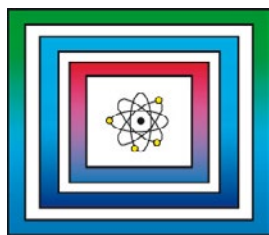


Standortauswahl

9S2019070000

Ausschlusskriterium
Grundwasseralter



Abschlussbericht

Hannover, August 2020

BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND
ROHSTOFFE HANNOVER

Standortauswahl

Ausschlusskriterien

Ausschlusskriterium Grundwasseralter

Abschlussbericht

Autoren:	Neukum, Christoph, Dr. Seibert, Simone, Dr. Post Vincent E.A., Dr. Königer, Paul, Dr. Bäumle, Roland, Dr. Desens, Annika Houben, Georg, Dr.
Auftraggeber:	Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH (BGE)
Auftragsnummer:	9S2019070000
Datum:	26.08.2020
Geschäftszeichen:	B3.1/ B50161-15/2020-0006/003
Gesamtblattzahl:	127

Im Auftrag:

gez. G. Enste

Direktor und Professor G. Enste
Abteilungsleitung B 3 und Projektleitung Endlagerung

Inhaltsverzeichnis	Seite
Verkürzte Zusammenfassung	5
Abstract	6
1 Veranlassung	7
2 Definitionen	9
2.1 Grundwasser	9
2.2 Grundwasseralter und junges Grundwasser	10
3 Altersdatierung von Grundwasser mit Tritium und Kohlenstoff-14	17
3.1 Altersdatierung mit Tritium und Tritium-Helium	17
3.1.1 Grundlagen der Altersdatierung mit Tritium	17
3.1.2 Probengewinnung, -behandlung und Analytik	21
3.1.3 Dateninterpretation und Restriktionen	22
3.2 Altersdatierung mit Kohlenstoff-14	26
3.2.1 Grundlagen der Altersdatierung mit Kohlenstoff-14	26
3.2.2 Probengewinnung, -behandlung und Analytik	28
3.2.3 Dateninterpretation und Restriktionen	29
4 Altersdatierung von Grundwasser mit alternativen und ergänzenden Methoden	33
4.1 Stabile Isotope ^2H und ^{18}O zur Bewertung von Grundwasserdynamik und -alter	33
4.1.1 Variabilität und Eigenschaften	33
4.1.2 Prinzip der Altersabschätzung mit stabilen Isotopen ^2H , ^{18}O aus Wasser	33
4.1.3 Allgemeine Vorteile	35
4.1.4 Allgemeine Nachteile	35
4.1.5 Beprobung	35
4.1.6 Störungen	35
4.1.7 Analytik und Verfügbarkeit	36
4.2 Altersdatierung mit Schwefelhexafluorid	36
4.2.1 Produktion und Eintragsweg	36
4.2.2 Allgemeine Vorteile	37
4.2.3 Allgemeine Nachteile	37
4.2.4 Beprobung	37
4.2.5 Störungen	38
4.2.6 Analytik und Verfügbarkeit	38
4.3 Altersdatierung mit fluorierten Chlorkohlenwasserstoffen	38
4.3.1 Produktion und Eintragsweg	38
4.3.2 Allgemeine Vorteile	40

	Seite
4.3.3	Allgemeine Nachteile 40
4.3.4	Beprobung 40
4.3.5	Störungen 41
4.3.6	Analytik und Verfügbarkeit 41
4.3.7	Weiterführende Literatur 41
4.4	Altersdatierung mit Krypton-85 42
4.4.1	Produktion und Eintragsweg 42
4.4.2	Prinzip der Altersdatierung 42
4.4.3	Allgemeine Vorteile 42
4.4.4	Allgemeine Nachteile 42
4.4.5	Störungen 43
4.4.6	Analytik und Verfügbarkeit 43
4.5	Altersdatierung mit Argon-39 43
4.5.1	Produktion und Eintragsweg 43
4.5.2	Prinzip der Altersdatierung 44
4.5.3	Allgemeine Vorteile 44
4.5.4	Allgemeine Nachteile 44
4.5.5	Störungen 44
4.5.6	Beprobung, Analytik und Verfügbarkeit 45
4.6	Altersdatierung mit Krypton-81 45
4.6.1	Produktion und Eintragsweg 45
4.6.2	Prinzip der Altersdatierung mit Krypton-81 45
4.6.3	Allgemeine Vorteile 46
4.6.4	Allgemeine Nachteile 46
4.6.5	Beprobung 47
4.6.6	Störungen 47
4.6.7	Analytik und Verfügbarkeit 47
4.7	Altersdatierung mit Chlor-36 48
4.7.1	Produktion und Eintragsweg 48
4.7.2	Prinzip der Altersdatierung mit Chlor-36 49
4.7.3	Allgemeine Vorteile 50
4.7.4	Allgemeine Nachteile 50
4.7.5	Beprobung 51
4.7.6	Störung 51
4.7.7	Analytik und Verfügbarkeit 51
4.8	Altersdatierung mit radiogenem Helium 52
4.8.1	Produktion und Eintragsweg 52

	Seite
4.8.2	Prinzip der Altersdatierung 52
4.8.3	Allgemeine Vorteile 54
4.8.4	Allgemeine Nachteile 54
4.8.5	Beprobung 54
4.8.6	Störungen 55
4.8.7	Analytik und Verfügbarkeit 55
4.9	Weitere Methoden der Altersbestimmung für Grundwasser 55
4.9.1	Weitere quantitative Methoden zur Bestimmung des Grundwasseralters 55
4.9.2	Qualitative Indikatoren des Grundwasseralters 59
5	Altersdatierung von Porenwasser 61
5.1	Beprobung von Porenwasser 62
5.1.1	Direkte Beprobung von Porenwasser (Sickerwasserbohrungen) 62
5.1.2	Indirekte Beprobung von Porenwasser 64
5.2	Fallstudien zur Altersdatierung von Porenwasser 70
5.2.1	Porenwasserdatierung mit Tritium 71
5.2.2	Porenwasserdatierung mit ^{14}C 71
5.2.3	Porenwasserdatierung mit radiogenem ^4He 72
5.2.4	Rekonstruktion der zeitlichen Entwicklung mit Diffusionsprofilen 73
5.2.5	Porenwasserdatierung mit Chlor-36 78
6	Grundwasserdatierung und der Mehrwert der hydrogeologischen System- betrachtung 79
7	Möglichkeiten der Grundwasserdatierung im Standortauswahlverfahren 82
7.1	Anwendung der Grundwasserdatierung im Auswahlverfahren 82
7.2	Natürlicher Hintergrund der Tracer 87
7.3	Datenverfügbarkeit sowie alternative und ergänzende Herangehensweisen 88
7.4	Plausibilitätsprüfung des ermittelten Grundwasseralters 92
8	Zusammenfassung 96
	Literaturverzeichnis 100
	Abkürzungsverzeichnis 123
	Tabellenverzeichnis 124
	Abbildungsverzeichnis 125

Verkürzte Zusammenfassung

Autoren:	Neukum, Christoph, Dr. Seibert, Simone, Dr. Post Vincent E.A., Dr. Königer, Paul, Dr. Bäumle, Roland, Dr. Desens, Annika Houben, Georg, Dr.
Titel:	Ausschlusskriterium Grundwasseralter
Schlagwörter:	Ausschlusskriterium, Grundwasseralter, Grundwasserdatierung, Kohlenstoff-14, StandAG, Tritium

Die Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH (BGE) hat als Vorhabenträgerin für die Standortsuche eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) das Arbeitspaket Ausschlusskriterien (9S2019070000) übertragen. Ein mit ausgewählten und konkreten Anforderungen und Fragestellungen zu bearbeitendes Kriterium ist das „Ausschlusskriterium Grundwasseralter“. Im Standortauswahlgesetz wird zu diesem Ausschlusskriterium ausgeführt (StandAG, §22), dass ein Gebiet nicht als Endlagerstandort geeignet ist, wenn in den Gebirgsbereichen, die als einschlusswirksamer Gebirgsbereich (ewG) oder Einlagerungsbereich in Betracht kommen, junge Grundwässer nachgewiesen worden sind.

Der vorliegende Text ordnet das genannte Ausschlusskriterium „Grundwasseralter“ in den aktuell bestehenden Stand der Wissenschaft und Technik ein und gibt einen Überblick über die aktuellen Möglichkeiten und Einschränkungen der Grundwasserdatierung. Neben der Anwendung der Alterdatierung im Ausschlusskriterium und in den in Betracht kommenden Wirtsgesteinen, werden auch Methoden für die Anwendung in Neben- und Deckgebirge diskutiert, um den Mehrwert der Grundwasserdatierung für das hydrogeologischen Systemverständnis zu verdeutlichen. Es werden Empfehlungen zur Anwendung des Kriteriums Grundwasseralter im Standortauswahlverfahren gegeben und ergänzende Herangehensweisen diskutiert.

Abstract

Authors: Neukum, Christoph, Dr.
Seibert, Simone, Dr.
Post Vincent E.A., Dr.
Königer, Paul, Dr.
Bäumle, Roland, Dr.
Desens, Annika
Houben, Georg, Dr.

Title: Ausschlusskriterium Grundwasseralter

Subject terms: Ausschlusskriterium, Grundwasseralter,
Grundwasserdatierung, Kohlenstoff-14,
StandAG, Tritium

The Federal Company for Radioactive Waste Disposal (BGE), as the responsible organization for implementing the site selection procedure for repository sites for high-level radioactive waste, has entrusted the Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) with the work package „Exclusion Criteria“. One criterion to be worked on with selected and specific requirements and questions is the „Exclusion Criterion Groundwater Age“. The Site Selection Act (StandAG, §22) states with regard to this exclusion criterion that an area is not suitable as a repository site if young groundwater has been detected in the repository area.

The present text classifies the mentioned exclusion criterion „groundwater age“ in the current state of science and technology and gives an overview of the current possibilities and limitations of groundwater dating. In addition to the application of groundwater age dating in the exclusion criterion and in the host rocks under consideration, methods for the application in secondary and overburden areas are discussed in order to illustrate the added value of groundwater dating for the hydrogeological understanding of the system. Recommendations for the application of the groundwater age criterion in the site selection procedure are given and complementary approaches are discussed.

1 Veranlassung

Die Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH (BGE) hat als Vorhabenträgerin einen Standort für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle unter Anwendung der im Standortauswahlgesetz (StandAG) (Bundesgesetzblatt 2017) festgelegten Kriterien und Anforderungen gemäß §§ 22 bis 24 StandAG vorzuschlagen. In Kapitel 3 des StandAG wird in § 22 (2) 6. Ausschlusskriterien ausgeführt, dass ein Gebiet nicht als Endlagerstandort geeignet ist, wenn in den Gebirgsbereichen, die als einschlusswirksamer Gebirgsbereich (ewG) oder Einlagerungsbereich in Betracht kommen, junge Grundwässer nachgewiesen worden sind. In der Bundestags-Drucksache 18/11398 (2017) wird dazu ausgeführt: *„Durch das Kriterium werden Gebiete ausgeschlossen, in denen nachgewiesen ist, dass tiefe Grundwässer in den als einschlusswirksamer Gebirgsbereich oder Einlagerungsbereich vorgesehenen geologischen Bereichen am aktuellen hydrologischen Kreislauf teilnehmen. Als Bewertungsgrundlage kann die Konzentration der Isotope Tritium und Kohlenstoff-14 im Grundwasser des vorgesehenen einschlusswirksamen Gebirgsbereiches oder Einlagerungsbereiches herangezogen werden. Die auf Grund der Tritium- und Kohlenstoff-14-Konzentrationen errechneten Grundwasseralter müssen dabei validiert und gegebenenfalls durch weitere geochemische und isotopenhydrogeologische Hinweise überprüft werden.“*

Vor diesem Hintergrund hat die BGE im September 2019 der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) im Rahmen des Arbeitspaketes 9S2019070000 „Ausschlusskriterien“ mit der Bearbeitung folgender, ausgewählter Anforderungen und Fragestellungen zum Ausschlusskriterium „Grundwasseralter“ beauftragt:

1. Erarbeitung von Definitionen und Erläuterungen des Ausschlusskriteriums „Grundwasseralter“ und „junge Grundwässer“ in Hinblick auf die Anwendung als Ausschlusskriterium im Rahmen des Standortauswahlgesetzes (Literaturrecherche, Fallbeispiele)
2. Besondere Berücksichtigung der als einschlusswirksamer Gebirgsbereich oder Einlagerungsbereich in Betracht kommenden Wirtsgesteine Kristallingestein, Steinsalz und Tongestein. Nebengestein und Deckgebirge sind ebenfalls zu betrachten, um den Mehrwert des hydrogeologischen Systemverständnisses zu verdeutlichen.
3. Erarbeitung einer allgemeinen Beschreibung von Alter und Charakteristik der in den Wirtsgesteinen vorkommenden Grundwässer. Erläuterung der Erfordernisse für Beprobungen und Analysen, auf deren Basis Daten bezüglich von „Grundwasseraltern“ und „jungen Grundwässern“ in Wirtsgesteinen erfasst werden könnten.
4. Bewertung der Interpretationen und Schlussfolgerungen, um Empfehlungen für die zukünftige Anwendung des Ausschlusskriteriums „Grundwasseralter“ im Rahmen der Anwendung des § 22 StandAG zu formulieren.

5. Erarbeitung einer Empfehlung, wie mit bestehenden Daten (Isotopenennachweisen bzw. Grundwasseralter) bzw. im Falle fehlender oder nicht erhebbarer Daten aber nachgewiesener Grundwasservorkommen vorzugehen ist. Es wird erörtert, welche Alternativmethoden im Falle fehlender oder nicht erhebbarer Daten von Grundwasservorkommen bzw. fehlender Beprobungsmöglichkeiten anwendbar sind.
6. Vorschlag, wie die Vorgabe der StandAG-Begründung
„Die auf Grund der Tritium- und Kohlenstoff-14-Konzentrationen errechneten Grundwasseralter müssen dabei validiert und gegebenenfalls durch weitere geochemische und isotopen-hydrogeologische Hinweise überprüft werden.“
zu erfüllen ist.
7. Benennung von offenen Fragen, bspw. wechselnde Analysegenauigkeit/Nachweisgrenzen bei Proben aus sehr verschiedenen Zeiten, oder auch Aspekte der Wechselwirkung mit Fluid- und Gesteinschemie (verstärkte Adsorption von $^{14}\text{C}/^3\text{H}$).
8. Ggf. Auflistung von verfügbaren, geeigneten isotonenbasierten Datierungsmethoden und Diskussion entsprechender Datenlagen.

Methodisch wird hier eine Literaturstudie vorgelegt, die auf der Auswertung vorwiegend wissenschaftlich-technischer Publikationen beruht, die ein „Peer-Review“ Verfahren durchlaufen haben. Es werden Methoden zu Altersdatierung von Grundwasser mit Tritium und Kohlenstoff-14 (Kapitel 3), eine Auswahl weiterer geochemischer und isotopenhydrogeologischer Methoden zur Grundwasserdatierung (Kapitel 4), sowie Methoden zur Altersdatierung von Porenwasser (Kapitel 5) erörtert. Es werden die technischen Erfordernisse bei der Wasserbeprobung und den Probenanalysen diskutiert. Darüber hinaus werden nicht nur Methoden zur Bestimmung von jungem Grundwasser, sondern im Hinblick auf die Komplexität hydrogeologischer Systeme und möglicher erforderlicher Sicherheitsuntersuchungen des Gesamtsystems, auch Bestimmungsmethoden für ältere Grundwässer besprochen. Die Möglichkeit, gewonnene Erkenntnisse und Interpretationen zur Altersverteilung im Grund- und Porenwasser durch hydrogeologische Systembetrachtungen des Neben- und Deckgebirges zu validieren wird diskutiert (Kapitel 6). Aspekte der Anwendung der Grundwasserdatierung als Ausschlusskriterium bei der Standortauswahl nach StandAG, zum natürlichen Hintergrund der besprochenen Tracer, alternative und ergänzende Herangehensweisen zur Bewertung des Ausschlusskriteriums und der Plausibilitätsprüfung gewonnener Grundwasseralter sowie zur Verbesserung des hydrogeologischen Systemverständnisses werden besprochen (Kapitel 7).

2 Definitionen

2.1 Grundwasser

Das Wasserhaushaltsgesetz (WHG) der Bundesrepublik Deutschland vom 31.07.2009, zuletzt geändert am 04.12.2018, definiert den Begriff **Grundwasser** in § 3 als „das unterirdische Wasser in der Sättigungszone, das in unmittelbarer Berührung mit dem Boden oder dem Untergrund steht“. Damit umfasst die Begriffsbestimmung sämtliches unterirdisches Wasser unterhalb des offenen Kapillarsaums, unabhängig von der Tiefe und hat zum Ziel, die Umweltmedien Wasser und Boden im Hinblick auf die jeweils einschlägigen Rechtsregime voneinander abzugrenzen (Berendes et al. 2017). Abweichend von der Begriffsdefinition des WHG, ist in der DIN 4049, Teil 3 aus dem Jahr 1994 Grundwasser als unterirdisches Wasser bezeichnet, das „die Hohlräume der Lithosphäre zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegungsmöglichkeit ausschließlich durch die Schwerkraft bestimmt wird“. Aufgrund dieser Definition kann gefolgert werden, dass Wasser, welches beispielsweise kleine Gesteinsporen ausfüllt und Grenzflächenkräften zwischen der fluiden und festen Phase ausgesetzt ist (analog zu Kapillar- oder Adsorptionswasser im Boden), nicht als Grundwasser bezeichnet werden kann.

Häufig wird Wasser, das Poren im Untergrund ausfüllt und einem spezifischen Gesteinsbereich zugeordnet wird, als **Formationswasser**, oder allgemeiner als **Porenwasser** bezeichnet. Porenwasser kommt natürlich in Gesteinen vor, ist aber nicht zwangsläufig das Wasser, welches bei der Gesteinsbildung zugegen war. Wasser, das bei der Ablagerung von Sedimenten eingeschlossen und weder bei der Diagenese ausgepresst noch nachträglich ausgetauscht wurde, wird als **konnates Wasser** bezeichnet.

Die genaue Unterscheidung dieser Begriffe ist in Bezug auf die Diskussion des Grundwasseralters bzw. der Verweilzeit von Wasser im Untergrund insofern wichtig, als dass bei den verschiedenen Techniken zur Wasserbeprobung aus Gebirge und Gesteinsbruchstücken unter Umständen Wässer unterschiedlicher Genese und Herkunft extrahiert werden und sich damit die Frage stellt, welche Repräsentanz das gewonnene Grundwasseralter für die jeweilige Fragestellung hat. Dies ist insbesondere im Hinblick auf die potentiellen Wirtsgesteine Kristallin- oder Tongestein wichtig, deren primäre Porosität typischerweise gering und die entsprechenden Porengrößen sehr klein sind.

Über Klüfte können ggf. Wässer zutreten, die das in den angrenzenden Matrixporen vorhandene Wasser allmählich diffusiv austauschen. Bei der Beprobung von Kluft- bzw. Porenwässern können unterschiedliche Wässer auf relativ kurze Distanz auftreten. Eine solche Situation spiegelt die Komplexität des unterirdischen Raumes wieder. Letztendlich zählt im Kontext des StandAG, dass kein junges Grundwasser im ewG und

Einlagerungsbereich vorhanden sein darf. Im obigen Beispiel von Kluft- und Porenwässern könnte ein u. U. junges Kluftwasser durchaus tief in ein Gebirge eindringen und dort allmählich sein Signal an die angrenzenden Matrixporen abgeben. Ist die Kluft ggf. nicht beprobbar (wurde z. B. im komplexen 3D-Raum von einer Bohrung nicht erreicht), so kann das Signal aus der angrenzenden Matrix vollwertig interpretierbar sein und ggf. zum Ausschluss eines Standortes führen.

Im Steinsalz können makroskopische Wasserakkumulationen in Form von eingeschlossenen **Lösungen** beispielsweise auf teilverheilten Bruchzonen, in Hohlräumen oder in Laugungsnestern angetroffen werden (Kukla et al. 2011). Zusätzlich können Wässer in Poren und Klüften von Fremdgesteinen vorliegen, die im Steinsalz eingeschlossen wurden. Bei intrasalinärer Herkunft können Lösungen sowohl aus syn-sedimentären Restlösungen, als auch aus metamorphen Fluiden, sowie aus Mischungen beider Wässer gebildet werden. Die Größe und Ergiebigkeit solcher Lösungsvorkommen sind dabei stark unterschiedlich. Neben wässrigen Lösungen können auch andere Fluide in gasförmiger und/oder flüssiger Form in den Hohlräumen vorliegen (Bracke et al. 2012), so dass die Zuordnung zum Grundwasser nach DIN 4049, Teil 3 zum Teil nicht vollständig gegeben ist.

Im Weiteren wird der Begriffsbestimmung des WHG gefolgt und wenn nötig spezifischer differenziert. Im Hinblick auf den ewG und den Einlagerungsbereich kann nach WHG alles dort befindliche Wasser als Grundwasser bezeichnet werden.

2.2 Grundwasseralter und junges Grundwasser

Das Standortauswahlgesetz (Bundesgesetzblatt 2017) definiert in § 22 das Grundwasseralter als Ausschlusskriterium bei der Standortauswahl. Demnach ist ein Gebiet u. a. nicht als Endlagerstandort geeignet, wenn in den Gebirgsbereichen, die als einschlusswirksamer Gebirgsbereich oder Einlagerungsbereich in Betracht kommen, junge Grundwässer nachgewiesen worden sind. In der Begründung zum StandAG wird als Bewertungsgrundlage zur Begrifflichkeit „junges Grundwasser“ aufgeführt, dass die Konzentration der Isotope Tritium (^3H) und Kohlenstoff-14 (^{14}C) im Grundwasser herangezogen werden kann. In diesem Zusammenhang wird gefordert, dass die auf Grundlage der ^3H - und ^{14}C -Konzentrationen errechneten Grundwasseralter validiert und gegebenenfalls durch weitere geochemische oder isotopen-hydrologische Hinweise überprüft werden müssen. Im Abschlussbericht der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe (K-Drs268 2016) wird bezüglich der ^3H - und ^{14}C -Konzentrationen ausgeführt, dass diese nicht über dem natürlichen Hintergrundniveau nachweisbar sein dürfen.

In der wissenschaftlichen Literatur finden sich unterschiedliche Altersklassifizierungen für Grundwasser. Beispielsweise wird in IAEA (2013) Grundwasser als alt definiert, wenn es von vor 1.000 bis mehr als 1.000.000 Jahren neu gebildet wurde. Andere Klassifizierungen definieren das Alter relativ zu den Bestimmungsgrenzen von ^{14}C . Demnach ist das Grundwasser jung, welches noch nicht mit ^{14}C datiert werden kann (bis 2.000 Jahre). Wasser ist alt, wenn das Alter mit ^{14}C bestimmt werden kann (bis 30.000 Jahren) und sehr alt, wenn es zu alt ist, um mit ^{14}C bestimmt werden zu können. Gleeson et al. (2015) definieren junges Grundwasser bis zu einem Alter von 100 Jahren und bezeichnen Grundwasser, das in den letzten 50 Jahren neugebildet wurde als modern. Im Kontext des Ausschlusskriteriums Grundwasseralter des StandAG ist junges Grundwasser jünger als ca. 30.000 Jahre.

Neben ^3H und ^{14}C können prinzipiell weitere im Grundwasser vorkommende Stoffe für die Grundwasserdatierung verwendet werden, die jeweils ein spezifisches Zeitfenster abdecken (Abb. 1). Besonders relevant sind solche ergänzenden Methoden im Kontext des Ausschlusskriteriums, wenn vermutlich weder geeignete Proben für Tritium-, noch für ^{14}C -Analysen gewonnen werden können.

Experimentelle Ansätze zur Abschätzung des idealisierten Alters nutzen Isotope des Wassermoleküls oder Stoffe, die sich ähnlich fortbewegen wie Wasser. Diese Stoffe werden als ideale Tracer oder Marker bezeichnet. Es ist zu beachten, dass jeder Marker nur eine bestimmte Zeitspanne zur Altersbestimmung abdeckt. Es ist deshalb wichtig, zwischen den jeweiligen Traceraltern untereinander und darüber hinaus die Traceralter vom Grundwasseralter zu unterscheiden.

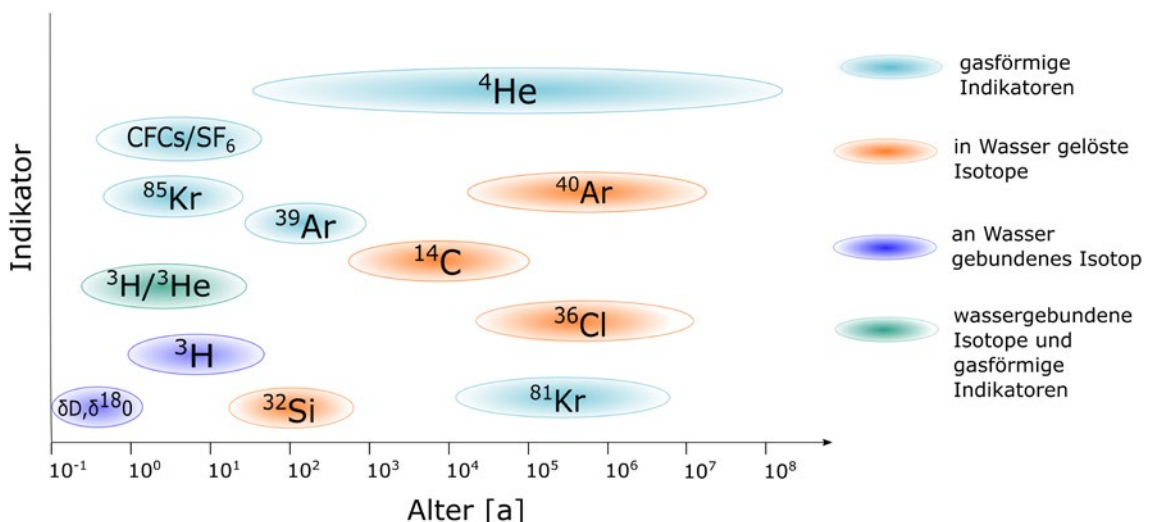


Abb. 1: Zeitskala von Indikatoren für die Bestimmung des Grundwasseralters (Suckow 2014; Kazemi et al. 2006). D: Deuterium, ^{18}O : Sauerstoff-18, ^3H : Tritium, $^3\text{H}/^3\text{He}$: Tritium-Helium, ^{85}Kr : Krypton-85, CFCs/SF₆: fluorierte Chlorkohlenwasserstoffe/Schwefelhexafluorid, ^{32}Si : Silizium-32, ^{39}Ar : Argon-39, ^{14}C : Kohlenstoff-14, ^4He : Helium-4, ^{81}Kr : Krypton-81, ^{36}Cl : Chlor-36, ^{40}Ar : Argon-40.

Der Begriff Grundwasseralter wird in der hydrogeologischen Literatur manchmal unspezifisch gebraucht, um die Zeit zu bezeichnen, die seit der Grundwasserneubildung vergangen ist (Cartwright et al. 2017). Etwas genauer betrachtet ist die „Geburt“ des Grundwassers, ab der die Zeitmessung beginnt, der Zeitpunkt, bei dem das Wasser von der Atmosphäre bzw. der Bodenluft isoliert wurde. Oft wird dieser Zeitpunkt mit der Grundwasserneubildung gleichgesetzt. Alternativ zum Term Grundwasseralter werden oft auch die Begriffe Verweilzeit oder mittlere Verweilzeit verwendet (Fröhlich 2008). In mancher Hinsicht ist der Begriff Grundwasseralter irreführend. Zum einen, weil damit eine Verbindung zum allgemeinen Verständnis des menschlichen Alters geschaffen wird, das Konzept auf Grundwasser aber nicht übertragen werden kann (Suckow 2014; IAEA 2013). Zum anderen unterliegen die verschiedenen Methoden zur Altersbestimmung spezifischen Randbedingungen, wodurch es zu unterschiedlichen Definitionen kommt und folglich Altersangaben verschieden interpretiert werden müssen. Suckow (2014) unterscheidet in diesem Zusammenhang drei verschiedene Definitionen:

a) **Idealisiertes Alter:** Das idealisierte Grundwasseralter ist die Zeitdifferenz, die ein definiertes Volumen Wasser (Wasserpaket) benötigt, um von der Grundwasseroberfläche zum Ort der Beprobung zu gelangen. Allerdings existiert so ein unveränderliches Wasserpaket in der Realität nicht, da verschiedene natürlich ablaufende Prozesse, wie beispielsweise Dispersion, Diffusion oder Vermischung verschiedener Grundwässer die Grenzen des Wasserpakets verändern und dem rein advektiven Transport entgegenstehen. Dem idealisierten Gedanken liegt also ein Fließpfad und eine Zeitdifferenz, die das Wasserpaket benötigt, um vom Anfang zum Ende des Pfades zu gelangen, zugrunde („piston flow“). Dieses Konzept wird auch in der numerischen Modellierung beim „particle tracking“ verwendet. In der Realität gibt es aber keine Technik oder Methode, die das idealisierte Grundwasseralter bestimmen kann.

b) **Mittlere Verweilzeit mit einer Altersverteilung:** Die mittlere Verweilzeit und die dazugehörige Altersverteilung werden üblicherweise mit Hilfe der Massenbilanz eines Kontrollvolumens oder über analytische Modelle (black-box oder lumped parameter models) berechnet. Bei diesen Ansätzen ist grundsätzlich die Berücksichtigung verschiedener innerer und äußerer Randbedingungen und unterschiedlicher Transportprozesse möglich bzw. erforderlich. Grundsätzlich sind zeitvariable (fester Probenahmeort) von ortsvariablen (definierte Zeitpunkte) Betrachtungen zu unterscheiden. Die Massenbilanz über Kontrollvolumen kann beispielsweise mit numerischen Modellen berechnet werden. Üblicherweise besteht ein numerisches Modell aus vielen kleinen Kontrollvolumen und die Verweilzeit im jeweiligen Kontrollvolumen hängt von der Lage im Fließfeld und vom Fließfeld im und um das Kontrollvolumen ab. Die mittlere Verweilzeit über ein oder mehrere Kontrollvolumen wird daher in den allermeisten Fällen in Abhängigkeit von der Komplexität der hydrogeologischen Gegebenheiten räumlich variabel sein.

c) Scheinbares Alter: Für einige Tracer können über mathematische Beziehungen, die den natürlichen Zerfallsprozess quantitativ beschreiben, entsprechende Alter berechnet werden. Beispiele hierfür sind $^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{14}C , ^{36}Cl und ^{81}Kr . Die Alter, die mit diesen Tracern bestimmt werden, repräsentieren einen Wert innerhalb einer unbekanntem Altersverteilung mit unbekanntem Mittelwert. Da die Isotope unterschiedliche Zerfallskonstanten haben, sind die jeweils möglichen Zeitspannen der Altersbestimmung tracerspezifisch (Abb. 1) und sollten folglich auch entsprechend benannt werden. Nicht selten ergeben sich bei der Analyse verschiedener Tracer an einer Wasserprobe daher unterschiedliche Alter. In diesen Fällen zeigt sich, dass die Voraussetzungen für die Bestimmung eines idealisierten Grundwasseralters nicht gegeben sind und andere Konzepte der Altersbestimmung zur Interpretation der Messdaten herangezogen werden müssen. Es ist heute allgemein akzeptiert, dass bei einer punktuellen Beprobung in Raum und Zeit innerhalb eines Fließsystems, eine ganze Population verschiedener Alter repräsentiert wird und nicht ein einzelner Wert (Suckow 2014). Wie eng die Altersverteilung der Population ist, hängt von der Art der Beprobung, dem Beprobungsort bezogen auf dessen Lage im Gesamtsystem und der geologischen Heterogenität des Systems ab.

Generell wird angenommen, dass sich der Marker mit dem das Alter bestimmt wird, mit der gleichen Geschwindigkeit bewegt wie das Grundwasser (Cartwright et al. 2017). Aus geklüfteten Grundwasserleitern ist jedoch bekannt, dass sich die Wässer in Poren und Klüften hinsichtlich der isotopischen und geochemischen Zusammensetzungen über längere Zeiträume unterschiedlich entwickeln können (Waber & Smellie 2008). Der Transport eines idealen Markers kann sich in Abhängigkeit der Tracerkonzentration durch reversible Diffusionsprozesse zwischen Kluft und Matrix im Vergleich zum advektiven Wasserfluss in der Kluft verzögern (Zuber et al. 2010). Bekannt ist zudem, dass die Gleichgewichtseinstellung von Umweltmarkern bei der Änderung von hydrodynamischen Gleichgewichtsbedingungen des Grundwassersystems, beispielsweise durch Änderungen der äußeren Randbedingungen, langsamer vonstatten geht (Zuber et al. 2010). Dies impliziert folglich unterschiedliche Ergebnisse bei der Altersbestimmung. Weitere Unsicherheiten bei der Altersbestimmung begründen sich unter anderem durch die Heterogenität von Grundwasserleitern, Schichtung von Grundwasser(alter) auch in homogenen Wasserleitern, Mischung von Grundwasser in langen Filterstrecken bei der Beprobung, Mischung von Grundwässern unterschiedlicher Herkunft (Kozuskanich et al. 2014) und die Mischung von Markern aus unterschiedlichen Quellen.

Der Effekt der Vermischung lässt sich an einem synthetischen Beispiel eines topographisch getriebenen Grundwasserströmungssystems veranschaulichen, das mit einem numerischen Modell simuliert wurde. Das in Anlehnung an Jiang et al. (2012b) betrachtete zweidimensionale System ist 6.000 m breit und 1.000 m mächtig (Abb. 2). Die Oberflächentopographie variiert; die Landoberfläche weist sowohl ein regionales Gefälle als auch eine lokale Wellung

auf, in Anlehnung an das klassische Konzept von Tóth (1963). Die Grundwasserneubildung beträgt bis zu 0,3 m/a und der Grundwasserabfluss erfolgt in Tälern, in denen der Wasserspiegel über der Landoberfläche liegt (als Quelle oder Fluss). Der Untergrund besteht bis zu 500 m Tiefe aus Gestein mit einer Durchlässigkeit, die viel höher ist als die des darunter liegenden Grundgebirges. Dies bedeutet, dass im oberen Teil des Systems ein aktiver Grundwasserfluss herrscht, während das Grundwasser im unteren Teil praktisch stagniert.

Aufgrund der Form der Landoberfläche entwickelt sich eine Reihe von verschachtelten Strömungssystemen (Abb. 3). Die lokalen Systeme werden durch die Topographie der Hügel und Täler angetrieben, während die großmaßstäbliche Strömung durch das regionale Gefälle der Landoberfläche angetrieben wird. Durch die Berechnung der Wege vieler Wasserpartikel („particle tracking“) kann das Modell das Alter des Grundwassers berechnen. Dies wird gemäß oben erläuteter Definition als idealisiertes Alter bezeichnet und ist in Abb. 3 dargestellt. In den lokalen Fließsystemen sind die Fließwege kurz und die Fließgeschwindigkeiten hoch, sodass die Grundwasseralter niedrig sind (Jahre bis Jahrzehnte). Das regionale Fließsystem ist durch längere Fließwege und geringere Fließgeschwindigkeiten gekennzeichnet, sodass das Alter in der Größenordnung von Jahrtausenden liegt. Die idealisierten Alter im Grundgebirge können aufgrund der extrem niedrigen Fließgeschwindigkeiten viele Millionen Jahre betragen.

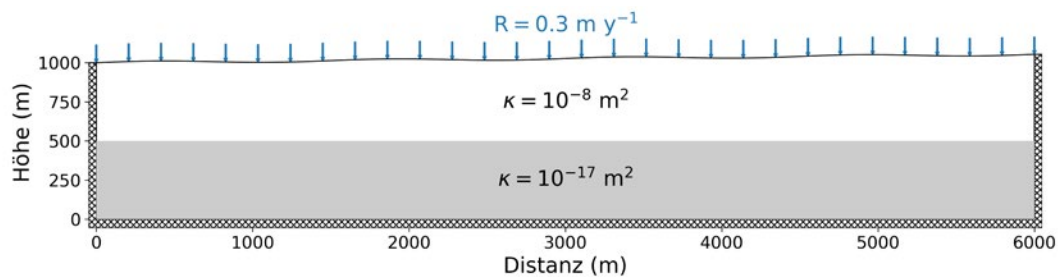


Abb. 2: Modellaufbau des synthetischen Beispiels. Es wurde ein Anisotropieverhältnis von 1:10 angenommen, was bedeutet, dass die horizontale Durchlässigkeit zehnmal höher ist als die Vertikale. Die hydrodynamische Dispersion wurde mit einer Dispersivität von 6 m und die molekulare Diffusion mit einem Diffusionskoeffizienten von $5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ simuliert.

In dem Beispiel gelangt der radioaktive Tracer ^{14}C während der Grundwasserneubildung in das Fließsystem, wird mit dem Grundwasser, in dem er gelöst ist, mitgeführt und zerfällt mit der Zeit. Daraus ergibt sich eine räumliche Verteilung der ^{14}C -Aktivität, die in Abb. 3b gezeigt ist (vereinfachte Annahme: neugebildetes Grundwasser hat $^{14}\text{C} = 100 \text{ pMC}$). Das idealisierte Alter und das ^{14}C -Alter können verglichen werden, indem man sie in einem Streudiagramm abbildet (Abb. 4). Wenn es keine Vermischung gäbe, wären das idealisierte Alter und das ^{14}C -Alter gleich und die Datenpunkte lägen auf der gestrichelten Linie in Abb. 4a. Wo jedoch die Fließlinien von lokalen und regionalen Grundwassersystemen nahe beieinander liegen, kommt es zu einer Vermischung: Altes Grundwasser mit

niedrigen ^{14}C -Aktivitäten wird durch jüngeres Grundwasser mit ^{14}C angereichert und sein ^{14}C -Alter erscheint niedriger als sein idealisiertes Alter (Datenpunkte unterhalb der gestrichelten Linie in Abb. 4a). Umgekehrt ist auch das Gegenteil der Fall: Das ^{14}C -Alter von jungem Grundwasser, zum Beispiel in der Nähe einer Abflusszone eines regionalen Strömungssystems, lässt auf ein Alter schließen, das älter als das idealisierte Alter ist, weil das junge Grundwasser ^{14}C an das ältere Grundwasser verloren hat (Datenpunkte über der gestrichelten Linie in Abb. 4a).

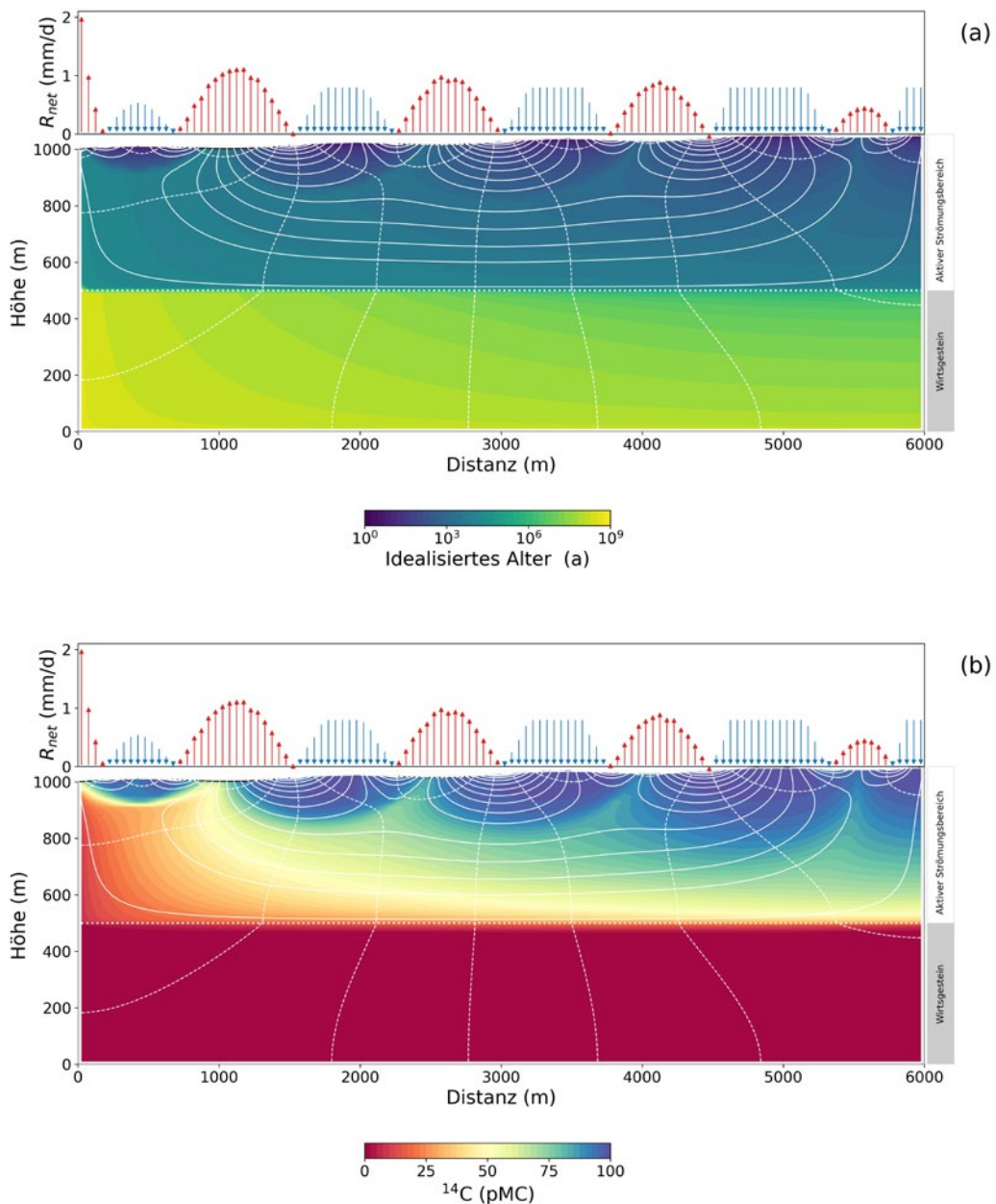


Abb. 3: Grundwassergleichen (gestrichelte Linien), Grundwasserströmungslinien (durchgezogene Linien) und (a) idealisiertem Alter (Farben) und (b) ^{14}C -Aktivitäten im synthetischen Grundwassersystem. Die Pfeile oben zeigen den Nettofluss über die Landoberfläche an; blaue und rote Pfeile zeigen die Grundwassererneubildung bzw. den -austritt an.

Entlang der Grenze zwischen der aktiven Strömungsdomäne und dem Grundgebirge findet diffunder Austausch statt. Netto bewegt sich ^{14}C vertikal. Das Grundwasser innerhalb des Grundgebirges ist Millionen Jahre alt, doch aufgrund der Diffusion wird es etwas ^{14}C enthalten und dadurch ist das gemessene Radiokohlenstoffalter, das scheinbare Alter des Grundwassers im Grundgebirge viel niedriger als das tatsächliche (Abb. 4b). Die diffusive Eindringtiefe von ^{14}C in das hier als massiv angenommene Wirtsgestein lässt sich aber gut abschätzen. Dies zeigt, dass das auf Marker basierende Alter nahe an der Grenze zur aktiven Strömungsdomäne mit Vorsicht interpretiert werden muss und ein grundlegendes Verständnis des hydrogeologischen Systems zur Bewertung der Daten benötigt wird.

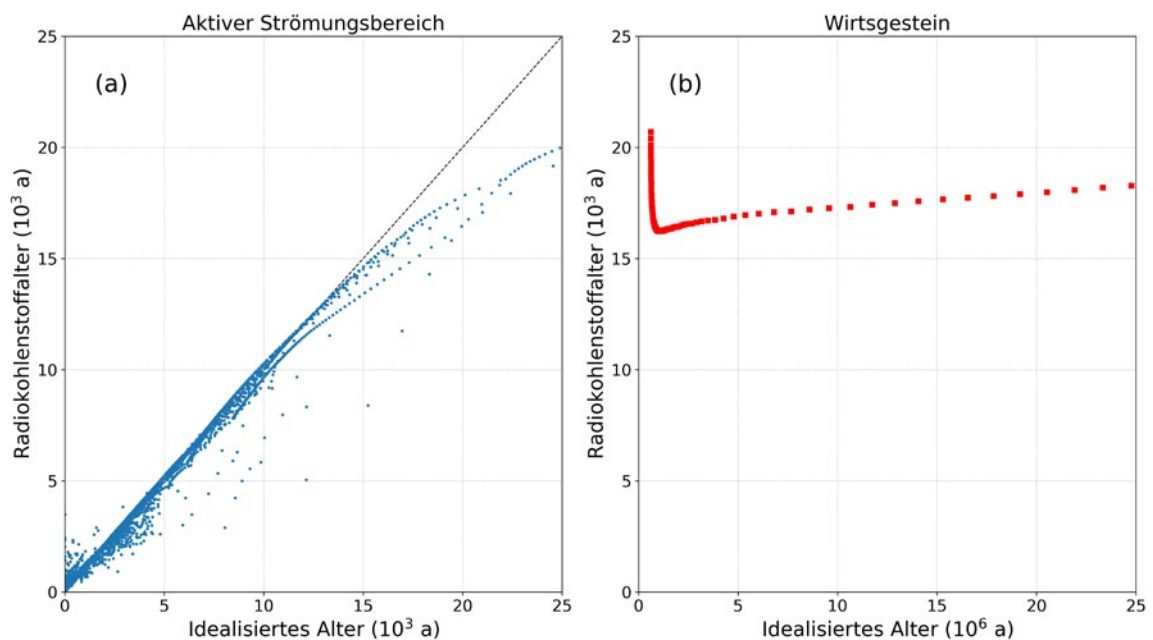


Abb. 4: Zusammenhang zwischen advektivem Alter und Radiokohlenstoffalter in (a) Grundwasser im aktiven Strömungsbereich und (b) an der Grenzfläche zum Grundgebirge. Jeder Punkt repräsentiert eine der Modellzellen. Die gestrichelte Linie in (a) zeigt die perfekte Übereinstimmung zwischen dem idealisierten Alter und dem ^{14}C -Alter an. Zu beachten ist der Unterschied in den horizontalen Skalen zwischen (a) und (b).

3 Altersdatierung von Grundwasser mit Tritium und Kohlenstoff-14

3.1 Altersdatierung mit Tritium und Tritium-Helium

3.1.1 Grundlagen der Altersdatierung mit Tritium

Der Umwelttracer 3H ist ein radioaktives Isotop des Wasserstoffs mit einer Halbwertszeit von 12,32 Jahren und wurde in den vergangenen Dekaden in vielen Studien zur Abschätzung der Grundwasserverweilzeit und -alter junger Grundwassersysteme erfolgreich genutzt (Clark & Fritz 1997). Tritium wird durch kosmische Höhenstrahlung kontinuierlich in der Stratosphäre gebildet, wird meteorologisch durch die Troposphäre transportiert und gelangt von dort in den Wasserkreislauf und letztlich bis in das Grundwasser. In den 50er und 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts gelangten zusätzlich große Mengen von 3H durch oberirdische Wasserstoffbombentests in die Atmosphäre, insbesondere der Nordhemisphäre, und wurden über den Niederschlag auch im Grundwasser deponiert (Michel 2005). Die so entstandene Markierung des Wasserkreislaufs ermöglichte in der Vergangenheit Aussagen zur Verweilzeit von Grundwasser auch in komplexen hydrogeologischen Systemen. Dabei wird das Signal im Niederschlag im Vergleich zum Signal im Grundwasser mit Hilfe von analytischen Modellen verglichen (Maloszewski & Zuber 1992). Weitere Anwendungen sind die Abschätzung der mittleren jährlichen Grundwasserneubildung (Vogel et al. 1974; Allison & Hughes 1975, 1978; Gaye & Edmunds 1996; Houben et al. 2014), die räumliche und zeitliche Verteilung der Grundwasserneubildung (Wurzel & Ward 1969; Bowen & Williams 1972; Sukhija & Shah 1976; Sukhija & Rama 1973; Moser & Stichler 1975; Colville 1984; Horvatinčić et al. 1986; Wood & Sanford 1995) sowie die Wechselwirkung zwischen Grund- und Oberflächengewässer (Allison 1975; Sigbjarnarson et al. 1976; Hubner et al. 1979; Atkinson et al. 2014; Michel 2004; Morgenstern et al. 2015). Üblicherweise sind für die Anwendung der Methode Zeitreihen von 3H -Konzentrationen im Niederschlag und im Grundwasser über mehrere Jahre erforderlich, die über analytische Modelle bezüglich der mittleren Verweilzeit ausgewertet werden. Die Verlässlichkeit der Datierungsmethode ist jedoch aufgrund des zeitlichen Verlaufs der 3H -Konzentration im Niederschlag, der saisonalen Variation des Eingangssignals und der Grundwasserneubildung sowie potentieller Mischungsprozesse verschieden alter Wässer im Grundwasserleiter eingeschränkt (Sültenfuß & Massmann 2004). Durch den Rückgang des Eingangssignals durch den natürlichen Zerfall seit Ende der atmosphärischen Atombombentests 1963 und der damit einhergehenden geringeren Dynamik der 3H -Konzentration im Niederschlag (Tritium-Eintrag aufgrund der kosmischen Quelle ist in erster Näherung konstant), hat die Methodik in der jüngeren Vergangenheit deutlich an Bedeutung verloren (Abb. 5).

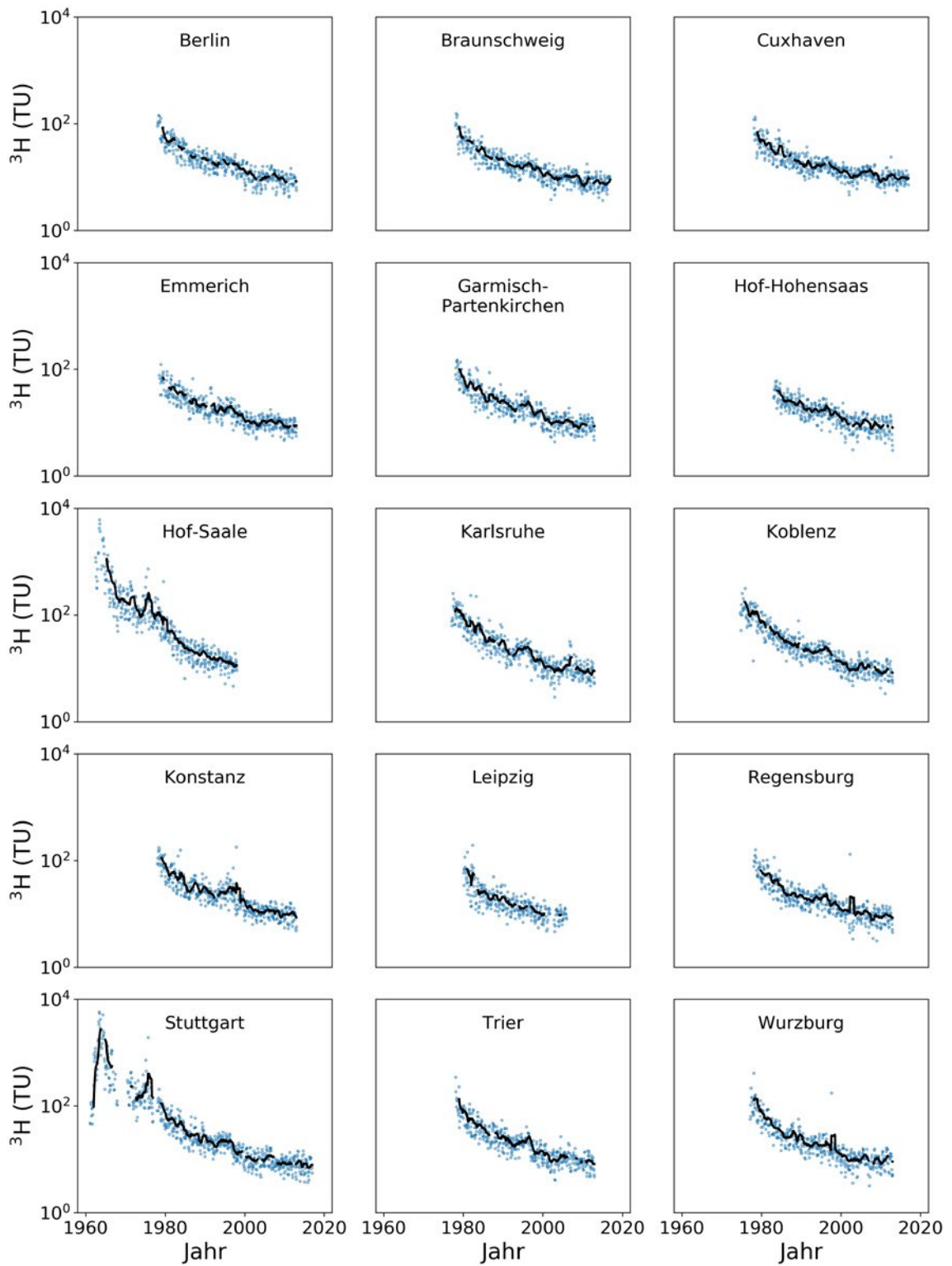


Abb. 5: Tritiumkonzentrationen im Niederschlag (Punkte) ausgewählter Messstellen und gleitender Mittelwert (Linie) über 12 Monate. Daten: GNIP Datenbank (Schmidt et al. 2020).

Ein Konzept für die qualitative Einordnung von Grundwasseraltern mit 3H nutzt ebenfalls die durch die Wasserstoffbombentests verursachte Markierung des Wasserkreislaufs. Die Methode unterscheidet Grundwasser, das vor 1953 gebildet wurde von Grundwasser, welches danach gebildet wurde. Durch die Berücksichtigung des natürlichen Zerfalls von 3H und der Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der 3H -Konzentration im Niederschlag seit 1953 ist eine qualitative Einordnung von Grundwasser in Prämodern (vor 1953 neugebildet) und Modern sowie Mischwässer aus beiden Komponenten möglich (Lindsey et al. 2019). Der Schwellenwert für modernes Grundwasser wird dabei aus der zerfallskorrigierten 3H -Konzentration im Niederschlag berechnet. Der zeitliche Verlauf der 3H -Konzentration im Niederschlag muss für das Grundwassereinzugsgebiet des in Frage stehenden Probenahmeorts repräsentativ sein.

Eine quantitative Methode der Altersbestimmung mit 3H ist die Tritium-Helium-Methode. Bei dieser Methode wird neben 3H auch das Zerfallsprodukt Helium-3 (3He) gemessen. Damit steht eine Methode zur Verfügung, die eine Altersbestimmung zwischen 1 und 60 Jahren ermöglicht, die von der Dynamik des Eintragssignals durch den Niederschlag unabhängig ist. Bereits 1969 von Tolstikhin und Kamensky (Tolstikhin & Kamensky 1969) beschrieben, findet die Methode erst seit Anfang der 1990er Anwendung in der Altersdatierung von Grundwasser. Das mit dieser Methode bestimmte Grundwasseralter wird als Tritium-Helium-Alter ($t_{T/He}$) bezeichnet und wird aus der Relation der 3H -Konzentration und dem tritiogenen Helium- 3 (Tritium-Zerfallsprodukt, He_{trit}) berechnet (Sültenfuß & Massmann 2004):

$$t_{T/He} = \frac{1}{\lambda_T} \left(1 + \frac{^3He_{trit}}{^3H} \right) \quad (1)$$

mit der Zerfallskonstante $\lambda_T = 0,05626$ pro Jahr.

Die folgende Methodenerläuterung ist aus Sültenfuß & Massmann (2004) zusammengefasst.

Wenn das Wasser den Kontakt zur Atmosphäre verliert und sich 3He durch den Zerfall von 3H im Grundwasser zu akkumulieren beginnt, startet die radioaktive Uhr der Altersbestimmung. Die Randbedingungen zur Anwendung der Methode sind:

- Weitere Heliumquellen müssen quantifiziert werden (s. u.).
- Ein weiterer Austausch des 3He mit der Atmosphäre darf nicht stattfinden, da sonst die radioaktive Uhr zurück auf Null gesetzt wird.
- Der advective Transport im Grundwasserleiter muss dominieren und der dispersive Anteil vernachlässigbar klein sein.

Weitere ^3He -Quellen sind zum einen atmosphärischen Ursprungs:

- a) entsprechend dem Lösungsgleichgewicht (He_{equi}) sowie
- b) einem Überschussanteil ($\text{He}_{\text{excess}}$).

Zum anderen gibt es zwei Quellen, die nicht atmosphärischer Art sind:

- c) radiogenes Helium (He_{rad}) aus dem Zerfall von Uran und Thorium sowie
- d) primordiales Helium (He_{prim}), das aus dem Erdmantel aufsteigt.

Die Heliumverhältnisse $^3\text{He}/^4\text{He}$ der atmosphärischen Quellen unterscheiden sich deutlich von denen aus dem Untergrund. Die Gesamtkonzentration ^3He der Probe ($^3\text{He}_{\text{Probe}}$) besteht folglich aus fünf zu separierenden Komponenten:

$$^3\text{He}_{\text{Probe}} = \underbrace{^3\text{He}_{\text{equi}} + ^3\text{He}_{\text{excess}}}_{\text{atmosphärisch}} + \underbrace{^3\text{He}_{\text{rad}} + ^3\text{He}_{\text{prim}} + ^3\text{He}_{\text{trit}}}_{\text{nicht-atmosphärisch}} \quad (2)$$

Für die Bestimmung von $^3\text{He}_{\text{trit}}$ müssen daher neben der Bestimmung von $^3\text{He}_{\text{Probe}}$ vier weitere Größen bestimmt werden, von denen in der Regel zwei messtechnisch erfasst und die Verbleibenden über begründete Annahmen berücksichtigt werden (siehe dazu auch die Diskussion zum „Weise Diagramm“ in Kapitel 4.8.2).

Der Gleichgewichtsanteil $^3\text{He}_{\text{equi}}$ ergibt sich aus der Löslichkeit von Helium im Wasser. Sie ist von der Temperatur und dem Salzgehalt des Grundwassers sowie dem atmosphärischen Druck zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung abhängig und wird entsprechend durch eine Löslichkeitsfunktion berechnet. Die Funktionsvariablen können bei der Probenahme bzw. im Labor erfasst werden. Die Temperaturdifferenz zwischen den Zeitpunkten der Probenahme und dem der vermuteten Grundwasserneubildung sowie die Differenz des Atmosphärendrucks aufgrund des Höhenunterschieds zwischen Probenahmeort und Neubildungsgebiet muss in einer Fehlerbetrachtung abgeschätzt werden. Entsprechendes gilt für den Salzgehalt des Probenwassers. Alternativ kann die Temperatur zum Zeitpunkt der Infiltration aus den Konzentrationen der Edelgase Argon (Ar), Krypton (Kr) und Xenon (Xe) abgeschätzt werden, da deren Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit unterschiedlich ist (Aeschbach-Hertig et al. 1999; Aeschbach-Hertig et al. 2000). Auch Infiltrationshöhe und Salzgehalt können auf diese Weise eingegrenzt werden

Der Überschussanteil $\text{He}_{\text{excess}}$ entsteht durch die Wechselwirkung zwischen Gasen der ungesättigten Zone und im Grundwasser gelösten Gasen bei schwankenden Wasserständen, z. B. durch den Einschluss von Luftblasen und deren nachfolgende Auflösung. Er

wird über Verhältnisse von Edelgaskonzentrationen bestimmt. Ein geeignetes Edelgas für die Abschätzung ist Neon (Ne). Die einzige nennenswerte Quelle von im Grundwasser gelösten Neon ist die Atmosphäre, womit der Überschussanteil quantifizierbar ist. Es wird angenommen, dass die Edelgaskonzentrationsverhältnisse im Überschussanteil dem atmosphärischen Wert entsprechen:

$${}^3He_{excess} = Ne_{excess} \frac{He}{Ne} \Big|_{atmos} \quad (3)$$

Ob die Annahme bezüglich des atmosphärischen Werts des Überschussanteils erfüllt ist, kann aus dem Neonisotopenverhältnis ${}^{22}Ne/{}^{20}Ne$ abgeschätzt werden (Konzentrationsverhältnis in der Atmosphäre ${}^{22}Ne/{}^{20}Ne = 0,1022$) (Peeters et al. 2002).

Primordiales Helium aus dem Erdmantel findet sich nur in Grundwasser von geologisch aktiven Zonen, z. B. in tektonisch oder vulkanisch geprägten Räumen, und kann über Annahmen ggf. anhand der Konzentration des atmosphärischen He -Anteils abgeschätzt werden. Das ${}^3He/{}^4He$ Isotopenverhältnis des primordialen Anteils ($2 \cdot 10^{-5}$) unterscheidet sich deutlich von dem radiogenen ($2 \cdot 10^{-8}$) und atmosphärischen Anteil (${}^3He/{}^4He_{equi} : 1,36 \cdot 10^{-6}$, ${}^3He/{}^4He_{excess} : 1,38 \cdot 10^{-6}$).

Der Anteil von radiogenen ${}^3He_{rad}$ kann aus der Differenz der gemessenen ${}^4He_{sample}$ und der Summe von ${}^4He_{equi}$ und ${}^4He_{excess}$ Konzentrationen und dem bekannten Isotopenverhältnis ${}^3He_{rad}/{}^4He_{rad}$ bestimmt werden:

$${}^4He_{rad} = {}^4He_{Probe} - {}^4He_{equi} - {}^4He_{excess} \quad (4)$$

Wenn beide nicht-atmosphärischen Komponenten, He_{rad} und He_{prim} , im Grundwasser vorhanden sind, ist die Separation nicht möglich. Die Datierung von Grundwasser in Bereichen mit tiefreichenden, aktiven Störungen bzw. jungem Vulkanismus ist daher oft stark fehlerbehaftet bis unmöglich. Solche Gebiete sind aufgrund der Ausschlusskriterien aktive Störungszonen bzw. vulkanische Aktivität von der Standortsuche auszuschließen.

3.1.2 Probengewinnung, -behandlung und Analytik

Die Anwendung der ${}^3H-He$ Methode erfordert die Analyse von Edelgasen (mindestens Helium und Neon, möglichst auch Argon, Krypton, Xenon) und von 3H . Für die Edelgasanalytik wird eine Grundwasserprobe in ein Kupferrohr (ca. 40 ml) gefüllt. Wichtig bei der Befüllung ist, dass die Probe blasenfrei und ohne Kontakt mit der Atmosphäre entnommen wird und sowohl bei der Probenahme als auch beim Transport und der etwaigen Lagerung nicht entgast. Zur massenspektrometrischen Analyse auf 3He , 4He , ${}^{20}Ne$ und ${}^{22}Ne$ sind

verschiedene Probenaufbereitungen nötig, die z. B. in Sültenfuß et al. (2009) beschrieben sind. Zur Analyse auf 3H wird Wasser in eine 1 Literflasche gefüllt. Das Wasser wird im Labor entgast und die Wasserprobe einige Wochen oder Monate gelagert. In dieser Zeit akkumuliert das durch den 3H -Zerfall entstehende 3He in der Probe. Das 3He wird nach der Lagerung massenspektrometrisch quantifiziert. Mit diesem Anwachsverfahren kann man 3H -Konzentrationen von 0,005 TU (Tritium Units, 1 TU = $1/10^{18}$ $^3H/^1H$) nachweisen (Sültenfuß et al. 2009).

Alternativ kann 3H auch aus einer 1 Literprobe direkt mit Flüssigszintillationszähler („liquid scintillation counting“, LSC) analysiert werden. Die Messgenauigkeit mittels LSC ist im Vergleich zum Anwachsverfahren und massenspektrometrischen Nachweis jedoch geringer. Anreicherungsmethoden für die Verbesserung der Nachweisgrenze bei der Analyse mit LSC sind verfügbar, z. B. Elektrolyse oder Prä-Destillation (Hou 2018) und können sensitiver sein als das Anwachsverfahren. In Abhängigkeit von der in der Probe enthaltenen 3H -Konzentration, kann die Anwachszeit bis zu mehreren Monaten betragen (Hou 2018). Wichtig im Hinblick auf geringdurchlässige Formationen (siehe Kapitel 5) ist, dass die Anwachsmethode auch mit geringen Probenmengen (Milliliter statt Liter) niedrige Nachweisgrenzen erreicht.

3.1.3 Dateninterpretation und Restriktionen

Das oben beschriebene qualitative Klassifizierungssystem (Prämodern, Modern und Mischwässer) für tritiumbasierte Grundwasseralter ist vom United States Geological Survey (USGS) auf verschiedene Grundwasserleiter, Klimazonen und Brunntiefen in den USA angewendet worden (Lindsey et al. 2019). Es berücksichtigt sowohl räumliche als auch zeitliche Variationen von 3H im Niederschlag. Im Ergebnis zeigen flache Kluftgrundwasserleiter und Karbonatgesteine in humiden Regionen den höchsten Anteil an modernem Grundwasser gefolgt von unkonsolidierten glazialen Grundwasserleitern. Den höchsten Anteil an prämodernem Grundwasser haben gespannte Grundwasserleiter. Zudem sind in ariden Gebieten die Anteile an prämodernem Grundwasser höher.

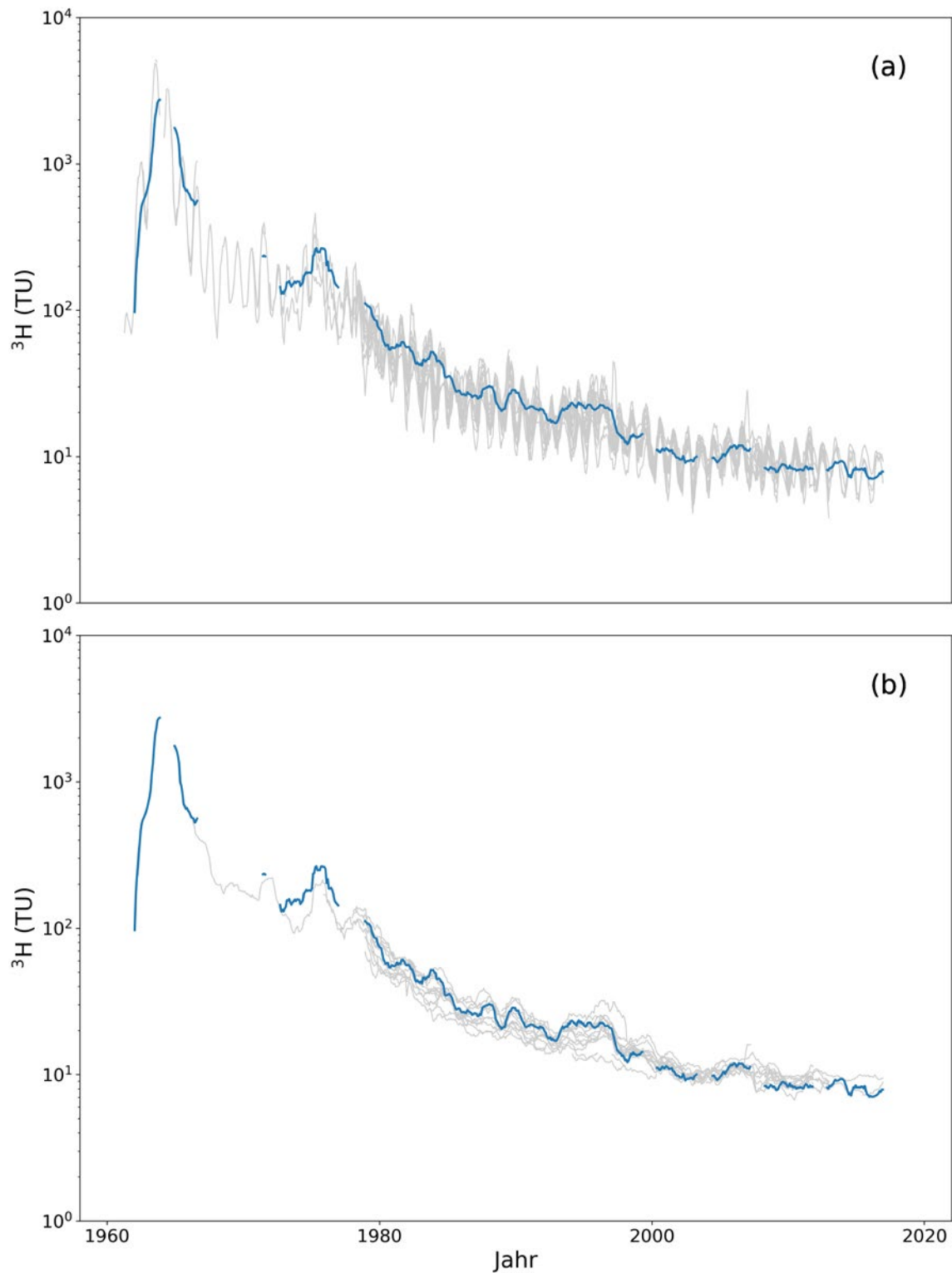


Abb. 6: Tritiumkonzentrationen im Niederschlag der in Abb. 5 dargestellten Messstationen Berlin, Braunschweig, Cuxaven, Emmerich, Garmisch-Partenkirchen, Hof-Hohensaas, Hof-Saale, Karlsruhe, Koblenz, Konstanz, Leipzig, Regensburg, Stuttgart, Trier und Würzburg. Oben: 3-monatiger gleitender Mittelwert aller Stationen und 12-monatiger gleitender Mittelwert der Station Stuttgart in Blau. Unten: 12-monatiger gleitender Mittelwert aller in Abb. 5 dargestellten Messstationen.

Die Anwendung der qualitativen Altersbewertung mit den ^3H -Konzentrationen im Niederschlag und Grundwasser ist mit den in Deutschland verfügbaren ^3H -Daten im Niederschlag prinzipiell möglich. Deren räumliche Variation ist eher gering (Abb. 5, Abb. 6) wodurch die Einordnung in Prämodern, Modern und Mischwässer voraussichtlich mit geringen Unsicherheiten möglich sein sollte, wie das folgende Beispiel erläutert.

Fallbeispiel – qualitative Altersbestimmung mit Tritium

Für die qualitative Einordnung der Methode werden zwei Schwellenwerte zur Differenzierung der Modernen, Prämodernen und der Mischwässer benötigt. Der Schwellenwert, der prämoderne Wässer von Mischwässern unterscheidet, wird auf Basis der gemittelten ^3H -Konzentrationen im aktuellen Niederschlag berechnet. Dabei wird davon ausgegangen, dass das Signal der Wasserstoffbomben aus der Atmosphäre ausgewaschen ist und die aktuell im Niederschlag gemessene saisonale Variation der ^3H -Konzentration nahezu den natürlichen Verhältnissen entspricht. Durch die Zerfallskorrektur der aktuellen mittleren ^3H -Konzentration des Niederschlags bezogen auf das Jahr 1952, wird der Schwellenwert ermittelt. Die mittleren jährlichen ^3H -Konzentrationen der Stationen Stuttgart und Cuxhaven (Abb. 5, Abb. 6) berechnen sich für den Zeitraum 2013 – 2016 zu 8,17 TU bzw. 9,49 TU. Unter Berücksichtigung der Halbwertszeit von 12,32 Jahren ergeben sich damit für den Zeitraum von 61 Jahren (Zeitraum 1952 – 2013) Schwellenwerte von 0,25 TU bzw. 0,30 TU (Abb. 7) und für 65 Jahre (Zeitraum 1952 – 2016) 0,2 bzw. 0,24 TU. Der Schwellenwert zwischen Mischwasser und modernem Wasser ist die Minimalkonzentration der zerfallskorrigierten ^3H -Konzentration im Niederschlag nach 1963. Der zerfallskorrigierte Wert entspricht der Konzentration, die gemessen würde, wenn die damals gesammelte und gemessene Niederschlagsprobe zusammen mit der aktuell zu bewertenden Grundwasserprobe nochmals gemessen werden würde. Das so korrigierte Minimum der Zeitreihen definiert den Schwellenwert. Für Stuttgart ist der minimale Messwert 3,27 TU, für Cuxhaven 4,7 TU. Die korrigierten Werte sind entsprechend 2,78 TU bzw. 2,49 TU für 61 Jahre und 1,95 bzw. 2,18 TU für 65 Jahre. Damit ergeben sich für die beiden Schwellenwerte basierend auf den genannten Messstationen leichte Unterschiede. Die Zeitdifferenz zwischen Probenahme zum Referenzjahr 1952 macht sich zudem deutlich bemerkbar. Werden nun Tritium-Helium Alter aus Grundwasserproben von 2013 aus der Süßwasserlinse von Langeoog (Houben et al. (2014) und von 2017 aus dem Emsland (Houben et al. im Review) mit der ^3H -Konzentration und der qualitativen Methodik verglichen, ergibt sich insgesamt ein konsistentes Bild der Alterseinordnung (Abb. 7). Es zeigt sich, dass die Unsicherheit bei der Ableitung der Schwellenwerte anhand der unterschiedlichen Niederschlagsmessstationen für die Bewertung der Alterseinstufung in diesen Fällen keine Rolle spielt. Die unterschiedliche Bewertung hinsichtlich der Klassengrenzen aufgrund der zunehmenden Zeitdifferenz ist dagegen deutlich.

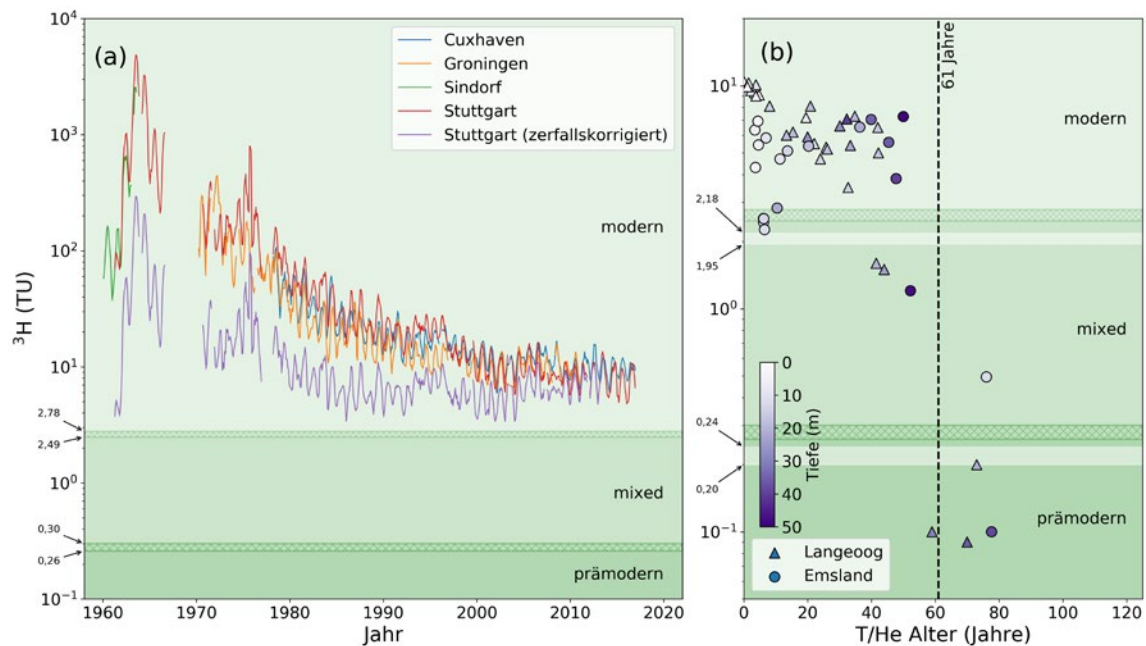


Abb. 7: Links: Gleitende dreimonatige Mittelwerte der gemessenen ^3H -Konzentrationen im Niederschlag der Messstationen Cuxhaven, Groningen, Stuttgart und Sindorf sowie die zerfallskorrigierten ^3H -Konzentrationen von Stuttgart bezüglich Mai 2013 aus denen die Interpretationsgrenze zwischen „modern“ und „mixed“ abgeleitet ist. Rechts: Gemessene ^3H -Konzentration im Grundwasser in Abhängigkeit von dem gemessenen ^3H -He Alter und der mittleren Filtertiefe der Messstellen sowie die qualitative Alterszonierung, die aus den Niederschlagsdaten abgeleitet wurde. Die schraffierten Bereiche repräsentieren die Unsicherheiten der Alterszonierung der Emsland-Daten. Daten: GNIP Datenbank (IAEA/WMO, 2016), Houben et al. (2014).

Die ^3H -He Methode wird in Deutschland mancherorts in der Wasserwirtschaft angewendet, um den Betreibern von Grundwasserwerken Informationen hinsichtlich des Grundwasseralters und der -Altersverteilung für das Ressourcenmanagement zu geben, z. B. über die Ausbreitung Nitrat und Pestiziden (Visser et al. 2013). Neben diesem Anwendungsgebiet kommt die Methode bei verschiedensten Forschungsfragen bezüglich Grundwasserdatierung Solomon & Cook (2000); (Houben et al. 2014; Post et al. 2019), aber auch zu den Themengebieten Grundwasserneubildung (Aeschbach-Hertig et al. (1998); (Plummer et al. 1998; Schlosser et al. 1998; Beyerle et al. 1999; Price et al. 2003; Sültenfuß et al. 2011; McMahon et al. 2011; Houben et al. 2014; Vautour et al. 2015; Tomonaga et al. 2017), Grundwasserkontaminationen und -schutz (Rauert et al. 1993; Visser et al. 2007; Katz et al. 2009; Åkesson et al. 2014; Green et al. 2018) zum Einsatz. Des Weiteren kann die zeitliche Abhängigkeit hydrochemischer Veränderungen mit Hilfe des Grundwasseralters aus den ^3H -He Daten bestimmt werden (Massmann et al. 2008; Seibert et al. 2019).

Techniken zur Grundwasserbeprobung, bei der die Gefahr besteht, dass die Probe während der Entnahme entgast, sind ungeeignet im Zusammenhang mit der ^3H -He Methode (Houben et al. 2018). Dazu zählen Saugpumpen, deren Unterdruck zu Helium-Verlusten führt, was die Unterschätzung der Grundwasseralter zur Folge hat. Auch die Länge der Filterstrecke

ist ein wichtiges Qualitätskriterium. Lange Filterstrecken führen zur Durchmischung von Wässern unterschiedlicher Alter in einer Probe, was die Aussagekraft der Altersbestimmung stark einschränkt. Unsicherheiten der Altersbestimmung, die bei der Methodenanwendung auftreten können, sind durchaus relevant im Hinblick auf das Systemverständnis auf lokaler bis sub-regionaler Ebene. Im überregionalen Betrachtungsmaßstab und vor dem Hintergrund der hier diskutierten Fragestellung des Ausschlusskriteriums, sind die Fehlerquellen potentiell als marginal zu betrachten. Jedoch sollte bei der Wahl der Analysemethode auf ^3H die Nachweisgrenzen der verschiedenen Methoden berücksichtigt werden.

Unbedingt zu beachten ist, dass bei Mischungen von Grundwässern unterschiedlicher Alter das $^3\text{H-He}$ -Alter immer zu jungen Altern verfälscht wird. Selbst wenn nur ein geringer Anteil jungen Grundwassers im Mischsystem enthalten ist, wird das scheinbare Alter zwangsläufig als jung interpretiert, selbst dann, wenn der Großteil des Grundwassers älter ist, als die spezifische Zeitspanne der Methodik (Abb. 1).

Im Rahmen der Standortsuche für ein Endlager für wärmeentwickelnde, hochradioaktive Abfälle kann ^3H einerseits entsprechend der gesetzlichen Anforderungen als Ausschlusskriterium im einschlusswirksamen Gebirgsbereich und Einlagerungsbereich angewendet werden. Besonders bei der Beprobung ist auf mögliche Fehlerquellen zu achten. Andererseits können ^3H und $^3\text{H-He}$ im Rahmen der Standorterkundung hydrogeologisch relevante Systeminformationen liefern, die – z. B. im Neben- oder Deckgebirge – die Verteilung und Tiefenlage des am aktiven hydrologischen Kreislauf teilnehmenden Grundwassers betrifft. Zudem können Altersstrukturen des mit der Biosphäre in Kontakt stehenden Grundwassers interpretiert werden. Zusammen mit hydrogeologischen Informationen aus dem tieferen Untergrund können so unter Umständen wertvolle Hinweise über die Eignung eines potentiellen Standorts in die Bewertung einfließen.

3.2 Altersdatierung mit Kohlenstoff-14

3.2.1 Grundlagen der Altersdatierung mit Kohlenstoff-14

Kohlenstoff-14 ist das radioaktive Isotop des Kohlenstoffs mit einer Halbwertszeit von 5.730 Jahren (Godwin 1962). Die Methode erlaubt eine Altersdatierung des Grundwassers für Zeiträume bis zu 30.000 Jahren (Smellie et al. 2008; Clark 2015). In der Literatur (Kazemi et al. 2006) wird erwähnt, dass eine Altersdatierung von bis zu 40.000 Jahren oder länger möglich sein könnte, aber das Erreichen einer solchen maximalen Zeitspanne ist aufgrund von geochemischen Reaktionen mit Karbonaten, die ^{14}C verdünnen und die Präzision einschränken (Kap. 3.2.3), sehr schwierig (Clark 2015).

Kohlenstoff-14 wird auf natürliche Weise durch kosmische Strahlung aus Stickstoff in der oberen Atmosphäre erzeugt und nach der Oxidation als $^{14}\text{CO}_2$ in verschiedene terrestrische, ozeanische und biologische Kohlenstoffreservoirs verteilt (Plummer & Glynn 2013). Der atmosphärische Gehalt an $^{14}\text{CO}_2$ hängt vom Gleichgewicht zwischen der Produktion und der Aufnahme und dem Zerfall von ^{14}C ab. Schwankungen in der Intensität der kosmischen Strahlung und Veränderungen der terrigenen Reservoirs können dazu führen, dass dieser Gehalt im Laufe der Zeit variiert (Plummer & Glynn 2013; Reimer et al. 2013). ^{14}C gelangt hauptsächlich über die Lösung von Bodenluft bei der Grundwasserneubildung ins Grundwasser und die Gesamtmenge an gelöstem ^{14}C hängt dabei von der Zeit ab, die zur Verfügung steht, um ein Isotopengleichgewicht mit der Bodenluft zu erreichen (Han & Plummer 2016). Sobald das Grundwasser vom ^{14}C -Pool im Bodengas getrennt wird, nimmt der ^{14}C Gehalt im gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC) aufgrund des radioaktiven Zerfalls ab. Das scheinbare ^{14}C -Alter des Grundwassers kann ausgedrückt werden als:

$$t_{14\text{C}} = -\frac{1}{\lambda_{14\text{C}}} \ln\left(\frac{{}^{14}\text{C}_{\text{DIC}}}{{}^{14}\text{C}_0}\right) \quad (5)$$

Dabei ist $t_{14\text{C}}$ das ^{14}C -Alter des Grundwassers, $\lambda_{14\text{C}}$ die Zerfallskonstante von ^{14}C ($\lambda_{14\text{C}} = 1,210 \cdot 10^{-4}$ pro Jahr), ${}^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ der gemessene und ${}^{14}\text{C}_0$ der anfängliche ^{14}C -Gehalt von DIC (Han & Plummer 2016). Der ^{14}C -Gehalt im DIC kann dabei als ^{14}C -Aktivität ausgedrückt und als Prozentsatz im Vergleich zu einer Standardaktivität in Prozent modernen Kohlenstoffs (pMC) angegeben werden. Laut Konvention entspricht der moderne atmosphärische ^{14}C -Gehalt im Jahr 1950 (d. h. vor den Atombombentests) einer ^{14}C -Aktivität von 100 pMC (Stuiver & Polach 1977).

Ein wesentlicher Schritt bei der Berechnung des ^{14}C -Alters einer Grundwasserprobe ist die Bestimmung des anfänglichen ${}^{14}\text{C}_0$ -Gehalts im DIC (Han & Plummer 2016). Er hängt u. a. von der Geschwindigkeit der Grundwasserneubildung, den klimatischen Bedingungen und dem Vorhandensein von Karbonaten im Boden ab (Han & Plummer 2016; Plummer & Glynn 2013; Cartwright et al. 2020). Idealerweise würde ${}^{14}\text{C}_0$ auf verfügbaren Messungen im Bereich der Grundwasserneubildung basieren, aber in der Praxis ist dies aufgrund von Unsicherheiten bei der Definition des ursprünglichen Grundwasserneubildungsgebiets schwierig, mitunter auch weil die (paläo-)klimatischen Bedingungen zum Zeitpunkt der Grundwasserneubildung von den heutigen abweichen können (Plummer & Glynn 2013). Die Definition der anfänglichen ^{14}C -Gehalte beinhaltet daher von Natur aus Unsicherheiten.

Das ^{14}C -Alter basiert zudem auf der Annahme, dass ausschließlich radioaktiver Zerfall den ${}^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Gehalt des Grundwassers bestimmt. In Wirklichkeit beeinflussen jedoch zahlreiche geochemische und physikalische Prozesse den ^{14}C -Gehalt von DIC und müssen daher bei der Berechnung des ^{14}C -Alters berücksichtigt werden (Plummer & Glynn 2013; Han et al. 2014; Han & Plummer 2016; Cartwright et al. 2017; Cartwright et al. 2020). Um diesen

Prozessen Rechnung zu tragen, wurden zahlreiche Korrekturverfahren vorgeschlagen, von denen sich die meisten auf die Korrektur der geochemischen Reaktionen konzentrieren (siehe Kapitel 3.2.3). Wenn die Prozesse nicht korrigiert werden, ist das unkorrigierte ^{14}C -Alter typischerweise in Richtung höheren Alters verzerrt (Han & Plummer 2016).

3.2.2 Probengewinnung, -behandlung und Analytik

Grundwasserproben für die Bestimmung von ^{14}C erfordern derzeit etwa 0,5-1 Liter Probenvolumen in einer Glas- oder HDPE-Flasche mit gasdichtem Deckel (Clark 2015; Cartwright et al. 2017). Während der Probenahme und/oder während der Extraktion des gelösten Kohlenstoffs im Feld oder im Labor darf es zu keiner atmosphärischen Verunreinigung kommen (Aggarwal et al. 2014). Um diese auszuschließen, wird beispielsweise die Probenahme in einem überlaufenden Behälter empfohlen (Aggarwal et al. 2014). Im Labor wird der gelöste Kohlenstoff durch Ansäuern unter Vakuum aus der Lösung gestrippt und das freigesetzte CO_2 mit H_2 zu Graphit umgesetzt (Clark 2015). Anschließend wird eine Analyse mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) verwendet, um die ^{14}C -Aktivität der Graphit-Targets mit Nachweisgrenzen unter 1 pMC zu bestimmen.

Yokochi et al. (2018) haben, aufbauend auf frühere Arbeiten, eine Probenahmemethode entwickelt, die auf der simultanen Feldextraktion von CO_2 -Gas und radiogenem Krypton (^{81}Kr und ^{85}Kr) basiert. Bei einer optimal abgedichteten Extraktionsanlage kann dadurch das Risiko einer atmosphärischen Verunreinigung minimiert werden. Gleichzeitig werden mikrobielle und hydrochemische Prozesse, die ^{14}C in flüssigen Proben während der Lagerung beeinflussen können, ausgeschlossen. Das dabei eingesetzte Gerät, wurde ursprünglich für die Edelgasextraktion verwendet und ermöglicht eine zeitgleiche Extraktion der Tracer ^{39}Ar , ^{85}Kr und ^{81}Kr , die für eine Kreuzvalidierung verwendet werden können.

Frühere Verfahren zur Probenahme und Analyse von ^{14}C beinhalteten in der Regel eine Extraktion von gelöstem Kohlenstoff durch Ausfällung und eine anschließende Zerfallszählmethode zur Bestimmung der ^{14}C -Aktivität (Clark 2015). Große Mengen an Probenwasser (50-100 Liter) wurden mit Natriumhydroxid auf ~ pH 12 eingestellt und der gelöste anorganische Kohlenstoff wurde durch die Zugabe von Barium- oder Strontiumchlorid ausgefällt. Dieser Prozess war anfällig für atmosphärische Verunreinigung und Methodentests von Aggarwal et al. (2014) ergaben, dass eine schnelle atmosphärische Aufnahme von CO_2 in alkalischen Proben für ^{14}C -Aktivitäten von bis zu 12 pMC verantwortlich sein könnte. Diese atmosphärische CO_2 -Aufnahme geht normalerweise mit einer Fraktionierung des stabilen Kohlenstoffisotops (^{13}C) einher, was zu einer Verarmung von diesem in der Probe führt. Für den Fall, dass andere Tracer ein älteres Grundwasseralter anzeigen, empfehlen (Aggarwal et al. 2014) daher eine atmosphärische Verunreinigung auch bei

Proben mit nur leicht erhöhten ^{14}C -Gehalten und verringerten ^{13}C Werten (ausgedrückt als negativeres $\delta^{13}\text{C}$ Signal siehe Kapitel 3.2.3) in Betracht zu ziehen. Eine Kreuzvalidierung mit anderen Tracern (z. B. ^3H oder ^{85}Kr mit einer Halbwertszeit von 10,8 Jahren) kann helfen, die ^{14}C -Quelle zu identifizieren und die Altersdatierung zu unterstützen. Für historische Daten mit ^{14}C -Aktivitäten zwischen 1 und 10 pMC wurde eine systematische Neubewertung hinsichtlich der atmosphärischen Verunreinigung vorgeschlagen, diese Auffassung wird aber nicht von allen Experten geteilt (pers. Kommunikation mit Axel Suckow).

Die Messung der ^{14}C -Aktivität mittels Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS) ist derzeit Stand der Technik und kommerziell mit grossen Probenzahlen und schnellem Durchsatz verfügbar. Abweichung der AMS Messungen in der Methodikstudie von Aggarwal et al. (2014) lagen beispielsweise zwischen 0,1 und 0,6 pMC für gemessene Aktivitäten von 0,3 bis 50,5 pMC.

3.2.3 Dateninterpretation und Restriktionen

Um die Grundwasserverweilzeit aus den ^{14}C -Messungen abzuleiten, ist es wichtig, den anfänglichen ^{14}C -Gehalt ($^{14}\text{C}_0$) abzuschätzen und die geochemischen Einflüsse auf den gelösten anorganischen Kohlenstoffpool im Grundwasser zu korrigieren. (Han & Plummer 2016) geben einen umfassenden Überblick über die verfügbaren Korrekturmethode sowie die ihnen zugrunde liegenden Annahmen und Methodenbeschränkungen. In ihrer Übersicht diskutieren Han & Plummer (2016) zusätzlich den Auswahlprozess des Korrekturmodells und präsentieren eine grafische Methode (Han & Plummer-Diagramm) sowie eine Schritt-für-Schritt-Anleitung, um auf der Grundlage der verfügbaren Daten den geeignetsten Ansatz zu bestimmen.

Zu den wichtigsten geochemischen Prozessen, die ^{14}C im Grundwasser beeinflussen, gehören u. a.

- der Isotopenaustausch zwischen gelöstem Kohlenstoff und festen Karbonatmineralien,
- die Verdünnung des ^{14}C -Gehalts durch die Auflösung oder Mineralisierung von ^{14}C -freien Kohlenstoffquellen (toter Kohlenstoff) und
- die Entfernung von gelöstem Kohlenstoff durch Methanogenese (Han et al. 2014).

Physikalische Prozesse, die Veränderungen in der DIC-Zusammensetzung hervorrufen, sind hauptsächlich

- der diffusive Transport zu und aus stagnierenden Grundwasserzonen,
- die hydrodynamische Dispersion entlang des Fließweges und
- die unterirdische oder durch die Probenahme hervorgerufene Vermischung von Grundwasser mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Plummer & Glynn 2013).

Das stabile Kohlenstoffisotop ^{13}C wird durch die gleichen geochemischen Prozesse beeinflusst wie ^{14}C . Es wird daher in vielen der geochemischen Korrekturverfahren eingesetzt und sollte immer zusammen mit ^{14}C gemessen werden. Das stabile Kohlenstoffisotop ^{13}C wird normalerweise als Kohlenstoff-Isotopenverhältnis in der Delta-Notation ausgedrückt:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (6)$$

Wobei R_{sample} das Verhältnis der Masse von ^{13}C zur Masse von ^{12}C in der Probe ist und R_{standard} das Verhältnis der Masse von ^{13}C zur Masse von ^{12}C in einem definierten Standard ist. Je nach Prozess kann ^{13}C durch Fraktionierung oder durch Mischung mit einer zusätzlichen Kohlenstoffquelle angereichert ($\delta^{13}\text{C}$ Erhöhung) oder abgereichert ($\delta^{13}\text{C}$ Verringerung) werden. Isotopenfraktionierung findet bei Phasenübergängen, chemischen Reaktionen und biochemischen Prozessen statt. Meist ist der Grad der Fraktionierung von Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit abhängig. Um die beste Vergleichbarkeit und Nachweisgenauigkeit der Probe zu erhalten, schlagen Aggarwal et al. (2014) vor, den $\delta^{13}\text{C}$ Wert durch Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS) aus einer Unterprobe derselben CO_2 -Probe zu messen, die für die ^{14}C -Messung verwendet wird. Für jede ^{14}C -Probe sollte außerdem als Mindestanforderung die Konzentration des gelösten anorganischen Kohlenstoffs durch Titration im Feld, der pH-Wert und die Temperatur bestimmt werden (Cartwright et al. 2017).

Zusätzlich zur Verwendung von ^{14}C -Korrekturmodellen stellen Plummer & Glynn (2013) eine Reihe von Richtlinien für die ^{14}C -Datierung von Grundwasser vor, in denen sie die Verwendung zusätzlicher Tracer (z. B. ^{36}Cl , ^3H , CFC) vorschlagen und die numerische, geochemische und inverse geochemische Modellierung in Abhängigkeit von den verfügbaren Daten befürworten. Die Wahl der individuellen Korrekturmethode hängt dabei stark von den verfügbaren Kenntnissen der hydrogeologischen Gegebenheiten ab und sollte für jeden Fall einzeln getroffen werden.

Fallbeispiel – Bedeutung der Methodenwahl zur ^{14}C -Messwertkorrektur

Eine Studie von Buckau et al. (2000) zur ^{14}C -Datierung im Grundwasser am Standort Gorleben unterstreicht die Bedeutung der Kreuzvalidierung durch alternative Datierungsmethoden und verdeutlicht den Einfluss der richtigen Korrekturmethode für den jeweiligen Standort. Eine vorangegangene ^{14}C -Datierung des Grundwassers mit verschiedenen ^{14}C -Korrekturmethode hatte einen Widerspruch zu den Altersdatierungen durch ^3H , stabile Wasserisotope und hydrologische Schätzungen ergeben, wobei eine Tendenz zu überhöhten ^{14}C -Altern festgestellt wurde. Bei der erneuten Analyse der hydrogeochemischen Daten des Standorts stellten die Autoren fest, dass die Korrekturmethode den gelösten anorganischen Kohlenstoff aus der Mineralisierung von sedimentärem organischen Material berücksichtigen muss (Abb. 8). Der zusätzliche anorganische Kohlenstoff führte zu einer Verdünnung des ^{14}C -Signals und damit zu einer systematischen Überschätzung des Grundwasseralters durch die bisher angewandten Korrekturmethode. In einem neuen, dem Standort angepassten Korrekturmodell wurde daraufhin der Beitrag von totem ^{14}C aus der Mineralisierung von sedimentärem organischen Material über den gleichzeitig anfallenden, gelösten organischen Kohlenstoff quantifiziert. Zusätzlich musste der anfängliche ^{14}C -Gehalt bei der Grundwasserneubildung um den Effekt der atmosphärischen Verunreinigung durch Atomtests korrigiert werden. Die überarbeitete Standort angepasste Korrekturmethode ergab ^{14}C -Alter, die für die meisten Proben mit den Ergebnissen der alternativen Datierungsmethoden übereinstimmten. Trotz der Fortschritte bei der Korrekturmethode blieb die ^{14}C -Datierung der Sole-Proben aus der Gorlebener Rinne jedoch inkonsistent zu dem gemessenen stabilen Isotopensignal, was auf ein unvollständiges Verständnis der hydrogeologischen und geochemischen Situation in der Rinnenstruktur zurückgeführt wurde.

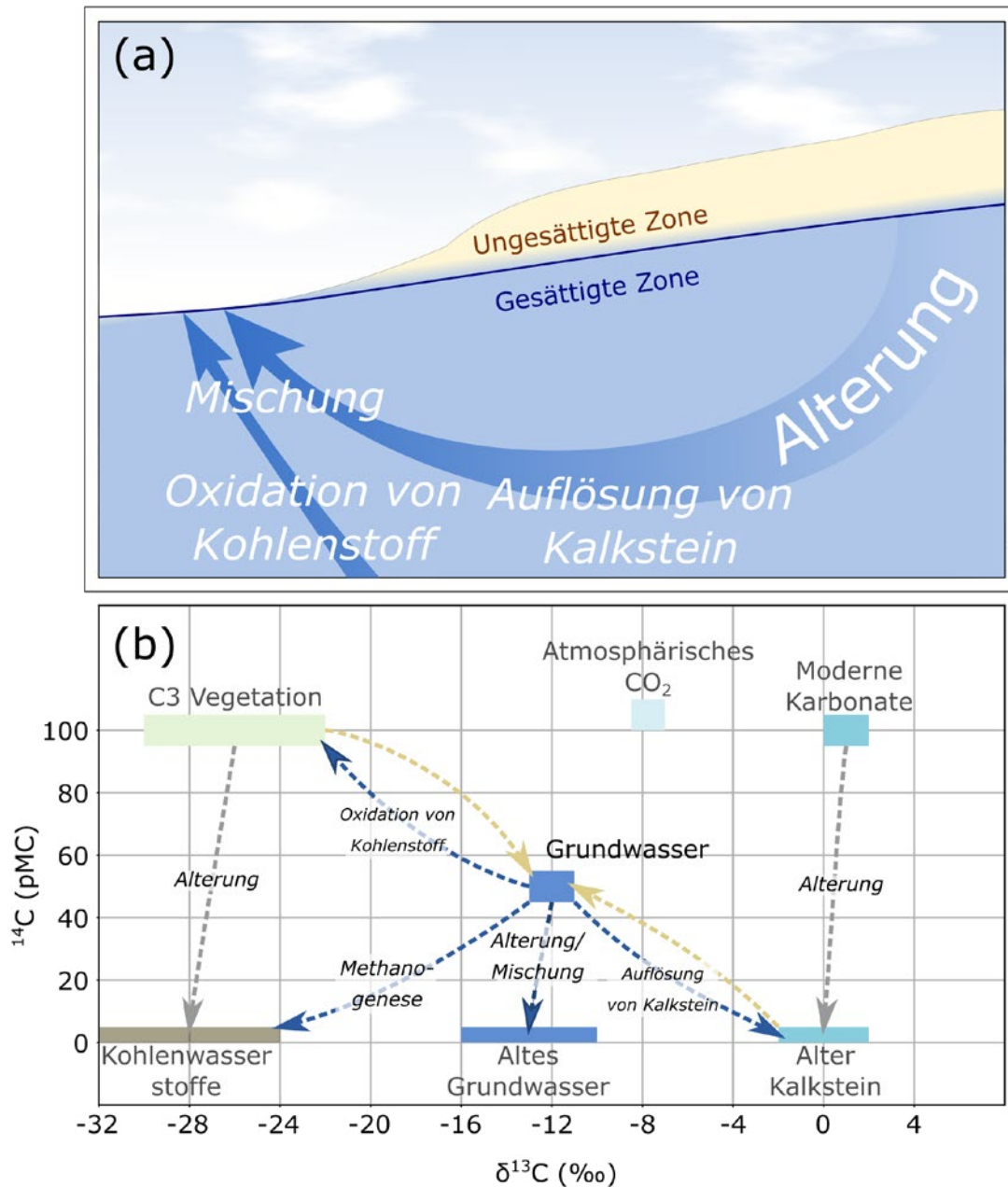


Abb. 8: (a) schematischer Querschnitt durch einen Grundwasserleiter, der die Hauptprozesse neben der Alterung zeigt, die zu einer Abnahme der ^{14}C -Aktivität des Grundwassers entlang eines Fließweges führen. (b) Diagramm der ^{14}C -Aktivität über dem Deltawert von ^{13}C zeigt (modifiziert nach Mook (2000)). Die Signatur verschiedener natürlicher Kohlenstoffreservoirs wird durch Rechtecke dargestellt. Beigefarbene Pfeile zeigen den Beitrag sowohl der Vegetation als auch des ^{14}C -freien Kalksteins zu einem typischen Grundwasser in einem Anreicherungsgebiet an. Die blauen Pfeile zeigen die Richtung an, in die sich die Grundwassereigenschaften in der Grafik a) unter dem Einfluss einer Anzahl von hydrochemischen Prozessen bewegen würden.

Bei der Standortsuche würde das Vorhandensein von ^{14}C im Porenwasser einer potenziellen Wirtsgesteinsformation entweder auf einen hydraulischen Pfad (z. B. eine Verwerfungs- oder Bruchzone) hinweisen, der Wasser mit nachweisbarem ^{14}C enthält, oder Diffusion von ^{14}C in das Porenwasser aus einem nahe gelegenen Grundwasserkörper anzeigen, der jünger

ist als das Porenwasser des Wirtsgesteins. In beiden Fällen und unter der Voraussetzung, dass eine atmosphärische Verunreinigung während der Probenahme ausgeschlossen werden kann, muss das Ausschlusskriterium aktiviert werden, da das Vorhandensein von ^{14}C auf einen Austausch von gelösten Stoffen zwischen dem Wirtsgestein und seiner Umgebung innerhalb der ^{14}C -Datierungsspanne des Grundwassers von 30.000 Jahren hinweist. Die Erfahrung zeigt, dass die atmosphärische Verunreinigung von Wasserproben ein Thema ist, dem bei der Interpretation von Messdaten Beachtung geschenkt werden muss.

4 Altersdatierung von Grundwasser mit alternativen und ergänzenden Methoden

4.1 Stabile Isotope ^2H und ^{18}O zur Bewertung von Grundwasserdynamik und -alter

4.1.1 Variabilität und Eigenschaften

Im Wassermolekül sind die stabilen Isotope des Sauerstoffs (^{16}O , ^{17}O und ^{18}O) und des Wasserstoffs (^1H , ^2H oder D für Deuterium) enthalten. Die Konzentrationen dieser Isotope variieren systematisch in den verschiedenen Komponenten des Wasserkreislaufs aufgrund von Fraktionierungsprozessen bei Phasenübergängen, die größtenteils temperatur- und humiditätsbedingt sind. Die hochpräzise messbaren, aber dennoch kleinen Verschiebungen dieser Isotopenzusammensetzung werden nicht als absoluter Wert, sondern als Abweichung des gemessenen Isotopenverhältnisses ($^2\text{H}/^1\text{H}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) von einem Standard angegeben und auf einer Promille-Skala als δ -Wert (in ‰) ausgedrückt. Der international verwendete Standard ist das Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) (Clark 2015).

Durch Fraktionierung der stabilen Isotope werden räumlich und zeitlich variable Isotopensignale im Niederschlag in das hydrologische System eingetragen, die sich gesetzmäßig interpretieren lassen (Isotopeneffekte im Niederschlag: u. a. saisonaler Effekt, Höheneffekt, Kontinentaleffekt, Breiteneffekt, Mengeneffekt) (Clark 2015).

4.1.2 Prinzip der Altersabschätzung mit stabilen Isotopen ^2H , ^{18}O aus Wasser

Über stabile Isotope lassen sich in der Hydrologie Wasserverweilzeiten von Monaten bis zu wenigen Jahren ermitteln, wenn sich über den Niederschlag eingetragene saisonale Signale (Sommer / Winter) in Oberflächen-, Boden-, Quell- oder Grundwasser übertragen und ermitteln lassen. Dabei wird über die Phasenverschiebung oder Amplitudendämpfung

des saisonalen Signals eine Zeitinterpretation möglich. Bei Transport- oder Verweilzeiten, die im Vergleich zur saisonalen Signaldynamik lang sind, dämpft sich das Signal durch Dispersion und Diffusion aus. Üblicherweise werden die Signale über analytische Modelle in Beziehung gesetzt und damit u. a. die mittlere Verweilzeit bestimmt. Aber auch einzelne signifikante Signale (Proben) lassen sich, solange sie ein regionalen Kontext gestellt werden können, ohne analytische Modelle interpretieren – allein aufgrund der Aussagestärke ihres Isotopensignals.

Der Einsatz künstlicher Tracer im Feldeinsatz (hier z. B. Markierung mit stabilen Isotopen, deuteriertes Wasser) sollte im Kontext StandAG keine Rolle spielen, kann allerdings bei der Standorterkundung eine Rolle spielen, um die Untersuchung des möglichen Herkunftspfades junge Grundwässer oder Einflüsse durch die Erschließungsmaßnahmen abzuschätzen

Stabile Isotope sind aufgrund temperaturbedingter Fraktionierung (Temperatureffekt) als sehr gute Indikatoren für Paläowasser (Kalt- / Warmzeiten) anzusehen, da während der Eiszeiten durch deutlich niedrigere Temperaturen auch geringere Anteile an schweren Isotopen in ein System eingetragen wurden. Eiszeitliche Wässer liegen in einer Darstellung der δ^2H - gegen die $\delta^{18}O$ -Werte entlang der Korrelationslinie für typische meteorischer Wässer (der lokalen Niederschlagslinie) gegenüber heutigen Niederschlagswässern nach unten verschoben. Die Indikatoren liefern eine Zeitspanne der Grundwasserneubildung, aber kein diskretes Alter wie die zerfalls- oder eintragsbasierten Methoden.

Wenn das im Gestein angetroffene Wasser noch Reste vom ursprünglichen Meerwasser enthält (z. B. bei marinen Sedimenten), kann die Isotopenverschiebung, die ja relativ zu Meerwasser angegeben wird, sehr viel kleiner sein (bis hin zu Null) als in heutigem typischen Niederschlagswasser und somit auf der lokalen Niederschlagslinie oberhalb der heutigen Niederschlagswässer liegen (Osenbrück et al. 1998).

Unter günstigen Umständen können Grundwasserkörper ein alters- bzw. klimabedingtes Schichtungsmuster der Stabilisotopenkonzentrationen aufweisen. Hier haben die unvermeidbar wirksamen Prozesse Diffusion und Dispersion die Vermischung der ursprünglichen Signale noch nicht vollständig verwischt. Durch die Messung stabiler Isotope aus Baumkernen (Cellulose ^{13}C , ^{18}O), Gletschereis (^{18}O , 2H), Karbonaten (^{13}C , ^{18}O), schwer zersetzbaren organischen Verbindungen (^{13}C , ^{18}O , 2H) in Boden-, und Seesedimenten und / oder Grundwasser werden viele Paläoarchive für die Paläoklima- und Vegetationsforschung erschlossen.

4.1.3 Allgemeine Vorteile

Einfache, präzise Messung: Die Weiterentwicklung der Laserabsorptionsspektroskopie (LAS) zur Gehaltsbestimmung der stabilen Isotope in Wasser und Gasen (z. B. in CO_2 , N_2O , CH_4) hat das Feld der Isotopenhydrologie nachhaltig verändert. Die Bestimmung der $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$ Werte von Wasserproben ist sehr viel einfacher und günstiger geworden, als über herkömmliche Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie (IRMS). Stabile Isotope aus Wasser können auch an kleinen Probenmengen (wenige Milliliter H_2O) mit einem hohen Probendurchsatz gemessen werden.

Interpretation im Kontext: Auch wenn nur die Bestimmung einer Altersspanne über diese Methode möglich ist, so ist der Nutzen durch die Interpretation z. B. von Einzelproben oder entlang von Diffusionsprofilen über Modellierungsansätze möglich. Beispielsweise lassen sich holozäne und pleistozäne Solen anhand stabiler Isotope am Standort Gorleben deutlich voneinander unterscheiden (siehe auch Kapitel 5).

4.1.4 Allgemeine Nachteile

Verdunstung bei Probenahme und Transport ist zu vermeiden, da dies die Isotopenkonzentrationen verändert und beeinflusst. Alte Wässer lassen sich lediglich in einer Zeitspanne, aber nicht diskret einordnen.

4.1.5 Beprobung

Eine Beprobung ist aus Grundwasser (Grundwasserleiter) mit unkomplizierter Probenahme möglich. Nur Mischung und Verdunstung beeinflussen eine Probe negativ. Deshalb sind einzelne Grundwasserhorizonte getrennt voneinander zu beproben und das Grundwasser ausreichend lange zu pumpen, bevor eine Probenahme durchgeführt wird. Für die Proben sind trockene und verdunstungssichere Probeflaschen zu verwenden.

Aus Grundwassernicht-/oder -geringleitern ist eine Wasserextraktion aus Substrat nötig. Dafür gibt es zahlreiche verschiedene Extraktionsverfahren (z. B. kryogene Vakuumextraktion, Toluol-Extraktion, Zentrifugation, hydraulische Pressen, Diffusive-Isotope Equilibration Methode) (West et al. 2006; Koeniger et al. 2011).

4.1.6 Störungen

Hohe Mineralgehalte (Solen) und Organik erschweren die Analytik. Es besteht die Möglichkeit der Verfälschung durch Fraktionierung bei der Extraktion von Porenwasser.

4.1.7 Analytik und Verfügbarkeit

Bei massenspektrometrischer Messung des Isotopengehalts an IRMS-Geräten können nur Gase gemessen werden (CO_2 , CO , H_2). Deshalb sind Wasseraliquote vor der eigentlichen Messung in ein Messgas zu überführen, was meist automatisiert erfolgt. Für die IRMS-Messung von δ^2H -Gehalten wird Wasser zu H_2 -Gas reduziert (an 800 °C Chrom- oder Uranöfen im *H-Device*, bei 1400 °C im Karbonofen mittels Hochtemperatur Pyrolyse (HTC) oder Hochtemperatur Pyrolyse mit Element-Analyse gekoppelt (TCEA) oder mittels Platin-Sticks zu H_2 -Gas umgesetzt im Gasbench Verfahren). Die Messung von $\delta^{18}O$ -Gehalten wird im Gasbench Verfahren durch ^{18}O -Equilibrierung mit CO_2 oder am TCEA durch Pyrolyse von H_2O an CO gemessen. Hierfür werden mindestens 1 bis 5 Milliliter Wasserprobe benötigt.

Bei der LAS-Analyse wird Wasser bei 110 °C an Verdampfern direkt in Wasserdampf umgesetzt und druck- und temperaturkontrolliert in Messkammern über isotopenspezifische Absorption oder Abklingzeit gegen Wasserstandards gemessen. Über LAS ist mittlerweile auch eine direkte (in-situ) Messung im Gelände möglich. Die Analytik ist sehr gut etabliert, daher weit verbreitet und kostengünstig.

4.2 Altersdatierung mit Schwefelhexafluorid

4.2.1 Produktion und Eintragsweg

Schwefelhexafluorid (SF_6) kann zur Datierung junger Wässer genutzt werden, d. h. bis ca. 60 Jahre vor heute (Busenberg & Plummer 2000; Zuber et al. 2005; Darling & Goody 2007; Darling et al. 2012; Chambers et al. 2019). Das in der Atmosphäre vorhandene SF_6 stammt fast ausschließlich aus anthropogener Produktion, die seit den 1960er Jahren existiert. Die präindustrielle natürliche Hintergrundkonzentration beträgt ca. 0,054 ppt. Es wird hauptsächlich als Isoliergas in der Hochspannungstechnik und als Schutzgas bei der Magnesiumgewinnung eingesetzt und kann aus solchen Anlagen in die Atmosphäre entweichen. Anwendungen als Isoliergas (z. B. in Fensterscheiben) bzw. als Füllgas in aufgeschäumten Kunststoffen sind bereits seit längerer Zeit verboten. Die derzeitige Konzentration in der Atmosphäre beträgt ca. 9 ppt. Aufgrund seiner geringen Reaktivität kommt es zur Akkumulation von SF_6 in der Atmosphäre, die jährliche Zunahme beträgt derzeit ca. 0,2 bis 0,3 ppt pro Jahr. Daher ergibt sich eine sehr gut definierte und kontinuierliche Eintragsfunktion (Abb. 9). Da sich SF_6 in geringen Konzentrationen im Wasser löst (temperaturabhängig), wird es mit der Grundwasserneubildung in den Untergrund verbracht (Busenberg & Plummer 2000; Chambers et al. 2019).

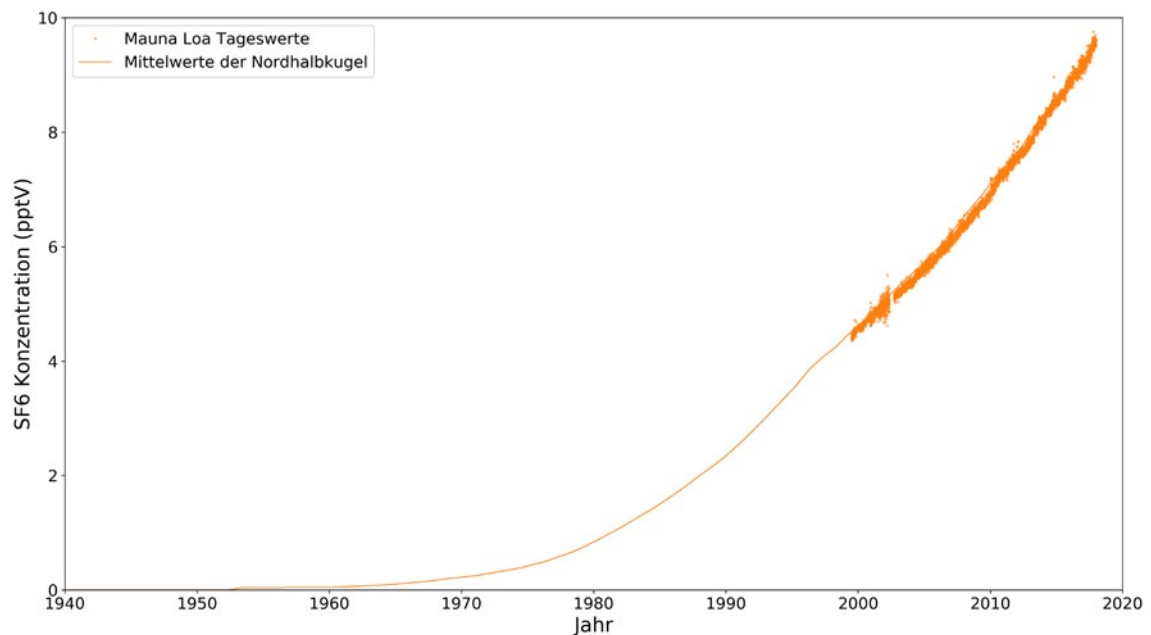


Abb. 9: Atmosphärische SF_6 -Konzentrationen an der Meßstation Mauna Loa (Hawaii). SF_6 Daten vom NOAA/ESRL Halogenkohlenwasserstoff in-situ Programm.

4.2.2 Allgemeine Vorteile

Geringe natürliche Hintergrundwerte. SF_6 ist äußerst unreaktiv und daher gegenüber den ebenfalls zu Datierung genutzten Chlorfluorkohlenwasserstoffen (*CFC*, siehe unten) deutlich weniger von Abbauprozessen in Boden und Grundwasser betroffen, besonders im reduzierenden Milieu (Busenberg & Plummer 2000; Visser et al. 2009; Chambers et al. 2019).

4.2.3 Allgemeine Nachteile

Sehr niedrige gelöste Konzentrationen, um 1–2 Zehnerpotenzen geringer als *CFC*, daher erhöhter Aufwand bei Beprobung und Analytik.

4.2.4 Beprobung

Volumen: 1 - 4 Liter. Lagerung in gasdichten Behältern (z. B. Glasflaschen), während der Beprobung ist der Zutritt von Luft zu vermeiden, um eine Neuequilibration zu verhindern. Proben sind nicht lange lagerbar (Busenberg & Plummer 2000; Chambers et al. 2019).

4.2.5 Störungen

Störungen sind möglich in urbanen Bereichen, z. B. in der Nähe von CFC/SF_6 -Quellen, z. B. Altlasten, Hochspannungsanlagen und Magnesiumschmelzen (Busenberg & Plummer 2000; Chambers et al. 2019). Erhöhte natürliche Konzentrationen können in kristallinen, magmatischen und vulkanischen Gesteinen auftreten (Friedrich et al. 2013). Bei stark ausgasenden Grundwässern (Methan, Stickstoff aus Denitrifizierung) können Minderbefunde auftreten (Visser et al. 2009). Bei einer sehr mächtigen ungesättigten Bodenzone (> 10 m) ist ein Verzögerungseffekt beim Eintrag in das Grundwasser möglich (Busenberg & Plummer 2000; Chambers et al. 2019). Excess air-Effekte sind zu berücksichtigen. Leichter Höheneffekt (1,3 % Fehler pro 100 m Geländehöhe).

4.2.6 Analytik und Verfügbarkeit

Gasextraktion aus der Wasserprobe (z. B. über Vakuum oder Headspace), gefolgt von Gaschromatographie, Nachweisgrenzen im Bereich von 0,01 femtomol/l (Busenberg & Plummer 2000; Labasque et al. 2014; Chambers et al. 2019). Die Methodik ist etabliert und kommerzielle Anbieter sind entsprechend vorhanden.

Das (USGS)-Labor gibt eine Nachweisgrenze von 1 femtomol/l bei ihren Messungen an, wobei sie eine Abweichung der Isotopenverhältnisse von 1 % bis 5 % angeben.

4.3 Altersdatierung mit fluorierten Chlorkohlenwasserstoffen

4.3.1 Produktion und Eintragsweg

Anthropogen hergestellte Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) werden seit den 1930er Jahren kontinuierlich in die Atmosphäre eingetragen (Bullister 2015), wo sie sich aufgrund ihrer hohen chemischen Stabilität anreichern (Abb. 10). Sie wurden aufgrund ihrer günstigen Eigenschaften (nicht brennbar/explosiv, gering korrosiv, gering toxisch, kostengünstig) weitverbreitet und großmaßstäblich eingesetzt. Verwendung fanden sie hauptsächlich als Kühlmittel in Klimaanlage, Aufschäummittel für Kunststoffe, Treibgas für Spraydosen und als Lösungs- bzw. Reinigungsmittel. Ihre prä-industriellen natürlichen Hintergrundwerte sind sehr klein (praktisch Null).

Abhängig von der atmosphärischen Konzentration, der orographischen Höhe, der Temperatur und dem jeweiligen Löslichkeitsprodukt werden diese gut löslichen Stoffe in das Sickerwasser aufgenommen und in das Grundwasser verbracht, wo sie gewöhnlich von weiterem Gasaustausch abgeschlossen sind. Wässer mit Neubildungsaltern vor

Produktionsbeginn sind praktisch FCKW-frei, bei jüngeren steigen mit abnehmendem Alter zunächst die Konzentrationen an. FCKW eignen sich daher zur Datierung jungen Grundwassers (Busenberg & Plummer 1992; Oster et al. 1996).

Die eigentliche Datierung des Grundwassers mit FCKW beruht auf der Anwendung des Henry'schen Gesetzes, das die temperaturabhängige Löslichkeit des Gases in Wasser als Funktion seines Partialdruckes in der Atmosphäre beschreibt. Aus der gemessenen gelösten Konzentration wird demnach die entsprechende atmosphärische Konzentration bestimmt, die dann mit der Eintragskurve verglichen wird (Busenberg & Plummer 1992; Oster et al. 1996; Darling & Goody 2007; Darling et al. 2012; Chambers et al. 2019). Da die Eintragsfunktionen bis Anfang der 90er Jahre monoton anstiegen (Abb. 10), konnten eindeutige Alter bestimmt werden. Für nach ca. 1990 gebildete Grundwässer können sich Doppeldeutigkeiten der Altersangaben ergeben, da die Eintragsfunktion nach dem Vertrag von Montreal (1987), der die Reduzierung bzw. den Ausstieg aus der FCKW-Produktion festlegte, nicht mehr kontinuierlich anstieg (Abb. 10).

Zur Datierung genutzt werden die Freone F11 (Trichlorofluoromethan, CCl_3F), F12 (Dichlorofluoromethan, CCl_2F_2) und F113 (Trichlorotrifluoroethan, $C_2Cl_3F_3$). Die Produktion von F12 begann im Jahr 1931 und im Neubildungsjahr 1941 waren die Konzentrationen so hoch angestiegen, dass sie eine Datierung erlauben. F11 wurde ab 1936 produziert und freigesetzt, auch hier waren die atmosphärischen Konzentrationen nach ca. 10 Jahren soweit angestiegen, dass sie eine Datierung erlauben (Neubildung ab ca. 1947). F113 wurde erst ab ca. 1945 produziert, eine Datierung ist ab einem Neubildungsjahr von ca. 1955 möglich.

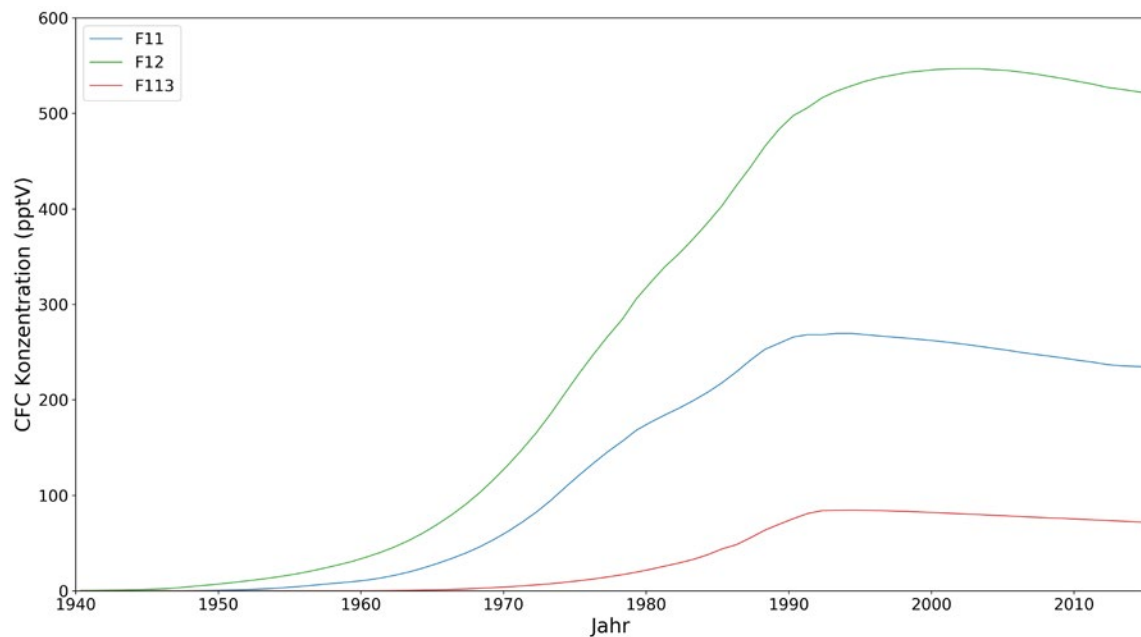


Abb. 10: Atmosphärische Konzentrationen der FCKW F11, F12 und F113 im Niederschlag der nördlichen Hemisphäre. Daten aus Bullister (2015).

4.3.2 Allgemeine Vorteile

Geringe natürliche Hintergrundwerte (praktisch null).

4.3.3 Allgemeine Nachteile

Erhöhter Aufwand bei Beprobung und Analytik (Schutz vor Kontamination und Ausgasung erforderlich).

4.3.4 Beprobung

Das benötigte Volumen beträgt ca. 0,5-1,0 Liter. Die Lagerung hat in gasdichten Behältern (z. B. Glasflaschen) zu erfolgen. Während der Beprobung ist der Zutritt von Luft zu vermeiden, um eine Neuequilibration zu verhindern (Busenberg & Plummer 1992; Oster et al. 1996). Saugpumpen sind aufgrund der zu erwartenden Gasverluste nicht zu verwenden (Houben et al. 2018).

4.3.5 Störungen

Möglich und weit verbreitet in urbanen und industriellen Arealen, z. B. in der Nähe von anthropogenen Altlasten und Industrieanlagen. In Boden und Grundwasser, besonders im reduzierenden Milieu sind FCKW von Abbauprozessen betroffen, die zu einer deutlichen Verringerung der Konzentration und damit Verfälschung der Altersdaten führen können (Busenberg & Plummer 1992; Oster et al. 1996; Darling & Goody 2007; Darling et al. 2012; Chambers et al. 2019). Da verschiedene FCKW unterschiedliche Abbauraten zeigen, können die relativen Verhältnisse der FCKW untereinander zur Quantifizierung des Abbaus herangezogen werden. F12 ist dabei das stabilste FCKW, das kaum von reduktivem Abbau betroffen wird. In sehr organik-reichen Ablagerungen (z. B. Torf) können FCKW durch Sorption an Feststoffen verloren gehen (Chambers et al. 2019). Bei stark ausgasenden Grundwässern (Methan, Stickstoff aus Denitrifizierung) können Minderbefunde auftreten, da die FCKW in die Gasblasen migrieren und mit diesen entweichen können. Bei einer sehr mächtigen ungesättigten Bodenzone (> 10 m) ist ein Verzögerungseffekt beim Eintrag in das Grundwasser möglich, der Fehler zwischen 8-12 Jahren verursachen kann (Chambers et al. 2019). Bei einer ungesättigten Bodenzone < 10 m Mächtigkeit sind die Fehler gewöhnlich kleiner als zwei Jahre. Excess air-Effekte, z. B. durch sehr schnelle und fokussierte Neubildung, sind ggf. zu berücksichtigen, da dadurch zu hohe FCKW-Konzentrationen und damit zu junge Alter vorgetäuscht werden (Chambers et al. 2019). Leichter Höheneffekt (vernachlässigbar bei Unterschieden von < 100 m Geländehöhe).

4.3.6 Analytik und Verfügbarkeit

Gasextraktion aus der Wasserprobe (z. B. über Vakuum oder Headspace), gefolgt von Gaschromatographie mit Electron Capture Detector, Nachweisgrenzen im Bereich von 0,3 picogramm/l (Busenberg & Plummer 1992; Oster et al. 1996; Labasque et al. 2014). Die Methodik ist etabliert und kommerzielle Anbieter vorhanden.

Das (USGS)-Labor gibt eine Nachweisgrenze von 0,3 picogram/l bei ihren Messungen an, wobei sie eine Abweichung der Isotopenverhältnisse von 2 % bis 3 % zu Grunde legen.

4.3.7 Weiterführende Literatur

Eine sehr detaillierte Beschreibung der Methode findet sich beim USGS unter <https://water.usgs.gov/lab/chlorofluorocarbons/>

4.4 Altersdatierung mit Krypton-85

4.4.1 Produktion und Eintragsweg

Krypton-85 (^{85}Kr) ist ein radioaktives Edelgasisotop mit einer Halbwertszeit von 10,76 Jahren. Wie ^3H wird ^{85}Kr in kleinen Mengen auf natürlichem Wege in der höheren Atmosphäre durch Einwirkung kosmogener Strahlung erzeugt. Seit den 1950er Jahren wird die natürliche Produktion um ein Vielfaches durch die anthropogene Erzeugung (Atombomben, Kernkraft, vor allem Uran/Plutonium Anreicherung durch Schnelle Brüter) übertroffen. ^{85}Kr ermöglicht die Datierung von jungem Grundwasser im selben Bereich wie ^3H (Rozanski & Florkowski 1979; Smethie et al. 1992; Ekwurzel et al. 1994; Momoshima et al. 2011). Allerdings nahmen, im Gegensatz zu ^3H , die ^{85}Kr -Konzentrationen in der Atmosphäre bis zum Anfang der 2000er Jahre kontinuierlich zu und sind in der letzten Dekade nahezu konstant (Bollhöfer et al. 2019). Generell ist die Durchmischung in der Atmosphäre gut, es existiert jedoch ein deutlicher Konzentrationsunterschied zwischen Nord- und Süd-Hemisphäre. Ähnlich wie für die SF_6 -Methode (Kap.4.2) gibt es einen kontinuierlichen Anstieg im Infiltrationswasser und es ist daher eine eindeutige Auswertung und Interpretation von Messdaten möglich. Chemischen Wechselwirkungen spielen keine Rolle. Der Wasserchemismus hat keine Auswirkung auf die Datierung.

4.4.2 Prinzip der Altersdatierung

Wie für andere „transiente Tracer“ (^3H aus Bomben-peak, CFCs, SF_6) ist auch für ^{85}Kr ein zeitlicher Anstieg (Input-Signal) bekannt. Gemessene Konzentrationen im Grundwasser werden zerfallskorrigiert mit dem atmosphärischen Eingangssignal verglichen und auf Grundwasserverweilzeiten interpretiert (mathematische Modelle).

4.4.3 Allgemeine Vorteile

Im Gegensatz zu ^3H steigen die Konzentrationen in der Atmosphäre an. Es gibt keine signifikanten natürlichen Quellen und keine Kontamination durch geogene Quellen. Anwesenheit von ^{85}Kr indiziert deutlich junges Wasser. Keine geochemische und chemische Wechselwirkung mit dem Gestein oder Grund- und Porenwasser. Der Wasserchemismus hat keine Auswirkung auf die Datierung.

4.4.4 Allgemeine Nachteile

Es ist die Beprobung relativ großer Wassermengen und Extraktion der Gasphase notwendig. Der zeitliche Aufwand für die Analytik ist vergleichsweise hoch.

4.4.5 Störungen

Keine

4.4.6 Analytik und Verfügbarkeit

Die Beprobung erfolgt durch Entgasung des Grundwassers im Gelände. Es sind ca. 100 bis 300 Liter Wasser notwendig. Bei der Beprobung anderer Edelgasisotope (^{39}Ar , ^{81}Kr) wird das notwendige Probenmaterial gleichzeitig mit gewonnen. Die Analytik erfolgt mit LLC oder ATTA. Die Analytik ist etabliert und verfügbar.

Jiang et al. (2012a) geben an das mit Hilfe der Atom Trap Analysis Abweichungen bei der Bestimmung des Grundwasseralters mit Hilfe von ^{85}Kr von 7 % bis 20 % auftreten. Es können mit ATTA die Anzahl der ^{85}Kr im Wasser nahe dem Hintergrundwert nachgewiesen werden, beim Low Level Counting liegt die Nachweisgrenze bei ca. 0,0015 Bq (Momoshima et al. 2011).

4.5 Altersdatierung mit Argon-39

4.5.1 Produktion und Eintragsweg

Argon-39 (^{39}Ar) ist ein radiogenes Edelgasisotop mit einer Halbwertszeit von 269 Jahren. Es wird in der höheren Atmosphäre aus ^{40}Ar gebildet und zerfällt unter Abgabe eines Elektrons (β^-) zu ^{39}K . Im Untergrund kann ^{39}Ar aus ^{40}Ar produziert werden. In Regionen mit Kristallingestein oder anderen Gesteinen mit erheblichen Gehalten an Uran, Thorium und Kalium kann ^{39}Ar auch geogen produziert werden. Der anthropogen gebildete Anteil von ^{39}Ar ist sehr gering. Das Isotop wird zwar bei nuklearen Prozessen gebildet, aber nicht wesentlich durch Kernwaffentests in die Atmosphäre eingetragen. Der relevante Anteil von ^{39}Ar im Grundwasser wird von der Atmosphäre über den Niederschlag in den Untergrund verbracht. Der Eintrag von Argon in das Grundwasser erfolgt über Lösungsprozesse beim Kontakt von Luft mit Boden- bzw. Grundwasser während der Versickerung und Grundwasserneubildung. Die Löslichkeit von Gasen ist abhängig von deren Gleichgewichtskonzentration (Partialdruck) in der Luft sowie von Druck und Temperatur bei der Neubildung. Es können Grundwasseralter zwischen 50 und 1.000 Jahren bestimmt werden (Loosli 1983). Ritterbusch et al. (2014) geben für die untere Grenze (ein Konfidenzintervall von einer Standardabweichung) bei der Messung mit Atom Trap Trace Analysis (ATTA) ein Alter von 644 Jahren an. Damit schließt die Altersbestimmung mit ^{39}Ar eine wichtige Lücke zwischen den verfügbaren Methoden für junge Grundwässer ($^3\text{H-He}$, SF_6 , ^{85}Kr) und den im Vergleich dazu älteren Wässern (^{14}C).

4.5.2 Prinzip der Altersdatierung

Die Altersbestimmung erfolgt auf Grundlage der im Grundwasser gemessenen ^{39}Ar Aktivität ($^{39}\text{Ar}_{(t)}$) und der bekannten Eingangsaktivität des Niederschlags ($^{39}\text{Ar}_0$) unter Berücksichtigung einer Abbaureaktion erster Ordnung (Zerfall):

$$^{39}\text{Ar}(t) = ^{39}\text{Ar}_0 \cdot e^{-\lambda t_{^{39}\text{Ar}}} \quad (7)$$

mit der Zerfallskonstante λ und der Zeit $t_{^{39}\text{Ar}}$. Die Verwendung von ^{39}Ar in Kombination mit anderen Isotopenmethoden ermöglicht die detaillierte Alterscharakterisierung von Grundwasser, insbesondere bezüglich Mischung von Wässern unterschiedlichen Alters (Loosli 1983; Loosli et al. 1989; Corcho Alvarado et al. 2007; Visser et al. 2013). Die zugehörigen Altersverteilungen von Mischwässern können mit analytischen oder statistischen Modellen quantifiziert werden, z. B. Visser et al. (2013).

4.5.3 Allgemeine Vorteile

Argon-39 ist inert und daher nicht an geochemischen Reaktionen beteiligt und hat eine gut definierte atmosphärische Quelle. Die Schwankung in den letzten 1.000 Jahren beträgt lediglich 7 % (Loosli 1983). Damit beträgt die Ungenauigkeit der Altersbestimmung aufgrund der Schwankung der Eintragsquelle rund 30 Jahre (Clark & Fritz 1997). Da ein Isotopenverhältnis gemessen wird, ist ^{39}Ar unempfindlich gegenüber Gasverlust bei Probenahme oder im Aquifer.

4.5.4 Allgemeine Nachteile

Aufgrund der geringen Häufigkeit in der Atmosphäre ($^{39}\text{Ar}/\text{Ar} = 8,23 \cdot 10^{-16}$) ist die Konzentration im Grundwasser entsprechend gering und es müssen, je nach Messtechnik und Labor, relativ große Wassermengen (bis zu mehreren Kubikmetern) beprobt werden, um ausreichende Mengen an Gasphase extrahieren zu können. Je nach verwendeter Analytik ist der zeitliche Aufwand hoch.

4.5.5 Störungen

Keine geochemischen, chemischen oder biologischen Wechselwirkungen. Die geogene Produktion von ^{39}Ar , besonders bei kristallinen Gesteinen, kann die Altersbestimmung verkomplizieren.

4.5.6 Beprobung, Analytik und Verfügbarkeit

Die Beprobung erfolgt durch Entgasung von Grundwasser im Gelände oder Labor. Es sind, abhängig von der verwendeten Analytik, mehrere Kubikmeter Wasser für eine ausreichende Beprobung notwendig. Die Analytik erfolgt mittels Low Level Counting (LLC) oder ATTA. Es gibt weltweit nur wenige Labore, die diese Möglichkeiten anbieten, u. a. in Deutschland (Ritterbusch et al. 2014). Eine verbesserte ATTA-Analytik, die derzeit Gegenstand der Forschung ist, ermöglicht eine Messung an bedeutend geringeren Probenmengen, z. B. Ebser et al. (2018). Sowohl LLC als auch ATTA ist in jeweils nur zwei Labors weltweit verfügbar. Der gesamte weltweite jährliche Probendurchsatz liegt im Bereich von 100 Proben.

Nach Mace et al. (2016) und Loosli (1983) können Abweichung in der Bestimmung von ^{39}Ar , abhängig von der gewählten Methode, zwischen 10 % bis 20 % auftreten. Wobei die Nachweisgrenze bei etwa $4,3 \cdot 10^{-17} \text{ }^{39}\text{Ar}/\text{Ar}$ liegt (Jiang et al. 2011).

4.6 Altersdatierung mit Krypton-81

4.6.1 Produktion und Eintragsweg

Krypton-81 (^{81}Kr) eignet sich grundsätzlich zur Datierung von Grundwasseraltern in der Größenordnung von 50.000 bis 1 Million Jahren. ^{81}Kr wird produziert durch Wechselwirkung (Spallationsprozesse) der kosmischen Strahlung mit Materie. Das meteorische ^{81}Kr entsteht überwiegend durch die Bestrahlung anderer Kryptonisotope mit kosmische Neutronen- und Gammastrahlen. Die Bildung und der Zerfall von ^{81}Kr unterliegt einem Gleichgewicht in der Atmosphäre. Aufgrund seiner großen Halbwertszeit wird im Allgemeinen davon ausgegangen, dass ^{81}Kr in der Atmosphäre homogen verteilt ist. Der Eintrag von Krypton in das Grundwasser erfolgt über Lösungsprozesse beim Kontakt von Luft mit Boden- bzw. Grundwasser während der Versickerung und Grundwasserneubildung. Die Löslichkeit von Gasen ist abhängig von deren Gleichgewichtskonzentration (Partialdruck) in der Luft sowie von Druck und Temperatur bei der Neubildung.

4.6.2 Prinzip der Altersdatierung mit Krypton-81

Die Datierungsmethode basiert auf dem radioaktiven Zerfallsgesetz für ^{81}Kr . Nach Abschluss von der Atmosphäre durch die tiefer reichende Grundwasserzirkulation nimmt die ^{81}Kr -Aktivität im Grundwasser entsprechend dem radioaktiven Zerfall als Funktion der Aufenthaltszeit immer weiter ab. Die Zerfallskonstante λ für ^{81}Kr beträgt $(3,027 \pm 0,14) \cdot 10^{-6}$ pro Jahr; dies entspricht einer Halbwertszeit $T_{1/2}$ von 229.000 ± 11.000 Jahren (IAEA Nuclear Data Services 2020).

Die ^{81}Kr -Aktivitäten im Grundwasser werden üblicherweise als Isotopenverhältnis $R = ^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ angegeben und auf das entsprechende Isotopenverhältnis R_{air} moderner Luft normiert. Letzteres beträgt $(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-13}$ (Purtschert et al. 2013). Es wird angenommen, dass das Isotopenverhältnis bei der Grundwasserneubildung R_0 dem Isotopenverhältnis in der Luft (R_{air}) entspricht. Die Angabe als $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ Isotopenverhältnis bietet den Vorteil, dass die Altersbestimmung anders als bei Gasen, die in Absolutkonzentrationen angegeben werden, nicht von Excess-Air-Prozessen beeinträchtigt wird. Das Zerfallsgesetz in normierter Form lautet dann:

$$\frac{R(t)}{R_{\text{air}}} [\%] = 100 \text{ pmKr} \cdot e^{-\lambda t_{81\text{Kr}}} \quad (8)$$

Wobei pmKr für „percent modern Krypton“ steht und $t_{81\text{Kr}}$ das Grundwasseralter (in Jahren) einer Probe angibt. Diese berechnet sich mit:

$$t_{81\text{Kr}} = -\frac{1}{\lambda_{81\text{Kr}}} \cdot \ln \frac{R(t)}{R_{\text{air}}} \quad (9)$$

4.6.3 Allgemeine Vorteile

Durch die hohe Halbwertszeit besteht ein breiter Anwendungsbereich. Krypton ist ein Edelgas, daher chemisch inert und konservativ in Bezug auf das Transportverhalten im Grundwasser. Die Bestimmung des Grundwasseralters nach dem radioaktiven Zerfallsgesetz ist vergleichsweise einfach.

4.6.4 Allgemeine Nachteile

Krypton-81 ist ein Spurenelement mit sehr niedriger natürlicher Häufigkeit in der Atmosphäre ($(1,099 \pm 0,009) \cdot 10^{-6}$, $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ -Häufigkeit ca. $(5,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-13}$) (Aoki & Makide 2005). Die zu analysierenden Gasproben müssen mittels Vakuum-Extraktionsgerät aus dem Grundwasser gewonnen und i.d.R. komprimiert werden. Der Transport von Gasbehältern unter Druck erfordert ein Sicherheitsdatenblatt und ist generell besonders beim Lufttransport problematisch, da viele Fluglinien nur sehr ungern unter Druck stehende Behälter transportieren. Die Probenbehandlung ist aufwendig (Aufreinigung der Rohgasproben); die Gewinnung der Kryptonprobe erfolgt in einer Abfolge von gaschromatographischer Trennung und kryogener Destillationsschritte. Die Analytik ist teuer und die Wartezeiten ehe Laborergebnisse vorliegen betragen derzeit bis zu einem Jahr und sind damit vergleichsweise lang.

4.6.5 Beprobung

Die aus dem Grundwasser gewonnenen Gasproben müssen mittels Vakuum-Entgasungsapparatur vor Ort gewonnen werden (Yokochi 2016). Die Apparatur besteht im Kern aus einer kommerziell erhältlichen Kontaktmembran (Liqui Cel™) und einer Membranvakuumpumpe zur Extraktion des im Grundwasser gelösten Gases und einem Kompressor zur Verdichtung der Gasprobe. Vor dem Abfüllen müssen die Wasser- und Gasstränge der Apparatur gespült werden. Entscheidend ist, dass die Apparatur dicht ist und keine oder nur minimal Umgebungsluft in die Probe gelangt. Als Behältnisse kommen Stahlflaschen oder neuerdings inerte Multi-Layer Folien (vom Typ Supel™) zum Einsatz.

Aus dem Grundwasser müssen erfahrungsgemäß Probenmengen von 5 – 10 µl STP (Gesamt-)Krypton gewonnen werden. Dafür müssen i.d.R. 100 – 200 Liter Wasser entgast werden. Die Weiterentwicklung der ATTA-Methodik ermöglicht wahrscheinlich, dass auch Mengen von 1 µl STP Krypton in naher Zukunft ausreichend sein können.

In bestimmten Fällen kann alternativ zu der genannten membranbasierten Entgasungsapparatur zur Entgasung des Grundwassers ein Vakuumbehälter mit eingebautem Rohr zum Versprühen eingesetzt werden (Purtschert et al. 2013).

4.6.6 Störungen

Eine Kontamination der Probe durch modernes ^{81}Kr aus der Atmosphäre speziell während der Probennahme kann eine signifikante Störung sein. Die Korrektur ist über die Bestimmung von ^{85}Kr (Halbwertszeit 10,76 Jahre) in der Probe und in der Umgebungsluft möglich. Es gibt Hinweise auf im Untergrund stattfindende Produktion von ^{81}Kr , die aber auf Systeme mit extrem hoher natürlicher Radioaktivität (sehr hohe Urangehalte im Gestein) beschränkt sind. Die anthropogenen Einflüsse auf den ^{81}Kr -Gehalt in der Atmosphäre sind gering (Zappala et al. 2017). Hohe Methan oder Kohlendioxidgehalte im Grundwasser erhöhen signifikant das erforderliche Volumen sowie den Aufwand bei der Aufreinigung der Rohgasproben.

4.6.7 Analytik und Verfügbarkeit

Die Analytik erfolgt mit ATTA, einer lasergestützten Atomzählmethode, in deren Zentrum sich eine magneto-optische Falle befindet, um im Vakuum und bei Temperaturen nahe des absoluten Nullpunkts gehaltene Atome des untersuchten Kryptonisotops mit Hilfe von Laserstrahlen einzufangen und zu detektieren (Jiang et al. 2012b). Die Methode ist seit wenigen Jahren etabliert, aber aktuell (Stand Anfang 2020) gibt es nur zwei Krypton-ATTA Labore weltweit, namentlich das Argonne National Laboratory (U.S.A.) und die University of Science and Technology of China. Die Gesamtzahl weltweit jemals veröffentlichter

Ergebnisse von ^{81}Kr an Wasser und Eis ist kleiner 50. Jiang et al. (2012a) geben dabei an, dass der Fehler bei der Berechnung etwa 9 % bis 20 % beträgt.

In der Vergangenheit wurden auch LLC und hochspezialisierte MS-Methoden zur Bestimmung von ^{81}Kr Gehalten erfolgreich entwickelt. Die Methoden sind jedoch technisch sehr aufwändig und es werden im Gegenteil zum ATTA-Verfahren sehr große Probenmengen an Wasser benötigt (Purtschert et al. 2013; Suckow et al. 2019).

4.7 Altersdatierung mit Chlor-36

4.7.1 Produktion und Eintragsweg

Chlor-36 (^{36}Cl) eignet sich grundsätzlich zur Datierung von Grundwasser in der Größenordnung von 50.000 bis 1 Million Jahren. Chlor-36 wird durch Wechselwirkung (Spallationsprozesse) der kosmischen Strahlung mit Materie produziert. Dabei trifft hochenergetische kosmische Partikelstrahlung (z. B. Protonen, α -Teilchen) auf die Kerne schwererer Elemente. Meteorisches ^{36}Cl entsteht überwiegend durch die Zerstörung von Argon durch Spallationsprozesse. Der Eintrag in die Erdoberfläche erfolgt über atmosphärische Deposition. Die Depositionsraten variieren sowohl räumlich als auch zeitlich (Fontes et al. 1984; Phillips 2013; Clark 2015).

Im Untergrund entsteht ^{36}Cl durch die Bestrahlung von Chlor und untergeordnet Kalium mit thermischen Neutronen. Der thermische Neutronenfluss entsteht durch radioaktiven Zerfall von Uran und dessen Nukliden. Es stellt sich eine gebirgsspezifische geringe säkulare Gleichgewichtskonzentration ein, wobei sich das Gleichgewicht auf die Bildung und den Zerfall von ^{36}Cl bezieht (Phillips 2013; Suckow et al. 2016).

Durch kosmische Strahlung induzierte Spallationsprozesse oder thermische Neutronenstrahlung sorgen auch dafür, dass ^{36}Cl direkt aus an der Erdoberfläche exponierten Kalzium- und Kalium-Mineralien gebildet wird und über Verwitterungsprozesse und Versickerung von Wasser vermischt mit meteorischen ^{36}Cl ins Grundwasser gelangt. Eine untergeordnete aber dennoch nennenswerte Bedeutung bei der Bildung von ^{36}Cl spielt die Absorption von Myonen (μ^-) durch Kerne von Ca- und K-Atomen nahe der Erdoberfläche (Phillips 1999). Myonen sind negativ geladene, kurzlebige Teilchen, die durch hochenergetische kosmische Strahlungsreaktionen erzeugt werden.

4.7.2 Prinzip der Altersdatierung mit Chlor-36

Die Datierungsmethode basiert auf dem radioaktiven Zerfallsgesetz für ^{36}Cl . Der Zerfall erfolgt überwiegend als Betastrahlung und in geringem Maße als Elektroneneinfang. Die Zerfallskonstante $\lambda_{^{36}\text{Cl}}$ für ^{36}Cl beträgt $2,303 \cdot 10^{-6}$ pro Jahr; dies entspricht einer Halbwertszeit $T_{1/2}$ von 301.300 ± 1.500 Jahren (IAEA Nuclear Data Services 2020). Für sehr hohe Grundwasseralter geht der ^{36}Cl -Gehalt nicht auf Null zurück, sondern nähert sich der säkularen Gleichgewichtskonzentration an, die sich durch die unterirdische Produktion und den Zerfall von ^{36}Cl einstellt. Bezogen auf das Isotopenverhältnis im Grundwasser $R = {}^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ und das entsprechende säkulare Gleichgewichts-isotopenverhältnis R_s im Untergrund lautet das Zerfallsgesetz (Mook 2000):

$$R(t) = R_0 \cdot e^{-\lambda t_{^{36}\text{Cl}}} + R_s \cdot (1 - e^{-\lambda t_{^{36}\text{Cl}}}) \quad (10)$$

mit

$$t_{^{36}\text{Cl}} = -\frac{1}{\lambda_{^{36}\text{Cl}}} \cdot \ln \frac{R(t) - R_s}{R_0 - R_s} \quad (11)$$

Dabei ist $t_{^{36}\text{Cl}}$ das Grundwasseralter in Jahren, R_0 das $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ -Isotopenverhältnis des neugebildeten Grundwassers ($t=0$) und R_s das $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ -Gleichgewichts-isotopenverhältnis im Untergrund.

Eine zusätzliche unterirdische ^{36}Cl -Quelle aus einem angrenzenden Reservoir (z. B. Grundwassergeringleiter, konnates Wasser) ist durch dessen $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ -Gleichgewichts-isotopenverhältnis R_{sr} sowie dem relativen Zufluss von Chloridatomen aus dem Reservoir in den Grundwasserleiter gegeben. Die zeitliche Änderung des Gesamtchlorgehaltes im Grundwasserleiter (F) wird in Anzahl der Chlor-Atome pro Liter und Jahr angegeben und wie folgt definiert:

$$F = dA / dt = \frac{A - A_0}{t_{^{36}\text{Cl}}} \quad (12)$$

Mit A in der Probe gemessene Gesamtkonzentration an Chlorid in Anzahl der Chlor-Atome pro Liter, $A_0 = N_A \cdot C_0 / M$ ist die Anzahl der Chlor-Atome pro Liter im neugebildeten Grundwasser ($t = 0$), N_A ist die Avogadrozahl $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, C_0 ist die Chloridkonzentration des neugebildeten Grundwassers in g/L und M ist die molare Masse von Chlorid in g/mol.

Die ^{36}Cl -Konzentration in einer Anzahl Chlor-Atome pro Liter A_{36} und das sich daraus abgeleitete Isotopenverhältnis R zum Zeitpunkt der Probenahme t berechnen sich wie folgt (Phillips 2013; Suckow et al. 2016):

$$A_{36}(t) = R(t) \cdot A = R_0 \cdot A_0 \cdot e^{-\lambda t_{36\text{Cl}}} + \left(R_{sa} \cdot A_0 + \frac{F}{\lambda_{36\text{Cl}}} [R_{sr} - R_{sa}] \right) \cdot (1 - e^{-\lambda t_{36\text{Cl}}}) + R_{sr} \cdot F \cdot t_{36\text{Cl}} \quad (13)$$

Das Grundwasseralter $t_{36\text{Cl}}$ der Probe ist dann vereinfacht:

$$t_{36\text{Cl}} \approx -\frac{1}{\lambda_{36\text{Cl}}} \cdot \ln \left(\frac{A_0 \cdot (R_{sr} - R_{sa}) + A \cdot (R(t) - R_{sr})}{A_0 \cdot (R_0 - R_{sa})} \right) \quad (14)$$

Wobei R_{sa} die säkulare $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ -Gleichgewichtsverhältnis im Grundwasserleiter und R_{sr} das säkulare $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ -Gleichgewichtsverhältnis im Reservoir ist, aus dem Chlor in den Grundwasserleiter gelangt.

Für häufig getroffene Annahmen vereinfachen sich die obigen Gleichungen (Bentley et al. 1986; Phillips 1999; Phillips et al. 1986). Wird Steinsalz (Halit) entlang des Fließweges aufgelöst, muss dies bei der Altersberechnung berücksichtigt werden (Bentley et al. 1986; Phillips et al. 1986).

4.7.3 Allgemeine Vorteile

Durch die hohe Halbwertszeit ist der Anwendungsbereich sehr breit. Chlorid gilt als konservativer Marker, da es chemisch wenig reaktiv ist, aufgrund seiner guten Löslichkeit im Grundwasserleiter nicht ausfällt und eine geringe Neigung zu Adsorption bzw. Retardation aufweist. Die Probenahme ist sehr einfach (herkömmliche Wasserprobe von mindestens 1 Litervolumen).

4.7.4 Allgemeine Nachteile

Die Interpretation ist schwierig, insbesondere, wenn die Chloridkonzentrationen im Grundwasser räumlich stark variieren. Die unterschiedlichen Quellen von Chlorid müssen bekannt sein. Als Quellen kommen grundsätzlich unterschiedliche Anreicherung durch Verdunstung (Evapokonzentration) vor der Grundwasserneubildung oder Zufuhr von Chlorid entlang der Fließstrecke im Grundwasserleiter in Frage. Letztere kann durch advektiven oder diffusiven Zustrom von konnatem, salzhaltigem Grundwasser oder Lösung von eingelagerten Evaporiten (Halit) entstehen. In Gebieten, in denen saline Tiefenwässer auftreten, ist grundsätzlich davon auszugehen, dass gemessene ^{36}Cl -Gehalte sehr stark

von diesen stagnierenden, salinaren Wässern beeinträchtigt werden und die Datierung von Grundwässern dadurch erschwert wird.

Hohe Unsicherheiten bestehen hinsichtlich der Abschätzung der Untergrundproduktion (Isotopenverhältnis R_s liegt typischerweise zwischen $5 \cdot 10^{-15}$ bis $50 \cdot 10^{-15}$) und des meteorischen Inputs (Isotopenverhältnis R_0 liegt typischerweise zwischen $100 \cdot 10^{-15}$ bis $1.000 \cdot 10^{-15}$). Die Produktion von ^{36}Cl ist räumlich und zeitlich variabel. Im Gegensatz zu den bisher genannten Methoden sind die Einträge von ^{36}Cl ins Grundwasser in ihrer räumlichen und zeitlichen Variation auch nicht allgemein bekannt oder in internationalen Datenbanken abrufbar und müssen daher an jungem Grundwasser neu bestimmt werden.

Chlor-36 erfuhr einen anthropogenen Eintrag durch die Atombombenversuche in den 1950er Jahren. Dessen räumliche und zeitliche Verteilung ist nur unzureichend bekannt, er überstieg aber den natürlichen Fallout um einen Faktor 10-100. Sofern die atmosphärische Deposition (Inputfunktion) hinreichend genau abgeschätzt werden kann, lässt sich aus den gemessenen $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ Isotopenverhältnissen das Alter junger Grundwässer abschätzen (Bouchez et al. 2019; Alvarado et al. 2005; Wilske et al. 2020).

4.7.5 Beprobung

Die Entnahme von Wasserproben erfolgt mit dem Ziel, ca. 10 mg Chlorid zu extrahieren. In der Regel ist 1 Liter ausreichend, bei sehr geringen Chloridgehalten im Grundwasser werden 5 – 10 Liter benötigt.

4.7.6 Störung

Interferenzen ergeben sich bei nennenswerten Gehalten des stabilen Schwefelisotops ^{36}S (Häufigkeit 0.02 %) in der Probe.

Eine mögliche Beeinflussung der gemessenen $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ -Werte durch den anthropogenen Eintrag aus Atombombentests ist gegebenenfalls zu prüfen.

4.7.7 Analytik und Verfügbarkeit

Die Analytik erfolgt über die Fällung von Chlorid als AgCl aus der Wasserprobe und Bestimmung des Isotopenverhältnisses R aus der Festprobe mittels AMS.

Die Methode ist etabliert, aber es sind vergleichsweise wenig kommerzielle Labore vorhanden. Aufgrund der hohen Unsicherheiten bei der Abschätzung der Modellparameter

wird empfohlen, die bestimmten Alter über andere Methoden (insbesondere ^{81}Kr , ggf. ^4He) zu kalibrieren bzw. zu validieren.

4.8 Altersdatierung mit radiogenem Helium

4.8.1 Produktion und Eintragsweg

Das stabile Isotop ^4He ist das am häufigsten vorkommende Isotop von Helium in der Atmosphäre und ermöglicht Schätzungen des Grundwasseralters von etwa 100 bis zu mehreren Millionen Jahren (IAEA 2013).

Das atmosphärische ^4He gelangt zunächst durch die Gleichgewichtseinstellung zwischen Wasser und Bodengas während der Grundwasserneubildung in das Grundwasser. Die Konzentration an gelöstem ^4He hängt dabei vom Partialdruck von ^4He in der Gasphase sowie von der Temperatur, dem Salzgehalt und der Menge an Luftüberschuss im Sickerwasser ab (Torgersen & Stute 2013). Nach der Isolation von der Bodengasphase kann die ^4He -Konzentration im Grundwasser aufgrund der in-situ-Produktion von ^4He durch den radioaktiven Zerfall von Uran und/oder Thorium in den Mineralien der Gesteinsmatrix weiter ansteigen (Ozima & Podosek 1983).

4.8.2 Prinzip der Altersdatierung

Die Halbwertszeiten von Uran ($4,468 \cdot 10^9$ Jahre) und Thorium ($1,405 \cdot 10^{10}$ Jahre) sind lang im Vergleich zu typischen Grundwasserverweilzeiten, daher kann die kontinuierliche Akkumulation von ^4He im Grundwasser als Tracer für die Grundwasserverweilzeit verwendet werden. Das Heliummodellalter einer Grundwasserprobe ist nach (Torgersen & Stute 2013) definiert als:

$$t_{4\text{He}} = \Delta C \cdot (\Sigma I)^{-1} \quad (15)$$

Wobei $t_{4\text{He}}$ das Heliummodellalter, ΔC die Konzentrationsänderung im Vergleich zur Ausgangskonzentration und ΣI die Summe der ^4He -Einträge ist, die sich aus der Akkumulationsrate A_{is} und den Flüssen von externen Heliumsenken oder -quellen ΣJ_{He} zusammensetzt.

Die Akkumulationsrate A_{is} beschreibt den Eintrag von 4He durch radiogene in-situ-Produktion im Grundwasserleiter und kann ausgedrückt werden durch:

$$A_{is} = \Lambda_{is} \cdot \frac{\rho_r}{\rho_w} \cdot \frac{1-n}{n} \cdot P_{is} \quad (16)$$

Dabei ist Λ_{is} der Freisetzungsfaktor (häufig mit 1 angenommen), ρ_r und ρ_w sind die Dichte von Gestein und Wasser und n die Porosität des Gesteins. Die in-situ-Produktionsrate von radiogenem Helium P_{is} ($cm^3 TP g^{-1} a^{-1}$, wobei sich $cm^3 STP$ auf das Gasvolumen bei Standardtemperatur und -druck bezieht) kann nach Ozima & Podosek (1983) berechnet werden als:

$$P_{is} = (1.19e^{-13} \cdot [U] + 2.88e^{-14} \cdot [Th]) \quad (17)$$

Dabei sind [U] und [Th] die Uran- und Thoriumkonzentrationen in ppm im Gestein.

Mit der Integration der Akkumulationsrate A_{is} sowie der Summe der externen 4He Flüsse in das und/oder aus dem Grundwasser ΣJ_{He} kann dann das Heliummodellalter ausgedrückt werden als:

$$t_{4He} = C_{He} \cdot \left(A_{is} + \frac{\Sigma J_{He}}{\rho_w \cdot n \cdot z} \right)^{-1} \quad (18)$$

Dabei ist t_{4He} das Heliummodellalter in Jahren, z die Mächtigkeit des Grundwasserleiters und ΔC wird durch C_{He} approximiert, das die gemessene Konzentration von 4He , korrigiert um die atmosphärischen Heliumbeiträge (4He aus dem Boden-Gas-Gleichgewicht und 4He aus der Auflösung von Luftüberschüssen) darstellt.

Zu den relevantesten Flüssen, die für die Berechnung des Heliummodellalters berücksichtigt werden müssen, gehören 4He -Flüsse aus der Erdkruste und dem Erdmantel, die sowohl räumlich als auch zeitlich variabel sein können, z. B. Torgersen (2010). Die Quantifizierung dieser Flüsse kann durch theoretische Abschätzungen und umfangreiche großräumige Studien erreicht werden (Lippmann et al. 2003; Stute et al. 1992; Torgersen & Clarke 1985; Torgersen 2010). Für den Fall, dass die untersuchte Formation von einem Grundwasserleiter unterlagert wird, kann dieser die aufsteigenden 4He -Flüsse stark reduzieren (Torgersen & Stute 2013). Die Unterscheidung zwischen 4He -Beiträgen aus der Erdkruste und dem Erdmantel beruht auf ihren charakteristischen $^3He/^4He$ Verhältnissen und der Berücksichtigung der geologischen Gegebenheiten (Polyak & Tolstikhin 1985; Hssaisoune et al. 2019; Stute et al. 1992). Zusätzlich ist zum Studium der Herkunft des Helium die

Isotopie ($^3\text{He}/^4\text{He}$) nötig. Dies wird typischerweise in einem „Weise Diagramm“ visualisiert (Weise 1986; Weise & Moser 1987), in dem das $^3\text{He}/^4\text{He}$ Verhältnis gegen das Ne/He Verhältnis aufgetragen wird (Suckow 2013). Rein radiogen produziertes Krusten-Helium (was der oben angegebenen Formel für das Helium-Modellalter zugrunde liegt) ist als Mischungslinie klar erkennbar, Zuflüsse von Mantel-Helium, die dann auch eine andere Akkumulationsrate vermuten lassen, sind durch Werte oberhalb der Mischungslinie erkennbar.

4.8.3 Allgemeine Vorteile

Radiogenes Helium ermöglicht die Datierung des Grundwasseralters über eine sehr weite Zeitspanne (~100 bis mehrere Millionen Jahre) und die Identifizierung sehr alter Wässer. Da Helium ein Edelgas und nicht reaktiv ist, sind chemische Beeinflussungen ausgeschlossen.

4.8.4 Allgemeine Nachteile

Die Datierung des Grundwasseralters mit ^4He erfordert eine spezielle Ausrüstung im Labor. Für die Berechnung des Modellalters sind einige Daten nur schwer zu ermitteln bzw. häufig nicht verfügbar (siehe Gleichungen oben); meist nur semi-quantitative Aussagen möglich. Ab einer gewissen Zeit, die je nach geologischen Gegebenheiten unterschiedlich ist, halten sich Akkumulation und -Verlust von Helium (z. B. durch Diffusion in ueberlagernde Formationen) die Waage, danach bleibt die Heliumkonzentration konstant mit zunehmender Verweilzeit (Osenbrück et al. 1998; Bethke C M et al. 2000; Zhao et al. 1998).

4.8.5 Beprobung

Für die Analyse der Heliumkonzentration in Grundwasserproben werden standardgemäß Kupferrohre verwendet, die durch bördeln des Rohres verschlossen werden (Torgersen & Stute 2013). Für die Probenahme werden die Rohre an einem Ende durch PVC-Schläuche mit dem Wasserzufluss (z. B. von einer Tauchpumpe) und am anderen Ende durch ein durchsichtiges Plexiglasrohr mit einem Ventil verbunden. Die Schläuche werden zunächst gespült und bei höchstmöglichem Druck mit Probenwasser durchströmt, was durch das Reduzierventil am Ausgang des Kupferrohres ermöglicht wird, so dass möglichst keine Entgasung stattfindet. Eine grobe atmosphärische Verunreinigung wird durch Messung der gelösten Sauerstoffkonzentration am Auslass des Ventils überwacht. Für ordnungsgemäß entnommene Proben erfolgt zusätzlich eine Qualitätskontrolle anhand der gemessenen Neon Konzentrationen zu einem späteren Zeitpunkt. Nach dem Verschließen durch bördeln können die Kupferrohre bis zur Analyse gelagert werden. Aufgrund der technischen

Anforderungen bei der Heliumprobenahme und -messung, und da die Probe bei der Messung zerstört wird, ist es ratsam, Replikatproben zu entnehmen.

4.8.6 Störungen

An verschiedenen Stellen des Prozesses kann es zu Gasleckagen kommen. Das Personal sollte erfahren sein.

4.8.7 Analytik und Verfügbarkeit

Im Labor wird durch Anlegen eines Vakuums ein ^4He -haltiges Mischgas aus der Probe extrahiert und anschließend vor der Analyse durch eine Reihe von Getter und Cryofallen gereinigt. Die Analyse sollte mit einem Sektorfeld-Massenspektrometer durchgeführt werden, das auf die Messung von Edelgasen spezialisiert ist. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass auch die Konzentrationen anderer Edelgase (He , Ne , Ar , Kr , Xe) und Edelgasverhältnisse (u. a. ^{20}Ne , $^{36,38,40}\text{Ar}$, ^{84}Kr , ^{132}Xe), die für die Quantifizierung zusätzlicher ^4He -Quellen erforderlich sind (z. B. Ne , ^3He), von derselben Probe gemessen werden.

Die Methode ist etabliert und kommerziell verfügbar, allerdings nur in universitären Einrichtungen, von denen manche auch kommerziell arbeiten. Zu beachten ist auch, dass nicht alle Labore, die auf Edelgasanalysen in Wasser spezialisiert sind, die in Grundwasser anzutreffenden sehr hohen Heliummengen quantifizieren können.

4.9 Weitere Methoden der Altersbestimmung für Grundwasser

4.9.1 Weitere quantitative Methoden zur Bestimmung des Grundwasseralters

Die in den vorangegangenen Kapiteln aufgeführten Methoden geben eine Zusammenstellung bewährter oder vielversprechender Methoden zur Altersdatierung von Grundwasser wieder. Weitere quantitative Möglichkeiten der Altersdatierung, die in der Grundwasserdatierung weniger oder kaum etabliert sind oder aufgrund von Unsicherheiten in der Methodenanwendung nicht in größerer Tiefe behandelt wurden, sind im Folgenden aufgeführt. Zusätzlich werden Methoden vorgestellt, die als qualitative Anzeiger des Grundwasseralters dienen können. Wie das vorangegangene Kapitel 4, erhebt diese Zusammenstellung keinen Anspruch auf Vollständigkeit.

Edelgasisotope (Ne, Ar, Kr und Xe)

Neben Helium bilden auch die Isotope der anderen Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon ein geeignetes Werkzeug zur Untersuchung der Herkunft und Zusammensetzung von Kluft- und Porenwässern (Torgersen & Stute 2013). Die spezialisierte Probennahmetechnik und Bestimmung der Konzentrationen über Massenspektrometrie erfolgt grundsätzlich analog zu den in Kapitel 4.8.5 bzw. 4.8.7 für Helium beschriebenen Verfahren. Gerade in tiefen Grundwässern übersteigen die Konzentrationen bestimmter Edelgasisotope häufig die Konzentrationen, die für Wasser im Löslichkeitsgleichgewicht mit der Atmosphäre erwartet werden. Dieser Überschuss („Excess“) resultiert hauptsächlich aus unterirdischen radioaktiven Zerfallsprozessen und ist abhängig von den Uran- und Thorium-Gehalten im Gestein (Ma et al. 2009). Edelgase können im Gebirge in-situ gebildet werden oder auch in tiefer liegenden Bereichen der Erdkruste oder des Erdmantels entstehen und anschließend durch Advektion, Dispersion, Diffusion oder durch eine Kombination dieser Prozesse in flachere Schichten transportiert werden (Ma et al. 2009; Stute et al. 1992; Zhao et al. 1998). Helium-4 und ^{40}Ar entstehen unmittelbar durch (radiogenen) Alphazerfall von Uran und Thorium bzw. Betazerfall von ^{40}K . Neon-21 und -22, ^{37}Ar und das radioaktive ^{39}Ar werden aus sekundären (nukleogenen) Reaktionen von Neutronen oder α -Partikeln mit vorwiegend Sauerstoff und Magnesium bzw. Chlor und Kalium gebildet. Die Kryptonisotope ($^{84}, ^{84}, ^{86}\text{Kr}$) und schweren Xenonisotope ($^{131}, ^{132}, ^{134}, ^{136}\text{Xe}$) entstehen fissionogen aus der spontanen Spaltung von ^{238}U und zu einem kleineren Teil der spontanen Spaltung von ^{232}Th sowie Neutronen-induzierter Spaltung von ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th (Ballentine & Burnard 2002; Byrne et al. 2018). Ein Sonderfall stellt ^{129}Xe dar, da es das stabile Zerfallsprodukt des inzwischen auf der Erde nicht mehr vorkommende Radionuklids ^{129}I mit einer Halbwertszeit von 17 Millionen Jahre ist und folglich nur während einer frühen Phase der Erdgeschichte gebildet werden konnte (Drescher et al. 1998). Zu beachten ist, dass die fissionogene Produktion von Edelgasisotopen grundsätzlich um ein vielfaches niedriger ist als die Produktion durch radiogene oder nukleogene Zerfallsprozesse. Daher weisen Xenon-Anomalien in Proben darauf hin, dass das Wasser eine beträchtliche Zeit von der Umgebung isoliert gewesen sein muss (Byrne et al. 2018; Holland et al. 2013). Der Gehalt von ^{39}Ar (vgl. Kapitel 4.5) liegt in den meisten alten Grundwassersystemen unterhalb der Nachweisgrenze; dies ist auf die Kombination einer relativ niedrigen Produktionsrate von ^{39}Ar in Gestein, einer langsamen Freisetzung aus der Gesteinsmatrix in das Grundwasser und der kurzen Halbwertszeit von 269 Jahren zurückzuführen (Šrámek et al. 2017).

Durch die unterirdische Anreicherung von Edelgaskonzentrationen durch die genannten Zerfallsprozesse ergeben sich auch charakteristische Abweichungen in den Isotopenverhältnissen im Vergleich zur Zusammensetzung der Atmosphäre. Wesentliche atmosphärische Isotopenverhältnisse, also die Isotopenverhältnisse, die sich im Wasser bei Standardbedingungen für Temperatur und Druck im atmosphärischen Gleichgewicht

einstellen, sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wenn Einflüsse von Mantelentgasungsprozessen vernachlässigt werden können, gilt in der Regel: Je mehr die Konzentrationen und Konzentrationsverhältnisse einer Probe von den atmosphärischen Gleichgewichtswerten abweichen, desto geringer ist der Einfluss von rezemem Wasser und vermutlich älter ist das untersuchte Kluft- oder Porenwasser. Neben ^4He werden insbesondere ^{21}Ne , ^{40}Ar , und $^{132, 134, 136}\text{Xe}$ in der kontinentalen Erdkruste stark angereichert; gleichzeitig sind die Gehalte dieser Edelgasisotope in der Atmosphäre gering (Ballentine et al. 2002; Castro et al. 2009; Drescher et al. 1998; Pearson et al. 2003a). Die Produktion von ^{20}Ne , ^{36}Ar , ^{84}Kr und ^{130}Xe in der Erdkruste ist hingegen im Vergleich unbedeutend; in Proben gemessenen Gehalte sind daher entweder atmosphärischen Ursprungs, oder es wird, wenn Anomalien beobachtet werden, angenommen, dass ihre Herkunft in terrestrischen Reservoiren größtenteils primordial ist (Byrne et al. 2018; Castro et al. 2009; Torgersen et al. 1989).

Tab. 1: Charakteristische Isotopenverhältnisse in der Erdatmosphäre (Quelle: NNDC (2020)). Die Unsicherheitsbereiche wurden mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß berechnet.

Isotopenverhältnis	Wert	Unsicherheitsbereich
$^3\text{He}/^4\text{He}$	$1,340 \cdot 10^{-6}$	$\pm 3,0 \cdot 10^{-8}$
$^{21}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$	$2,984 \cdot 10^{-3}$	$\pm 1,11 \cdot 10^{-8}$
$^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$	0,1022	$\pm 0,0003$
$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	0,0292	$\pm 0,0011$
$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	298,6	$\pm 1,9$
$^{40}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	1584	± 18
$^{38}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$	0,1886	$\pm 0,0024$
$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	0,3032	$\pm 0,0007$
$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	0,3878	$\pm 0,0001$
$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	0,3292	$\pm 0,0002$

Für die Erdkruste beträgt das $^3\text{He}/^4\text{He}$ Isotopenverhältnis ungefähr $2 \cdot 10^{-8}$, bzw. bezogen auf das entsprechende Isotopenverhältnis in der Atmosphäre, Ra, 0,015 Ra. Im Erdmantel sind signifikante Gehalte an primordialem ^3He konserviert. Daher ist das $^3\text{He}/^4\text{He}$ Isotopenverhältnis mit einem Wert von 8,7 Ra in diesem Reservoir deutlich größer (Ballentine & Burnard 2002; Drescher et al. 1998; Holland et al. 2013).

Das $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$ Isotopenverhältnis der Erdkruste beträgt nach Castro et al. (2009) ca. 20, bzw. 196 Ra, das $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ Isotopenverhältnis liegt zwischen 0,1 - 0,47, bzw. 3,4 - 16 Ra. Für den Erdmantel geben Castro et al. (2009) Werte aus der Literatur von 0,072 (bzw. 0,70 Ra) für $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$ und 0,033 – 0,075 (bzw. 1,13 – 2,57 Ra) für $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ an.

Auch die Isotopenverhältnisse von *Ar*-, *Kr*- und *Xe*-Isotopen in der Erdkruste und dem Erdmantel weisen charakteristische Abweichungen gegenüber der Atmosphäre auf, sind jedoch im Vergleich zu Helium in der Literatur weniger eindeutig definiert (Ma et al. 2009). Beispielsweise ist das $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis für die Erdkruste um ein Vielfaches größer als der atmosphärische Wert von 298,6. Das gleiche gilt aber auch für den Erdmantel (Byrne et al. 2018; Ozima & Podosek 2002). Auch das $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ -Verhältnis der Erdkruste zeichnet sich durch hohe Werte aus (Drescher et al. 1998; Holland et al. 2013).

Zur Analyse und Bestimmung der Herkunft der Porenwässer, Vermischung und ggf. Fraktionierung bieten sich Diagramme an, in denen zwei Verhältnisse radiogener Isotope in einem „Drei-Isotopen-Diagramm“ gegeneinander aufgetragen werden z. B. $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ gegen $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ oder $^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ gegen $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ (Ozima & Podosek 2002). Auch andere Isotopenverhältnisse, beispielsweise wenn $^3\text{He}/^4\text{He}$ gegen $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ geplottet wird, eignen sich zur grafischen Auswertung von Mischungsprozessen und -verhältnissen (Ballentine et al. 2002). In solchen Diagrammen spannen die Isotopenverhältnisse der Endkomponenten (Atmosphäre/Erdkruste/Erdmantel) typischerweise ein Dreieck auf.

In ähnlicher Form, wie in Kapitel 4.8.2 für ^4He (siehe Gleichung 15) aufgezeigt, ist eine Altersbestimmung auch für andere durch radioaktive Zerfallsprozesse unterirdisch angereicherte Edelgasisotope möglich; dies gilt speziell für ^{21}Ne , ^{40}Ar und ^{136}Xe (Torgersen & Stute 2013). Voraussetzung dafür ist, dass die notwendigen Eingabegrößen, wie etwa die in-situ Produktionsrate P_{is} , der Freisetzungsfaktor λ_{is} , die Gesteinsporosität n und -dichte ρ_r sowie die Summe externer Zuflüsse $\sum J_i$ bestimmt oder zuverlässig abgeschätzt werden können. P_{is} für ^{40}Ar , ^{134}Xe und ^{136}Xe (in $\text{cm}^3 \text{STP g}^{-1} \text{a}^{-1}$) können aus dem Kalium- bzw. dem Urangehalt des Gesteins (in ppm) wie folgt berechnet werden (Lippmann et al. 2003):

$$P_{^{40}\text{Ar}} = 3.89e^{-18} \cdot [K] \quad (19)$$

$$P_{^{134}\text{Xe}} = 4.14e^{-22} \cdot [U] \quad (20)$$

$$P_{^{136}\text{Xe}} = 4.98e^{-22} \cdot [U] \quad (21)$$

Für die nukleogene Produktion von ^{21}Ne in der Erdkruste errechneten Šrámek et al. (2017) Werte für P_{is} in einem Bereich von $(1,77 \pm 0,29) \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3 \text{STP g}^{-1} \text{a}^{-1}$.

Lippmann et al. (2003) haben Kluft- und Porenwasserproben aus großen Tiefen eines Bergwerks gewonnen und deren Alter mittels stabiler Edelgase bestimmt. Die Datierung erfolgte neben ^4He über ^{40}Ar und das $^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ Isotopenverhältnis. Mit der gleichen Methode grenzten Greene et al. (2008) die Alter von Solen mittels ^4He und ^{40}Ar ein.

Die ^{40}Ar -Datierungsmethode kann für die Bestimmung sehr hoher Grundwasseralter in der Größenordnung von 100 ka bis 500 Ma eingesetzt werden.

Silizium-32

Silizium-32 (^{32}Si) wird in der oberen Atmosphäre aus ^{40}Ar gebildet und über den hydrologischen Kreislauf in den Untergrund eingetragen. Die Halbwertszeit beträgt rund 140 Jahre wodurch sich ein Untersuchungsfenster für Verweilzeiten zwischen 50 und 1000 Jahren ergibt. Aufgrund der geringen Umweltkonzentration ist die Detektion schwierig. Für Studien an Grundwasser werden zwischen einem und mehreren Kubikmeter Wasser benötigt. Probenahme, Probenaufbereitung und Analytik ist zeit- und gerätetechnisch aufwändig und erfolgt mittels Szintillationsspektrometer oder AMS (Morgenstern 2000). In umfangreichen Untersuchungen zum Gebrauch von ^{32}Si in der Grundwasserdatierung hat sich gezeigt, dass die Untergrundproduktion von ^{32}Si vernachlässigbar gering ist, aber, dass sich das Isotop teilweise nicht konservativ verhält (Lal et al. 1970; Andrews et al. 1983; Fröhlich et al. 1987; Morgenstern et al. 1995). Es wird vermutet, dass Verluste bis 50 % in der ungesättigten Zone möglich sind (Morgenstern 2000), aber ^{32}Si sich während des Transports im Grundwasser konservativ verhält. Um die Methode zuverlässig zur Grundwasserdatierung nutzen zu können, müssen die Prozesse, die zu Verlusten in der ungesättigten Zone führen, besser verstanden und quantifiziert werden.

4.9.2 Qualitative Indikatoren des Grundwasseralters

Neben der Abschätzung des Grundwasseralters durch quantitative Tracer, wie in den vorangegangenen Kapiteln dargestellt, ist es auch möglich qualitative Informationen zum Grundwasseralter aus den angetroffenen hydrochemischen Parametern abzuleiten. Eine solche Untersuchung basiert auf einer Vielzahl methodischer Ansätze, die in der Regel standortspezifisch adressiert werden müssen. Im Folgenden wird die Hydrochemie in Bezug auf die qualitative Altersinterpretation in sehr allgemeiner Form und verkürzt diskutiert.

Wasser, das in den Untergrund eindringt oder von einer geologischen Formation in die Nächste übergeht, steht häufig in einem hydrogeochemischen Ungleichgewicht zu der umgebenden Formationsmatrix. Ein solches Ungleichgewicht kann eine Reihe von geochemischen Reaktionen, beispielsweise Kationenaustauschreaktionen, Redoxreaktionen und Minerallösungs-/Fällungsprozesse, auslösen, die fortauern bis sich zwischen der Formationsmatrix und dem Wasser ein neues Gleichgewicht eingestellt hat. Dabei können die mit solchen Prozessen verbundenen Reaktionszeiten über mehrere Größenordnungen variieren (Eckert & Appelo 2002; Sverdrup & Warfvinge 1993; Pankow & Morgan 1981). Insbesondere langsame Minerallösungsprozesse eignen sich, um einen qualitativen Hinweis auf die Dauer des Kontaktes zwischen Wasser und Formationsmatrix zu erhalten. Für

den Fall, dass keine sekundären Reaktionen ablaufen oder ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde, wird eine zunehmende Verweilzeit, und damit das Fortschreiten des Lösungsprozesses, durch einen Konzentrationsanstieg der durch den Prozess freigesetzten Stoffe im Wasser angezeigt. Unter geeigneten Umständen können dann anhand der gemessenen Konzentrationsunterschiede und ggfs. Sättigungsindizes der involvierten Minerale sowohl die relativen Alter zweier Wasserproben miteinander verglichen, als auch, bei räumlichen Untersuchungen, die Fließrichtung des Wassers bestimmt werden (Edmunds & Smedley 2000; Smellie et al. 2008).

Neben der qualitativen Information über die relative Verweilzeit und Fließrichtung des Grundwassers können verschiedene hydrochemische Parameter und Parameterverhältnisse auch Informationen über die Zusammensetzung der Formationsmatrix und die Herkunft des Wassers liefern oder eine Vermischung von unterschiedlichen Wässern anzeigen. So kann z. B. ein Anstieg des stabilen Isotopenverhältnisses für Strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) auf einen Kontakt zu einer Formation mit einem hohen Gehalt an rubidiumhaltigen Mineralen, wie z. B. Granitgesteine, hinweisen (McNutt 2000; McNutt et al. 1984; McNutt et al. 1990). Das molare Verhältnis von Chlorid zu Bromid hingegen kann Aussagen über eine möglichen marine Herkunft des Wassers ermöglichen.

In tiefen Sedimentbecken und kristallinem Grundgebirge kann zusätzlich die Zunahme des Gesamtlösungsgehalts als Indikator für einen möglichen Anstieg des Grundwasseralters betrachtet werden. Daten aus Tiefbohrungen oder unterirdischen Strukturen zeigen vielerorts einen Anstieg des Gesamtsalzgehaltes mit zunehmender Tiefe, bis eine basinale Sole erreicht ist (Dickey 1969; McNutt et al. 1984; McNutt et al. 1990; Bath et al. 2006; Smellie et al. 2008; Frapé et al. 1984; Peterman & Wallin 1999; Ferguson et al. 2018; Stober et al. 2013). Der Ursprung dieser Solen ist noch nicht abschliessend geklärt, es ist jedoch bekannt, dass die meisten von ihnen nicht am aktiven hydrogeologischen Kreislauf teilnehmen und einige sogar über geologische Zeitskalen stagnierend sein könnten (Ferguson et al. 2018).

Im Salinar stellt ein zunehmender Salzgehalt der eingeschlossenen Fluide nicht unbedingt ein zunehmendes Fluidalter dar. Anhand der chemischen Zusammensetzung des eingeschlossenen Wassers ist aber eine Abschätzung möglich, ob es sich um eine Restflüssigkeit aus der evaporitischen Ablagerung handelt. Herrmann & Borstel (1991) identifizierten wässrige Lösungen aus dem Salzstock Gorleben anhand ihrer Bromidkonzentration und der generellen Zusammensetzung als synsedimentäre Fluide und schätzten sie damit auf ein Alter von ungefähr 250 Ma. Die intrasalinare Herkunft der natürlichen Lösungsvorkommen, ohne eine Verbindung zu Grundwässern aus Deck- und Nebengestein, wurde von Schramm et al. (2009) anhand von zahlreichen Charakteristika der Lösungszusammensetzungen bestätigt. Dabei wurden für die Lösungen

neben dem Ursprung aus konzentrierten Meerwasserrestlösungen auch ein Einfluss von salzstockinternen, metamorphen Fluiden und die Interaktion mit im Salzstock vorliegenden Mineralen festgestellt.

Es ist wichtig zu beachten, dass die hier aufgeführten Indikatoren stets standortspezifisch sind und bei ihrer Interpretation immer das hydrogeologische Gesamtsystem berücksichtigt werden muss. Im Hinblick auf das StandAG können hydrochemische Daten unterstützende Hinweise in Bezug auf das relative Alter von Wässern, sowie auf die Unversehrtheit der untersuchten geologischen Formation liefern. Weiterhin können sie vor allem zur ganzheitlichen Betrachtung der beprobten Wässer im Hinblick auf die für alte Wässer zu erwartenden Charakteristika verwendet werden (Plausibilitätsprüfung).

5 Altersdatierung von Porenwasser

Das im § 22 (2) 6 des StandAG benannte Ausschlusskriterium Grundwasseralter bezieht sich auf alle Wässer, die im ewG und Einlagerungsbereich angetroffen werden. Da nach § 23 (4) 1 StandAG für den ewG nur Gesteinstypen in Frage kommen, deren hydraulischer Durchlässigkeitsbeiwert (kf-Wert) kleiner ist als $10^{-10} \text{ m s}^{-1}$, wird in diesen Grundwasser für die Beprobung zur Altersdatierung in nur sehr begrenztem Umfang zur Verfügung stehen. Somit können Methoden der Grundwasserdatierung, die ein gewisses Wasservolumen benötigen, nicht zur Altersdatierung angewendet werden. So erfordert z. B. die Grundwasseralters-Datierung mit ^{81}Kr derzeit Probenvolumina von 100 bis 200 Liter Wasser für die Entgasung (Yokochi 2016), aber die derzeitigen Verfahren zur Porenwasserbeprobung liefern nur Probenmengen von wenigen ml (Bohrkernverfahren) bis maximal <10 Liter (Sickerwasserbohrungen) (Mazurek et al. 2011; Pearson et al. 2003b; Waber & Smellie 2008; Wersin et al. 2017). Die für die Datierungen durch ^3H und ^{14}C benötigten Probenmengen konnten bisher nur mit Sickerwasserbohrungen gewonnen werden. Das Auffahren von Sickerwasserbohrungen erfordert allerdings einen direkten, unterirdischen Zugang und ist daher in der Anfangsphase der Standorterkundung nicht zu realisieren. Jedoch wurden einige Methoden eigens für diese Anforderung der Grundwasser-Altersdatierung in hydraulisch dichtem Gestein entwickelt und in obertägigen Erkundungsprogrammen erfolgreich angewendet (Osenbrück 1996; Lippmann et al. 1998; Rübel et al. 2002). Altersdatierungen an Porenwasserproben aus frischen Bohrkernen sind, z. B. mittels gelöstem radiogenem Helium und Argon sowie fissionenem Xenon, stabiler Wasserisotope oder eine Analyse von (Produktions- und) Diffusionsprofilen dieser und anderer natürlich vorkommender Tracer möglich. Zusätzlich kann aus der chemischen Zusammensetzung des Porenwassers seine Verweilzeit anhand des chemischen Gleichgewichts mit den im Wirtsgestein enthaltenen Mineralen größenordnungsmäßig abgeschätzt werden.

Der folgende Abschnitt enthält eine Zusammenstellung von Literaturbeispielen zur Altersdatierung von Porenwasser in gering durchlässigen Formationen mit Hilfe von ^3H , ^{14}C und alternativen Methoden. Aufgrund des hohen technischen Anspruchs an die Probenahme und einer Vielzahl möglicher Kontaminationsprozesse wird zusätzlich eine Auflistung der in der Literatur gefundenen Probenahme-Techniken vorgestellt.

5.1 Beprobung von Porenwasser

Für die Porenwasser-Charakterisierung im hydraulisch dichten Gestein eignen sich besonders die Beprobung aus frischen Bohrkernproben (indirekte Verfahren nach Waber & Smellie (2008)) und die Beprobung mittels Sickerwasserbohrungen (direktes Verfahren nach Waber & Smellie (2008)). Dazu gibt es jeweils Fallbeispiele aus Felslabors in Ton- und kristallinem Festgestein (Rübel et al. 2002; Waber & Smellie 2008; Smellie et al. 2003; Pearson et al. 2003b) und Tiefbohrungen im Kontext von Standorterkundungen (Osenbrück 1996; Osenbrück et al. 1998; Lippmann et al. 1998). Um die Porenwasserproben besser in das hydrogeologische Gesamtsystem einzuordnen und um eine eventuell bestehende Beeinflussung einzelner Porenwasserproben durch Kluft gebundenes Grundwasser zu erkennen, ist eine möglichst umfangreiche Beprobung sämtlicher im System angetroffener Wässer wichtig.

5.1.1 Direkte Beprobung von Porenwasser (Sickerwasserbohrungen)

Die direkte in-situ Beprobung von Porenwasser in abgedichteten Sickerwasserbohrungen erfordert Akkumulationsperioden von mehreren Monaten bis zu Jahren (Pearson et al. 2003b; Waber & Smellie 2008; Smellie et al. 2003). Das gesammelte Probenvolumen (max. <10 L) kann dann jedoch eine vollständige chemische Charakterisierung des Probenwassers einschließlich ^3H und ^{14}C sowie physikalisch-chemischer Parameter und Gasdrücke ermöglichen (Waber & Smellie 2008; Pearson et al. 2003b). Aufgrund des hohen Risikos von ungewollten Probenveränderungen während der Akkumulationszeit, z. B. durch mikrobielle Prozesse, Korrosion oder Gasintrusion, sind die technischen Anforderungen an die Installation einer Sickerwasserbohrung anspruchsvoll und erfordern in der Regel einen direkten untertägigen Zugang (Waber & Smellie 2008; Pearson et al. 2003b; Smellie et al. 2003). In den Felslabors in Mont Terri, Schweiz (Tongestein) und in Äspö, Schweden (Kristallingestein) wurden jeweils Sickerwasserbohrungen installiert und für eine detaillierte Charakterisierung des Porenwassers eingesetzt (Pearson et al. 2003b; Griffault et al. 2003; Waber & Smellie 2008; Smellie et al. 2003).

Fallbeispiel – Sickerwasserbohrung Äspö

Die Sickerwasserbohrung in Äspö wurde mit einer Neigung von circa 30° nach oben abgeteuft (Waber & Smellie 2008; Smellie et al. 2003). Für die Bohrspülung wurde lokales, gut charakterisiertes Grundwasser verwendet, um hydrochemische Reaktionen zu verringern, und mit dem Fluoreszenz-Tracer Uranin markiert, um die Quantifizierung der Bohrspülung im Probenwasser zu ermöglichen. Der gesamte Bohrvorgang und alle anderen Bohrlochaktivitäten verliefen unter Stickstoff-Überdruck, um Oxidationseffekte zu minimieren, und alle Bohrgeräte wurden mit Formaldehyd sterilisiert, um eine induzierte mikrobielle Aktivität zu vermeiden. Das Bohrloch wurde mit Packern in Abschnitte unterteilt, ausgewählte Intervalle zum Sammeln des Porenwassers ausgebaut und kontinuierlich auf Druckveränderungen überwacht (Abb. 11). Steigende Drücke wurden hierbei als Zeichen für die Ansammlung von Gas und/oder Porenwasser gewertet. Die gesammelte Porenwasserprobe am Ende der Akkumulationszeit ermöglichte eine umfassende Charakterisierung mit physikalisch-chemischen Parametern, Haupt- und Spurenelementen, Isotopenanalysen einschließlich ¹⁴C und Headspace-Gasanalysen. Die detaillierte Beschreibung hierzu findet sich in Waber & Smellie (2008) und (Smellie et al. 2003).

Ein ausführlicher Überblick über den Ausbau von Sickerwasserbohrungen in Tonstein im Felslabor Mont Terri findet sich in Griffault et al. (2003) und Pearson et al. (2003b).

Probleme bei Sickerwasserbohrungen können sich vor allem durch mikrobielle Aktivitäten, fehlerhafte Abdichtung, geringe Zusickerung von Porenwasser oder neu geschaffene Wegsamkeiten und einen künstlichen hydraulischen Gradienten durch das Auffahren der Hohlräume ergeben (Pearson et al. 2003b; Smellie et al. 2003). Das Auftreten solcher Komplikationen kann zu einer Veränderung des ursprünglichen Porenwasserchemismus, atmosphärischer Verunreinigung (insbesondere mit ¹⁴C), geringen Probenvolumina oder einer künstlich erzeugten Vermischung verschiedener Wässer führen.

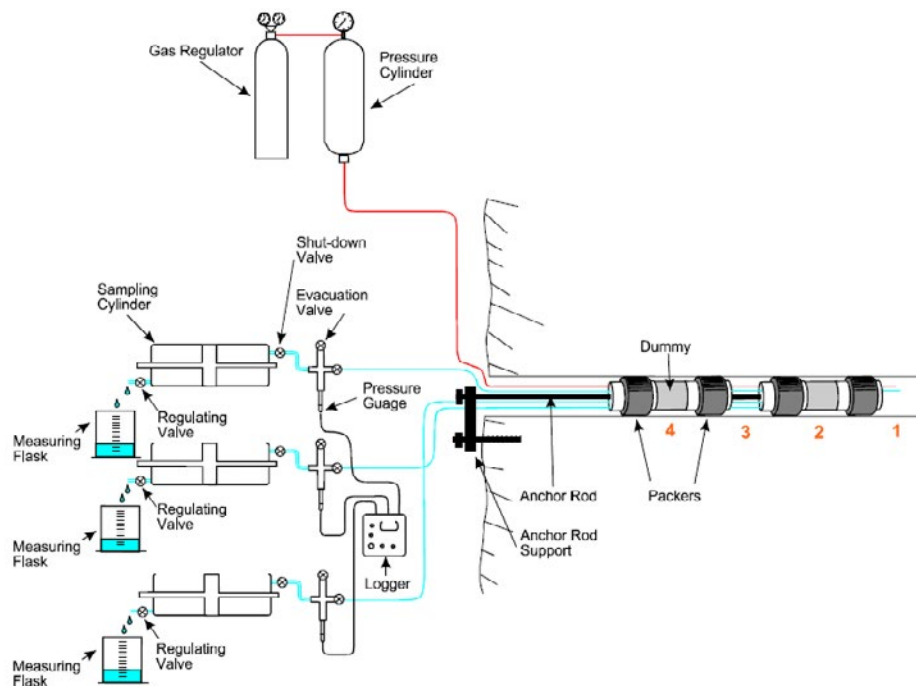


Abb. 11: Schematischer Aufbau der Sickerwasserbohrung in Äspö, Schweden aus (Smellie et al. 2003) freundlicherweise zur Verfügung gestellt von SKB. Abschnitte 2 und 4 der geeigneten Bohrung sind für die Sammlung von Porenwasserproben ausgebaut.

5.1.2 Indirekte Beprobung von Porenwasser

Indirekte Verfahren zur Beprobung von Porenwasser an Bohrkernen haben den Vorteil, dass sie bereits während einer obertägigen Standorterkundung angewendet werden können und dass sie im Vergleich zu Proben aus Sickerwasserbohrungen weniger Zeit für die Entnahme des Porenwassers benötigen. Eine möglichst umfängliche Charakterisierung des Porenwassers ist erstrebenswert, um die Porenwasserprobe und damit auch die daraus gewonnenen Informationen zur Altersdatierung in das Gesamtsystem des ewG oder Einlagerungsbereichs einordnen zu können. Da es bei den meisten indirekten Verfahren zur Beprobung von Porenwasser jedoch zu einer Verdünnung des Porenwassers kommt, können nur lückenhafte Rückschlüsse über die in-situ-Bedingungen gezogen werden (Waber & Smellie 2008).

Fallbeispiel – Gewinnung einer Porenwasserprobe

Bei einer Porenwasserbeprobung muss die äußere Beeinflussung der Probe während der Gewinnung und der Lagerung minimiert werden um eine möglichst ungestörte Probe zu erhalten. In einer Kampagne zur hydrochemischen Charakterisierung des anstehenden Grund- und Porenwassers des schwedischen Endlagerbetreibers SKB wurde uraninhaltes Grundwasser als Bohrspülung verwendet, um den Anteil der Bohrspülung an der gewonnenen Probe quantifizieren zu können (Smellie et al. 2008).

Vor ihrer Verwendung wurde die Spülung umfassend beprobt, sterilisiert (UV-Strahlung) und unter Stickstoff-Atmosphäre konditioniert, um ihren Redoxstatus den erwarteten in-situ Bedingungen anzupassen. Der Bohrkern wurde nach der Entnahme gereinigt und in Stickstoff gespülte PVC-Beutel und kunststoffbeschichtete Aluminiumfolie eingewickelt, um die Luftexposition und den Porenwasserverlust zu minimieren (Waber & Smellie 2008; Waber et al. 2009). Eine ähnliche Technik der Kernkonservierung wurde von Pearson et al. (2003b) für Tonsteinproben in Mont Terri angewandt. Ein Vergleich von unterschiedlich lange gelagerten Porenwasserproben zeigte dabei, dass diese Konservierungstechnik signifikante Veränderungen durch Oxidation oder Wasserverlust für Lagerzeiten von ein bis zwei Monaten verhindern kann.

Alle indirekten Probenahme-Verfahren erfordern die Kenntnis der Porosität und des Porenwassergehalts der Gesteinsprobe, um die Porenwasserkonzentration durch Massenbilanzierung abzuleiten. Um Oxidationsprozesse während der Probenahme zu vermeiden, sollten auch die Verfahren der indirekten Probenahme am besten unter anoxischen Bedingungen durchgeführt werden (Wersin et al. 2017).

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene indirekte Verfahren zur Beprobung von Porenwasser an Bohrkernen aus Ton- oder kristallinem Festgestein in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt:

Aqueous Leaching (destruktiv)

Für Aqueous Leaching werden zuerst die mit Bohrschlamm kontaminierten Außenränder des Bohrkernsegments entfernt, der verbleibende Bohrkern zerkleinert und bei 40 °C getrocknet (Pearson et al. 2003b). Anschließend werden die Gesteinsfragmente gemahlen und mit einer gut charakterisierten Flüssigkeit (z. B. destilliertes Wasser) in einem festgelegten Gestein zu Wasser-Verhältnis ausgelaugt. Aus den gemessenen Konzentrationen in der Laugungsflüssigkeit können dann die Porenwasserkonzentrationen konservativer, gelöster Stoffe (z. B., *Cl*, *Br*) durch Massenbilanzierung abgeschätzt werden. In Kombination mit Kationenaustauschdaten, mineralogischen Informationen und geochemischer Modellierung kann dieser Ansatz auch für eine detailliertere Charakterisierung des Porenwassers verwendet werden (Pearson et al. 2003b). Veränderungen des ursprünglichen Porenwasserchemismus können sich dabei durch das Freisetzen von Flüssigkeitseinschlüssen (z. B. Kristallwasser oder konnates Wasser) oder aufgrund geochemischer Reaktionen während des Laugungsprozesses ergeben. Waber & Smellie (2008) schlagen vor, Aqueous Leachings Tests zu verwenden, um das Potenzial für Beimengungen aus Flüssigkeitseinschlüssen bei alternativen Methoden zur Beprobung des Porenwassers zu bewerten. Eine ausführlichere Beschreibung des Verfahrens findet sich in Pearson et al. (2003b). Es ist zu berücksichtigen, dass die Auflösung von im Gestein

vorliegenden festen Salzen, z. B. von Sulfat- oder Halit-Zementen, die Beschaffenheit des Extrakts beeinflussen kann.

Bei Abwesenheit von Fluideinschlüssen können die gewonnenen Daten zu konservativen gelösten Inhaltsstoffen auf ihre Eignung für eine Altersdatierung des Porenwassers über Diffusionsprofile geprüft werden (5.2.4).

Core Out-Gassing

Die Core Out-Gassing Methode von Osenbrück (1996) eignet sich für die Entnahme von Edelgasproben (*He, Ne, Ar, Xe*) aus Porenwasser. Dafür wird der Bohrkern unmittelbar nach der Gewinnung in Teilstücke mit etwa 10 cm Länge geschnitten und die äußeren Ränder des Kerns werden entfernt, um eine Beeinflussung durch die Bohrspülung oder Entgasung zu vermeiden. Der verbleibende Kern wird umgehend in ein vakuumdichtes Gefäß verpackt und die im Gefäß befindliche Luft wird mittels alternierender Stickstoff-Spülung und Abpumpen entfernt. Anschließend wird das Gefäß gasdicht verschlossen und für die Entgasung gelagert. Nach einer Equilibrationsszeit von mehreren Wochen ist die quantitative Entgasung der Edelgase aus dem Porenwasser abgeschlossen und die Gasprobe kann aus dem Gefäß entnommen werden. Die Aufbereitung und Analyse der Mischgasprobe erfolgt dann analog zu den regulär aus Grundwasser gewonnen Edelgasproben an einem Massenspektrometer und die gemessenen Gaskonzentrationen werden auf den Porenwassergehalt bezogen. Die Core Out-Gassing Methode erfordert eine spezialisierte Feld- und Laborausrüstung und Gasleckagen können bei mehreren Verfahrensschritten auftreten (Mazurek et al. 2011). Eine detailliertere Beschreibung dieser Methode findet sich in Osenbrück (1996), Osenbrück & Sonntag (1996), (Lippmann 1998), Osenbrück et al. (1998), Rübel (2000) und Rübel et al. (2002). Die Methode wurde an allen möglichen Wirtsgesteinstypen erfolgreich durchgeführt.

Die gewonnenen Daten zu gelösten Edelgaskonzentrationen können auf ihre Eignung für eine Altersdatierung des Porenwassers über radiogenes Helium (5.2.3) oder Produktions-Diffusionsprofile geprüft werden (5.2.4).

Diffusive-Isotope Equilibration (für stabile Wasserisotope)

Die Diffusive-Isotope Equilibration Methode wird zur Messung der stabilen Wasserisotope (δ^2H , $\delta^{18}O$) im Porenwasser eingesetzt. Dazu wird der gereinigte Bohrkern in einem versiegelten Behälter mit einer kleinen Menge Wasser versetzt, welches eine ähnliche isotopische Zusammensetzung wie das erwartete Porenwassersignal hat (Pearson et al. 2003b). Nach einer Equilibrationsszeit von etwa 10 Tagen (Raumtemperatur) wird durch diffusiven Austausch das isotopische Gleichgewicht zwischen Porenwasser und zugefügtem

Wasser erreicht. Die stabilen Isotope des zugefügten Wassers werden analysiert. Anschließend wird ein zweiter Equilibrationstest durchgeführt, um den Porenwassergehalt des Gesteins zu bestimmen. Dabei wird ein Wasser mit einer sehr unterschiedlichen isotopischen Zusammensetzung verwendet. Das Signal der stabilen Wasserisotope im Porenwasser wird dann über eine Massenbilanzierung berechnet. Der durch Diffusive-Isotope Equilibration abgeleitete Porenwassergehalt kann von dem durch Ofentrocknung bestimmten Porenwassergehalt abweichen, da bei Diffusive-Isotope Equilibration auch adsorbiertes Wasser und Zwischenschichtwasser am Prozess beteiligt sind. Detailliertere Informationen finden sich in Pearson et al. (2003b).

Die gewonnenen Daten zu stabilen Wasserisotopen können auf ihre Eignung für eine Altersdatierung des Porenwassers über stabile Wasserisotope oder Diffusionsprofile geprüft werden (5.2.4).

Vakuum Destillation

Durch Vakuum Destillation können Porenwasserproben zur Bestimmung von stabilen Wasserisotopen gewonnen werden (Altinier et al. 2007; Rübel et al. 2002). Dafür wird der Bohrkern nach der Gewinnung gereinigt und in Teilstücke von etwa 10 cm Länge geschnitten. Um eine Beeinflussung durch die Bohrspülung zu vermeiden, werden die äußeren Ränder entfernt. Anschließend wird der verbleibende Bohrkern zerkleinert und in ein vakuumdichtes Gefäß gegeben, das durch eine externe Wärmequelle erhitzt werden kann. In der Methodenbeschreibung von Altinier et al. (2007), wird dieses Gefäß auf eine Temperatur von 50 °C erhitzt und für mehrere Stunden an ein Vakuum angeschlossen. Alternativ kann auch ein automatisiertes Vakuum-Extraktions System verwendet werden, bei dem die Destillation bei Temperaturen von 105 °C oder 150 °C stattfindet. Der freigesetzte Wasserdampf wird bei beiden Destillationsmethoden in einem Auffanggefäß gesammelt und mit Hilfe von flüssigem Stickstoff re-kondensiert. Anschließend erfolgt die Bestimmung der stabilen Wasserisotope analog zu Proben, die aus dem Grundwasser gewonnen wurden (Kapitel 4.1).

Die Vakuum Destillation Methode zeigt vor allem für Extraktionen bei niedrigen Temperaturen eine systematische Abweichung zu anderen Methoden, die mit Hilfe des Rayleigh Modells korrigiert werden kann (Altinier et al. 2007). Gleichzeitig zu der Extraktion wird meistens eine gravimetrische Bestimmung des Wassergehalts vorgenommen.

Die gewonnenen Daten zu stabilen Wasserisotopen können auf ihre Eignung für eine Altersdatierung des Porenwassers über stabile Wasserisotope oder Diffusionsprofile geprüft werden (5.2.4).

High Pressure Squeezing

Bei High Pressure Squeezing werden gereinigte Bohrkernsegmente mehrere Tage lang in einer Pressanlage unter hoher Auflast mechanisch ausgepresst. Bei Beprobungen von Tonsteinkernen aus Mont Terri konnten dabei Porenwassermengen zwischen 6 – 20 % des Gesamtwassergehaltes gewonnen werden (Pearson et al. 2003b). Ein laborübergreifender Test von verschiedenen Pressanlagen mit Spitzenlasten zwischen 60 – 512 MPa ergab, dass das Pressen am besten mit einer geringen Last begonnen und dann schrittweise gesteigert werden soll, um Überverdichtung und Einschließen von Porenwasser zu vermeiden. Zusätzlich ist es durch den Vergleich von Porenwasserproben aus verschiedenen Belastungsstufen möglich, den Formations-spezifischen Schwellendruck zu bestimmen, über welchem der Porenwasserchemismus eine verstärkte Veränderung aufweist (Wersin et al. 2017). Während des Pressvorgangs unterliegen die Wasserproben zum Teil einer starken Verschiebung des ursprünglichen Temperatur- und Druckregimes, chemischen Fraktionierungsprozessen durch die Kompaktion der Tonminerale, Entgasung und/oder Oxidation, wodurch sich ihre Zusammensetzung gegenüber der ursprünglichen Porenwasserchemie deutlich verändern kann Fernández et al. (2003); (Wersin et al. 2017). Diese Vorgänge sowie mögliche Umwandlungsprozesse während der Lagerung und eine hohe Messungenauigkeit aufgrund der geringen Probenmenge erschweren die Interpretation der Porenwasserprobe, insbesondere für Karbonat- und Redoxspezies (Wersin et al. 2017; Fernández et al. 2003).

High Pressure Squeezing eignet sich für verfestigte Tonsteine und tonhaltige Gesteine, kann aber aufgrund seiner geringen Kompressibilität nicht für kristallines Festgestein angewendet werden (Waber & Smellie 2008; Mazurek et al. 2011).

Die gewonnenen Daten zu konservativen gelösten Inhaltsstoffen können auf ihre Eignung für eine Altersdatierung des Porenwassers über Diffusionsprofile geprüft werden (5.2.4).

Out-Diffusion Experiments

Für Out-Diffusion Experimente wird ein Stück gereinigter Bohrkern in einen dampfdichten Behälter gelegt und eine Flüssigkeit mit bekannter Zusammensetzung (z. B. ultrareines Wasser) bei einem hohen Gestein- zu- Wasser Verhältnis zugegeben (Waber & Smellie 2008). Durch Diffusionsprozesse zwischen Porenwasser und der zugegebenen Flüssigkeit kommt es zu einer Angleichung der gelösten Stoffe in beiden Flüssigkeiten. Dabei wird der Behälter langsam rotiert, um eine chemische Schichtung zu verhindern. Der Fortschritt der diffusiven Angleichung wird durch die wiederholte Messung einer konservativen Spezies (z. B. Chlorid) überwacht. Sobald sich die Konzentration der konservativen Spezies stabilisiert hat, gilt der Diffusionsprozess als abgeschlossen und das Wasser wird auf die gelösten Stoffe analysiert. Die ursprünglichen Konzentrationen im Porenwasser werden anschließend

durch Massenbilanzierung der konservativen Spezies zurückgerechnet. Für reaktive Stoffe kann mit Hilfe von geochemischer Modellierung die Porenwasserkonzentration abgeschätzt werden (Smellie et al. 2003).

Die gewonnenen Daten zu konservativen gelösten Inhaltsstoffen können auf ihre Eignung für eine Altersdatierung des Porenwassers über Diffusionsprofile geprüft werden (5.2.4).

Quarz- Helium-Methode (Helium Equilibrium Method)

Helium kann bei ausreichend langer Diffusionszeit aus dem Porenwasser in Mikro-Defekte von Quarzmineralen diffundieren, in denen es sehr wahrscheinlich als Gasphase vorliegt (Lehmann 2003). Bei diesem Prozess bleibt der ursprüngliche Partialdruck aus dem Lösungsgleichgewicht mit dem Porenwasser erhalten, wodurch die Bestimmung des Heliumgehaltes im Quarz Rückschlüsse auf die Porenwasserkonzentration zulässt (Lehmann 2003; Tolstikhin et al. 2005; Tolstikhin et al. 2011; Smith et al. 2013; Gannibal et al. 2020). Für Quarzkristalle von 0,1-1 mm Durchmesser wird die Dauer bis zum Einstellen eines Gleichgewichts zwischen dem Helium im Porenwasser und dem Helium in den Quarzmineralen beispielsweise auf ~ 90.000 Jahre bei 70 °C Umgebungstemperatur geschätzt (Lehmann et al. 2003).

Bei der Quarz-Helium Methode (engl. helium equilibrium method) wird das in Quarzmineralen eingeschlossene Helium durch isotherme Erhitzung extrahiert. Diese Extraktion kann beispielsweise in einem Edelstahlgefäß ausgeführt werden, das durch äußere Wärmezufuhr auf ca 350 °C erhitzt wird (Gannibal et al. 2020). Anschließend erfolgt die Bestimmung der Sättigungskonzentration durch Heliumsättigung und darauffolgende Re-extraktion aus denselben Quarzmineralen. Die Bestimmung der Heliumsättigung erfolgt bei Gannibal et al. (2020) ebenfalls in einem Edelstahlgefäß durch eine Heliumzufuhr bei geringerer Temperatur, erhöhtem Druck und längerer Sättigungszeit (290 °C, 32 atm, 1008 Stunden). Über das ideale Gasgesetz kann anschliessend das für Helium zugängliche Gesamtvolumen der Quarzkörner bestimmt werden, mit dessen Hilfe die Berechnung der initialen Heliumkonzentration im Porenwasser möglich ist (Lehmann et al. 2003).

Vergleichsstudien zwischen Heliumkonzentrationen, die durch die Quarz-Helium Methode ermittelt wurden, mit Heliumkonzentrationen, die durch anderen Methoden bestimmt wurden, zeigen zum Teil sehr gute Übereinstimmungen (Tolstikhin et al. 2005), aber auch Abweichungen bis zu einer Größenordnung (Smith et al. 2013). Im Rahmen des Standortauswahlverfahrens bietet diese Methode den Vorteil, dass bei Umgebungstemperatur keine besondere Probenkonservierung angewandt werden muss und daher sogar eine Beprobung von bereits entnommenen Bohrkernen möglich ist (Gannibal et al. 2020).

Die gewonnenen Daten zu gelösten Heliumkonzentrationen können auf ihre Eignung für eine Altersdatierung des Porenwassers über radiogenes Helium (5.2.3) oder Produktions-Diffusionsprofile geprüft werden (5.2.4).

Ausführlichere Beschreibungen der indirekten Verfahren zur Beprobung von Porenwasser an Bohrkernen finden sich in der zitierten Literatur und insbesondere in Pearson et al. (2003b), Waber & Smellie (2007), Waber et al. (2009) und Mazurek et al. (2009). Studien zur Quarz-Helium Methoden finden sich in (Lehmann et al. 2003) (Tolstikhin et al. 2005; Tolstikhin et al. 2011; Smith 2015; Smith et al. 2013). Weitere Studien und Methodenbeschreibungen zur Gewinnung von Porenwasser und zu den damit verbundenen Problematiken finden sich in Revesz & Woods (1990), Altinier et al. (2007), Rübel et al. (2002), Girard et al. (2005), Moreau-Le Golvan & Michelot (1997) und Sacchi et al. (2001).

Für die Charakterisierung von Porenwasser in kristallinem Festgestein empfehlen Waber et al. (2009) nicht-destruktive Methoden anzuwenden bei denen die ursprüngliche Gesteinsstruktur erhalten bleibt, um eine Vermischung unterschiedlicher Flüssigkeitsreservoirs zu vermeiden. Systematische Aqueous Leaching Tests hatten einen Anstieg des Salzgehalts in Abhängigkeit von der Endkorngröße für zerkleinertes Kristallingesteins aus Äspö aufgezeigt, der höchstwahrscheinlich auf zunehmende Beiträge von Kristallwasser zurückzuführen war (Smellie et al. 2003). Anstelle von Aqueous Leaching Tests zeigten Out-Diffusion und Diffusive-Isotope Equilibration Experimente gute Ergebnisse für die Porenwasser-Charakterisierung in kristallinem Festgestein (Smellie et al. 2003; Waber & Smellie 2008).

Für die Charakterisierung von Porenwasser in tonhaltigen Formationen (Tonsteine, Schiefer und schiefrige Siltsteine) ist in Mazurek et al. (2011) eine tabellarische Methodenübersicht mit Methodenbeschreibung, Artefakten und Literaturverweisen enthalten. Pearson et al. (2003b) geben einen umfassenden Überblick über die indirekte Beprobung von Tonstein aus Mont Terri.

Rübel (2000) wandte die Core Out-Gassing Methode für Edelgasmessungen an Steinsalzproben von Bohrkernen aus dem Salzstock Gorleben an, aber eine auf aufradiogenen Helium-Konzentrationen beruhende Altersdatierung über Diffusionsprofile (5.2.4) war nicht möglich.

5.2 Fallstudien zur Altersdatierung von Porenwasser

Im zeitlichen Rahmen der Literaturrecherche wurden nur wenige Fallstudien zur Altersdatierung von Porenwasser gefunden. Es wurden keine Berichte über ^3H - oder ^{14}C -Messungen mittels übertägiger, indirekter Probenahme-Verfahren gefunden. Dies

ist unter anderem auf die sehr geringen Probenvolumina zurückzuführen, die mit diesen Verfahren üblicherweise gewonnen werden.

5.2.1 Porenwasserdatierung mit Tritium

Mit Hilfe von Sickerwasserbohrungen kann genügend Porenwasser für eine Altersdatierung mit ^3H aus gering durchlässigen Formationen gesammelt werden. Die ^3H -Analyse kann dann auf eine ähnliche Weise wie für Grundwasserproben, gegebenenfalls aber mit verringerter Probenmenge durchgeführt werden.

Bei Untersuchungen im Felslabor Mont Terri wurden nachgewiesene ^3H -Konzentrationen im Porenwasser im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Porenwasserprobe betrachtet, um zu beurteilen, ob der Tritiumnachweis auf eine nachträgliche Kontamination der Probe zurückzuführen ist oder nicht (Pearson et al. 2003b). Erhöhte ^3H -Konzentrationen in zwei Porenwasserproben der BWS-A1 Sickerwasserbohrung (7,0-7,3 TU) wurden beispielsweise als nachträgliche Verunreinigung interpretiert, da sich die chemische Zusammensetzung der tritiumhaltigen Proben nicht deutlich von der tritiumfreien Probe unterschied. Die Quelle der Verunreinigung blieb unbekannt aber in-situ Produktion von ^3H konnte für Konzentrationen in dieser Höhe für das Gestein ausgeschlossen werden. Für Wasserproben aus einer anderen Probenahmestelle (Sickerwasserzulauf aus liassischem Tonstein/Kalkstein) wurden hingegen die steigenden ^3H -Konzentration in Kombination mit sinkenden Chlorid Werten, als Indiz für eine junge Grundwasserkomponente genommen.

Für die Porenwasserproben aus der Sickerwasserbohrung in Äspö wurden aufgrund der insgesamt sehr geringen Probemengen (17-321 ml) keine Tritiumanalysen durchgeführt (Smellie et al. 2003).

5.2.2 Porenwasserdatierung mit ^{14}C

Mit Hilfe von Sickerwasserbohrungen kann genügend Porenwasser für eine Altersdatierung mit ^{14}C gesammelt werden, wobei das Analyseverfahren analog zu der ^{14}C Analyse von Grundwasserproben durch AMS erfolgt (Griffault et al. 2003). Die Akkumulationszeit von Porenwasserproben aus Sickerwasserbohrungen beträgt in der Regel mehrere Monate, wodurch das Risiko für atmosphärische Verunreinigung und prozessbedingte Veränderungen der Proben steigt (Bath & Pearson 2003; Griffault et al. 2003; Smellie et al. 2008).

Bath & Pearson (2003) berichten beispielsweise über signifikante ^{14}C -Aktivitäten von 1,5 und 9,8 pMC in Porenwasserproben aus Sickerwasserbohrungen im Felslabor Mont Terri. Da die höchsten Konzentrationen jedoch in Porenwasserproben gemessen

wurden, die eine sehr lange Akkumulationszeit aufwiesen (9 bis 12 Monate), wurden sie als atmosphärischen Verunreinigung interpretiert. Die ebenfalls bestimmten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte konnten in diesem Fall nicht zur Klärung der ^{14}C -Quelle beitragen.

Fallbeispiel – ^{14}C Datierung an Sickerwasser des Standorts Äspö

In einer Porenwasserprobe aus einer Sickerwasserbohrung in Äspö wurde eine ^{14}C -Aktivität von 57,3 pMC gemessen (Smellie et al. 2003). Dieser Wert entspräche in etwa der ^{14}C -Aktivität von neugebildetem Grundwassern bei gleichzeitiger Lösung von Kalzit und wurde aufgrund der sehr geringen hydraulischen Leitfähigkeit des Gesteins (10^{-14} - 10^{-12} m/s) als nicht wahrscheinlich erachtet. Die gemessene ^{14}C -Aktivität wurde stattdessen auf einen Fremdeintrag zurückgeführt, der eventuell durch Grundwasserzutritt aus angrenzenden Mikro-Klüften oder durch Oxidation von organischem Material zu Stande kam. Auffallend negative $\delta^{13}\text{C}$ Werte (-21,9 ‰ V-PDB) und der Nachweis von sulfatreduzierenden Mikroben wiesen auf eine Mineralisation von organischem Kohlenstoff hin. Als mögliches Substrat wurden dabei Methan, gelöster organischer Kohlenstoff und Ethanol von der Bohrlochreinigung in Betracht gezogen. Die Kohlenstoffquelle konnte jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. Eine spätere Porenwasserprobe aus dem gleichen Bohrlochintervall ergab eine deutlich niedrigere ^{14}C -Aktivität (39 pMC) und einen höheren $\delta^{13}\text{C}$ Wert (-3,79 ‰ V-PDB), der ein isotopisches Gleichgewicht mit dem im Gestein vorhandenen Kalzit anzeigte. Es wurde angenommen, dass möglicherweise noch etwas Restverunreinigung vorhanden war, dennoch wurde das Porenwasseralter auf mehrere tausend Jahre geschätzt (Waber & Smellie 2003). Die in Waber & Frapre (2003) und Waber & Smellie (2003) berichteten Porenwasser-Gesamt mengen von 17 bis 321 ml liegen unter der üblicherweise für ^{14}C -Analytik benötigten Probenmenge von 500-1000 ml.

5.2.3 Porenwasserdatierung mit radiogenem ^4He

Das von Osenbrück (1996) entwickelte indirekte Probenahme-Verfahren für Edelgase aus Bohrkernen (Core Out-Gassing) ermöglicht die Messung von radiogenem Helium und anderen Edelgasen (Ar, Ne, Xe) im Porenwasser von sehr gering durchlässigen Formationen. Das ^4He -Modell Alter des Porenwassers kann dann analog zum ^4He -Modell Alter im Grundwasser berechnet werden. Allerdings kann es vorkommen, dass bei der Interpretation des berechneten ^4He -Modellalters nur untere Altersgrenzen angegeben werden können, das Wasser also auch deutlich älter sein kann. Dies ist zum Beispiel der Fall, wenn sich ein stationäres Diffusionsprofil ausgebildet hat. In einem solchen dynamischen Gleichgewicht ist die Summe des ^4He Austrags gleich der Summe der ^4He Zuflüsse (Torgersen & Stute 2013). Die Auswertung der Diffusionsprofile wird in Kapitel 5.2.4 weiter ausgeführt.

Fallbeispiel – Grund- und Porenwasserdatierung Morsleben

In einer Studie zu Grund- und Porenwasseralter in den Sedimenten der Hut- und Nebengesteine des Allertal-Salzstockes (Wirtsgestein des Standortes Morsleben) wies Lippmann (1998) ^4He -Modellalter von bis zu 10 Ma für Porenwasser aus sehr gering durchlässigen Formationen nach. Die Studie verwendete radiogenes Helium in Kombination mit anderen Tracern ($\delta^{2}\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, ^3H , ^{14}C) und konnte durch die Gegenüberstellung von $\delta^{18}\text{O}$, NaCl und ^4He -Konzentrationen der Porenwasserproben Formationswässer mit präglazialen Ursprung nachweisen. Für die Abgrenzung zwischen den Alterszonierungen holozän, pleistozän und präpleistozän wurden typische Tracer-Variationsbreiten identifiziert. Die Altersinformationen der Porenwässer wurden räumlich interpoliert und in Isochronen dargestellt. Durch eine zweidimensionale Bilanzierung der ^4He - und Cl-Flüsse zwischen den verschiedenen Formationen konnte die Wasserdynamik des Sedimentsystems nachvollzogen und Subrosionsraten bestimmt werden. Die mittlere Verweilzeit des Grundwassers in einer Formationseinheit wurde dabei über das integrierte ^4He -Modellalter bestimmt.

5.2.4 Rekonstruktion der zeitlichen Entwicklung mit Diffusionsprofilen

Verändert sich die Konzentration eines Tracers über die Mächtigkeit der Formation, kann das resultierende Konzentrationsprofil auf die dafür verantwortlichen Prozesse untersucht werden. Ein möglicher Prozess ist der Transport des Tracers durch molekulare Diffusion. Diffusion an sich ist richtungsunabhängig, erkennbar wird sie aber dadurch, dass sie Konzentrationsgradienten abbaut, also durch eine netto Stoffbewegung von einem Gebiet mit höherer Konzentration zu einem Gebiet mit niedrigerer Konzentration. Unter Annahme von entsprechenden Randbedingungen kann die für die Ausprägung des gemessenen Profils benötigte Dauer des diffusiven Transports bestimmt werden. Diese Dauer ist dabei nicht direkt gleichzusetzen mit der Verweilzeit des Porenwassers, sondern gibt an, wie lange das Porenwasser sich nicht oder nur sehr wenig bewegt hat. Damit setzt die Dauer des diffusiven Transports eine untere Grenze für die Verweilzeit des Porenwassers (Osenbrück et al. 1998). Die Auswertung von Diffusionsprofilen kann zusätzlich die Quantifizierung einer maximalen advektiven Transportkomponente ermöglichen (Mazurek et al. 2011).

Wie bei den meisten tracerbasierten Methoden ist die Analyse eines Diffusionsprofils am besten, wenn die Ergebnisse mit Diffusionsprofilen anderer Tracer auf Plausibilität überprüft werden (Mazurek et al. 2011). In der Literatur erfolgreich eingesetzte Umwelttracer sind vor allem radiogenes Helium, Chlorid und stabile Wasserisotope. Die Analyse weiterer Tracer ($\delta^{37}\text{Cl}$, Br, I) wird in Mazurek et al. (2009) und Mazurek et al. (2011) diskutiert.

Ein Sonderfall bei diesen Umwelttracern bildet ^4He , da es durch den radioaktiven Zerfall von Uran und/oder Thorium in Gesteinsmineralien kontinuierlich neu gebildet wird. Nach der Freisetzung gelangt ^4He in das Porenwasser und wird durch molekulare Diffusion in Gebiete mit niedrigerer ^4He Konzentration transportiert, z. B. an die Erdoberfläche oder in Formationen, die ^4He -armes Grundwasser führen (Rübel 2000; Rübel et al. 2002; Mazurek et al. 2011). Nach einer anfänglichen Akkumulationsphase im Porenwasser kann dieser Prozess einen stationären Zustand erreichen, bei dem der diffusive Verlust von ^4He durch radiogene in-situ Produktion und den Heliumzufluss aus Liegendformationen ausgeglichen wird (Osenbrück et al. 1998). Die charakteristische Zeit bis zum Erreichen dieses stationären Zustands wird in Osenbrück et al. (1998) nach Carlslaw & Jaeger (1959) berechnet:

$$t = 4 \cdot \frac{1}{\pi^2} \cdot \frac{z^2}{D} \quad (22)$$

Dabei ist t die charakteristische Zeit, welche benötigt wird, ein stationäres Profil auszubilden, z die Mächtigkeit der betrachteten Formation und D der formationsspezifische Diffusionskoeffizient von ^4He .

Die Annäherung an den stationären Zustand wird häufig aus der Form des ^4He -Profils abgeschätzt. Das ^4He -Profil durch die Lauenburger Ton-Formation bei Gorleben zeigt beispielsweise eine symmetrische, parabolische Kurve mit niedrigen Konzentrationen an den Formationsrändern und der höchsten Konzentration im Formationszentrum (Abb. 12, Rübel (2000), Klinge et al. (2007)). Die symmetrische Verteilung wird durch angrenzende, durchströmte Grundwasserleiter im Hangenden und im Liegenden hervorgerufen, die aufgrund ihrer niedrigen ^4He -Konzentrationen als ^4He -Senken dienen. Rübel (2000) interpretierte diese Verteilung als stationäres Profil und näherte es erfolgreich durch einen Least-Square-Fit unter der Annahme geeigneter Randbedingungen an. Auf diese Weise konnte die formationsspezifische Diffusionskonstante für ^4He bestimmt und der minimale Zeitraum für die Ausprägung des Profils auf 80.000 Jahre abgeschätzt werden.

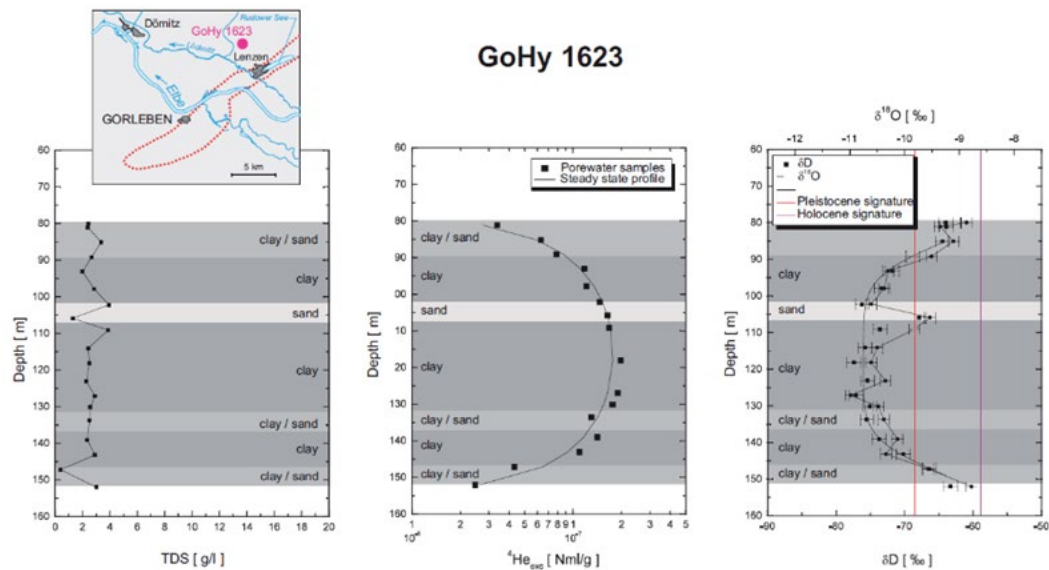


Abb. 12: Tiefenprofile des Gesamtlösungsinhalts (TDS), radiogener Heliumkonzentrationen und des Signals der stabilen Wasserisotope für Porenwasser des Lauenburger Ton bei Gorleben basiert auf Rübel (2000) in Klinge et al. (2007).

Für den Fall, dass sich das ^4He -Profil noch dynamisch dem stationären Zustand annähert, kann die Zeit, welche für die Ausbildung dieses Profils benötigt wird, durch Szenario-Modellierungen abgeschätzt werden (Mazurek et al. 2011). Eine solche Modellierung wird umso genauer, je besser die realen Anfangs- und Randbedingungen bekannt sind, was ein umfangreiches paläohydrogeologisches Wissen erfordert. An manchen Standorten hat sich gezeigt, dass dieses mit zunehmender Erkundung anwächst und so sukzessive genauere Aussagen getroffen werden können. Vor allem die Abschätzung der Porenwasserkonzentrationen zu Beginn der vorherrschenden Randbedingungen ist schwierig und mit großen Unsicherheiten verbunden. Eine Kreuzvalidierung mit anderen Diffusionsprofilen sowie eine sorgfältige Plausibilitätskontrolle der getroffenen Annahmen und Ergebnisse ist daher besonders wichtig.

Fallbeispiel – Diffusionsprofile in Tongestein

In einer Fallstudie simulierten Mazurek et al. (2011) die Diffusionsprofile verschiedener Tracer über den Opalinus-Ton im Felslabor Mont Terri. Das ^4He -Profil zeigte eine gekrümmte, annähernd symmetrische Verteilung mit abnehmenden Konzentrationen in Richtung des oberen und unteren Grundwasserleiters (Abb. 12). Die Daten der Heliumkonzentration basieren auf Messungen von Rübel et al. (2002), die für die Konzentrationsverteilung einen stationären Zustand zugrunde legen. Mazurek et al. (2011) interpretierten die Felddaten jedoch unter Hinzunahme der asymmetrisch verteilten Chlorid-Konzentrationen (Abb. 13) neu. Sie folgerten aus Szenarien-Modellierungen für verschiedene Anfangskonzentrationen

von Chlorid, dass die Aktivierung des oberen und unteren Grundwasserleiters durch meteorische Wässer wahrscheinlich in zwei getrennten Ereignissen vor 6 und vor 0,5 Millionen Jahren vor heute stattfand. Daraus ergab sich für die Simulation der Heliumkonzentrationen, dass sich das System noch im dynamischen Zustand befindet (Abb. 14). Die Größenordnung für die Dauer des diffusiven Transportregimes (6 Millionen Jahre) war jedoch ähnlich zu der zuerst von Rübel et al. (2002) errechneten Dauer von 9 Millionen Jahre unter Annahme eines stationären Zustands des Diffusionsprofils.

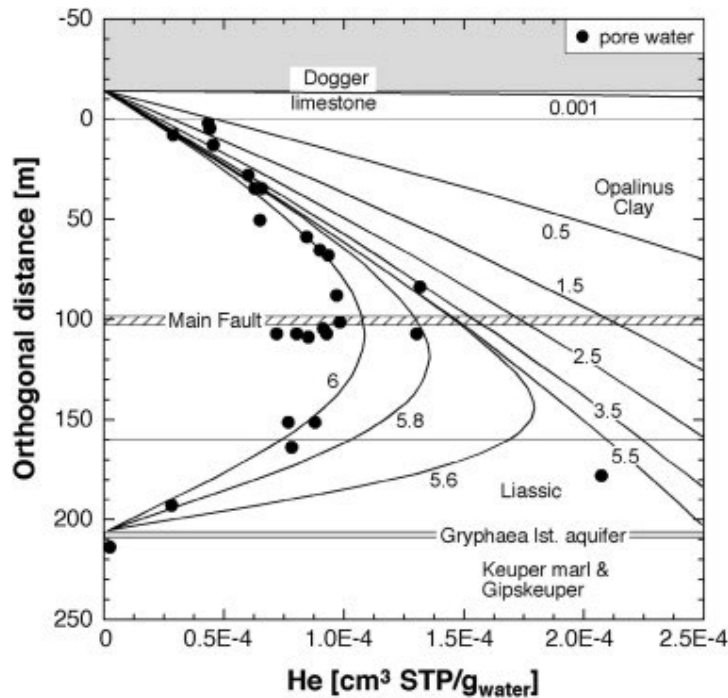


Abb. 13: Simulationsergebnisse (Linien) für die Heliumverteilung über den Opalinus-Ton aus Mazurek et al. (2011), Datenpunkte aus Rübel et al. (2002). Die Zahlen neben den Verteilungskurven zeigen die Dauer des diffusiven Transportregimes in Millionen Jahren seit der Aktivierung des oberen Grundwasserleiters durch meteorische Wässer (= Einsetzen der Randbedingung) an. Für den unteren Grundwasserleiter wurde die Aktivierung des Grundwasserleiters vor 0,5 Mio. Jahren zugrunde gelegt. Der Ausreißer im liassischen Sediment wurde aufgrund eines erhöhten H₂S-Gehalts im Probengas als Messfehler interpretiert.

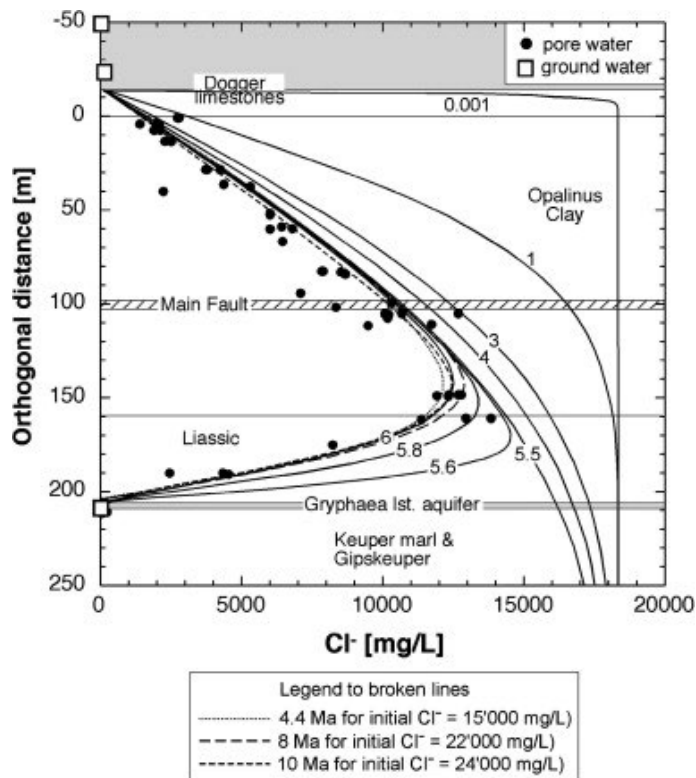


Abb. 14: Simulationsergebnisse für die Chloridverteilung über den Opalinus Ton aus (Mazurek et al. 2011), Datenpunkte aus Rübel et al. (2002). Die durchgezogenen Verteilungskurven nehmen eine Anfangskonzentration von 18.400 mg/l an, die unterbrochene Linien stellen Simulationsergebnisse für alternative Anfangskonzentrationen dar. Die Zahlen neben den Verteilungskurven zeigen die Dauer des diffusiven Transportregimes in Mio. Jahren seit der Aktivierung des oberen Grundwasserleiters durch meteorische Wässer (= Einsetzen der Randbedingung) an. Für den unteren Grundwasserleiter wurde eine Aktivierung vor 0,5 Mio. Jahren zugrunde gelegt.

Die oben aufgeführten Studien zeigen, dass für Tonstein durch die Analyse von Diffusionsprofilen eine Abschätzung der Porenwasserverweilzeit über die Dauer des diffusiven Transportregimes möglich ist. Vergleichbare Studien für kristallines Festgestein sind uns nicht bekannt. Für das Salzgestein zeigten Untersuchungen von Rübel (2000) zum Verhalten von radiogenem Helium im Salzstock Gorleben, dass der Transport von ^4He durch molekulare Diffusion im Steinsalz möglich ist und mit hoher Wahrscheinlichkeit in Wasserfilmen entlang von Korngrenzen stattfindet. Die Analyse der Verteilung von ^4He zwischen diesen, sich an Korngrenzen befindenden Wässern, kristallinem Steinsalz und makroskopischen Lösungs- und Gaseinschlüssen ergab jedoch, dass Heliumproduktion, -transport und -akkumulation höchstwahrscheinlich ein geschlossenes System bilden, in welchem Gaseinschlüsse die Hauptsenke für radiogenes Helium darstellen. Ein Transport von Helium zu den umgebenden Formationen erschien unwahrscheinlich, es sei denn, der Salzstock enthält Schichten mit höherer hydraulischer Leitfähigkeit.

5.2.5 Porenwasserdatierung mit Chlor-36

Für eine Datierung mit ^{36}Cl kann Porenwasser beispielsweise durch High Pressure Squeezing gewonnen werden, wobei das erforderliche Probenvolumen vom Chlorid Gehalt des Porenwassers abhängt. Da viele der für die Berechnung des ^{36}Cl -Alters von Porenwasser notwendigen Parameter nicht bekannt, bzw. nicht bestimmbar sind, erfolgt die Abschätzung des ^{36}Cl -Alters über einen Vergleich des gemessenen $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ Isotopenverhältnisses mit dem säkularen Gleichgewichts-Isotopenverhältnis. Die säkulare Gleichgewichtskonzentration von ^{36}Cl in Grund- oder Porenwasser stellt sich durch die in-situ Produktion von ^{36}Cl in der Formationsmatrix ein und kann anhand der Porosität und chemischen Zusammensetzung der Formationsmatrix berechnet werden (Nakata et al. 2018). Durch den Zerfall des aus atmosphärischem Eintrag stammenden ^{36}Cl nähert sich das gemessene $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ Isotopenverhältnis mit zunehmender Grund- und Porenwasser Verweilzeit an dieses Gleichgewichts-Isotopenverhältnis an, bis es nach circa 5 Halbwertszeiten ($\sim 1,5$ Millionen Jahre) nicht mehr von diesem unterschieden werden kann. Methodische Schwierigkeiten können sich durch die Beimischung von ^{36}Cl ‚totem‘ Chlorid, z. B. aus der Lösung von Evaporiten, und durch eine geringe Sensitivität gegenüber Beimischung von Wässern mit niedrigeren Chlorid Gehalten (z. B. Nakata et al. (2018), siehe Fallbeispiel) ergeben.

Fallbeispiel – Chlor-36 Datierung in Porenwasser aus Tonsteinformationen

In einer Feldstudie verwendeten Nakata et al. (2018) das $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ Isotopenverhältnis in Kombination mit radiogenem Helium und stabilen Wasserisotopen zur Bestimmung des Porenwasseralters in Bohrkernen aus zwei Zielformationen des Horonobe Felslabors in Hokaido, Japan. Die gemessenen $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ Isotopenverhältnisse beider Tonsteinformationen lagen im Rahmen der Messungengenauigkeit sehr nahe an den säkularen Gleichgewichts-Isotopenverhältnissen, wobei für die tiefere Wakkanai Formation ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}_{\text{sec}} \sim 8 \cdot 10^{-15}$) ein signifikant höherer Wert als für die flachere Koetoi Formation ($^{36}\text{Cl}/\text{Cl}_{\text{sec}} \sim 4 \cdot 10^{-15}$) errechnet wurde. Die Mobilität des Porenwassers zwischen den Formationen und einer weiteren, tiefer liegenden Formation (Masuporo Formation: $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}_{\text{sec}} \sim 15 \cdot 10^{-15}$) wurde anhand eines Tiefen spezifischen Vergleichs zwischen Messwerten und säkularen Gleichgewichts-Isotopenverhältnissen bewertet. Dabei wurde keine tiefenabhängige Abweichung der Messwerte von ihren säkularen Gleichgewichts-Isotopenverhältnissen festgestellt und gefolgert, dass es seit der Hebung der Formationen keinen Porenwasser Austausch zwischen den Formationen gegeben hat. Schwierigkeiten ergaben sich durch eine hohe Messungengenauigkeit der sehr niedrigen $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ Isotopenverhältnisse, die den Vergleich der Werte erschwerte. Aus der guten Übereinstimmung zwischen den Messwerten und den säkularen Gleichgewichts-Isotopenverhältnissen wurde geschlossen, dass das Porenwasser sehr viel älter als die Halbwertszeit von ^{36}Cl sein muss und eventuell seit der Hebung der Formation stagniert hat. Die Werte für radiogenes Helium und stabile Wasserisotope hingegen zeigten für manche Meßstellen den Einfluss jüngerer Wässer

an, der vermutlich aufgrund niedriger Chlorid Konzentration des jüngeren Wassers und der hohen Messungsgenauigkeit der ^{36}Cl Werte nicht festgestellt wurde. Die Autoren empfehlen daher Datierungen mit Hilfe von ^{36}Cl stets in Kombination mit anderen Methoden anzuwenden.

6 Grundwasserdatierung und der Mehrwert der hydrogeologischen Systembetrachtung

Grundsätzlich stellt sich die Interpretation von Tracern zur Altersdatierung komplex dar, da ihre Konzentrationen im Grundwasser von mehreren Faktoren beeinflusst werden. Beispiele hierfür sind u. U. die zeitliche Veränderung des Eingangssignals, teilweise gegebene unterirdische Produktion, mögliche geochemische Veränderungen sowie Mischungsprozesse. Die gemessene Konzentration spiegelt immer die kumulativen Auswirkungen solcher Prozesse wider, die über Zehner bis Millionen von Jahren integriert sind. Aus diesem Grund ist häufig die Genauigkeit einer Altersbestimmung mittels nur einer Methode oder nur einzelner Grundwasserproben mit Fehlern behaftet, die weit über die reinen analytischen Fehler hinausgehen können. Bezüglich der Grundwasserdatierung im Kontext des StandAG gibt es daraus folgend zwei Konsequenzen:

Einerseits geht es allein darum, dass im ewG zweifelsfrei kein junges Grundwasser vorhanden sein darf (Ausschlusskriteriums Grundwasseralter). Diese Aussage ist zu treffen im Rahmen der Meßfehler, der Hintergrundwerte und ggf. einem Vertrauensintervall (mögl. methodisch-systematischen Fehler), diese Fehlerangaben sind besonders wichtig und lassen eine quantitative Altersangabe im Umkehrschluss in den Hintergrund treten. (Beispiel: Es ist unerheblich, ob eine Grundwasserprobe 18 oder 52 Jahre alt, oder zwischen 18 und 52 Jahre alt ist – im Sinne des StandAG ist es jung.)

Andererseits liegt ein großer Wert in der Vielzahl und der mit unterschiedlichen Methoden und Tracern erhobenen Grundwasserdaten in dem untersuchten Gebiet, die die Grundlage für eine Systembetrachtung legen. Denn Studien haben gezeigt, dass es notwendig ist, mehrere Tracer zu messen und zugleich mathematische Modelle zur Interpretation der Messungen zu verwenden (Park et al. 2002; Suckow et al. 2018), um ein Systemverständnis zu entwickeln.

Bei der Interpretation von Grundwasseraltern ist es ausdrücklich empfehlenswert, die Wechselwirkung zwischen Wässern aus dem Wirtsgestein und aus den darüber liegenden geologischen Schichten zu verstehen (NAGRA 2002). Selbst bei fehlender Grundwasserströmung findet ein Austausch gelöster Stoffe zwischen verschiedenen Gesteinsformationen langfristig durch Diffusion und Lösungsprozesse statt, was die Tracer-

konzentrationen beeinflusst (Abb. 15). Die Randbedingungen für die Tracertransportprozesse im Wirtsgestein werden durch die Prozesse in den angrenzenden Schichten bestimmt (Mazurek et al. 2011). Beispielsweise haben sich oder werden sich Grundwassersysteme oberhalb des ewG in durchlässigeren Schichten in der für die Endlagerung relevanten Zeitskala von bis zu einer Millionen Jahre durchaus zeitlich verändern. Das liegt daran, dass sich aufgrund von Veränderungen der Geomorphologie, des Klimas, der Vegetation und der Oberflächenhydrologie auch die Fließbedingungen und die hydraulischen Eigenschaften der Gesteine ändern können. Prozesse wie Zementierung, Mineralauflösung, Tektonik und Sedimentverdichtung können die Durchlässigkeit sowohl verringern als auch erhöhen – mit entsprechenden Auswirkungen auf die Fließmuster des Grundwassers. Werden solcherlei Paläo-Randbedingungen in heute angetroffenen Wässern erkannt, tragen diese oft zur Ableitung realistischerer Altersinformationen bei. Dabei muss erwähnt werden, dass die Rekonstruktion der Veränderungen in den Grundwasserströmungssystemen über Zeiträume von Tausenden von Jahren eine schwierige Aufgabe und mit großen Unsicherheiten verbunden ist. Der Hauptgrund ist der Mangel an Daten über die Grundwasserneubildungsraten, das Paläo-Klima, die Vegetation und die Hydrologie über die relevanten Zeiträume. Besonders schwierig ist die Rekonstruktion vergangener Niederschlagsraten. Paläogeographische Rekonstruktionen auf der Grundlage von Proxydaten (z. B. $\delta^{18}\text{O}$ Werte von Speleothemen in Höhlensystemen, (Markowska et al. 2020) können Eingrenzungen liefern, wenn auch mit großer Unsicherheit. In Gebieten, die während der Eiszeiten von Eisbedeckung oder Permafrost betroffen sind, haben das Vordringen und der Rückzug der Gletscher sowie das Einfrieren und Auftauen des Permafrosts die Hydrologie und Hydrogeologie vollständig oder teilweise verändern.

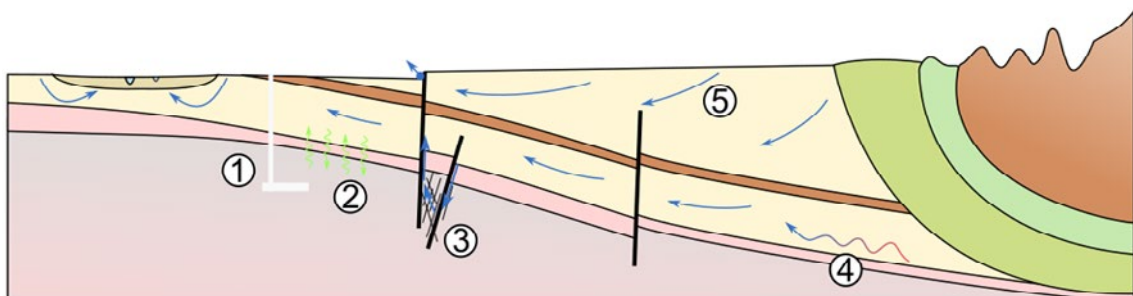


Abb. 15: Illustration des Austausches von gelösten Stoffen und Wasser zwischen dem kristallinen Grundgestein (Wirtsgestein, violett-rosa) und dem sedimentären Grundwasserleitersystem (gelb-braun) mit aktiver Grundwasserströmung. 1 Endlagerbereich, 2 diffusiver Austausch (von Radionukliden und Tracern), 3 Störungszone mit Kluffströmung, 4 hydrothermaler Bereich, 5 topografiegetriebene Strömung.

Ein weiterer wichtiger Grund, die Grundwassersysteme in den mit dem Wirtsgestein in Kontakt stehendem Gebirge zu untersuchen, ist das Verständnis der geologischen und hydrogeologischen Dynamik im Neben- und Deckgebirge. Das Alter des Grundwassers in den begrenzenden Schichten bildet eine Schlüsselinformation, da es einen Hinweis auf

die Zeit gibt, in der sich das Grundwasserfließsystem bis zum aktuellen Status entwickeln konnte. Damit ergeben sich Informationen über die hydro- und geodynamischen Prozesse im betrachteten System.

Es ist wichtig zu erkennen, dass verschiedene Arten von Daten für verschiedene Zeitskalen gelten. So breiten sich beispielsweise Änderungen der hydrologischen Randbedingungen, die durch Veränderungen der Grundwasserneubildung oder der Flusswasserstände verursacht werden, relativ schnell aus, sodass die Grundwasserstände tendenziell die modernen Strömungsmuster im Grundwassersystem widerspiegeln. Die chemische und isotopische Zusammensetzung des Grundwassers hingegen reagiert aufgrund der geringen Fließgeschwindigkeit des Grundwassers und einem oft anzutreffenden Stockwerksbau der Grundwasserleiter langsamer. Dies bedeutet, dass es Tausende von Jahren oder mehr dauert, um Wasser im Grundwasserleiter auszutauschen. In der Praxis bedeutet dies, dass die im Grundwasserleiter aktuell angetroffenen Tracermuster immer noch von den Strömungsbedingungen geprägt sind, die in der Vergangenheit herrschten. Studien haben gezeigt, dass Tracerverteilungen eine andere, manchmal sogar entgegengesetzte Fließrichtung anzeigen als die heutigen Grundwasserstände implizieren, z. B. Suckow et al. (2018), Grasby & Betcher (2000).

Der Grundwasserfluss wird durch Gradienten getrieben. Dies können topographische, Temperatur- oder Dichtegradienten sein. Lithologische Variationen und strukturelle Merkmale wie Störungszonen haben einen wichtigen Einfluss auf die entstehenden Fließmuster. Salinitäts- und Temperaturdaten müssen überprüft werden, um die Neigung zur konvektiven Strömung, d. h. die durch Variationen der Grundwasserdichte getriebene Strömung, zu ermitteln. Thermisch bedingte Konvektion kann in tieferen Teilen von Sedimentbecken mit einem hohen geothermischen Gradienten wichtig sein (Abb. 15, Guillou-Frottier et al. (2013)). Wo dies der Fall ist, wird die Ableitung der Grundwasserströmungsrichtung aus Wasserstandsmessungen komplizierter als bei Systemen mit vernachlässigbaren Dichteunterschieden. Auch die Zirkulation von tiefliegendem Grundwasser entlang von Störungssystemen (Abb. 15) muss bewertet werden, um ein vollständiges Bild aller möglichen Migrationspfade innerhalb des Systems zu erhalten.

Ein konzeptionelles Modell der Grundwasserströmungsmuster und wie diese sich im Laufe der Zeit verändert haben oder sich in Zukunft verändern könnten, kann durch die kombinierte Interpretation verschiedener Datentypen erarbeitet werden. Der höchste Grad an Datenintegration wird erreicht, wenn einzelne Datensätze zu einem numerischen Grundwassermodell der interessierenden Region zusammengeführt werden. Ein Grundwasserströmungsmodell verlangt Eingabedaten, die den strukturellen geologischen Rahmen, die hydraulischen Eigenschaften der geologischen Schichten, die Grundwasseranreicherungs- und Abflusszonen, die Wechselwirkung des Grundwassers mit

dem Oberflächenwassernetz definieren. Dies erfordert einen langfristigen Aufwand, aber solche Modelle sind nützlich, um die Plausibilität des/der vorgeschlagenen konzeptuellen hydrogeologischen Modells/Modelle zu prüfen.

Darüber hinaus können Modelle die Interpretation von Altersdaten unterstützen, wenn der Transport gelöster Stoffe simuliert wird. Modelle für den gelösten Transport geben Einblick in die Migration von Tracern, die durch die kombinierte Wirkung von Grundwasserströmung (Advektion), Vermischung (durch hydrodynamische Dispersion und Diffusion), chemischen Reaktionen und radioaktivem Zerfall verursacht wird. Eine gemessene Tracerkonzentration ist oft doppeldeutig interpretierbar. Beispielsweise kann 50 pMC (^{14}C) bedeuten, dass das Wasser 5.730 Jahre alt ist, oder dass es eine Mischung von sehr jungem mit sehr altem Grundwasser ist. Mit numerischen Modellen lassen sich manche Hypothesen/Szenarien ausschließen. Modelle für den Transport gelöster Stoffe erfordern noch mehr Eingabedaten als Grundwasserströmungsmodelle. Wenn aber genügend Daten verfügbar sind, können sie ein unverzichtbares Werkzeug sein, um verschiedene Hypothesen über die Herkunft und die Migrationspfade von Tracern zu testen und dadurch die inhärente Unsicherheit der Dateninterpretation zu verringern. Neben der Plausibilitätsprüfung von Szenarien zur Interpretation der gemessenen Tracerdaten, können Grundwasserströmungs- und Stofftransportmodelle zusätzlich Aussagen über die Charakterisierbarkeit der regionalen Hydrogeologie ermöglichen, in dem sie die Prüfung der räumlichen Repräsentativität von Einzelmessungen (Permeabilität, Porosität, Mächtigkeit, etc.) gestatten.

7 Möglichkeiten der Grundwasserdatierung im Standortauswahlverfahren

7.1 Anwendung der Grundwasserdatierung im Auswahlverfahren

Das StandAG schließt Gebirgsbereiche für die Einlagerung von wärmeentwickelnden, hochradioaktiven Abfällen aus, in denen junges Grundwasser nachgewiesen worden ist. Junges Grundwasser wird in diesem Zusammenhang über den Nachweis der Tracer ^3H und ^{14}C im Grundwasser definiert. Aus Erfahrungen vergangener Forschungsarbeiten ist bekannt, dass es bei der Beprobung von Grundwasser in den geringdurchlässigen Gebirgsbereichen, die nach StandAG für die Einlagerung und den ewG gefordert sind (§23 Mindestanforderungen), zu atmosphärischen Verunreinigungen und damit potentiell zu Fehlinterpretationen der Messwerte kommen kann (Kap. 5). Darüber hinaus ist bekannt, dass bei einer punktuellen Beprobung in Raum und Zeit innerhalb eines Fließsystems nicht ein einzelnes Alter, sondern eine Population verschiedener Grundwasseralter zu erwarten ist. In welchem Maße dies auch in geringdurchlässigen Gebirgsbereichen mit

geringen bis stagnierenden Fließbedingungen ausgeprägt ist, ist von der Art und Genese des Gesteins und des Gebirges abhängig. Die prinzipiellen physikalischen, chemischen und mechanischen Unterschiede und Eigenschaften der potentiellen Wirtsgesteine Steinsalz, Tongestein und Kristallingestein spiegeln sich in den zu erwartenden Alterspopulationen wider und es bedarf diesbezüglich einer jeweiligen Einzelfallbetrachtung. Aber auch die Stoffeigenschaften der zur Bewertung herangezogenen Tracer spielen eine Rolle beim Transport in diesen Gesteinen. Empfehlenswert ist es daher, nicht nur die zwei Tracer ^3H und ^{14}C im Rahmen des Ausschlusskriteriums zu untersuchen, sondern auch weitere Stoffe als Indikatoren für das Grundwasseralter zu betrachten.

Neben dem Ausschlusskriterium Grundwasseralter könnten auch Stoffkonzentrationen und -verhältnisse als Indikatoren herangezogen werden, die auf altes Grundwasser bzw. lange Verweilzeiten hinweisen und damit die Beurteilung über wünschenswerte Charakteristika als qualitatives Kriterium unterstützen. Für eine solche Betrachtung eignen sich vor allem Isotopenverhältnisse der Edelgase *Ar*, *Ne* und *Xe*, Temperatur sowie hydrochemische Parameter, z. B. der Gesamtlösungsinhalt, einzelne Stoffkonzentrationen und ggfs. der Redoxstatus.

Angestrebt werden sollte eine möglichst umfassende Untersuchung der angetroffenen Grundwässer, die eine in sich schlüssige Interpretation der gewonnenen Altersinformationen und deren räumliche Ausdehnung ermöglicht. Inwiefern eine umfassende Untersuchung der Wässer umgesetzt bzw. gestaltet werden kann, hängt in diesem Zusammenhang maßgeblich von den Aufschlussverhältnissen und den für die Untersuchungen verfügbaren Wasservolumina ab. Diese werden sich in den Stadien der Standorterkundung sicherlich variabel darstellen und dementsprechend müssen angepasste Untersuchungskonzepte für das ewG und den Einlagerungsbereich aus dem derzeitigen Stand von Wissenschaft und Technik weiterentwickelt oder gegebenenfalls gänzlich neu entwickelt werden.

Neben der Anwendung der Grundwasserdatierung im ewG und Einlagerungsbereich, auf die das StandAG abhebt, ist die entsprechende Untersuchung des Nebengesteins und Deckgebirges für die Standortbeurteilung sinnvoll. Die im Gesetz vorgenommene Fokussierung auf den ewG bzw. den Einlagerungsbereich bedeutet, dass die Anwesenheit von jungem Grundwasser in einem Untersuchungsgebiet der Standorterkundung nicht grundsätzlich zu dessen Ausschluss führt. Dies wäre auch nicht sinnvoll, da in der Bundesrepublik Deutschland in den quartären und tertiären Lockergesteinen bzw. den Auflockerungszonen der Festgesteine überwiegend junge Grundwässer nachweisbar sein werden (Pfund et al. 2016). Es kommt also darauf an, die hydraulisch wirksame Trennung der von jungen Grundwässern erfüllten, hydrogeologisch „aktiven“ Zone auf der einen Seite von dem ewG und dem Einlagerungsbereich auf der anderen Seite nachzuweisen.

Diese Trennung der oberen, hydrogeologisch aktiven von der tieferen Zone mit sehr langsam fließendem oder stagnierendem Grundwasser, kann sich durch klar identifizierbare Parametersprünge (geochemisch, hydraulisch) über die Grenzflächen der Kompartimente äußern, wobei das Grundwasseralter dabei nur ein Kriterium ist. Eine Abwesenheit von nachweisbarem ^3H bzw. ^{14}C alleine ist dabei kein Nachweis, da sich dies in mächtigeren Formationen aufgrund der natürlichen Altersschichtung des Grundwassers über längere Zeitskalen auch ohne wirksame Trennflächen einstellen kann. Unterstützende Kriterien, wie unterschiedliche Grundwasserstände (Druckniveaus) und eine starke Veränderung der Hydrochemie (z. B. Salzgehalt) bzw. Isotopie (z. B. Signaturen der stabilen Wasserisotope) sind für die Interpretation und Beurteilung zu berücksichtigen. Aber auch die vertikal orientierte Beprobung von Grundwasser über mächtige Grundwassersysteme und darauf abgestimmte Untersuchung zum Grundwasseralter mit verschiedenen Tracern, über die sich verschiedene Zeitskalen abdecken lassen, sind für die hydrogeologische Interpretation und für die Verbesserung des Systemverständnisses äußerst hilfreich.

Besondere Bedeutung bei der Beurteilung der Neben- und Deckgebirge kommt tiefreichenden Strukturen zu, die ein Vordringen junger, oberflächennaher Grundwässer in größere Tiefen fördern. Dazu zählen tektonische Störungen, wobei durch die Bewegung der Gesteinspakete gegeneinander Zonen erhöhter Durchlässigkeit in der Störungsbahn selber bzw. Verbindungen zwischen durchlässigen Gesteinsformationen geschaffen werden können. Störungen stellen aber nicht per se eine Zone erhöhter Durchlässigkeit dar. Bei Verschmieren von Tonen in Störungszonen können sich auch hydraulisch abdichtende Wirkungen einstellen (Wallbraun 1992; Bense et al. 2013). Bei Tonformationen sind räumlich fazielle Ausprägungen zu berücksichtigen, d. h. es kann nicht immer davon ausgegangen werden, dass entsprechende Formationen über große Flächen oder Räume identisch gering durchlässig ausgebildet sind. Im glazial überprägten Raum, besonders in der Norddeutschen Tiefebene sind subglaziale Rinnen von großer Bedeutung, da sie z. T. mehrere hundert Meter tief einschneiden und dabei abdichtende Tonformationen durchtrennen können (Gabriel et al. 2003; Steuer et al. 2009; Wiederhold 2009). In den o. g. Fällen kann die Altersdatierung des Grundwassers nützlich sein, um lokal verstärkte Tiefenzirkulation von jungen Wässern nachzuweisen. Insgesamt kann die Datierung von Grundwasser in Neben- und Deckgebirge das hydrogeologische Systemverständnis der zu erkundenden Standorte fördern und damit zu einer sichereren Standortbeurteilung führen.

Ein weiterer Anwendungsfall für die Datierung von Grundwasser ist die Kalibrierung bzw. Validierung von numerischen Strömungs- und Transportmodellen, die für die Auswirkungsprognose und Beurteilung der Langzeitsicherheit wichtig sind. Hierfür sind Altersinformationen häufig unerlässlich, um die Güte und Prognosefähigkeit von numerischen Modellen beurteilen zu können.

Dokumentation und Probleme der Grundwasserbeprobung

Das Grundwasseralter ist das Ergebnis einer Interpretation von Messwerten. Daher sind die zu Grunde liegenden Rohdaten, die Annahmen, Berechnungsverfahren und die Fehlerbereiche für jeden Messwert zu dokumentieren, vorteilhaft in einem standardisierten Datenbankformat. Dies erlaubt eine Nachvollziehbarkeit der Grundwasseralter und ggf. eine Neuinterpretation, falls zukünftig neue Erkenntnisse bzw. neue Auswerteverfahren zur Verfügung stehen.

Es ist unerlässlich, die Art der Beprobung und ggf. den Ausbau der Messstelle zu dokumentieren, da diese einen erheblichen Einfluss auf die Bestimmung bzw. Interpretation der Grundwasseralter haben können. Die Interpretation von Altersdaten, die an Proben aus Messstellen mit langen Filterstrecken gewonnen werden, ist problematisch, da es dort zu einer nicht nachvollziehbaren Durchmischung von Wässern unterschiedlicher Alter und folglich der ermittelten Grundwasseralter kommen kann. Messstellen mit unzureichender Ringraumabdichtung können zu einer Verschleppung von jungen Wässern in größere Tiefen führen und dadurch eine größere Tiefenlage der Jungwässer vortäuschen. Für jedes Grundwasseralter ist daher klar nachzuweisen aus welcher Tiefe die Probe kommt bzw. für welchen Tiefenbereich sie repräsentativ ist. Die Grundwasseraufschlüsse aus denen die Proben gewonnen werden, müssen nachweislich dem Stand der Technik entsprechen.

Die Qualität jeder Grundwasserprobe – und damit auch einer solchen für die Altersdatierung – hängt neben der Probenahmetechnik und der Filterlänge (z. B. Houben et al. (2018)) von der Integrität der Messstelle ab. Die Probenahme geschieht in der Annahme, dass die Probe aus dem Tiefenintervall zwischen der Ober- und Unterkante der Filterstrecke kommt, ggf. mit geringeren Anteilen von oberhalb und unterhalb.

Folgende bauliche Fehler können dazu führen, dass Wasser aus anderen Tiefenbereichen, gewöhnlich von oberhalb, in die Messstelle eintritt und damit zu einer Mischprobe und einer Verfälschung der Grundwasseralter führt (Houben & Treskatis 2020):

- undichte Rohrverbindungen (Verschraubungen)
- unvollständige Ringraumabdichtung
- fehlende Ringraumabdichtungen

Desweiteren können im Laufe der Zeit hinzukommen (Houben & Treskatis 2020):

- mechanische Beschädigung von Rohren, z. B. durch Belastungsbruch, Schlagbeschädigung,

- Materialalterung: Versprödung bei Kunststoffen bzw. Korrosion bei metallischen Werkstoffen
- Setzungen der Kiesschüttung mit folgendem Verrutschen der Ringraumabdichtung
- Erosion von Ringraumabdichtungen

Zum Nachweis dieser Probleme dienen hauptsächlich bohrlochgeophysikalische Methoden (Houben & Treskatis 2020):

- Kamerabefahrung: mechanische Schäden, undichte Verbindungen (dort oft Verfärbungen sichtbar)
- Flowmeter-Befahrung: Identifizierung von (unerwünschten) Zuflusszonen
- Elektromagnetische Wanddickenmessung (EMDS): Korrosion
- Fokussiertes Elektro-Log (FEL): Dichtigkeit von Rohverbindungen
- Gamma-Ray-Log (GR) bzw. segmentiertes Gamma-Log (SGL) zum Nachweis der Anwesenheit einer Ringraumabdichtung
- Gasdynamischer Test (GDT): Nachweis der Dichtigkeit von Ringraumabdichtungen
- Cement-Bond-Log (CBL): Nachweis der Zementierung von Stahlrohren

Diese Methoden können bei neuen Messstellen zur Kontrolle des korrekten Ausbaus dienen, bei älteren zur Überprüfung.

Bei Feststellen von erheblichen Problemen müssen die Ergebnisse einer Beprobung wahrscheinlich verworfen werden, wenn der Anteil der Zumischung nicht nachträglich bestimmt und herausgerechnet werden kann. Mischungen verschiedener Grundwässer können geochemische Reaktionen induzieren, die zur Veränderung der Probe führt.

Sanierungen von problematischen Messstellen, z. B. durch nachträgliche Abdichtungen, sind begrenzt möglich (Houben & Treskatis 2020). Sie sind aber oft sehr kostspielig, so dass oft eine Verfüllung und ein Neubau erforderlich sein werden. Nicht sachgemäß verfüllte Altmessstellen können benachbarte Messstellen kontaminieren.

7.2 *Natürlicher Hintergrund der Tracer*

Für die Beurteilung der natürlichen Hintergrundkonzentration eines Tracers sind einerseits die Einbringung oder Bildung im betrachteten System und andererseits die messtechnische Nachweisbarkeit von Bedeutung. Für die Isotope ^3H und ^{14}C ist zum einen die kosmogene Bildung (d. h. die konstante Erzeugung durch kosmogene Nuklide in der Atmosphäre), zum anderen der Eintrag durch Nukleartechnik seit den 1950er Jahren, Kernkraftwerke und Aufbereitungsanlagen wichtig. Beide Aspekte führen zu einer starken räumlichen und zeitlichen Variabilität des Gehaltes dieser Isotope in der Umwelt. Für ^3H wurde in frühen Untersuchungen ein natürlicher Hintergrundwert von $1 \cdot 10^{-18}$ Mol ^3H zu einem Mol Wasserstoff angenommen (Michel (2005) nach Grosse et al. (1951)). Weitere Untersuchungen anhand von Weinproben wurden von (Roether 1967) und (Fischer et al. 1980) durchgeführt.

Eine Klassifizierung als „nicht durch junges Wasser beeinflusster Bereich“ wäre nur im Falle von Nullwerten zweifelsfrei. Das ist messtechnisch nicht möglich, da die Nachweisgrenze auch mit den sensibelsten Geräten immer einen Wert über Null liefert. Zusätzlich ergaben zum Beispiel Berechnungen von Andrews et al. (1989), dass eine in-situ Produktion von ^3H und ^{14}C für geogene Hintergrundwerte von bis zu 0,7 TU und 0,5 pMC in Porenwasser des Stripa Granit verantwortlich sein könnte. Die möglichen geogenen Hintergrundwerte waren dabei von verschiedenen Charakteristika des Gesteins (z. B. Mineralogie, Porosität, Neutronen-Fluss) abhängig und müssen formationsspezifisch bestimmt werden. Die Nachweisgrenze, der geogene Hintergrund, der Messfehler sowie mögliche systematische Fehler müssen daher zur Beurteilung der Klassifizierung „junges Grundwasser“ nach StandAG herangezogen werden. Der Messfehler hängt u. a. von dem verwendeten Analytikverfahren, dem Labor und der Probenmatrix ab und wird über mitgemessene Qualitäts-Standards bestimmt und von jedem Labor individuell angegeben. Eine Übersicht der angewendeten Methoden und davon abhängigen Nachweisgrenzen für ^3H und ^{14}C finden sich in Tab. 2.

Tab. 2: Zusammenstellung der Nachweisgrenzen für ^3H und ^{14}C Analysen in Abhängigkeit der analytischen Methode.

Isotop	Methode	Nachweisgrenze	Einheit	Literatur
^3H	LSC mit elektrolytischer Anreicherung	0,08 – 0,4	TU	Klinge et al. 2007
	^3He Anreicherung/ Sektorfeld- und Quadropol-MS	0,01		Süldenfuß et al. 2009
	Akzeptierte Bandbreite einer Vergleichsstudie von ~50 Laboren (MS, AMS, LSC, GPC)	0,2 – 0,5		Hillegonds et al. 2012
^{14}C	AMS	< 1	pMC	Clark, 2015
	AMS	$\pm 0,1$		Griffault et al., 2003
	LSC	± 1		Griffault et al., 2003
	Methoden die eine ^{14}C -Extraktion als BaCO_3 oder SrCO_3 oder die Gasevolution aus einer alkalinen Lösung beinhalten	10*		Aggarwal et al., 2014

*keine technische Nachweisgrenze, sondern eine geschätzte Obergrenze für eine mögliche atmosphärische Verunreinigung, die bei diesen Extraktionsmethoden auftreten kann. Die Autoren der Studie empfehlen für Wässer mit bis zu 10 pMC und unerwartet niedrigen d^{13}C Werten, die Möglichkeit einer atmosphärischen Verunreinigung zu überprüfen, wenn andere Indikatoren eher auf ältere Wässer schliessen lassen.

7.3 **Datenverfügbarkeit sowie alternative und ergänzende Herangehensweisen**

Bei der Anwendung des Ausschlusskriteriums Grundwasseralter im Zusammenhang mit bereits erhobenen Daten zu Altersinformationen ist es unerlässlich, die Altersinformation in die Gesteinsabfolge und dem(n) Grundwasserleiter(n) zuzuordnen, aus der bzw. dem die Probe entnommen wurde. Es ist sehr wahrscheinlich, dass historische Daten nicht aus Gesteinsabfolgen stammen, die als ewG oder Einlagerungsbereich in Betracht kommen (vgl. StandAG § 23 (5) 1. Mindestanforderung Gebirgsdurchlässigkeit). Die hydrogeologische Prüfung und Einordnung der Daten ist der Anwendung im Hinblick auf das Ausschlusskriterium Grundwasseralter folglich voranzustellen. Selbstverständlich ist bei Verwendung älterer Daten die verwendete Analytik, die erreichte Messqualität und die entsprechende Nachweisgrenze bei der Beurteilung im Rahmen der Standortauswahl zu berücksichtigen. Zweifelhafte Messwerte sind entsprechend ihrer Unsicherheit zu werten.

Prinzipiell sind verschiedene Situationen der Datenverfügbarkeit und Möglichkeiten der Datenerhebung denkbar:

Für Grundwasservorkommen liegen keine ^3H oder ^{14}C Daten vor, eine Probenahme ist prinzipiell möglich

Für den Fall, dass Grundwasservorkommen vorliegen für die keine ^3H oder ^{14}C Daten vorhanden sind, aber eine Probenahme prinzipiell möglich ist, beispielsweise bei Grundwasservorkommen die während der Erkundung angetroffen werden, sollten diese nach dem Stand der Technik beprobt werden. Die Beprobung sollte dabei eine geeignete räumliche Auflösung mit genauer Angabe der beprobten Tiefenbereiche, sowie eine genaue Dokumentation der angewendeten Methoden beinhalten. Bei ausreichendem Wasserdargebot sind prinzipiell Wässer aus allen Wirtsgesteinstypen auf ^3H und ^{14}C beprobbar. Veröffentlichungen von ^{14}C Messungen an Probemengen unterhalb der Standardprobemenge zeigen an (Kap. 5), dass auch mit geringeren Probenvolumina eine Messung möglich ist. Die Genauigkeit und Repräsentanz dieser Messungen müssen mit dem durchführenden Labor in einer gesonderten Untersuchung festgestellt werden, ähnliches gilt für ^3H .

Grundwasservorkommen sind nachgewiesen, die Messung von ^3H oder ^{14}C ist jedoch nicht durchführbar

Bei nachgewiesenen Grundwasservorkommen für die keine ^3H oder ^{14}C Daten erhoben werden können, ist das Ausschlusskriterium Grundwasseralter nicht über die beiden Indikatoren anwendbar. Auch hier ist zu prüfen, ob im Bereich des nachgewiesenen Grundwasservorkommens prinzipiell die Eignung als ewG oder Einlagerungsbereich vorhanden ist und das Ausschlusskriterium entsprechend Relevanz hat.

Sofern ^3H und ^{14}C Daten im Rahmen der Erkundung von Kristallin- und Tongestein aufgrund von geringen Wasserzulaufs mit einer konventionellen Grundwasserbeprobung nicht erhoben werden können, sollten alternative Methoden der Altersdatierung angewandt werden. Altersdatierungen mit Hilfe von radiogenem Helium und anderen Edelgasen, ^{36}Cl , Diffusions-Profilen oder stabilen Isotopen können zum Beispiel auch für Untersuchungen an aus Bohrkernen gewonnenem Porenwasser angewandt werden. Dabei ist zu prüfen, ob die erlangten Aussagen zur Altersverteilung ausreichen, um eine hydraulische wirksame Trennung der hydrogeologisch aktiven von der hydrogeologisch stagnierenden Zone nachzuweisen. Eine Auswahl geeigneter Methoden der Probengewinnung aus Bohrkernen, sowie Fallbeispiele zur Auswertung von Altersdatierungen in solchen Formationen finden sich in Kapitel 5. Wie für jede Form der Altersdatierung wird empfohlen, die durch eine Methode erhobenen Daten durch Kreuzvalidierung mit Ergebnissen anderer Methoden zu überprüfen.

Weiter besteht die Möglichkeit, über Sickerwasserbohrungen (Kapitel 5.1.1) den 3H und ^{14}C Ausschluss bei vorangeschrittener Erkundungstätigkeit nachzuholen. Bei dieser Erkundungsmethode kam es allerdings wiederholt zu künstlich herbeigeführten Verunreinigungen mit 3H und ^{14}C , so dass für ihre Anwendungen zur Bestimmung des Ausschlusskriteriums weiterer Entwicklungsbedarf notwendig erscheint.

Für Lösungen aus dem Steinsalz, die nicht auf 3H und ^{14}C untersucht werden können, besteht die Möglichkeit, über die generelle hydrochemische Zusammensetzung der Lösung Rückschlüsse über ihre Herkunft zu ziehen. Für Lösungen mit einer synsedimentären und/oder salzstockinternen Herkunft ist dann gegebenenfalls ein Abschätzen der daraus folgenden Abschottungsdauer zu Grundwässern in Neben- und Deckgestein möglich (Herrmann & Borstel 1991).

Es sind keine Messwerte verfügbar, es besteht keine Möglichkeit der Beprobung

Für den Fall, dass keine Möglichkeit zur Beprobung des Formationswassers besteht, können alternativ andere hydrogeologische Forschungsmethoden verwendet werden (Kap. 6), um eine erste Schätzung des Alters des Grundwassers im potentiellen ewG oder Einlagerungsbereich zu ermitteln. Diese können als erste Anhaltspunkte dienen, sollten aber immer als extrem grobe Schätzungen betrachtet werden, bis Messungen von Alterstracern verfügbar sind. Je komplexer die Hydrogeologie ist, desto unsicherer werden diese ersten Schätzungen sein.

Auf Grundlage aller verfügbaren Daten ist zunächst ein konzeptionelles Modell des Grundwassersystems zu entwickeln. Eine regionale Charakterisierung des Grundwassersystems stützt sich auf Informationen aus verschiedenen Quellen:

- Oberflächentopographie und Morphologie
- Strukturgeologie und Tektonik
- Lithologie, Verteilung der geologischen Schichten
- (Paläo-)Klimadaten
- Oberflächenhydrologie
- Hydrogeologische Eigenschaften
- Menschliche Aktivitäten (z. B. Grundwasserentnahme, Bergbau)

Eine detaillierte Beschreibung der Methoden zur Erlangung dieser Informationen sprengt den Rahmen dieses Textes, aber umfasst (nicht abschliessende Aufzählung):

- Lithologische und geophysikalische Daten aus Bohrungen
- Geophysikalische Daten, die an der Erdoberfläche oder aero-geophysikalisch erfasst wurden (z. B. Seismik, geoelektrische und elektromagnetische Methoden)
- Wasserspiegeldaten (von Grund- und Oberflächenwasser)
- Grundwasserproben für chemische und Isotopenanalysen
- Hydraulischen Eigenschaften (In-situ- und Laborprüfungen)
- Fernerkundungsdaten (z. B. Relief, Entwässerungsnetze)

Im Zusammenhang mit dem Ausschlusskriterium Grundwasseralter sind insbesondere die Identifizierung von Störungszonen oder anderen Heterogenitäten im Neben- und Deckgebirge von Interesse, durch die junges Grundwasser potentiell in Richtung ewG oder Einlagerungsbereich vordringen könnte. Minimalinvasive, geophysikalische Erkundungsmethoden können diesbezüglich hilfreich sein. Davon abgesehen können Tätigkeiten aus gegenwärtigem oder früheren Bergbau auf die Altersverteilung des Grundwassers auswirken (z. B. hydraulische Kurzschlüsse entlang von Altbohrungen). Diesbezüglich besteht ein Querbezug zum entsprechenden Ausschlusskriterium.

Alternative und ergänzende Methoden zur Abschätzung des Grundwasseralters

Abschätzungen zum Grundwasseralter können auch über numerische Grundwasserströmungsmodelle berechnet werden. Mit solchen Modellen ist es möglich, die Fließwege des Grundwassers zu berechnen, die beschreiben, auf welchen Strombahnen und mit welcher Geschwindigkeit sich die Partikel durch die verschiedenen geologischen Schichten bewegen. Aus der zurückgelegten Strecke und den Grundwasserströmungsgeschwindigkeiten lässt sich die Verweilzeit berechnen. Dieses Konzept (idealisiertes Alter) wurde in Abschnitt 2.2 erläutert. Prinzipiell ist in diesem Zusammenhang zwischen Prinzip- und Prognosemodellen zu unterscheiden, die sehr unterschiedliche Anforderungen an die Modellgüte, Aussagekraft und Belastbarkeit der Modellergebnisse haben.

Es kann weitere Indikatoren für die Bewegung des Grundwassers oder die Behinderung dieser Bewegung geben. Temperaturanomalien (d. h. Abweichungen vom geothermischen Gradienten) können auf Gebiete mit starker Aufwärts- oder Abwärtsströmung hinweisen, z. B. auf eine aktive Grundwasserzirkulation entlang von Störungszonen (Bense et al. 2013). Überdrücke (d. h. Grundwasserdrücke, die deutlich höher sind als der hydrostatische Druck) können auf gespanntes Grundwasser hinweisen, das nicht in der Lage ist, durch eine geringdurchlässige Barrierschicht zu strömen. Ein gewisser Hinweis auf das Alter des Grundwassers kann aus der Erfolgsrate von Brunnenbohrungen gewonnen werden, wobei eine hohe Anzahl von erfolglosen oder wenig ergiebigen Brunnen auf geringe

Durchlässigkeiten hinweist, was auf stagnierende Bedingungen und unter Umständen auf ein hohes Grundwasseralter hindeutet.

Inwieweit solche Schätzungen des Grundwasseralters als Ausschlusskriterium herangezogen werden können, bzw. wie belastbar solch indirekt gewonnen Informationen im Hinblick auf das Ausschlusskriterium sind, ist im Einzelfall zu prüfen.

7.4 Plausibilitätsprüfung des ermittelten Grundwasseralters

In der Begründung zum StandAG wird aufgeführt, dass die auf Grund der ^3H - und ^{14}C -Konzentrationen errechneten Grundwasseralter validiert und gegebenenfalls durch weitere geochemische und isotope-hydrogeologische Hinweise überprüft werden müssen.

Diese Forderung setzt voraus, dass eine Möglichkeit der Beprobung für beide Tracer gegeben ist, z. B. durch kluftgebundenes Grundwasser in Kristallin- oder Tongestein oder größere Lösungsvorkommen im Steinsalz. Bei nachgewiesenen Tracer- Konzentrationen ist eine genaue Berechnung der ^3H und ^{14}C Alter des Grundwassers aber sehr wahrscheinlich nicht möglich, da sie umfangreiche paläo-hydrogeologische Kenntnisse voraussetzt, welche in dem geforderten Maß vermutlich nicht vorhanden sind. Im Abschlussbericht der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe (K-Drs268 2016) wird hierzu empfohlen, dass die gemessenen ^3H und ^{14}C Konzentrationen nicht über dem geogenen Hintergrundwert liegen dürfen. Auf diese Weise werden Formationen ausgeschlossen, in denen eine Mischung von alten, ^3H und ^{14}C freien Wässern mit jungen, ^3H und/oder ^{14}C haltigen Wässern stattfindet. Formationen, deren scheinbares Grundwasseralter jünger ist als die maximale Nachweisgrenze von ^{14}C , werden ebenfalls ausgeschlossen. Bei der Plausibilitätsprüfung sind daher

- die gemessenen ^3H und ^{14}C Konzentrationen mit dem geogenen Hintergrund abzugleichen,
- die angetroffenen Wässer auf Anzeichen für eine Mischung verschiedener Wässer zu untersuchen und
- die scheinbaren Grundwasseralter möglichst über weitere, unabhängige Tracer zu bestimmen.

Zusätzlich zu dem geogenen Hintergrund muss auch die Nachweisgrenze des verwendeten Analyseverfahrens betrachtet sowie die Möglichkeit überprüft werden, ob es im Zuge der Probenahme und/oder dem Auffahren der Beprobungseinrichtungen zu einer künstlichen Beeinflussung des beprobten Wassers gekommen sein könnte. In diesem Zusammenhang bietet sich an, ein entsprechendes Monitoring und/oder Beweissicherungsverfahren

während den Standorterkundungsmaßnahmen einzurichten, um etwaige Einflüsse durch Erkundungsmaßnahmen zu erkennen.

Bei der Plausibilitätsprüfung im Kristallin- oder Tongestein können zum Beispiel räumlich verteilte Grundwasseralter und hydrochemische Daten, sowie ggfs. Zeitreihen, verwendet werden, um sie auf eine systematische Veränderung der lokalen Bedingungen zu überprüfen. Eine solche, systematische Veränderung kann unter Umständen auf eine künstliche Beeinflussung durch Erschließungsmaßnahmen bei der Standorterkundung hinweisen oder die Mischung verschiedener Wässer anzeigen. Für den Fall, dass verschiedene Wässer angetroffen werden, muss versucht werden diese möglichst umfänglich zu charakterisieren und auf mögliche Ähnlichkeit zu Grundwässern aus Neben- und Deckgesteinen zu überprüfen. Zusätzlich sind über alternative Tracer (Kapitel 4 und Tab. 2) weitere Altersinformationen zu gewinnen, die für eine Kreuzvalidierung der durch ^3H und/oder ^{14}C angezeigten Höchst- oder Mindestalter (Nachweis von Tracerkonzentration über/unter dem geogenen Hintergrund) herangezogen werden können. Dies gilt auch für den Fall, dass keine ^3H und/oder ^{14}C Konzentrationen über dem geogenen Hintergrund festgestellt wurden (Mindestalter entspricht dann dem maximalen Altersnachweis des Tracers), da es ansonsten zum Beispiel durch eine starke Verdünnung mit „ ^{14}C -totem„ Kohlenstoff zu falschen Aussagen kommen könnte. Geeignete Tracer hängen dabei von den lokalen hydrogeologischen und hydrochemischen Gegebenheiten ab, wobei insbesondere die Verfügbarkeit des Wassers eine Rolle spielt, da zur Analytik mancher Tracer bis zu mehreren hundert Kubikmeter Wasser benötigt werden. In Anbetracht der anzunehmenden langen Verweilzeit des Grundwassers sowie des vermutlich geringen verfügbaren Probevolumens sind voraussichtlich insbesondere radiogenes Helium und andere Edelgase, ^{36}Cl und stabile Wasserisotope geeigneter Tracer für eine solche Validierung. Bei der Plausibilitätsprüfung im Steinsalz kann durch eine Analyse der Lösungsinhaltstoffe eine Abschätzung getroffen werden, ob es sich um ein Salzstock-internes Fluid handelt oder ob ein Zutritt externer Fluide stattfindet. Das Wissen über die Herkunft des Wassers lässt dann im Falle eines positiven ^3H oder ^{14}C Nachweises Rückschlüsse zu, ob es sich um eine Mischung aus Salzstock-internen Fluid und jungem, oberflächennahen Wasser handeln könnte oder ob eine mögliche künstliche Beeinflussung durch Erkundungsmaßnahmen o. ä. vorliegt.

Falls die Beprobung der angetroffenen Wässer auf ^3H und ^{14}C nicht oder noch nicht möglich ist, z. B. aufgrund eines geringen Wasserzulaufs im potentiellen ewG während der Erkundung, können ergänzende Methoden zur Analyse der räumlichen Verteilung der Grundwasseralter und der gegenseitigen Überprüfung angewandt werden (Kap. 5).

Die nachfolgende Tab. 3 fasst die vorgestellten isotope-basierten Methoden der Altersbestimmung hinsichtlich ihrer gültigen Altersspanne, Nachweistechnik, Standardproben-

menge und Laboranalysezeit zusammen. Methoden, die sich auf Grund der benötigten Standardprobenmenge nicht zur Bestimmung des Grundwasseralter im ewG oder Einlagerungsbereich eignen, können zum Beispiel zur Bestimmung des hydrogeologischen Gesamtsystems und anderen, ergänzenden Erkundungszielen herangezogen werden. Hierfür nennt der Bericht zur Zusammenstellung von Erkundungszielen für die übertägige Erkundung gemäß §16 StandAG (Kneucker, in Vorbereitung), beispielsweise die Validierung von hydrogeologischen Modellen, welche zur Überprüfung des räumlichen Gültigkeitsbereich von Parameters aus Einzelmessungen (z. B. Porosität, Diffusionskoeffizienten und Gebirgsdurchlässigkeiten) oder zu modellbasierten Radionuklidtransport-Prognoserechnungen verwendet werden können.

Tab. 3 Übersicht der wichtigsten Tracer zur Datierung von Grundwasser.

Tracer	Altersspanne [Jahre]	Nachweis (Technik)	Analysierbar in Deutschland	Standardprobenmenge (Gesamtprobe Wasser) [Liter]	Erwartete Laboranalysezeit	Stand der Technik	Kapitel
Stabile Isotope	0,1-3 Als Proxy (Kalt-, Warmzeiten) qualitativ auch längere Zeitspannen	Laserabsorptions- spektroskopie	Ja	0,001-0,01	Mehrere Stunden bis wenige Wochen	Ja	4.1
		Massenspektrometrie (IRMS)	Ja	0,001	Mehrere Stunden bis wenige Wochen	Ja	
Tritium	1-50	Flüssigzintillationszähler	Ja	0,02	Mehrere Monate	Nein	3.1
		(Ultra-)Low-level counting	Ja	0,25 – 0,5	Mehrere Tage bis einige Wochen	Ja	
Tritium/Helium	1-40	Sektorfeld- und Quadropol-Massen- spektrometer	Ja	0,5-1 ¹	Mehrere Monate	Ja	
Schwefelhexa- fluorid	1-60	Gaschromatographie	Ja	1 - 4	Mehrere Stunden bis wenige Wochen	Ja	4.2
Chlorkohlen- wasserstoffe	1-60	Gaschromatographie	Ja	0,5 – 1	Mehrere Stunden bis wenige Wochen	Ja	4.3
Krypton-85	1-40	Atom Trap Trace Analysis	Nein	100 - 300 l [5 – 10 µl STP (Gesamt-Krypton)]	Mehrere Stunden bis wenige Wochen ²		4.4
		Low Level Counting	Ja	4.000-10.000	Mehrere Tage bis einige Wochen		
Argon-39	50-1.000	Atom Trap Trace Analysis	Ja	5-200	Mehrere Stunden bis wenige Wochen ²	Nein	4.5
		Low-level counting	Ja	1.000	Mehrere Wochen-Monate		
		Ultra-low level counting	Ja	200-300	Mehrere Wochen-Monate		
Kohlenstoff-14	870-30.000	Beschleuniger- Massenspektrometrie	Ja	0,5 - 1 ¹	Mehrere Tage bis wenige Wochen	Ja	3.2
Krypton-81	50.000-800.000	Atom Trap Trace Analysis	Nein	100 - 200 [5 – 10 µl STP (Gesamt-Krypton)]	Mehrere Tage bis wenige Wochen ²		4.6
Chlor-36	50.000-1.000.000	Beschleuniger- Massenspektrometrie	Bedingt	1 (10 mg Chlorid)	Mehrere Tage bis einige Monate		4.7
Argon-40	50.000-1.000.000	Massenspektrometrie	Ja	2 x 0,03 als Grundwasserprobe oder Gasextraktion aus einem max. 10 cm langen Bohrkernsegment	Mehrere Wochen bis Monate	ja	4.9
Radiogenes Helium	50-100.000.000	Massenspektrometer	Ja	2 x 0,03	Mehrere Wochen bis Monate	ja	4.8
				Gasextraktion aus einem max. 10 cm langem Bohrkern Segment	mehrere Wochen Equilibrationszeit	ja	5.2
Silizium-32	50-1000	Low-level counting vom Tochterprodukt ³² P	Ja	1.000-20.000	Mehrere Monate		4.9

¹ In vereinzelt veröffentlichten Veröffentlichungen finden sich geringere Probenmengen, dies muss aber mit dem ausführenden Labor abgestimmt werden.

² Es liegen derzeit hohe Wartezeiten von bis zu einem Jahr vor, da nur wenige Labore diese Messungen durchführen können.

8 Zusammenfassung

Die Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH (BGE) hat als Vorhabenträgerin für die Standortsuche eines Endlagers für hochradioaktive Abfälle der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) das Arbeitspaket „Ausschlusskriterien“ zur Bearbeitung übertragen, in dem u. a. auch das Ausschlusskriterium Grundwasseralter enthalten ist. Im Standortauswahlgesetz wird zu diesem Ausschlusskriterium ausgeführt (StandAG, §22), dass ein Gebiet nicht als Endlagerstandort geeignet ist, wenn in den Gebirgsbereichen, die als einschlusswirksamer Gebirgsbereich (ewG) oder Einlagerungsbereich in Betracht kommen, junge Grundwässer nachgewiesen worden sind. Als Bewertungsgrundlage für junges Grundwasser kann die Konzentration der Isotope ^3H und ^{14}C im Grundwasser des vorgesehenen einschlusswirksamen Gebirgsbereiches oder Einlagerungsbereiches herangezogen werden.

Kapitel 1 fasst die Veranlassung, die konkreten Anforderungen und Fragestellungen des Arbeitspakets hinsichtlich des Ausschlusskriteriums Grundwasseralter zusammen und erläutert das zugrundliegende Vorgehen der Bearbeitung.

Kapitel 2 definiert zunächst die Begriffe „Grundwasser“ und „Grundwasseralter“ vor dem Hintergrund des Ausschlusskriteriums „Grundwasseralter“.

- Bezüglich „Grundwasser“ wird der Begriffsbestimmung des WHG gefolgt und wenn nötig spezifischer zwischen Grund-, Porenwasser und konnatem Wasser differenziert. Im Steinsalz auftretende makroskopische Wasserakkumulationen werden als Lösungen bezeichnet, aber im Hinblick auf das Ausschlusskriterium dem Grundwasser zugeordnet. Im Hinblick auf den ewG und den Einlagerungsbereich kann nach WHG alles dort befindliche Wasser als Grundwasser bezeichnet werden. Dies bedeutet aber nicht, dass diese Wässer auch dieselbe Genese durchlaufen haben und dieselben Charakteristiken aufweisen. Die diesbezügliche Unterscheidung ist hinsichtlich der Diskussion des Grundwasseralters bzw. der Verweilzeit von Wasser im Untergrund insofern wichtig, als dass bei den verschiedenen Techniken zur Wasserbeprobung aus Gebirge und Gesteinsbruchstücken unter Umständen Wässer unterschiedlicher Genese und Herkunft extrahiert werden und damit die Repräsentanz das gewonnene Grundwasseralter für die jeweilige Fragestellung zu diskutieren ist.
- Der Begriff Grundwasseralter wird in der wissenschaftlichen Literatur oftmals unspezifisch gebraucht. Die „Geburt“ des Grundwassers, ab der die Zeitmessung beginnt, ist der Zeitpunkt, bei dem das Wasser von der Atmosphäre bzw. der Bodenluft isoliert wurde. Oft wird dieser Zeitpunkt mit der Grundwasserneubildung gleichgesetzt. Alternativ zum Term Grundwasseralter werden auch die Begriffe

Verweilzeit oder mittlere Verweilzeit verwendet. Diese unterschiedlichen Begrifflichkeiten müssen dann beachtet werden, wenn Tritium- und ^{14}C -Alter mit ergänzenden Methoden kreuzvalidiert werden bzw. im Falle fehlender Tritium und ^{14}C -Daten allein auf Grundlage ergänzender Methoden das Vorkommen junger Grundwässer (bis 30.000 Jahre) ausgeschlossen werden muss. Die verschiedenen Methoden zur Altersbestimmung unterliegen spezifischen Randbedingungen, wodurch es zu unterschiedlichen Definitionen kommt und folglich Altersangaben verschieden interpretiert werden müssen. Suckow (2014) unterscheidet in diesem Zusammenhang drei verschiedene Definitionen: a) idealisiertes Alter, b) mittlere Verweilzeit mit einer Altersverteilung und c) scheinbares Alter.

- Die Bestimmung des Grundwasseralters wird durch verschiedene hydrogeologische Prozesse erschwert, da eine Grundwasserprobe zumeist eine Altersverteilung repräsentiert anstelle eines einzelnen Wertes. Die bei der Grundwasserdatierung verwendeten Tracer decken nur eine bestimmte Zeitspanne zur Altersbestimmung ab. Es ist deshalb wichtig, zwischen den jeweiligen Traceraltern untereinander und darüber hinaus die Traceralter vom Grundwasseralter zu unterscheiden.

Für die Anwendung des AK Grundwasseralter tritt aber manch eine Komplexität in den Hintergrund: ausgeschlossen werden Standorte, die im ewG oder Einlagerungsbereich höherer Tritium- oder ^{14}C -Werte als ihre jeweiligen Hintergrundwerte haben. Und ob dies Mischwässer sind und ob dies Rückschlüsse auf eine mittlere Verweilzeit zulässt oder auf ein scheinbares Alter, ist im Kontext §22 StandAG unerheblich.

In Kapitel 3 werden die in der Begründung zum StandAG aufgeführten Methoden der Altersdatierung durch ^3H und ^{14}C hinsichtlich der methodischen Grundlagen, der Probengewinnung, -behandlung und Analytik sowie der Dateninterpretation und möglichen methodischen Restriktionen vorgestellt. Da die Grundwasserdatierung mithilfe von ^3H durch abnehmende atmosphärische Konzentrationen erschwert wird, wird neben einer qualitativen Methodik ebenfalls die $^3\text{H}/\text{He}$ Methode diskutiert. Für die ^{14}C Datierung wird insbesondere das Thema der atmosphärischen Verunreinigung hervorgehoben, da es bei dieser Methode unbedingt beachtet werden muss, um Fehlinterpretationen vorzubeugen.

In Kapitel 4 wird eine Auswahl tracerbasierter Methoden zur Bestimmung des Grundwasseralters vorgestellt. Die Auswahl erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern gibt prinzipiell geeignete Methoden zur Altersbestimmung im Grundwasser wieder. Dabei wird das Methodenprinzip sowie die derzeitigen technischen Erfordernisse und Restriktionen bei der Wasserbeprobung und den Probenanalysen diskutiert. Im Hinblick auf die Komplexität hydrogeologischer Systeme und mögliche weiterführende Untersuchungen werden nicht nur Methoden zur Bestimmung von jungem Grundwasser, sondern auch Bestimmungsmethoden für ältere Grundwässer besprochen. Die diskutierten Methoden sind: die stabilen Isotope

^{18}O und ^2H , Schwefelhexafluorid und fluorierte Chlorkohlenwasserstoffe, ^{85}Kr , ^{39}Ar , ^{81}Kr , ^{36}Cl , und radiogenes Helium.

Kapitel 5 diskutiert Möglichkeiten der Altersdatierung von Porenwasser und erläutert die Erfordernisse der Beprobungen bezüglich ihrer Anwendbarkeit in den unterschiedlichen Wirtsgesteinstypen insbesondere im Hinblick auf die erforderlichen Probenmengen. Dabei wird in Anlehnung an die Klassifizierung aus Waber & Smellie (2008) zwischen direkten (untertägigen Sickerwasserbohrungen) und indirekten (Bohrkern-Beprobungen) Verfahren zur Probengewinnung unterschieden. Für die direkte Beprobung von Porenwasser werden Fallstudien zum Nachweis von ^3H und ^{14}C in Porenwasser aufgeführt, während für die indirekte Beprobung alternative Methoden der Altersdatierung mittels radiogenem Helium und der Auswertung von Diffusionsprofilen vorgestellt werden.

In Kapitel 6 wird der Mehrwert der hydrogeologischen Systembetrachtung hinsichtlich der Interpretationen der Altersverteilung im Grund- und Porenwasser im Neben- und Deckgebirge diskutiert. Insbesondere die komplexe Interpretation von Tracern zur Altersdatierung wird thematisiert. Vor dem Hintergrund, dass die gemessene Tracerkonzentration bei der Alterbestimmung immer die kumulativen Auswirkungen verschiedener hydrogeologischer Prozesse widerspiegelt, die über Tausende bis Millionen von Jahren integriert sind, ist die Genauigkeit einer Altersbestimmung mittels nur einer Datierungsmethode oder nur einzelner Grundwasserproben mit Fehlern behaftet, die weit über die reinen analytischen Fehler hinausgehen können. Studien haben gezeigt, dass es notwendig ist, mehrere Tracer zu messen und zugleich mathematische Modelle zur Interpretation der Messungen zu verwenden (Park et al. 2002; Suckow et al. 2018).

Kapitel 7 befasst sich mit der Grundwasserdatierung im Standortauswahlverfahren. Zunächst erfolgen eine allgemeine Einordnung und Anwendungsempfehlungen zum Ausschlusskriterium Grundwasseralter im Standortauswahlverfahren. Zusätzlich zu dem Ausschlusskriterium werden weitere Kriterien aufgeführt, die den Nachweis einer hydraulischen Trennung zwischen der oberen, hydrogeologisch aktiven Zone von der tieferen, als potentiellen ewG oder Einlagerungsbereich vorgesehenden Zone unterstützen können. Anschliessend werden natürliche Hintergrundkonzentrationen von ^3H und ^{14}C , sowie wechselnde Nachweisgrenzen in Abhängigkeit der verwendeten Analysemethoden besprochen. Im Weiteren werden verschiedene Szenarien der Datenverfügbarkeit und Datenerhebung betrachtet und Empfehlungen zum Umgang mit historischen ^3H und ^{14}C Daten ausgesprochen. Für den Fall, dass die angetroffenen Grundwasservorkommen nicht auf ^3H und ^{14}C beprobt werden können oder überhaupt nicht erschliessbar sind, werden alternative und ergänzende Methoden zur Altersdatierung vorgestellt. Es wird zwischen Tracer basierten Methoden und indirekten hydrogeologischen Methoden unterschieden. Letztere zielen auf ein verbessertes hydrogeologisches Systemverständnis ab und können

zum Teil nur als sehr grobe Altersproxy verstanden werden, deren Aussagekraft und Belastbarkeit im Einzelfall geprüft werden muss. Für die Validierung der auf Grund der ^3H - und ^{14}C -Konzentrationen bestimmten Grundwasseralter, werden je nach Wirtsgestein verschiedene geochemische und isotope-hydrogeologische Methoden zur Überprüfung empfohlen.

Insgesamt verdeutlicht der Bericht die Komplexität der Altersdatierung von Grundwasser und zeigt die Fallstricke bei der Anwendung in verschiedenen hydrogeologischen Zusammenhängen und bei unterschiedlichen Randbedingungen. Auch bei der vordergründig einfachen (binären) Anwendung der Grundwasserdatierung im Sinne des Ausschlusskriteriums Grundwasseralter ist die Heterogenität des Untergrunds und die daraus resultierende Komplexität bei der Datierung von Grundwasser stets zu berücksichtigen. Abgesehen von der Anwendung im Rahmen des Ausschlusskriteriums, bietet die Grundwasserdatierung großes Potential für die Standortauswahl und -bewertung. Insbesondere die Entwicklung oder Verbesserung des hydrogeologischen Systemverständnisses und die altermäßige Einordnung von Grundwässern jenseits des Datierungsfensters von ^3H und ^{14}C können maßgeblich dazu beitragen, den geeignetsten Standort für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle vorzuschlagen.

Literaturverzeichnis

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U. & Kipfer, R. (1999): Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, 35: 2779-2792.
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U. & Kipfer, R. (2000): Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, 405: 1040–1044.
- Aeschbach-Hertig, W., Schlosser, P., Stute, M., Simpson, H.J., Ludin, A. & Clark, J.F. (1998): A $3\text{H}/3\text{He}$ Study of Ground Water Flow in a Fractured Bedrock Aquifer. *GroundWater*, 36, 4: 661–670. DOI:10.1111/j.1745-6584.1998.tb02841.x
- Aggarwal, P.K., Araguas-Araguas, L., Choudhry, M., van Duren, M. & Froehlich, K. (2014): Lower groundwater ^{14}C age by atmospheric CO_2 uptake during sampling and analysis. *GroundWater*, 52, 1: 20–4. DOI:10.1111/gwat.12110
- Åkesson, M., Bendz, D., Carlsson, C., Sparrenbom, C.J. & Kreuger, J. (2014): Modelling pesticide transport in a shallow groundwater catchment using tritium and helium-3 data. *Applied Geochemistry*, 50: 231–239. DOI:10.1016/j.apgeochem.2014.01.007
- Allison, G.B. & Hughes, M.W. (1975): The use of environmental tritium to estimate recharge to a South-Australian aquifer. *Journal of Hydrology*, 26, 3: 245–254. DOI:[https://doi.org/10.1016/0022-1694\(75\)90006-2](https://doi.org/10.1016/0022-1694(75)90006-2)
- (1978): The use of environmental chloride and tritium to estimate total recharge to an unconfined aquifer. *Soil Research*, 16, 2: 181–195.
- Allison, G.H., IW; Hughes, MW (1975): Base flow of the Glenelg River derived from tritium concentrations. *Australian Journal of Soil Research*, 13, 2: 159–168
- Altinier, M.V., Savoye, S., Michelot, J.L., Beaucaire, C., Massault, M., Tessier, D. & Waber, H.N. (2007): The isotopic composition of pore-water from Tournemire argillite (France): An inter-comparison study. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32, 1–7: 209–218. DOI:10.1016/j.pce.2006.02.047

- Alvarado, J.A.C., Purtschert, R., Hinsby, K., Troldborg, L., Hofer, M., Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W. & Arno-Synal, H. (2005): ^{36}Cl in modern groundwater dated by a multi-tracer approach ($^3\text{H}/^3\text{He}$, SF_6 , CFC-12 and ^{85}Kr): a case study in quaternary sand aquifers in the Odense Pilot River Basin, Denmark. *Applied Geochemistry*, 20, 3: 599–609. DOI:10.1016/j.apgeochem.2004.09.018
- Andrews, J.N., Balderer, W., Bath, A.H., Clausen, H.B., Evans, G.V., Florkowski, T., Goldbrunner, J.E., Ivanovich, M., Loosli, H. & Zojer, H. (1983): Environmental Isotope Studies in a two aquifer system. *Isotope hydrology 1983*, Vienna. 535–576; (IAEA).
- Andrews, J.N., Davis, S.N., FABRYKA-MARTIN, J., FONTES, J.-C., LEHMANN, B.E., Loosli, H., MICHELOT, J.-L., MOSER, H., SMITH, B. & WOLFF, M. (1989): The in situ production of radioisotopes in rock matrices with particular reference to the Stripa granite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1803-1815.
- Aoki, N. & Makide, Y. (2005): The Concentration of Krypton in the Atmosphere—Its Revision after Half a Century—. *Chemistry Letters*, 34, 10: 1396-1397. DOI:10.1246/cl.2005.1396
- Atkinson, A.P., Cartwright, I., Gilfedder, B.S., Cendón, D.I., Unland, N.P. & Hofmann, H. (2014): Using ^{14}C and ^3H to understand groundwater flow and recharge in an aquifer window. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 18, 12: 4951–4964. DOI:10.5194/hess-18-4951-2014
- Ballentine, C.J., Burgess, R. & Marty, B. (2002): Tracing Fluid Origin, Transport and Interaction in the Crust. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, 1: 539–614. DOI:10.2138/rmg.2002.47.13
- Ballentine, C.J. & Burnard, P.G. (2002): Production, Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 47, 1: 481–538. DOI:10.2138/rmg.2002.47.12
- Bath, A. & Pearson, F.J. (2003): Chapter 3: Geochemical Investigations. (In: Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.-Y., Fernández, A.M., Gäbler, H.-E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. & Waber, H.N. (Hrsg.): *Mont Terri Project – Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory*. Reports of the Federal Office for Water and Geology). Bern, Switzerland (FOWG).

- Bath, A., Richards, H., Metcalfe, R., McCartney, R., Degnan, P. & Littleboy, A. (2006): Geochemical indicators of deep groundwater movements at Sellafield, UK. *Journal of Geochemical Exploration*, 90, 1–2: 24–44. DOI:10.1016/j.gexplo.2005.09.003
- Bense, V.F., Gleeson, T., Loveless, S.E., Bour, O. & Scibek, J. (2013): Fault zone hydrogeology. *Earth-Science Reviews*, 127: 171–192.
- Bentley, H.W., Phillips, F.M., Davis, S.D., Habermehl, M.A. Airey, P.L., Xalf, G.E., Elmore, D., Gove, H.E. & Torgersen, T. (1986): Chlorine 36 dating of very old groundwater; 1. The Great Artesian Basin, Australia. *Water Resources Research*, 22, 13: 1991–2001. DOI:10.1029/WR022i013p01991
- Berendes, Frenz & Muggenborg (Hrsg.) (2017): WHG - Wasserhaushaltsgesetz - Kommentar. 2., völlig neu bearbeitete und wesentlich erweiterte Auflage Aufl.; (Berliner Kommentare).
- Bethke C M, Torgersen T & J, P. (2000): The “age” of very old groundwater: insights from reactive transport models. *Journal of Geochemical Exploration*, 69-70: 1–4.
- Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Hofer, M., Imboden, D.M., Baur, H. & Kipfer, R. (1999): Infiltration of river water to a shallow aquifer investigated with $3\text{H}/3\text{He}$, noble gases and CFCs. *Journal of Hydrology*, 220, 3: 169–185. DOI:https://doi.org/10.1016/S0022-1694(99)00069-4
- Bollhöfer, A., Schlosser, C., Schmid, S., Konrad, M., Purtschert, R. & Kraus, R. (2019): Half a century of Krypton-85 activity concentration measured in air over Central Europe: Trends and relevance for dating young groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*, 205–206: 7–16.
- Bouchez, C., Deschamps, P., Goncalves, J., Hamelin, B., Mahamat Nour, A., Vallet-Coulomb, C. & Sylvestre, F. (2019): Water transit time and active recharge in the Sahel inferred by bomb-produced $(36)\text{Cl}$. *Sci Rep*, 9, 1: 7465. DOI:10.1038/s41598-019-43514-x
- Bowen, R. & Williams, P.W. (1972): Tritium analyses of groundwater from the Gort Lowland of Western Ireland. *Experientia*, 28, 5: 497–498. DOI:10.1007/BF01931837
- Bracke, G., Popp, T., Püttmann, W., Kienzler, B., Lommerzheim, A. & Moog, H.C. (2012): Berücksichtigung der Kohlenwasserstoffvorkommen in Gorleben. GRS, KIT, IAU, DBETEC, IfG. GRS- 285.

- Buckau, G., Artinger, R., Geyer, S., Wolf, M., Fritz, P. & Kim, J.I. (2000): 14C dating of Gorleben groundwater. *Applied Geochemistry*, 15: 583–597.
- Bullister, J.L. (2015): Atmospheric Histories (1765-2015) for CFC-11, CFC-12, CFC-113, CCl₄, SF₆ and N₂O. (In: Analysis Center, O.R.N.L., US Department of Energy, Oak Ridge, Tennessee. (Hrsg.)). http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/CFC_ATM_Hist/CFC_ATM_Hist_2015. DOI:10.3334/CDIAC/otg.CFC_ATM_Hist_2015.
- Bundesgesetzblatt (2017): Gesetz zur Fortentwicklung des Gesetzes zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für Wäre entwickelnde radioaktive Abfälle und anderer Gesetze. Teil I, Nr 26.
- Busenberg, E. & Plummer, L.N. (1992): Use of chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma. *Water Resources Research*, 28, 9: 2257–2283. DOI:10.1029/92WR01263
- (2000): Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. *Water Resources Research*, 36, 10: 3011–3030. DOI:10.1029/2000WR900151
- Byrne, D.J., Barry, P.H., Lawson, M. & Ballentine, C.J. (2018): Noble gases in conventional and unconventional petroleum systems. Geological Society, London, Special Publications, 468, 1: 127–149. DOI:10.1144/sp468.5
- Carlslaw, H.S. & Jaeger, J.C. (1959): *Conduction of Heat in Solids*. (Clarendon).
- Cartwright, I., Cendón, D., Currell, M. & Meredith, K. (2017): A review of radioactive isotopes and other residence time tracers in understanding groundwater recharge: Possibilities, challenges, and limitations. *Journal of Hydrology*, 555: 797–811. DOI:10.1016/j.jhydrol.2017.10.053
- Cartwright, I., Currell, M.J., Cendón, D.I. & Meredith, K.T. (2020): A review of the use of radiocarbon to estimate groundwater residence times in semi-arid and arid areas. *Journal of Hydrology*, 580. DOI:10.1016/j.jhydrol.2019.124247
- Castro, M.C., Ma, L. & Hall, C.M. (2009): A primordial, solar He–Ne signature in crustal fluids of a stable continental region. *Earth and Planetary Science Letters*, 279, 3–4: 174–184. DOI:10.1016/j.epsl.2008.12.042

- Chambers, L.A., Goody, D.C. & Binley, A.M. (2019): Use and application of CFC-11, CFC-12, CFC-113 and SF6 as environmental tracers of groundwater residence time: A review. *Geoscience Frontiers*, 10, 5: 1643-1652. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.02.017>
- Clark, I. (2015): Chapter 8 Groundwater Dating. (In: *Groundwater Geochemistry and Isotopes*). 247–302; (CRC Press). DOI:10.1201/9781466591745-9
- Clark, I. & Fritz, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. 352 S.; (CRC Press).
- Colville, J.S. (1984): Estimation of aquifer recharge and flow from natural tritium content of groundwater. *Journal of Hydrology*, 67, 1: 195–222. DOI:[https://doi.org/10.1016/0022-1694\(84\)90241-5](https://doi.org/10.1016/0022-1694(84)90241-5)
- Corcho Alvarado, J.A., Purtschert, R., Barbecot, F., Chabault, C., Rueedi, J., Schneider, V., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R. & Loosli, H.H. (2007): Constraining the age distribution of highly mixed groundwater using ^{39}Ar : A multiple environmental tracer ($^3\text{H}/^3\text{He}$, ^{85}Kr , ^{39}Ar , and ^{14}C) study in the semiconfined Fontainebleau Sands Aquifer (France). *Water Resources Research*, 43, 3. DOI:10.1029/2006wr005096
- Darling, W.G. & Goody, D.C. (2007): Assessing the applicability of global CFC and SF6 input functions to groundwater dating in the UK. *Science of the Total Environment*, 387, 1: 353–362. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.06.015>
- Darling, W.G., Goody, D.C., MacDonald, A.M. & Morris, B.L. (2012): The practicalities of using CFCs and SF6 for groundwater dating and tracing. *Applied Geochemistry*, 27, 9: 1688–1697. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.02.005>
- Dickey, P.A. (1969): Increasing concentration of subsurface brines with depth. *Chemical Geology*, 4: 361–370.
- Drescher, J., Kirsten, T. & Schäfer, K. (1998): The rare gas inventory of the continental crust, recovered by the KTB Continental Deep Drilling Project. *Earth and Planetary Science Letters*, 154, 1: 247–263. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00185-4](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00185-4)
- Ebser, S., Kersting, A., Stoven, T., Feng, Z., Ringena, L., Schmidt, M., Tanhua, T., Aeschbach, W. & Oberthaler, M.K. (2018): (^{39}Ar) dating with small samples provides new key constraints on ocean ventilation. *Nat Commun*, 9, 1: 5046. DOI:10.1038/s41467-018-07465-7

- Eckert, P. & Appelo, C.A.J. (2002): Hydrogeochemical modeling of enhanced benzene, toluene, ethylbenzene, xylene (BTEX) remediation with nitrate. *Water Resources Research*, 38, 8: 5-1-5-11. DOI:10.1029/2001wr000692
- Edmunds, W.M. & Smedley, P.L. (2000): Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. *Applied Geochemistry*, 15: 737–752.
- Ekwurzel, B., Schlosser, P., Smethie Jr, W.M., Plummer, L.N., Busenberg, E., Michel, R.L., Weppernig, R. & Stute, M. (1994): Dating of shallow groundwater: Comparison of the transient tracers $3\text{H}/3\text{He}$, chlorofluorocarbons, and 85Kr . *Water Resources Research*, 30, 6: 1693–1708. DOI:10.1029/94WR00156
- Ferguson, G., McIntosh, J.C., Grasby, S.E., Hendry, M.J., Jasechko, S., Lindsay, M.B.J. & Lujendijk, E. (2018): The Persistence of Brines in Sedimentary Basins. *Geophysical Research Letters*, 45, 10: 4851–4858. DOI:10.1029/2018gl078409
- Fernández, A.M., Bath, A., Waber, H.N. & Oyama, T. (2003): Annex 2: Water Sampling by Squeezing Drillcores. (In: Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.-Y., Fernández, A.M., Gäbler, H.-E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. & Waber, H.N. (Hrsg.): *Mont Terri Project – Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Reports of the Federal Office for Water and Geology*). Bern, Switzerland (FOWG).
- Fischer, E., Müller, H., Rapp, A. & Steffan, H. (1980): Tritium- und Kohlenstoff-14-Gehalte von Weinen verschiedener Jahrgänge der nördlichen und südlichen Hemisphäre. *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.*: 269–271.
- Fontes, J.-C., Brissaud, I. & Michelot, J.L. (1984): Hydrological implications of deep production of chlorine-36. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 5, 2: 303–307. DOI:10.1016/0168-583x(84)90532-9
- Frape, S.K., Fritz, P. & McNutt, R.H. (1984): Water-rock interaction and chemistry of groundwaters from the Canadian Shield. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 1617–1627.
- Friedrich, R., Vero, G., von Rohden, C., Lessmann, B., Kipfer, R. & Aeschbach-Hertig, W. (2013): Factors controlling terrigenous SF_6 in young groundwater of the Odenwald region (Germany). *Applied Geochemistry*, 33: 318–329. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.03.002>

- Fröhlich, K. (2008): On Dating of Old Groundwater. *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, 26, 12: 557–560. DOI:10.1080/10256019008622433
- Fröhlich, K., Franke, T., Gellermann, R., Herbert, D. & Jordan, H. (1987): ^{32}Si in different aquifer types and implications for groundwater dating. *Isotope techniques in water resources development*, Vienna. 149–163; (IAEA).
- Gabriel, G., Kirsch, R., Siemon, B. & Wiederhold, H. (2003): Geophysical investigation of buried Pleistocene subglacial valleys in Northern Germany. *Journal of Applied Geophysics*, 53, 4: 159–180.
- Gannibal, M.A., Kolobov, V.V., Barry, P.H., Tyne, R.L., Tarakanov, S.V. & Tolstikhin, I.N. (2020): Helium concentrations and isotope compositions in 10 km deep groundwaters. *Chemical Geology*, 533. DOI:10.1016/j.chemgeo.2019.119442
- Gaye, C.B. & Edmunds, W.M. (1996): Groundwater recharge estimation using chloride, stable isotopes and tritium profiles in the sands of northwestern Senegal. *Environmental geology*, 27: 246–251.
- Girard, J.-P., Fléhoc, C. & Gaucher, E. (2005): Stable isotope composition of CO_2 outgassed from cores of argillites: a simple method to constrain $\delta^{18}\text{O}$ of porewater and $\delta^{13}\text{C}$ of dissolved carbon in mudrocks. *Applied Geochemistry*, 20, 4: 713–725. DOI:10.1016/j.apgeochem.2004.11.005
- Gleeson, T., Befus, K.M., Jasechko, S., Luijendijk, E. & Cardenas, M.B. (2015): The global volume and distribution of modern groundwater. *Nature Geoscience*, 9, 2: 161–167. DOI:10.1038/ngeo2590
- Godwin, H. (1962): Half-life of radiocarbon. *Nature*, 195.
- Grasby, S.E. & Betcher, R. (2000): Pleistocene recharge and flow reversal in the Williston basin, central North America. *Journal of Geochemical Exploration*, 69–70: 403–407.
- Green, C.T., Liao, L., Nolan, B.T., Juckem, P.F., Shope, C.L., Tesoriero, A.J. & Jurgens, B.C. (2018): Regional Variability of Nitrate Fluxes in the Unsaturated Zone and Groundwater, Wisconsin, USA. *Water Resources Research*, 54, 1: 301–322. DOI:10.1002/2017wr022012

- Greene, S., Battye, N., Clark, I., Kotzer, T. & Bottomley, D. (2008): Canadian Shield brine from the Con Mine, Yellowknife, NT, Canada: Noble gas evidence for an evaporated Palaeozoic seawater origin mixed with glacial meltwater and Holocene recharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 16: 4008–4019. DOI:10.1016/j.gca.2008.05.058
- Griffault, L., Bauer, C., Waber, H.N., Pearson, F.J., Fierz, T., Scholtis, A., Degueldre, C. & Eichinger, L. (2003): Annex 1: Water Sampling and Analyses for Boreholes and Seepages. (In: Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.-Y., Fernández, A.M., Gäbler, H.-E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. & Waber, H.N. (Hrsg.): *Mont Terri Project – Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Reports of the Federal Office for Water and Geology*). Bern, Switzerland (FOWG).
- Grosse, A.V., Johnston, W.M., Wolfgang, R.L. & Libby, W.F. (1951): Tritium in Nature. *Science*, 113: 1–2.
- Guillou-Frottier, L., Carré, C., Bourguine, B., Bouchot, V. & Genter, A. (2013): Structure of hydrothermal convection in the Upper Rhine Graben as inferred from corrected temperature data and basin-scale numerical models. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 256: 29–49. DOI:10.1016/j.jvolgeores.2013.02.008
- Han, L.-F., Niel Plummer, L. & Aggarwal, P. (2014): The curved ^{14}C vs. $\delta^{13}\text{C}$ relationship in dissolved inorganic carbon: A useful tool for groundwater age- and geochemical interpretations. *Chemical Geology*, 387: 111–125. DOI:10.1016/j.chemgeo.2014.08.026
- Han, L.-F. & Plummer, L.N. (2016): A review of single-sample-based models and other approaches for radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater. *Earth-Science Reviews*, 152: 119–142. DOI:10.1016/j.earscirev.2015.11.004
- Herrmann, A.G. & Borstel, L.E.v. (1991): The composition and origin of fluid inclusions in Zechstein evaporites of Germany. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 6: 263–269.
- Holland, G., Lollar, B.S., Li, L., Lacrampe-Couloume, G., Slater, G.F. & Ballentine, C.J. (2013): Deep fracture fluids isolated in the crust since the Precambrian era. *Nature*, 497, 7449: 357–60. DOI:10.1038/nature12127

- Horvatinčić, N., Krajcar-Bronić, I., Pezdič, J., Srdoč, D. & Obelić, B. (1986): The distribution of radioactive (^3H , ^{14}C) and stable (^2H , ^{18}O) isotopes in precipitation, surface and groundwaters of NW Yugoslavia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 17, 5: 550–553. DOI:[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(86\)90210-7](https://doi.org/10.1016/0168-583X(86)90210-7)
- Hou, X. (2018): Tritium and ^{14}C in the Environment and Nuclear Facilities: Sources and Analytical Methods. *Journal of the Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology (JNFCWT)*, 16, 1: 11–39. DOI:10.7733/jnfcwt.2018.16.1.11
- Houben, G. & Treskatis, C. (2020): *Regenerierung und Sanierung von Brunnen.*, Bd. 3. Auflage; München (Vulkan Verlag).
- Houben, G.J., Koeniger, P., Schloemer, S., Gröger-Trampe, J. & Sültenfuß, J. (2018): Comparison of depth-specific groundwater sampling methods and their influence on hydrochemistry, isotopy and dissolved gases—Experiences from the Fuhrberger Feld, Germany. *Journal of Hydrology*, 557: 182–196.
- Houben, G.J., Koeniger, P. & Sültenfuß, J. (2014): Freshwater lenses as archive of climate, groundwater recharge, and hydrochemical evolution: Insights from depth-specific water isotope analysis and age determination on the island of Langeoog, Germany. *Water Resources Research*, 50, 10: 8227-8239. DOI:10.1002/2014WR015584
- Hssaisoune, M., Bouchaou, L., Matsumoto, T., Araguas, L., Kraml, M. & Aggarwal, P. (2019): New evidences on groundwater dynamics from the Souss-Massa system (Morocco): Insights gained from dissolved noble gases. *Applied Geochemistry*, 109. DOI:10.1016/j.apgeochem.2019.104395
- Hubner, H., Richter, W. & Kowski, P. (1979): Studies on relationships between surface water and surrounding groundwater at Lake Schwerin (German Democratic Republic) using environmental isotopes. *Isotopes in lake studies*, (International Atomic Energy Agency, Vienna): 95–102.
- IAEA (2013): ISOTOPE METHODS FOR DATING OLD GROUNDWATER. International Atomic Energy Agency; Vienna.
- IAEA Nuclear Data Services (2020): Live Chart of Nuclides, nuclear structure and decay data. Live Chart of Nuclides nuclear structure and decay data. March 11, . <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>

- Jiang, W., Bailey, K., Lu, Z.T., Mueller, P., O'Connor, T.P., Cheng, C.F., Hu, S.M., Purtschert, R., Sturchio, N.C., Sun, Y.R., Williams, W.D. & Yang, G.M. (2012a): An atom counter for measuring ^{81}Kr and ^{85}Kr in environmental samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 91: 1–6. DOI:10.1016/j.gca.2012.05.019
- Jiang, W., Williams, W., Bailey, K., Davis, A., Hu, S.-M., Lu, Z.-T., O'Connor, T., Purtschert, R., Sturchio, N., Sun, Y. & Mueller, P. (2011): Ar-39 Detection at the 10(-16) Isotopic Abundance Level with Atom Trap Trace Analysis. *Physical review letters*, 106. DOI:10.1103/PhysRevLett.106.103001
- Jiang, X.-W., Wan, L., Ge, S., Cao, G.-L., Hou, G.-C., Hu, F.-S., Wang, X.-S., Li, H. & Liang, S.-H. (2012b): A quantitative study on accumulation of age mass around stagnation points in nested flow systems. *Water Resources Research*, 48, 12. DOI:10.1029/2012wr012509
- K-Drs268 (2016): Abschlussbericht der Kommission Lagerung hoch radioaktiver Abfallstoffe.
- Katz, B.G., McBride, W.S., Hunt, A.G., Crandall, C.A., Metz, P.A., Eberts, S.M. & Berndt, M.P. (2009): Vulnerability of a public supply well in a karstic aquifer to contamination. *Ground Water*, 47, 3: 438-52. DOI:10.1111/j.1745-6584.2008.00504.x
- Kazemi, G.A., Lehr, J.H. & Perrochet, P. (2006): *Groundwater Age*. (John Wiley & Sons, Inc.). DOI:10.1002/0471929514
- Klinge, H., Boehme, J. & Grisseman, C. (2007): Standortbeschreibung Gorleben Teil 1. Die Hydrogeologie des Deckgebirges des Salzstocks Gorleben.
- Koeniger, P., Marshall, J.D., Link, T. & Mulch, A. (2011): An inexpensive, fast, and reliable method for vacuum extraction of soil and plant water for stable isotope analyses by mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 25, 20: 3041–3048. DOI:10.1002/rcm.5198
- Kozuskanich, J., Simmons, C.T. & Cook, P.G. (2014): Estimating recharge rate from groundwater age using a simplified analytical approach: Applicability and error estimation in heterogeneous porous media. *Journal of Hydrology*, 511: 290–294. DOI:10.1016/j.jhydrol.2014.01.058
- Kukla, P., Pechinig, R. & Urai, J. (2011): Sichtung und Bewertung der Standortdaten Gorleben. GRS, NSE. GRS - 276.

- Labasque, T., Aquilina, L., Vergnaud, V. & Barbecot, F. (2014): Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride (SF₆) and three chlorofluorocarbons (CFC-11, -12 and -113) in groundwater and an air standard. *Applied Geochemistry*, 50: 118-129. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.03.009>
- Lal, D., Nijampurkar, V.N. & Rama, S. (1970): Silicon-32 hydrology. *Proc. Symp. Isotope Hydrology, Vienna*. 847–868; (IAEA).
- Lehmann, B.E. (2003): Helium in solubility equilibrium with quartz and porefluids in rocks: A new approach in hydrology. *Geophysical Research Letters*, 30, 3. DOI:10.1029/2002gl016074
- Lehmann, B.E., Love, A.J., Purtschert, R., Collon, P., Loosli, H.H., Kutschera, W., Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., Frappe, S.K., Herczeg, A.L., Moran, J., Tolstikhin, I.N. & Gröning, M. (2003): A comparison of groundwater dating with ⁸¹Kr, ³⁶Cl and ⁴He in four wells of the Great Artesian Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 211, 3–4: 237-250. DOI:10.1016/s0012-821x(03)00206-1
- Lindsey, B.D., Jurgens, B.C. & Belitz, K. (2019): Tritium as an Indicator of Modern, Mixed, and Premodern Groundwater Age. 18; (U.S. Geological Survey Scientific Investigation reports 2019-5090).
- Lippmann, J. (1998): Determination of pore water dynamics in low permeable geological formations around ERA Morsleben by isotope and noble gas measurements., Universität Heidelberg; Germany.
- Lippmann, J., Rubel, A., Osenbruck, K., Sonntag, C. & Groning, M. (1998): Dating porewater in rock samples from fresh drilling cores. Depth profiles of stable isotopes, noble gases and chloride in hydraulically impermeable geological formations. Isotope techniques in the study of environmental change. *Proceedings of a symposium, Vienna, April 1997.*: 465–472.
- Lippmann, J., Stute, M., Torgersen, T., Moser, D.P., Hall, J.A., Lin, L., Borcsik, M., Bellamy, R.E.S. & Onstott, T.C. (2003): Dating ultra-deep mine waters with noble gases and ³⁶Cl, Witwatersrand Basin, South Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 23: 4597–4619. DOI:10.1016/S0016-7037(03)00414-9
- Loosli, H.H. (1983): A dating method with ³⁹Ar. *Earth and Planetary Science Letters*, 63, 1: 51–62. DOI:[https://doi.org/10.1016/0012-821X\(83\)90021-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(83)90021-3)

- Loosli, H.H., Lehmann, B.E. & Balderer, W. (1989): Argon-39, argon-37 and krypton-85 isotopes in Stripa groundwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53, 8: 1825–1829. DOI:[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90303-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90303-7)
- Ma, L., Castro, M.C. & Hall, C.M. (2009): Crustal noble gases in deep brines as natural tracers of vertical transport processes in the Michigan Basin. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 10, 6: n/a-n/a. DOI:10.1029/2009gc002475
- Mace, E., Aalseth, C., Brandenberger, J., Day, A., Hoppe, E., Humble, P., Keillor, M., Kulongoski, J., Overman, C., Panisko, M., Seifert, A., White, S., Freeburg, E.W. & Williams, R. (2016): Methods for using argon-39 to age-date groundwater using ultra-low-background proportional counting. *Applied Radiation and Isotopes*, 126.
- Maloszewski, P. & Zuber, A. (1992): On the calibration and validation of mathematical models for the interpretation of tracer experiments in groundwater. *Advances in Water Resources*, 15: 15.
- Markowska, M., Cuthbert, M.O., Baker, A., Treble, P.C., Andersen, M.S., Adler, L., Griffiths, A. & Frisia, S. (2020): Modern speleothem oxygen isotope hydroclimate records in water-limited SE Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 270: 431–448. DOI:10.1016/j.gca.2019.12.007
- Massmann, G., Sültenfuß, J., Dünnbier, U., Knappe, A., Taute, T. & Pekdeger, A. (2008): Investigation of groundwater residence times during bank filtration in Berlin: a multi-tracer approach. *Hydrological Processes*, 22, 6: 788-801. DOI:10.1002/hyp.6649
- Mazurek, M., Alt-Epping, P., Bath, A., Gimmi, T., Niklaus Waber, H., Buschaert, S., Cannière, P.D., Craen, M.D., Gautschi, A., Savoye, S., Vinsot, A., Wemaere, I. & Wouters, L. (2011): Natural tracer profiles across argillaceous formations. *Applied Geochemistry*, 26, 7: 1035–1064. DOI:10.1016/j.apgeochem.2011.03.124
- Mazurek, M., Alt-Epping, P., Bath, A., Gimmi, T. & Waber, H.N. (2009): Natural tracer profiles across argillaceous formations: The CLAYTRAC project. OECD Nuclear Energy Agency, Bd. OECD/NEA Report 6253; Paris, France.
- McMahon, P.B., Plummer, N., Böhlke, J.K., Shapiro, S.D. & Hinkle, S.R. (2011): A comparison of recharge rates in aquifers of the United States based on groundwater-age data. *Hydrogeology Journal*, 19, 4: 779–800. DOI:10.1007/s10040-011-0722-5

- McNutt, R.H. (2000): Strontium Isotopes. (In: Cook, P.G. & Herczeg, A.L. (Hrsg.): Environmental Tracers in Subsurface Hydrology). 529; New York (Springer US).
- McNutt, R.H., Frappe, S.K. & Fritz, P. (1984): Strontium isotopic composition of some brines from the precambrian shield of Canada. *Isotope Geoscience*, 2: 205–215.
- McNutt, R.H., Frappe, S.K., Fritz, P., Jones, M.G. & MacDonald, I.M. (1990): The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of Canadian Shield brines and fracture minerals with applications to groundwater mixing, fracture history, and geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 205–215.
- Michel, R.L. (2004): Tritium hydrology of the Mississippi River basin. *Hydrological Processes*, 18, 7: 1255–1269. DOI:10.1002/hyp.1403
- Michel, R.L. (2005): Tritium in the hydrologic cycle. (In: Aggarwal, P.K., Gat, J. & Fröhlich, K. (Hrsg.): *Isotopes in the Water Cycle: Past, Present and Future of a Developing Science*). Stuttgart (Springer).
- Momoshima, N., Inoue, F., Ohta, T., Mahara, Y., Shimada, J., Ikawa, R., Kagabu, M., Ono, M., Yamaguchi, K., Sugihara, S. & Taniguchi, M. (2011): Application of ^{85}Kr dating to groundwater in volcanic aquifer of Kumamoto Area, Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 287: 261–767.
- Mook, W.G. (2000): Environmental Isotopes in the hydrological cycle. Principles and applications (UNESCO – IAEA).
- Moreau-Le Golvan, Y. & Michelot, J.-L. (1997): Stable isotope contents of porewater in a claystone formation (Tournemire, France): assessment of the extraction technique and preliminary results. *Applied Geochemistry*, 12: 739–745.
- Morgenstern, U. (2000): Silicon-32. (In: Cook, P.G. & Herczeg, L. (Hrsg.): *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*). 498–502; Glen Osmond, Australia (CSIRO Land and Water).
- Morgenstern, U., Daughney, C.J., Leonard, G., Gordon, D., Donath, F.M. & Reeves, R. (2015): Using groundwater age and hydrochemistry to understand sources and dynamics of nutrient contamination through the catchment into Lake Rotorua, New Zealand. *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 19, 2: 803–822. DOI:10.5194/hess-19-803-2015
- Morgenstern, U., Gellermann, R., Herbert, D., Börner, I., Stolz, W., Vaikmae, R., Rajamae, R. & Putnik, H. (1995): ^{32}Si in limestone aquifers. *Chem. Geol.*, 120: 127–134.

- Moser, H. & Stichler, W. (1975): Use of environmental isotope methods as a reconnaissance tool in groundwater exploration near San Antonio de Pichincha, Ecuador. *Water Resources Research*, 11, 3: 501-505. DOI:10.1029/WR011i003p00501
- NAGRA (2002): Projekt Opalinuston. Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse. Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle. Technischer Bericht 02–03; Wettingen, Switzerland.
- Nakata, K., Hasegawa, T., Oyama, T., Ishii, E., Miyakawa, K. & Sasamoto, H. (2018): An Evaluation of the Long-Term Stagnancy of Porewater in the Neogene Sedimentary Rocks in Northern Japan. *Geofluids*, 2018: 1–21. DOI:10.1155/2018/7823195
- NNDC (2020): National Nuclear Data Center. May 25. <https://www.nndc.bnl.gov/>
- Osenbrück, K. (1996): Alter und Dynamik tiefer Grundwässer: eine neue Methode zur Analyse der Edelgase im Porenwasser von Gesteinen. Universität Heidelberg; Germany.
- Osenbrück, K., Lippmann, J. & Sonntag, C. (1998): Dating very old pore waters in impermeable rocks by noble gas isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 18: 3041–3045. DOI:10.1016/S0016-7037(98)00198-7
- Osenbrück, K. & Sonntag, C. (1996): A new method for the investigation of noble gases dissolved in the pore water of sedimentary rocks. First results from coal and salt mines in Germany *Isotopes in water resources management*. V.1. Proceedings of a symposium.
- Oster, H., Sonntag, C. & Münnich, K.O. (1996): Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. *Water Resources Research*, 32, 10: 2989–3001. DOI:10.1029/96WR01775
- Ozima, M. & Podosek, F.A. (1983): *Noble Gas Geochemistry*. Cambridge, UK (Cambridge University Press).
- Ozima, M. & Podosek, F.A. (2002): *Noble gas geochemistry*, 2nd ed., Bd. 140: xiv + 286 pp S.; New York (Cambridge University Press). DOI:10.1017/S0016756803258349
- Pankow, J.F. & Morgan, J.J. (1981): Kinetics for the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, 15, 10: 1155–1164. DOI:10.1021/es00092a004,

- Park, J., Bethke, C.M., Torgersen, T. & Johnson, T.M. (2002): Transport modeling applied to the interpretation of groundwater ^{36}Cl age. *Water Resources Research*, 38, 5: 1-1-1-15. DOI:10.1029/2001wr000399
- Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.-Y., Fernández, A.M., Gäbler, H.-E., E. Gaucher, Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. & Waber, H.N. (2003a): Mont Terri Project – Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. *Berichte des BWG, Serie Geologie, (Reports of the FOWG, Geology Series)*, No. 5.
- Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.-Y., Fernández, A.M., Gäbler, H.-E., Gaucher, E., Gautschi, A., Griffault, L., Hernán, P. & Waber, H.N. (2003b): Mont Terri Project – Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. *Reports of the Federal Office for Water and Geology, Geology Series No. 5.*; Bern, Switzerland.
- Peeters, F., Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Holocher, J., Brennwald, M.S. & Kipfer, R. (2002): Improving noble gas based paleoclimate reconstruction and groundwater dating using $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 4: 587–600.
- Peterman, Z.E. & Wallin, B. (1999): Synopsis of strontium isotope variations in groundwater at Aespoe, southern Sweden. *Applied Geochemistry*, 14: 939-951.
- Pfunt, H., Houben, G. & Himmelsbach, T. (2016): Numerical modeling of frac fluid migration through fault zones and fractures in the North German Basin. *Hydrogeology Journal*, 24, 6: 1343–1358.
- Phillips, F.M. (1999): Chlorine-36. (In: Cook, P.G. & Herczeg, A.L. (Hrsg.): *Environmental tracers in subsurface hydrology*). 299–348; (Springer Science+Business Media, LLC). DOI:10.1007/978-1-4615-4557-6
- Phillips, F.M. (2013): Chlorine-36 dating of old groundwater. (In: *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*). Vienna (IAEA).
- Phillips, F.M., Bentley, H.W., Davis, S.N., Elmore, D. & Swanick, G.B. (1986): Chlorine 36 dating of very old groundwater: 2. Milk River Aquifer, Alberta, Canada. *Water Resources Research*, 22, 13: 2003–2016. DOI:10.1029/WR022i013p02003

- Plummer, L.N., Busenberg, E., Drenkard, S., Schlosser, P., Ekwurzel, B., Weppernig, R., McConnell, J.B. & Michel, R.L. (1998): Flow of river water into a karstic limestone aquifer—2. Dating the young fraction in groundwater mixtures in the Upper Floridan aquifer near Valdosta, Georgia. *Applied Geochemistry*, 13, 8: 1017–1043. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(98\)00032-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(98)00032-8)
- Plummer, L.N. & Glynn, P.D. (2013): Radiocarbon dating in groundwater systems. (In: Suckow, A., Aggarwal, P.K. & Araguas-Araguas, L. (Hrsg.): *Isotope methods for dating old groundwater*). 0402 - Hydrology: 33-89; Vienna (IAEA).
- Polyak, B.G. & Tolstikhin, I.N. (1985): Isotopic composition of the earth's helium and the problem of the motive forces of tectogenesis. *Chemical Geology*, 52: 9–33.
- Post, V.E.A., Houben, G.J., Stoeckl, L. & Sültenfuß, J. (2019): Behaviour of Tritium and Tritiogenic Helium in Freshwater Lens Groundwater Systems: Insights from Langeoog Island, Germany. *Geofluids*, 2019: 1–16. DOI:10.1155/2019/1494326
- Price, R.M., Top, Z., Happell, J.D. & Swart, P.K. (2003): Use of tritium and helium to define groundwater flow conditions in Everglades National Park. *Water Resources Research*, 39, 9. DOI:10.1029/2002wr001929
- Purtschert, R., Yokochi, R. & Sturchio, N.C. (2013): Krypton-81 dating of old groundwater. (In: Suckow, A., Aggarwal, P.K. & Araguas-Araguas, L. (Hrsg.): *Isotope methods for dating old groundwater*). 91–124; Vienna (IAEA).
- 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. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14, 1: 15–38. DOI:[https://doi.org/10.1016/0169-7722\(93\)90039-U](https://doi.org/10.1016/0169-7722(93)90039-U)
- Reimer, P.J., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Ramsey, C.B., Buck, C.E., Cheng, H., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hafliðason, H., Hajdas, I., Hatté, C., Heaton, T.J., Hoffmann, D.L., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., Manning, S.W., Niu, M., Reimer, R.W., Richards, D.A., Scott, E.M., Southon, J.R., Staff, R.A., Turney, C.S.M. & Plicht, J.v.d. (2013): IntCal13 and Marine13 radiocarbon age calibration curves 0–50,000 years Cal BP. *Radiocarbon*, 55, 4: 1869–1887.
- Revesz, K. & Woods, P.H. (1990): A METHOD TO EXTRACT SOIL WATER FOR STABLE ISOTOPE ANALYSIS. *Journal of Hydrology*, 115: 397–406.

- Ritterbusch, F., Ebser, S., Welte, J., Reichel, T., Kersting, A., Purtschert, R., Aeschbach-Hertig, W. & Oberthaler, M.K. (2014): Groundwater dating with Atom Trap Trace Analysis of ^{39}Ar . *Geophysical Research Letters*, 41, 19: 6758–6764. DOI:10.1002/2014gl061120
- Roether, W. (1967): Estimating the tritium input to groundwater from wine samples: Groundwater and direct run-off contribution to Central European surface waters. *Isot. Hydrol. IAEA-SM-83/7*, Vienna, Austria. 73–91.
- Rozanski, K. & Florkowski, T. (1979): Krypton-85 Dating of Groundwater. *IAEA Proceedings*. Bd. 2: 949–961.
- Rübel, A.P. (2000): Stofftransport in undurchlässigen Gesteinsschichten: Isotopenuntersuchungen im Grund-und Porenwasser.; (Der Andere Verlag).
- Rübel, A.P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F.J. & Gautschi, A. (2002): Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 8: 1311–1321. DOI:10.1016/S0016-7037(01)00859-6
- Sacchi, E., Michelot, J.-L., Pitsch, H., Lalieux, P. & Aranyossy, J.F. (2001): Extraction of water and solutes from argillaceous rocks for geochemical characterisation: methods, processes and current understanding. *Journal of Hydrology*, 9: 17–33.
- Schlosser, P., Shapiro, S.D., Stute, M., Aeschbach-Hertig, W., Plummer, N. & Busenberg, E. (1998): Tritium/ ^3He measurements in young groundwater. *Chronologies for environmental records*. (In: IAEA (Hrsg.)). *Isotope techniques in the study of environmental change. Proceedings of a symposium, Vienna, 1997*. 165–189.
- Schmidt, A., Frank, G., Stichler, W., Duester, L., Steinkopff, T. & Stumpp, C. (2020): Overview of tritium records from precipitation and surface waters in Germany. *Hydrological Processes*, 34, 6: 1489–1493. DOI:10.1002/hyp.13691
- Schramm, M., Kühnlenz, T., Mingerzahn, G. & Hammer, J. (2009): Lösungen im Salzstock Gorleben - eine Dokumentation und genetische Interpretation -. BGR. Projekt Gorleben.

- Seibert, S.L., Greskowiak, J., Prommer, H., Böttcher, M.E. & Massmann, G. (2019): Modeling of biogeochemical processes in a barrier island freshwater lens (Spiekeroog, Germany). *Journal of Hydrology*, 575: 1133–1144. DOI:10.1016/j.jhydrol.2019.05.094
- Sigbjarnarson, G., Theodorsson, P. & Arnason, B. (1976): The Use of Environmental Isotope Techniques together with Conventional Methods in Regional Groundwater Studies. *Hydrology Research*, 7, 2: 81–94. DOI:10.2166/nh.1976.0007
- Smellie, J.A.T., Tullborg, E.-L., Nilsson, A.-C., Sandström, B., Waber, H.N., Gimeno, M. & Gascoyne, M. (2008): Explorative analysis of major components and isotopes. *SDM-Site Forsmark*. Bd. R-08-84; Stockholm, Sweden.
- Smellie, J.A.T., Waber, H.N. & Frøpe, S.K. (2003): Matrix fluid chemistry experiment. . Technical report TR-03-18; Stockholm, Sweden.
- Smethie, W.M., Solomon, D.K., Schiff, S.L. & Mathieu, G.G. (1992): Tracing groundwater flow in the Borden aquifer using krypton-85. *Journal of Hydrology*, 130, 1–4: 279–297.
- Smith, S.D. (2015): Geochemical baseline monitoring: quartz-helium trial. Final report. CSIRO; Australia.
- Smith, S.D., Kip Solomon, D. & Payton Gardner, W. (2013): Testing helium equilibrium between quartz and pore water as a method to determine pore water helium concentrations. *Applied Geochemistry*, 35: 187–195. DOI:10.1016/j.apgeochem.2013.04.010
- Solomon, D.K. & Cook, P.G. (2000): ^3H and ^3He . (In: P.G., C. & A.L., H. (Hrsg.): *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*). Boston, MA (Springer).
- Šrámek, O., Stevens, L., McDonough, W.F., Mukhopadhyay, S. & Peterson, R.J. (2017): Subterranean production of neutrons, ^{39}Ar and ^{21}Ne : Rates and uncertainties. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 196: 370–387. DOI:https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.040
- Steuer, A., Siemon, B. & Auken, E. (2009): A comparison of helicopter-borne electromagnetics in frequency- and time-domain at the Cuxhaven valley in Northern Germany. *Journal of Applied Geophysics*, 67, 3: 194–205.
- Stober, I., Wolfgramm, M. & Birner, J. (2013): Hydrochemie der Tiefenwässer in Deutschland. *Zeitschrift für geologische Wissenschaften*, 41/42, 5–6: 339–380.

- Stuiver, M. & Polach, H.A. (1977): Discussion Reporting of ^{14}C Data. *Radiocarbon*, 19, 3: 355-363. DOI:10.1017/s0033822200003672
- Stute, M., Sonntag, C., Deák, J. & Schlosser, P. (1992): Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56: 2051–2067.
- Suckow, A. (2013): System Analysis using Multi-Tracer Approaches. (In: Suckow, A., Aggarwal, P.K. & Araguas-Araguas, L. (Hrsg.): *Isotope methods for dating old groundwater*). 0402 - Hydrology: 217–244; Vienna (IAEA).
- (2014): The age of groundwater – Definitions, models and why we do not need this term. *Applied Geochemistry*, 50: 222–230. DOI:10.1016/j.apgeochem.2014.04.016
- Suckow, A., Deslandes, A., Gerber, C., Mallants, D. & Smith, S. (2019): Commissioning of the CSIRO Noble Gas Facilities at Waite Campus, South Australia. DOI:10.13140/RG.2.2.31290.13764
- Suckow, A., Raiber, M., Deslandes, A. & Gerber, C. (2018): Constraining conceptual groundwater models for the Hutton and Precipice aquifers in the Surat Basin through tracer data. Final Report. CSIRO; Australia.
- Suckow, A., Taylor, A., Davies, P. & Leaney, F. (2016): Geochemical baseline monitoring. CSIRO, Australia., Final Report: 59.
- Sukhija, B.S. & Rama (1973): Evaluation of groundwater recharge in semi-arid region of India using environmental tritium. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*, 77, 6: 279–292. DOI:10.1007/BF03048084
- Sukhija, B.S. & Shah, C.R. (1976): Conformity of groundwater recharge rate by tritium method and mathematical modelling. *Journal of Hydrology*, 30, 1: 167–178. DOI:https://doi.org/10.1016/0022-1694(76)90096-2
- Sültenfuß, J. & Massmann, G. (2004): Datierung mit der ^3He -Tritium-Methode am Beispiel der Uferfiltration im Oderbruch. *Grundwasser*, 9, 4: 221–234. DOI:10.1007/s00767-004-0055-6
- Sültenfuß, J., Roether, W. & Rhein, M. (2009): The Bremen mass spectrometric facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water. *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 45, 2: 83–95. DOI:10.1080/10256010902871929

- Sültenfuß, J., Purtschert, R. & Führböter, J.F. (2011): Age structure and recharge conditions of a coastal aquifer (northern Germany) investigated with ^{39}Ar , ^{14}C , ^3H , He isotopes and Ne. *Hydrogeology Journal*, 19, 1: 221–236. DOI:10.1007/s10040-010-0663-4
- Sverdrup, H. & Warfvinge, P. (1993): Calculating field weathering rates using a mechanistic geochemical model PROFILE. *Appl. Geochem.*, 8: 273–283.
- Tolstikhin, I., Gannibal, M., Tarakanov, S., Pevzner, B., Lehmann, B., Ihly, B. & Waber, H. (2005): Helium transfer from water into quartz crystals: A new approach for porewater dating. *Earth and Planetary Science Letters*, 238, 1–2: 31–41. DOI:10.1016/j.epsl.2005.07.017
- Tolstikhin, I., Waber, H.N., Kamensky, I., Loosli, H.H., Skiba, V. & Gannibal, M. (2011): Production, redistribution and loss of helium and argon isotopes in a thick sedimentary aquitard-aquifer system (Molasse Basin, Switzerland). *Chemical Geology*, 286, 1–2: 48–58. DOI:10.1016/j.chemgeo.2011.04.017
- Tolstikhin, I.N. & Kamensky, I.L. (1969): On the possibility of groundwater dating by the tritium–helium₃ method. *Geokhimiya*, 8: 1027–1029.
- Tomonaga, Y., Marzocchi, R., Pera, S., Pfeifer, H.-R., Kipfer, R., Decrouy, L. & Vennemann, T. (2017): Using noble-gas and stable-isotope data to determine groundwater origin and flow regimes: Application to the Ceneri Base Tunnel (Switzerland). *Journal of Hydrology*, 545: 395–409. DOI:10.1016/j.jhydrol.2016.11.043
- Torgersen, T. (2010): Continental degassing flux of ^4He and its variability. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 11, 6. DOI:10.1029/2009gc002930
- Torgersen, T. & Clarke, W.B. (1985): Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^4He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49: 1211–1218.
- Torgersen, T., Kennedy, B.M., Hiyagon, H., K.Y., C., Reynolds, J.H. & Clarke, W.B. (1989): Argon accumulation and the crustal degassing flux of ^{40}Ar in the Great Artesian Basin, Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 92: 43–56.
- Torgersen, T. & Stute, M. (2013): Helium (and other noble gases) as a tool for understanding long timescale groundwater transport. (In: Suckow, A., Aggarwal, P.K. & Araguas-Araguas, L. (Hrsg.): *Isotope methods for dating old groundwater*). 179–216; Vienna (IAEA).

- Tóth, J. (1963): A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins. *Journal of Geophysical Research (1896–1977)*, 68, 16: 4795–4812. DOI:10.1029/JZ068i016p04795
- USGS: <https://water.usgs.gov/lab/chlorofluorocarbons/>. 26.01.2017. 29.06.2020
- Vautour, G., Pinti, D.L., Méjean, P., Saby, M., Meyzonnat, G., Larocque, M., Castro, M.C., Hall, C.M., Boucher, C., Roulleau, E., Barbecot, F., Takahata, N. & Sano, Y. (2015): $3\text{H}/3\text{He}$, ^{14}C and $(\text{U}-\text{Th})/\text{He}$ groundwater ages in the St. Lawrence Lowlands, Quebec, Eastern Canada. *Chemical Geology*, 413: 94–106. DOI:10.1016/j.chemgeo.2015.08.003
- Visser, A., Broers, H.P., Purtschert, R., Sültenfuß, J. & de Jonge, M. (2013): Groundwater age distributions at a public drinking water supply well field derived from multiple age tracers (^{85}Kr , $3\text{H}/3\text{He}$, and ^{39}Ar). *Water Resources Research*, 49, 11: 7778–7796. DOI:10.1002/2013wr014012
- Visser, A., Broers, H.P., van der Grift, B. & Bierkens, M.F.P. (2007): Demonstrating trend reversal of groundwater quality in relation to time of recharge determined by $3\text{H}/3\text{He}$. *Environmental Pollution*, 148, 3: 797–807. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.027>
- Visser, A., Schaap, J.D., Broers, H.P. & Bierkens, M.F.P. (2009): Degassing of $3\text{H}/3\text{He}$, CFCs and SF₆ by denitrification: Measurements and two-phase transport simulations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 103, 3: 206–218. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.10.013>
- Vogel, J.C., Thilo, L. & Dijken, M.V. (1974): Determination of groundwater recharge with tritium. *Journal of Hydrology*, 23, 1: 131–140. DOI:[https://doi.org/10.1016/0022-1694\(74\)90027-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(74)90027-4)
- Waber, H.N. & Frape, S.K. (2003): Appendix 13: Djupförvarsteknik. Matrix Fluid Chemistry Experiment. Synthesis Report: Drillcore pore water leaching studies and borehole water. TD-03-02. (In: Smellie, J.A.T., Waber, H.N. & Frape, S.K. (Hrsg.): Matrix fluid chemistry experiment). Bd. TR-03-18; Stockholm, Sweden (SKB).
- Waber, H.N., Gimmi, T. & Smellie, J.A.T. (2009): Porewater in the rock matrix. Site descriptive modelling SDM-Site Forsmark. R-08-105; Stockholm, Sweden.

- Waber, H.N. & Smellie, J.A.T. (2003): Appendix 16. Analytical data of waters and gases from the MFE-Borehole, and boreholes KF0066A01 and KF0069A01 (In: Smellie, J.A.T., Waber, H.N. & Frøpe, S.K. (Hrsg.): Matrix fluid chemistry experiment). Bd. TR-03-18; Stockholm, Sweden (SKB).
- (2007): Forsmark site investigation. Boreholes KFM01D, KFM08C, KFM09B. Characterisation of pore water. Part 1 Diffusion experiments and pore-water data. P-07-119; Stockholm, Sweden.
- (2008): Characterisation of pore water in crystalline rocks. Applied Geochemistry, 23, 7: 1834–1861. DOI:10.1016/j.apgeochem.2008.02.007
- Wallbraun, A. (1992): Einfluss der Schollenrandstörungen in der Niederrheinischen Bucht auf den Grundwasserabfluss. RWTH Aachen; Aachen.
- Weise, S.M. (1986): Heliumisotopen-Gehalte im Grundwasser, Messung und Interpretation., Ludwig-Maximilians-Universität München
- Weise, S.M. & Moser, H. (1987): Groundwater dating with helium Isotopes. (Proceedings of the international symposium on the use of isotope techniques in water resources development, Vienna, 30 March – 3 April 1987 organized by IAEA in co.-operation with UNESCO). 105–126; Vienna (IAEA).
- Wersin, P., Traber, D., Mäder, U.K., Mazurek, M., Waber, H.N., Rufer, D., Gimmi, T. & Cloet, V. (2017): Porewater Chemistry in Claystones in the Context of Radioactive Waste Disposal. Procedia Earth and Planetary Science, 17: 718–721. DOI:10.1016/j.proeps.2016.12.182
- West, A.G., Patrickson, S.J. & Ehleringer, J.R. (2006): Water extraction times for plant and soil materials used in stable isotope analysis. Rapid Commun. Mass Spectrom., 20: 1317.
- Wiederhold, H. (2009): Verborgene eiszeitliche Täler im geophysikalischen Abbild. Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften, 160, 3: 237–247.
- Wilske, C., Suckow, A., Mallast, U., Meier, C., Merchel, S., Merkel, B., Pavetich, S., Rödiger, T., Rugel, G., Sachse, A., Weise, S.M. & Siebert, C. (2020): A multi-environmental tracer study to determine groundwater residence times and recharge in a structurally complex multi-aquifer system. Hydrology and Earth System Sciences, 24, 1: 249–267. DOI:10.5194/hess-24-249-2020

- Wood, W.W. & Sanford, W.E. (1995): Chemical and isotopic methods for quantifying ground-water recharge in a regional, semiarid environment. *GroundWater*, 33, 3: 458–468. DOI:10.1111/j.1745–6584.1995.tb00302.x
- Wurzel, P. & Ward, P.R.B. (1969): Groundwater studies in the Sabi Valley, Rhodesia, using natural tritium measurements. *Journal of Hydrology*, 8, 1: 48–58. DOI:[https://doi.org/10.1016/0022-1694\(69\)90030-4](https://doi.org/10.1016/0022-1694(69)90030-4)
- Yokochi, R. (2016): Recent developments on field gas extraction and sample preparation methods for radiokrypton dating of groundwater. *Journal of Hydrology*, 540: 368–378. DOI:10.1016/j.jhydrol.2016.06.020
- Yokochi, R., Bernier, R., Purtschert, R., Zappala, J.C., Yechieli, Y., Adar, E., Jiang, W., Lu, Z.-T., Mueller, P., Olack, G. & Ram, R. (2018): Field degassing as a new sampling method for ¹⁴C analyses in old groundwater. *Radiocarbon*, 60, 1: 349–366. DOI:10.1017/RDC.2017.64
- Zappala, J.C., Bailey, K., Jiang, W., Micklich, B., Mueller, P., O'Connor, T.P. & Purtschert, R. (2017): Setting a limit on anthropogenic sources of atmospheric ⁸¹Kr through Atom Trap Trace Analysis. *Chemical Geology*, 453: 66–71. DOI:10.1016/j.chemgeo.2017.02.007
- Zhao, X., Fritzel, T.L.B., Quinodoz, H.A.M., Bethke, C.M. & Torgersen, T. (1998): Controls on the distribution and isotopic composition of helium in deep groundwater flows. *Geology*, 26: 291-294.
- Zuber, A., Róžański, K., Kania, J. & Purtschert, R. (2010): On some methodological problems in the use of environmental tracers to estimate hydrogeologic parameters and to calibrate flow and transport models. *Hydrogeology Journal*, 19, 1: 53–69. DOI:10.1007/s10040-010-0655-4
- Zuber, A., Witczak, S., Róžański, K., Śliwka, I., Opoka, M., Mochalski, P., Kuc, T., Karlikowska, J., Kania, J., Jackowicz-Korczyński, M. & Duliński, M. (2005): Groundwater dating with ³H and ^{SF}6 in relation to mixing patterns, transport modelling and hydrochemistry. *Hydrological Processes*, 19, 11: 2247–2275. DOI:10.1002/hyp.5669

Abkürzungsverzeichnis

AMS	Accelerator Mass Spectrometry (Beschleuniger-Massenspektrometrie)
ATTA	Atom Trap Trace Analysis
BGE	Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
DIC	Dissolved Inorganic Carbon (gelöster anorganischer Kohlenstoff)
ewG	einschlusswirksamer Gebirgsbereich
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
IRMS	Isotope-Ratio Mass Spectrometry (Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie)
LLC	Low-Level Counting
LSC	Liquid Scintillation Counting (Flüssigszintillationszählung)
MS	Mass Spectrometry (Massenspektrometrie)
pMC	percent modern Carbon (Prozent modernen Kohlenstoffs)
StandAG	Standortauswahlgesetz
STP	Standard Temperatur Druck (standard temperature and pressure)
TU	Tritium Unit (Tritiumeinheit)
USGS	United States Geological Survey
WHG	Wasserhaushaltsgesetz

Tabellenverzeichnis	Seite
Tab. 1: Charakteristische Isotopenverhältnisse in der Erdatmosphäre (Quelle: NNDC (2020)). Die Unsicherheitsbereiche wurden mit dem Fehlerfortpflanzungsgesetz nach Gauß berechnet.	57
Tab. 2: Zusammenstellung der Nachweisgrenzen für 3H und ^{14}C Analysen in Abhängigkeit der analytischen Methode.	88
Tab. 3 Übersicht der wichtigsten Tracer zur Datierung von Grundwasser.	95

Abbildungsverzeichnis	Seite
<p>Abb. 1: Zeitskala von Indikatoren für die Bestimmung des Grundwasseralters (Suckow 2014; Kazemi et al. 2006). D: Deuterium, 18O: Sauerstoff-18, ³H: Tritium, ³H/³He: Tritium-Helium, ⁸⁵Kr: Krypton-85, CFCs/SF6: fluoridierte Chlorkohlenwasserstoffe/Schwefelhexafluorid, ³²Si: Silizium-32, ³⁹Ar: Argon-39, ¹⁴C: Kohlenstoff-14, ⁴He: Helium-4, ⁸¹Kr: Krypton-81, ³⁶Cl: Chlor-36, ⁴⁰Ar: Argon-40.</p>	11
<p>Abb. 2: Modellaufbau des synthetischen Beispiels. Es wurde ein Anisotropieverhältnis von 1:10 angenommen, was bedeutet, dass die horizontale Durchlässigkeit zehnmal höher ist als die Vertikale. Die hydrodynamische Dispersion wurde mit einer Dispersivität von 6 m und die molekulare Diffusion mit einem Diffusionskoeffizienten von 5 10⁻¹⁰ m²/s simuliert.</p>	14
<p>Abb. 3: Grundwassergleichen (gestrichelte Linien), Grundwasserströmungslinien (durchgezogene Linien) und (a) idealisiertem Alter (Farben) und (b) ¹⁴C-Aktivitäten im synthetischen Grundwassersystem. Die Pfeile oben zeigen den Nettofluss über die Landoberfläche an; blaue und rote Pfeile zeigen die Grundwasserneubildung bzw. den -austritt an.</p>	15
<p>Abb. 4: Zusammenhang zwischen advektivem Alter und Radiokohlenstoffalter in (a) Grundwasser im aktiven Strömungsbereich und (b) an der Grenzfläche zum Grundgebirge. Jeder Punkt repräsentiert eine der Modellzellen. Die gestrichelte Linie in (a) zeigt die perfekte Übereinstimmung zwischen dem idealisierten Alter und dem ¹⁴C-Alter an. Zu beachten ist der Unterschied in den horizontalen Skalen zwischen (a) und (b).</p>	16
<p>Abb. 5: Tritiumkonzentrationen im Niederschlag (Punkte) ausgewählter Messstellen und gleitender Mittelwert (Linie) über 12 Monate. Daten: GNIP Datenbank (Schmidt et al. 2020).</p>	18
<p>Abb. 6: Tritiumkonzentrationen im Niederschlag der in Abb. 5 dargestellten Messstationen Berlin, Braunschweig, Cuxaven, Emmerich, Garmisch-Partenkirchen, Hof-Hohensaas, Hof-Saale, Karlsruhe, Koblenz, Konstanz, Leipzig, Regensburg, Stuttgart, Trier und Würzburg. Oben: 3-monatiger gleitender Mittelwert aller Stationen und 12-monatiger gleitender Mittelwert der Station Stuttgart in Blau. Unten: 12-monatiger gleitender Mittelwert aller in Abb. 5 dargestellten Messstationen.</p>	23
<p>Abb. 7: Links: Gleitende dreimonatige Mittelwerte der gemessenen ³H-Konzentrationen im Niederschlag der Messstationen Cuxhaven, Gronigen, Stuttgart und Sindorf sowie die zerfallskorrigierten ³H-Konzentrationen von Stuttgart bezüglich Mai 2013 aus denen die Interpretationsgrenze zwischen „modern“ und „mixed“ abgeleitet ist. Rechts: Gemessene ³H-Konzentration im Grundwasser in Abhängigkeit von dem gemessenen ³H-He Alter und der mittleren Filtertiefe der Messstellen sowie die qualitative Alterszonierung, die aus den Niederschlagsdaten abgeleitet wurde. Die schraffierten Bereiche repräsentieren die Unsicherheiten der Alterszonierung der Emsland-Daten. Daten: GNIP Datenbank (IAEA/WMO, 2016), Houben et al. (2014).</p>	25

Seite

Abb. 8:	(a) schematischer Querschnitt durch einen Grundwasserleiter, der die Hauptprozesse neben der Alterung zeigt, die zu einer Abnahme der ¹⁴ C-Aktivität des Grundwassers entlang eines Fließweges führen. (b) Diagramm der ¹⁴ C-Aktivität über dem Deltawert von ¹³ C zeigt (modifiziert nach Mook (2000)). Die Signatur verschiedener natürlicher Kohlenstoffreservoirs wird durch Rechtecke dargestellt. Beige-farbene Pfeile zeigen den Beitrag sowohl der Vegetation als auch des ¹⁴ C-freien Kalksteins zu einem typischen Grundwasser in einem Anreicherungsgebiet an. Die blauen Pfeile zeigen die Richtung an, in die sich die Grundwassereigenschaften in der Grafik a) unter dem Einfluss einer Anzahl von hydrochemischen Prozessen bewegen würden.	32
Abb. 9:	Atmosphärische SF ₆ -Konzentrationen an der Meßstation Mauna Loa (Hawaii). SF ₆ Daten vom NOAA/ESRL Halogenkohlenwasserstoff in-situ Programm.	37
Abb. 10:	Atmosphärische Konzentrationen der FCKW F11, F12 und F113 im Niederschlag der nördlichen Hemisphäre. Daten aus Bullister (2015).	40
Abb. 11:	Schematischer Aufbau der Sickerwasserbohrung in Äspö, Schweden aus (Smellie et al. 2003) freundlicherweise zur Verfügung gestellt von SKB. Abschnitte 2 und 4 der geeigneten Bohrung sind für die Sammlung von Porenwasserproben ausgebaut.	64
Abb. 12:	Tiefenprofile des Gesamtlösungsinhalts (TDS), radiogener Heliumkonzentrationen und des Signals der stabilen Wasserisotope für Porenwasser des Lauenburger Ton bei Gorleben basiert auf Rübel (2000) in Klinge et al. (2007).	75
Abb. 13:	Simulationsergebnisse (Linien) für die Heliumverteilung über den Opalinus-Ton aus Mazurek et al. (2011), Datenpunkte aus Rübel et al. (2002). Die Zahlen neben den Verteilungskurven zeigen die Dauer des diffusiven Transportregimes in Millionen Jahren seit der Aktivierung des oberen Grundwasserleiters durch meteorische Wässer (= Einsetzen der Randbedingung) an. Für den unteren Grundwasserleiter wurde die Aktivierung des Grundwasserleiters vor 0,5 Mio. Jahren zugrunde gelegt. Der Ausreißer im liassischen Sediment wurde aufgrund eines erhöhten H ₂ S-Gehalts im Probengas als Messfehler interpretiert.	76
Abb. 14:	Simulationsergebnisse für die Chloridverteilung über den Opalinus Ton aus (Mazurek et al. 2011), Datenpunkte aus Rübel et al. (2002). Die durchgezogenen Verteilungskurven nehmen eine Anfangskonzentration von 18.400 mg/l an, die unterbrochene Linien stellen Simulationsergebnisse für alternative Anfangskonzentrationen dar. Die Zahlen neben den Verteilungskurven zeigen die Dauer des diffusiven Transportregimes in Mio. Jahren seit der Aktivierung des oberen Grundwasserleiters durch meteorische Wässer (= Einsetzen der Randbedingung) an. Für den unteren Grundwasserleiter wurde eine Aktivierung vor 0,5 Mio. Jahren zugrunde gelegt.	77

Seite

- Abb. 15: Illustration des Austausches von gelösten Stoffen und Wasser zwischen dem kristallinen Grundgestein (Wirtsgestein, violett-rosa) und dem sedimentären Grundwasserleitersystem (gelb-braun) mit aktiver Grundwasserströmung. 1 Endlagerbereich, 2 diffusiver Austausch (von Radionukliden und Tracern), 3 Störungszone mit Klufftströmung, 4 hydrothermaler Bereich, 5 topografiegetriebene Strömung. 80