
Physikalische Grundlagen der Klimaarchive Eis und Grundwasser

7. Datierung von Grundwasser

W. Aeschbach-Hertig



Inhalt

1) Grundwasser als Archiv

- Zeitskala
- Effekt der Dispersion

2) Datierungsmethoden für Grundwasser

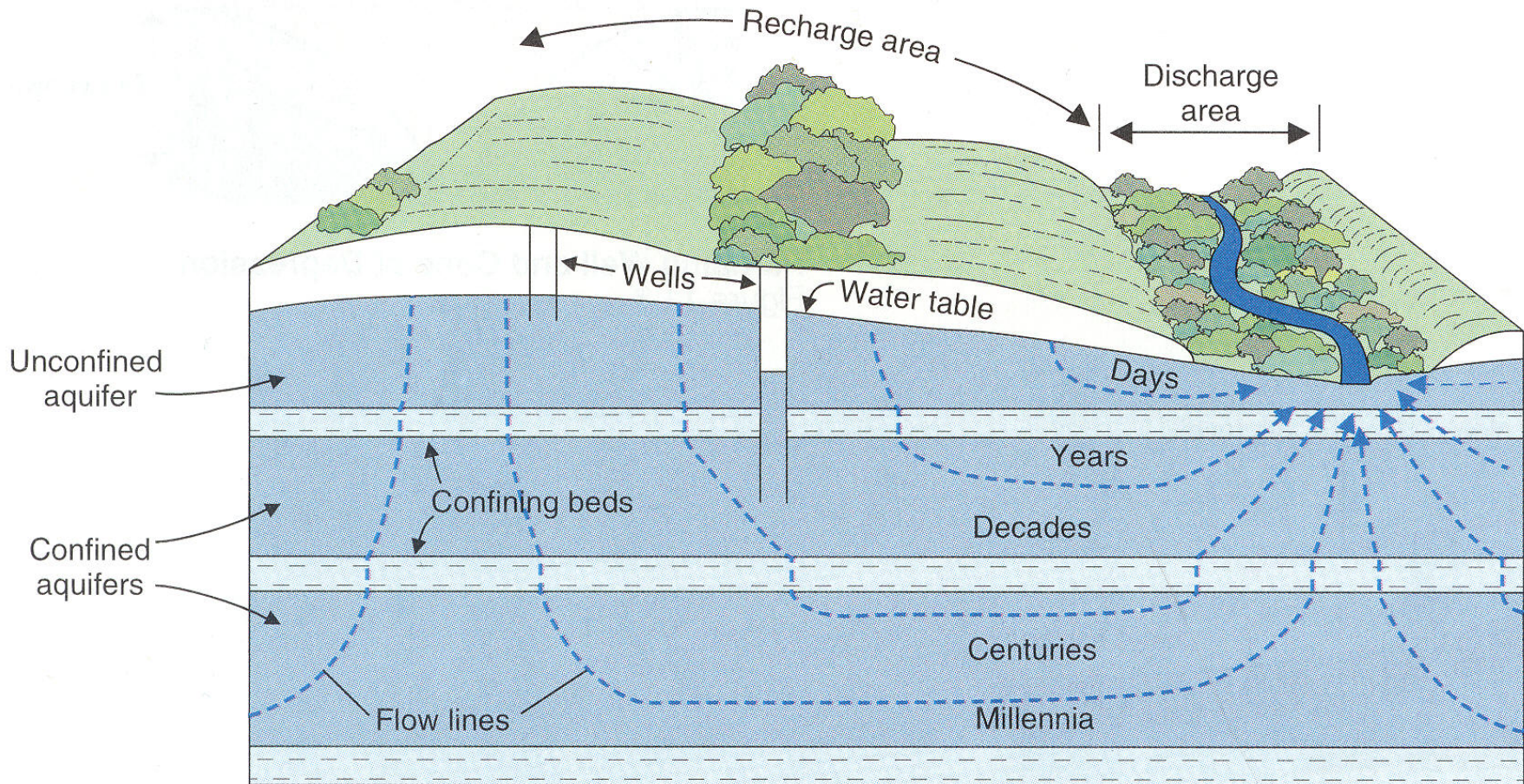
- Grundprinzipien der Datierungsmethoden
- Methoden für junge Grundwässer
- Methoden für alte Grundwässer

3) ^{14}C -Datierung von Grundwasser

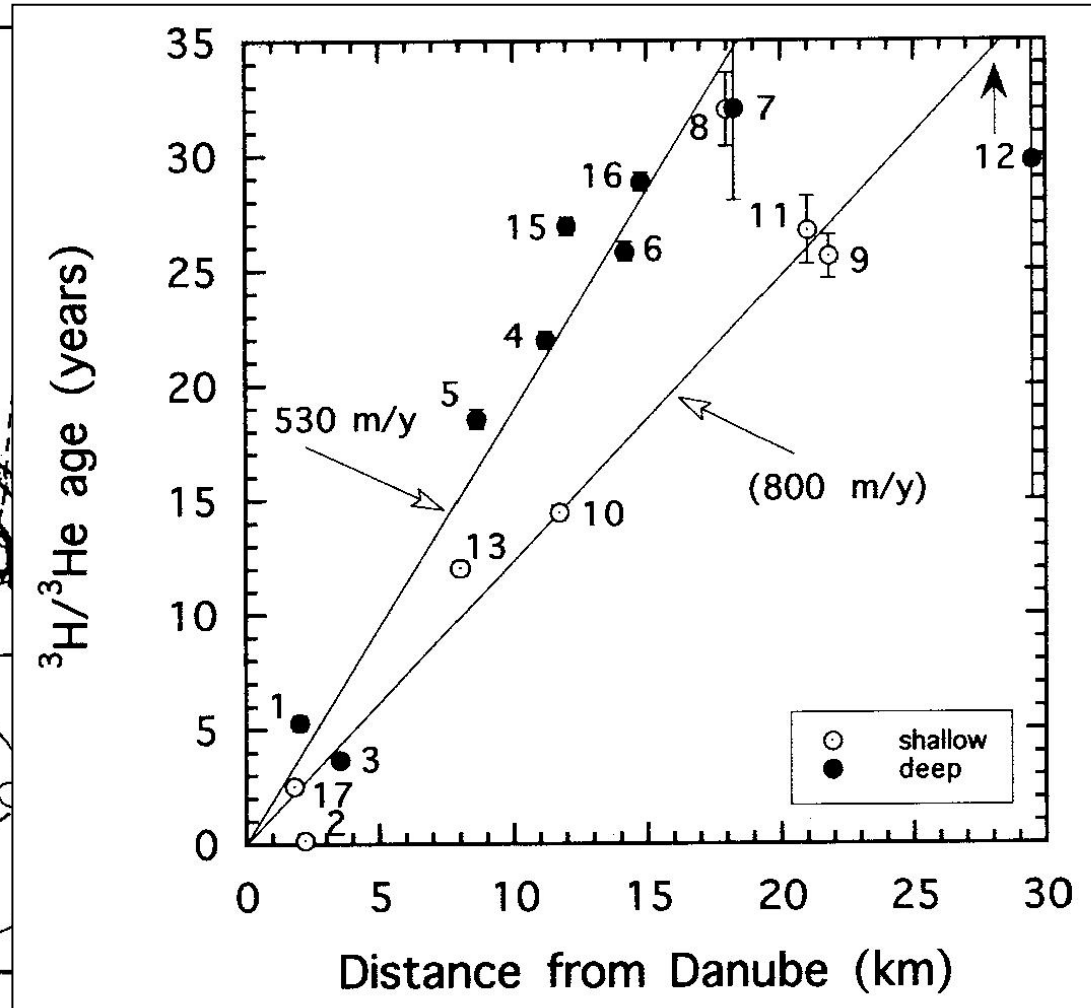
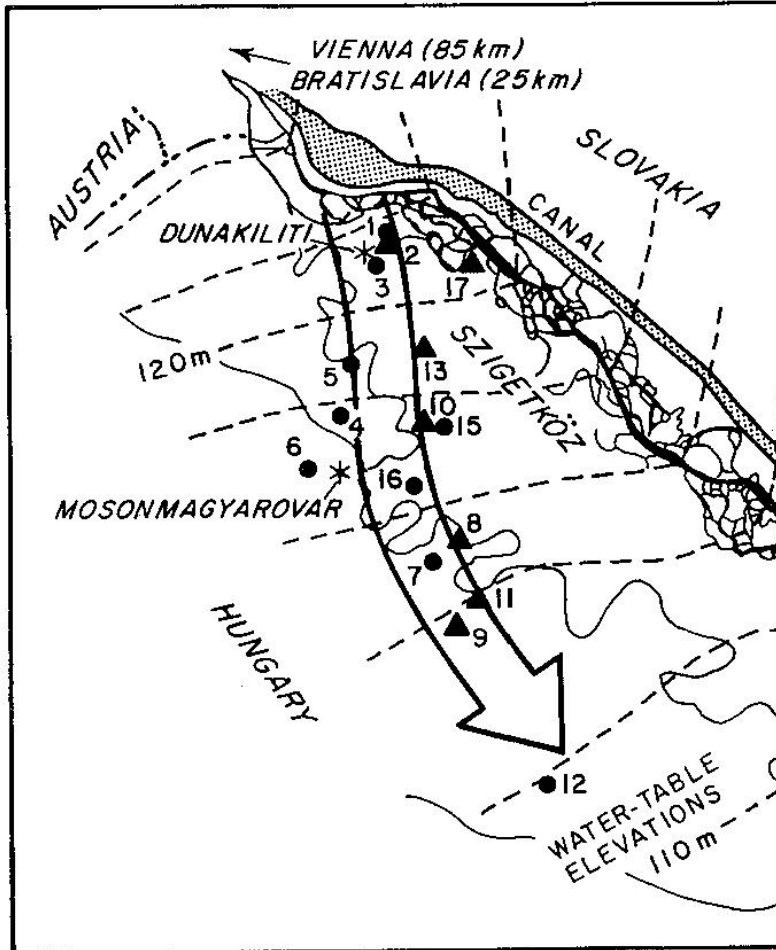
- Grundprinzip
- Probleme



Zeitskalen der Grundwasserströmung



^3H - ^3He Alter in Aquifer in Flussebene

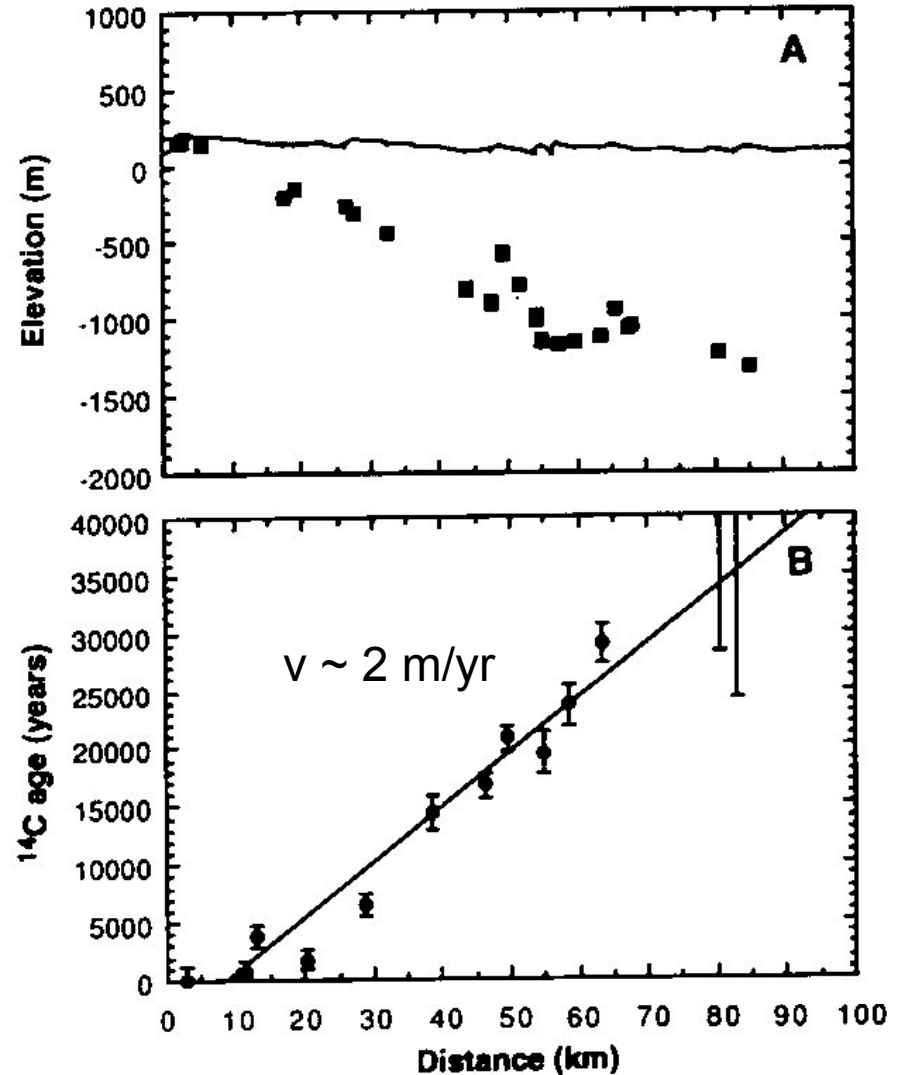
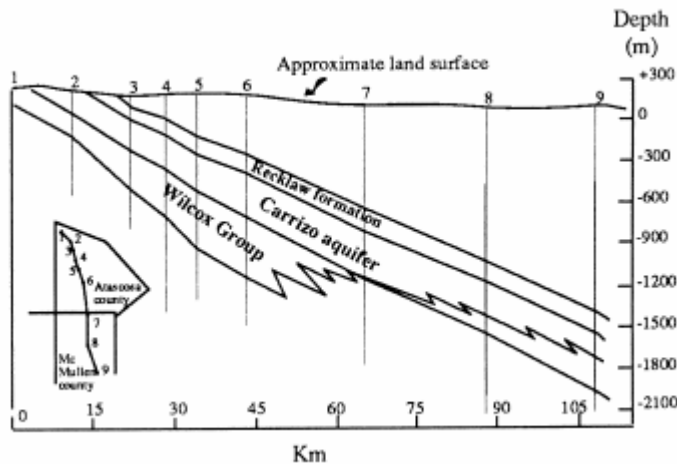
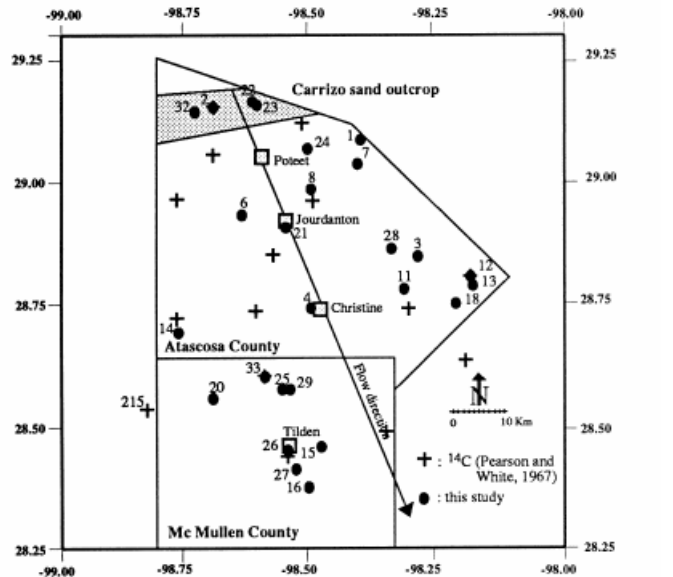


from Stute et al., 1997, Ground Water 35:905-911.



^{14}C Alter in Aquifer in sedimentärem Becken

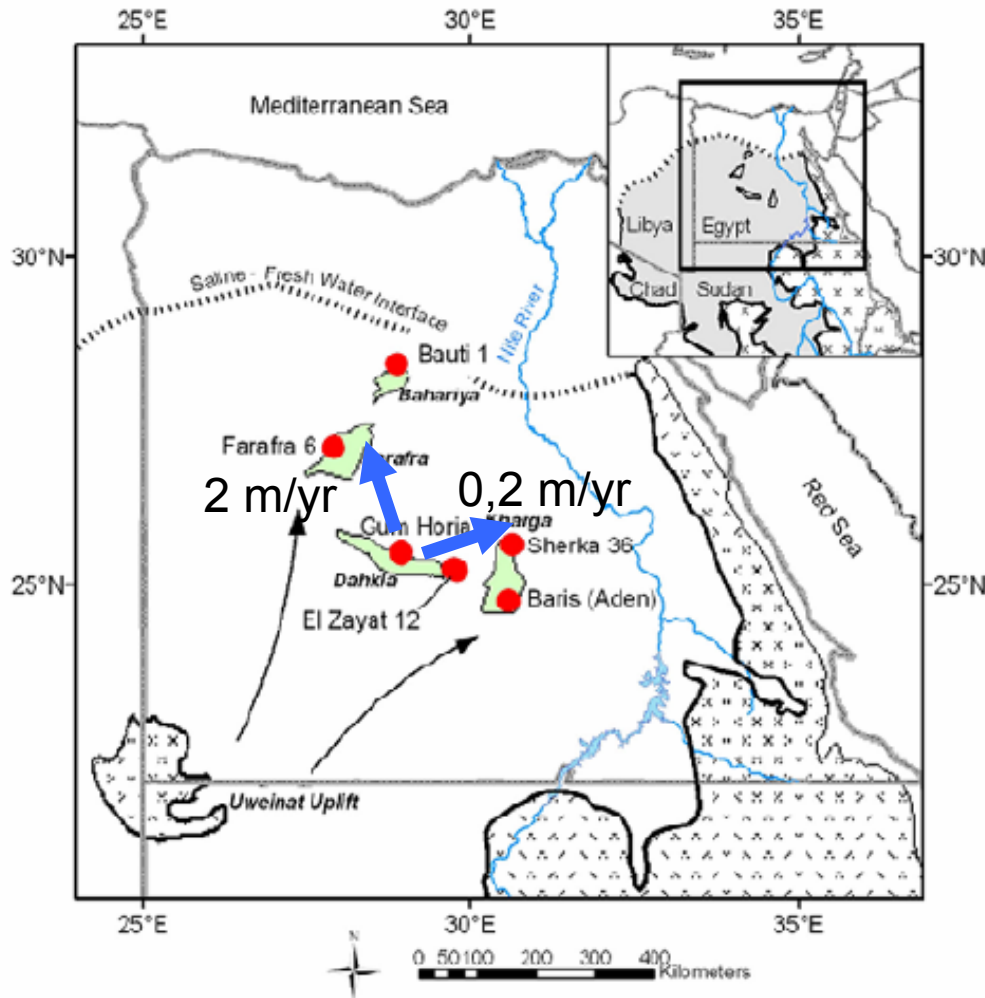
Carrizo Aquifer, Texas, USA



Stute et al., 1992. Science 256:1000-1003.



^{81}Kr Alter in tiefem Wüsten-Aquifer



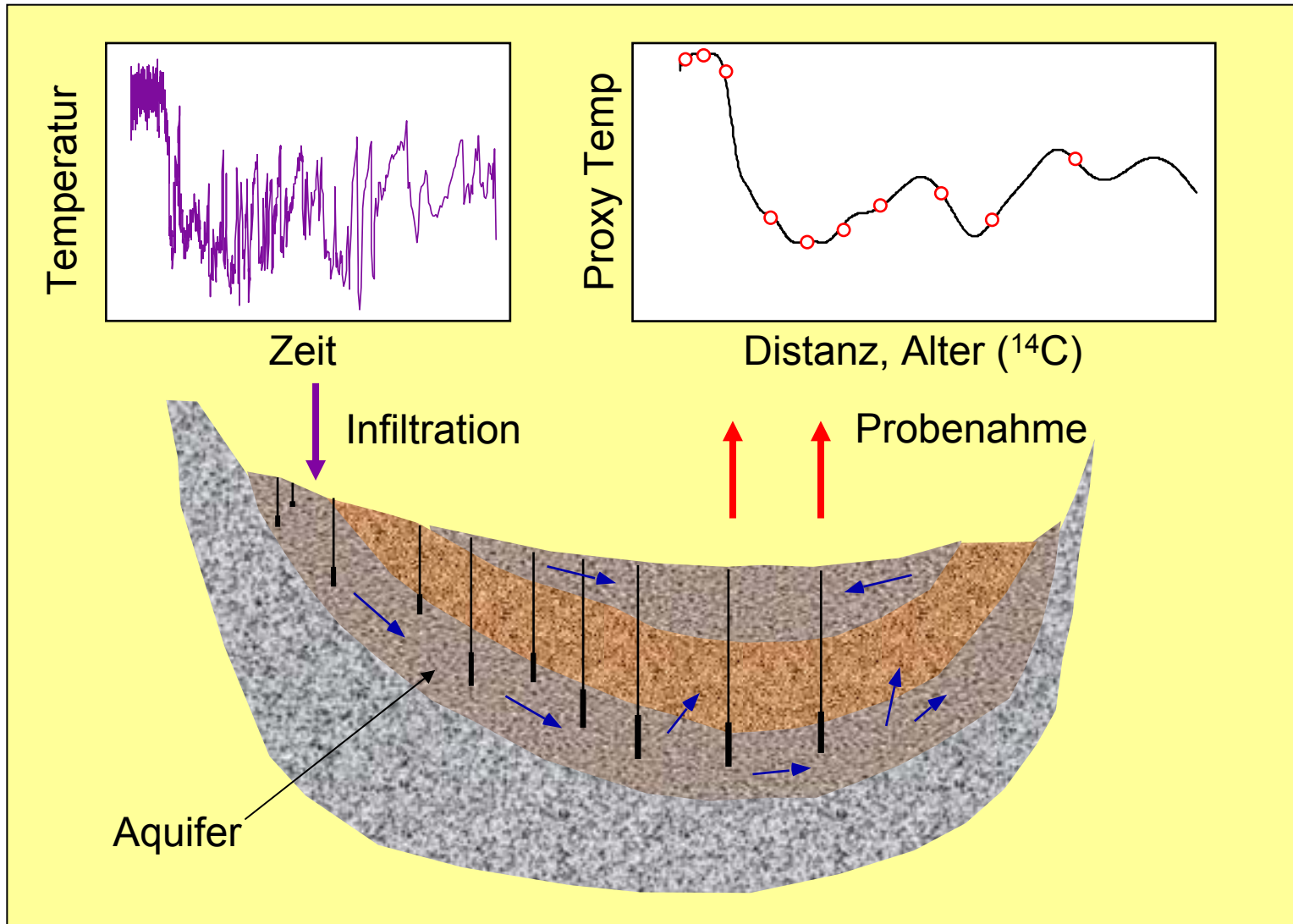
Nubischer Sandstein-Aquifer, Ägypten

Alter: $0,2 - 1,0 \times 10^6$ yr

Fließgeschwindigkeiten:
 $0.2 - 2$ m/yr



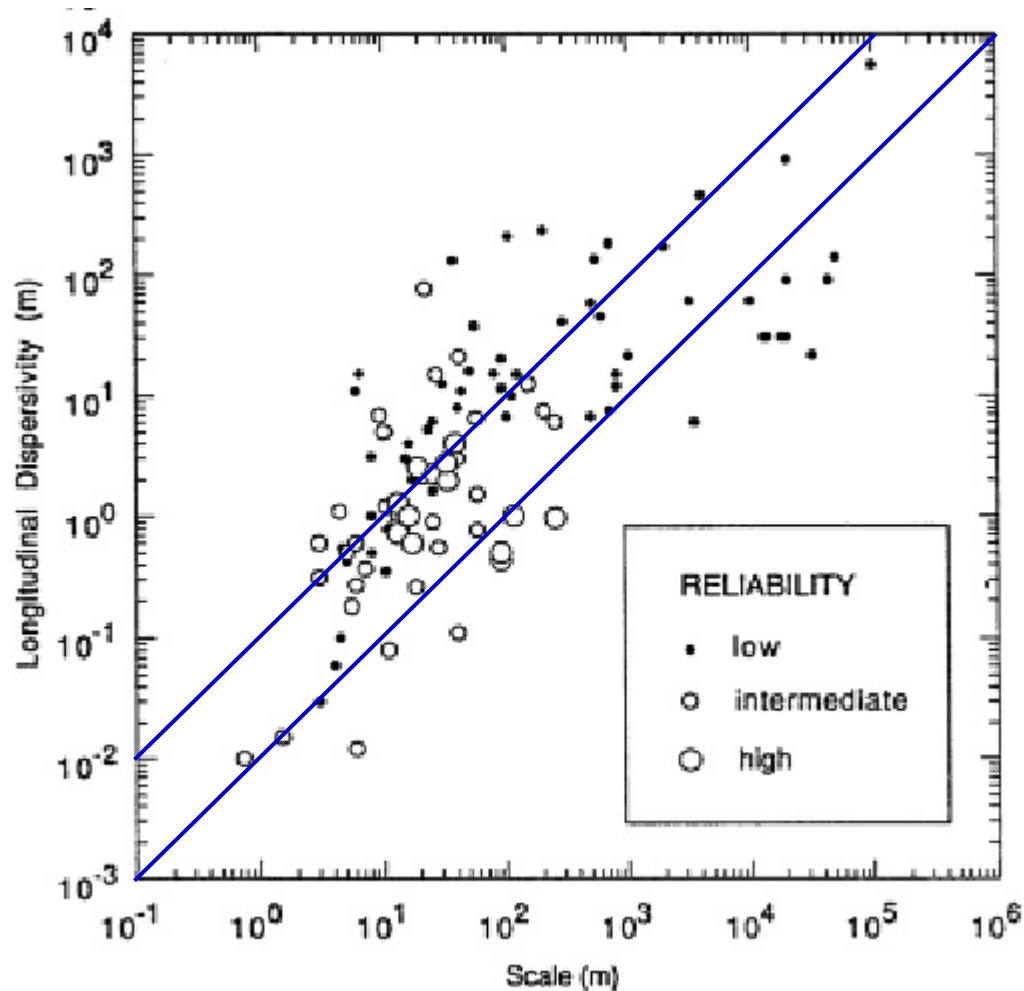
Grundwasser als Archiv



Fließgeschw. $\sim 1 \text{ m/a} \Rightarrow 20 \text{ ka}$ Aufzeichnung in $\sim 20 \text{ km}$ Fließdistanz



Skalenabhängigkeit der Dispersion



Dispersivität α wächst mit der Größe L des Systems!

$$\alpha_L \approx 0.01 \dots 0.1L$$



Abschätzung der Bedeutung der Dispersion

Fließstrecke L , Fließzeit T , Geschwindigkeit: $v = L/T$

Dispersionskoeffizient und Dispersivität: $D = \alpha v = \frac{\alpha L}{T}$

Peclet-Zahl Pe [-] (Advektion/Dispersion): $Pe \equiv \frac{vL}{D} = \frac{L}{\alpha}$

Dispersivität $\alpha = L/Pe$ ist charakteristische Dispersionslänge

Analog charakteristische Dispersionszeit t : $\tau \equiv \frac{T}{Pe} = \frac{\alpha}{v} = \frac{D}{v^2}$

Empirisch zu erwartende Werte: $\alpha_L \approx 0.01 \dots 0.1L$

$$Pe = \frac{L}{\alpha} \approx 10 \dots 100 \quad \tau = \frac{T}{Pe} \approx 0.01 \dots 0.1T$$



Transport in 1-D

Folgende Folie zeigt Lösung der Advektions-Diffusions-Glg.:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -v_x \frac{\partial c}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Advektions-Diffusions-Glg.}$$

Kann analytisch gelöst werden

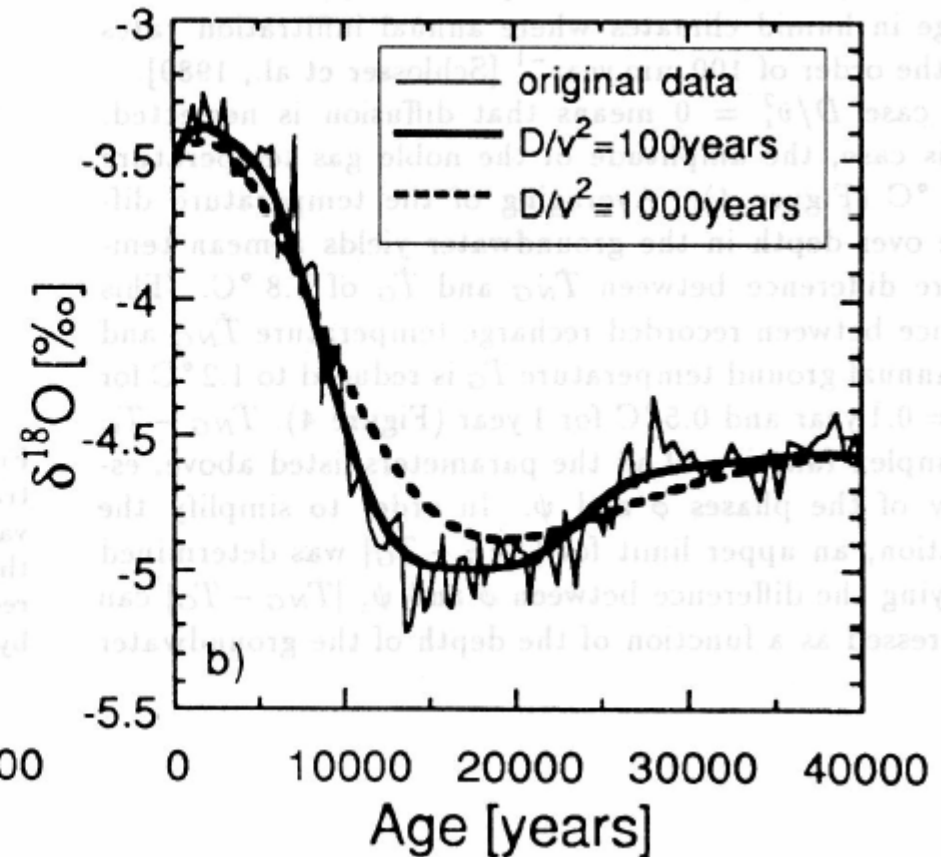
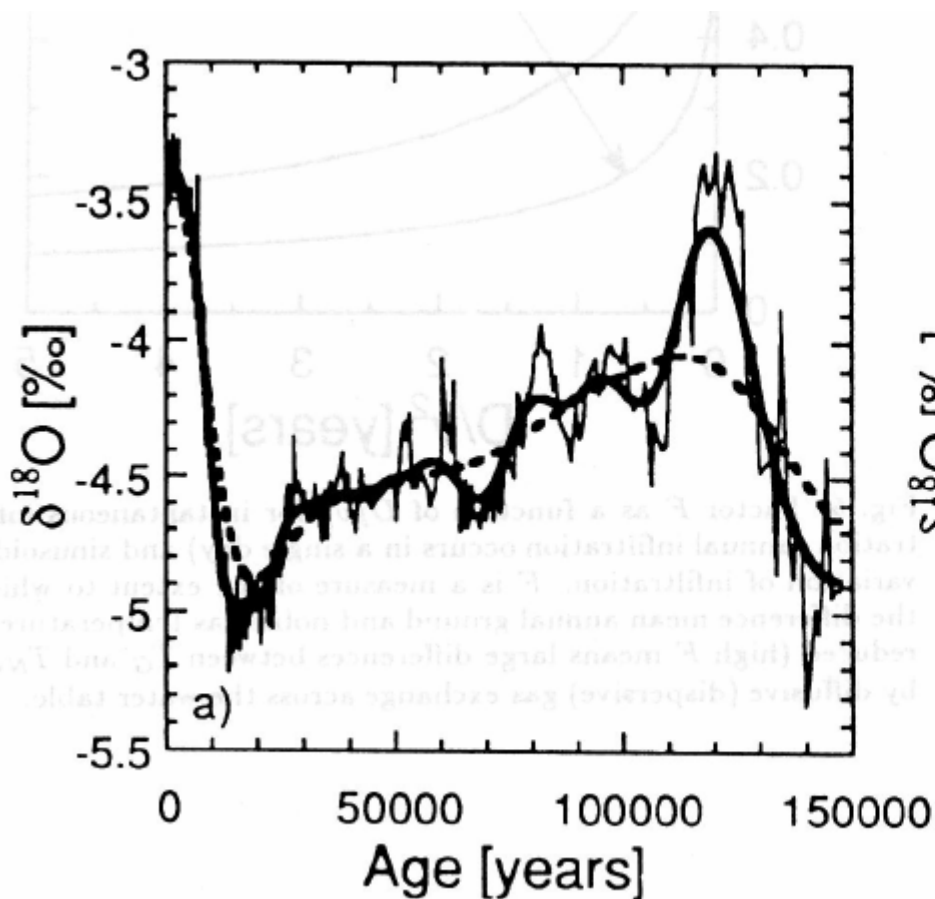
Lösung abhängig von Rand- und Anfangsbedingungen

analytische Lösung für periodische Anregung??



Effekt der Dispersion

- Glättung der Klimasignale infolge Dispersion
- Abhängig vom Verhältnis Dispersion/Advektion ($1/Pe$)



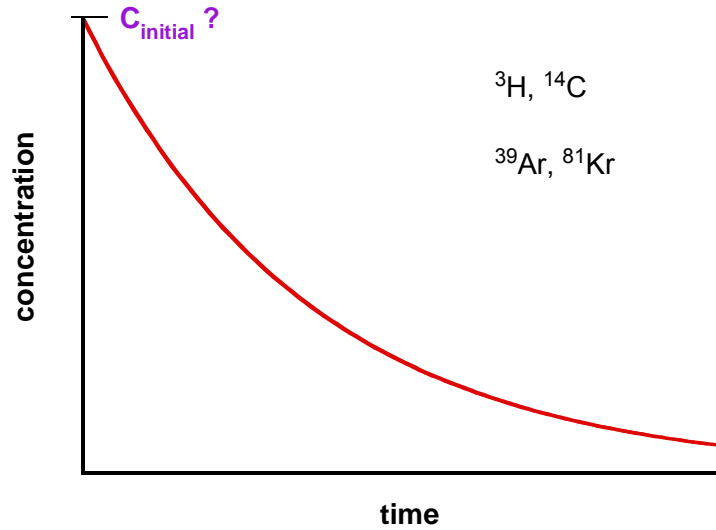
Grundwasserdatierung

- Alter = Aufenthaltszeit im Untergrund seit Infiltration
- Bestimmung über Inhaltsstoffe (Spurenstoffe, Tracer) mit zeitabhängiger Konzentration
- Verschiedene Methoden für verschiedene Altersbereiche
- Literatur:
 - Mook: 1-8 (^3H), 1-12 (^3H - ^3He , ^{85}Kr); 4-5 (Datierung)
 - Cook and Herczeg (eds.), 2000: Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer Academic Press, Boston. IUP 1869: Kapitel zu jedem Tracer

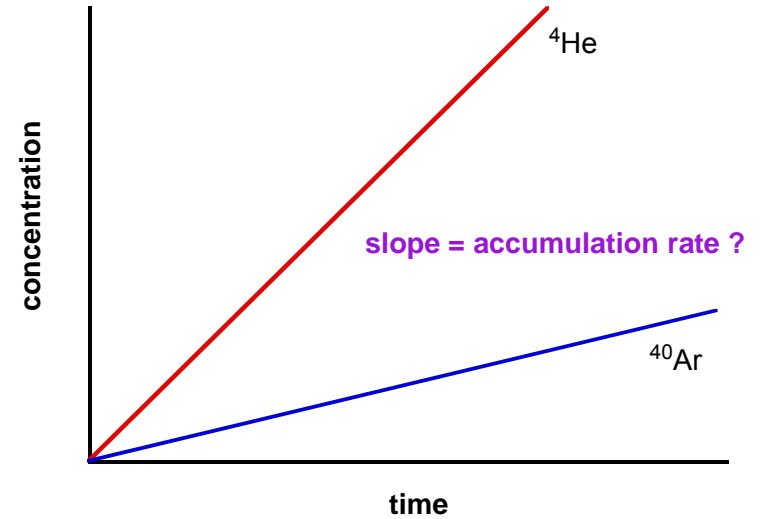


Prinzipien der Datierungsmethoden

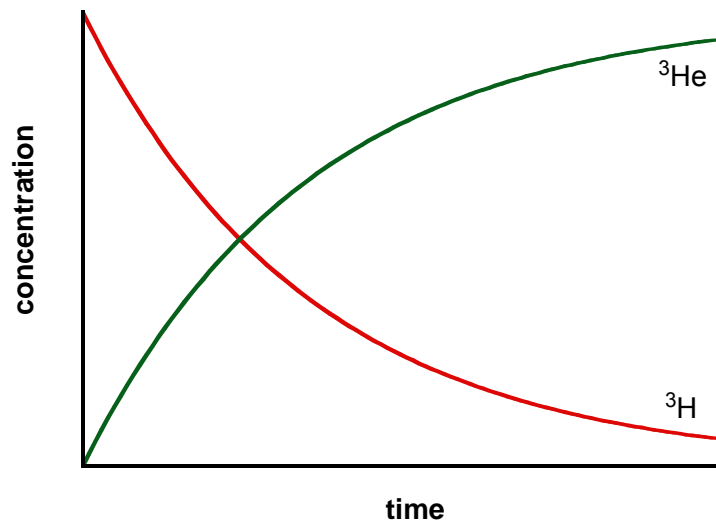
radioactive decay



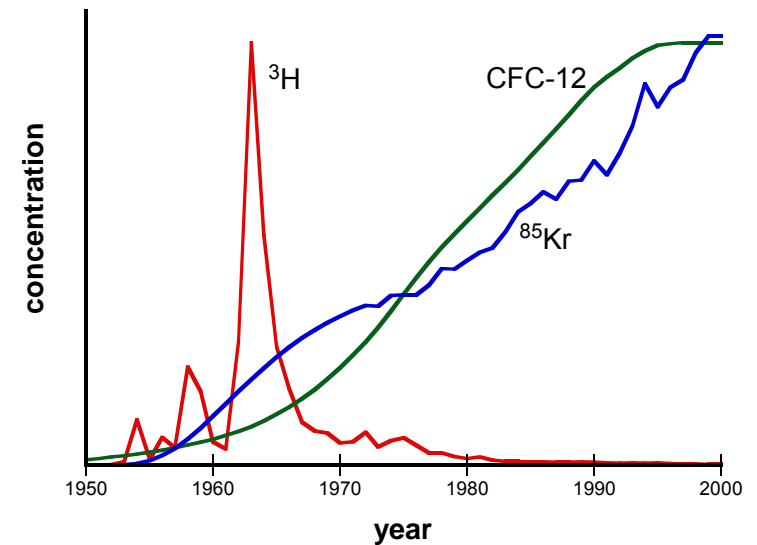
accumulation



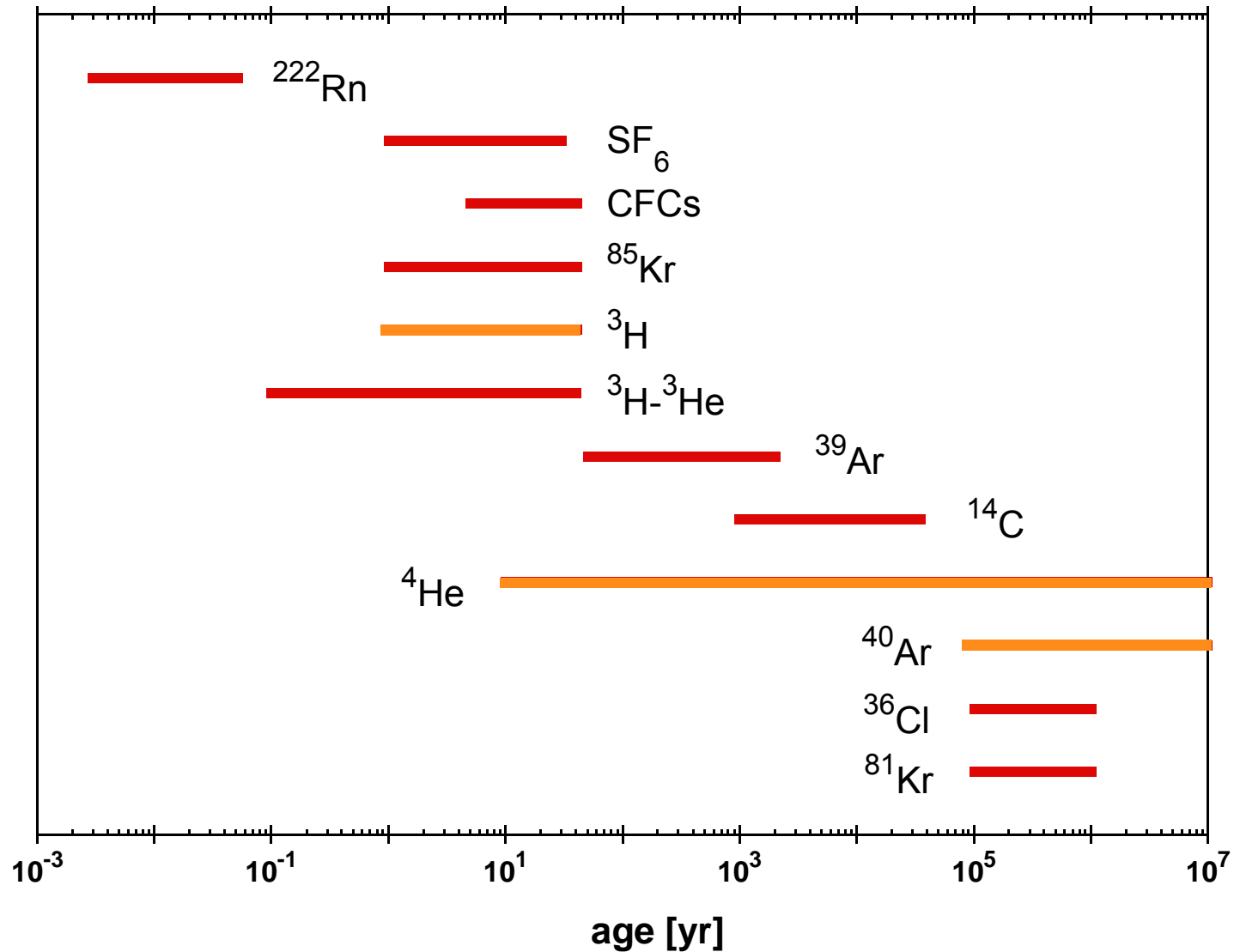
mother - daughter pair



input variation



Zeitbereiche der Datierungsmethoden



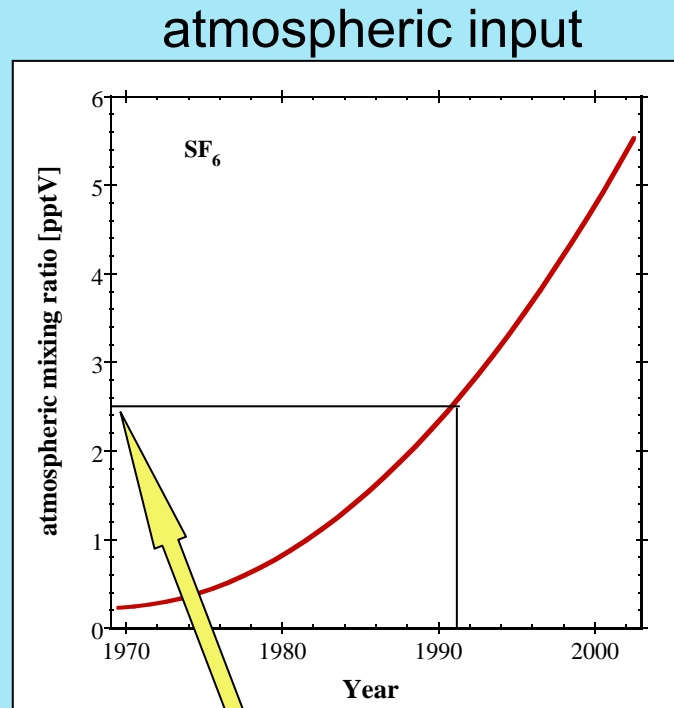
Datierung junger Grundwässer

Transiente Spurengase

- Konzentrationen anthropogener Spurengase in der Atmosphäre steigen an (FCKWs, SF_6 , ^{85}Kr , etc.)
- Diese Gase lösen sich (wie alle Gase) zum Teil im Wasser
- Einige anthropogene Spurengase verhalten sich (nahezu) konservativ im Wasser: Potentielle hydrologische Tracer!
- Generelles Konzept für die Datierung:
 - Lösung: $C_{\text{in}}(t)$ in Atmosphäre $\Leftrightarrow C_{\text{eq}}(t)$ in Oberfl.wasser
 - $C_{\text{eq}}(t_{\text{Infiltration}})$ im Grundwasser erhalten \rightarrow Probe
 - Alter = Zeit der Probenahme – Zeit der Äquilibration
 - Transiente Spurengase messen **Isolationszeit** des Wassers von der Atmosphäre (Oberfläche: Alter ~ 0).

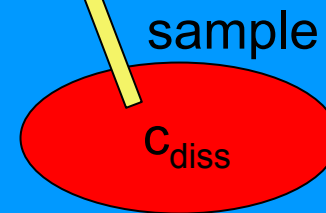
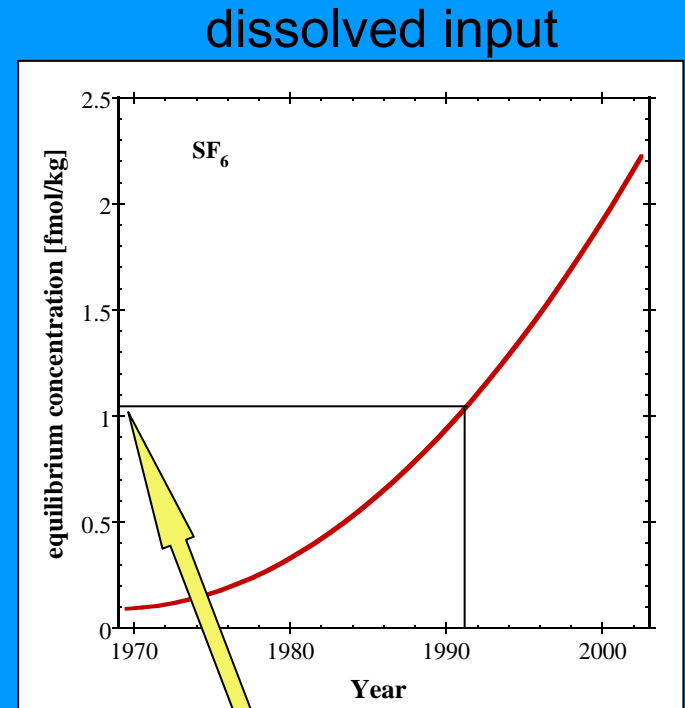


Datierung mit transienten Spurengasen



air water

solubility



solubility



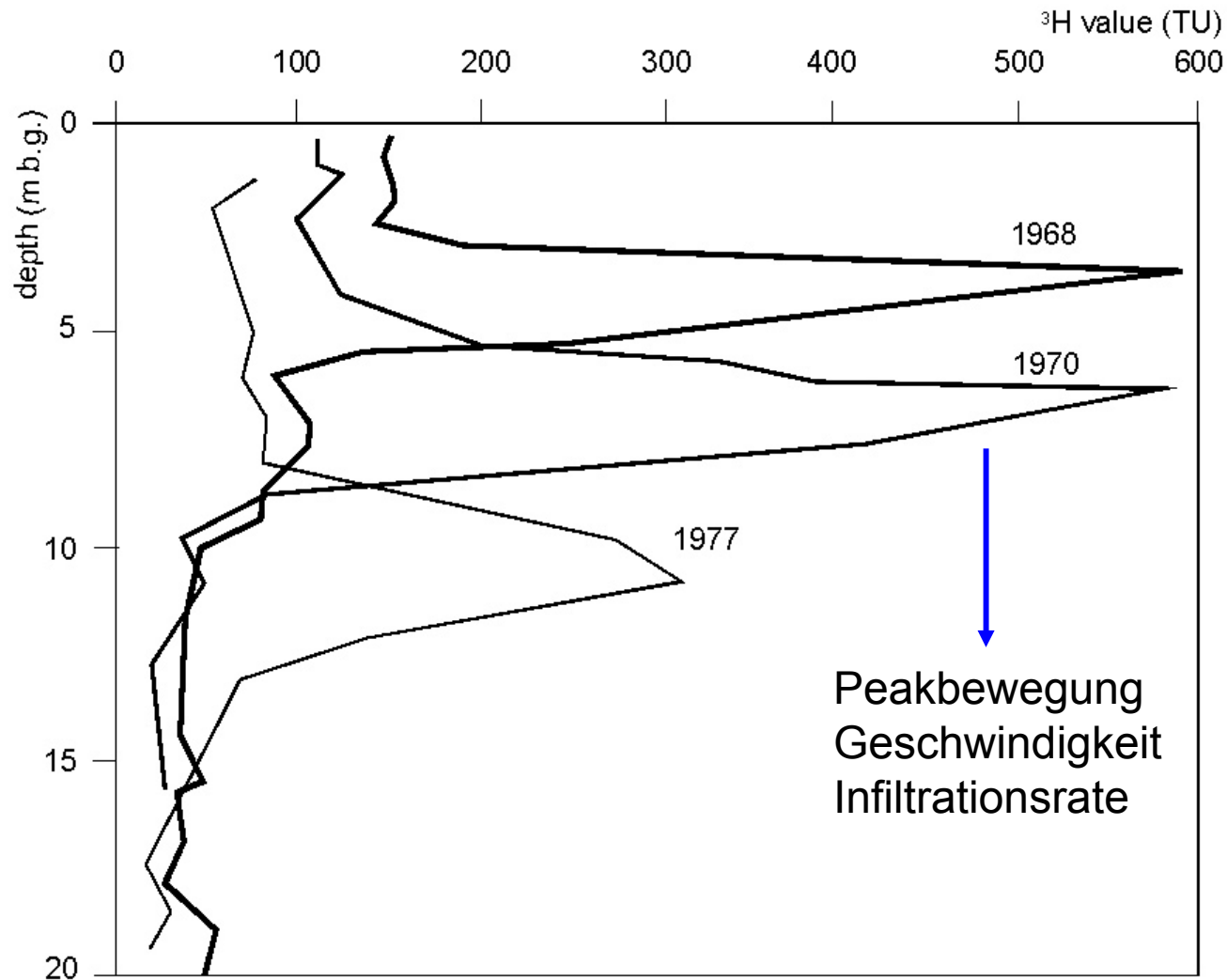
Tritium (^3H)

- Radioaktives Wasserstoffisotop
- Halbwertszeit 12.32 a, β^- Zerfall zu ^3He
- Hauptquelle: Thermonukleare Bombentests in Atmosphäre (1950er – 60er Jahre, Bombenpeak).
- Natürliche Produktion durch kosmische Strahlung ($^{14}\text{N}(n,^3\text{H})^{12}\text{C}$) sowie im Untergrund ($^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$).
- Rasche Reaktion zu HTO \rightarrow Niederschlag \rightarrow Wasserkreislauf
- Eintrag direkt über die Wasserphase (Niederschlag)
- Konservativ im Wasser (ausser Zerfall)
- Im Prinzip idealer Datierungstracer in der Hydrosphäre



Tritiumeintrag in Boden und Grundwasser

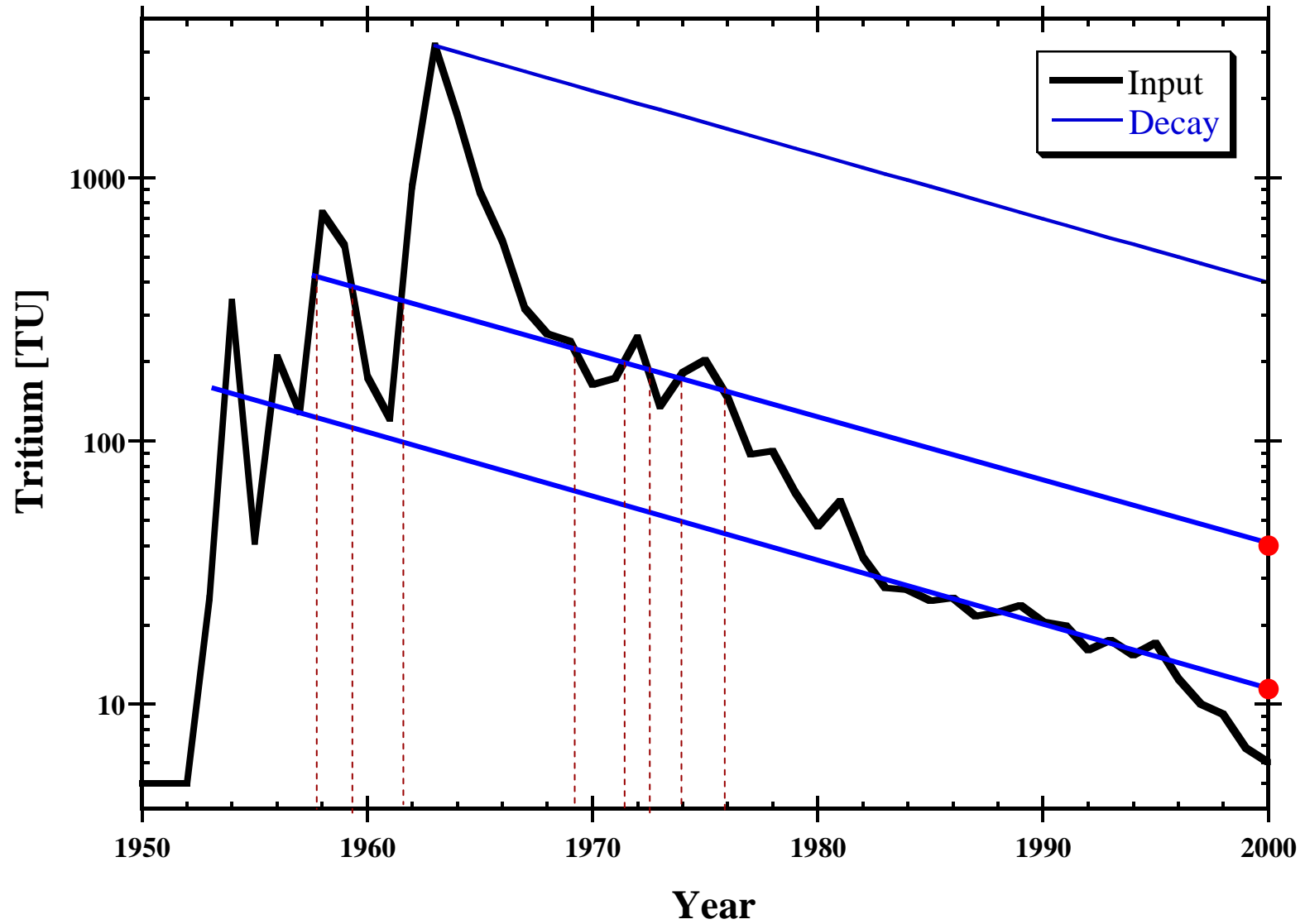
Tritium in ungesättigtem Kalkboden, England



aus Mook, 2001



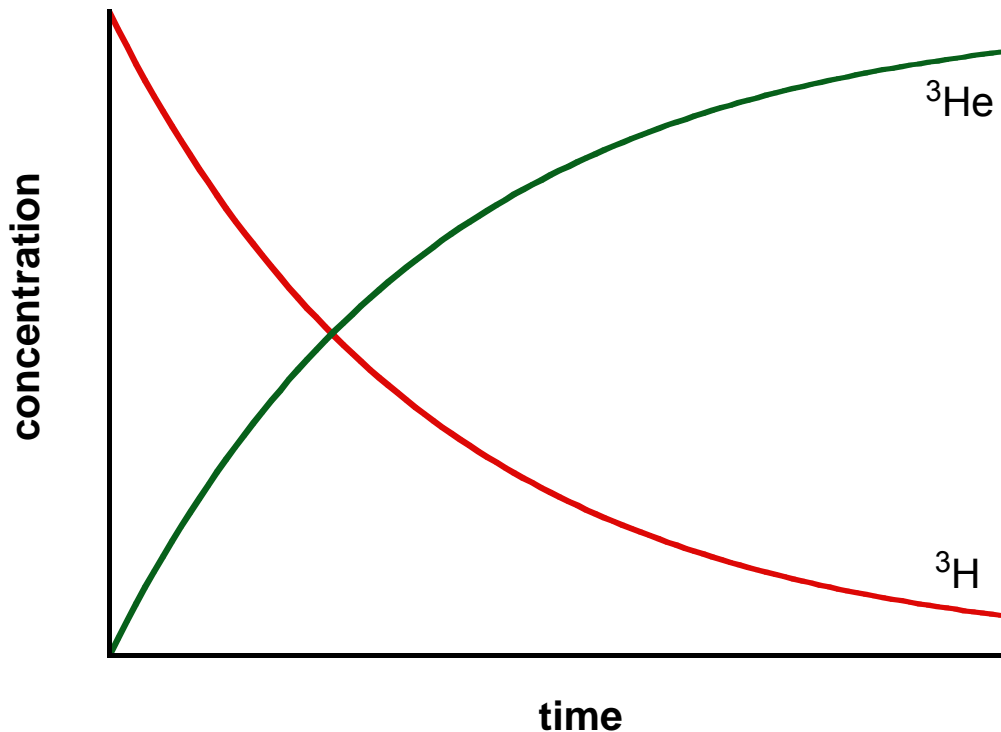
Tritium-Datierung



Grundlagen der ^3H - ^3He Methode

- Produkt des ^3H -Zerfalls: stabiles, konservatives Isotop ^3He
- Geschl. System: Summe $^3\text{H} + ^3\text{He}$ erhalten ("stabiles ^3H ")
- Initiales ^3H bekannt: Datierung unabhängig von Eintragsfkt.

mother - daughter pair



$$\begin{aligned} {}^3\text{He}_{\text{tri}}(t) &= {}^3\text{H}(0) - {}^3\text{H}(t) \\ &= {}^3\text{H}(0) \cdot (1 - e^{-\lambda t}) \\ &= {}^3\text{H}(t) \cdot (e^{\lambda t} - 1) \end{aligned}$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{{}^3\text{He}_{\text{tri}}(t)}{{}^3\text{H}(t)} \right)$$

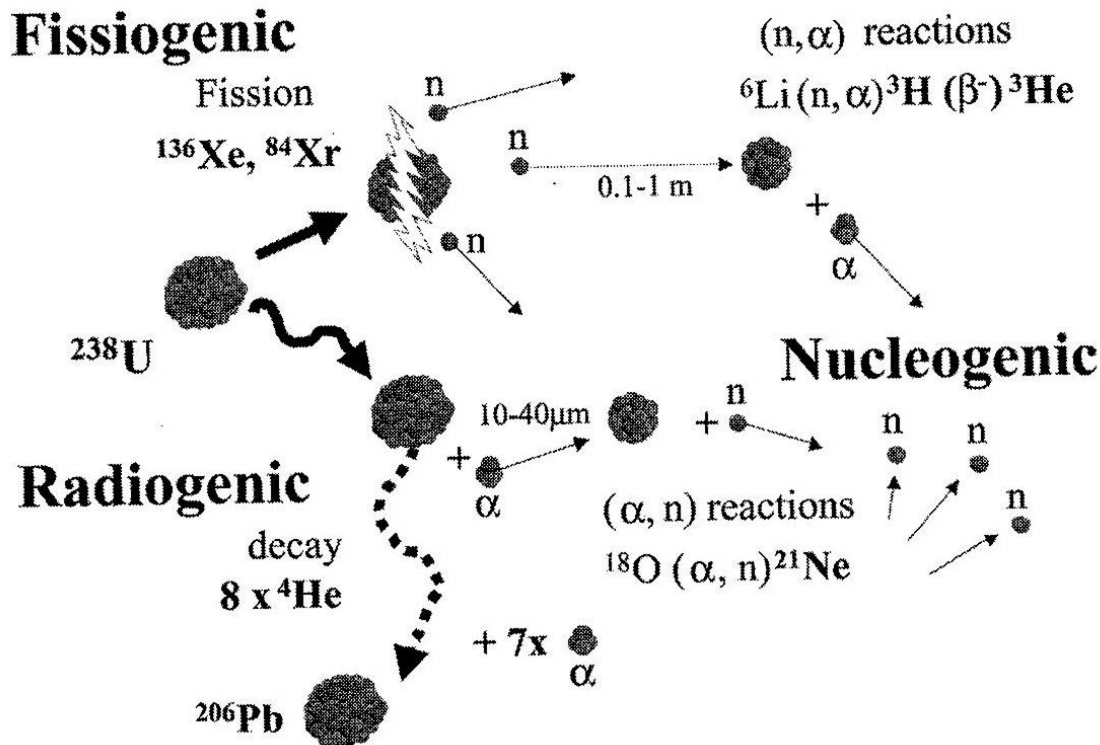
$${}^3\text{H}(t) = {}^3\text{H}(0) \cdot e^{-\lambda t}$$



Datierung alter Grundwässer

Radiogenes He

- Radiogenes ^4He = α -Teilchen aus U/Th-Zerfallsreihen
- Nukleogenes ^3He aus $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H} (\beta^-)^3\text{He}$ durch zugehörigen n-Fluss



$$R_{\text{rad}} = \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}} \right)_{\text{rad}} \sim 10^{-9} - 10^{-7},$$

abhängig von Li-Gehalt des Gesteins



Radiogene Produktion im Gestein (Aquifermatrix)

^4He Produktionsrate aus U und Th-Konzentrationen:

$$P_{\text{He}} = C_{\text{U}} \cdot P_{\text{U}} + C_{\text{Th}} \cdot P_{\text{Th}}$$

C_{U} , C_{Th} : U- und Th- Konz. in $\mu\text{g g}^{-1}$

$$P_{\text{U}} = 1.19 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{STP } \mu\text{g}_{\text{U}}^{-1} \text{ yr}^{-1}$$

$$P_{\text{Th}} = 2.88 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3\text{STP } \mu\text{g}_{\text{Th}}^{-1} \text{ yr}^{-1}$$

Produktion praktisch konstant weil U, Th sehr langlebig

"Mittlere" obere Erdkruste:

$$C_{\text{U}} = 2.8 \mu\text{g g}^{-1}; C_{\text{Th}} = 10.7 \mu\text{g g}^{-1}:$$

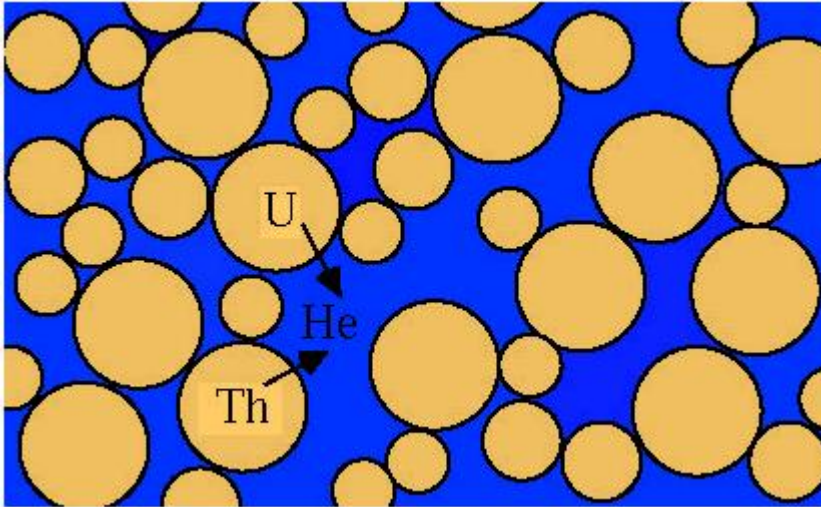
$$P_{\text{He}} = 6.4 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3\text{STP g}_r^{-1} \text{ yr}^{-1} = 1.7 \cdot 10^7 \text{ Atome g}_r^{-1} \text{ yr}^{-1}$$



He Akkumulation im Grundwasser und Alter

In situ Produktion

^4He Akkumulationsrate:
$$J_{\text{He}} = \Lambda_{\text{He}} P_{\text{He}} \cdot \frac{\rho_r}{\rho_w} \cdot \left(\frac{1-\theta}{\theta} \right)$$



Λ : Release factor (meist 1)

ρ_r, ρ_w : Dichte von Gestein (rock) und Wasser

θ : Porosität

"Mittlere" obere Kruste: $\Lambda = 1, \rho_r = 2.6, \theta = 0.3$:

$$J_{\text{He}} = 4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{STP g}_w^{-1} \text{ yr}^{-1}$$

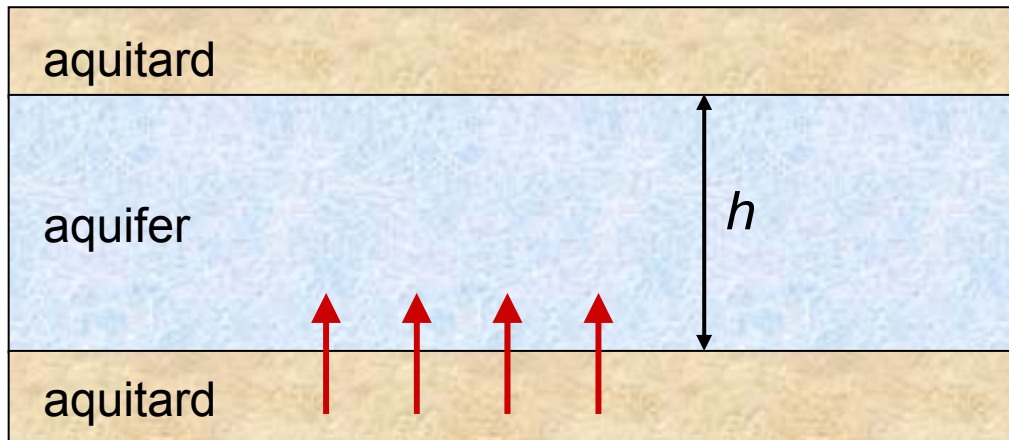
Alter:
$$t_{\text{He}} = \frac{C_{\text{He}}}{J_{\text{He}}}$$



Problem: Externer He-Fluss

He Produktion in Aquitards / Kruste: Externer He Fluss

Zusätzliche ^4He Akkumulationsrate: $J_{\text{He}} = \frac{F_{\text{He}} A}{V \theta \rho_w} = \frac{F_{\text{He}}}{h \theta \rho_w}$



He Fluss F_{He}

F_{He} : externer He Fluss

h : Dicke des Aquifers

F_{He} meist unbekannt!

"whole crustal flux" für 20 km obere + 20 km untere Kruste:

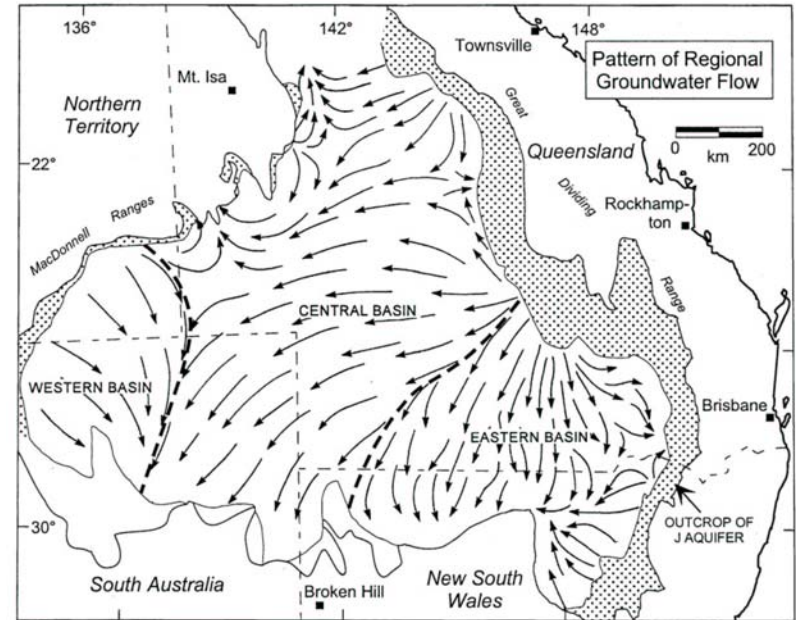
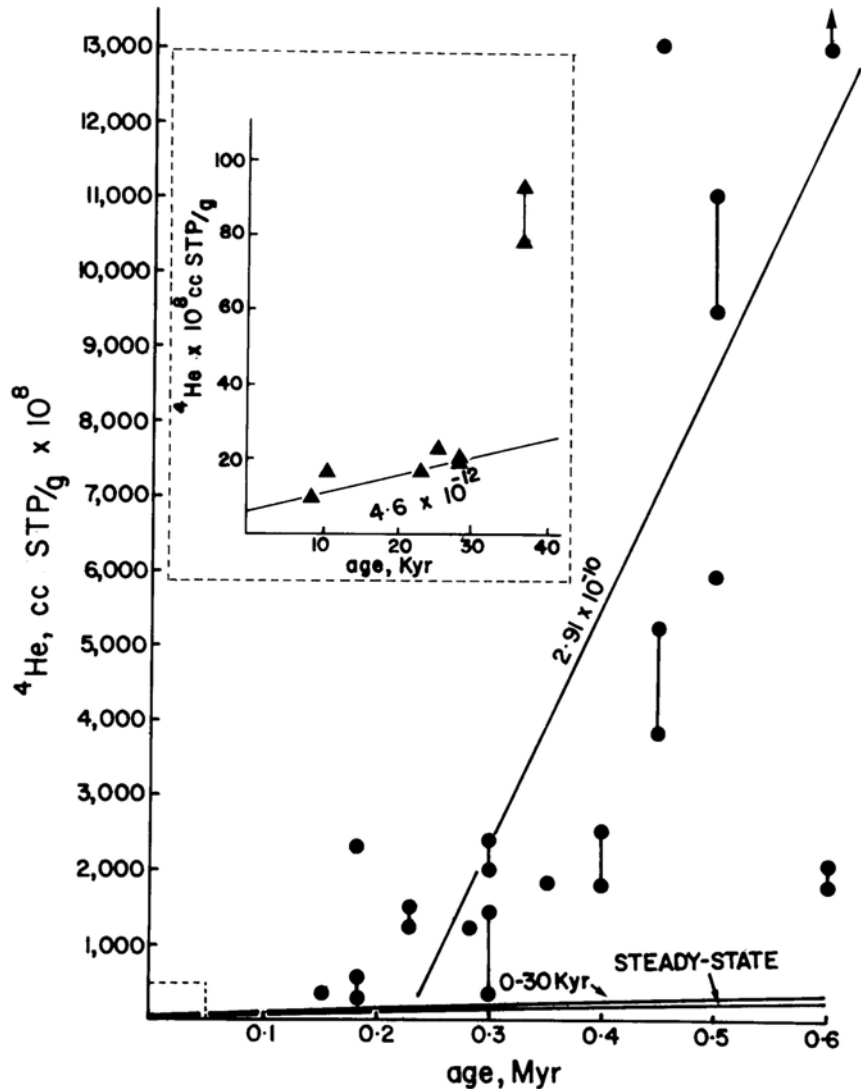
$$F_{\text{He}} = 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{STP cm}^{-2} \text{ yr}^{-1} = 3.2 \cdot 10^{10} \text{ Atome m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

mit $h = 300 \text{ m}$, $\theta = 0.3$: $J_{\text{He}} = 4 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{STP g}_w^{-1} \text{ yr}^{-1}$

100x mehr als Akkumulation durch in situ Produktion!



Bsp.: He Akkumulation im GAB, Australien



GAB: Great Artesian Basin

aus Torgersen and Clarke, 1985,
GCA 49: 1211-1218



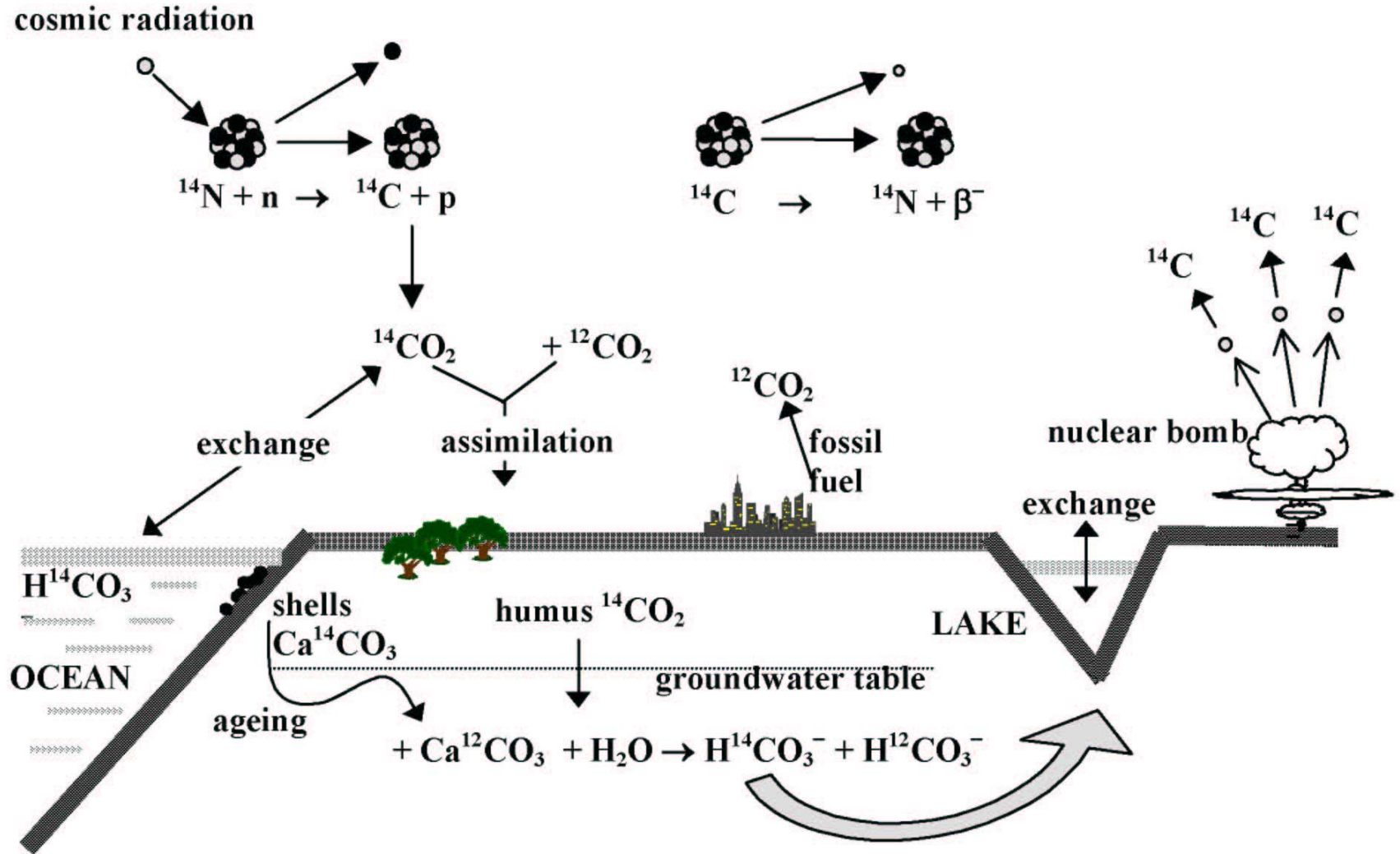
Datierung mit ^{14}C

Eigenschaften von ^{14}C

- Bildung:
 - Kosmogen in Atmosphäre durch $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$
 - Anthropogen durch Bombentests in Atmosphäre
- Zerfall:
 - β^- zu ^{14}N , Halbwertszeit 5730 Jahre, $\lambda = 3.83 \cdot 10^{-12} \text{ s}^{-1}$
- Moderne Konzentrationen:
 - $^{14}\text{C}/^{12}\text{C} = 1.2 \cdot 10^{-12}$
 - $^{14}\text{A} = 0.23 \text{ Bq/gC}$
- Messmethoden:
 - Low-level Counting
 - Accelerator Mass Spectrometry (AMS)



Ursprung und Verteilung von ^{14}C in der Umwelt

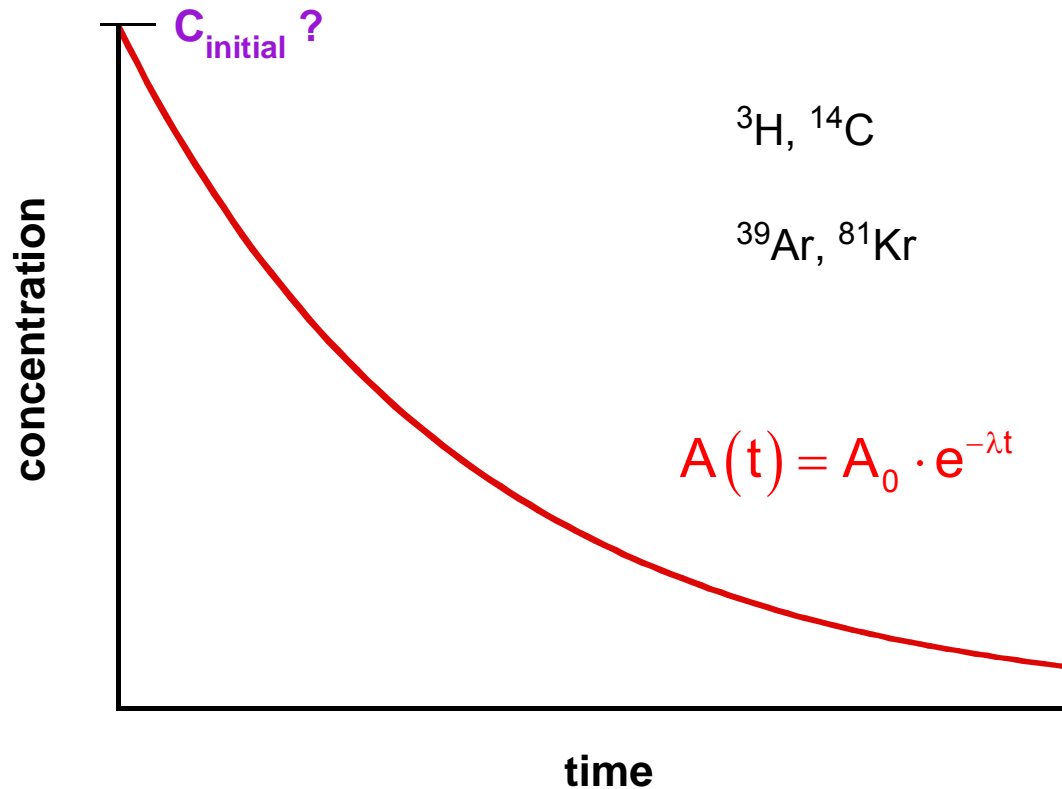


from Mook, 2001



Grundprinzip der ^{14}C -Datierung

radioactive decay



$$t = -\frac{1}{\lambda} \ln\left(\frac{A(t)}{A(0)}\right)$$

A_0 muss bekannt sein: Bei ^{14}C problematisch!

Verhältnismessung genügt $A \rightarrow R = ^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$



Konventionelles ^{14}C -Alter

Annahmen, Konventionen:

1. Initiale Aktivität A_0 = Standardaktivität im Jahre 1950
2. ^{14}C -Aktivität normiert auf "Biomassen" $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$
(Korrektur für Isotopenfraktionierung)
3. Original (Libby) Halbwertszeit von 5568 yr wird verwendet

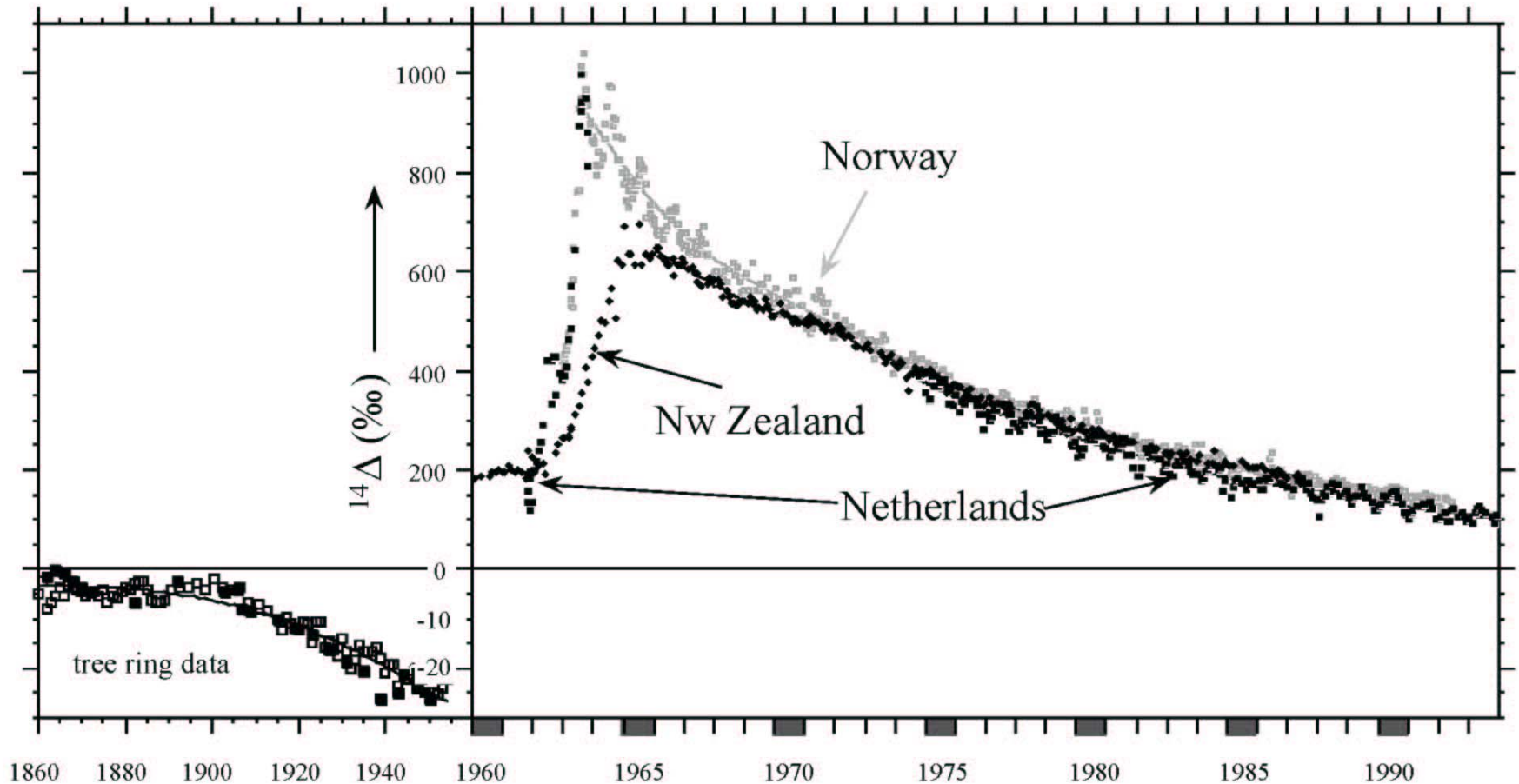
$$\tau = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{A_{\text{Proble}}}{A_{\text{St}} \Big|_{1950}} \right) = \text{Alter in } ^{14}\text{C}\text{-Jahren vor heute (BP)}$$

(before present = 1950)

Fehler durch Punkt 1 und 3 werden nachträglich korrigiert:
 \Rightarrow Kalibriertes ^{14}C -Alter in Kalenderjahren



Atmosphärisches ^{14}C : Anthropogene Effekte



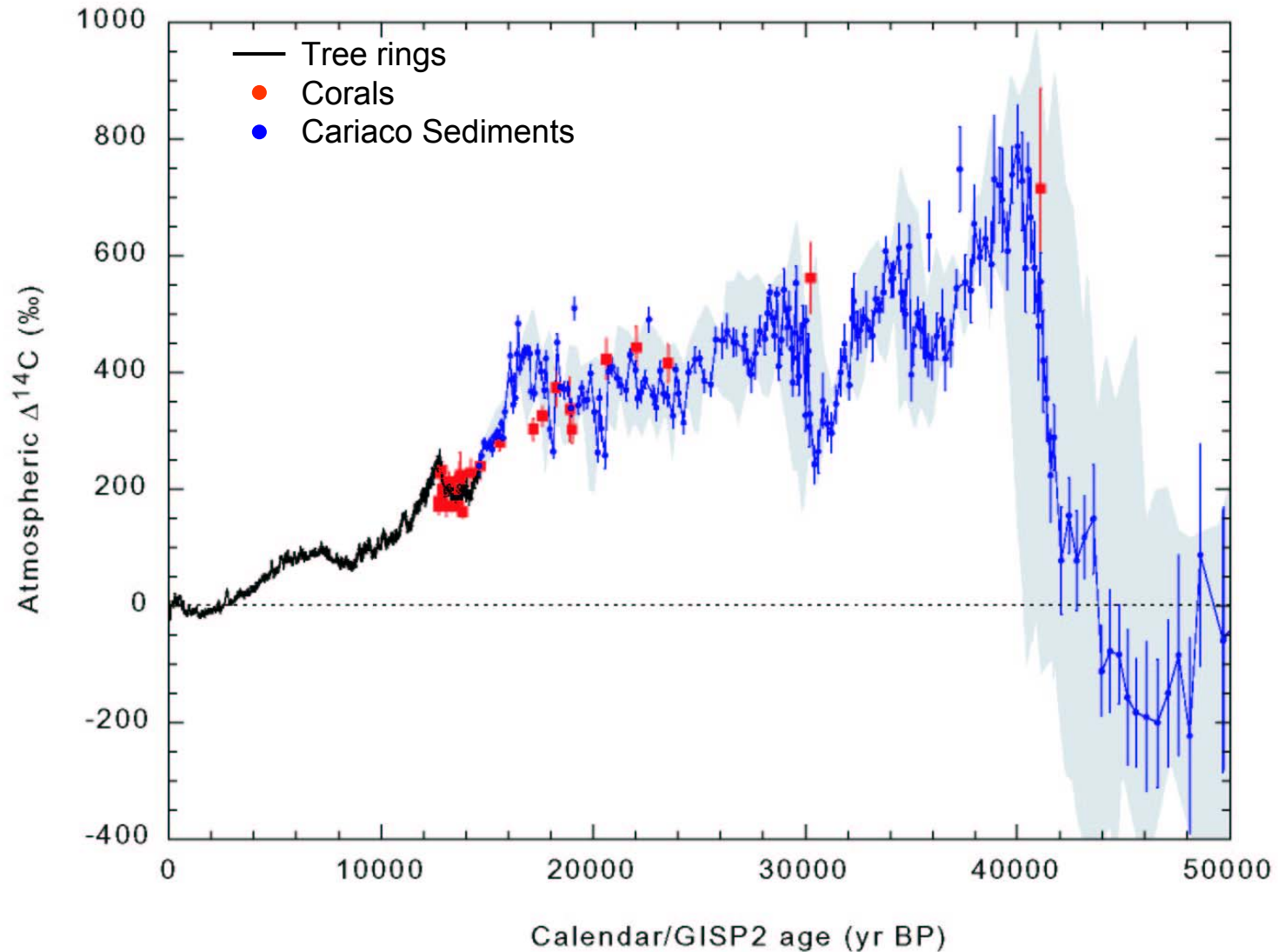
Suess Effekt
(fossile Brennstoffe)

Bomben ^{14}C

aus Mook, 2001



Natürliche Variation von ^{14}C über letzte 50 ka



aus Hughen et al., 2004, Science 303: 202-207



Grundwasser ^{14}C -Alter

Wie kann Grundwasser mit ^{14}C datiert werden?

- Keine Mikro- oder Makrofossilien vorhanden
- Nur gelöster Kohlenstoff (DIC oder DOC) verfügbar!
- Meist wird totaler **inorganischer C** (TDIC) verwendet

^{14}C -Alter von Grundwasser sind **nicht** konventionelle Alter:

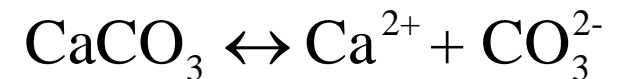
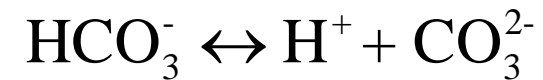
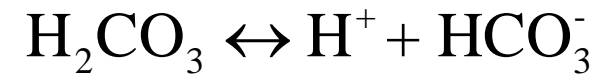
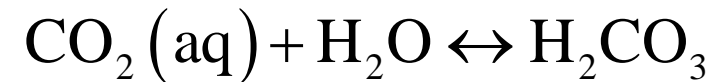
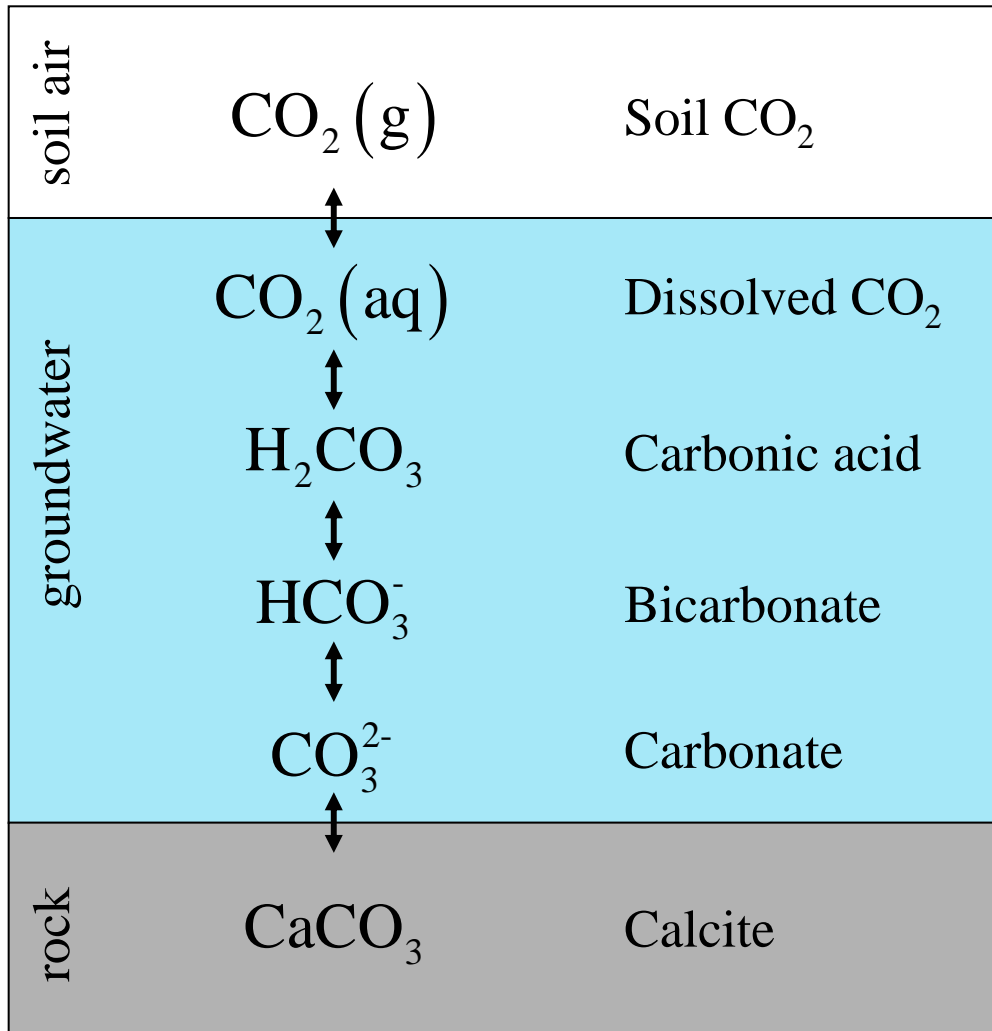
- ^{14}C -Aktivität des TDIC wird nicht normiert (Fraktionierung)
- Präzisere Halbwertszeit von 5730 a wird verwendet

Warum ist Grundwasser ^{14}C -Datierung speziell?

- Hauptproblem: Herkunft des TDIC (Bestimmung von A_0)
- $\delta^{13}\text{C}$ wird gebraucht um A_0 abzuschätzen
- Hochpräzise Alter sind zwecklos wegen Mischung

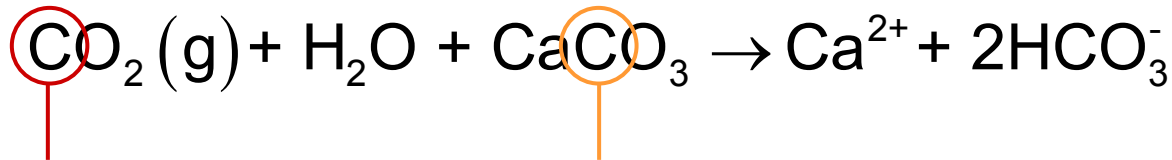


Karbonat-Geochemie



Auflösung von Kalzit

- Kalzit-Auflösung wird induziert durch CO_2 (H_2CO_3):



$$A_{\text{Bodenluft}} = 100 \text{ pmC}$$

$$A_{\text{Kalzit}} = 0 \text{ pmC}$$

Kalzit-Auflösung ergibt 50:50 Mischung von jungem & altem C!

- Offenes System: Konstanter Nachschub von Bodenluft- CO_2 (ungesättigte Zone)
 - Starke Auflösung, hoher TDIC, tiefes A_0 ($\geq 50 \text{ pmC}$)
- Geschlossenes System: Abgeschlossen von Bodenluft- CO_2 (gesättigte Zone)
 - Begrenzte Auflösung, tiefer TDIC, $100 > A_0 > 50$



Modelle für A_0 in Grundwasser

1) Vogel Modell: Empirischer Wert

- Konstantes A_0 von 85 ± 5 pmC
- Basiert auf jungen Grundwässern aus NW Europa
- keine physikalische Grundlage, nicht allgemein gültig
- Verbesserung: A_0 je nach Lithologie abschätzen
 - 65 – 75 pmC für Karst
 - 75 – 90 pmC für Sedimente mit feinkörnigem Karbonat
 - 90 – 100 pmC für kristallines Gestein



Modelle für A_0 in Grundwasser

2) Tamers Modell: Chemische Bilanz (Verdünnung)

- Idee: $\text{TDIC} = \text{CO}_2 + \text{HCO}_3^-$, Hälfte des HCO_3^- von "totem" Kalzit

$$A_0 = \frac{m\text{CO}_2(\text{aq}) + 0.5 \cdot m\text{HCO}_3^-}{m\text{CO}_2(\text{aq}) + m\text{HCO}_3^-} A_g$$

mit: mX = molale Konzentration (mol/kg) von X
 A_g = Aktivität des Boden- CO_2 , meist 100 pmC

- Nur stöchiometrische Auflösung, keine andere Reaktionen
- Ergibt $A_0 \approx 50$ pmC für die meisten Grundwässer
- Zu stark vereinfacht



$\delta^{13}\text{C}$ von natürlichen C-Verbindungen/Reservoirs

Idee: $\delta^{13}\text{C}$ um Beiträge von Bodengas und Kalzit zu trennen

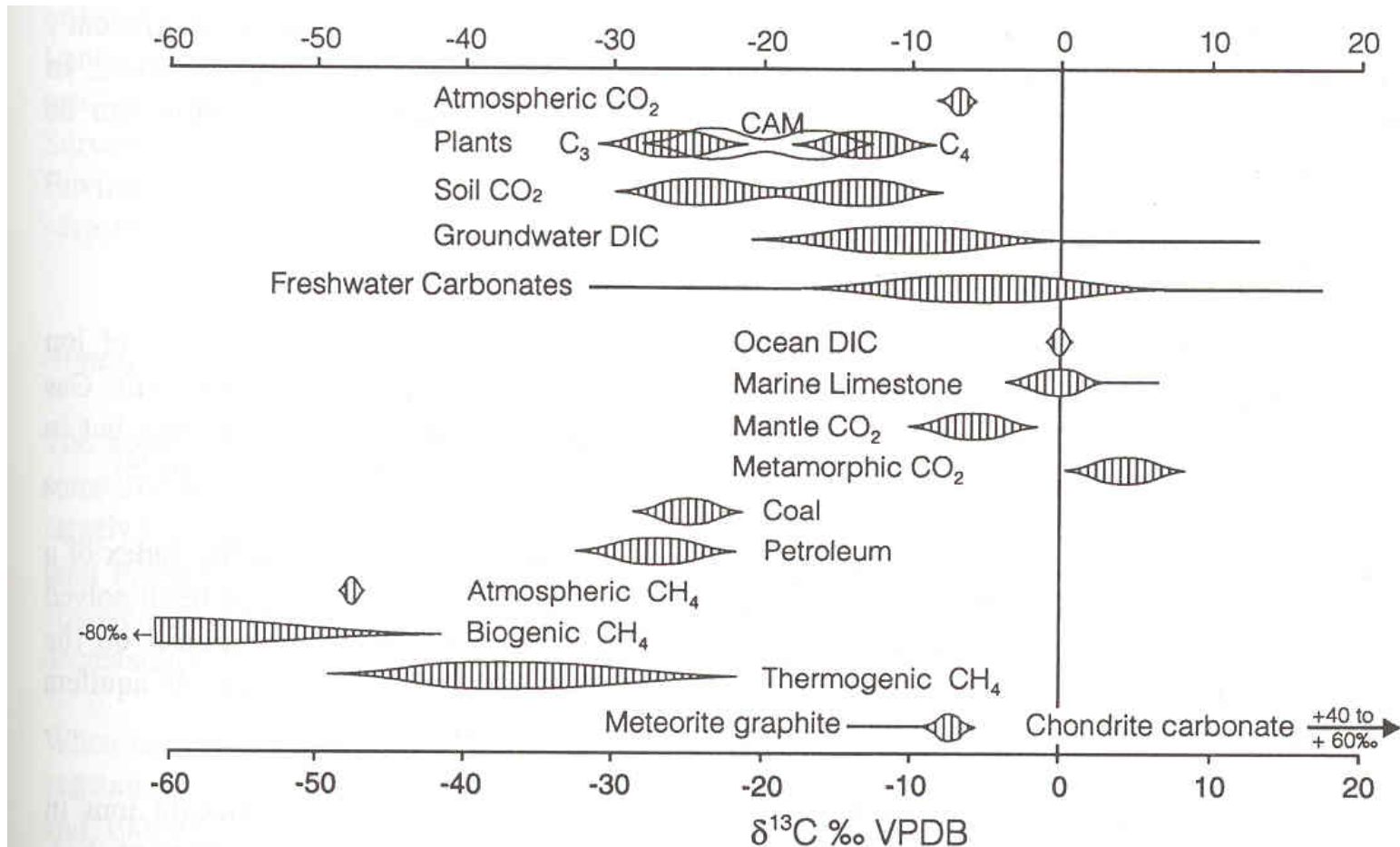


Fig. 5-1 Ranges for $\delta^{13}\text{C}$ values in selected natural compounds. Especially noteworthy is the spread in ^{13}C seen in different plant groups and the resulting soil CO_2 .



Modelle für A_0 in Grundwasser

3) Pearson Modell: Isotopische Mischungs-Bilanz

- Idee: $^{14}A_0$ und $\delta^{13}C$ aus Mischung von CO_2 und Kalzit

$$A_0 = \frac{\delta_t - \delta_s}{\delta_g - \delta_s} \cdot (A_g - A_s) + A_s$$

mit: A_s = Aktivität des Kalzits, meist 0 pmC

δ_t = gemessenes $\delta^{13}C$ des TDIC

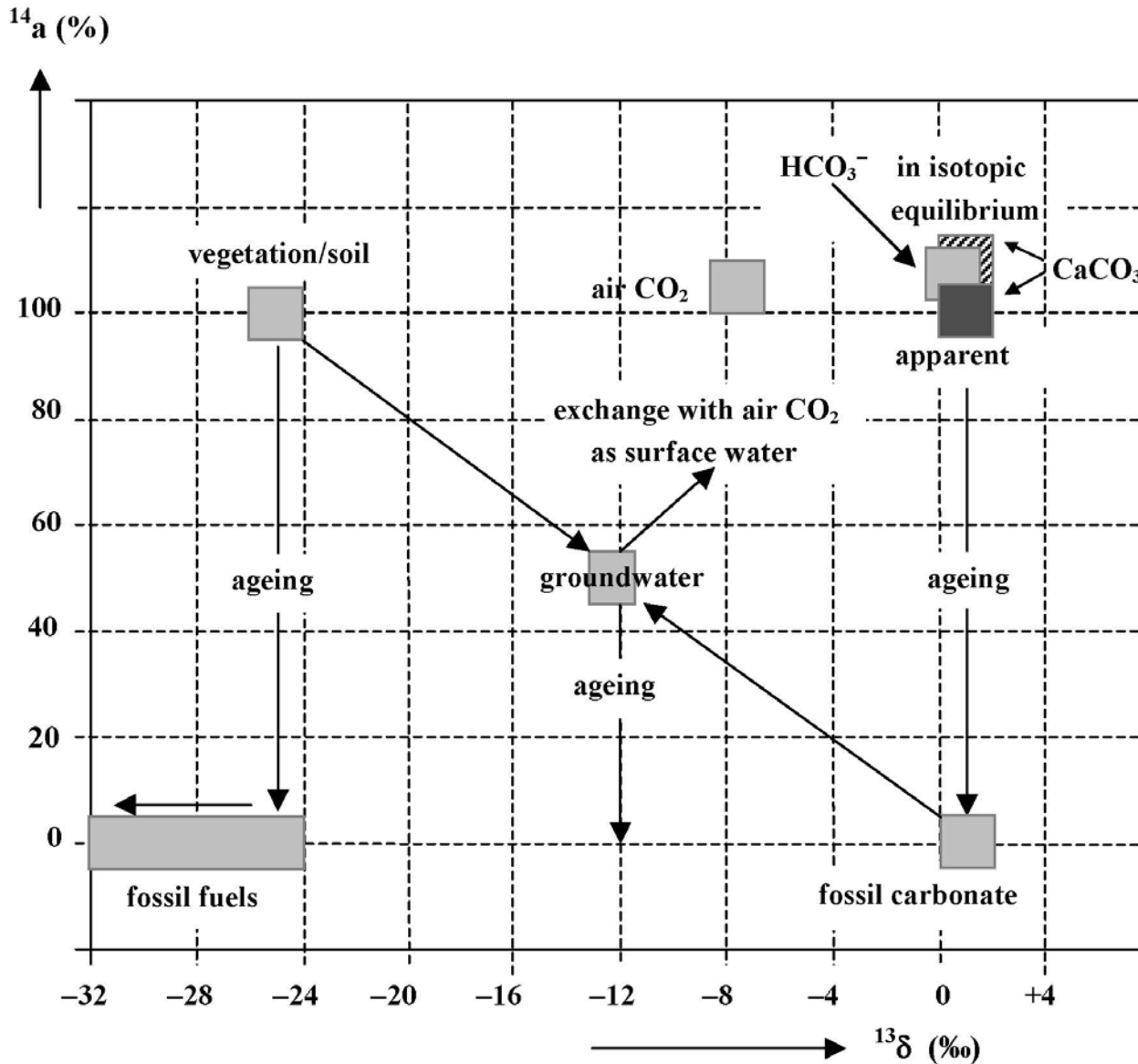
δ_g = $\delta^{13}C$ des Bodengas- CO_2 , meist -25 ‰

δ_s = $\delta^{13}C$ des Kalzits (solid), meist 0 ‰

- reine Isotopenmischung, kein Bezug zur Chemie
- ohne Isotopenaustausch und -fraktionierung



Isotopie der Kohlenstoff-Komponenten



$$A_0 = \frac{\delta_t - \delta_s}{\delta_g - \delta_s} \cdot A_g$$

aus Mook, 2001



Modelle für A_0 in Grundwasser

4) Fontes & Garnier Modell: Chem. & isotopische Bilanz

Idee: Partieller Isotopenaustausch zwischen Boden- CO_2 und Karbonat, um chem. und isotop. Bilanz zu schliessen

- Berücksichtigt Isotopenfraktionierung
- Für offene und geschlossene Bedingungen anwendbar:
 - Kalzit-Auflösung in ungesättigter oder gesättigter Zone, oder Kombination der beiden Prozesse
- Weit verbreitet
- Wahrscheinlich das beste der "einfachen" Modelle
- Enthält keine komplexeren chemischen Reaktionen:
 - Inkongruente Auflösung (Auflösung + Ausfällung)
 - Zufuhr von C aus anderen Quellen (z.B. Oxidation von organischem C, geogenes CO_2)



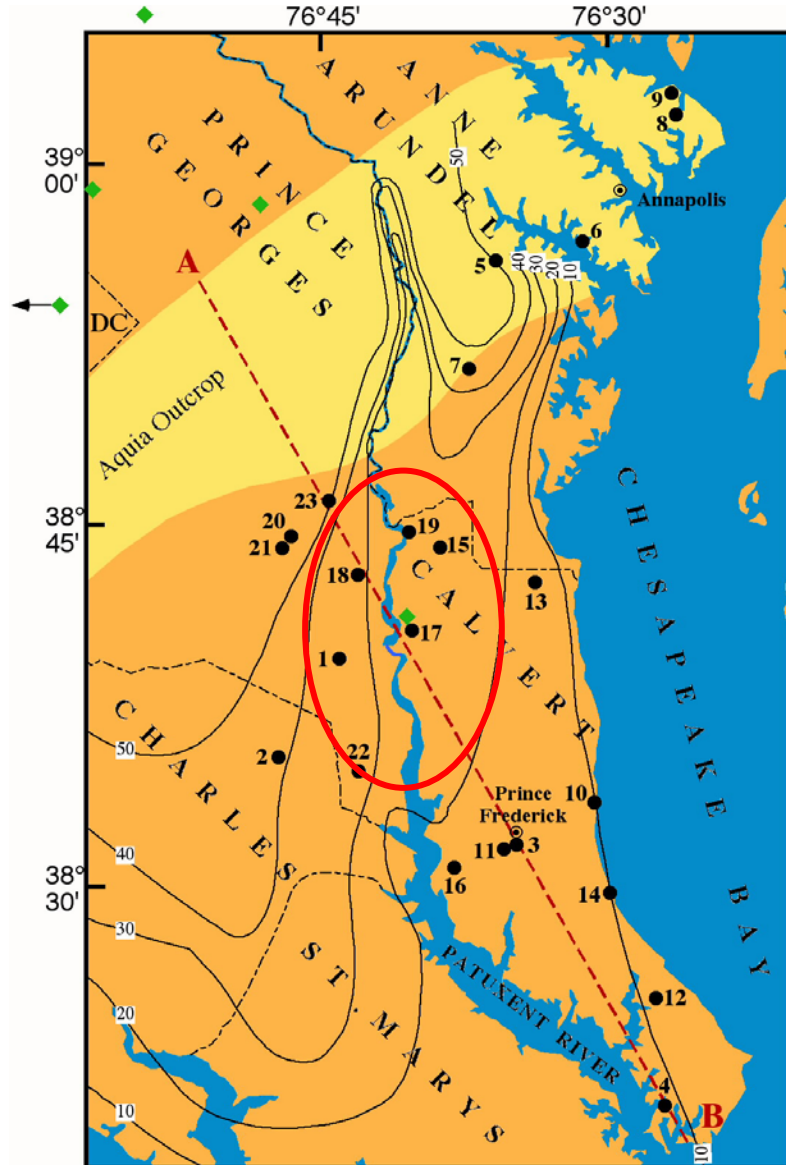
Modelle für A_0 in Grundwasser

5) NETPATH: Chemische und isotopische Modellierung

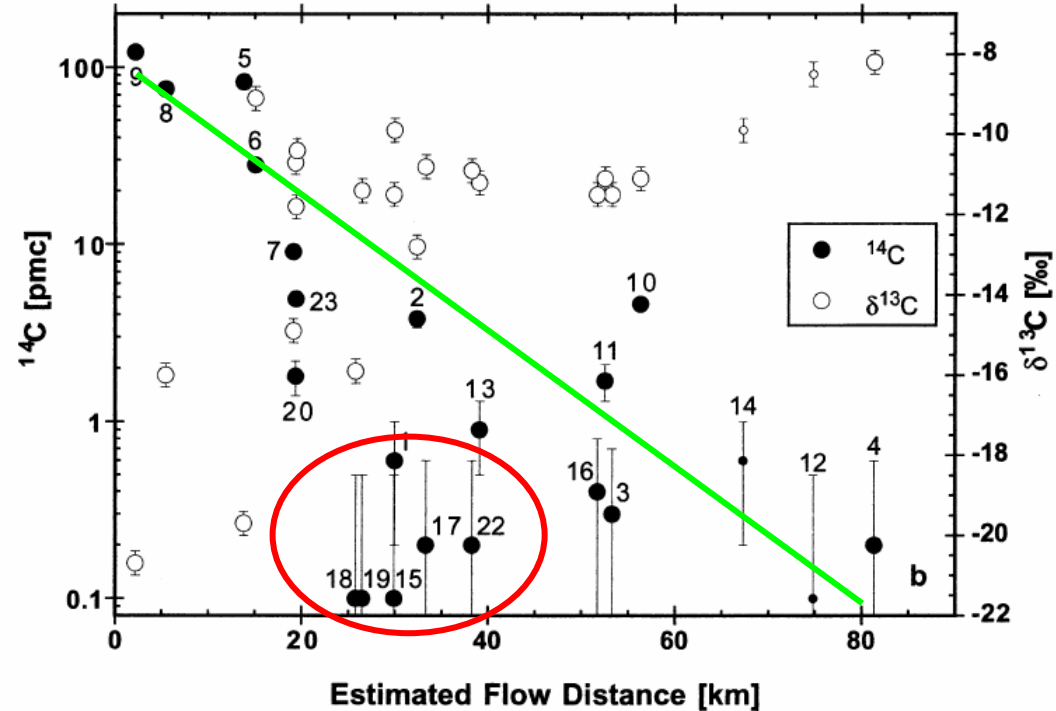
- USGS-Software zur Modellierung der geochemischen und isotopischen Evolution entlang eines Fließpfades
- Plummer, L. N. et al. 1994. An interactive code (netpath) for modeling net geochemical reactions along a flow path, Version 2.0. Water-Resources Investigations Report 94-4169, U.S. Geological Survey, Reston, Virginia.
- erhältlich unter: <http://water.usgs.gov/software/netpath.html>
- Modellierung geochemisch komplexer Systeme
- Jede mögliche Reaktion kann mit einbezogen werden
- Benötigt Kenntnisse der aquatischen Geochemie und Erfahrung mit der Software
- Ergibt nicht immer eindeutige Resultate



Bsp. für ^{14}C im Grundwasser



Aquia Aquifer, Maryland, USA



Allgemeiner Trend ok (ähnlich wie Carrizo)
 Aber: Region mit sehr tiefen ^{14}C Aktivitäten
 - vermutlich inkongruente Auflösung
 - nicht korrigierbar



Zusammenfassung

- Grundwasser als Archiv:
 - langsame Strömung \Rightarrow große Alter (a – Ma)
 - Dispersion \Rightarrow keine hohe Auflösung, Low-Pass-Filter
- Datierung junger Grundwässer:
 - viele Methoden durch anthropogene Beeinflussung
 - nicht sehr relevant für Paläoklimastudien
- Datierung alter Grundwässer:
 - He Akkumulation meist nur qualitativ
 - ^{14}C ist einzige quantitative Methode für 1 - 40 ka
 - verschiedene Korrekturmodelle für Kalzitauflösung
 - meist komplex, in manchen Fällen unmöglich

Datierung von Grundwasser ist problematisch

