakteriellen Abbau der organischen Schadstoffe erklären. Die niedrigsten $\delta^{13}C$ -Werte und gleichzeitig höchsten DIC-Konzentrationen treten im unmittelbaren Abstrom der Schadensherde auf. Infolge zunehmender Verdünnung und Mischung nehmen mit der Distanz vom Schadensherd – abgesehen von den mineralwasserbeeinflussten Messstellen – die DIC-Konzentrationen ab und die $\delta^{13}C$ -Werte zu.

C-Isotopie

Verunreinigung durch Abfalldeponien

Gelangt Sickerwasser einer Deponie in die Umwelt, kann dies zu einer Verunreinigung des Grundwassers führen. Um die Migration von Sickerwasser zu verfolgen, können verschiedene Markierstoffe, insbesondere Chloride und Bromide, eingesetzt werden. Auch die H- und O-Isotopie wird in solchen Studien zunehmend angewendet.

Sickerwasser

Die stabilen Isotope werden in Abfalldeponien durch verschiedene komplexe Mechanismen fraktioniert, wie zum Beispiel biochemische und biophysikalische Prozesse, anaerobische Reduktion, aerobische Oxidation und Gasaustausch. Die resultierende An- oder Abreicherung an schweren Isotopen ermöglicht den Einsatz von Deuterium und Sauerstoff-18 als Tracer bei der Untersuchung einer Gewässerverunreinigung (Fritz et al. 1976).

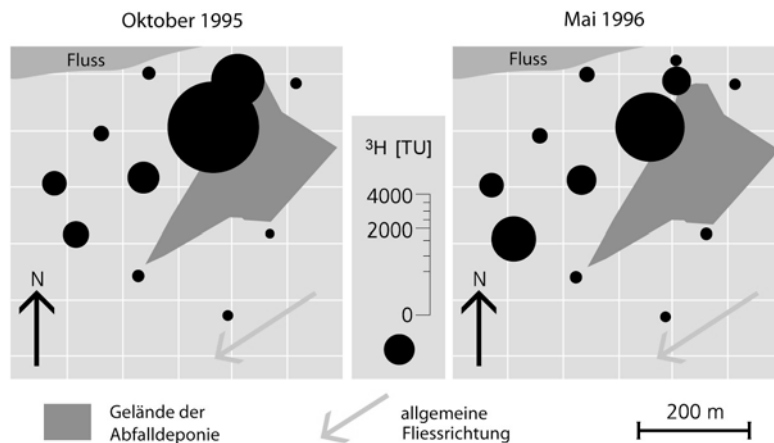
Rank et al. (1992) untersuchen die biologischen und physiochemischen Prozesse in einer Kehrrechtdeponie in Breitenau (Österreich). Sie zeigen, dass in der ersten Phase der Methanproduktion das Deuterium im Sickerwasser stark angereichert, und im Methan nach und nach abgereichert wird. Die Isotopenfraktionierung wird durch eine progressive ^3H -Anreicherung im Sickerwasser begleitet (Tazioli 1996). Diese beiden Phänomene sind jedoch ursächlich voneinander unabhängig. Das Tritium stammt aus ^3H -haltigen Substanzen, wie z. B. Farben und gasförmigen Lichtquellen (vgl. Kap. 1.2.4). Bei der Herstellung einer Uhr wurde bis vor kurzem für die Leuchtziffern eine ^3H -Aktivität von rund $40 \cdot 10^6$ Bq verwendet; der ^3H -Verlust der Uhr durch Diffusion ($\sim 10\%$ pro Jahr) liegt bei ungefähr 11 000 Bq/Tag. Der tägliche Verlust einer gasförmigen Lichtquelle beträgt 400 Bq. Eine Untersuchung an mehreren Standorten in Grossbritannien zeigt, dass die ^3H -Aktivität im dortigen Sickerwasser bis zu 3000 TU ($1 \text{ TU} = 0,119 \text{ Bq/l}$) erreichen kann (Robinson und Gronow 1995). Egboka et al. (1983) haben anhand von ^3H -Analysen im Grundwasser die Ausbreitung der Schadstofffahne unter einer Deponie ermittelt.

Haushaltsabfälle, Methan

Im Rahmen der Untersuchung einer Grundwasserverunreinigung auf dem Gelände der Abfalldeponie von Châtillon in der Nähe von Genf (Schweiz) wurde ebenfalls Tritium als Tracer eingesetzt (Etcheverry & Parriaux 1998). Die ^3H -Aktivitäten der Sickerwässer der Deponie liegen mit mehr als 24 000 TU deutlich über der normalen Hintergrundaktivität des Grundwassers (Abb. 2.26). Der von der Verunreinigung betroffene Grundwasserleiter besteht im Wesentlichen aus gut durchlässigen sandigen Kiesen. Die Grundwasser-Fließverhältnisse werden durch einen Staudamm der Rhone beeinflusst. Bei Hochwasser wird das von Nordosten nach Südwesten fließende Grundwasser nach Süden abgelenkt.

Rhonetal

Abb. 2.26 > Entwicklung der ^3H -Aktivität im Grundwasser der Abfalldeponie von Châtillon nahe Genf (Schweiz) zwischen 1995 und 1996. Kreisdurchmesser ist proportional zur ^3H -Aktivität



Nach Etcheverry und Parriaux 1998

Die Hauptquelle der Verunreinigung konnte durch Messungen der ^3H -Aktivität im nördlichen Teil des Deponiegeländes, in dem bis 1988 das Sickerwasser sporadisch entsorgt wurde, lokalisiert werden. Im Zuströmbereich im Osten des Geländes sind die ^3H -Aktivitäten deutlich geringer. Dies zeigt, dass die ^3H -Kontamination sich entlang der Strömungslinien von Nordosten nach Südwesten ausdehnt und dabei mit der Verteilung der Br- und Cl-Konzentrationen im Grundwasser übereinstimmt (Looser 1997).

^3H -Kontamination

Obwohl nicht alle ^3H -Messungen in derselben Jahreszeit ausgeführt wurden, konnte eine generelle Abnahme der ^3H -Aktivität im Grundwasser, sowie eine geringe Zunahme der ^3H -Aktivität in der Kontaminationsfahne festgestellt werden. Die Abnahme der ^3H -Aktivität im Grundwasser beruht auf der periodischen Verdünnung durch verstärkte Rhonewasserinfiltration bei Hochwasserereignissen. Der Höchstwert an Tritium ist infolge der Rhonewasserinfiltration etwa 300 m nach Südwesten verschoben. Dieses Fallbeispiel zeigt, dass Tritium gut als Tracer bei einer Kontamination des Grundwassers durch Deponiesickerwässer eingesetzt werden kann. Dabei ist allerdings Folgendes zu beachten:

Verdünnung

- > In insgesamt gering durchlässigen Ablagerungen oder in gering durchlässigen Bereichen in heterogenen Grundwasserleitern bewegt sich Grundwasser sehr langsam. Durch die langen Verweilzeiten ist dort die ^3H -Aktivität sehr niedrig. Trotzdem können in diesen Bereichen alte Grundwasserverunreinigungen mit Spuren von organischen oder anorganischen Stoffen auftreten. Genau diese Situation wurde im südlichen Teil der Abfalldeponie von Châtillon vorgefunden: Tritium fehlte, aber Selen- und Titan-Anomalien wiesen auf eine alte Schadstofffahne hin.
- > Es gibt Abfalldeponien ohne ^3H -Quellen, oder mit Quellen, die Tritium noch nicht freigesetzt haben. Deshalb bedeutet das Fehlen von Tritium im Abstrom von Deponien nicht zwangsläufig, dass keine Verunreinigung vorliegt. In solchen Fällen können auch Spuren von anorganischen Stoffen eine Verunreinigung des Grundwassers anzeigen (Looser 1997; Robinson & Gronow 1995).

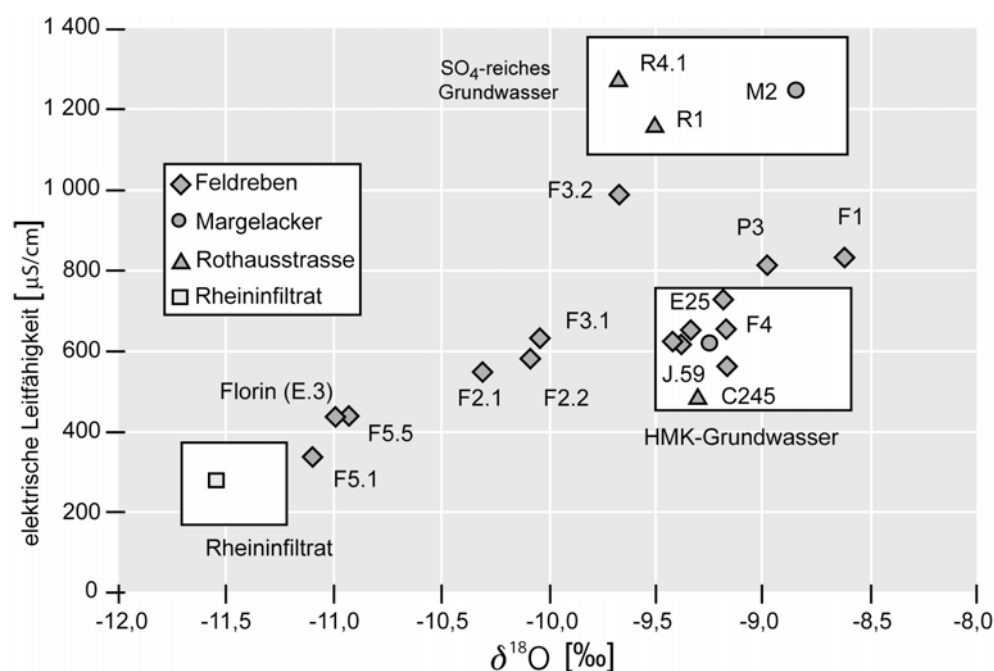
^3H -Anwendung

Weitere Beispiele für die Anwendung der Isotopenmethoden zur Untersuchung von Abfalldeponien in der Schweiz sind in Hartmann und Damo (2005) sowie in Oppikofer et al. (2006) beschrieben. Im ersten Beispiel wurden ab Mitte des 20. Jahrhunderts Abfälle aus der chemischen Industrie in Kiesgruben in Muttensz nahe Basel abgelagert. Diese stellen heute ein erhöhtes Gefährdungspotenzial dar. Zusätzlich zu umfangreichen hydrochemischen Analysen (u.a. Schwermetalle, organische Stoffe, Anionen- und Kationengehalte) wurden auch die H- und O-Isotope in Sickerwässern sowie in Oberflächen- und Grundwässern in der Umgebung der Deponien gemessen. Dazu kamen Messungen der N- und O-Isotopie von gelöstem Nitrat, sowie der C-Isotopie des gelösten anorganischen Kohlenstoffs. Aus den Isotopenanalysen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden (Hartmann & Damo 2005):

Chemieabfälle

- > Die H- und O-Isotopenzusammensetzungen der Grundwässer liegen alle auf der Niederschlagsgeraden («Meteoric Water line»; MWL) und sind an den aktuellen natürlichen Wasserkreislauf angeschlossen.
- > Drei unterschiedliche Wassertypen können als Endglieder von Mischungsreihen definiert werden (Abb. 2.27): Rheinwasserinfiltrat mit einem höheren mittleren Einzugsgebiet ($\delta^{18}\text{O} = -11,5\text{‰}$); lokales, sulfatreiches Grundwasser; sulfatarms Grundwasser (HMK-Grundwasser mit $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zwischen $-9,5\text{‰}$ bis $-8,5\text{‰}$).
- > Der Rheinwasseranteil im Grundwasser schwankt örtlich stark und kann halbquantitativ abgeschätzt werden (Abb. 2.27).
- > Sowohl die Isotopenbestimmungen am Nitrat ($\delta^{15}\text{N}$, $\delta^{18}\text{O}$) als auch am DIC ($\delta^{13}\text{C}$) zeigen, dass im Grundwasser der Deponien biologische Abbauprozesse in unterschiedlichem Ausmass und zu unterschiedlichen Bedingungen (im aeroben oder anaeroben Milieu) ablaufen (Abb. 2.28).
- > Dadurch kommt es stellenweise nicht nur zu einem NO_3 -Abbau sondern auch zu einer generellen CO_2 -Produktion aus Methan der Deponie, was wiederum Karbonatlösung im Grundwasser hervorruft.

Abb. 2.27 > Unterschiedliche Grundwässer in der Umgebung der Abfalldeponien in Muttetz (Schweiz), charakterisiert durch Unterschiede in der Leitfähigkeit (und auch SO_4 -Gehalt) sowie der O-Isotopenzusammensetzung der Wässer



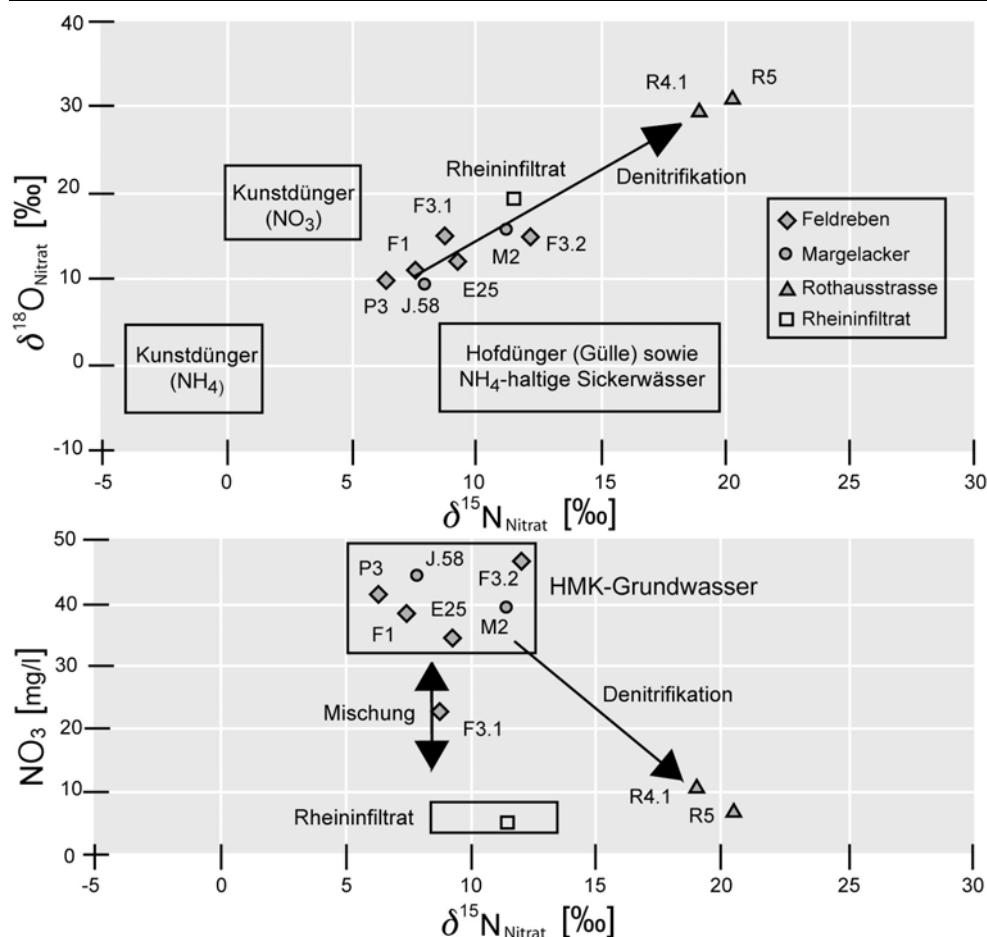
Nach Hartmann und Damo 2005

Oppikofer et al. (2005) beschreiben die Sonderabfalldeponie in Bonfol, Kanton Jura, wo zwischen 1961 und 1976 etwa 114 000 Tonnen Sonderabfälle der Baseler Chemie-industrie abgelagert wurden. Die Deponie befindet sich in einer ehemaligen Tongrube, die sich allerdings als undicht gegenüber Sickerwasserabfluss erwies. Etwa 5 % des Abfalls besteht aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC – «volatile organic carbon»), insbesondere chlorierte, aliphatische Kohlenwasserstoffe. Als Teil einer Untersuchung der eingelagerten Schadstoffe und Veränderungen in deren Isotopenzusammensetzung wurden ebenfalls Messungen der H- und O-Isotopie der Sicker- und regionalen Grundwässer sowie der C-Isotopie des DIC durchgeführt. Dabei konnten folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

VOC, DIC

- > Die regionalen Grundwässer und Sickerwässer haben keine Verbindung zu anderen Grundwasserleitern mit potentiell älteren und isotopisch unterschiedlichen Wässern.
- > Die Sickerraten sind nur sehr gering, und somit zeigen die Grundwässer keine saisonalen Schwankungen; dies steht im Kontrast zu den umliegenden Karstquellen.
- > Die konstante C-Isotopenzusammensetzung in den Grundwässern sowie die des DIC liefern keinen Hinweis auf einen möglichen geo- oder biochemischen Zerfall.
- > In der Abwasserreinigungsanlage hingegen kommt es erwartungsgemäss zu einem effektiven Zerfall der Stoffe und zu einer Veränderung der C-Isotopenzusammensetzung der organischen Verbindungen, sowie der des komplementären DIC.

Abb. 2.28 > N- und O-Isotopie von Nitrat sowie NO_3 -Konzentration in Grundwässern der Abfalldeponien in Muttenz (Schweiz)



Nach Hartmann und Damo 2005

Verunreinigung durch Radionuklide

Industrie-, Forschungs- oder Militärbetriebe, welche radioaktive Substanzen verwenden, stellen eine potentielle Quelle für eine Grundwasserverunreinigung durch Radionuklide dar. Um das Gesundheitsrisiko an verschiedenen Orten abschätzen zu können, betrachteten Andricevic et al. (1994) die Verweilzeit der Radionuklide unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls. In diesem Ansatz ist der Hauptparameter eine Funktion der Häufigkeitsverteilung der Verweilzeit, ausgedrückt als Funktion von Advektion, Dispersion, Adsorption und Zerfall. Dieses Modell wurde an einem Endlagerstandort in Nevada (USA) angewendet.

Verweilzeit

Verunreinigungen des Grundwassers durch hohe ^3H -Aktivitäten können bei Atombombenversuchen, bei Lagerung von radioaktiven Abfällen oder bei einem atomaren Unfall auftreten. Generell nimmt die ^3H -Aktivität aber wegen seiner kurzen Halbwertszeit und durch Verdünnungsprozesse im Grundwasser relativ rasch ab. Auch andere

Zerfall, Verdünnung, Adsorption

Prozesse wie zum Beispiel die Adsorption sind bei der Betrachtung des Transports von Radionukliden zu berücksichtigen (Bossart & Thury 2008). Die gesundheitsgefährdende Wirkung von Tritium auf den Menschen wurde bereits in Kapitel 1.2.7 beschrieben.

2.6 Bauwerke im Untergrund

Grundwasser ist einer der wichtigen Faktoren, die man bei Aussagen zur Stabilität von unterirdischen Bauwerken berücksichtigen muss. Die Bauwerke wirken sich ihrerseits auf die Grundwasser-Fliesssysteme aus, indem sie in ihrer Umgebung die hydraulischen Druckhöhen (Potentiale) beeinflussen. Tunnelbauten sind linear, wogegen Bergwerke oft ein verzweigtes Stollensystem aufweisen. Bei Tunneln und Bergwerken wird im Allgemeinen der geotechnischen Stabilität des Bauwerks die höhere Priorität als dessen Auswirkungen auf die Grundwasserverhältnisse beigemessen. Bei der Lagerung von radioaktiven Abfällen hingegen steht die Vermeidung der Verunreinigungsgefahr des Grundwassers durch unerwünschte Substanzen im Vordergrund.

Stabilität

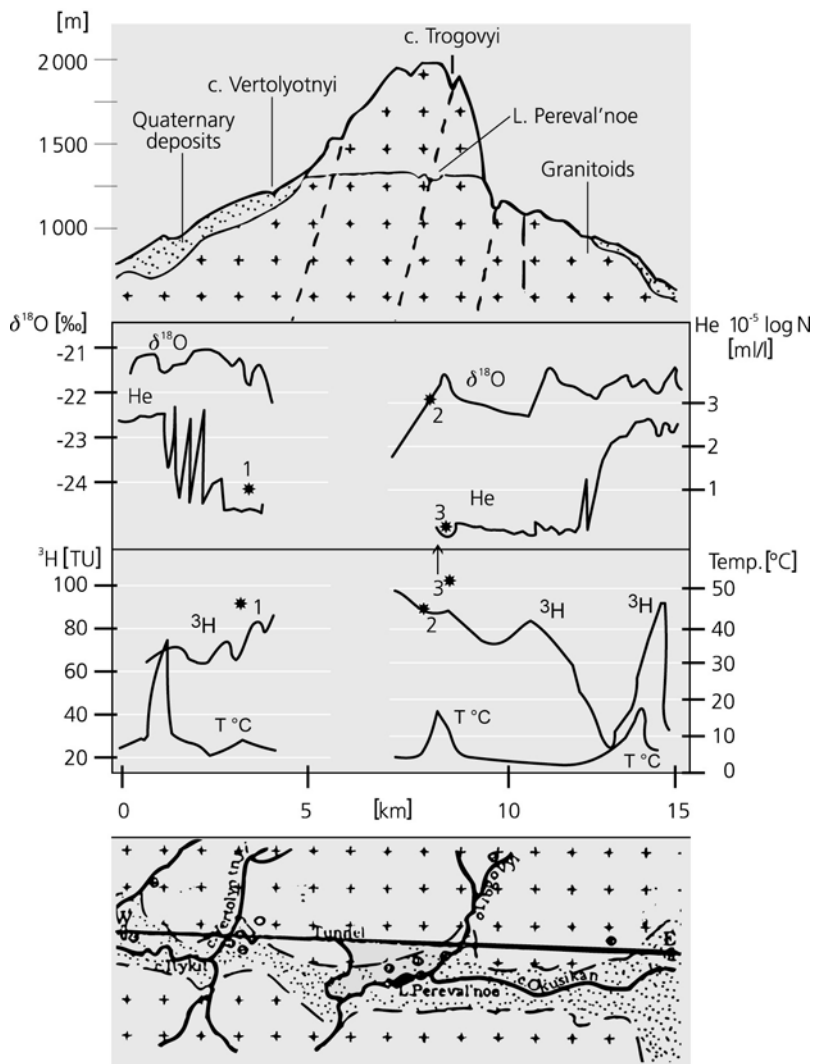
2.6.1 Tunnel

Der im Nordosten des Baikargebietes gelegene Tunnel Muya-Nord (Russland) ist Teil des Eisenbahnprojekts Baikal-Amur (Polyakov et al. 1996). Mit einer Länge von 15,3 km durchquert er proterozoische bis paläozoische Granitoide. Tritium, Helium und Sauerstoff-18 wurden für die Bestimmung der Herkunft der Wasser im schon fertig gestellten Teil des Tunnels analysiert. Die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verändern sich entlang des Tunnelprofils nur wenig, ausser im Mittelteil, wo sie leicht abgereichert sind (Abb. 2.29). Ein Vergleich der Isotopenwerte im Tunnelwasser mit jenen von nahe gelegenen Seen zeigt, dass das Tunnelwasser nicht mit Seewasser angereichert ist. Die Isotopenzusammensetzung von Thermalquellen mit Temperaturen bis zu 45 °C, welche sich in der Nähe der Tunnelportale befinden, entspricht jener von kaltem Wasser. Die Zunahme des He-Gehalts (bis 0,01 ml/l) deutet jedoch auf eine Tiefenzirkulation des Wassers hin. Die ^3H -Aktivität von weniger als 30 TU ist charakteristisch für Thermalwasser mit einer relativ langen Verweilzeit.

Tunnelprofil,
Isotope

Abb. 2.29 > Tunnel Muya-Nord im Baikargebirge (Russland)

Von oben nach unten: vereinfachtes geologisches Tunnelprofil, $\delta^{18}\text{O}$ -Werte, He, ^3H und Temperatur entlang des Tunnelprofils



Nach Polyakov et al. 1996

Die O-Isotopie zeigt, dass die kalten und warmen Wässer das gleiche Einzugsgebiet besitzen. Auffallend ist die zunehmende ^3H -Aktivität mit zunehmender Felsüberdeckung. Die Verweilzeit des Grundwassers beträgt in den vom Tunnel nicht beeinflussten Zonen rund 90 Jahre, im schon fertig gestellten Teil des Tunnels dagegen nur ein Jahr. Dies ist auf einen Drainage-Effekt durch den Tunnel zurückzuführen.

Drainage-Effekt

Dieses Beispiel unterstreicht den Nutzen der H-Isotopie bei Untersuchungen der hydrogeologischen Verhältnisse im Rahmen der Erstellung von Tunnelbauwerken. Der Einsatz von fluoreszierenden Markierstoffen wie z. B. Uranin hätte sich in einer solchen Studie weniger geeignet, da sehr grosse Mengen des fluoreszierenden Tracers hätten verwendet werden müssen. Aufgrund der grossen Felsüberdeckung sowie der gering durchlässigen Gesteine wäre eine Probenahme über mehrere Jahre erforderlich gewesen, ohne dabei eine Garantie für einen möglichen Nachweis des Markierstoffes zu erhalten.

Fontes et al. (1979) beschreiben die Anwendung der Isotopenmethoden für die Untersuchung der hydrogeologischen Verhältnisse beim Bau des Mont-Blanc-Tunnels.

2.6.2 Bergbau

Im Rahmen einer Untersuchung der hydraulischen Druckentlastung eines Grundwasserleiters in einem Bergbaugebiet an der indischen Küste wurden Isotope und im Wasser gelöstes Chlorid analysiert (Sukhija et al. 1996). Die Ergebnisse zeigen die Auswirkungen einer grossflächigen Grundwasserabsenkung auf die Fliessverhältnisse und auf die Isotopenverteilung. In einem kleinen Abschnitt, der zwischen dem Grundwasserneubildungsgebiet im Westen und dem Absenkungstrichter des Bergbaugebietes liegt, weisen der radioaktive Kohlenstoff und das Chlorid dieselben Schwankungen auf. Ausserdem gibt es eine gute Korrelation zwischen dem zunehmenden radiometrischen Grundwasseralter und dem absinkenden Grundwasserspiegel für die Beobachtungsperiode zwischen 1985 und 1991 (Abb. 2.30). Diese Veränderungen konzentrieren sich auf das Abbauggebiet. In einigen Abschnitten hat die hohe Wasserentnahme die Salinität des Grundwassers infolge von Meerwasserinfiltration zugenommen (vgl. Kap. 2.1.7).

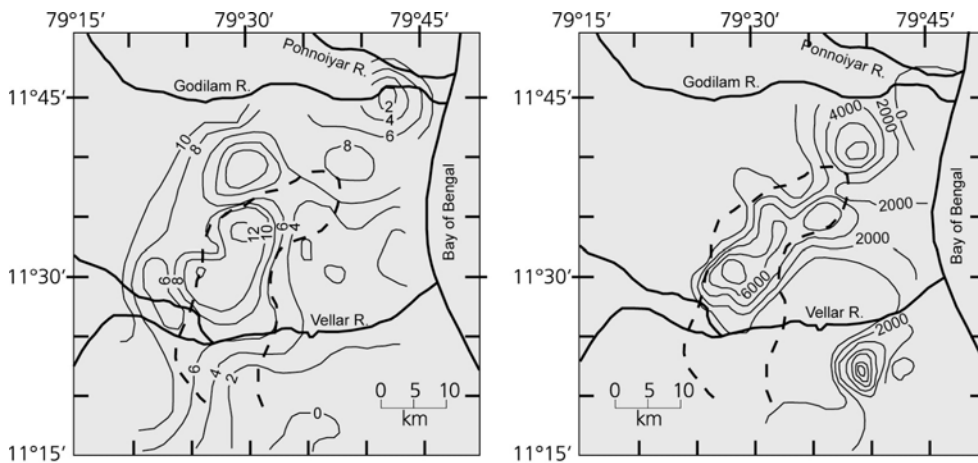
Grundwasserabsenkung

Eine weitere Anwendung der Isotopenmethoden bei hydrogeologischen Studien eines Bergwerks wird von Malik et al. (1996) vorgestellt. Anhand der stabilen Isotopenmethoden wurde die meteorische Herkunft des Wassers bestimmt. Die ^3H -Methode ermöglichte, junges Wasser von altem Wasser vor 1952, dem Zeitpunkt des ersten Atombombenversuchs in der Atmosphäre, zu unterscheiden.

Herkunft der Wässer

Abb. 2.30 > Auswirkungen einer Grundwasserabsenkung auf die Verhältnisse im Grundwasserleiter in einem Bergbaugebiet in Indien

Verteilung der Grundwasserspiegelabsenkungen zwischen 1986 und 1990 (in Metern, links). Verteilung der radiometrischen Grundwasseralter zwischen 1985 und 1991 (^{14}C nicht korrigiert, in Jahren, rechts). Die gestrichelte Linie stellt die Begrenzung des Braunkohlevorkommens dar.



Nach Sukhija et al. 1996

2.6.3 Unterirdische Lagerung von radioaktiven Abfällen

Bei der Kernenergienutzung fällt radioaktiver Abfall an, welcher sicher gelagert werden muss. Je nach Art der Abfälle ist die Intensität und Dauer der Radioaktivität unterschiedlich. Aus verschiedenen Gründen wird eine unterirdische Endlagerung der radioaktiven Abfälle bevorzugt. Die hydrogeologischen Kenntnisse sind dafür eine wichtige Voraussetzung, sei es um einer Diffusion oder Migration der Radionuklide vorbeugen zu können, oder um die Stabilität der unterirdischen Anlage zu gewährleisten.

Um die hydrogeologischen Verhältnisse und deren zeitliche Entwicklung an einem möglichen Standort zu untersuchen, kommen häufig Isotopenmessungen zur Anwendung. Einige dieser Anwendungen werden für die Schweiz in Berichten der *Nationalen Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle Nagra* (Balderer 1983; Pearson et al. 1991; Nagra 2002) sowie in Berichten des Mont-Terri-Projektes (Bossart & Thury 2008) zusammengefasst.

So wurden beispielsweise die chemische Beschaffenheit und die Isotopenzusammensetzung gelöster Komponenten des Grundwassers im Untersuchungsgebiet Zürcher Weinland für vier gering durchlässige Wirts- und Rahmengesteine untersucht. Ziel war es, die Herkunft des Grundwassers, die Infiltrationsbedingungen, die Verweilzeit, die Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen sowie mögliche Mischungen mit anderen Grundwässern zu bestimmen.

Kernenergie, Endlager

Nagra, Mont-Terri-Projekt

Gering durchlässige Gesteine

Innerhalb des Untersuchungsprogramms Benken (Nagra 2002) wurde oberflächennahes Grundwasser aus den quartären Lockergesteinen in zwei Bohrungen beprobt. Tiefengrundwasser konnte in der Bohrung Benken im Malm, im Muschelkalk und im Buntsandstein, sowie in der Stubensandstein-Formation, welche im Zürcher Weinland der hydrogeologischen Einheit des Sandsteinkeupers zugeordnet wird, entnommen werden. Ferner wurde das Wasser von zwei unterschiedlichen quartären Grundwasserstockwerken beprobt. Die Analyseergebnisse (stabile Isotope, Tritium, und chemische Zusammensetzung) zeigen, dass beide Stockwerke rezent es Grundwasser enthalten.

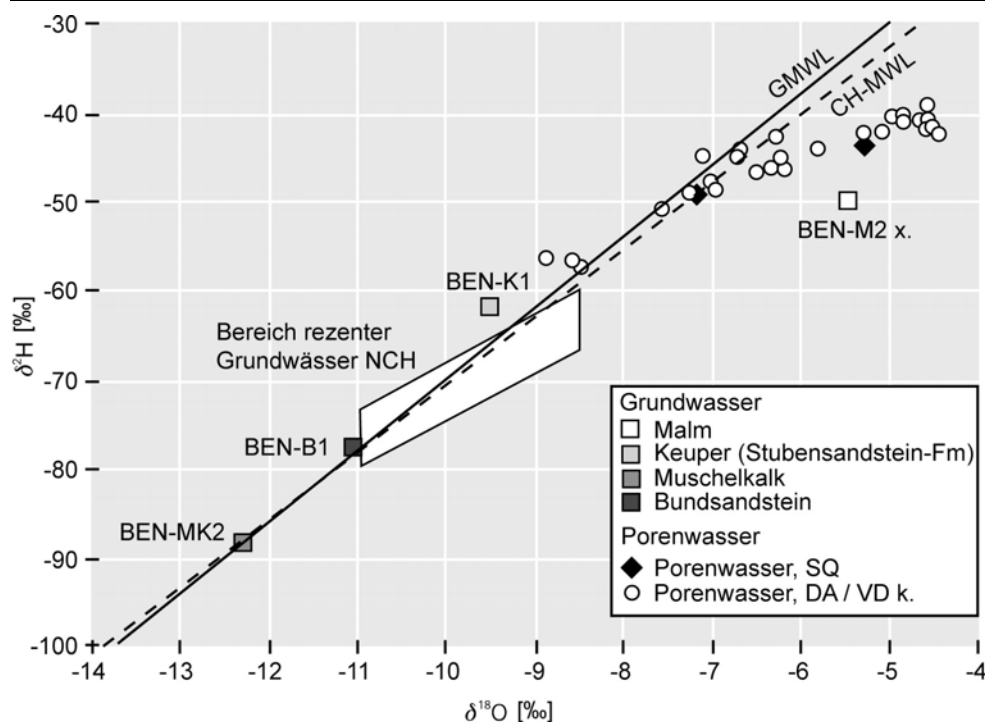
Tiefenwässer

Wie in Abbildung 2.31 zusammengefasst, zeigt das beprobte Tiefengrundwasser deutliche Unterschiede in seiner chemischen und isotopischen Zusammensetzung. Für das Zürcher Weinland deutet dies auf einen ausgeprägten Stockwerksbau mit mehreren Grundwasserleitern hin, welche durch gering durchlässiges Wirtgestein, tonreiche Rahmengesteine, den Gipskeuper und die Anhydritgruppe voneinander getrennt sind.

Grundwasserstockwerke

Abb. 2.31 > Beziehung zwischen $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ von beprobten Grund- und Porenwässern aus den gering durchlässigen Einheiten des Doggers, Lias und Keupers in der Bohrung Benken (Schweiz) im Vergleich zu rezenten Grundwässern

SQ: ausgepresstes Wasser; DA: Diffusions-Austausch-Methode; VD k.: Vakuum-Destillations-Methode, korrigierte Werte; GMWL: Globale Niederschlagsgerade (Craig 1961); CH-MWL: Schweizer Niederschlagsgerade; weisse Fläche: Bereich rezenter Grundwässer der Nordschweiz nach Kullin und Schmassmann (1990); NCH: Nordschweiz.



Ferner wurde Porenwasser aus den gering durchlässigen Wirt- und Rahmengesteinen in der Bohrung Benken mit verschiedenen Extraktionsmethoden entnommen und analysiert. Die Isotopenzusammensetzung von Porenwasser ist – anders als die gelösten chemischen Verbindungen – von der Porosität und Oberflächenbeschaffenheit der lokalen Umgebung weitgehend unabhängig. Aufgrund der räumlichen Verteilung der gelösten Stoffe und der Isotopenverhältnisse im Porenwasser kann daher auf die Art des Stofftransports (Diffusion oder Advektion) geschlossen werden (Abb. 2.32).

Diese Ergebnisse sowie jene von Modellierungen, die auf den hydraulischen Durchlässigkeiten der Gesteinsschichten und den Diffusionskonstanten von Wasser basieren, können folgendermassen interpretiert werden: Die hohen $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Porenwässer im Malm, Dogger und Lias stellen möglicherweise altes Formationswasser dar. Die heutigen $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Profile entstanden durch diffusiven Austausch mit meteorischen Wässern der unterliegenden Stubensandstein-Formation. Die obere zeitliche Begrenzung für den Beginn eines solchen diffusiven Austausches wird durch das Formationswasser in der Stubensandstein-Formation, das zu Beginn des Pleistozäns (vor ca. 2.6 Ma) infiltriert ist, gegeben. Der Verlauf des Isotopenprofils ist im unteren Malm wegen fehlender Daten nicht nachvollziehbar. Aufgrund der hydrochemischen Charakteristika und der hydrogeologischen Verhältnisse erscheint aber ein diffusives Angleichen der Konzentrationen an das Malmwasser am wahrscheinlichsten. Ein advektiver Austausch bleibt in der Regel ausgeschlossen.

Die Isotopenprofile können nur dann mit Modellen reproduziert werden, wenn die advektive Fluidgeschwindigkeit weniger als $5 \cdot 10^{-13}$ m/s beträgt. Zu Beginn der Grundwasserzirkulation im Keuper (Stubensandstein-Formation) waren die ursprünglichen $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Porenwasser des Opalinustons wahrscheinlich deutlich niedriger als diejenigen von Meerwasser ($\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$: 0‰) und müssen nahe den heutigen im Oberen und Mittleren Dogger gemessenen Werten gelegen haben. In der Stubensandstein-Formation haben sich die heutigen Bedingungen wahrscheinlich auch sehr schnell nach Beginn der Grundwasser-Zirkulation eingestellt. Ferner kann festgehalten werden, dass alle Tiefengrundwässer lange Verweilzeiten im Untergrund aufweisen (Malm: absolute Verweilzeit nicht genau bestimmbar, $>10^5$ – 10^6 Jahre; Keuper: Infiltration während pleistozänem Interglazial, $>25\,000$ Jahre und $<2,6$ Millionen Jahre; Muschelkalk: Infiltration während letzter Eiszeit, 12 000–14 000 Jahre; Buntsandstein: glazial, $>26\,000$ Jahre).

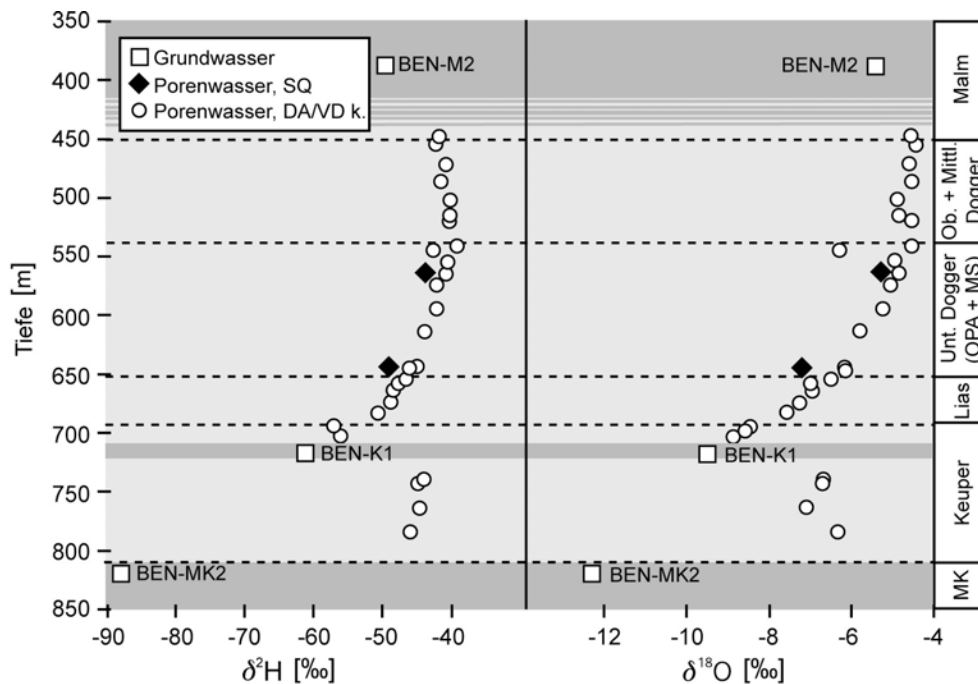
Die isotopengeochemischen Untersuchungen zeigen daher insgesamt, dass es sich bei den Wirtgesteinen und den tonigen Rahmengesteinen um sehr effektive hydraulische Barrieren zwischen den regionalen Grundwasserleitern handelt. Seit mindestens mehreren Hunderttausend bis wenigen Millionen von Jahren findet Stofftransport in den tonigen Formationen vorwiegend durch Diffusion statt.

Formationswässer,
Diffusion
Tiefengrundwässer

Hydraulische Barrieren,
Diffusion

Abb. 2.32 $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ in Grund- und Porenwässern als Funktion der Entnahmetiefe in der Bohrung Benken (Schweiz)

Grau: regionale und lokale Grundwasserleiter; schwarzgestrichelt: Malmeinheiten mit tiefen hydraulischen Durchlässigkeiten. SQ: ausgepresstes Wasser; DA: Diffusions-Austausch-Methode; VD k.: Vakuum-Destillations-Methode, korrigierte Werte; OPA: Opalinuston, MS: Murchisonae-Schichten



Nach Nagra 2002

2.7

Massenbewegungen

Wasser spielt eine bedeutende Rolle in der Dynamik von Massenbewegungen. Es wurden bereits die Isotopenmethoden vorgestellt, mit denen die hydrogeologischen Verhältnisse sowie die Ursachen von Rutschungen untersucht werden können. Da diese oft in Gebieten mit markantem Relief auftreten, kann die Herkunft des Wassers anhand der mittleren Höhe des Einzugsgebietes ermittelt werden (vgl. Kap. 2.1.1). Die Grundwasserspeisung durch die ungesättigte Zone, mögliche Verdunstungs- und Mischungsprozesse, die durchschnittliche Verweilzeit und die Infiltration von Oberflächenwasser sind wichtige Parameter für die Untersuchung von Rutschungen. Präventiv- und Sanierungsmassnahmen an Massenbewegungen können dabei anhand konventioneller Isotopenmethoden effizienter gestaltet werden (vgl. Kap. 2.1 bis 2.4).

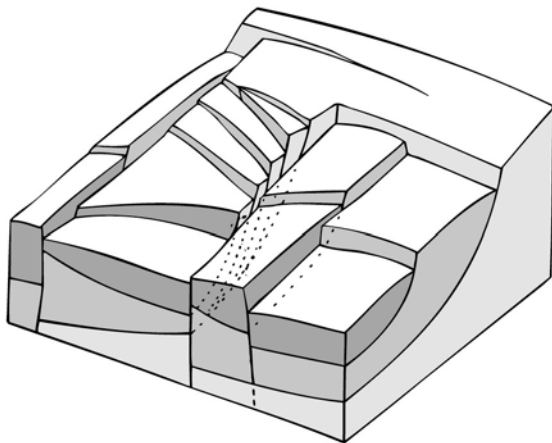
Ursachen

In Bonzanigo (1994) wird die Rutschung von Campo Vallemaggia im Rovantatal (einem Nebenfluss der Maggia, in der Nähe des Lago Maggiore) beschrieben. Die Rutschung umfasst eine Fläche von über 5 km² und eine Breite bis 250 m; sie stellt somit eine der grössten Rutschungen in Europa dar. Die Sanierungsarbeiten umfassten den Bau eines Tunnels, um den Fluss vom Fuss der Rutschung wegzuleiten und somit einer

Sanierung

Unterspülung des Ufers vorzubeugen. Um den Porenwasserdruck zu reduzieren, wurde unterhalb der Rutschung ein Drainagestollen mit strahlenförmig ausgerichteten Abflussrohren in den Fels eingebaut. Dieser Wasserdruck, der wahrscheinlich mehr als 35 bar erreichen kann, wird zweifellos durch ein grösseres Einzugsgebiet als jenes des Val Campo verursacht. Zahlreiche Sondierbohrungen zeigen eine unregelmässige Verteilung dieses Überdrucks innerhalb der Rutschung auf. Es ist deshalb nicht möglich, die Piezometerhöhen im Rutschungsgebiet zu bestimmen. Auch stehen die Potentiallinien nicht senkrecht zu den Stromlinien und der Durchlässigkeitstensor verändert sich im Laufe der Zeit. Abbildung 2.33 zeigt die komplexe Geometrie der Rutschung.

Abb. 2.33 > Schematische Darstellung der komplexen Geometrie der Rutschung von Campo Vallemaggia (Schweiz)



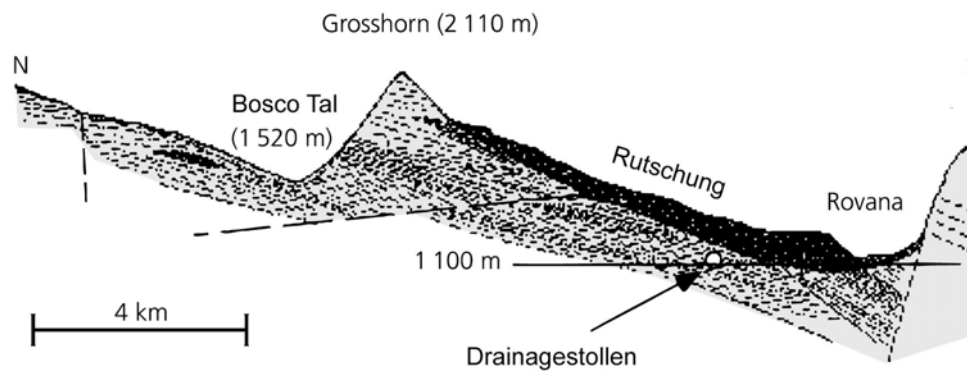
Nach Bonzanigo 1994

Um den abnormal hohen Wasserdruck zu deuten, wurde eine Wasserbilanz des Gebietes erstellt. Daraus ergab sich, dass der artesischen Abfluss mehr als 5 % der im Einzugsgebiet verfügbaren Niederschlagsmenge beträgt. Diese eigentlich wenig realistische Bilanz wurde durch H- und O-Isotopenanalysen prinzipiell bestätigt; sie zeigen ebenfalls, dass die artesischen Wässer und die ganzjährig wasserführenden Quellen eine sehr beständige Einzugsfläche aufweisen ($-11,5\text{‰} < \delta^{18}\text{O} < -10,5\text{‰}$). Die Einzugsflächen, die mit der mittleren Steigung der Korrelation zwischen der O-Isotopie der lokalen Niederschläge und der geographischen Höhe berechnet wurden, liegen zwischen 1500 m und 1800 m, während die Einzugsflächen der artesischen Wässer zwischen 1400 m und 1500 m liegen. Die mit der Gas/Wasser-Geothermometrie von Wasserstoff berechnete Temperatur liegt zwischen 60 und 100 °C; dies entspricht einer Wasserzirkulation bis in eine Tiefe von rund 2 km. Auf Basis dieser Daten wurde vermutet, dass eine zusätzliche Wasserzufuhr von einem angrenzenden, grösseren Einzugsgebiet erfolgt. Es wäre möglich, dass ein Netz von Verwerfungen und Klüften bevorzugte Wasserwegsamkeiten zwischen dem Val Bosco und dem Val Campo bildet (Abb. 2.34). Auch wenn die Isotopenmethoden in diesem Fall einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der lokalen Hydrogeologie leisten, genügen diese Daten alleine nicht, alle beteiligten Prozesse zu verstehen.

Wasserdruck, Wasserbilanz

Abb. 2.34 > Schematisches geologisches Profil der Rutschung von Campo Vallemaggia (Schweiz)

Die Lage der Rutschung zwischen Rovana Fluss und dem Boscotal, sowie der Drainagestollen sind dargestellt. Das Vertikalprofil ist überhöht.



Nach Bonzanigo 1994

3 > Hydrogeologische Praxis

Dieses Kapitel zeigt zunächst die Bedeutung nationaler Isotopen-Beobachtungsnetze auf, und gibt anschliessend eine kurze Anleitung für die Anwendung von Isotopenmethoden in der hydrogeologischen Praxis. Technische Empfehlungen sollen dabei dem Anwender erlauben, Vorgehensweisen zu optimieren. Für Radioisotope, insbesondere für Tritium, werden zusätzlich die gesetzlichen Aspekte aufgeführt.

3.1 Beobachtungsnetze der Wasserisotope

Die in Kapitel 2 beschriebenen Anwendungsmöglichkeiten der Isotopenmethoden zeigen deutlich die Notwendigkeit, lokal gemessene Isotopen-Stichproben mit langfristigen Referenzdatenreihen vergleichen zu können. Die langfristige Isotopenentwicklung der Wässer wird generell an ausgesuchten Referenzmessstellen im Rahmen nationaler oder internationaler Messnetze aufgezeichnet. Die Isotopenzusammensetzung im Niederschlag, in den Flüssen sowie im Grundwasser variiert ständig infolge saisonaler und klimatischer Veränderungen. Daher werden die gemessenen Isotopenwerte immer mit Standards, Mittelwerten, zeitlichen und räumlichen Schwankungen, oder mit physikalischen und chemischen Parametern verglichen. Lange Referenzdatenreihen ermöglichen es, hydrologische Zusammenhänge herzustellen. Eine Interpretation basierend auf einer einzelnen Analyse der stabilen oder instabilen Isotope ist dagegen wenig aussagekräftig.

Messnetz,
Referenzmessstelle,
Datenreihe

3.1.1 Weltweites Messnetz

Bereits im Jahr 1958 wurde von der *Internationalen Atomenergiebehörde IAEA* (*International Atomic Energy Agency*) in Zusammenarbeit mit der *Internationalen Meteorologischen Organisation WMO* (*World Meteorological Organization*) das weltweite Messnetz der H- und O-Isotope im Niederschlag gegründet. Seit 1961 ist dieses Messnetz, heute unter dem Akronym GNIP (*Global Network for Isotopes in Precipitation*), in Betrieb.

IAEA, WMO

Das GNIP-Messnetz wurde als ein Werkzeug für die Bewirtschaftung der Wasservorkommen aufgebaut. Immer häufiger werden diese Isotopendaten jedoch auch für Studien des atmosphärischen Wasserkreislaufs sowie der globalen Klimaveränderungen herangezogen (Rozanski et. al. 1993). Das Messnetz stellt aber auch Referenzwerte für regionale hydrologische und hydrogeologische Studien, insbesondere in Ländern ohne eigenes Messnetz, zur Verfügung. Im Jahre 1998 umfasste das GNIP-Beobachtungsnetz 176 Messstellen in über 90 Ländern. Momentan besteht aber die Tendenz, vermehrt nationale, eigenständige Messnetze aufzubauen (IAEA 2000).

GNIP-Messnetz

Im Jahr 2008 gründeten IAEA und WMO das weltweite Messnetz der H- und O-Isotopie in Flüssen (*Global Network for Isotopes in Rivers* GNIR). GNIR hat zum Ziel, die Wechselwirkungen zwischen Flüssen und Grundwässern, die Einflüsse der Klimaänderung sowie anthropogene Einflüsse auf die Fließgewässer zu beobachten.

GNIR-Messnetz

Die Schweiz trägt seit 1976 mit den 5 Niederschlagsstationen Bern, Meiringen, Guttannen, Grimsel und Locarno zum weltweiten GNIP-Messnetz sowie seit 2008 mit den 7 Flussstationen Aare-Brienzwiler, Aare-Thun, Aare-Brugg, Inn-S-chanf, Rhein-Diepoldsau, Rhône-Porte-du-Scex und Ticino-Riazzino zum GNIR-Messnetz bei. Alle Isotopendaten werden von der IAEA zusammengefasst und archiviert:

Schweizer Beitrag zu GNIP- und GNIR-Messnetz

> *International Atomic Energy Agency* (IAEA)
Section of Isotope Hydrology
Wagramerstrasse 5, PO Box 100
A-1400 Wien, Österreich

Die Daten werden regelmässig statistisch ausgewertet (z. B. IAEA 2002) und sind über die folgende Internet-Seite verfügbar: <http://isohis.iaea.org>

3.1.2 Das Schweizer Messnetz

Im Jahr 1992 wurde in der Schweiz ein landesweites Messnetz zur Beobachtung der Isotope im Wasserkreislauf ins Leben gerufen (Schotterer et al. 1995, 2000; Schürch et al. 2003). Das heutige Modul ISOT der Nationalen Grundwasserbeobachtung NAQUA umfasst 23 über die Schweiz verteilte Messstellen: 13 Niederschlags-, 7 Oberflächen- und 3 Grundwassermessstellen (Abb. 3.1). Für alle Messstellen wird der Anteil von Sauerstoff-18, Deuterium und Tritium im Wasser gemessen. Das BAFU betreibt dieses Modul in enger Zusammenarbeit mit der Abteilung Klima- und Umwelphysik der Universität Bern. Die ISOT-Niederschlagsmessstellen sind über die verschiedenen Klimaregionen der Schweiz verteilt. Für die Isotopenmessung werden monatliche Sammelproben der täglich geleerten Niederschlagsmesser verwendet. Als ISOT-Oberflächenwassermessstellen wurden Messstellen des BAFU-Abflussmessnetzes (Basis-messnetzes) bzw. des Messnetzes zur Nationalen Daueruntersuchung der Schweizerischen Fließgewässer (NADUF) gewählt. An diesen Messstellen werden monatlich entweder automatische Sammelproben oder manuelle Stichproben entnommen.

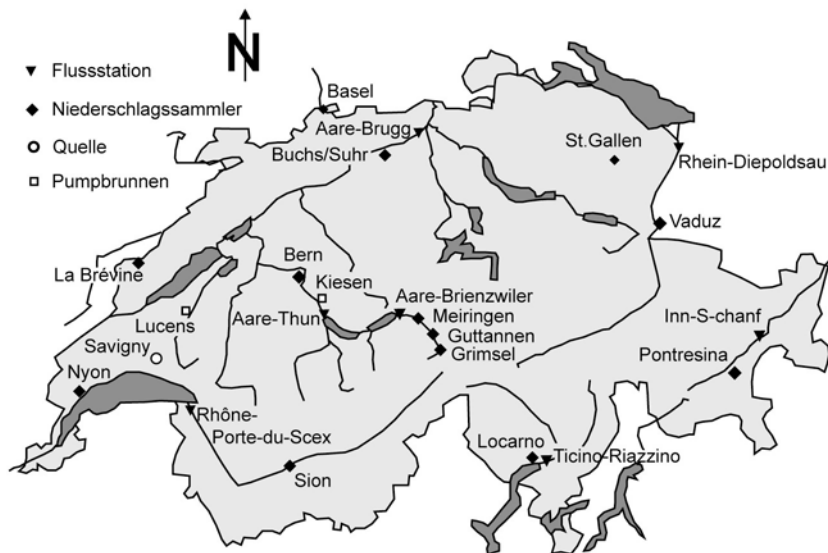
Nationale Grundwasserbeobachtung NAQUA, Modul ISOT (Wasserisotope)

An den ISOT-Grundwassermessstellen (eine Quelle und zwei Förderbrunnen) werden Stichproben entnommen, sowie Wassertemperatur, elektrische Leitfähigkeit, Grundwasserstand bzw. Quellschüttung kontinuierlich erhoben. Die Isotopendaten des ISOT-Beobachtungsnetzes werden von Forschungsinstitutionen und privaten Geologiebüros für hydrogeologische Studien und zunehmend für die Charakterisierung von klimatischen und den damit verbundenen bio-geochemischen Veränderungen verwendet.

ISOT-Grundwassermessstellen

Abb. 3.1 > Nationale Grundwasserbeobachtung NAQUA, Modul ISOT (Wasserisotope) der Schweiz

Geographische Lage der Messstellen. An jeder Messstelle werden Tritium, Deuterium und Sauerstoff-18 gemessen.



Die Isotopendaten werden durch die Abteilung Hydrologie, Sektion Hydrogeologie im Bundesamt für Umwelt (BAFU) verwaltet. Seit 1997 werden sie in grafischer Form im Hydrologischen Jahrbuch der Schweiz sowie auf dem Internetauftritt des BAFU (www.umwelt-schweiz.ch) veröffentlicht. Die Daten sind auf Anfrage in Excel- oder Text-Format, jeweils sechs Monate nach Jahresende verfügbar. Die Tafel 6.2 des hydrologischen Atlas der Schweiz ist ebenfalls den H- und O-Isotopen im Niederschlag, Oberflächenwasser und Grundwasser der Schweiz gewidmet (Parriaux et al. 2001). Sie bietet einen grafischen Überblick aller im Jahre 2000 in Betrieb gewesenen Messstellen in der Schweiz, sowie auch bereits aufgehobener Messstellen. Sie umfasst ebenfalls eine Einführung in die Isotopenmethoden und einige Anwendungsbeispiele.

Datenpublikation

3.2

Technische Empfehlungen

Die Anwendung von Isotopenmethoden sollte wie jede hydrogeologische Studie sorgfältig geplant werden. Die Auswahl der jeweiligen Methodik sollte mit Fachspezialisten abgestimmt werden. Zuerst muss jedoch die Fragestellung definiert werden. Erst dann kann entschieden werden, ob sich eine Isotopenmethode für die Lösung des Problems eignet.

Methodenauswahl

3.2.1 Auswahl der Messpunkte

Die Auswahl der Messpunkte sowie der zeitlichen und räumlichen Frequenz der Probenahme ist für die stabilen Isotope sowie für Tritium entscheidend und hängt von der Fragestellung ab. Angesichts der saisonalen Schwankungen kann die Isotopenzusammensetzung im Niederschlag bis zu 8% zwischen Sommer und Winter variieren. Darum sollten im Prinzip die Wasserproben für die Isotopenanalysen zu dem Zeitpunkt entnommen werden, an dem die Isotopenzusammensetzung dem Jahresdurchschnitt entspricht (vgl. Kap. 1.1.6), nämlich zwischen März und April oder zwischen September und Oktober.

Beprobungsstrategie

3.2.2 Vorsichtsmassnahmen während der Probenahme

Die Probenahme für $\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Messungen erfordert keine besonderen Vorsichtsmassnahmen. Wenn möglich sollten luftdichte Glasflaschen benutzt werden, damit kein Wasser verdunstet. Die Proben sollten möglichst kalt gelagert werden, dürfen aber nicht gefrieren.

$\delta^2\text{H}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Probenahme

Für die Probenahme zur ^3H -Bestimmung sollten Plastikflaschen verwendet werden. Uhren oder andere Leuchtfarben enthaltenden Gegenstände (z.B. Kompass) sollten während der Probenahme nicht getragen werden. Für die indirekte ^3H -Bestimmung anhand der ^3He - ^3H -Methode sollte jeglicher Gasaustausch mit der Luft vermieden werden. Als Probenbehälter werden bei dieser Methode spezielle Kupferrohre verwendet, die bei den auf Isotopenanalysen spezialisierten Labors bezogen werden können.

^3H -Probenahme

3.2.3 Zeitliche Veränderung der Isotopenzusammensetzung

Hydrologische Systeme weisen selten beständige Regime auf, weshalb ihre Untersuchung mitunter die Erhebung von zeitlich langen Messreihen erfordert. Langjährige H- und O-Datenreihen liefern somit für hydrogeologische Untersuchungen wertvolle Basisdaten; sie können ebenfalls für die Kalibrierung instationärer numerischer Strömungs-, Transport- und Klimamodelle verwendet werden. Die methodologischen Aspekte für die Erfassung von Zeitreihen, sowie ihre Anwendbarkeit bei isotopischen, chemischen und physikalischen Messungen sind anhand von Quellen in der Schweiz ausführlich in Mazar (1976) und Mazar et al. (1990a, b) beschrieben.

Lange Messreihen

3.2.4 Markerversuche mit Radioisotopen

Grundwasser kann mit einem Radioisotop markiert werden, um die Fliesswege des Grundwassers zu verfolgen. Diese Markiermethode sollte jedoch nur dann eingesetzt werden, wenn keine andere Methode zur Verfügung steht. Radioaktive Tracer sollten überhaupt nur in gering durchlässigen Gesteinen, zum Beispiel bei Untersuchungen für ein geeignetes Endlager von radioaktiven Abfällen, eingesetzt werden. Der Einsatz

Einsatzbereich

dieser Tracer ermöglicht im Allgemeinen eine Distanzabschätzung im Bereich von wenigen Dezimetern, in manchen Fällen von einigen Metern.

Die Schweizer Strahlenschutzverordnung (StSV) verbietet jegliche Anwendung von Substanzen, deren absolute ^3H -Aktivität in Wasser höher als 600 kBq ist, oder deren spezifische ^3H -Aktivität 6 kBq/l überschreitet (d. h. ungefähr 50 000 TU, vgl. Kap. 1.2.7). Markerversuche mit Radioisotopen sind generell bewilligungspflichtig. Bei Fragen zum Einsatz von radioaktiven Tracern und für das Einholen der Genehmigung sollte rechtzeitig das Bundesamt für Gesundheit kontaktiert werden:

Strahlenschutzverordnung

> Bundesamt für Gesundheit (BAG)
Direktionsbereich Verbraucherschutz
Abteilung Strahlenschutz
Umweltradioaktivität
3003 Bern

Bundesamt für Gesundheit

3.2.5 Interpretation der Ergebnisse

Bei der Dateninterpretation muss unbedingt die Messgenauigkeit der Isotopenanalysen mitberücksichtigt werden, was leider nicht in allen Studien der Fall ist. Die Korrelation zwischen $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ ist unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit oft deutlich schlechter. Bei der Bestimmung der mittleren Höhe eines Einzugsgebiets sollte zum Beispiel die Messgenauigkeit mit dem lokalen Gradienten der Isotopenzusammensetzung des Niederschlags verglichen werden.

**Messgenauigkeit der
Isotopenanalysen**

Schlussendlich sollte immer darauf geachtet werden, dass genügend Daten zur Verfügung stehen, um eine sinnvolle und nicht überinterpretierte Aussage machen zu können.

3.3

Schnittstelle mit Biologie, Paläoklimatologie und Sedimentologie

Technische und methodische Entwicklungen führten vor allem in der allgemeinen Geochemie, in der Paläoozeanographie und Paläoklimatologie zu einer sprunghaften Zunahme der Anwendung von Isotopenmethoden. Hinzu kommt der erleichterte Zugang zu gut ausgestatteten Labors mit Gasmassenspektrometern und mit häufig automatisierter Isotopenanalytik. Eine Reduktion der Analysenkosten und damit verbunden eine Steigerung der Anzahl der Analysen hat diese Tendenz noch verstärkt.

Der Erfolg der Isotopenmethoden hat sich ebenso auf angrenzende Forschungsbereiche wie der Biologie, Ökologie, Klimatologie und Umweltgeochemie übertragen. Die Hydrologie und Hydrogeologie dienen dabei oft als Schnittstelle zwischen unterschiedlichen Forschungsbereichen. So sind wissenschaftliche Studien im Paläoklimabereich (z. B. Eiskerne, Höhlenkarbonate, Süßwasserostrakoden aus Seen, Dendrochronologie), sowie im Bereich der Umweltgeochemie (z. B. molekülspezifische Analyse der H- und C-Isotopie von organischen Komplexen und Pflanzen, oder parallele Analyse der N- und O-Isotopie von Nitrat, oder S- und O-Isotopie von Sulfat) direkt an hydrologische und hydrogeologische Studien gekoppelt. Dies zeigen unter anderem die vielen erst kürzlich erschienen Fachbücher (z. B. Bradley 1999; Flanagan et al. 2004; Hoefs 2004; Sharp 2007; Fry 2006; Dawson und Siegwolf 2007), sowie Fachartikel (z. B. von Grafenstein et al. 1996; Hunkeler et al. 2002; Schwalb 2003; Mangini et al. 2005; Anadon et al. 2006). Für Forschungsstudien in diesen Fachbereichen ist daher eine solide und langjährige Datenbasis der chemischen und isotopischen Zusammensetzung der Grund- und Oberflächenwässer sowie der Niederschläge zwingend notwendig.

Erleichterte Analytik**Vermehrte Anwendung in
angrenzenden Fachbereichen**

4 > Schlussfolgerungen

H- und O-Isotope leisten einen wertvollen Beitrag zur Lösung zahlreicher Fragestellungen in der hydrogeologischen Praxis, mit denen Hydrogeologen, Bauingenieure, Agronomen, Pedologen, oder Umweltexperten konfrontiert werden. Obwohl Isotopenmethoden nicht in allen Bereichen der Hydrogeologie eingesetzt werden können, stellen sie trotzdem eines der vielfältigsten Werkzeuge der modernen Hydrogeologie dar. Der Anwendungsbereich dieser im Wassermolekül natürlich vorkommenden Tracer umfasst vor allem die Bestimmung der Einzugsgebiete von Grundwässern, der durchschnittlichen Verweilzeit, der Temperatur hydrothermaler Systeme, sowie der Wasserzirkulation in der ungesättigten Bodenzone. Isotopenmethoden werden ebenfalls für die Bewirtschaftung von Grundwasservorkommen, für Studien zur Herkunft und Abgrenzung von Grundwasserverunreinigungen, sowie für die Charakterisierung von Fliessverhältnissen an Tiefbauten und Massenbewegungen eingesetzt.

Isotopenmethoden,
Anwendungen

Isotopenmethoden werden in der Forschung inzwischen routinemässig eingesetzt und finden ebenfalls bereits zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in der Praxis. Sie können von jedem Fachmann mit Grundlagenkenntnissen der Chemie, der Physik, und vor allem der Hydrologie und Hydrogeologie eingesetzt werden. In komplexen Fällen sollte man sich von Spezialisten beraten lassen. Bei einer gut konzipierten Anwendung können hydrogeologische Fragestellungen für einen angemessenen Preis und oftmals ohne den Einsatz von künstlichen Tracern beantwortet werden.

Forschung,
Praxis

Wie die zahlreichen in diesem Bericht diskutierten Fallstudien zeigen, sollten für eine fundierte Interpretation von Isotopendaten die Anzahl und die Frequenz der Beprobung an den entsprechenden Messstellen der Fragestellung angepasst sein. Ebenfalls sollte die lokale Studie Bezug zu statistisch gut belegten Referenzdaten eines geeigneten Basismessnetzes nehmen (Jahresdurchschnitt einer Station oder deren saisonaler Schwankung). Das weltweite Niederschlagsmessnetz der IAEA etwa ist für globale Klima- und umweltwissenschaftliche Untersuchungen bestens geeignet. Die Anwendung der Isotopenmethoden in lokalen Studien, wie in der Hydrologie, Hydrogeologie, Meteorologie oder Glaziologie, erfordert jedoch ein landesweites Messnetz, wie zum Beispiel das Isotopenmessnetz ISOT der Schweiz. Die Aussagekraft der Isotopenmethoden hängt direkt von der Existenz und der Qualität eines solchen Messnetzes ab.

Stichproben,
Messreihen,
Messnetze

> Literatur

Akiti T., Eftimi R., Dhame L., Zojer H., Zoetl J. 1990: Environmental isotope study of the interconnection between the Vjosa river and the Poçeme springs in Albania. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 452–458.

Anadon P., Moscariello A., Rodriguez-Lazaro J., Filippi M.L. 2006: Holocene environmental changes of Lake Geneva (Lac Lemman) from stable isotopes ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) and trace element records of ostracod and gastropod carbonates. *Journal of Paleolimnology* 35: 593–616.

Andricevic R., Daniels J.I., Jacobson R.L. 1994: Radionuclide migration using a travel time transport approach and its application in risk analysis. *J. Hydrol.* 163: 125–145.

Araguas-Araguas L., Rozanski K., Gonfiantini R., Louvat D. 1995: Isotopes effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analyses. *J. Hydrol.* 168: 159–171.

Árnason B. 1977a: Hydrothermal systems in Iceland traced by deuterium. *Geothermics* 5: 125–151.

Árnason B. 1977b: The hydrogen-water isotope thermometer applied to geothermal areas in Iceland. *Geothermics* 5: 75–80.

Awad M.A., Belacy N., ALY, A.I.M., Abou-el-Nour F. 1990: Deuterium, oxygene-18 and salt content of drinking water sources in Cairo. *Isotopenpraxis* 26: 566–569.

Bakalowicz M., Jusserand C. 1987: Etude de l'infiltration en milieu karstique par les méthodes géochimiques et isotopiques. Cas de la grotte de Niaux (Ariège, France). *Bull. Centre d'Hydrogéologie de Neuchâtel (Suisse)* 7: 265–283.

Balderer W. 1983: Bedeutung der Isotopenmethoden bei der hydrogeologischen Charakterisierung potentieller Endlagerstandorte für hochradioactive Abfälle. Nagra-Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioactiver Abfälle – Technischer Bericht 83–04, Wettingen.

Balderer W. 1990: Paleoclimatic trends deduced in groundwaters within swiss molasse basin as evidence for the flow systems definition. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 741–750.

Bariac T., Millet A., Ladouche B., Mathieu R., Grimaldi C., Grimaldi M., Hubert P., Molicova H., Bruckler L., Bertuzzi P., Boulegue J., Brunet Y., Tournabize R., Granier A. 1995: Stream hydrograph separation on two small Guianese catchments. *Tracer Technologies for Hydrological Systems*, IAHS Publ., vol. 229: 193–209.

Barnes C.J., Allison G.B. 1988: Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen. *J. Hydrol.* 100: 143–176.

Benavente J., Cardenal J., Cruz-San Julian J., Garcia Lopez S., Araguas-Araguas L., Lopez-Vera F. 1990: Content analysis of stable isotopes in aquifers from the coastal mountainous chain of Gador-Lujar (southeast Andalusia, Spain). *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 415–424.

Blau R.V. 1990: Groundwater protection zones in Switzerland: state of art. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/2: 1077–1086.

Blavoux B., Letolle R. 1995: Apports des techniques isotopiques à la connaissance des eaux souterraines. *Géochroniques* 54: 12–15.

Blavoux B., Mudry J. 1990: Les teneurs en oxygène-18 en fonction de l'altitude des impluviums des réservoirs karstiques du Jura et du Vaucluse. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 331–338.

Bonzanigo L. 1994: Campo Vallemaggia: Grand glissement en milieu artésien discontinu. *Publications de la Société Suisse de Mécanique des Sols et des Roches*, No 129. Réunion de printemps, 29 avril 1994, Zürich: 41–46.

Bossart P., Thury M. 2008: Mont Terri Rock Laboratory. Project, Programme 1996 to 2007 and Results. Bundesamt für Landestopografie swisstopo, Bern.

Bradley R.S. 1999: Paleoclimatology – Reconstructing climates of the Quaternary. Academic Press: 613 p.

Bredenkamp D.B., Schutte J.M., Du Toit G.J. 1974: Recharge of a dolomitic aquifer as determined from tritium profiles. *Proceedings of a symposium on the «Isotope techniques in groundwater hydrology» (IAEA 1974)*: 73–96.

Busch K.-F., Luckner L., Tiemer K. 1993: *Geohydraulik*, 3. Aufl., Lehrbuch der Hydrogeologie Band 3, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.

Buttle J.M., Leigh D.G. 1995: Isotopic and chemical tracing of macropore flow in laboratory columns under snowmelt conditions. *Tracer Technologies for Hydrological Systems*, IAHS Publ., vol. 229: 67–76.

BUWAL 2004: *Wegleitung Grundwasserschutz. Vollzug Umwelt*. Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft.

Chapman J.B., Ingraham N.L., Hess J.W. 1992: Isotopic investigation of infiltration and unsaturated zone flow processes at Carlsbad Cavern, New-Mexico. *J. Hydrol.* 133: 343–363.

Chessel S., Olive P. 1978: L'eau tritiée: Comptage par scintillation liquide après enrichissement électrolytique. Université Pierre et Marie Curie, Centre de Recherches Géodynamiques, Publication n°201, Thonon-les-Bains.

Clark I.D., Fritz P. 1997: Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publishers: 328 p.

Clark I.D., Fritz P., Souther J.G. 1989: Geochemistry and isotope hydrogeology of the Mount Edziza – Mess Creek geothermal area. *Can. J. Earth Sci.* 26: 1160–1171.

Craig H. 1961: Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133: 1702–1703.

Cruz-San Julian J.J., Benavente J., Martinez-Garrido J.C., Moral F., Araguas-Araguas L., Lopez-Vera F. 1990: Deuterium and oxygen-18 content in karstic aquifers in the sierras de Cazorla and Segura (Betic Cordillera, Spain). *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 425–433.

Dawson T., Siegwolf R. 2007: Stable Isotopes as indicators of ecological change. Elsevier: 350 p.

De Groot P. 2005: Handbook of stable isotope analytical techniques, Volume I. Elsevier: 1248 p.

Diab M., Merot, Ph., Curmi P. 1988: Water movement in a glossaqualf as measured by two tracers. *Geoderma* 43: 143–161.

Dörr H., Werner U. 1996: Use of isotopic methods to identify the source (location, time and duration) of a groundwater contamination. *Proceedings of a symposium on the «Isotopes techniques in water resources management» (IAEA 1995)*: 249–261.

Drost W., Rauert W., Stichler W., Lehmann G. 1982: Isotopenhydrologische Untersuchungen im linksrheinischen Teil von Düsseldorf. In: *Beitr. über hydrologische Tracermethoden und ihre Anwendungen*. GSF-Ber. Nr. 290: 238–254.

Egboka B.C.E., Cherry J.A., Farvolden R.N., Frind E.O. 1983: Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study, 3. Tritium as an indicator of dispersion and recharge. *J. of Hydrology* 63: 51–80.

Eisenlohr T., Jeckelmann C., Balderer W., Bernasconi S., Rauert W., Trimborn P. 1996: Regional investigation of cold groundwater for determination of the recharge conditions in geothermal areas of Northwestern Turkey. *Proceedings of a symposium on the «Isotopes techniques in water resources management» (IAEA 1995)*: 431–437.

EOS 1996: Ratios for light-element isotopes standardized for better interlaboratory comparison. *Transaction, American Geophysical Union*, July 2, vol. 77/27, Washington D.C.

Etcheverry D., Parriaux A. 1998: Les méthodes isotopiques dans la pratique de l'hydrogéologie. *Gas – Wasser – Abwasser* 1/98: 10–17.

Etcheverry D., Perrochet P. 1999: Reservoir theory groundwater transit-time distributions and lumped parameter models. *Proceedings of an international symposium on «Isotope techniques in water resources development and management»*, IAEA 10–14 May 1999, CD-ROM.

Etcheverry D., Perrochet P. 2000: Direct simulation of groundwater transit-time distributions using the reservoir theory. *Hydrogeology J.* 8: 200–208.

Fette M., Kipfer R., Schubert C.J., Hoehn E., Wehrli B. 2005: Assessing river-groundwater exchange in the regulated Rhone River (Switzerland) using stable isotopes and geochemical tracers. *Applied Geochemistry* 20: 701–712.

Flanagan L., Ehleringer J., Pataki D., Mooney H. 2004: Stable isotopes and biosphere – atmosphere interactions. Elsevier: 400 p.

Fontes J. Ch., Bortolami G.C., Zuppi G.M. 1979: Hydrologie isotopique du massif du Mont-Blanc. *Proceedings of a symposium on «Isotope Hydrology» (IAEA 1978)*: 411–436.

Fontes J.C., Gonfiantini R. 1970: Composition isotopique et origine de la vapeur d'eau atmosphérique dans la région du Lac Léman. *Earth Planet. Sci. Lett.* 7: 325–339.

Freeze R.A., Cherry J.A. 1979: Groundwater. Prentice-Hall, Englewood Cliff.

French H.K., Langsholt E., Kitterød N.O. 1996: A multitracer study in the unsaturated zone of a heterogeneous formation. *Proceedings of a symposium on the «Isotopes techniques in water resources management» (IAEA 1995)*: 333–350.

Fritz P., Fontes J.Ch., Eds. 1980: Handbook of environmental isotope geochemistry, vol. 1. Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.

Fritz P., Frape K. 1980: Comments on the ^{18}O , ^2H , and chemical composition of saline groundwaters on the Canadian shield. *Proceedings of a symposium on «Isotope studies of hydrologic processes» (IAEA 1980)*: 57–63.

Fritz P., Matthess G., Brown R.M. 1976: Deuterium and oxygen-18 as indicators of leachwater movement from a sanitary landfill. *Proceedings of a symposium on the «Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology» (IAEA 1976)*: 131–142.

Fry B. 2006: Stable isotope ecology. Springer: 308 p.

- Garzione N.C., Quade J., Decelles G.P., English B.N. 2000: Predicting paleoelevation of Tibet and the Himalaya from $\delta^{18}\text{O}$ versus altitude gradients in meteoric water across the Nepal Himalaya: *Earth and Planet. Sci. Lett.*, 183: 215–229.
- Gascoyne M., Kotzer T. 1995: Isotopic methods in hydrogeology and their application to the underground research laboratory, Manitoba. Chalk River Laboratories A.E.C.L. – 11370, Chalk River.
- Gat J.R. 1975: Elucidating salinisation mechanisms by stable isotope tracing of water sources. Proceeding of a symposium on «Brackish water as a factor in development», Israel National Committee for Hydrology: 15–23.
- Gat J.R. 1980: The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. In *Handbook of environmental isotope geochemistry* (Fritz & Fontes Ed.), vol. 1: 21–47.
- Gellermann R., Jordan H., Hebert D., Froehlich K., Szymezak P., Meinert N. 1990: A concept and isotope method for groundwater vulnerability assessment. *Isotopenpraxis* 26/12: 561–565.
- Geyh M.A., Sonne V. 1983: Monitoring of groundwater-budget changes with isotope techniques in the NE Mainz basin. *Groundwater in water resources planning UNESCO*: 357–366.
- Gonfiantini R., Conrad G., Fontes J. Ch., Sauzay G., Payne B.R. 1974: Etude isotopique de la nappe du Continental Intercalaire et des relations avec les autres nappes du Sahara septentrional. Proceedings of a symposium on the «Isotope Techniques in Groundwater hydrology» (IAEA 1974): 227–241.
- Gross G.W., Hoy R.N., Duffy C.J., Rehfeldt K.R. 1980: Isotopes studies of recharge in the Roswell basin. *Isotope studies of hydrologic processes*: 25–32.
- Hamdi H. 1990: Essai de typologie de fonctionnement hydrique de différents sols par traçage isotopique naturel. Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes I. Laboratoire de sciences du sol, Rennes.
- Hartmann P., Damo M. 2005: Deponie Margelacker, Muttentz, Basel: Schlussbericht, technische Untersuchung, 1. Etappe. Sieber Cassina und Partner AG: p. 61.
- Harum T., Fank J. 1992: Hydrograph separation by means of natural tracers. *Tracer Hydrology*: 143–146.
- Harum T., Leditzki H.P., Zojer H., Stichler W. 1990: Utilisation de traceurs naturels pour la caractérisation de l'hydrodynamique et des changements temporaires dans deux systèmes aquifères karstiques. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 392–404.
- Hesske S. 1995: Typologie des eaux souterraines de la molasse entre Chambéry et Linz (France, Suisse, Allemagne, Autriche). Thèse de Doctorat n. 1417, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Hoefs J. 2004: *Stable Isotope Geochemistry* (5th Ed.), Springer: p. 244.
- Hubert P., Olive P. 1995: Modélisation par une loi gamma de la distribution des temps de séjour de l'eau dans les systèmes hydrogéologiques en régime permanent. *Tracer Technologies for Hydrological Systems* (Proceedings of a Boulder Symposium, July 1995). *IAHS Publ.*, vol. 229: p. 211–217.
- Hulston J.R. 1977: Isotope work applied to geothermal systems at the institut of nuclear sciences, New Zealand. *Geothermics* 5: 89–96.
- Hunkeler D., Aravena R., Cox E. 2002: Carbon isotopes as a tool to evaluate the origin and fate of vinyl chloride: laboratory experiments and modeling of isotope evolution. *Environ. Sci. and Technol.* 36: 3378–3384.
- IAEA 1981: *Stable isotope hydrology*. Technical reports series 210, Internationale Atomenergiebehörde, Wien: 337 p.
- IAEA 1993: *Mathematical models and their applications to isotope studies in groundwater hydrology*, Proceedings of a final research coordination meeting held in Vienna, 1–4 June 1993, IAEA-TECDOC-777. Internationale Atomenergiebehörde, Wien: 283 p.
- IAEA 1996: *Manual on mathematical models in isotope hydrogeology*, IAEA-TECDOC-910 (Anhang an IAEA 1993). Internationale Atomenergiebehörde, Wien: 207 p.
- IAEA 2000: *Information on the GNIP activities undertaken in 2000*. Internationale Atomenergiebehörde, Wien.
- IAEA 2002: *Statistical treatment of data on environmental isotopes in precipitation (period 1960–1997)*. Internationale Atomenergiebehörde, Wien.
- IAEA 2008: *Isotopes de l'environnement dans le cycle hydrologique*. Internationale Atomenergiebehörde, Wien.
- Kattan Z. 1996: Chemical and environmental isotope study of the fissured basaltic aquifer systems of the Yarmouk Basin (Syrian Arab Republic). Proceedings of symposium on the «Isotopes in water resources management» (IAEA 1995): 3–28.
- Kazemi G.A., Lehr J.H., Perrochet P. 2006: *Groundwater Age*. Wiley-Verlag: 325 S.
- Kendall C., Silva S.R., Chang C.C.Y., Burns D.A., Campbell D. H., Shanley J.B. 1996: Use of the ^{18}O and ^{15}N of nitrate to determine sources of nitrate in early spring runoff in forested catchments. Proceedings of a symposium on the «Isotopes in water resources management» (IAEA 1995): 67–176.
- Kocsis L., Vennemann T.W., Fontignie D. 2007: Migration of sharks into freshwater systems during the Miocene and implications for Alpine paleoelevation. *Geology* 35: 451–454.

- Krabbenhoft P., Bowser C.J., Anderson M.P., Valley J.W. 1990: Estimating groundwater exchange with lakes. Part 1-part 2. *Water Resources Research* 26/10: 2445–2462.
- Kropf S. 1996: Bestimmung der Altersverteilung junger Grundwässer mit Hilfe des Edelgasisotops Krypton-85 und Tritium. Diplomarbeit der Philosophisch- naturwiss. Fakultät der Universität Bern.
- Krouse H.R. 1980: Sulphur isotopes in our environment. In *Handbook of environmental isotope geochemistry* (Fritz & Fontes Ed.), vol. 1: pp. 435–471.
- Kuhn M. 2005: Etude structurale, hydraulique et isotopique du système aquifère de la source de Lutry. Mémoire de diplôme postgrade, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, GEOLEP: p. 44.
- Kullin M., Schmassmann H. 1990: Continental and altitude (temperature) effects on ^{18}O and ^2H in Switzerland and adjacent regions. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 339–346.
- Lee Davisson M., Criss R.E. 1996: Stable isotope and groundwater flow dynamics of agricultural irrigation recharge into groundwater resources of the Central Valley, California. *Proceedings of a symposium on the «Isotopes in water resources management»* (IAEA 1995): 405–418.
- Letolle R. 1980: Nitrogen-15 in the natural environment. In *Handbook of environmental isotope geochemistry* (Fritz & Fontes Ed.), vol. 1.: pp. 407–433.
- Looser M. 1997: Etude des traces organiques comme indicateurs de pollution dans les eaux souterraines. Thèse de Doctorat. Laboratoire de géologie de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (GEOLEP-EPFL).
- Love A.J., Herczeg A.L., Walker G. 1996: Transport of water and solutes across a regional aquitard inferred from porewater deuterium and chlorid profiles. *Proceedings of a symposium on the «Isotopes in water resources management»* (IAEA 1995): 73–86.
- Lozet J., Mathieu C. 1990: Dictionnaire de science du sol. Technique et Documentation – Lavoisier. Deuxième édition.
- Maciejewski S., Trimborn P., Klotz D., Maloszewski P. 1996: Investigation of water transport through unsaturated soils using environmental deuterium. *Proceedings of a symposium on the «Isotopes in water resources management»* (IAEA 1995): 303–314.
- Malik P., Michalko J., Mansell S.J., Fendekova M. 1996: Stable isotopes in karstic groundwaters of the Vel'ka Fatra mountains, Slovakia. *Proceedings of a symposium on the «Isotopes in water resources management»* (IAEA 1995): 191–193.
- Maloszewski P., Harum T., Zojer H. 1992: Modelling of environmental tracer data. *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie* 43: p. 137–143.
- Maloszewski P., Zuber A. 1982: Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. *J. Hydrol.* 57: 207–231.
- Mangini A., Spötl C., Verdes P. 2005: Reconstruction of temperature in the Central Alps during the past 2000 yr from a $\delta^{18}\text{O}$ stalagmite record. *Earth and Planet. Sci Lett.* 235: 741–751.
- Martinec J. 1972: Tritium und Sauerstoff-18 bei Abflussuntersuchungen in repräsentativen Einzugsgebieten. *Gas – Wasser – Abwasser* 6: 163–169.
- Mathieu R., Bariac T. 1995: Etude isotopique de l'évaporation de l'eau dans un sol argileux, expérimentation et modélisation. *Hydrogéologie* 4: 85–97.
- Matthess G., Muennich K.O., Sonntag C. 1976: Practical problems of groundwater model ages for groundwater protection studies. *Proceedings of an advisory group meeting on the «Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology»* (IAEA 1976): 185–194.
- Mazor E. 1976: Multitracing and multisampling in hydrological studies. *Proceedings of an advisory group meeting on the «Interpretation of environmental isotope and hydrochemical data in groundwater hydrology»* (IAEA 1976): 7–36.
- Mazor E. 1991: *Applied chemical and isotopic groundwater hydrology*. Open University Press, Buckingham.
- Mazor E., Dubois J.D., Soom-Fluck J., Wexsteen P. 1990b: Time-data series as a major diagnostic tool in groundwater hydrology: case studies from Switzerland II. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 281–288.
- Mazor E., Jaffe F.C., Vuataz F.D. 1990a: Time-data series as a major diagnostic tool in groundwater hydrology: case studies from Switzerland I. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 273–280.
- McCarthy K.A., McFarland W.D., Wilkinson J.M., White L.D. 1992: The dynamic relationship between groundwater and the Columbia River: using deuterium and oxygen-18 as tracers. *J. Hydrol* 135: 1–12.
- Melayah A., Bruckler L., Bariac T. 1996: Modeling the transport of water stable isotopes in unsaturated soils under natural conditions. Part 1: Theory. Part 2: Comparison with field experiments. *Water Resources Research* 32: 2047–2065.
- Merlivat L., Vuillaume Y. 1970: Caractérisation de l'intrusion marine, dans la nappe de la Crau, à l'aide du deutérium. *Bull. BRGM., Sec. III, n°2*: 81–85.
- Merot P. 1985: Etude du transfert vertical de l'eau dans un sol par traçage isotopique en abondance naturelle. *C.R. Acad. Sc. Paris, t. 300, série II, vol. 20*: 1033–1038.

Mook W.G. 1980: Carbon-14 in hydrogeological studies. In Handbook of environmental isotope geochemistry (Fritz & Fontes Ed.), vol. 1: 49–74.

Moser H. 1992: Umweltisotope. In Geohydrologische Markierungstechnik, Lehrbuch der Hydrogeologie Band 8, Käss W.: 265–287.

Moser H., Rauert W. 1980: Isotopenmethoden in der Hydrologie. Lehrbuch der Hydrogeologie Band 8. Gebrüder Borntraeger, Berlin.

Mudry J., Blavoux B., Dray M., Vuylsteek G. 1990: Différenciation du fonctionnement de deux sources du massif karstique du Nifflon (Haute-Savoie) à partir des données physico-chimiques et isotopiques. Mémoires of the 22nd Congress of IAH, vol. XXII/1: 375–382.

Mulch A., Teyssier C., Cosca M., Vanderhaeghe O., Vennemann T.W. 2004: Reconstructing paleoelevation in eroded orogens. *Geology* 32: 525–528.

Nagra 2002: Projekt Opalinuston: Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse. Technischer Bericht 02–03: p. 659.

Nair A.R., Jain S.K., Rao S.M., Eapen A.C., Joshi N.R. 1980: Radiotracer technique to study the efficacy of Bangarwadi percolation tank. *Nuclear Techniques in Hydrology*: 219–230.

Noir A. 1993: Préparation des échantillons pour le dosage du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Rapport interne du Centre de Recherches Géodynamiques de Thonon-les-Bains, Université Pierre et Marie Curie.

Oeschger H. 1972: Neue Möglichkeiten der Isotopenhydrologie, Datierung mit Hilfe von Edelgasisotopen. *Gas – Wasser – Abwasser* 9: 291–293.

Oppikofer T.R., Vennemann T.W., Spangenberg J.E., Bill M. 2005: Stable isotope study of volatile hydrocarbon contaminated landfill site, Bonfol, Switzerland. *European Society for Isotope Research (ESIR), VIII Isotope Workshop, UFZ-Report 02/2005*: p. 18–21.

Panichi C., Gonfiantini R. 1978: Environmental isotopes in geothermal studies. *Geothermics* 5: 143–161.

Papesch W., Rank D. 1995: Isotopen Untersuchungen zur Erfassung der Wasserbewegung in der ungesättigten und gesättigten Zone (Leibnitzer Feld). *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* 7/8: 180–184.

Parriaux A., Etcheverry D., Vaudan J. 2001: Isotope im Wasserkreislauf. *Hydrologischer Atlas der Schweiz, Tafel 6.2. Bundesamt für Umwelt, Bern*.

Payne B.R. 1988: The status of isotope hydrology today. *J. Hydrol.* 100: 207–237.

Pearson F.J., Balderer W., Loosli H.H., Lehmann B.E., Matter A., Peters T., Schmassmann H., Gautschi A. 1991: Applied isotope hydrogeology. A case study in northern Switzerland. *Studies in environmental science* 43. Elsevier, Amsterdam.

Pearson F.J., Rightmire C.T. 1980: Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds. In Handbook of environmental isotope geochemistry (Fritz, Fontes Ed.), vol. 1: 227–258.

Plata Bedmar A., Iraguen I., E. 1992: Leakage study at lake Laja, Chile. *Tracer Hydrology*: 387–396.

Polyakov V. A., Medvedev S.A., Pyatnitskij. N.V. 1996: An isotopic and hydrochemical study of the groundwater inflow into the north-Muya tunnel. *Proceedings of a symposium on the «Isotopes in Water Resources Management» (IAEA 1995)*: 214–216.

Rank D., Papesch W., Rajner V. 1992: Environmental isotopes study at the Breitenau Experimental landfill (Lower Austria). *Tracer Hydrology*: 173–177.

Rank D., Papesch W., Rajner V. 1996: Environmental isotopes study at a research landfill (Breitenau, Lower Austria). *Proceedings of a symposium on the «Isotopes in water resources management» (IAEA 1995)*: 379–381.

Rauert W., Wolf M., Weise S.M., Andres G., Egger R. 1993: Isotope-hydrogeological case study on the penetration of pollution into the deep Tertiary aquifer in the area of Munich, Germany. *J. of Contam. Hydrol.* 14: 15–38.

Remenda V.H., Van der Kamp G., Cherry J.A. 1996: Use of vertical profiles of ^{18}O to constrain estimates of hydraulic conductivity in a thick, unfractured aquitard. *Water Resour. Res.* 32, No. 10: 2979–2987.

Richter J. 1995: Methodische und regionale Beiträge zur Auswertung von Umweltisotopendaten in der Hydrogeologie. *Stei. Beitr. z. Hydrogeologie* 46: p. 89–196.

Richter J., Szymczak P., Jordan H. 1992: A computer program for the interpretation of isotope hydrogeologic data. *Tracer Hydrology*: 461–462.

Richter J., Szymczak P., Abraham T., Jordan H. 1993: Use of combination of lumped parameter models to interpret groundwater isotopic data. *J. Contam. Hydrol.* 14: 1–13.

Robinson H.D., Gronow J.R. 1995: Tritium levels in leachate from domestic wastes in landfill sites. *Proceedings of a symposium on «Landfill»*: 377–390.

Rodhe A. 1989: On the generation of stream runoff in till soils. *Nordic Hydrology* 20: 1–8.

- Rowley D.B., Pierrehumbert R.T., Currie B.S. 2001: A new approach to stable isotope-based paleoaltimetry: implications for paleoaltimetry and paleohypsometry of the High Himalaya since the Late Miocene. *Earth and Planet. Sci. Lett.* 188: 256–268.
- Rozanski K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R. 1993: Isotopic patterns in modern global precipitation. *Climate change in continental isotopic records. Geophysical monograph* 78: 1–36.
- Rozanski K., Gonfiantini R., Araguas-Araguas L. 1991: Tritium in the global atmosphere: Distribution patterns and recent trends. *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* 17: 523–536.
- Sakai H., Matsubaya O. 1977: Stable isotopic studies of Japanese geothermal systems. *Geothermics* 5: 97–124.
- Schlosser P. 1992: $^3\text{H}/^3\text{He}$ dating of waters in natural systems. *Proceedings of a consultant meeting on the «Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies» (IAEA 1992):* 123–145.
- Schlosser P., Stute M., Doerr H., Sonntag C., Muennich K.O. 1988: $^3\text{H}/^3\text{He}$ dating of shallow groundwater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89: 353–362.
- Schotterer U., Mueller I., Siegenthaler U. 1987: Réflexions sur le fonctionnement des «blocs» capacitifs, peu perméables, dans le karst, étudié en période d'étiage à la source de l'Areuse (Jura Neuchâtelois, Suisse). *Bull. Centre d'Hydrogéologie de Neuchâtel* 7: 247–252.
- Schotterer U., Stocker T., Bürki H., Hunziker J., Kozel R., Grasso D.A., Tripet J.-P. 2000: Das Schweizer Isotopen-Messnetz, *Trends* 1992–1999. *Gas – Wasser – Abwasser* 10/2000: 733–741.
- Schotterer U., Stocker T., Hunziker J., Buttet P., Tripet J.-P. 1995: Isotope im Wasserkreislauf. Ein neues eidgenössisches Messnetz. *Gas – Wasser – Abwasser* 9/95: 714–720.
- Schudel B., Biaggi D., Dervy T., Kozel R., Müller I., Ross J.H., Schindler U. 2002: Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie – Praxishilfe. *Berichte des Bundesamtes für Wasser und Geologie, Serie Geologie* Nr. 3.
- Schürch M., Kozel R., Schotterer U., Tripet J.-P. 2003: Observation of isotopes in the water cycle – the Swiss National Network (NISOT). *Environmental Geology* 45: 1–11.
- Schwalb A. 2003: Lacustrine ostracodes as stable isotope recorders of late-glacial and Holocene environmental dynamics and climate. *J. Paleolimnology*, 29: 267–351.
- Sharp Z.D. 2007: *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. Pearson Education, Upper Saddle River, USA: p. 344.
- Siegenthaler U. 1972: Bestimmung der Verweildauer von Grundwasser im Boden mit radioaktiven Umweltsotopen (Kohlenstoff-14, Tritium). *Gas – Wasser – Abwasser* 9: p. 283–290.
- Siegenthaler U., Oeschger H. 1980: Correlation of ^{18}O in precipitation with temperature and altitude. *Nature* 285: 314–317.
- Siwertz E. 1973: Etude expérimentale par le tritium et l'oxygène-18 de l'infiltration sur les lysimètres et le bassin de Thonon. *Centre de Recherches Géodynamiques. Université Paris VI. Thonon-les-Bains.*
- Sklash M.G., Farvolden R.N. 1980: The use of environmental isotopes in the study of high-runoff episodes in streams. *Proceedings of a symposium on «Isotopes studies of hydrologic processes» (IAEA 1980):* 65–73.
- Spreafico M., Weingartner R., Barben M., Ryser A. 2003: Hochwasserabschätzung in schweizerischen Einzugsgebieten. *Berichte des Bundesamtes für Wasser und Geologie, Serie Wasser* Nr. 4: 117 S.
- Sukhija B.S., Reddy D.V., Nagabhushanam P., Syed Hussain, Giri V.Y. 1996: The use of environmental isotopes and chlorid as natural tracers to investigate the effects of depressurisation of a coastal aquifer for lignite mining, India. *Hydrogeology J.* 4, n°2: 70–88.
- Takeda H. 1995: Metabolic and dosimetric study to estimate an annual limit on intake for organic tritium. *Fusion Technology* 28: 964–969.
- Taupin J.D., Dever L., Fontes J. Ch., Guero Y., Ousmane B., Vachier P. 1992: Evaluation de l'évaporation à travers les sols par modélisation des profils isotopiques sous climat sahélien: exemple de la vallée du Niger. *Proceeding of the Niamey workshop on «Soil water balance in the Soudano-Sahelian zone» (IAHS):* 159–171.
- Tazioli G. 1996: The use of isotope techniques in groundwater pollution studies due to industrial activities. *Proceedings of the 1st international conference on «The impact of industry on groundwater resources»:* 565–571.
- ThermoFischer Scientific 2009: Massenspektrometer, ^2H -Analyse. www.thermofisher.com/global/en/products/home.asp.
- Vennemann T.W., Angloher-Reichert S. 2005: Anatomy of contaminated aquifers of an industrial site: insights from the stable isotope compositions of waters and dissolved inorganic carbon. *Geological Quarterly* 49: 113–126.
- Vennemann T.W., Favre L., Piffarerio R. 2006: Hydrologic balance of Lake Geneva: insights from stable isotope compositions. *16th Annual Goldschmidt Meeting, Melbourne, Australia. Conference Abstract Volume: S.* 10–5.

von Grafenstein U., Erlenskeuser H., Müller J., Trimborn P., Alefs J. 1996: A 200 year mid-European air temperature record preserved in the lake sediments: An extension of the $\delta^{18}O$ -air temperature relation into the past. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60 (21): 4025–4036.

Vuataz F.D. 1983: Hydrology, geochemistry and geothermal aspects of the thermal waters from Switzerland and adjacent alpine regions. *J. Volcanol. Geothermal Res.* 19: 73–97.

Watzel R., Bertleff B. 1992: Use of tracing tests in geotechnics. *Tracer Hydrology*: 179–184.

Weltgesundheitsorganisation WHO 1985: Empfehlungen. Direktiven der Trinkwasserqualität, Vol. 1.

Wendebourg J. 1990: Transport modeling of environmental isotopes in the upper Jurassic (Malm) Aquifer of the western molasses basin of Germany. *Mémoires of the 22nd Congress of IAH*, vol. XXII/1: 405–413.

Yurtsever Y. 1995: An overview of conceptual model formulations for evaluation of isotope data in hydrological systems. *Tracer Technologies for Hydrological Systems (Proceeding of a Boulder Symposium, July 1995)*. IAHS Publ., vol. 229: p. 3–12.

Yurtsever Y., Payne B.R. 1979: Application of environmental isotopes to groundwater investigation in Qatar. *Proceedings of an international symposium on «Isotope hydrology» (IAEA 1978)*, vol.2: 465–490.

Zuber A. 1986: Mathematical modeling for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems. In *Handbook of environmental isotope geochemistry (Fritz & Fontes Ed.)*, vol. 2: 1–59.