

# Konservative Elemente auf neuen Wegen

**Ein neues Modell für den Gasaustausch im Grundwasser, das von einem Gleichgewicht zwischen Wasser und eingeschlossener Bodenluft ausgeht, liefert eine physikalisch begründete Erklärung für das Auftreten von Luftüberschüssen im Grundwasser. Es ermöglicht damit eine sinnvolle Interpretation der atmosphärischen Gaskonzentrationen und eine verbesserte Quantifizierung von radiogenem Helium, so dass die Datierung von jungem Grundwasser genauer wird.**

In den letzten 3 Jahrzehnten wurden Tracerbasierte Methoden erfolgreich eingesetzt, um die Tiefenwasserbildung in Ozeanen und grossen Seen [1, 2] zu untersuchen. Gemessen werden konservative Spurengase wie z.B. Edelgase. Verfolgt man die Konzentrationsänderungen dieser transienten Tracer im Verlauf der Zeit, lassen sich einfache Gesetzmässigkeiten erkennen:  $^3\text{He}$  reichert sich im Wasser an, da das im Wassermolekül gebundene radioaktive Wasserstoffisotop Tritium ( $^3\text{H}$ ) zu  $^3\text{He}$  (Helium) zerfällt. Entsprechend kann aus den transienten Tracerkonzentrationen im Wasser auf die Zeitspanne geschlossen werden, die verstrichen ist, seitdem das Wasser zuletzt mit der Atmosphäre Gase ausgetauscht hat (Wasseralter).

Es lag auf der Hand, diese wirkungsvollen Tracerkonzepte auch auf Grundwasser zu übertragen, um dessen Aufenthaltszeiten und Erneuerungsraten zu bestimmen. Da der Gasaustausch zwischen Bodenluft und Grundwasser aber weit komplexer verläuft als in offenen Gewässern, waren die ozeanischen Tracerkonzepte nicht ohne weiteres übertragbar. Insbesondere erschwert das Auftreten von Luftüberschüssen die Anwendung der  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Datierung. Die Gruppe «Umweltisotope» an der EAWAG hat sich deshalb in den letzten Jahren darauf konzentriert, den Gasaustausch zwischen Atmosphäre, Bodenzone und Grundwasser besser zu verstehen.

## «Excess air» im Grundwasser

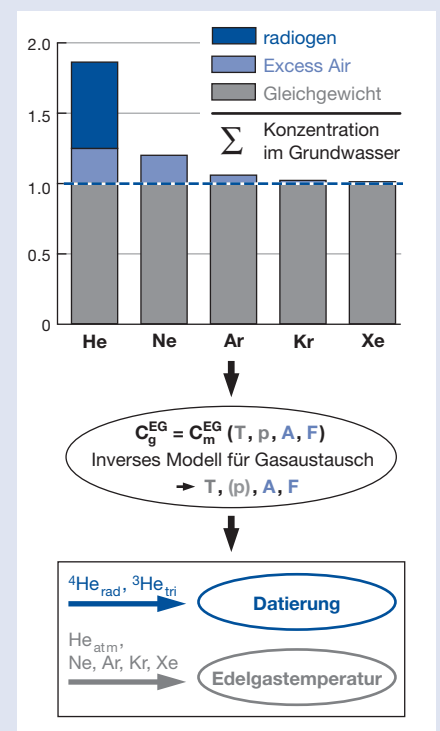
Da die Löslichkeiten der Edelgase im Wasser stark von der Temperatur abhängen, sind deren Gleichgewichtskonzentrationen

ein direktes Mass für die Temperatur während des Gasaustausches. Im Gegensatz zu offenen Gewässern sind im Grundwasser die Konzentrationen der atmosphärischen Edelgase klar höher als die entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen (Abb. 1). Daher müssen für die Temperaturbestimmung die gemessenen Edelgaskonzentrationen in die Gleichgewichtskonzentrationen, welche die paläoklimatische Information enthalten, und in die Überschusskomponenten aufgespalten werden. Der Überschuss ist in etwa atmosphärisch zusammengesetzt und wird als Überschussluft oder «excess air» bezeichnet. Obwohl das Auftreten von «excess air» im Grundwasser seit Jahrzehnten bekannt ist und die Anwendung von atmosphärischen Edelgasen zur Bestimmung der Temperatur eingeschränkt, wurde kaum versucht zu verstehen, wie «excess air» im Grundwasser gebildet wird.

Im Wasser sind die Edelgase Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr) und Xenon (Xe) rein atmosphärischen Ursprungs; wogegen Helium (He) auch nicht-atmosphärische Quellen besitzt. Ohne He stehen damit 4 atmosphärische Edelgaskonzentrationen zur Lösung eines Gleichungssystems für den Gasaustausch im Grundwasser zur Verfügung (Abb. 1), das durch 3 wesentliche freie Parameter beschrieben wird: Temperatur, Menge «excess air» und deren Fraktionierung (die gegenüber Luft veränderte Zusammensetzung). Der Druck ist durch die Höhe des Infiltrationsgebietes oft eindeutig festgelegt und ist damit im Allgemeinen bekannt. Diese Gleichungen lassen sich mit geeigneten statistischen Verfahren iterativ

lösen, um die Temperatur und die anderen freien Parameter zu bestimmen [3].

Zur Beschreibung der Konzentrationen der atmosphärischen Edelgase im Grundwasser wurden verschiedene physikalisch mehr oder weniger begründbare Modelle vorgeschlagen. In den meisten Fällen vermochte jedoch keines dieser Modelle die atmo-



**Abb. 1: Modell zur Erklärung der Edelgasübersättigung im Grundwasser.**

Die gemessenen Gaskonzentrationen ( $\Sigma$ ) sind klar grösser als die zu erwartenden atmosphärischen Gleichgewichtskonzentrationen (grau), welche durch den Luftdruck ( $p$ ), die mittlere Temperatur ( $T$ ) und die gasspezifische Löslichkeit bestimmt sind. Je leichter das Edelgas, um so stärker ist seine Anreicherung («excess air»,  $A$ , hellblau). Die relativen Überschüsse der rein atmosphärischen Edelgase ( $\text{Ne, Ar, Kr, Xe}$ ) gleichen der Zusammensetzung der Luft, sind aber zu Gunsten der schweren Edelgase angereichert ( $F$ , Fraktionierung). He wird zusätzlich als einziges Edelgas auch durch radioaktive Zerfallsprozesse erzeugt ( $^4\text{He}$ :  $\text{U-, Th-Zerfall}$ ,  $^3\text{He}$ :  $^3\text{H-Zerfall}$ ).

In das Modell gehen die Parameter  $T, A, F$  und  $p$  sowie die Konzentrationen der 4 atmosphärischen Edelgase,  $\text{Ne, Ar, Kr, Xe}$  ( $C^{\text{EG}}, g = \text{gemessen}, m = \text{modelliert}$ ) ein. Durch statistische Methoden kann mit Hilfe des Modells die atmosphärische und radiogene He-Komponente errechnet werden, so dass das Grundwasser schlüssig datiert werden kann.

sphärischen He-Überschüsse zu erklären, die sich in geeigneten jungen Grundwässern aus den gemessenen  $^3\text{He}$ - und  $^4\text{He}$ -Konzentrationen rekonstruieren lassen [3].

### «Entrapped air» im Boden

Es galt nun, neue Ansätze für den Gasaustausch im Grundwasser zu entwickeln, die sich stärker an den realen Luft/Wasser-Verhältnissen im Boden orientieren, und die als Clou auch für He realistische Vorhersagen liefern.

Entgegen dem Wortgebrauch weist das Bodenprofil einen kontinuierlichen Übergang zwischen der ungesättigten (luft- und wassergefüllter Porenraum) und der gesättigten Zone (nur wassergefüllter Porenraum) auf. In diesem Grenzbereich der quasigesättigten Zone bleiben typischerweise 10–20% des Porenraumes weiterhin durch Luft besetzt. Die Porenluft bleibt dort gefangen und ist immobilisiert. Diese so genannte «entrapped air» kontrolliert im Boden massgeblich die Grundwasserneubildung, da die gefangene Luft zumindest vorübergehend eine wirksame Barriere gegen Infiltration darstellt.

Obwohl «entrapped air» in der Bodenkunde gut untersucht ist, haben erst unsere Arbeiten «excess air» und «entrapped air» funktional in Beziehung gesetzt und den Gasaustausch im Grundwasser so auf eine neue Basis gestellt [4, 5]. Die Strömungsgeschwindigkeiten des Wassers in der quasigesättigten Zone sind sehr klein (m pro Tag oder weniger); zusätzlich ist der Druck in dieser Zone wegen der hydrostatischen Überlast gegenüber dem Luftdruck um 5–10% erhöht. Es darf deshalb angenommen werden, dass sich wegen des lokal erhöhten Druckes ein neues Gleichgewicht zwischen der eingeschlossenen Bodenluft und dem umgebenden Wasser einstellt, wobei bei jedes Gas sein spezifisches Lösungsgleichgewicht erreicht. Da die «entrapped air» relativ zum Wasser ein begrenztes Gasreservoir darstellt und gleichzeitig der Blasendruck dem äusseren Druck entsprechen muss, stellen sich die Partialdruckverhältnisse in den Blasen neu ein. Die Elementzusammensetzung in den Gasblasen wird im Vergleich zu unfraktionierter Luft in Richtung der leichten Edelgase verschoben. Im Wasser dagegen sind gegenüber reiner «excess air» die schweren und besser löslichen Edelgase angereichert (Abb. 1). Dieses neue Gasaustauschmodell, das ein Gleichgewicht zwischen Grundwasser und «entrapped air» postuliert, sagt genau jenes Muster der relativen Edelgasüberschüsse vorher, das für Grundwasser typisch ist. Insbesondere werden die Edelgasüberschüsse mit physikalisch direkt beobachtbaren Grössen in der quasigesättigten Zone, z.B. dem durch infiltrierendes Grundwasser erzeugten Überdruck, in Beziehung gesetzt (Abb. 2), wodurch «excess air» als zusätz-

liches Proxi der paleoklimatischen Interpretation zugänglich wird [5–7]. Weiter sagt das vorgeschlagene Modell als zur Zeit einziges Konzept im statistischen Sinne «realistische» atmosphärische He-Konzentrationen vorher.

### Fazit: Genaue Datierung von Grundwasser

Rückblickend hat der neue Ansatz nicht nur die Vorstellungen über den Gasaustausch im Grundwasser erweitert und damit die Temperaturbestimmung mittels Edelgasen auf eine physikalisch fundiertere Basis gestellt, sondern er verbessert auch die Qualität der  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Datierung von jungem Grundwasser deutlich. Daraus ergeben sich kleinere und somit plausiblere Wasseralter, wogegen die alten Fraktionierungsansätze oft unrealistisch grosse Aufenthaltszeiten lieferten.



Rolf Kipfer, Umweltphysiker und Leiter der Arbeitsgruppe «Umweltisotope». Forschungsgebiet: Umwelttracer-Methoden im Grundwasser und in Seen, numerische Methoden der Datenanalyse und Modellierung aquatischer Systeme.

Koautoren: Werner Aeschbach-Hertig, Urs Beyerle, Matthias Brennwald, Markus Hofer, Johannes Holochoer, Frank Peeters

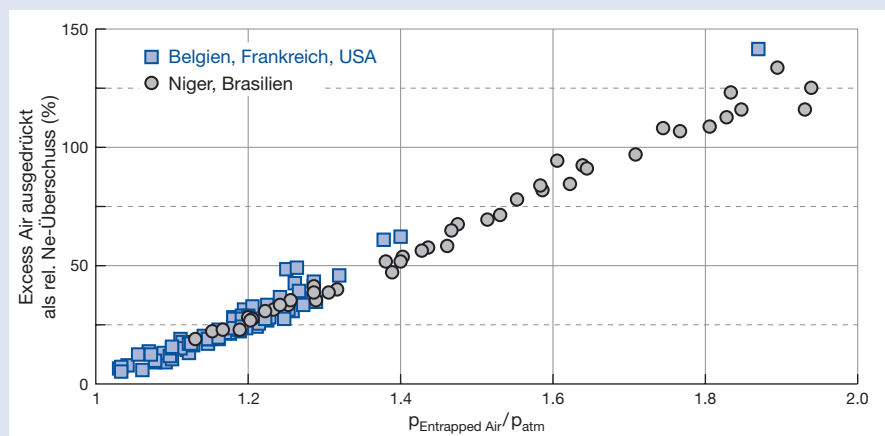


Abb. 2: «Excess air» im Grundwasser aus verschiedenen geographischen Breiten. Grundwasser aus ariden Regionen (Niger, Brasilien) weist generell mehr «excess air» auf als Grundwasser aus gemässigten Zonen (Belgien, Frankreich, USA). Z.B. zeigen Grundwasserproben aus dem Niger, die mehr als 5000 Jahre alt sind, ausserordentlich viel «excess air». Paleoklimatischen Hinweisen zufolge war das Klima damals im Gebiet der heutigen Sahel Zone klar feuchter («green Sahara») als heute. Wahrscheinlich kam es unter diesen feuchteren Bedingungen auch zu verstärkter Grundwasserneubildung und grösseren zeitlich intermittierenden Grundwasserspiegelschwankungen. Die daraus resultierende vergrösserte hydraulische Überlast erhöhte den Druck in der quasigesättigten Zone, so dass sich letztlich mehr «excess air» im Grundwasser löste [6].

- [1] Hohmann R., Kipfer R., Kocsis O., Peeters F., Schurter M., Sturm M., Imboden D. (1996): Den Geheimnissen des Baikalsees auf der Spur. In: EAWAG-Jahresbericht, Dübendorf, S. 3–8.
- [2] Imboden D. (1994): Der Vierwaldstättersee – fast ein helvetischer Ozean. In: EAWAG-Jahresbericht, Dübendorf, S. 7–12.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Holochoer J., Peeters F., Aeschbach-Hertig W., Beyerle U., Braunwald M., Hofer M., Kipfer R. (2000): New insights into the processes controlling the formation of excess air in ground water. *EOS, Trans. Am. Geophys. Union, San Francisco*, 81, F 441.
- [6] Aeschbach-Hertig W., Beyerle U., Holochoer J., Peeters F., Kipfer R. (2001): Excess in groundwater as a potential indicator of past environmental changes. In: International conference on the study of environmental change using isotope techniques, IAEA, Vienna, p. 34–36.
- [7] Peeters F., Beyerle U., Aeschbach-Hertig W., Holochoer J., Kipfer R. (2000): Recharge temperature, excess air fractionation and groundwater dating: improving the analysis by including noble gas isotopes. *EOS, Trans. Am. Geophys. Union, San Francisco*, 81, F 440–441.