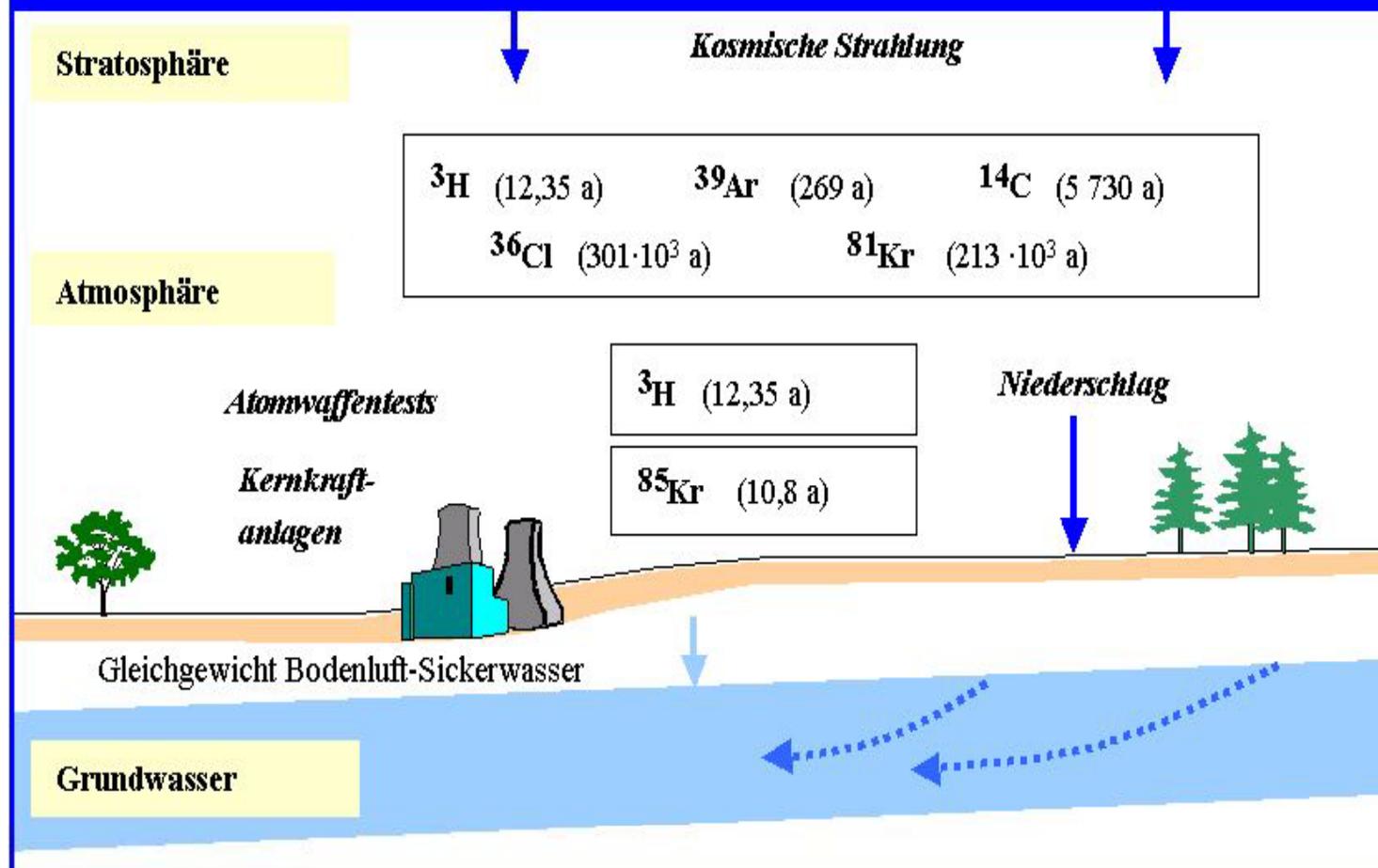


- **Tracerhydrologie und Hydrochemie**
 - Grundlagen, Ansätze
 - Verfügbare Tracer
- **Künstliche Tracer und Markierverfahren**
 - Grundlagen
 - Tracergruppen / Eigenschaften
- **Natürliche Tracer**
 - Umweltisotope
 - Geogene Tracer
- **Versuchsplanung und –durchführung**
 - Einspeisemengenberechnung
 - Rahmenbedingungen
 - Auswertung / Interpretation

Quellen der datierbaren Stoffe



Halbwertszeiten

Tritium	^3H	12,5 y	bis 40 Jahre
Krypton	^{85}Kr	10,8 y	bis ca. 40 Jahre
Argon	^{39}Ar	269 y	100 – 1000 Jahre
Kohlenstoff	^{14}C	5730 y	1.000 – einige 10.000 y
Chlor	^{36}Cl	$3 \cdot 10^5$ y	bis einige 100.000 y

Zerfallsgesetz

Der radioaktive Zerfall ist eine Reaktion 1. Ordnung.
Die Anzahl der in einer Zeiteinheit zerfallenden Atome ist proportional der vorhandenen Anzahl der Atome des Radionuklids:

$$dN / dt = -k * N$$

N: Anzahl der Atome

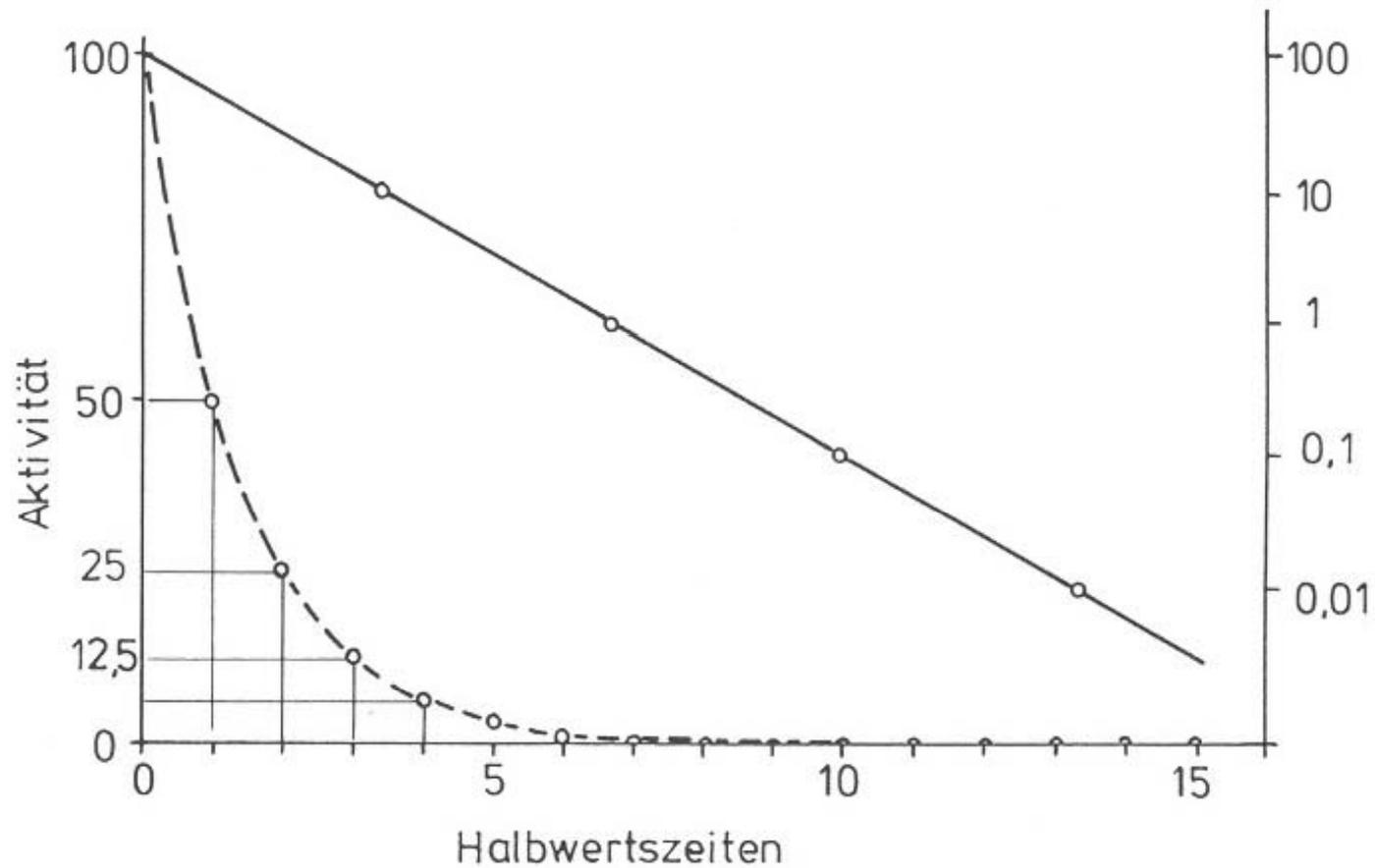
t: Zeit

k: Zerfallskonstante

Nach einer Zeit t sind noch N von anfangs N_0 Atomen vorhanden:

$$N = N_0 * e^{-k*t}$$

Der radioaktive Zerfall



Die Halbwertszeit

Die Zeit, nach der die Hälfte der anfangs vorhandenen Atome zerfallen ist, heißt die Halbwertszeit ($T_{1/2}$).
Es bestehen folgende Beziehungen:

$$N / N_0 = 0,5 = e^{-k \cdot T_{1/2}}$$

woraus folgt:

$$k = 0,693 / T_{1/2}$$

und

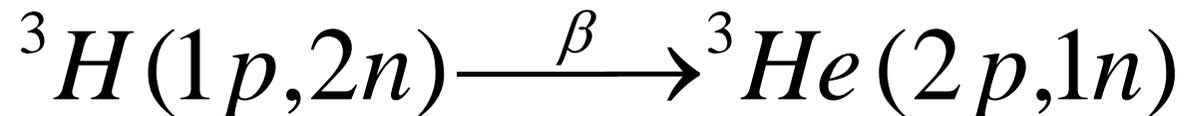
$$N = N_0 * e^{(-0,693 \cdot t) / T_{1/2}}$$

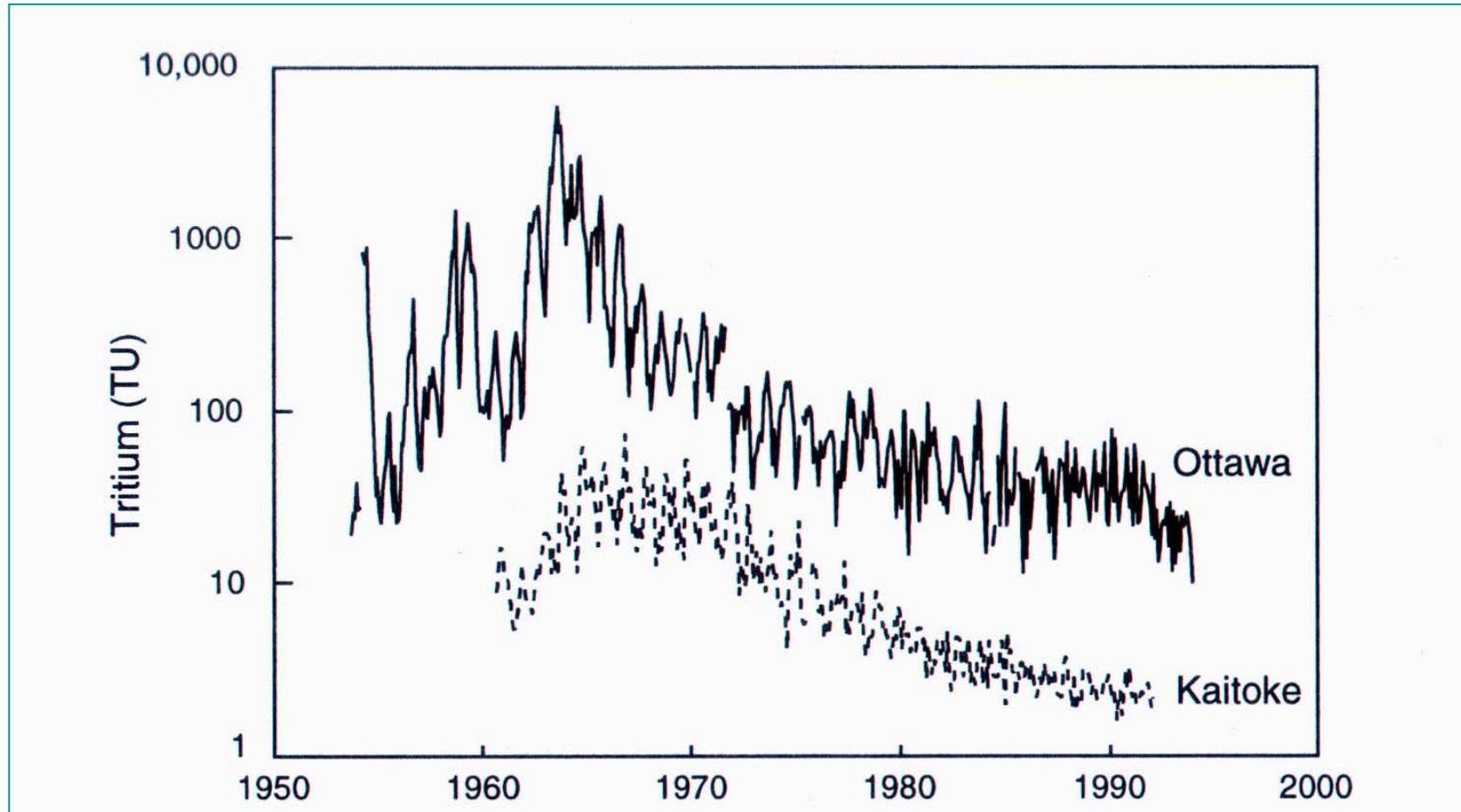
- Einzige „direkte“ Datierungsmethode (^3HHO)
- natürlicher Input durch kosmische Strahlung in der Stratosphäre ($^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{12}\text{C} + ^3\text{H}$)
- Mitteleuropa:
Verstärkter Luftmassenaustausch im Frühling
-> Maximum des natürlichen T-Inputs im Frühsommer (ca. 5 TU)
- Künstlicher Input wichtiger:
„Bomben-Tritium“ aus Nucleartests der 50er und 60er Jahre
- verteilt über globale Zirkulation
- heutige Werte wieder nahe an Nachweisgrenze (radioakt. Zerfall)

Tritiumzerfall zu Helium

Tritium zerfällt unter Abgabe von β - Strahlung und bildet das stabile Helium

- ❖ Halbwertszeit: $T_{1/2} = 12,43 \text{ a} = 4540 \text{ d}$
 $= 3,923 \cdot 10^8 \text{ s}$
- ❖ Zerfallskonstante: $\lambda = 1,767 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$



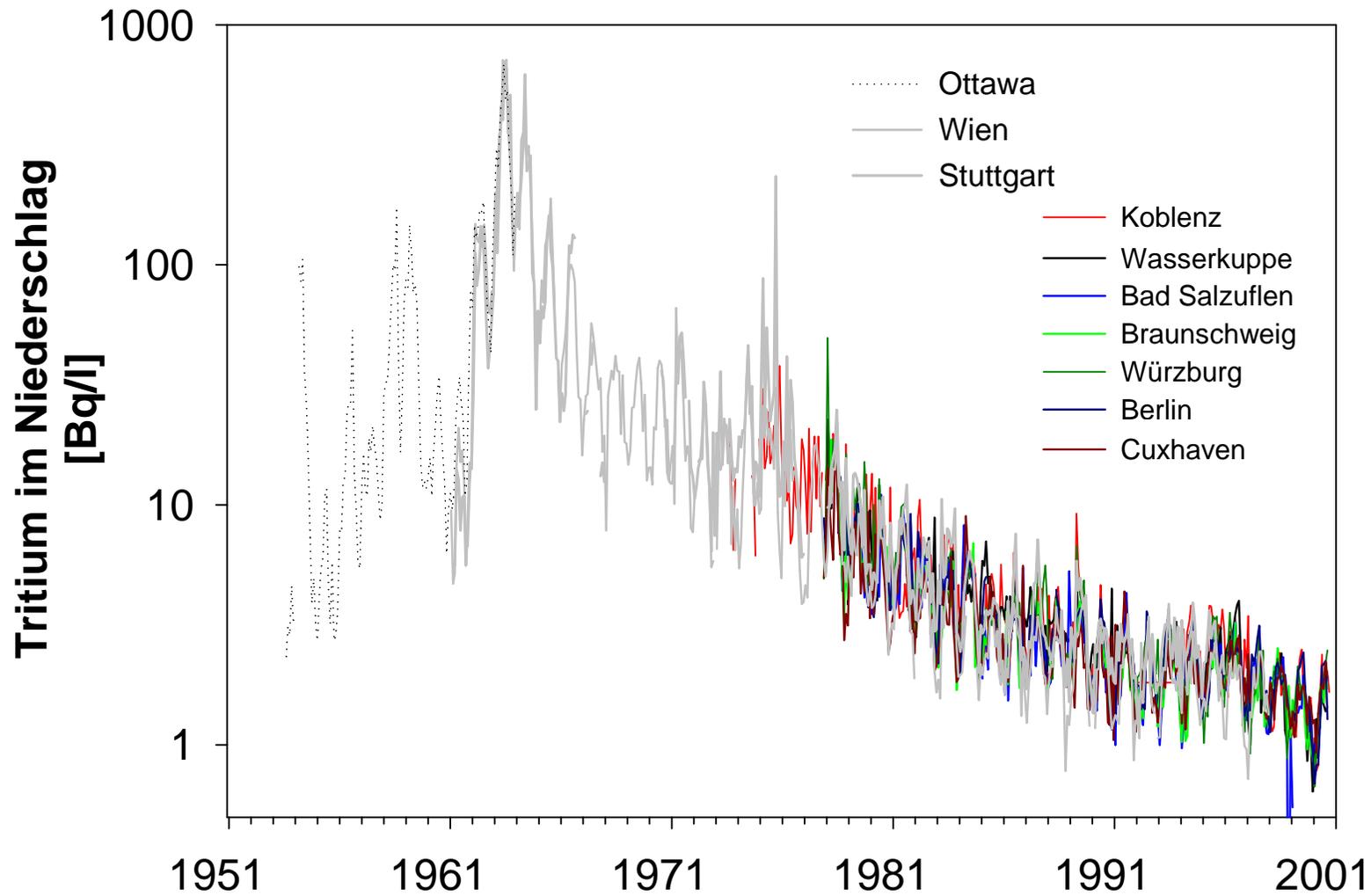


- Tritium Unit (TU)
- 1 TU : Konzentration von 1 ^3H -Atom auf 10^{18} H-Atome
- 1TU = 0,119 Bq = 7,1 Zerfälle/Min in 1 L Wasser (ergibt sich aus $1 * 60 * 1/0,119$)
- Natürlich: ca. 10 TU
(1 ^3H -Atom auf 10^{17} H-Atome)

$^3\text{H}/^3\text{He}$ - Methode

- ❖ Helium aus Zerfall entweicht in Atmosphäre
- ❖ Unterbrochener Austausch: Akkumulation von ^3He
- ❖ Wasseralter: Dauer seit Abbruch des Kontaktes mit der Atmosphäre
- ❖ Tritiumoutput unabhängig vom Tritiuminput
- ❖ Messung der ^3He , die durch Zerfall entstanden sind

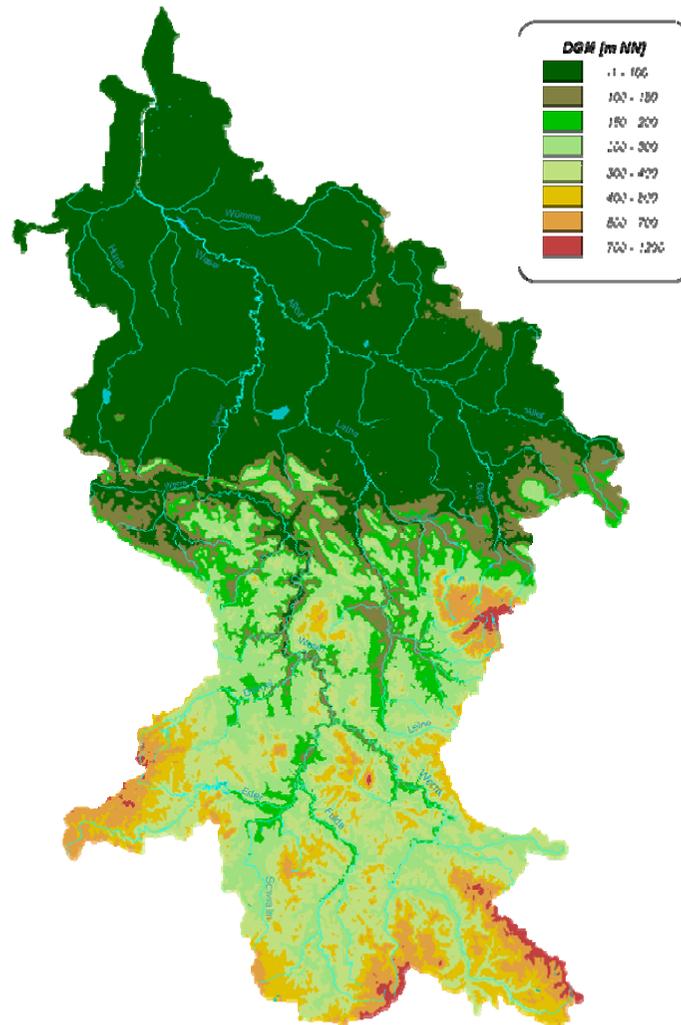
$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} * \ln \left[\frac{N(^3\text{He})}{N(^3\text{H})} + 1 \right]$$



- Seit 1970 keine zeitlich korrelierbare Abhängigkeit des Tritiumgehaltes von einem Jahr zum anderen
- Abnehmende Bedeutung trotz Low-Level Messtechnik
- Ersatz: Messung von ^{85}Kr oder von entstandenem ^3He ($^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + \beta$)

- Bestimmung von Verweilzeiten
- Grundwasserneubildung erkennen
- Interaktion Oberflächen- Grundwasser

- Deponien !



Tritiumbilanz-Modellierung für das Weser- Einzugsgebiet: TRIBIL



Institut für Hydrologie
Albert – Ludwigs - Universität Freiburg

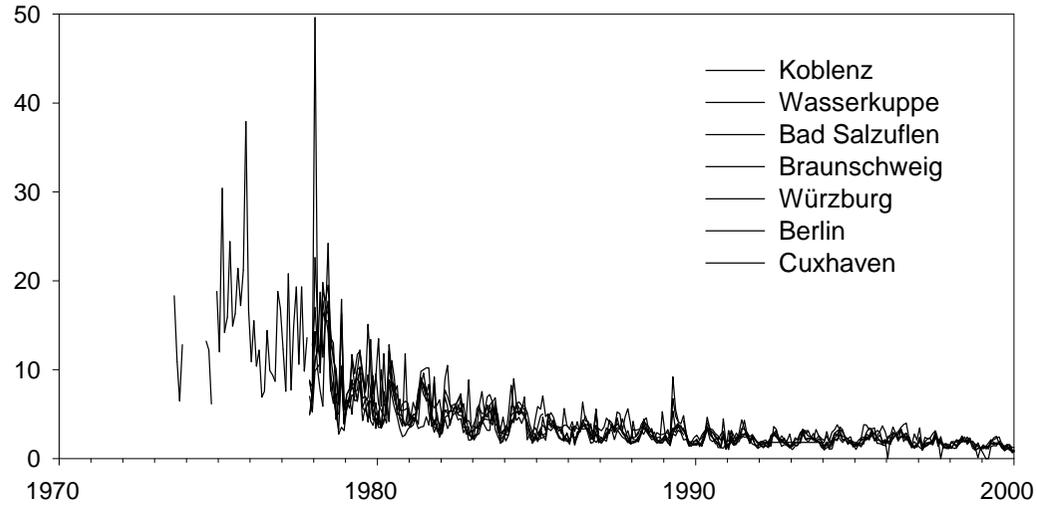
Bundesanstalt für Gewässerkunde
Koblenz



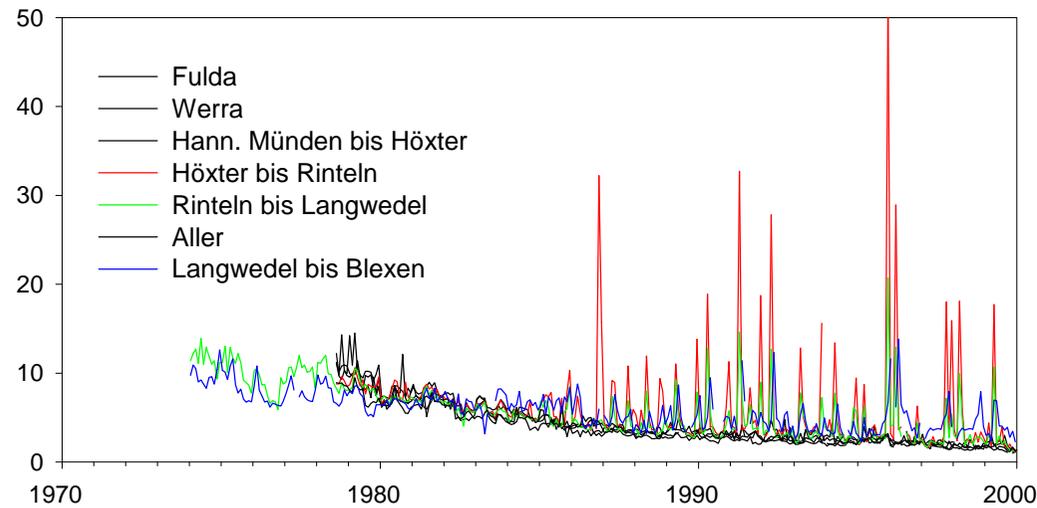
Schwientek & Königer 2004

0 30 60 Kilometers

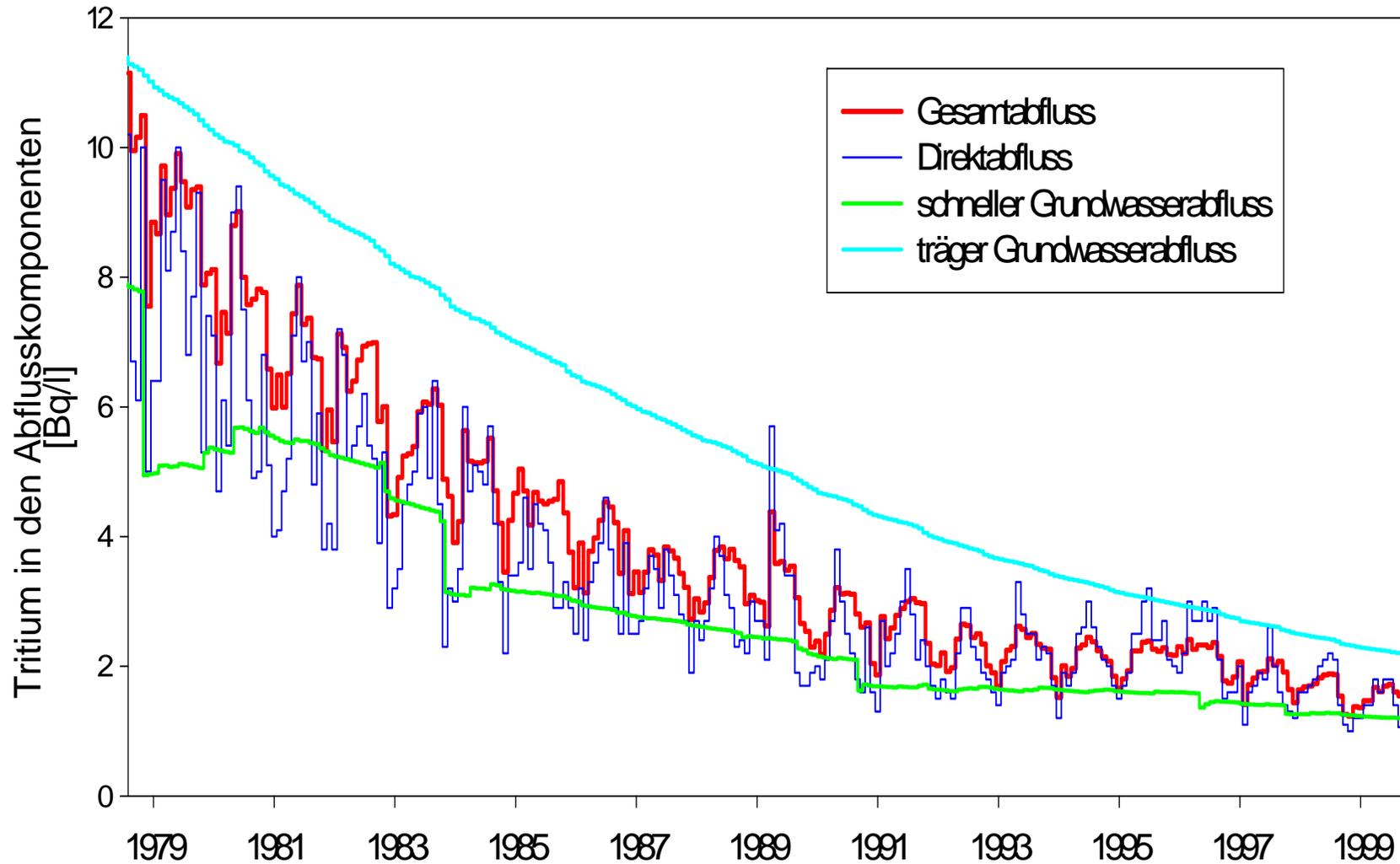
Tritium im Niederschlag [Bq/l]



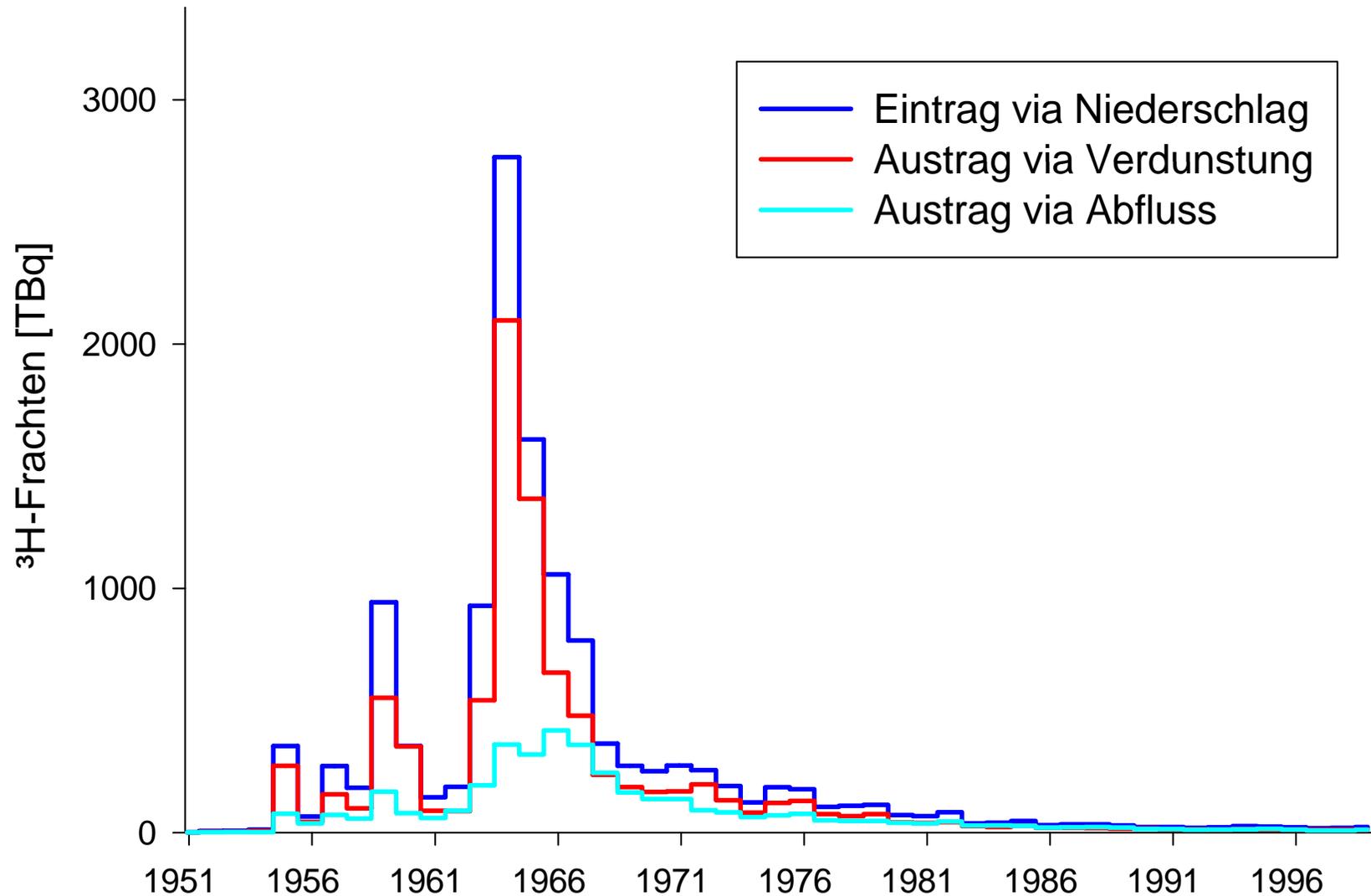
Tritium im Abfluss [Bq/l]



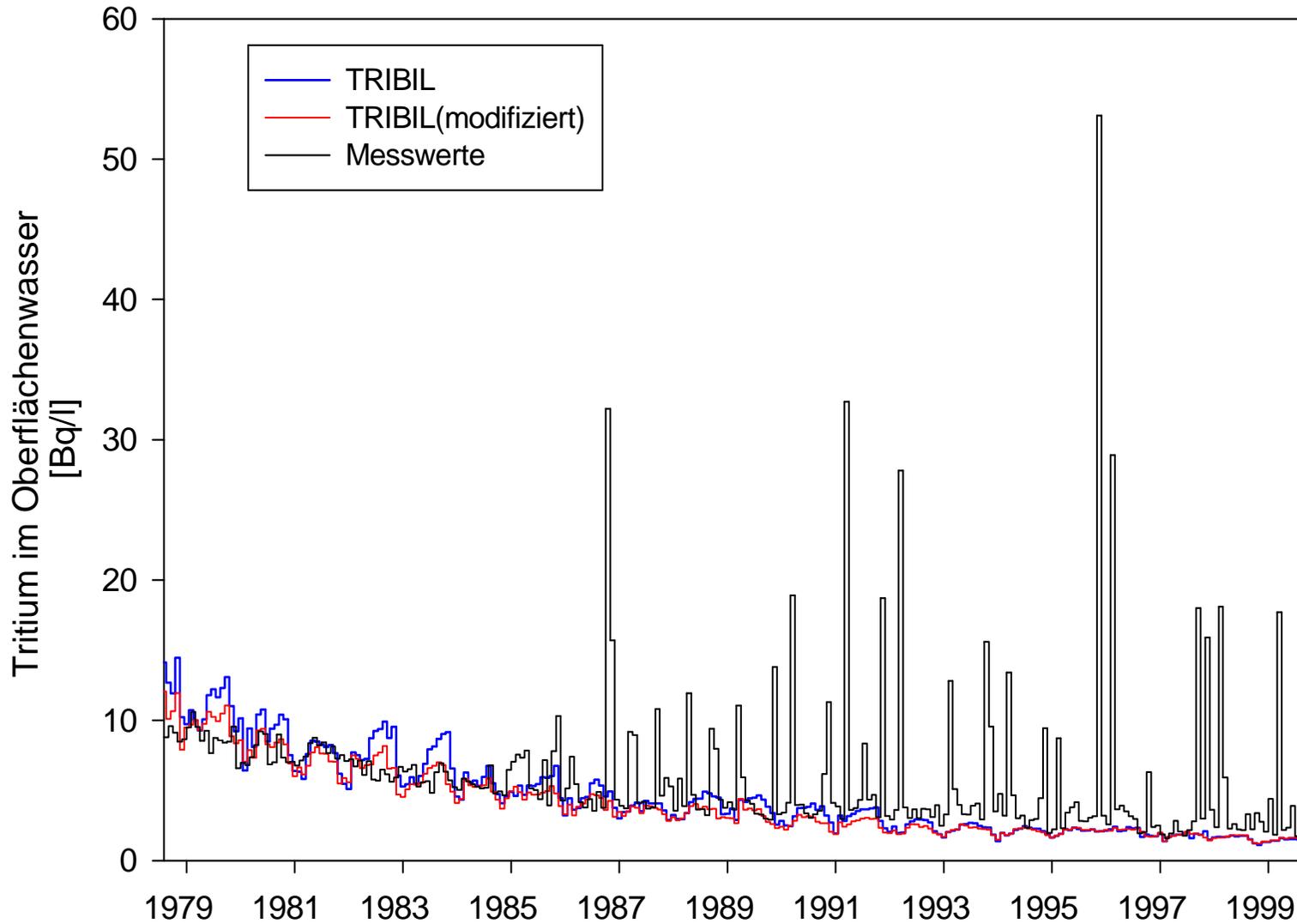
TRIBIL-Abflusskomponenten



Tritium-Bilanz: Aller-Einzugsgebiet



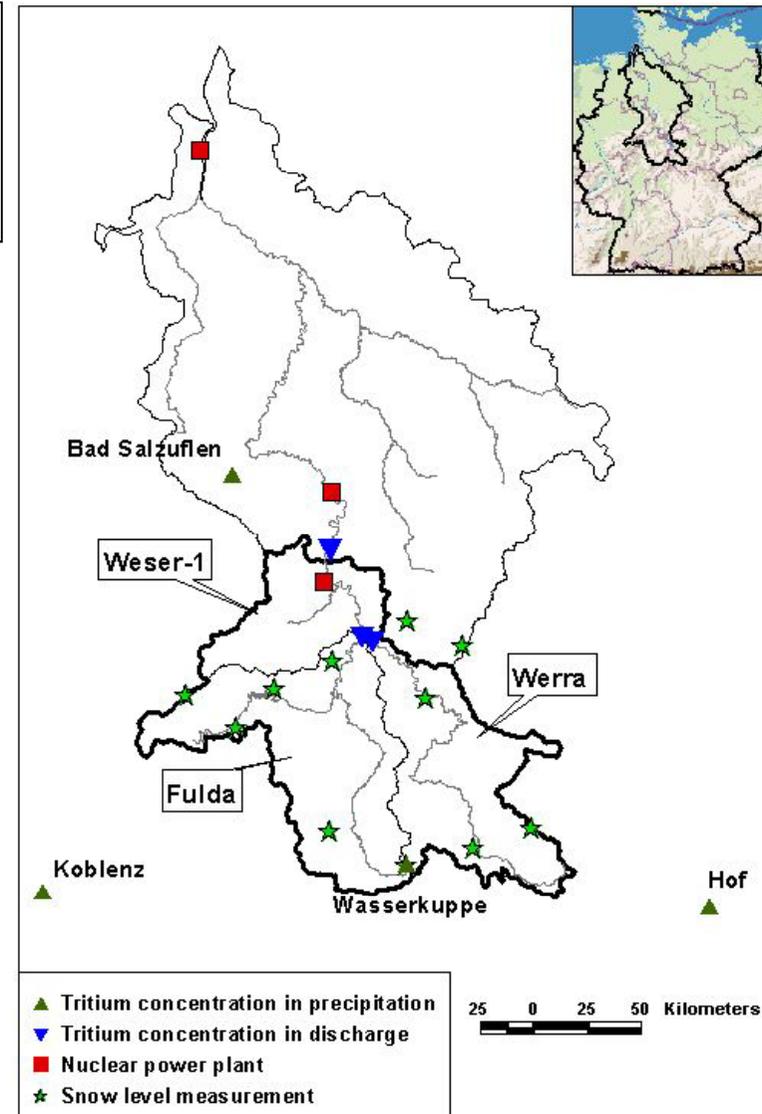
Weser: Einfluss der Kernkraftwerke



WESER Einzugsgebiet (48.300 km²)

Kernkraftwerke ■

Würgassen
Grohnde
Unterweser

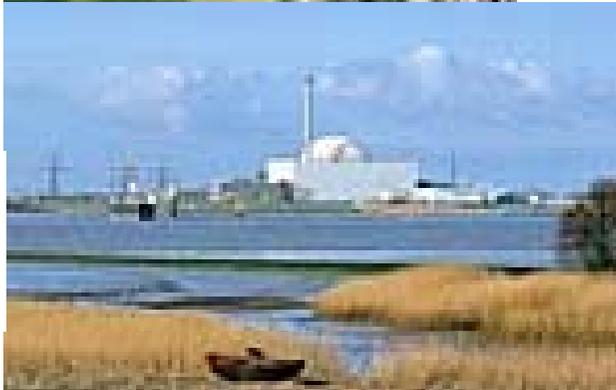




KKW Würgassen):
Siedewasserreaktor
In Betrieb: 1971 - 1994
Daten zur Einleitung [GBq] 1/72 bis 3/01

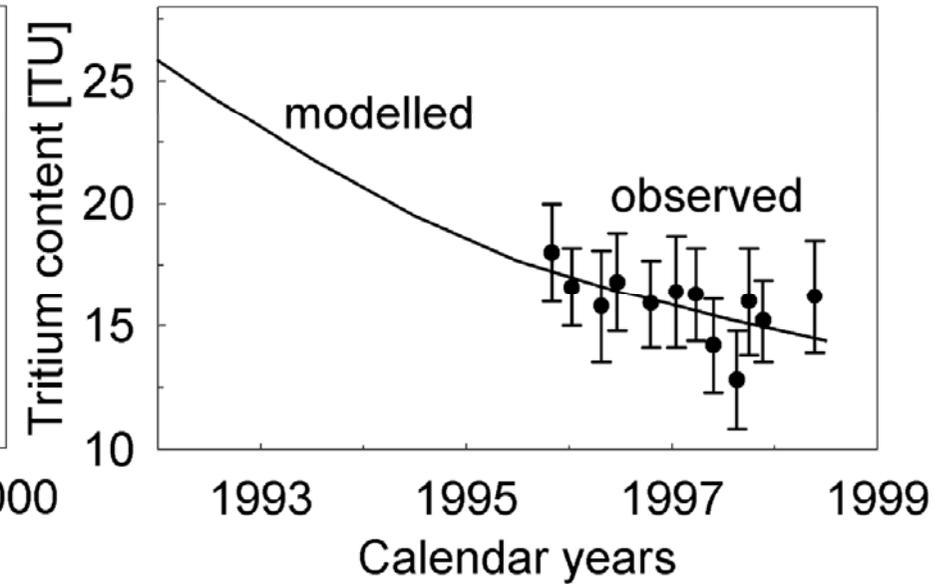
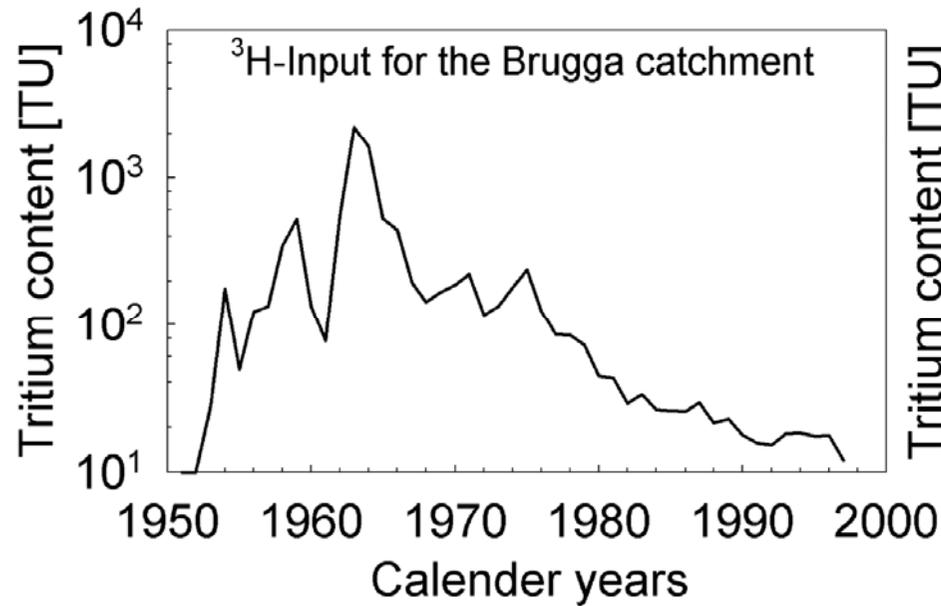


KKW Grohnde
Druckwasserreaktor
In Betrieb: 1985 –
Daten zur Einleitung [GBq] 1/84 bis 12/00

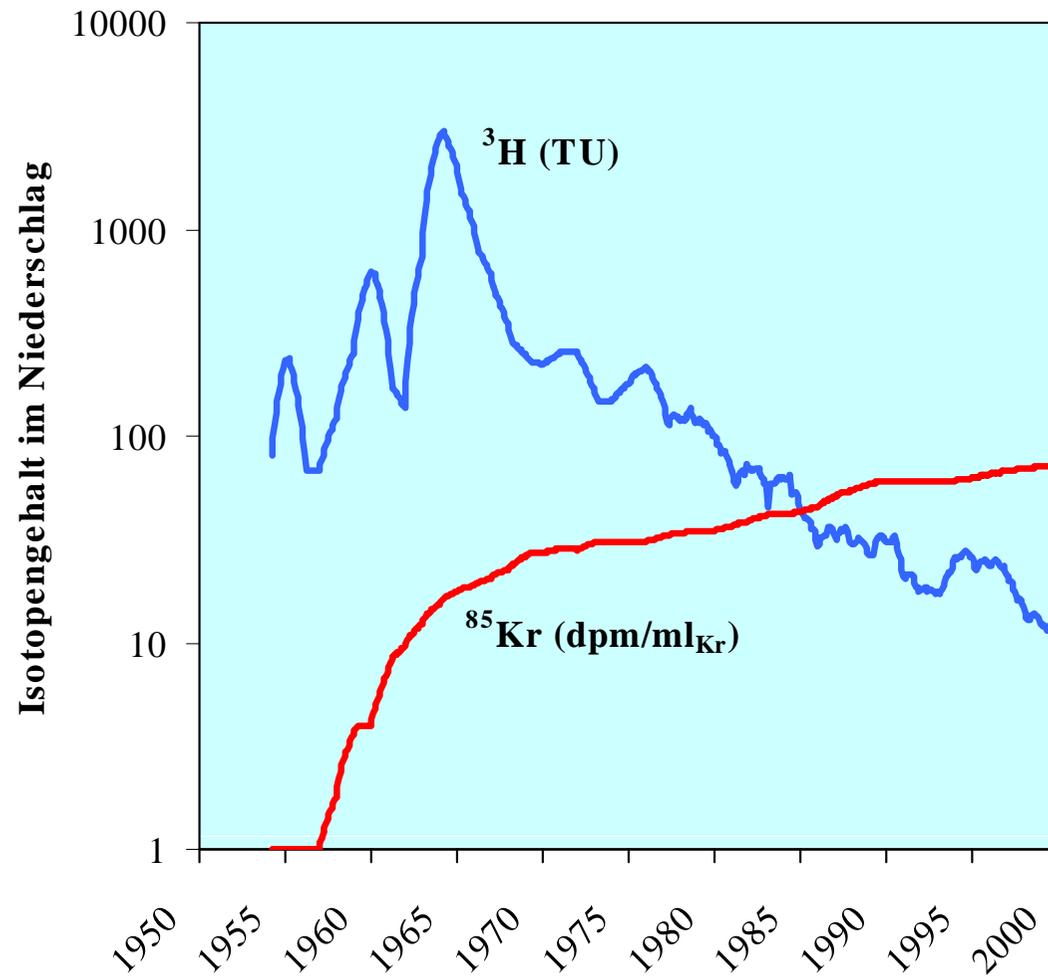


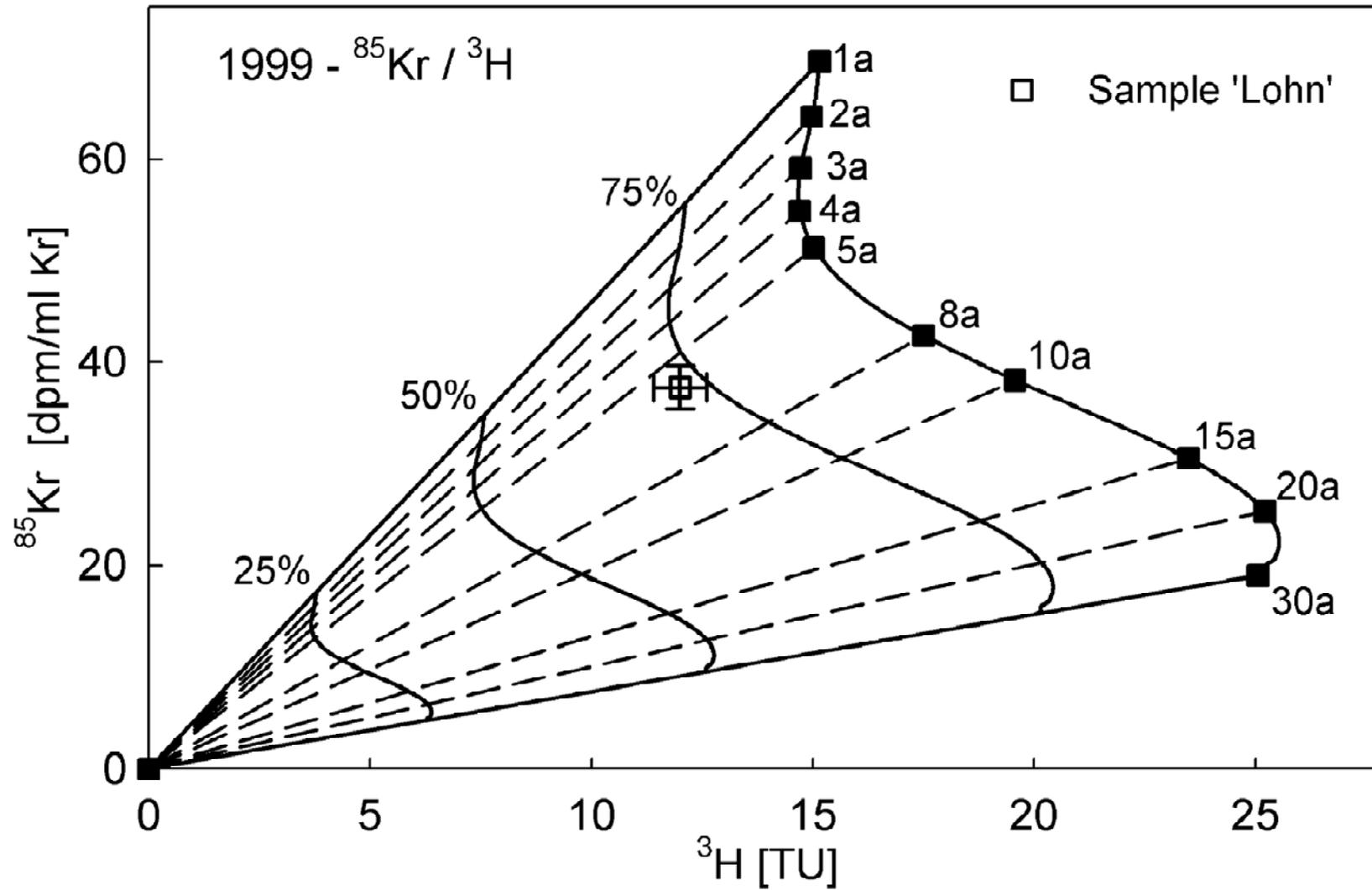
KKW Unterweser
Druckwasserreaktor
In Betrieb: 1978 –
Daten zur Einleitung [GBq] 10/78 bis 12/99

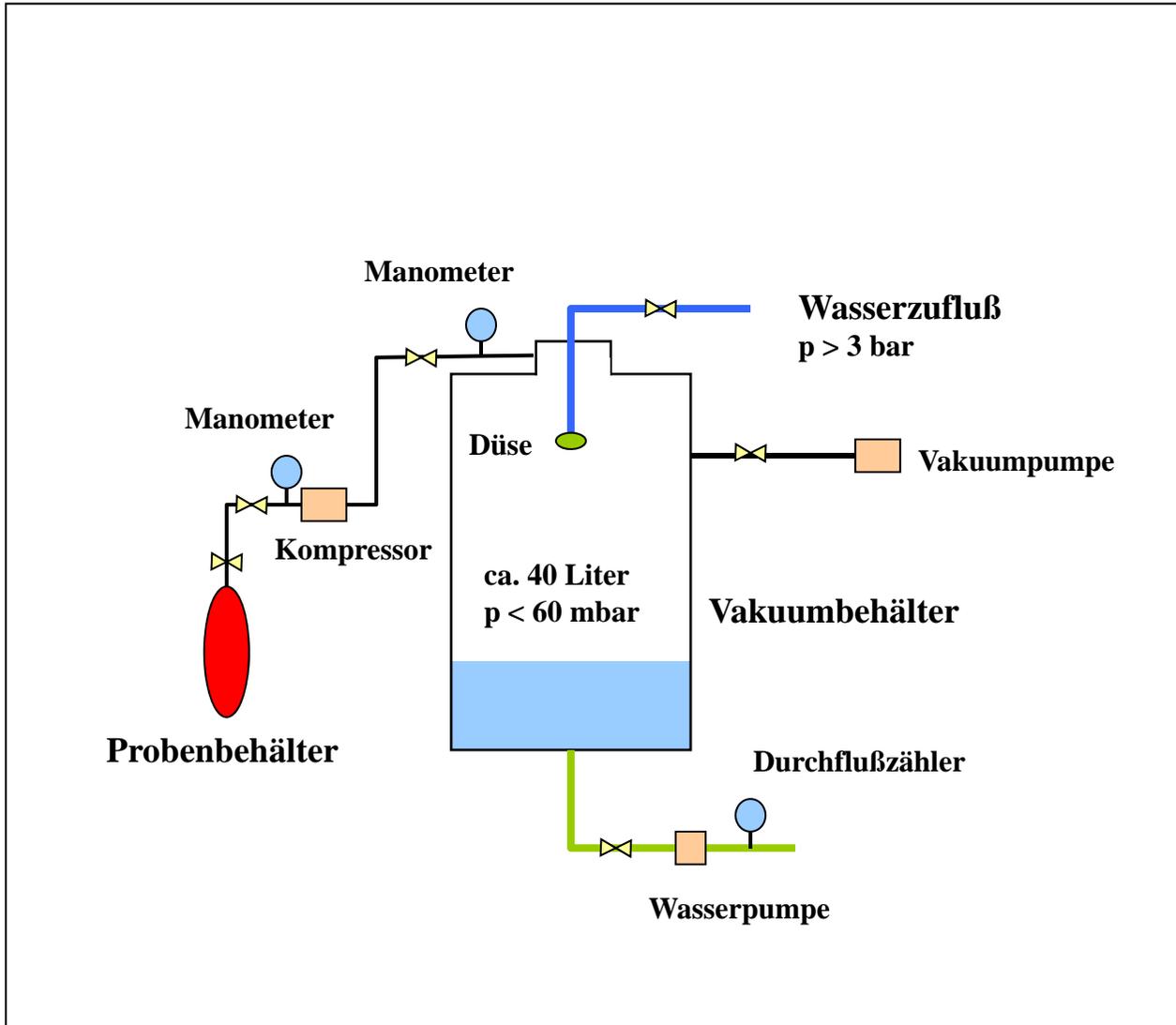
Einzugsgebietshydrologie+Modelle



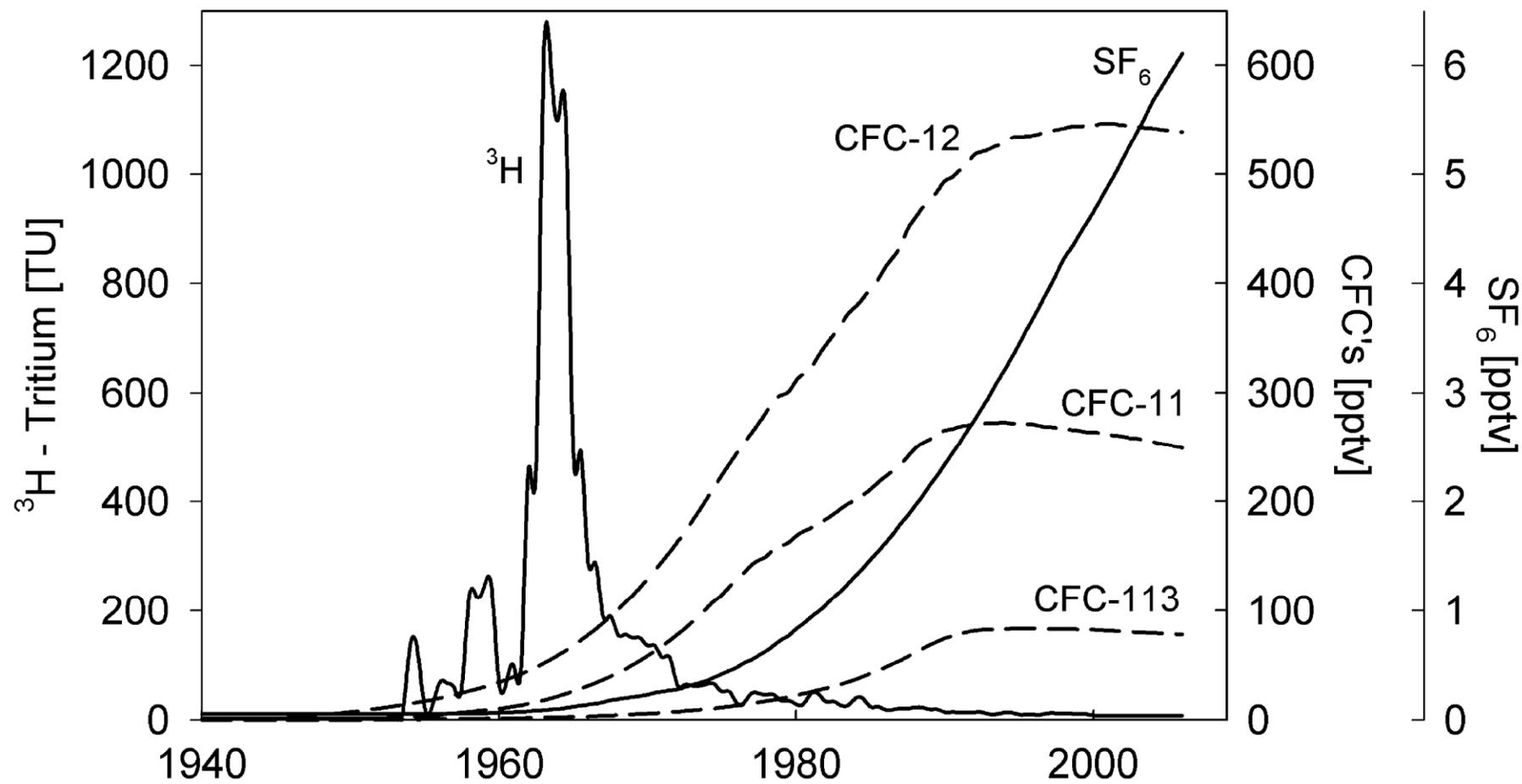
Krypton







CFCs



In order to reconstruct the partial pressure of the dissolving gas at the recharge altitude the total pressure p (Pa) is calculated for a given altitude h (m) (IAEA, 2006)

$$\ln p = -h/8300$$

The dissolved concentration c_i (mol/l) of the gas is calculated according to Henry's law as a function of partial pressure p_i (Pa) and of the Henry constant k_{Hi} (mol/l*Pa)

$$c_i = k_{Hi} * p_i$$

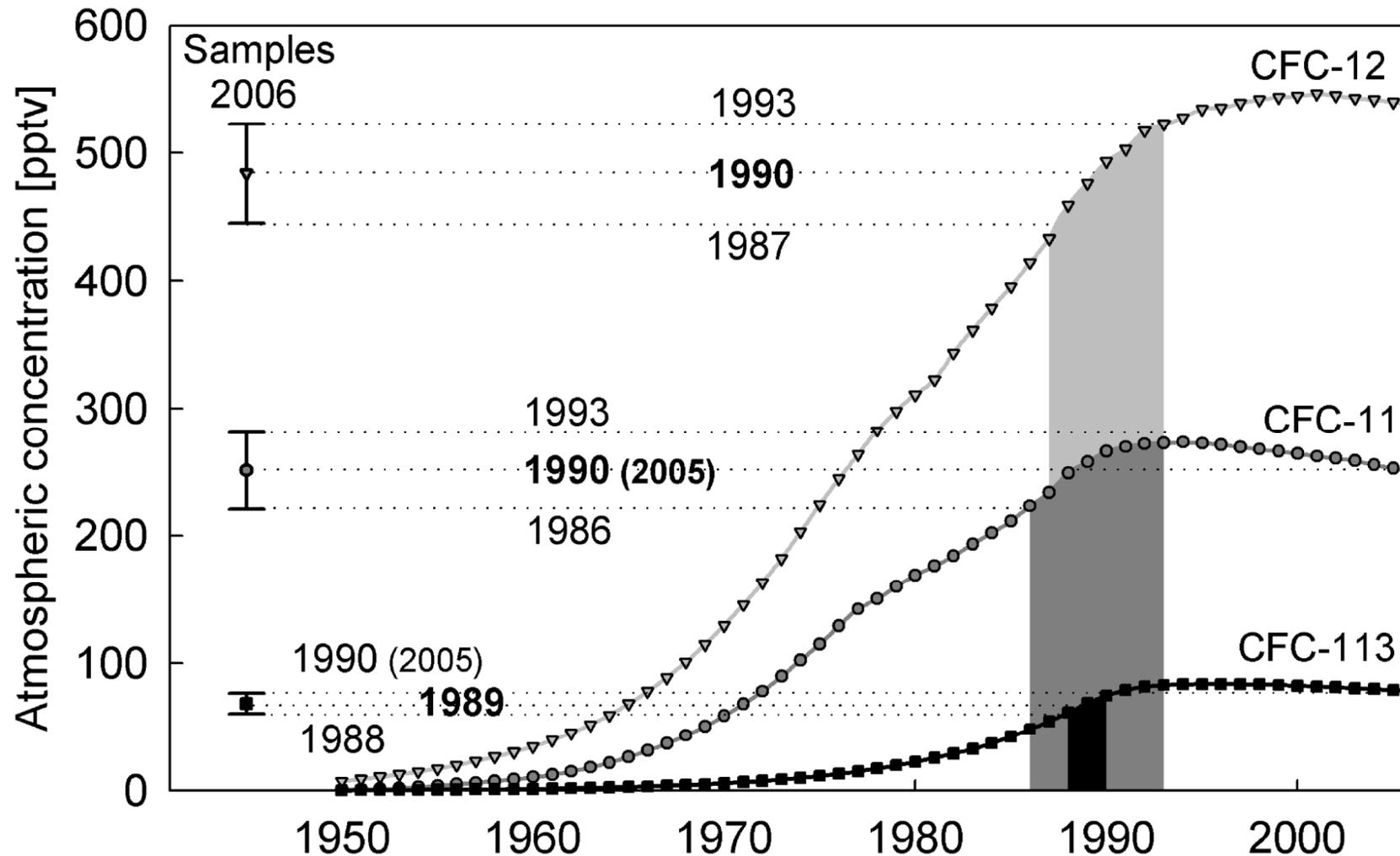
$$p_i = x_i (p - p_{H_2O})$$

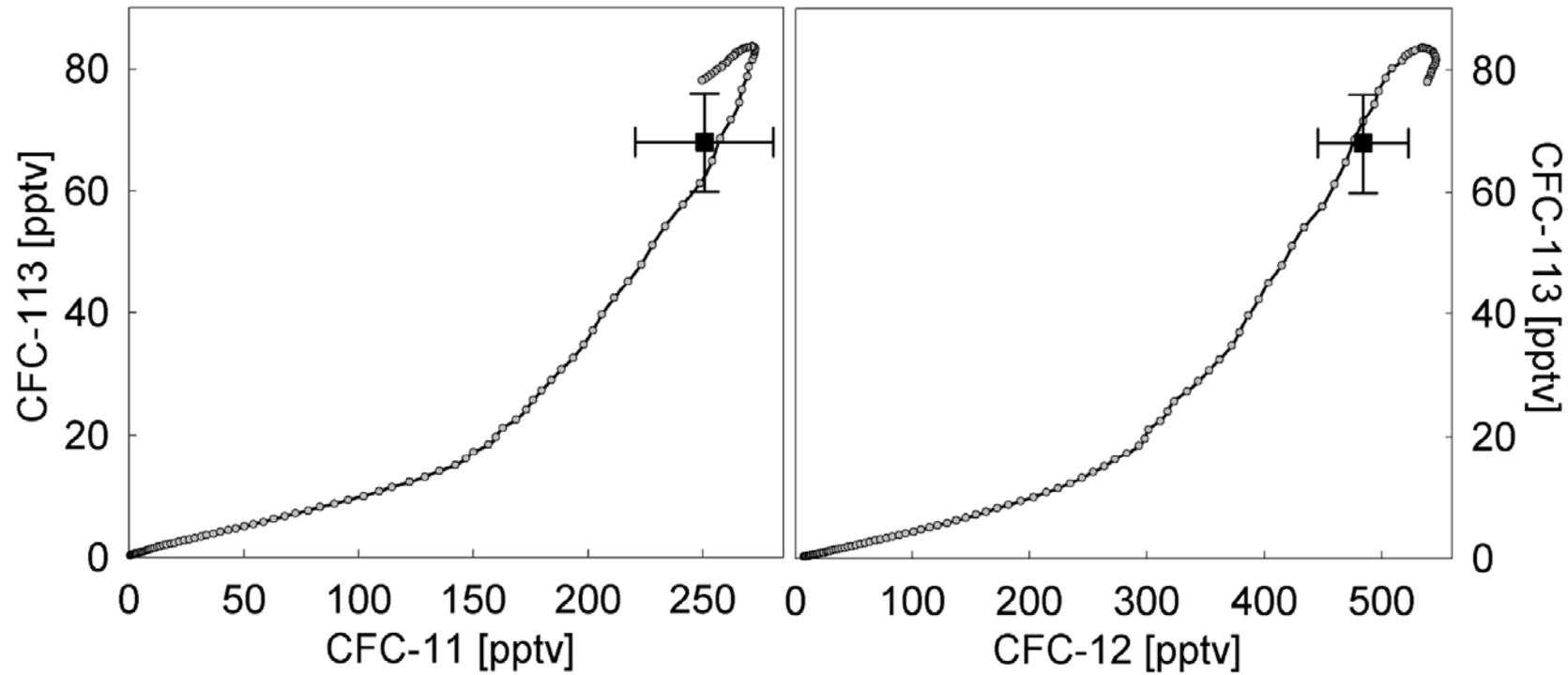
A correction for atmospheric moisture p_{H_2O} (Pa) is taken into account. The dissolution constant k_{Hi} depends on temperature and for saline water also on salinity S (‰ mass ratio). The water temperature T (K) can be taken into account (IAEA, 2006) according to

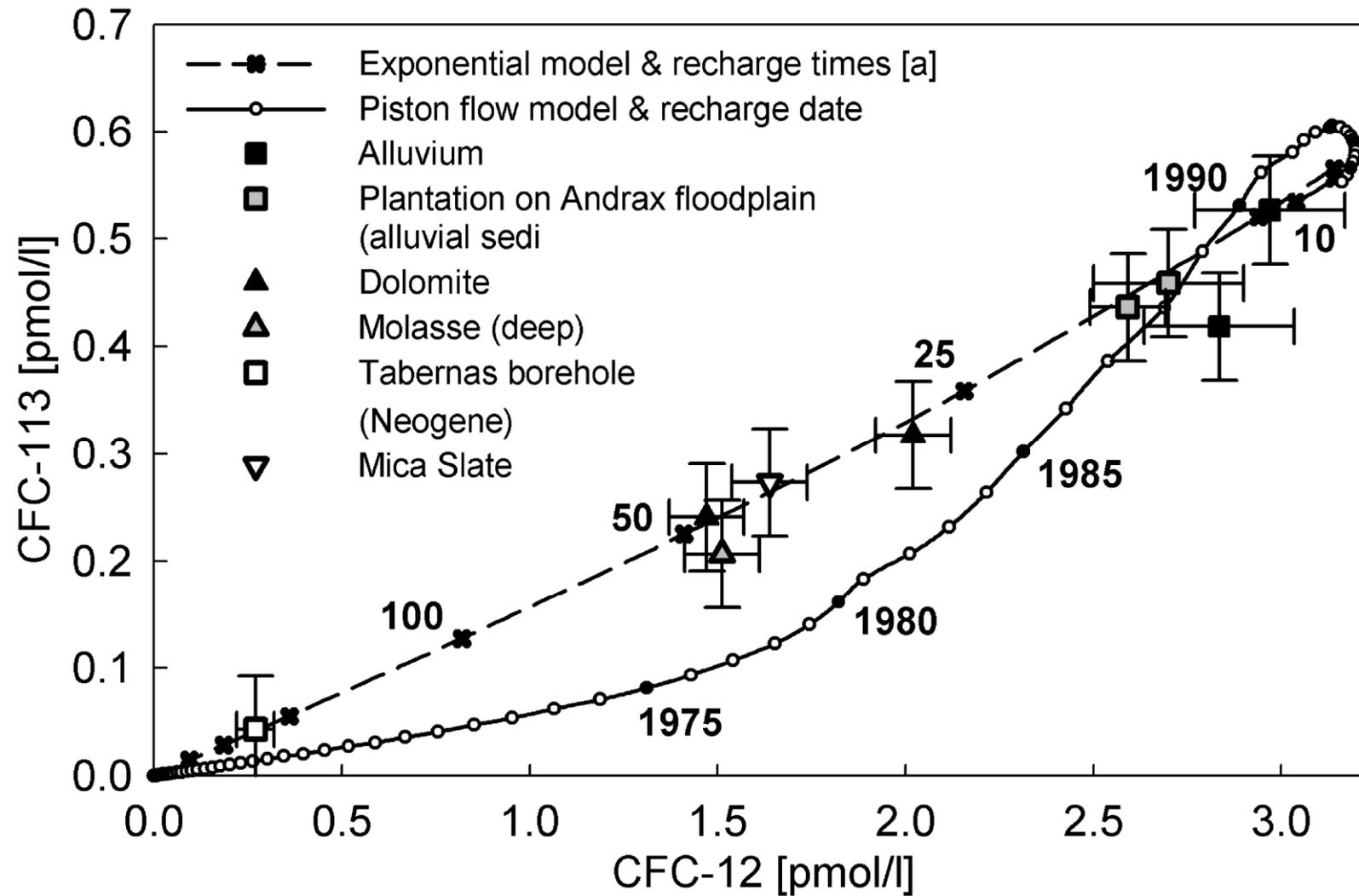
$$\ln k_H = a_1 + a_2 \left(\frac{100}{T} \right) + a_3 \ln \left(\frac{T}{100} \right) + S \left[b_1 + b_2 \left(\frac{T}{100} \right) + b_3 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right]$$

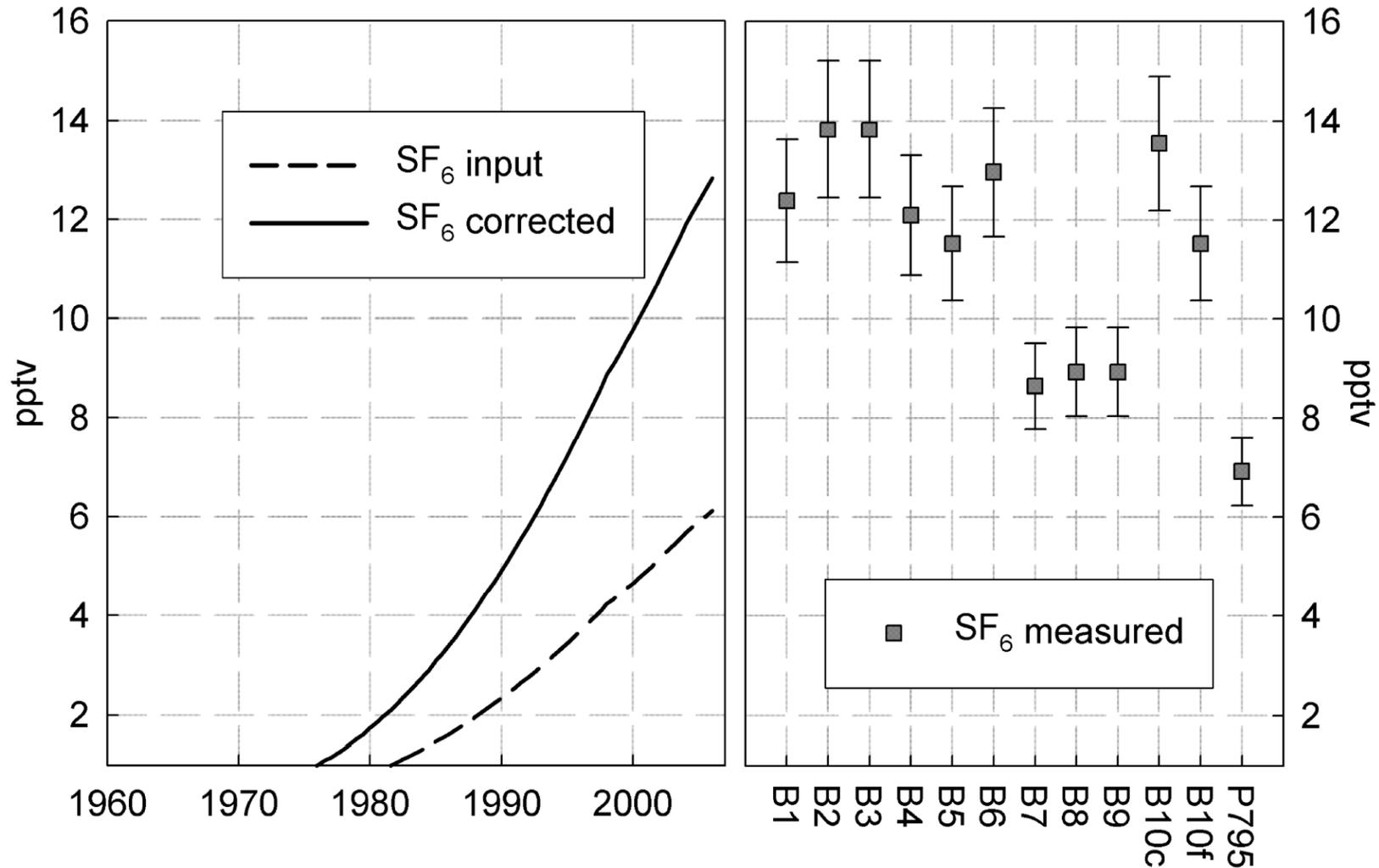
Tables for the coefficients a_1 , a_2 , a_3 , b_1 and b_2 are given in IAEA (2006). For the interpretation of data, measured concentrations are first converted to molar fractions per volume. These molar fractions c_i are used to calculate the initial gas concentration that can be compared to a known input function:

$$x_i = \frac{c_i}{k_H (p - p_{H_2O})}$$









- Datierung von gelöstem Kohlenstoff im Wasser (DIC, DOC)
- natürlicher Input durch kosmische Strahlung in der Stratosphäre ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 10^{-12}$)
- Radiokarbonmethode:
Lebende organische Substanz im Gleichgewicht mit atmosphärischen CO_2
Nach dem Absterben definierter radioaktiver Zerfall:
($^{14}\text{C} \rightarrow ^{14}\text{N} + \beta$)
- Vergleich zur Ausgangskonzentration ergibt Alter
- V.a. Einsatz zur Datierung alter Grundwässer

¹⁴C-dating

Radiocarbon is produced in the upper atmosphere through cosmic radiation. Collision of a neutron with nitrogen produces ¹⁴C and a proton. ¹⁴C enters the troposphere as CO₂ and participates in the hydrologic and biologic carbon cycles. It is radioactive and decays according to:

$$a_t = c * a_0 * e^{-\lambda * t} \Rightarrow t = -\frac{1}{\lambda} * \ln\left(\frac{a_t}{c * a_0}\right) \quad (3.41)$$

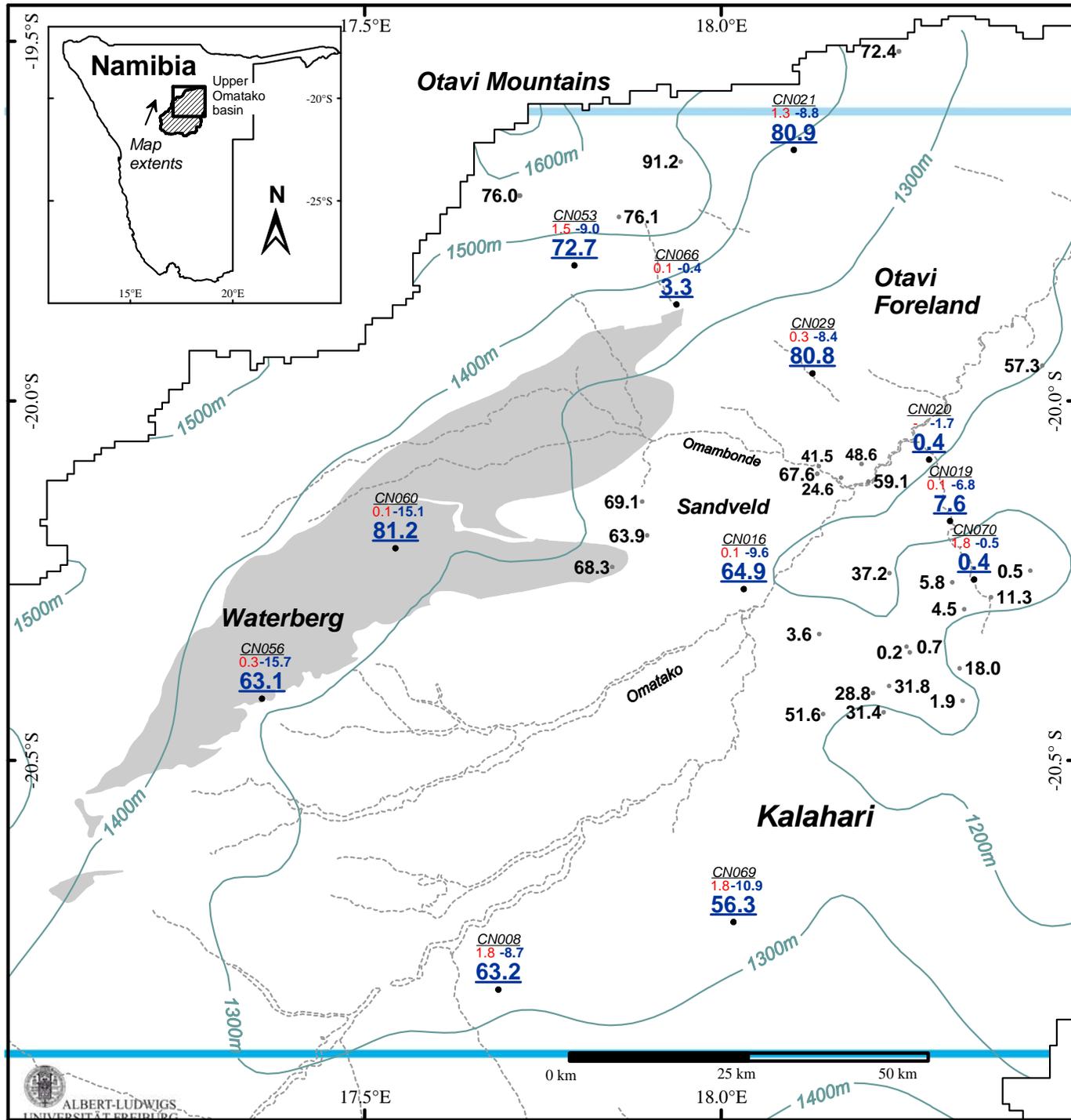
where $\lambda = 1.2097 \text{e-}4$ is the decay constant, c is a dilution factor, a_t is the ¹⁴C activity at time t , and a_0 the initial ¹⁴C activity (Geyh & Schleicher, 1990). The half-life of ¹⁴C is 5730 years. Activities are expressed as percent of the standard ‘*modern carbon*’ abbreviated as ‘*pmC*’. The standard is defined as 95 % of the ¹⁴C activity in 1950 of a NBS oxalic acid standard. It corresponds to the activity of wood grown in 1890 before the combustion of fossil carbon.

Dilution factors	Recharge environment
0.65-0.75	for karst systems
0.75-0.90	for sediment with fine grained carbonate
0.90-1.00	for crystalline rocks

The $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratio has been proposed as a parameter for correcting ^{14}C initial activities (Pearson, 1965). Ratios of the stable carbon isotopes ^{13}C and ^{12}C are compared to the VPDB standard (Vienna Pee Dee Belemnite) and given in δ -notation. The correction method takes advantage of the large difference between $\delta^{13}\text{C}$ values of soil CO_2 and of marine limestone. C_3 plants reach ~ -23 ‰ VPDB, C_4 plant values range from ~ -10 to -16 ‰ (Vogel, 1993). Marine limestone is often close to zero. The correction is calculated with Equation (38):

$$c_{\text{Carbon-13}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}}$$

where $c_{\text{Carbon-13}}$ is the dilution factor, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ is the measured value in the dissolved inorganic carbon of groundwater, $\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}}$ is that of the carbonate which is being dissolved, and $\delta^{13}\text{C}_{\text{soil}}$ stands for the $\delta^{13}\text{C}$ value of the soil. Equation (3.42) holds only for closed system dissolution.



The chemical mass balance correction (CMB) is based on the ratio c_{CMB} between ^{14}C -active dissolved inorganic carbon ($mDIC_{recharge}$) from soil CO_2 and the total carbonate content at the time of sampling ($mDIC_{final}$). Different means of estimating $mDIC_{recharge}$ and $mDIC_{final}$ exist. The initial carbonate content during recharge can be estimated by assuming pH and $p\text{CO}_2$ and calculating the equilibrium concentrations of different carbonate species. The final carbonate content can either be measured (titrated) or calculated from chemical data as listed in Equation (3.43).

$$c_{CMB} = \frac{mDIC_{recharge}}{mDIC_{final}} \quad \text{with}$$

$$mDIC_{final} = mDIC_{recharge} + mCa^{2+} + mMg^{2+} - mSO_4^{2-} + \frac{1}{2}(mNa^+ + mK^+ - mCl^-)$$

Finally the general hydrochemical correction by Fontes & Garnier (1979) is mentioned. This model combines measured $\delta^{13}\text{C}$ and major ion concentrations and also accounts for open system dissolution. This approach has not been used due to uncertain estimates of the strongly pH dependent enrichment factor $\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3}$ that is required for this model.