



# **Tracermethoden in der Hydrologie**

**Kombination verschiedener Methoden und Anwendungen am  
Beispiel des Ledo-Paniselian-Aquifers in Belgien**

*Tracermethoden in de Hydrologie – Combinatie van verscheidene  
methoden en toepassing op het voorbeeld van de  
Ledo-Paniseliaan Aquifer in België*

**Petra C. Blaser**

*Proefschrift voorgelegd tot het verkrijgen van de graad van Doctor in de  
Wetenschappen: Geologie*

**2007**

**Promotor: Prof. Dr. K. Walraevens**



## INHALTSVERZEICHNIS

Inhaltsverzeichnis .....	I
Anhang .....	III
Tabellenverzeichnis .....	IV
Figurenverzeichnis.....	VI
Zusammenfassung .....	1
Summary .....	3
Samenvatting.....	5
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>9</b>
1.1 Ressource Wasser .....	9
1.2 Grundwasseruntersuchungen im Rahmen von EU- Untersuchungsschwerpunkten .....	11
1.3 Tracermethoden in der Hydrologie – Einführung .....	11
1.4 Aufbau der Dissertation.....	14
<b>2 Beschreibung des Untersuchungsgebiets</b> .....	<b>15</b>
2.1 Morphologie, Vegetation und Hydrographie.....	16
2.2 Geologie.....	18
2.3 Hydrogeologische und hydrochemische Bedingungen .....	19
2.4 Klimatische Entwicklung des Untersuchungsgebiets .....	21
<b>3 Grundwasserchemie und Isotopenhydrologie – Beschreibung der Messergebnisse</b> .....	<b>25</b>
3.1 Datenbasis .....	25
3.1.1 Daten der vorliegenden Messkampagne 1996 – 1998 .....	25
3.1.2 Wiederholte Proben im Sommer 2001 .....	25
3.1.3 Frühere Untersuchungen .....	26
3.2 Kationenaustauschprozesse .....	26
3.2.1 Wassertypen, "Freshening" .....	29
3.2.2 Tonmineralogie und Kationenaustauschkapazität in tonigen Ablagerungen.....	31
3.3 Fliesswege durch den Bartonian-Ton sowie im Ledo-Paniselian- Aquifer und Berechnung hydraulischer Modellalter .....	32
3.3.1 Beschreibung der Fliesslinien .....	32
3.3.2 "Schnelle" – "langsame" Fliesspfade .....	33
3.3.3 Berechnung hydraulischer Modellalter.....	33
3.4 Beschreibung der hydrochemischen Messergebnisse (Rohdaten).....	37
3.4.1 Kationen .....	41

3.4.2	Anionen .....	53
3.4.3	Weitere hydrochemische Parameter .....	63
3.4.4	Äquivalentkonzentrationsverhältnisse .....	65
3.5	Isotopenuntersuchungen und Edelgasbestimmungen .....	72
3.5.1	Karbonatisotope – $^{14}\text{C}$ und $\delta^{13}\text{C}$ am gelösten Karbonat .....	73
3.5.1.1	$^{14}\text{C}$ .....	73
3.5.1.2	$\delta^{13}\text{C}$ .....	76
3.5.2	Tritium .....	80
3.5.3	Stabile Isotope des Wassermoleküls .....	81
3.5.3.1	$\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ -Beziehung für den Ledo-Paniselian-Aquifer .....	86
3.5.4	Helium im Grundwasser .....	88
3.5.4.1	Probenahme und Messung .....	89
3.5.4.2	Bestimmung der radiogenen $^4\text{He}$ -Komponente .....	89
3.5.4.3	$^4\text{He}$ -Messergebnisse .....	90
3.5.5	Edelgasuntersuchungen und Bestimmung der Infiltrationstemperatur .....	91
3.5.5.1	Edelgasisotopenverhältnisse .....	92
3.5.5.2	Probenahme und Messung der Edelgase im Grundwasser .....	94
3.5.5.3	Berechnung von Infiltrationstemperaturen .....	95
3.5.5.4	Ergebnisse für die Infiltrationstemperaturen .....	96
3.6	Statistische Analyse – Korrelationskoeffizienten .....	98
3.7	Zusammenfassung – Wichtigste erkannte Prozesse bei der Grundwasserentwicklung und Konzeptualisierung des Ledo-Paniselian-Aquifers .....	102
<b>4</b>	<b>Geochemische Evolution</b> .....	109
4.1	Das Karbonatsystem .....	109
4.1.1	Grundlagen .....	109
4.2	Modellierung des Karbonatsystems .....	112
4.2.1	Sättigungsindices .....	114
4.2.2	Charakterisierung des Karbonatsystems – Infiltrationsbedingungen .....	120
4.2.3	$^{13}\text{C}$ und $^{14}\text{C}$ im Karbonatsystem – Entwicklung und Fraktionierung in der Atmosphäre und im Untergrund .....	126
4.3	Modellierung der unterirdischen $^{14}\text{C}$ -Verweilzeit der Grundwässer im Ledo-Paniselian-Aquifer .....	128
4.3.1	Konventionelle Modellalter .....	129
4.3.2	Abschätzung der Kohlenstoffisotopen-Zusammensetzung bei der Infiltration des Grundwassers .....	130

4.3.2.1	Die Abschätzung der $\delta^{13}\text{C}$ - und $^{14}\text{C}$ -Anfangsgehalte für die Altersmodellierung .....	130
4.3.2.2	Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts im Boden- $\text{CO}_2$ .....	133
4.3.2.3	$\delta^{13}\text{C}$ -Test für ein offenes System .....	133
4.3.2.4	Abschätzung des $\delta^{13}\text{C}$ und $a_0^{14}\text{C}$ im Infiltrationswasser .....	136
4.3.3	Korrekturmodelle für die Bestimmung von $^{14}\text{C}$ -Modellaltern im Grundwasser .....	142
4.3.3.1	Korrekturmodelle für die Karbonatlösung.....	144
4.3.3.2	Korrekturmodelle für weitere geochemische Prozesse im Aquifer.....	154
4.3.3.3	Korrekturfaktoren für multiple Prozesse .....	159
4.3.4	Modellierung mit NETPATH .....	159
4.3.4.1	Grundlagen von NETPATH.....	159
4.3.4.2	Modellierung der Wasserproben aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer.....	163
4.3.5	Generelle Ergebnisse und Zusammenfassung der Altersmodellierung mit $^{14}\text{C}$ für den Ledo-Paniselian-Aquifer.....	169
4.4	Bestimmung der Grundwasserverweilzeit anhand der Helium- und Argon-Akkumulation.....	177
4.4.1	Helium-Akkumulation im Grundwasser .....	177
4.4.1.1	Datierung mit $^4\text{He}$ .....	179
4.4.1.2	Interpretation der $^4\text{He}$ -Ergebnisse.....	180
4.4.1.3	$^4\text{He}$ -Akkumulationsmodell .....	182
4.5	Interpretation der berechneten Modellalter in Zusammenhang mit klimasensitiven Parametern .....	188
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Schlussfolgerungen .....</b>	<b>193</b>
<b>6</b>	<b>Summary and conclusions .....</b>	<b>197</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>201</b>
<b>8</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>212</b>

## ANHANG

Anhang A	Hydrochemische und isotopenhydrologische Rohdaten .....	A-1
Anhang B	Hydrochemische Daten [meq/l] .....	B-1

**TABELLENVERZEICHNIS**

Tab. 1.1:	Überblick über die verschiedenen Tracermethoden in der Hydrologie .....	13
Tab. 2.1:	Klimatische Entwicklung NW'Europas (nach Haq & Van Eysinga 1998 sowie im Text zitierte Literatur) während des Pleistozäns (10'000 – 2.6 Mio a) .....	22
Tab. 3.1:	Chemische Zusammensetzung von Meerwasser und Niederschlag .....	27
Tab. 3.2:	Zuordnung der beprobten Grundwässer zu Wassertypengruppen .....	30
Tab. 3.3:	Durch hydrogeochemische Modellierung abgeschätzte hydraulische Parameter im Grundwassersystem (verändert nach Walraevens 1988, Walraevens & Cardenal in Aplin et al. 1999 und Walraevens et al. 2007) .....	34
Tab. 3.4:	Hydraulische Modellalter für den Ledo-Paniselian-Aquifer .....	35
Tab. 3.5:	Löslichkeitsprodukte $K_{sp}$ (25° C) und Gleichgewichtskonstanten $pK$ für einige Karbonate nach Nordstrom et al. (1990) .....	41
Tab. 3.6:	Gemessene erhöhte $NH_4^+$ -Gehalte im Untersuchungsgebiet (Reihenfolge entsprechend abnehmender Konzentration) .....	48
Tab. 3.7:	Gemessene $Fe^{2+}$ - und $SO_4^{2-}$ -Gehalte ausgewählter Proben (geordnet nach $Fe^{2+}$ -Gehalt).....	50
Tab. 3.8:	$SiO_2$ -Gehalte ausgewählter Wasserproben (höchste gemessene Werte) des Ledo-Paniselian-Aquifers .....	52
Tab. 3.9:	Resultate der Untersuchungen an ausgepressten Porenwässern aus dem Bartonian-Ton der Bohrung TGO81-9/B5 Ursel (29 m ü.M. bezüglich Niedrigtide TAW ~ -2.3 m ü.M.), repräsentative Ergebnisse aus 10 Bohrkernen (unpublizierte Daten von K. Walraevens, 2001) .....	76
Tab. 3.10:	Verhältnisse stabiler Isotope in Wasser- und Gesteinsproben – Referenzwerte (nach Walraevens 1990, Leuenberger et al. 1992, Marino et al. 1992) .....	77
Tab. 3.11:	Ergebnisse der Korrelationsanalysen (Reihenfolge entsprechend der Grösse des berechneten Korrelationskoeffizienten) .....	101
Tab. 3.12:	Zuordnung der Proben zu den verschiedenen erkannten Prozessen im Untersuchungsgebiet .....	104
Tab. 4.1:	Löslichkeitsprodukt $K_T$ (bei 25° C) und Gleichgewichtskonstante $pK$ (bis zu 50° C) für das Karbonatsystem (DIC) nach Drever (1997) .....	112
Tab. 4.2:	Das Karbonatsystem der Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers ...	116
Tab. 4.3:	Sättigungsindices der wichtigsten Mineralphasen im Ledo-Paniselian-Aquifer .....	118
Tab. 4.4:	Gleichungen zur Berechnung der speziesabhängigen Anreicherungsfaktoren ( $\epsilon$ ) für das Karbonatsystem .....	127
Tab. 4.5:	Die Entwicklung des Karbonatsystems im Infiltrationswasser für verschiedene Systembedingungen .....	138

Tab. 4.6:	Inputwerte für $\delta^{13}\text{C}$ und $^{14}\text{C}$ im Bodengas und im gelösten anorganischen Karbonat des Infiltrationswassers.....	139
Tab. 4.7:	Für die Modellierung von $^{14}\text{C}$ verwendete Infiltrationswässer .....	167
Tab. 4.8:	Beschreibung der bei der NETPATH-Modellierung verwendeten Randbedingungen und Phasen.....	168
Tab. 4.9:	Ergebnisse der $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung aus Kap. 4.3.3 und 4.3.4 (Reihenfolge der Wasserproben entspricht in etwa der Grundwasserfließrichtung).....	170
Tab. 4.10:	Heliumakkumulation und -freisetzung für den LPA (farbig) und verschiedene Aquifere (nach Torgersen & Clarke 1985, Lehmann et al. 1993, 1995) .....	179
Tab. 4.11:	Für die Modellierung der Heliumakkumulation im Ledo-Paniselian-Aquifer verwendete Parameter .....	185

## FIGURENVERZEICHNIS

Fig. 2.1:	Lage des Untersuchungsgebiets (eingerahmt) in Ostflandern / Seeland (Belgien / Niederlande) .....	16
Fig. 2.2:	Übersicht der Probenahmelokationen im Untersuchungsgebiet, (oben) mit Infiltrationsgebiet und anhand von Daten aus 56 Piezometerbohrungen berechneten Isopotenziallinien (Walraevens 1987) für den Aquifer (Profil A – A', siehe Fig. 2.3), (unten) mit geographisch-morphologischer Gliederung (Wassertypen gemäss Kap. 3.2.1 sind farbig dargestellt) .....	17
Fig. 2.3:	Schematischer Profilschnitt durch das Untersuchungsgebiet (ca. SW – NE) etwa entlang der Grundwasserfliessrichtung (nach Walraevens et al. 2001) .....	19
Fig. 3.1:	Profilschnitt mit Entnahmetiefe der aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer entnommenen Wasserproben im Untersuchungsgebiet mit ungefährender projizierter geographisch-morphologischer Lage und Obergrenze des Aquifers .....	26
Fig. 3.2:	Darstellung der Wasserproben im Piper-Diagramm .....	28
Fig. 3.3:	Korrigierte hydraulische Modellalter des Ledo-Paniselian-Aquifers .....	37
Fig. 3.4:	Hydrochemische Messergebnisse (in meq/l) – Überblick über die wichtigsten Kationen und Anionen aufgetragen gegen die Distanz vom Infiltrationsgebiet .....	38
Fig. 3.5a:	Gemessene Kationenkonzentrationen (Trendkurven: Polynome 3. Ordnung) .....	39
Fig. 3.5b:	Gemessene Anionenkonzentrationen (Trendkurven: Polynome 3. Ordnung) .....	40
Fig. 3.6:	$Mg^{2+}$ vs. $HCO_3^-$ (a), gipsfreie $Ca^{2+}$ -Quelle vs. $HCO_3^-$ (b) und $Ca^{2+}$ vs. $HCO_3^-$ (c) in den Wasserproben zur Abklärung, ob Dolomitlösung zu den Mg-Konzentrationen im untersuchten Aquifer beitragen könnte .....	44
Fig. 3.7:	Eh – pH-Stabilitätsdiagramm für gelöstes und festes Eisen (25° C, 1 atm) .....	49
Fig. 3.8:	$Si^{4+}$ als $SiO_2$ , aufgetragen gegen $K^+$ , $Mg^{2+}$ und $Sr^{2+}$ .....	52
Fig. 3.9:	Stabilitätsbereiche (unter Gleichgewichtsbedingungen bei 25° C und 1 atm Druck), in denen die verschiedenen Schwefelspezies, dargestellt sind zwei oxidierende ( $HSO_4^-$ und $SO_4^{2-}$ ) und drei reduzierende Schwefelionen ( $H_2S_{(aq)}$ , $HS^-$ und $S^{2-}$ ) sowie elementarer Schwefel ( $S^0$ ), dominieren (nach Hem 1992) .....	56
Fig. 3.10:	Mineralisation (TDS) aufgetragen gegen $HCO_3^-$ (in meq/l) zur Darstellung der Bedeutung von Karbonatmineralreaktionen im Untersuchungsgebiet .....	59
Fig. 3.11:	Darstellung von $HCO_3^-$ gegen Kationenaustauschparameter $(Na+K+Mg)_{korr.}$ .....	62
Fig. 3.12:	Weitere gemessene Parameter (pH, Eh, Elektrische Leitfähigkeit und TDS) .....	64



Fig. 3.13a: Äquivalentkonzentrationsverhältnisse .....	67
Fig. 3.13b: Äquivalentkonzentrationsverhältnisse und Kationenaustauschparameter .....	68
Fig. 3.14: $^{14}\text{C}$ aufgetragen gegen die Distanz vom westlichen Infiltrationsgebiet .....	74
Fig. 3.15: Regressionsgerade aus dem Laborvergleich Hydroisotop / Uni Bern (KUP) .....	77
Fig. 3.16: $\delta^{13}\text{C}$ aufgetragen gegen die Distanz vom westlichen Infiltrationsgebiet.....	79
Fig. 3.17: $\delta^{13}\text{C}$ aufgetragen gegen $\text{HCO}_3^-$ .....	80
Fig. 3.18: Darstellung der Wasserproben im $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ -Diagramm .....	86
Fig. 3.19: $\text{CO}_2$ -Partialdruck (berechnet aufgrund modellierter Werte für das Karbonatsystem in <i>Tab. 4.2</i> ) aufgetragen gegen $\delta^{18}\text{O}$ .....	88
Fig. 3.20: Radiogenes $^4\text{He}$ aufgetragen gegen die Entfernung vom primären Infiltrationsgebiet .....	91
Fig. 3.21: $^3\text{He} / ^4\text{He}$ -Verhältnisse vs. $\text{Ne} / \text{He}$ -Verhältnis in den untersuchten Grundwasserproben (nach W. Aeschbach-Hertig, Juli 2002) .....	93
Fig. 3.22: $^{40}\text{Ar} / ^{36}\text{Ar}$ -Verhältnisse in den beprobten Grundwässern aufgetragen gegen die Entfernung vom primären Infiltrationsgebiet.....	94
Fig. 3.23: Aufgrund der Edelgasuntersuchungen bestimmte Infiltrationstemperaturen .....	98
Fig. 3.24: Übersicht der möglichen chemischen und hydrodynamischen Prozesse im Untersuchungsgebiet entlang der Grundwasserbewegung (Wassertyp in Farbe, vgl. <i>Fig. 2.2</i> ) .....	102
Fig. 4.1: Verteilung der Dolomit- bzw. Calcit-Sättigungsindices (berechnet anhand der gemessenen $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration und modelliert für Calcitsättigung) sowie der Sulfatkonzentration .....	115
Fig. 4.2: $\text{Log pCO}_2$ aufgetragen gegen den pH-Wert (beide Werte für Calcitsättigung modelliert; offene Symbole: Probenahme 2002; Wassertyp in Farbe, vgl. <i>Fig. 2.2</i> ) .....	122
Fig. 4.3: $\text{Log pCO}_2$ (für Calcitsättigung modellierte Werte) aufgetragen gegen $\text{HCO}_3^-$ (offene Symbole: Probenahme 2002; Wassertyp in Farbe, vgl. <i>Fig. 2.2</i> ) .....	122
Fig. 4.4: $\text{Log pCO}_2$ (für Calcitsättigung modellierte Werte) aufgetragen gegen die Entfernung vom Infiltrationsgebiet (offene Symbole: Probenahme 2002; Wassertyp in Farbe, vgl. <i>Fig. 2.2</i> ) .....	123
Fig. 4.5: Entwicklung von pH und DIC für verschiedene Anfangs- $\text{pCO}_2$ bei der Calcitlösung im versickernden Grundwasser unter offenen und geschlossenen Bedingungen (temperaturabhängig) .....	123
Fig. 4.6: Edelgastemperaturen aufgetragen gegen den $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt.....	124
Fig. 4.7: Schematische Darstellung der Änderung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verschiedener Spezies im $\text{CO}_2$ – DIC-System durch Fraktionierung (vgl. <i>Tab. 4.4</i> ) für unterschiedliche Infiltrationstemperaturen ( $2^\circ$ , $6^\circ$ und $10^\circ\text{C}$ ) .....	127

Fig. 4.8:	Entwicklung des Gehalts an gelöstem inorganischen Kohlenstoff und des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts (C3-Pflanzen) mit dem pH-Wert bei der Calcitlösung für verschiedene System- und $\text{pCO}_2$ -Bedingungen .....	132
Fig. 4.9:	Darstellung von $\delta^{13}\text{C}$ von Boden- $\text{CO}_2$ als Funktion der reziproken $\text{CO}_2$ -Konzentration für im Boden produziertes $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} = -27 \pm 2 \text{ ‰}$ , Temperatur $10^\circ \text{C}$ ) für ein heutiges Klima, der Schnittpunkt entspricht modernem atmosphärischem $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Atm}} = -8 \text{ ‰}$ ) .....	134
Fig. 4.10:	Test offenes System – Theoretisch berechnete $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Wasserproben für verschiedene Klimabedingungen in einem offenen System und Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Werten .....	135
Fig. 4.11:	Darstellung von $\delta^{13}\text{C}$ des Boden- $\text{CO}_2$ und DIC bei der Infiltration als Funktion der reziproken $\text{CO}_2$ -Konzentration für im Boden produziertes $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} = -27 \text{ ‰}$ ) für unterschiedliche Systembedingungen für die Calcitlösung ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Calcit}}: 1.67 \text{ ‰}$ ) und Klimabedingungen .....	140
Fig. 4.12:	$^{14}\text{C}$ -Anfangsaktivität von Boden- $\text{CO}_2$ und DIC des Infiltrationswassers als Funktion der reziproken $\text{CO}_2$ -Konzentration für im Boden produziertes $\text{CO}_2$ ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} = -27 \text{ ‰}$ ) für unterschiedliche Systembedingungen für die Calcitlösung ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Calcit}}: 1.67 \text{ ‰}$ ) und Klimabedingungen ( $^{14}\text{C}_{\text{Atm}}: 100 \text{ pmC}$ ) .....	141
Fig. 4.13:	$^{14}\text{C}$ -Aktivität der Grundwasserproben aufgetragen gegen $\delta^{13}\text{C}$ .....	166
Fig. 4.14:	Ergebnisse der $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung .....	174
Fig. 4.15:	Lokalisation des Gaps im Untersuchungsgebiet .....	175
Fig. 4.16:	$\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Proben aufgetragen gegen das $^{14}\text{C}$ -Modellalter .....	175
Fig. 4.17:	$\text{HCO}_3^-$ -Gehalte aufgetragen gegen die Distanz .....	176
Fig. 4.18:	$^4\text{He}$ -Verteilung in Grundwässern aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer: Radiogenes $^4\text{He}$ vs. korrigiertes $^{14}\text{C}$ Modellalter .....	181
Fig. 4.19:	Helium-Akkumulationsmodell – Modellierungsergebnisse für Zeitbereich bis 10'000 a (LPA1) .....	186
Fig. 4.20:	Helium-Akkumulationsmodell – Modellierungsergebnisse für Zeitbereich bis 40'000 a (LPA2) .....	186
Fig. 4.21:	Modellierung der "flachen" Proben mit $F = 1.8\text{E}-10$ (LPA3), d. h. einem 10 mal kleineren Fluss als für LPA1 und LPA2 .....	187
Fig. 4.22:	Berechnete Edelgastemperaturen aufgetragen gegen das $^{14}\text{C}$ -Modellalter .....	189
Fig. 4.23:	Berechnete Edelgastemperaturen aufgetragen gegen radiogenes $^4\text{He}$ ...	190
Fig. 4.24:	Radiogenes $^4\text{He}$ aufgetragen gegen das $^{14}\text{C}$ -Modellalter .....	190
Fig. 4.25:	$\delta^{18}\text{O}$ aufgetragen gegen das $^{14}\text{C}$ -Modellalter .....	191
Fig. 4.26:	Darstellung der Edelgastemperaturen aufgetragen gegen die Chloridgehalte .....	192

## ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden die hydrochemischen und isotopehydrologischen Messergebnisse für den Ledo-Paniselian-Aquifer in Belgien näher untersucht und die Daten im Sinne einer geochemischen Evolution entlang möglicher Fliesspfade interpretiert.

Der Ledo-Paniselian-Aquifer besteht aus reinen bis tonigen unkonsolidierten Sanden (60 m mächtig) und ist Teil einer Wechsellagerungssequenz aus subhorizontal gelagerten tertiären (Eozän) Ablagerungen. Er wird halb gespannt (d. h. "semi-confined") durch Überlagerung des Bartonian-Tons, einem 20 – 60 m mächtigen, marinen tonigen Sediment. Während der Eiszeiten im Pleistozän wurde das grosse Flämische Tal (verläuft nördlich von Gent) seit dem Saalischen Glazial schrittweise erodiert und in den nachfolgenden Kalt- und Warmzeiten wieder verfüllt. Im mittleren Pleni-Weichselian (vor ca. 61'000 – 25'000 Jahren) herrschten milde Klimabedingungen. Im späten Pleni-Weichselian (vor ca. 25'000 – 13'000 Jahren) war das Klima extrem kalt und trocken und es kam zur Bildung eines äolischen Sandrücksens durch wenige Meter mächtige äolische Ablagerungen auf das fluviatil verfüllte Tal. Während des klimatischen Minimums (last glacial maximum LGM) vor etwa 20'000 Jahren fiel der Meeresspiegel auf -130 m u.M. und es herrschten im Untersuchungsgebiet Permafrostbedingungen. Zumindest seit dem Eemian Interglazial (75'000 – 120'000 Jahren) – eventuell schon seit Ende des Tertiärs (vor ca. 2.6 Millionen Jahren), als sich das Meer aus weiten Teilen des Gebiets zurückzog – besteht Infiltration im Gebiet Ursel (Hügelland, 15 – 29 m ü.M.) und somit erfolgt eine geochemische Entwicklung (Kationenaustausch) des Grundwassers. Im Bereich des äolischen Sandrücksens kam es während der letzten Eiszeit zur Bildung eines zusätzlichen sekundären Infiltrationsgebiets östlich von Eeklo (7 – 9 m ü.M.). Der Ledo-Paniselian-Aquifer taucht nach NNE entsprechend dem Schichtfallen ab. Der Grundwasserfluss erfolgt generell in Richtung N bis NNE zur Nordsee. Im wichtigsten Infiltrationsgebiet Ursel ist das Grundwasserfliesssystem generell hydraulisch nicht gestört. Im sekundären Infiltrationsgebiet Eeklo ist das natürliche Fliesssystem dagegen möglicherweise durch eine geringfügige Absenkung des Grundwasserspiegels infolge verstärkter Grundwasserentnahme beeinflusst.

Die Infiltration erfolgt durch den Bartonian-Ton. Bis zur letzten Meeresregression am Ende des Tertiärs herrschten in den Sedimenten des Aquifers und im Bartonian-Ton marine Bedingungen ("marine Ionen" Na, Cl, SO<sub>4</sub> dominieren im Porenwasser, "marine Kationen" Na, K, Mg im Austauschkomplex an den Tonmineraloberflächen). Durch Versickerung von Süßwasser im Infiltrationsgebiet durch die tonige Überlagerung löst sich Calcit im infiltrierenden Wasser. Im Laufe der Entwicklung wurden die Sedimente ausgewaschen, wobei die marinen Kationen durch Kationenaustauschprozesse sukzessive verdrängt und die ursprünglich gebildeten Grundwassertypen in Fliessrichtung verlagert wurden. Dies führte zu einer typischen Abfolge von Grundwassertypen (CaHCO<sub>3</sub> bis NaCl). Zunehmender Kationenaustausch bewirkte eine Untersättigung bezüglich Calcit im Grundwasser, und es kam zu einer zweiten Calcitlösungsphase (bei den NaHCO<sub>3</sub>-Wässern). Diese führte zu einem Anstieg des pH-Werts und damit zu einer vermehrten Lösung von Gesteinskarbonat (Zunahme von HCO<sub>3</sub> im Grundwasser).

Neben Kationenaustausch, als dem den Grundwasserchemismus am stärksten beeinflussenden Prozess (v. a. im Bartonian-Ton), tritt auch eine Mischung mit der ursprünglichen Porenlösung (fossiles Meerwasser) im Ledo-Paniselian-Aquifer auf. Bei der Infiltration von Süßwasser über den Bartonian-Ton erfolgt zunächst eine Verdünnung der marinen Porenlösung. Die Mischung mit Meerwasser wird als wichtiger Prozess bei

den  $\text{NaHCO}_3$ - und v. a.  $\text{NaCl}$ -Wässern im Norden bzw. NE des Untersuchungsgebiets erachtet.

Die in den folgenden Kapiteln vorgestellten Untersuchungs- und Interpretationsmethoden, insbesondere die Bestimmung der Grundwasserverweilzeit im Untergrund anhand von  $^{14}\text{C}$  (und auch  $^4\text{He}$ ) entlang möglicher Fließpfade sowie die Ergebnisse der Edelgasbestimmungen zur Untersuchung der klimatischen Entwicklung des Untersuchungsgebiets sind Ziel der vorliegenden Arbeit und sollen durch kombinierte Anwendung die zeitliche Einordnung der geochemischen Evolution des Aquifers unter Berücksichtigung der verschiedenen erkannten geochemischen und hydrodynamischen Prozesse (z. B. "schnellere / langsamere" Fließpfade) zeigen.

Mit Spreadsheet-Berechnungen und dem geochemischen Computercode NETPATH wurden die Wasserproben für  $^{14}\text{C}$  modelliert und unterirdische Verweilzeiten berechnet. NETPATH ist ein interaktives Programm, das verwendet wird, um die geochemischen Massenbilanzreaktionen zwischen einem Anfangspunkt im Aquifersystem und einem Beprobungspunkt in Fließrichtung zu interpretieren. Dabei werden chemische und isotopische Messdaten und Abschätzungen für Grundwässer verwendet. Vor der eigentlichen Modellierung mit NETPATH wurden verschiedene Infiltrationswässer (Niederschlag mit Beimischung von Meerwasser) für die unterschiedlichen vergangenen und heutigen Klimabedingungen (mit spezifischen Isotopenwerten) berechnet und mit diesen die beprobten Grundwässer modelliert. Folgende Prozesse konnten mit NETPATH berücksichtigt werden: Karbonatlösung und -ausfällung, Kationenaustausch, Pyritoxidation, Sulfatreduktion, Silikathydrolyse, Abbau organischer Substanzen, inkongruente Reaktionen, Gasaustausch, Mischung mit fossiler Porenlösung, Evaporation/Verdünnung, Isotopenfraktionierung und Isotopenaustausch. Geochemische Massenbilanz-Reaktionsmodelle werden zwischen ausgewählten Wässern für alle möglichen Kombinationen von plausiblen Phasen angewendet, die für die Zusammensetzung einer ausgewählten Reihe von chemischen und isotopischen Randbedingungen im System in Frage kommen.

Daraus resultiert eine Abfolge von holozänen bis pleistozänen Grundwässern. Dies ist auch konsistent mit einem  $^4\text{He}$ -Akkumulationsmodell, das für das Untersuchungsgebiet entwickelt wurde. Die ermittelten Verweilzeiten zeigen eine Lücke zwischen ca. 14'000 bis 21'000 Jahren auf, wodurch auf mögliche Permafrostbedingungen hingewiesen wird, unter denen keine Grundwasserinfiltration mehr erfolgen konnte.

Für die Untersuchung der klimatischen Entwicklung der Grundwässer im Ledo-Paniselian-Aquifer standen Daten von Edelgasmessungen zur Verfügung. Diese Daten ergaben Infiltrationstemperaturen, die eine Abkühlung während der letzten Glazialzeit im Pleistozän zeigen. Die niedrigsten Temperaturen wurden dabei für eine Grundwasserverweilzeit von mehr als 20'000 Jahren (bei etwa 24'000 Jahren) ermittelt.

Für einige der Proben wurde die Probenahme zur Verifikation der niedrig temperierten Grundwässer wiederholt, ausserdem konnten zur genaueren Abgrenzung des Bereichs der kaltzeitlichen Infiltration zusätzlich gezielt weitere Proben entnommen und gemessen werden. Die entsprechenden Ergebnisse (Edelgase,  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  und Hydrochemie) wurden in den bestehenden Datensatz integriert. Die gemessenen  $^{14}\text{C}$ -Werte der Wiederholungsproben zeigen z. T. Abweichungen im Vergleich zu den früheren Messungen. Die niedrigen Edelgastemperaturen sowie die Edelgasgehalte (z. B. He) konnten bestätigt werden und 3 neue Proben in der näheren Umgebung mit ebenfalls niedrigen Infiltrationstemperaturen gewonnen werden. Damit besteht für den Ledo-Paniselian-Aquifer ein vergleichsweise grosser Datensatz für Edelgase.

## SUMMARY

In the present report the hydrochemical and isotope hydrological results for the Ledo-Paniselian aquifer in Belgium are analysed and interpreted with respect to the geochemical evolution along potential flowpaths.

The Ledo-Paniselian aquifer consists of pure to clayey unconsolidated sands (60 m thick) and is part of an alternating sequence of subhorizontally bedded Tertiary (Eocene) deposits. The aquifer is semi-confined due to the overlying Bartonian clay, a 20 – 60 m thick marine clay sediment. During the glacial periods in Pleistocene times the large Flemish Valley (extending north of Ghent) had been progressively eroded since the Saalian glacial period and refilled during the subsequent glacial and interglacial periods. The Middle Pleniglacial (about 61'000 – 25'000 years ago) was a period with milder climatic conditions. In the extremely cold and dry Late Pleniglacial an eolian sand ridge was formed by few metres of eolian deposits on top of the valley filled with fluvial sediments. At the climatic minimum (last glacial maximum LGM), about 20'000 years ago, the sea level had dropped to -130 m bsl and permafrost was certainly present in the study area. At least since the Eemian interglacial (75'000 – 120'000 years ago) – possibly since the end of the Tertiary times (about 2.6 million years ago) already, when the sea had regressed from large parts of the area – groundwater is recharged in the Ursel region (area of higher topography, 15 – 29 m asl). This infiltration causes a geochemical evolution (by cation exchange) of the groundwater. During the last glacial period an additional secondary infiltration area was created within the eolian sand ridge east of Eeklo (7 – 9 m asl). The Ledo-Paniselian aquifer is dipping towards NNE according to the inclination of the bedding. Generally groundwater flow occurs in N to NNE direction to the North Sea caused by water recharge. In the major recharge area near Ursel the groundwater flow system is generally hydraulically undisturbed. In contrast, the natural flow system is possibly affected by a minor drawdown of the groundwater level due to increasing groundwater withdrawal within the secondary infiltration area Eeklo.

The Ledo-Paniselian aquifer is a typical freshening aquifer where recharge takes place through the semi-confining cover of the Bartonian clay. Until the last sea regression at the end of the Tertiary marine conditions prevailed in the sediments of the Ledo-Paniselian aquifer and the Bartonian clay ("marine ions" Na, Cl, SO<sub>4</sub> are dominant in the porewater, "marine cations" Na, K, Mg in the exchange complex at the clay mineral surfaces). Infiltration of freshwater within the recharge area through the clay cover causes calcite dissolution in the recharged water. Furthermore leaching of the sediments took place which resulted in a successive displacement of the marine cations due to cation exchange and the originally formed groundwater types in flow direction. This caused a typical sequence of groundwater types (CaHCO<sub>3</sub> to NaCl water types). Increasing cation exchange induced an undersaturation of calcite in the groundwater followed by a second calcite dissolution phase (within the NaHCO<sub>3</sub> waters). This caused an increase of the pH value and consequently an increased dissolution of rock carbonate (increase of HCO<sub>3</sub> in the groundwater).

Besides cation exchange which is the major influencing process for the evolution of groundwater chemistry (particularly in the Bartonian clay), also mixing with the original porewater solution (fossil seawater) occurs in the aquifer. Initially, during infiltration of freshwater through the Bartonian clay dilution of the marine porewater solution occurs. Mixing with seawater is considered as a major process for the NaHCO<sub>3</sub> and particularly the NaCl type waters in the north and NE of the investigation area.

Amongst the presented research and interpretation methods, the determination of groundwater residence times in the underground by the means of  $^{14}\text{C}$  (and also  $^4\text{He}$ ) along possible flowpaths as well as the results of the noble gas measurements to study the climatic evolution of the investigation area are the particular objectives of the present work. The combined application of such methods should demonstrate the chronological classification of the geochemical evolution of the aquifer taking into account the different identified geochemical and hydrodynamic processes (e.g. "faster/slower" flowpaths).

The groundwater samples were modelled for  $^{14}\text{C}$  and underground residence times were determined by the means of spreadsheet calculations and the geochemical computer code NETPATH. NETPATH is an interactive programme applied for the interpretation of mass balance reactions between an initial point in the aquifer system and a sampling point in flow direction. For this purpose measured chemical and isotopic data and estimations for the groundwaters are employed. Before the NETPATH calculations specific infiltration waters (precipitation with an admixture of seawater) were created reflecting different climate parameters (with specific isotope values) for the past and present infiltration conditions. Then the sampled groundwaters were modelled using these infiltration waters. The following processes were considered with NETPATH: carbonate dissolution and precipitation, cation exchange, pyrite oxidation, sulphate reduction, silicate hydrolysis, degradation of organic substances, incongruent reactions, gas exchange, mixing with fossil pore solution, evaporation/dilution, isotope fractionation and isotope exchange. Geochemical mass balance models are applied for selected waters for all possible combinations of plausible phases which are considered for a series of possible chemical and isotopic constraints in the system.

Modelling of the groundwater residence time results in a sequence of Holocene and Pleistocene groundwaters. This is consistent with the results of the  $^4\text{He}$  accumulation model developed for the investigation area. The obtained residence times show a gap in between about 14'000 and 21'000 years indicating possible permafrost conditions which inhibited any groundwater recharge.

A dataset of noble gas measurements was available to study the climatic evolution of the groundwaters of the Ledo-Paniselian aquifer. These data resulted in infiltration temperatures indicating a cooling during the last glacial period in the Pleistocene. The lowest temperatures were determined for a groundwater residence time of more than 20'000 years (at about 24'000 years).

For some of the groundwaters sampling was repeated in order to verify the low noble gas temperatures. Furthermore, specific samples were taken and analysed for the more precise delimitation of the region with infiltration under colder climatic conditions. The correspondent results (noble gases,  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and hydrochemistry) were integrated in the existing dataset. The analysed  $^{14}\text{C}$  values of the repeated samples indicate to some extent differences compared to the earlier measurements. The low noble gas temperatures as well as the noble gas contents (e.g. He) could be confirmed and 3 new groundwater samples could be taken also with low infiltration temperatures. With these results the Ledo-Paniselian aquifer disposes of a comparatively large dataset for noble gases.

## SAMENVATTING

In onderhavig proefschrift worden de hydrochemische en isotopen-hydrologische resultaten voor de Ledo-Paniseliaan aquifer in België geanalyseerd en geïnterpreteerd rekening houdend met de geochemische evolutie langs mogelijke stroomlijnen.

De Ledo-Paniseliaan aquifer bestaat uit zuivere tot kleiige ongeconsolideerde zanden (60 m dik) en is een onderdeel van een afwisselende sequentie van subhorizontaal gelaagde Tertiaire (Eocene) afzettingen. De aquifer is half-afgesloten door de bedekkende Bartoonklei, een 20 – 60 m dik marien kleiig sediment. Tijdens de Pleistocene ijstijden werd de brede Vlaamse Vallei (ten noorden van Gent) progressief uitgeschuurd sinds het Saale glaciaal en heropgevuld tijdens de daaropvolgende glaciale en interglaciale perioden. Het Midden Pleni-Weichseliaan (ca. 61000 – 25000 jaar geleden) was een periode met mildere klimaatsomstandigheden. Tijdens het extreem koud en droog Laat Pleni-Weichseliaan werd een eolische stuifzandrug gevormd door enkele meters eolische afzettingen bovenop de alluviale vallei-opvulling. Tijdens het klimaatminimum (laatste glaciaal maximum LGM), ongeveer 20000 jaar geleden, was het zeeniveau tot -130 m onder het huidig zeeniveau gedaald en was permafrost met zekerheid aanwezig in het studiegebied. Ten minste vanaf het Eemiaan interglaciaal (75000-120000 jaar geleden) – mogelijk reeds sedert het einde van het Tertiair (ca. 2.6 miljoen jaar geleden), toen de zee uit het grootste deel van het gebied was weggetrokken – grijpt grondwateraanvulling plaats in de Ussel-regio (gebied met hogere topografie, 15 à 29 m TAW). Deze infiltratie veroorzaakt een geochemische evolutie (ingevolge kationuitwisseling) van het grondwater. Gedurende de laatste glaciale periode werd een bijkomend secundair infiltratiegebied gevormd door de afzetting van de eolische stuifzandrug ten oosten van Eeklo (7 à 9 m TAW). De Ledo-Paniseliaan aquifer helt naar het NNE ingevolge de helling van de lagen. In het algemeen stroomt het grondwater in N tot NNE richting naar de Noordzee ingevolge grondwateraanvulling. In het hoofd-voedingsgebied bij Ussel is het stromingssysteem grotendeels hydraulisch ongestoord. In tegenstelling daarmee is het natuurlijk stromingssysteem mogelijk beïnvloed door een zekere peildaling als gevolg van toenemende grondwateronttrekking in het secundair voedingsgebied bij Eeklo.

De Ledo-Paniseliaan aquifer is een typische verzoetende aquifer waarin de aanvulling plaats grijpt doorheen de slecht-doorlatende bedekking van de Bartoonklei. Tot de laatste mariene regressie op het einde van het Tertiair overheersten mariene omstandigheden in de sedimenten van de Ledo-Paniseliaan aquifer en de Bartoonklei ("mariene ionen" Na, Cl, SO<sub>4</sub> zijn dominant in het poriënwater, "mariene kationen" Na, K, Mg domineren het uitwisselingscomplex aan de kleimineraal-oppervlakken). Infiltratie van zoet water in het voedingsgebied doorheen de kleibedekking veroorzaakt calciëtoplossing in het voedingswater. Bovendien trad uitloging van de sedimenten op, hetgeen resulteerde in een stapsgewijze uitwisseling van de mariene kationen ingevolge kationuitwisseling en verplaatsing van de opeenvolgend gevormde grondwatertypes in de stromingsrichting. Dit veroorzaakte een typische sequentie van grondwatertypes (CaHCO<sub>3</sub> tot NaCl watertypes). Toenemende kationuitwisseling veroorzaakte een onderverzadiging t.o.v. calcië in het grondwater, gevolgd door een tweede kalkoplossingsfase (in de NaHCO<sub>3</sub> waters). Dit leidde tot een toename van de pH en bijgevolg een nog toenemende oplossing van carbonaat uit het gesteente (toename van HCO<sub>3</sub> in het grondwater).

Naast kationuitwisseling, wat het belangrijkste proces is dat de evolutie van de grondwaterchemie beïnvloedt (vooral optredend in de Bartoonklei), treedt ook menging

met het oorspronkelijke poriënwater (fossiel zeewater) op in de aquifer. Initieel, gedurende de infiltratie van zoet water doorheen de Bartoonklei, treedt verdunning van de mariene poriënoplossing op. Menging met zeewater wordt beschouwd als een belangrijk proces voor het  $\text{NaHCO}_3$  en vooral voor het  $\text{NaCl}$  watertype in het N en NE van het onderzoeksgebied.

Van de behandelde onderzoeks- en interpretatiemethoden vormen de bepaling van de grondwaterverblijftijden d.m.v.  $^{14}\text{C}$  (en ook  $^4\text{He}$ ) langs mogelijke stroomlijnen en de resultaten van de edelgasanalysen om de klimaatsevolutie van het gebied te bestuderen, de bijzondere doelstellingen van onderhavig werk. De gecombineerde toepassing van deze methoden moet de chronologische classificatie van de geochemische evolutie van de aquifer aantonen, rekening houdend met de verschillende afgeleide geochemische en hydrodynamische processen (bvb. “snellere/tragere” stroombanen).

De grondwaterstalen werden gemodelleerd voor  $^{14}\text{C}$  en ondergrondse verblijftijden werden bepaald d.m.v. spreadsheet berekeningen en de geochemische computercode NETPATH. NETPATH is een interactief programma dat wordt toegepast voor de interpretatie van massabalans-reacties tussen een vertrekpunt in het aquifersysteem en een staalnamepunt dat stroomafwaarts is gelegen. Voor dit doel werd gebruik gemaakt van waargenomen chemische en isotopengegevens en van ingeschatte grondwatersamenstellingen. Voorafgaand aan de NETPATH berekeningen werden specifieke infiltratiewaters (neerslagwater met een bijmenging van zeewater) gesimuleerd, die verschillende klimaatsparameters weerspiegelen (met specifieke isotopengehalten) voor de vroegere en huidige infiltratie-omstandigheden. Vervolgens werden de bemonsterde grondwaters gemodelleerd gebruik makend van deze infiltratiewaters. De volgende processen werden beschouwd met NETPATH: carbonaatoplossing en –neerslag, kationuitwisseling, pyrietoxidatie, sulfaatreductie, silicaathydrolyse, afbraak van organisch materiaal, incongruente reacties, gasuitwisseling, menging met de fossiele poriënoplossing, evaporatie/verdunning, isotopenfractionering en isotopenuitwisseling. Geochemische massabalansmodellen werden toegepast voor geselecteerde grondwaters voor alle mogelijke combinaties van plausibele fasen die beschouwd werden, voor een reeks van mogelijke chemische en isotopische randvoorwaarden in het systeem.

Modellering van de grondwaterverblijftijden resulteert in een opeenvolging van Holoceen en Pleistocene grondwaters. Dit stemt overeen met de resultaten van het  $^4\text{He}$  accumulatiemodel dat opgesteld werd voor het onderzoeksgebied. De verkregen verblijftijden tonen een hiaat tussen ca. 14'000 en 21'000 jaar BP, verwijzend naar mogelijke permafrost-condities die elke grondwateraanvulling verhinderden.

Een dataset van edelgasanalysen was beschikbaar om de klimaatsevolutie van de grondwaters van de Ledo-Paniseliaan aquifer te onderzoeken. Deze gegevens leidden tot infiltratietemperaturen die wijzen op een afkoeling gedurende de laatste ijstijd in het Pleistoceen. De laagste temperaturen werden bepaald voor een grondwaterverblijftijd van meer dan 20'000 jaar (rond 24'000 jaar).

Voor sommige grondwaters werd de staalname herhaald om de lage edelgastemperaturen te verifiëren. Bovendien werden specifieke stalen genomen en geanalyseerd met het oog op een meer precieze afbakening van het gebied met grondwaters geïnfilterd onder koudere klimaatsomstandigheden. De resultaten (edelgasanalysen,  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  en hydrochemie) werden geïntegreerd in het bestaande gegevensbestand. De geanalyseerde  $^{14}\text{C}$  waarden van de herhaalde staalnamen wijzen tot op zekere hoogte op



verschillen in vergelijking met de vroegere metingen. De lage edelgastemperaturen evenals de edelgasgehalten (bv. He) werden bevestigd en 3 nieuwe grondwaterstalen werden genomen die eveneens toelieten lage infiltratietemperaturen af te leiden. Met deze resultaten beschikt de Ledo-Paniseliaan aquifer over een vergelijkingswijze uitgebreide dataset voor edelgassen.



## 1 EINLEITUNG

### 1.1 Ressource Wasser

Grundwasser zählt zu den wichtigsten und weitverbreitetsten Ressourcen auf der Erde, es macht mit mindestens  $7 \times 10^6 \text{ km}^3$  etwa 0.6 % des gesamten globalen Wasserhaushalts und etwa 96 % des gesamten nicht-gefrorenen Süßwassers auf der Erde aus (Price 1994). Grundwasser ist Teil des natürlichen Wasserkreislaufs. Es entsteht aus versickernden Niederschlägen und sammelt sich im Untergrund in unterirdischen Poren und Klüften. Seinem Gefälle folgend bewegt es sich innerhalb des Aquifers langsam in Richtung seiner Vorfluter, z. B. Bäche und Flüsse. Nach Todd (1959) leitet sich der Ausdruck Aquifer vom lateinischen Ursprung ab: '*aqui*' von '*aqua*', Wasser und '*-fer*' von '*ferre*', tragen.

Süßwasser ist eine beschränkte Ressource, weltweit werden jährlich etwa  $4430 \text{ km}^3$  Süßwasser aus Aquifern, Seen und Flüssen entnommen und zu 70 % für die Bewässerung in der Landwirtschaft (d. h. Nahrungsmittelproduktion), zu 25 % in der Industrie und zu 5 % im Haushalt (als Brauch- und Trinkwasser) verwendet. Grundwasser hat daran einen Anteil von etwa einem Viertel. Wasser ist auf der Erde räumlich und zeitlich sehr ungleich verteilt. Bereits 1990 war die Versorgung in 28 Ländern mit einer Gesamtbevölkerung von 335 Millionen Menschen knapp, dort standen weniger als  $1700 \text{ m}^3$  pro Person und Jahr zur Verfügung. 2025 werden in etwa 50 Ländern rund 3 Milliarden Menschen von Wasserknappkeit betroffen sein. Regional sind die Süßwasserressourcen schon jetzt stark übernutzt. Eine wesentliche Aufgabe der Wasserwirtschaft ist es, die Diskrepanzen, die zwischen Wasserdargebot und -bedarf und im Jahresverlauf oder zwischen verschiedenen Landesteilen bestehen, auszugleichen. Das Lebensmittel Trinkwasser wird aus Poren-, Kluft- oder Karstgrundwasserleitern, Oberflächengewässern oder aus Uferfiltrat gewonnen. Das Volumen und die Erneuerungs- bzw. Grundwasserneubildungsrate eines Aquifers sind schwer abschätzbar, und die Förderung aus der Tiefe ist i. A. energie- und kostenaufwändiger als eine solche aus Oberflächengewässern (Flüsse, Seen, Quellen). Jedoch ist Grundwasser aufgrund der Filterwirkung des Bodens und Gesteinsuntergrunds bakteriologisch meist so sauber, dass es die Qualitätsanforderungen an Trinkwasser erfüllt. Weil Aquifere Wasser oftmals sehr langfristig speichern, können daraus auch Regionen versorgt werden, in denen nur sehr unregelmässig Niederschlag fällt. Somit ist Grundwasser für zahlreiche Regionen eine entscheidende Ressource.

Die Güte des Wassers ist ein massgebendes Kriterium für die Lebensqualität einer Gesellschaft. Obwohl in Mitteleuropa die Grundwasserneubildung prinzipiell ausreichend gross für eine problemlose Wasserversorgung ist, die zunehmend aus dem Grundwasser erfolgt, haben in den letzten Jahrzehnten industrielle und kommunale Altlasten und Emissionen, insbesondere aber diffuse Nährstoff- und zum Teil auch Pflanzenschutzmittelausträge aus Flächen mit intensiv betriebener Landwirtschaft, regional zu Grundwasserbelastungen geführt. Die gesetzlichen Bestimmungen der EU-Rahmenrichtlinie für Wasser tragen dem flächenhaften und integralen Gewässerschutz generell Rechnung. Allerdings gilt es die Qualitätskriterien für das Erreichen "eines guten chemischen Zustandes" des Grundwassers zu konkretisieren, insbesondere hinsichtlich Grenz- und Referenzwerte. Zur Realisierung dieser Ziele sind integrale standortspezifische Monitoringsysteme, Grundwassermodelle und Sanierungsstrategien sowohl im Gewässer selbst, als auch in den umgebenden Sedimenten notwendig.

Tiefengrundwässer spielen weltweit eine große Rolle. Aufgrund des durch nahezu undurchlässige Deckschichten und hohe Verweilzeiten gegebenen natürlichen Schutzes stellen diese Wässer für die Wasserwirtschaft eine qualitativ hochwertige Ressource dar, die balneologischen und thermischen Nutzungsmöglichkeiten gewinnen immer mehr an Bedeutung. Auch zur Absicherung einer Trinkwassernotversorgung für den Fall einer flächenhaften Verseuchung oder Verunreinigung oberflächennaher Aquifere bieten gut geschützte, tiefliegende Grundwasservorkommen die beste Alternative. Da Tiefengrundwässer nur in begrenzter Menge verfügbar sind, ist die nachhaltige Bewirtschaftung besonders wichtig. Unabhängig von der heutigen oder künftigen Rechtsform der Wasserversorger und Abwasseraufbereiter muss die öffentliche Hand Lösungen für eine effiziente und insgesamt nachhaltige Bewirtschaftung der Wasserressourcen finden, sei es für die Energiegewinnung, den Hochwasserschutz, die Siedlungswasserwirtschaft oder die Trinkwassernutzung.

### **Anforderung an die Nachhaltigkeit der Grundwassernutzung**

Seit der Konferenz der Vereinten Nationen über Umwelt und Entwicklung 1992 in Rio de Janeiro werden verstärkt Konzepte entwickelt, Ressourcen nachhaltig zu bewirtschaften bzw. zu nutzen ("sustainable use"), so dass sie künftigen Generationen ebenfalls zur Verfügung stehen werden. Dies beinhaltet, die Entnahmerate von Grundwasser auf weniger als die der Neubildung zu beschränken und langfristig auszubalancieren, Absenkungen des Grundwassers zu begrenzen und Mindestabflüsse in Vorflutern einzuhalten. Ausserdem sollen Versalzung oder sonstige Verschmutzungen der Grundwasserleiter sowie die Versalzung von bewässertem Ackerland verhindert werden.

Ein Indikator für eine Übernutzung von Grundwasser sind langfristig sinkende Grundwasserspiegel, wie dies weltweit zu beobachten ist. Fallende Grundwasserpegel können bereits kurzfristig dauerhafte Schäden zur Folge haben, sei es durch Beeinträchtigung der Vegetation – wenn die Wurzeln nicht mehr genügend Wasser aufnehmen können – oder durch die nachlassende Speicherefähigkeit des Aquifers – wenn das Grundwasser in Trockengebieten unterhalb des Niveau der wichtigsten wasserführenden Klüfte fällt und diese verschliesst bzw. durch Eisenoxidausfällungen verstopft. In Küstengebieten besteht bei Übernutzung des Grundwassers die Gefahr, dass Trinkwasserbrunnen versalzen, aufgrund des Dichteunterschieds zwischen Süß- und Meerwasser bildet sich an der Basis des Aquifers ein Salzwasserkeil aus, der normalerweise durch ablandigen Abfluss zurückgedrängt wird, sich jedoch bei zu hoher Förderung landeinwärts bewegt.

Zur Entwicklung von nachhaltigen Nutzungsstrategien werden Kenndaten des Aquifers zur Neubildung und Variabilität der hydraulischen und hydrochemischen Parameter, wie z. B. hydrochemische Bewertung der Wasserqualität und Altersstruktur, d. h. Verweilzeit des Grundwassers anhand von Isotopenuntersuchungen im Aquifer vorausgesetzt.

Die Süßwasserversorgung der Menschheit muss langfristig gesichert werden. Dazu bedarf es weiterer Anstrengungen für die Entwicklung von Wissen, Technologien und Bewirtschaftungsstrategien, deren Basis zuerst die Charakterisierung des Aquifersystems bildet. Nicht zuletzt müssen zu diesem Zweck auch Forschungsmethoden im Bereich der Datierung von Grundwässern entwickelt und verfeinert werden, die u. a. für die Kalibrierung von Fließmodellen benötigt werden.

## 1.2 Grundwasseruntersuchungen im Rahmen von EU-Untersuchungsschwerpunkten

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Untersuchungsergebnissen des Ledo-Paniselian-Aquifers, der bereits Gegenstand zweier EU-Projekte war – PALAEAUX (1996 – 1999) und BASELINE (2000 – 2003) unter der Koordination des British Geological Survey.

Das Projekt *"PALAEAUX – Management of coastal aquifers in Europe: Palaeowaters, natural controls and human influence"* wurde von der EU innerhalb des 4. Rahmenprogramms (Klimatologie und Naturgefahren) finanziert und beteiligte Wissenschaftler aus 8 Europäischen Ländern. Die Küstenaquifere Europas sind aufgrund der Besiedelungsdichte, Industrie und Tourismus zunehmend starker Nutzung ausgesetzt, zudem sind sie durch Klimaänderung und den Risiken eines Meeresspiegelanstiegs betroffen. Das Projekt hatte die Untersuchung der Herkunft solcher Paläowässer in Europa zum Ziel, die heutige kontinentale Verbreitung und die Bedeutung sowohl als Klima- und Umweltarchive als auch als wichtige, nicht vom Industriezeitalter beeinträchtigte Ressource für Trinkwasser.

*Paläowässer* werden dabei prinzipiell definiert als sämtliche Grundwässer, die anhand von  $^{14}\text{C}$ -Modellaltern und anderen Isotopen- und Edalgassignaturen eindeutig unter kühleren Klimabedingungen des späten Pleistozäns entstanden sind.

Das Projekt *"BaSeLiNe – Natural baseline quality in European Aquifers: a basis for aquifer management"* hatte die Erstellung von Kriterien zur Definition der natürlichen (geologisch, biologisch oder atmosphärisch bedingten) Basiswerte für die Grundwasserqualität, die nicht anthropogen kontaminiert wurden ('baseline quality') und zur Entwicklung eines standardisierten Europäischen Ansatzes, der für die kommende EU-Rahmenrichtlinie für Wasser ('Water Framework Directive') verwendet werden könnte.

## 1.3 Tracermethoden in der Hydrologie – Einführung

Eine der wichtigsten Aufgaben bei der Untersuchung von Grundwasserfließsystemen ist die Bestimmung der Grundwasserverweilzeit im Untergrund bzw. des "Grundwasseralters" und damit dessen relativer Fließgeschwindigkeit im Aquifer. Häufig wird dabei die Fließgeschwindigkeit mithilfe des *Gesetzes von Darcy* berechnet und das Grundwasseralter anhand des Fließsystems bestimmt. Dafür muss die Verteilung von Druckhöhe und hydraulischer Leitfähigkeit im Aquifersystem bekannt sein. Diese Methode kann jedoch oftmals nur mit Schwierigkeiten für sehr alte Grundwässer in Sedimentbecken oder in der tieferen Erdkruste angewendet werden, da hydraulische Parameter in solchen Aquifersystemen schwierig zu bestimmen sind. Zudem basieren die auf diese Weise berechneten Verweilzeiten auf der aktuellen Fließdynamik des Aquifers und berücksichtigen keine vergangenen Änderungen des Fließsystems.

Grundwasseralter können auch direkt aus der Verteilung bestimmter Isotope berechnet werden, die im Untergrund zerfallen oder dort mit einer bekannten Rate produziert werden. Solche Datierungsmethoden bieten eine unabhängige Überprüfungsmöglichkeit und Kalibrierung für die Berechnung der Verweilzeit des Grundwassers anhand des Darcy-Gesetzes. Eine Diskrepanz zwischen den Grundwasseraltern, die durch hydrodynamische Modellierung und durch Tracermethoden ermittelt wurden, kann möglicherweise auf einen Austausch zwischen dem infiltrierenden Wasser und stagnieren-

dem Porenwasser in bestimmten Aquiferbereichen hinweisen (hydrodynamische Alter sind oftmals wesentlich jünger als durch Isotopenmethoden bestimmte Verweilzeiten im Untergrund). Zusätzlich ist es in manchen Fällen möglich, chemische Trends als qualitative Indikatoren für die Grundwasserverweilzeit im Untergrund zu verwenden. Mithilfe der geochemischen Modellierung und der Grundwasserdatierung können die chemischen Reaktionen und Reaktionsraten in einem Aquifersystem verstanden werden.

Die Problematik bei der Verwendung von unterschiedlichen Isotopenmethoden für die Datierung von Grundwässern ist, dass verschiedene, methodenspezifische Verweilzeiten für das Grundwasser erhalten werden bzw. der Zeitpunkt, ab dem die Datierung beginnt, unterschiedlich ist. Für die meisten gasförmigen Tracer startet die Zeit, sobald das Wasser von der Atmosphäre abgeschlossen wird (d. h. unterhalb des Grundwasserspiegels gelangt), für die Wassermolekül-Tracer (stabile Isotope  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$ ), läuft die Uhr ab Bildung des infiltrierenden Niederschlags. Die Verweilzeit des Grundwassers ist dann die Aufenthaltszeit im Aquifer bis zu einem bestimmten Punkt auf dem Fließweg. Die Zeitdifferenz, d. h. die Transportzeit des Wassers durch die ungesättigte Zone ist i. A. dabei vernachlässigbar. Die Interpretation der gemessenen Tracerkonzentrationen hinsichtlich von Grundwasserverweilzeiten ist jedoch von einigen Annahmen zu Fließregime (Transportprozesse, wie Dispersion und Diffusion) oder chemischen Wechselwirkungen mit der Aquifermatrix abhängig. Daraus resultierende Unsicherheiten können durch Kombination mit ergänzenden Methoden, weiteren Tracermethoden und mit numerischen Fließmodellen reduziert werden.

Isotopenalter werden generell anhand der Verteilung eines Isotops und dessen Zerfallsrate oder Akkumulation mit einem "Piston-Flow-Modell" berechnet, d. h. einer simplen Anwendung der Theorie des konservativen Transports unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls. Dabei migriert ein Wasserpaket entlang der Fließrichtung in einem geschlossenen System.

Verschiedene radioaktive Isotope werden in der Atmosphäre natürlich oder seit etwa vier Dekaden auch künstlich produziert. Die radioaktiven Isotope können mit den Niederschlägen ins Grundwasser gelangen. Im Idealfall findet im Grundwasser weder eine Neubildung noch eine Wechselwirkung mit dem Gestein des Aquifers statt. Ist die Anfangskonzentration des Radioisotops im infiltrierenden Grundwasser bekannt, so kann die mittlere Verweilzeit einer Wasserprobe aufgrund der Konzentration zum Zeitpunkt der Probenahme bestimmt werden (vgl. auch Loosli et al. in Pearson et al. 1991). Grundwässer stellen häufig Mischungen verschieden alter Grundwasserkomponenten dar, die mithilfe solcher Isotopenmethoden unterschiedlicher Halbwertszeiten oder unterschiedlicher Inputfunktionen bestimmt werden können. Als Indikatoren für die Beimischung von jungen Komponenten dienen z. B. die Gehalte von  $^3\text{H}$  und  $^{85}\text{Kr}$ . Ältere Grundwasserkomponenten können z. B. mit den Gehalten an  $^{39}\text{Ar}$  und  $^{14}\text{C}$  im Grundwasser erkannt werden (s. *Tab. 1.1*).

Tab. 1.1: Überblick über die verschiedenen Tracermethoden in der Hydrologie

Tracer	Halbwertszeit	Typische Werte Aktivität, Konzentration, Verhältnis in Luft <sup>1</sup> oder Grundwasser <sup>2</sup>	Hinweise zu:
Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon)	nicht radioaktiv	He: 5.24 ppm <sup>1</sup> Ne: 18.18 ppm <sup>1</sup> Ar: 9340 ppm <sup>1</sup> Kr: 1.14 ppm <sup>1</sup> Xe: 0.086 ppm <sup>1</sup>	Infiltrationstemperaturen
Sauerstoff-18 Deuterium	nicht radioaktiv		Infiltrationsbedingungen, Klimaänderungen, Mischung Oberflächen-/Grundwasser, Evaporation
Argon-37	35.04 d	5 E-05 Bq / l STP Ar <sup>1</sup>	Wasser / Gesteinswechselwirkungen
Krypton-85	10.76 a	1.4 Bq / m <sup>3</sup> <sup>1</sup>	Datierung (bis zu wenige Dekaden) Infiltration
Helium-3 / Tritium*	12.43 a (Tritium)		Datierung (bis zu 40 a) Infiltration
Schwefelhexafluorid (SF <sub>6</sub> )	nicht radioaktiv	1996: SF <sub>6</sub> : ~ 4 pptv <sup>1</sup>	Datierung (bis zu 30 a) Infiltration
Chlorofluorokohlen- stoffe (CFK)	nicht radioaktiv	1996: F11: 273 pptv <sup>1</sup> F12: 538 pptv <sup>1</sup>	Datierung (bis zu 50 a) Infiltration
Argon-39	269 a	1.67 E-02 Bq / m <sup>3</sup> <sup>1</sup>	Datierung (wenige Dekaden bis zu 1000 a)
Radium-226	1600 a	1 – 20 pCi / l <sup>2</sup>	Datierung (bis zu wenige 1000 a) Wasser / Gesteinswechselwirkungen
Argon-40 / Argon-36	nicht radioaktiv	295.5 <sup>1</sup>	Datierung (> 10'000 a) Wasser / Gesteinswechselwirkungen
Kohlenstoff-14 Kohlenstoff-13	5730 a ( <sup>14</sup> C)	<sup>14</sup> C / <sup>12</sup> C: ~ E-12 <sup>1</sup>	Datierung (ca. 50 – 30'000 a) Wasser / Gesteinswechselwirkungen
Chlor-36	3.01 E+05 a	Durchschnittl. meteo- rischer Input, global: ~ 20 at / m <sup>2</sup> sec <sup>1</sup>  <sup>36</sup> Cl / Cl: ~ 1-100 E-15 (prä-industr., altersabh.) bis zu ~ 200'000 E-15 (post-Bombentests) <sup>2</sup>	Datierung (100'000 – 2 Millionen a) Wasser / Gesteinswechselwirkungen
Helium-4	nicht radioaktiv	<sup>3</sup> He / <sup>4</sup> He: 1.38E-06 <sup>1</sup>	Wasser / Gesteinswechselwirkungen Datierung
Jod-129	1.57 E+07 a	<sup>129</sup> I / <sup>127</sup> I: 7E-07 <sup>2</sup>  bleibt seit 1990 konstant (CH, D)	Datierung (bis zu 80 Millionen a)
Strontium-87 / Strontium-86	4.88 E+09 a	Sandst.: ~ 0.713 – 0.717 Kalkst.: ~ 0.709 – 0.710 (typische Werte, CH) <sup>2</sup>	Grundwasserevolution Wasser / Gesteinswechselwirkungen

\* ersetzt aufgrund messtechnischer Schwierigkeiten bei laufend abnehmender Tritiumkonzentration im Niederschlag zunehmend die Tritiummethode

Je länger eine Grundwasserkomponente im Untergrund verweilt, desto stärker wird der Einfluss von Wasser-Gesteinswechselwirkungen. Für einige Isotope (z. B.  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^3\text{He}$ ,  $^4\text{He}$ ) muss daher eine mögliche Untergrundproduktion in den durchflossenen Gesteinen abgeklärt werden. Für andere Isotope, z. B.  $^{14}\text{C}$ , muss bei der Bestimmung einer Grundwasserverweilzeit die Verdünnung mit  $^{14}\text{C}$ -freiem Mineralkarbonat und gelöstem anorganischem und organischem Kohlenstoff berücksichtigt und geochemisch für geeignete Bedingungen des Karbonatsystems modelliert werden. Das Karbonatsystem wird i. A. durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht charakterisiert. Eine Zusammenstellung der dafür massgeblichen Gleichungen ist in Pearson (1985) enthalten, eine allgemeinere Diskussion findet sich auch in der einschlägigen Literatur (z. B. Matthess 1990, Stumm & Morgan 1986, Appelo & Postma 1996). Bei den Systembedingungen wird dabei unterschieden zwischen einem:

- *Offenen System*: Austausch von Stoffen und Energie mit Umgebung ist möglich; bis in gewisse Tiefe bleibt infiltrierendes Wasser in Kontakt mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  und
- *Geschlossenem System*: Austausch durch abdichtende Randbedingungen verhindert (z. B. Grundwasserspiegel); ab gewisser Tiefe besteht der Kontakt mit der Atmosphäre nicht mehr und die weitere Grundwasserentwicklung findet mit einer begrenzten atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Menge statt, wobei eine weitere in situ-Produktion von  $\text{CO}_2$  durch Zersetzung organischen Materials oder Produktion in der tieferen Erdkruste stattfinden kann.

#### 1.4 Aufbau der Dissertation

Das *erste Kapitel* der vorliegenden Arbeit gibt einen Überblick über das Projekt und die Anwendung der verschiedenen Tracermethoden für die Datierung, d. h. Berechnung der unterirdischen Verweilzeit eines Grundwassers sowie die Bestimmung der Infiltrationsbedingungen und Wasser / Gesteinswechselwirkungen. Die folgenden Kapitel beschreiben die Ergebnisse der hydrochemischen und isopenhydrologischen Untersuchungen im Ledo-Paniselian-Aquifer in Belgien.

*Kapitel 2* beschreibt die Lage, Topographie, Morphologie, Vegetation, Geologie, Hydrogeologie und klimatische Entwicklung des Untersuchungsgebiets.

*Kapitel 3* gibt einen Überblick über die Kationenaustauschprozesse im Ledo-Paniselian-Aquifer und erläutert die Messergebnisse der hydrochemischen und isopenhydrologischen Analysen mit Bestimmung von Edelgasen und Infiltrationsbedingungen. Ausserdem werden mögliche Korrelationen der einzelnen Messparameter ermittelt und ein konzeptuelles Modell für den Aquifer entworfen unter Berücksichtigung der wichtigsten identifizierten geochemischen Prozesse, das für die  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung in Kapitel 4 verwendet wird.

*Kapitel 4* setzt sich mit der geochemischen Entwicklung des Ledo-Paniselian-Aquifers und der Altersdatierung (anhand  $^{14}\text{C}$ ,  $^4\text{He}$ ) der beprobten Grundwässer auseinander und gibt eine Interpretation der berechneten Modellalter in Zusammenhang mit klimasensitiven Parametern.

*Kapitel 5* fasst schliesslich die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen der Arbeit zusammen.



## 2 BESCHREIBUNG DES UNTERSUCHUNGSGEBIETS

Der Ledo-Paniselian-Aquifer ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit über die geochemische und isotopenhydrologische Entwicklung und Charakterisierung eines ursprünglich marinen Porenwassers, das durch Infiltration von Niederschlag unter sich ändernden klimatischen und hydraulischen Bedingungen während des Pleistozäns und Holozäns (Wechsel von Kalt- und Warmzeiten) beeinflusst wurde. Dieser küstennahe Aquifer erstreckt sich von Flandern (Belgien) nach Seeland (Niederlande) über eine Distanz von ca. 50 km. Der Ledo-Paniselian-Aquifer ist halb gespannt ("semi-confined") und fällt nach NNE ein. Die Infiltration und Grundwasserneubildung erfolgt durch den überlagernden Bartonian-Ton im Bereich topographisch höher gelegener Gebiete.

Dieser Aquifer gilt als regional wichtiger Aquifer für die Trink- und Brauchwasserversorgung für Landwirtschaft, Privathaushalte sowie Industrie und wird dementsprechend lokal intensiv genutzt und gepumpt. Er wird durch zahlreiche Bohrungen für die Grundwasserentnahme erschlossen, die bereits in einer ersten regionalen Probenahmekampagne (vgl. Kap. 3.1.3) in den Jahren 1983 – 1986 grossräumig beprobt wurden (vgl. Walraevens 1987 und 1990). Vor dieser Beprobungsphase war nur wenig über das Fließsystem und den Grundwasserchemismus des Ledo-Paniselian-Aquifers bekannt. Die Daten dieser ersten Kampagne wurden in Walraevens (1987 und 1990) systematisch kompiliert und regional interpretiert. Dabei scheint die geochemische Entwicklung des Aquifers gut verstanden zu sein, jedoch gibt es noch zahlreiche offene Fragen bezüglich der zeitlichen Einordnung dieser Grundwässer im Ledo-Paniselian-Aquifer bzw. deren Altersstruktur und der Charakterisierung der Infiltrationsbedingungen – nicht zuletzt durch etwaige Störungen des Fließsystems bedingt durch lokale Grundwasserentnahme durch Pumpen.

Daher wurde im Rahmen des EU-Projekts PALAEAUX, welches das Systemverständnis küstennaher Aquifere in Europa zum Ziel hatte, ein neues, lokal begrenztes Untersuchungsgebiet ausgewählt (knapp 300 km<sup>2</sup> gross) und ein um Edelgasuntersuchungen erweitertes Untersuchungsprogramm mit den im Folgenden diskutierten hydrochemischen und isotopenhydrologischen Untersuchungen veranlasst. Schwerpunkt dieser Arbeit ist die geochemische Interpretation der erhobenen Grundwasserdaten mit der Identifikation der massgeblichen Prozesse für die Grundwasserevolution ausgehend von der Infiltration und auf dem weiteren Fließweg durch den Aquifer und die damit konsistente Modellierung der <sup>14</sup>C-Daten zur Bestimmung der unterirdischen Verweilzeit im Aquifer. Diese Daten werden durch Ergebnisse weiterer Isotopen (stabile Isotope, <sup>4</sup>He) sowie Edelgasuntersuchungen ergänzt, die zusätzliche Hinweise zur Verweilzeit des Grundwassers und die klimatischen Bedingungen während dessen Infiltration geben. Schliesslich erfolgt eine Interpretation all dieser Daten unter Einbeziehung der Ergebnisse einer früheren hydrodynamischen Grundwassermodellierung (Walraevens 1988 und Walraevens et al. 2007). Der Ledo-Paniselian-Aquifer ist ausserdem ein Schlüsselaquifer im kürzlich abgeschlossenen EU-Projekt BASELINE (Edmunds et al. 2003), bei dem die "natürliche Baseline" und geochemische Änderungen in Grundwasserleitern in Zusammenhang mit deren nachhaltiger Nutzung untersucht werden.

## 2.1 Morphologie, Vegetation und Hydrographie

Das Untersuchungsgebiet gehört zum flandrischen Tiefland. Die topographisch höchsten Erhebungen befinden sich mit ca. +29 m ü.M. bei Ursel, im Süden des Untersuchungsgebiets.

Bei der Vegetation handelt es sich um ursprünglich Mischwälder (Eichen, Buchen und Birken), von denen aber durch die intensive landwirtschaftliche Nutzung (v. a. Weidewirtschaft) nur noch wenige Reste vorhanden sind. Der Küstenbereich (Polder-Gebiete) zeichnet sich durch sehr fruchtbare Böden aus.

Das Untersuchungsgebiet umfasst den nördlichen Teil von Ostflandern in Belgien und erstreckt sich NW von Gent (d. h. westlich des maritimen Schifffahrtkanals) bzw. östlich von Brügge nach Norden etwa 10 km vor der Mündung des Flusses Westerschelde in die Nordsee (X-Koordinaten: ca. 85'000 – 105'000, Y-Koordinaten: ca. 200'000 – 220'000). Dabei überquert es die Landesgrenze Belgien/Niederlande (Seeland, vgl. Fig. 2.1 und Fig. 2.2). Ausserdem liegen Resultate einer beprobten Bohrung weiter im Norden an der Nordseeküste der Niederlande vor (Probenahmelokation Groede in Fig. 2.2). Es lässt sich geographisch-morphologisch von Süden nach Norden gliedern in: Zentralsenke des Flämischen Tals, Hügelland, Äolischer Sandrücken, Nördliche Senke des Flämischen Tals und Polder-Gebiete (eingedeichtes Marschland).



Fig. 2.1: Lage des Untersuchungsgebiets (eingerahmt) in Ostflandern / Seeland (Belgien/Niederlande)

Die Lage der Bohrung Groede an der Nordsee ist mit einem Kästchen gekennzeichnet

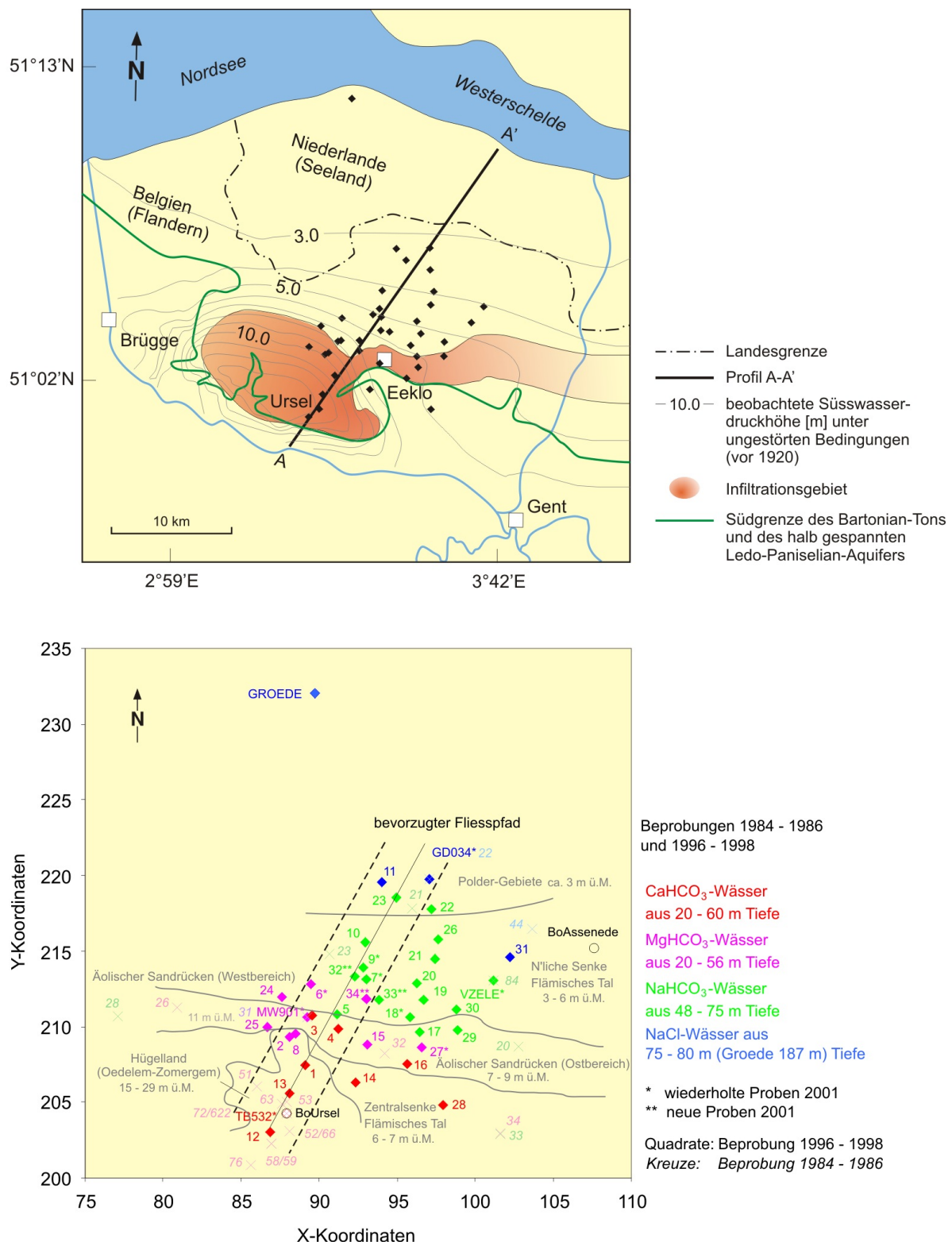


Fig. 2.2: Übersicht der Probenahmelokationen im Untersuchungsgebiet, (oben) mit Infiltrationsgebiet und anhand von Daten aus 56 Piezometerbohrungen berechneten Isopotenziallinien (Walraevens 1987) für den Aquifer (Profil A – A', siehe Fig. 2.3), (unten) mit geographisch-morphologischer Gliederung (Wassertypen gemäss Kap. 3.2.1 sind farbig dargestellt)

Der Grundwasserfluss erfolgt in Richtung N bis NNE zum Westerschelde (vgl. *Fig. 2.2* oben). Der Ledo-Paniselian-Aquifer erstreckt sich im untersuchten Bereich vom Infiltrationsgebiet bis zur Nordsee über eine Länge von ca. 30 km. Das wichtigste Infiltrationsgebiet ist in der Region um Ussel im SW des Untersuchungsgebiets lokalisiert (d. h. SW von Eeklo) im Bereich der topographisch höher gelegenen Zone (Hügelland) auf maximal ca. 29 m ü.M. (s. *Fig. 2.2*). Weiter nach NE schliesst ein weiteres, sekundäres und topographisch nur leicht erhöhtes Infiltrationsgebiet im Bereich der Linie Maldegem – Eeklo an, das durch die Bildung des äolischen Sandrücksens entstanden ist (vgl. *Fig. 2.2* unten), der aus wenige Meter mächtigen äolischen Ablagerungen (v. a. Sanden) der letzten Eiszeit besteht und seitdem von dort eine zusätzliche Infiltration erfolgt. Diese Struktur erstreckt sich in einer Höhe von ca. 7 – 9 m ü.M. (im E bis ca. 11.5 m ü.M.) etwa E-W durch den südlichen Bereich des Untersuchungsgebiets (*Fig. 2.2*). Ausserhalb des untersuchten Gebiets weiter im S ist der Aquifer ungespannt, dort befindet sich auch das Exfiltrationsgebiet des Ledo-Paniselian-Aquifers (streicht unter den Quartärablagerungen aus). Insgesamt erfolgt der Grundwasserfluss etwa radial vom Hauptinfiltrationsgebiet weg, ungefähr in Richtung Norden bis NNE (vgl. Walraevens 1990).

Die Verteilung der Oberflächengewässer ist aus *Fig. 2.1* ersichtlich. Ein Schiffahrtskanalnetz verbindet die Städte Brügge und Gent mit dem Fluss Westerschelde und der Nordsee im Norden des Untersuchungsgebiets. Der Fluss Westerschelde mündet seinerseits wiederum in die Nordsee.

## 2.2 Geologie

Die Sedimente des Ledo-Paniselian-Aquifers sind Teil einer flachmarinen Wechselagerungssequenz aus tonigen und sandigen, subhorizontal gelagerten, tertiären Ablagerungen (Eozän), die leicht (mit ca. 1°) nach N bzw. NNE einfallen (vgl. *Fig. 2.3*) und werden der Gent- (max. 35 m mächtig), Aalter- (bis zu 15 – 20 m) und Lede-Formation (0 – ca. 10 m) zugeordnet. Diese Schichtglieder bestehen aus reinen bis tonigen, unkonsolidierten Sanden mit teilweise kalkig zementierten Sandsteinbänken und sandigen Tonen und enthalten gemäss Walraevens et al. (2001) v. a. Quarz, Silikate (Tonmineralien), Feldspat, Calcit, Magnesium-Calcit, Glaukonit, sekundären Gesteinsgips (aus der Oxidation von Pyrit während kaltzeitlicher Perioden mit erniedrigtem Grundwasserspiegel) bzw. Pyrit und z. T. Fossilagen (Nummuliten und kalkiges Nannoplankton). Der Aquifer wird vom Bartonian-Ton überlagert, einem obereozänen, marinen Sediment, das aus einer Abfolge von reinen Tonen, sandigen Tonen bis tonigen Sanden besteht (Teil der Maldegem-Formation). Diese tertiäre Schichtfolge wird generell von quartären Sedimenten überlagert. Ein schematisches geologisches Profil durch das Untersuchungsgebiet (Profil A – A') ist in *Fig. 2.3* abgebildet (nach Walraevens 1990).

Die Ledo-Paniselian-Sande sind im Untersuchungsgebiet insgesamt ca. 50 – 60 m mächtig (ganz im NE, bei Groede sogar bis zu ca. 100 m). Die Mächtigkeit des Bartonian-Tons schwankt im betrachteten Gebiet erosionsbedingt zwischen wenigen Metern und 45 m; im Infiltrationsgebiet Ussel beträgt diese ca. 15 bis 25 m, etwa 8 km von diesem entfernt sind es etwa 6 m (im Bereich des äolischen Sandrücksens). Die Tiefe der Oberkante des Aquifers nimmt entsprechend dem Schichtfallen nach NNE zu. In derselben Richtung werden dem Schichtstapel immer jüngere tertiäre Lagen hinzugefügt, die das Grundwasserreservoir aufbauen (*Fig. 2.3*). Im nördlichen Bereich des Profils treten folgende hydrogeologische Einheiten in stratigraphisch aufsteigender

Reihenfolge, d. h. von unten nach oben auf: Ypresian-Ton (Untereozän, ca. 100 m mächtig, wird im konzeptuellen Grundwasserfließmodell in Walraevens et al. (1990) als undurchlässige untere Begrenzungsschicht, d. h. Basis des Grundwasserreservoirs implementiert und entspricht dem London-Ton), Ypresian-Sande (10 – 20 m mächtig), Paniselian-Ton (6 – 7 m), Ledo-Paniselian-Sande (= in der vorliegenden Studie untersuchter Aquifer), Bartonian-Ton, Oligozäne Sande, Boom- (oder Rupelian-) Ton und schliesslich Quartäre (Mio- bis Pliozäne) Sande. Die Mächtigkeit der den Bartonian-Ton überlagernden Aquifere und Aquitarde variiert entlang des Profils.

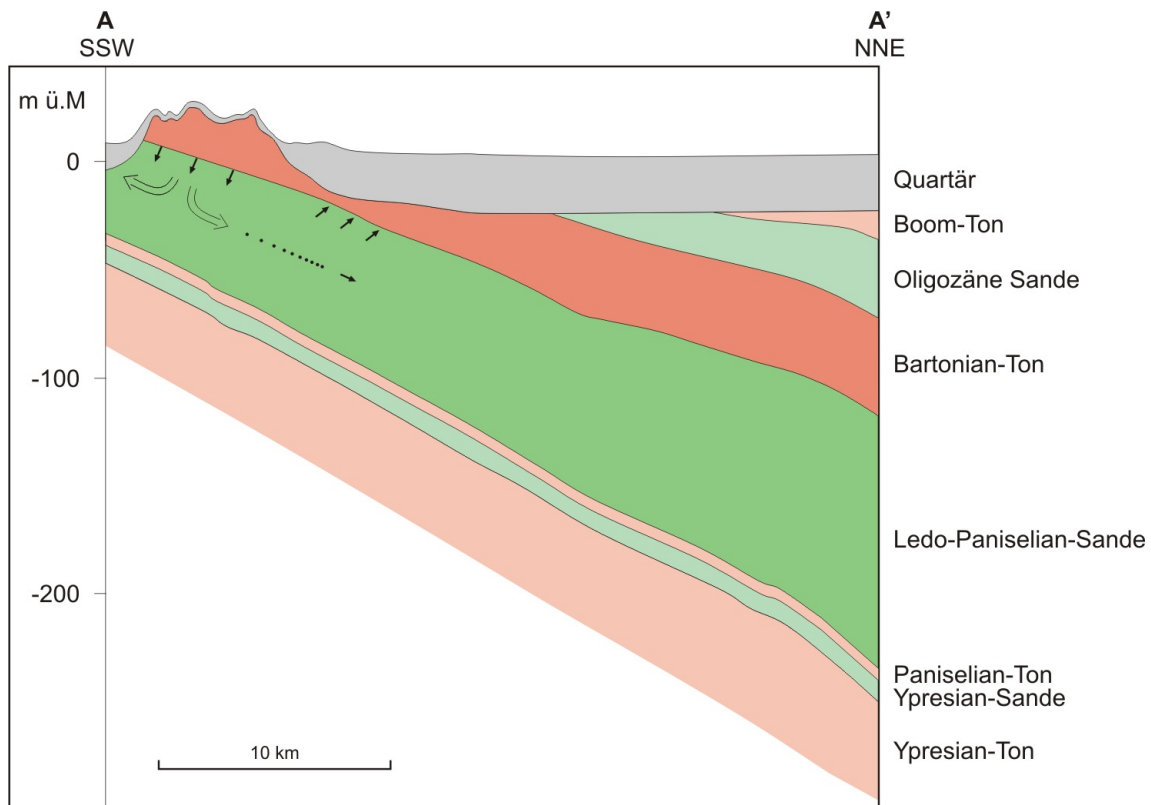


Fig. 2.3: Schematischer Profilschnitt durch das Untersuchungsgebiet (ca. SW – NE) etwa entlang der Grundwasserfließrichtung (nach Walraevens et al. 2001) Aquifere in grünen, Aquitarde in roten Farbtönen mit Angabe der Fließrichtung (Pfeile im Untergrund). Das primäre Infiltrationsgebiet befindet sich im Bereich der topographischen Erhebungen, die Fließgeschwindigkeit nimmt mit der Distanz zum Infiltrationsgebiet deutlich ab. Stark überhöht.

### 2.3 Hydrogeologische und hydrochemische Bedingungen

Die Infiltration ("recharge") des Ledo-Paniselian-Aquifers erfolgt durch das tonige, halb durchlässige Bartonian, v. a. in den höher gelegenen Gebieten im südlichen Teil des Untersuchungsgebiets (Walraevens & Cardenal 1994), dort ist der Aquifer "semi-confined" – d. h. halb gespannt durch Überlagerung des Bartonian-Tons. Die Infiltration erfolgt hauptsächlich im Bereich des wichtigsten, westlichen Infiltrationsgebiets bei Ursel (s. Fig. 2.2, Hügelland bei Oedelem – Zomergem) durch den Bartonian-Ton in den Ledo-Paniselian-Aquifer. In diesem Gebiet wurde 1981 die Bohrung (TGO81-9/B5 Ursel, entspricht Probe TB532, vgl. Fig. 2.2 unten) abgeteuft (eine weitere Aufschluss-

bohrung, Assenede, befindet sich weiter im NE, ausserhalb des Untersuchungsgebiets sowie eine wenige Meter tiefe Testbohrung bei der Probenahmelokation 12 südlich der Bohrung Ursel). Im zusätzlichen Infiltrationsgebiet innerhalb des östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens, bei Eeklo (s. *Fig. 2.2*), ist die Infiltration nur sekundär (vgl. Walraevens 1987). Südlich seines Infiltrationsgebiets ist der Aquifer phreatisch, d. h. ungespannt bzw. "unconfined" (südlich von Brügge, d. h. SW des Untersuchungsgebiets der neuen Messungen). Mindestens eine Probenahmestelle (28, vgl. *Fig. 2.2* unten) steht bereits in Bezug zum ungespannten Gebiet.

Die Exfiltration des Aquifers erfolgt teilweise nach Süden in das ungespannte Gebiet in die überlagernden Quartärsedimente. Im westlichen Bereich des Untersuchungsgebiets – und v. a. weiter westlich – wird aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer z. T. viel Wasser gefördert, dies führt zur Grundwasserneubildung mit oxidierendem Wasser, und es wurden sehr hohe  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen angetroffen ( $> 100 \text{ mg/l}$ , vgl. Walraevens 1990) und ebenfalls hohe  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalte. Im übrigen Untersuchungsgebiet erfolgt der Fluss innerhalb des Aquifers ungefähr nach Norden. Insgesamt liegen überhydrostatische, d. h. artesische Fliessbedingungen vor.

Bei den ursprünglich vorhandenen, natürlichen und ungestörten Grundwasserfliessbedingungen erfolgt die Infiltration des Ledo-Paniselian-Aquifers in den topographisch höher gelegenen Regionen (bei Ursel bzw. bei Eeklo weiter im E), und es dominieren horizontale Grundwasserfliessrichtungen im Aquifer (vgl. Modellierung in Walraevens 1988 und 1990). Die modellierten Grundwasserfliessrichtungen stimmen weitgehend mit den piezometrischen Beobachtungen um 1920 überein (vgl. *Fig. 2.2* oben), die hohe hydraulische Druckhöhen in allen Infiltrationsgebieten anzeigen. Die Modellierung ergab einen nach unten gerichteten, vertikalen Grundwasserfluss durch den überlagernden Bartonian-Ton im Infiltrationsgebiet mit relativ hohen Darcy-Geschwindigkeiten (vgl. *Tab. 3.3*). Ausserhalb des Infiltrationsgebiets fliesst das Grundwasser im Ledo-Paniselian-Aquifer subhorizontal in Richtung NNE, dabei tritt ein Teil des Grundwassers graduell durch einen aufwärts gerichteten Fluss aus dem Aquifer durch den Bartonian-Ton aus (s. *Fig. 2.3*), d. h. die Grundwassermenge nimmt in Fliessrichtung ab (vgl. Kap. 3.3 und *Tab. 3.3*). Dies führt zu einer graduellen Reduktion der Fliessgeschwindigkeit in Fliessrichtung stromabwärts vom Infiltrationsgebiet weg. Ganz im Norden sind die Fliessgeschwindigkeiten im Aquifer generell sehr gering. Südlich des Infiltrationsgebiets bei Ursel erfolgt die Grundwasserfliessrichtung in südlicher Richtung.

Heutzutage hat sich die Druckhöhenverteilung im Aquifer mit dessen Nutzung teilweise verändert und unterscheidet sich in manchen Gebieten signifikant von den natürlichen Verhältnissen. Im Industriegebiet nördlich der Stadt Gent ergibt beispielsweise die Druckhöhenverteilung einen Absenkungstrichter durch Grundwasserspiegelabsenkung (vgl. Walraevens 1990 und Walraevens & Lebbe 1989: z. T.  $> 1500 \text{ m}^3/\text{a}$  gepumpt), der möglicherweise die dortigen Fliessverhältnisse beeinflussen könnte. Dabei wird der natürliche, nach oben gerichtete vertikale Grundwasserfluss in einen abwärts gerichteten Fluss umgekehrt und verstärkt somit substanziell die Grundwasserneubildung. Im lokalen Untersuchungsgebiet selbst sind die Änderungen jedoch nicht gravierend (mündliche Kommunikation mit K. Walraevens, Universität Gent) und damit vernachlässigbar, die Grundwasserentnahme beträgt dort ca.  $100 - 600 \text{ m}^3/\text{a}$  (nur bei Eeklo besteht evtl. ein kleinerer Absenkungstrichter).

Während des Tertiärs war das Untersuchungsgebiet von mehreren Meeresstransgressionen und -regressionen betroffen. Im Verlauf einer Transgression wird das Gebiet vom Meer überflutet, und es erfolgt eine Ablagerung von abwechselnd – je nach Was-

sertiefe – sandigen und tonigen Sedimenten. Bei einer Regression zieht sich das Meer wieder zurück, und es kann Erosion stattfinden. Bis zur letzten Regression am Ende des Tertiärs waren bei den Sedimenten sowohl des Aquifers als auch im Bartonian-Ton marine Bedingungen vorherrschend, repräsentiert durch die "marinen Ionen"  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  in der Porenlösung sowie die "marinen Kationen"  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , die an Tonsteinen bzw. -mineraloberflächen adsorbiert sind.

Am Ende des Tertiärs fiel der relative Meeresspiegel erneut, das Meer zog sich im Untersuchungsgebiet endgültig zurück, und es bildete sich grundsätzlich die heutige Topographie durch fluviatile Erosion aus (Tavernier 1954). Durch infiltrierendes Niederschlagswasser in den topographisch höher gelegenen Regionen wurde eine Grundwasserbewegung induziert. Im Infiltrationsgebiet konnte sich Calcit aus den durchsickerten Gesteinsablagerungen im Grundwasser lösen. Die Sedimente wurden dabei im Laufe der Zeit ausgelaugt bzw. ausgewaschen, wobei zuerst die ursprünglich marine Porenlösung verdünnt und dann die marinen Kationen durch Kationenaustauschprozesse sukzessive verdrängt (s. auch Kap. 3.2) wurden (im Austausch mit Calcium). Mit zunehmender Infiltration von Süßwasser durch die tonige Überlagerung im Infiltrationsgebiet wurde das ursprünglich gebildete Porengrundwasser mit der Grundwasserbewegung in Richtung N bis NNE verdrängt. Die Grenze Süßwasser zu Brackwasser / Salzwasser liegt derzeit aufgrund der hydrochemischen Analyseergebnisse ca. 18 km vom Infiltrationsgebiet entfernt.

Die heutige Verteilung der Grundwassertypen im Ledo-Paniselian-Aquifer zeigt den zunehmend marinen Einfluss in Richtung Norden (entspricht ungefähr der Grundwasserfliessrichtung). Insgesamt repräsentiert die hydrochemische Verteilung immer noch die Bedingungen des natürlichen Fließsystems (Walraevens et al. 2007).

## 2.4 Klimatische Entwicklung des Untersuchungsgebiets

Das heutige Klima im Untersuchungsgebiet ist ozeanisch und gemässigt mit einer Jahresmitteltemperatur von ca.  $10.6^\circ \text{C}$  und ca. 810 mm jährlichem Niederschlag (Werte für Brüssel, langjährige Mittelwerte). Die heutige Infiltrationsrate lässt sich dabei zu ca. 200 – 250 mm/a (für das nicht allzu hügelige Gebiet) abschätzen, die Neubildungsrate für den Ledo-Paniselian-Aquifer beträgt aber lediglich ca. 45 mm/a (vgl. Walraevens et al. 2001), da der laterale Grundwasserfluss innerhalb des Bartonian-Tons den abwärts gerichteten Fluss in den Aquifer verringert. Die durchschnittlichen Tagestemperaturen betragen ca.  $4^\circ \text{C}$  im Winter und etwa  $22^\circ \text{C}$  im Sommer. Die Niederschläge sind gleichmässig über das Jahr verteilt. Die Luftfeuchtigkeit schwankt um die 80 %.

Während der Eiszeiten im Pleistozän (vgl. Tab. 2.1) kam es in den Kaltzeiten zu einer starken Absenkung des Meeresspiegels seit dem Elsterian. Während der Zwischeneiszeiten bzw. Interglaziale war der Meeresspiegel mit dem heutigen vergleichbar.

Zu Beginn des frühen Saalian fiel der Meeresspiegel stark ab, dies führte zu einem dramatischen Einschnitt der Flüsse (Vandenberghe 1995a). In Belgien wurde das grosse Flämische Tal ("Flemish Valley"), das nördlich von Gent verläuft, schrittweise erodiert und in den nachfolgenden Kalt- und Warmzeiten (Glaziale und Interglaziale) wieder verfüllt. Nach der Erosion und Akkumulation im Saalian wurde es zur Zeit des Eemian-Interglazials abgeschnitten und mit marinen Ablagerungen wieder verfüllt.



Tab. 2.1: Klimatische Entwicklung NW'Europas (nach Haq &amp; Van Eysinga 1998 sowie im Text zitierte Literatur) während des Pleistozäns (10'000 – 2.6 Mio a)

	Klima	Bezeichnung	Zeit (BP, vor heute)	Auswirkungen auf Flämisches Tal
↑	Postglazial	Holozän (Flandrian)	0 – 10'000 a 3250 v.Chr.  vor 8000 a	heutiger Meeresspiegel erreicht, mildes Klima  klimatisches Optimum, Meeresspiegel bei -20 m ü.M.
	Glazial	Weichselian (Würm)	10'000 – 75'000 a <i>Übergang zum Holozän</i> <i>Jüngere Dryas (10'900 – 10'200 a)</i> <i>spätes Weichselian (ab ca. 13'000 a)</i>	milder werdendes Klima und rascher Meeresspiegelanstieg  erneute Abkühlung  relativ feuchtwarmes Klima und Meeresspiegelanstieg → <b>morphologische Ausformung der heutigen Landschaft mit mäandrierendem Flusssystem!</b>
		LGM (last glacial maximum): ≈ 20'000 a (= unt. O'Weichselian)	<i>spätes Pleni-Weichselian mit LGM (25'000 – 13'000 a)</i>  <i>mittleres Pleni-Weichselian (61'000 – 25'000 a)</i>  <i>frühes Pleni-Weichselian (72'000 – 61'000 a)</i>  ab ca. 75'000 a	sehr kalt und trocken → Ablagerung weniger Meter mächtiger äolischer Sedimente auf das verfüllte Tal, LGM: Absenkung des Meeresspiegels auf -130 m (u.M.)  mildes Klima  während dieser feuchten und sehr kalten Zeit Wiederauffüllung durch ein verflochtenes fluviales System  Beginn des Weichselian starke Absenkung des Meeresspiegels → starker Einschnitt der Flüsse und erneute Eintiefung des Flämisches Tals
	Interglazial	Eemian	75'000 – 120'000 a	Anstieg Meeresspiegel, Flämisches Tal wird abgeschnitten und mit marinen Ablagerungen verfüllt
	Glazial	Saalian	120'000 – 170'000 a	Absenkung des Meeresspiegels führt zu Erosion und Akkumulation des Flämisches Tals; geschlossene Eisdecke ca. 200 km weiter nördlich (im Bereich der Niederlande)
	Interglazial	Holsteinian	170'000 – 260'000 a	Anstieg Meeresspiegel
	Glazial	Elsterian	260'000 – 440'000 a	starke Absenkung des Meeresspiegels
	Präglazial	Ende Tertiär / Anfang Pleistozän	vor 2.6 Millionen a	endgültiger Rückzug des Meeres und generelle Ausbildung heutiger Topographie durch fluviale Erosion



Anschliessend wurde das Tal zu Beginn des frühen Weichselian von neuem eingetieft. Während des feuchten und sehr kalten Pleni-Weichselian (vor ca. 72'000 – 61'000 Jahren) wurde das Flämische Tal erneut durch ein verflochtenes fluviatiles System aufgefüllt. Es gibt Hinweise für ständige Permafrostbedingungen während dieser Zeit. Danach folgte im mittleren Pleni-Weichselian (vor ca. 61'000 – 25'000 Jahren) eine Zeit mit mildereren Klimabedingungen.

Im extrem kalten und trockenen späten Pleni-Weichselian (vor ca. 25'000 – 13'000 Jahren) wurden wenige Meter mächtige äolische Sedimente bestehend aus v. a. gut sortierten Sanden auf das verfüllte Tal abgelagert (Entstehung des äolischen Sandrücksens). Zu dieser Zeit herrschten im Norden Belgiens ebenfalls Permafrostbedingungen vor (Verbruggen et al. 1991). Die kältesten Bedingungen im Untersuchungsgebiet fielen dabei in die Zeit vor ca. 21'000 bis 14'000 Jahren (Verbruggen 1971). Während dem klimatischen Minimum der letzten Eiszeit (LGM "last glacial maximum", d. h. klimatisches Minimum) vor etwa 20'000 Jahren fiel der Meeresspiegel auf -130 m u.M. (s. Edmunds & Milne 2001).

Im Zeitraum des relativ feuchtwarmen späten Weichselian (ab ca. 13'000 Jahren BP, d. h. vor heute) fand die morphologische Ausformung der heutigen Landschaft statt durch ein mäandrierendes Flusssystem (Verbruggen et al. 1991). Der Meeresspiegel stieg an. Während der jüngeren Dryas (vor ca. 10'900 – 10'200 Jahren) verursachte eine erneute Abkühlung für eine kürzere Zeit von etwa 10'900 bis 10'500 Jahren wieder Permafrostbedingungen (Vandenberghen 1995b).

Danach wurden die klimatischen Bedingungen am Übergang zum Holozän wieder milder und der Meeresspiegel stieg rasch wieder an. Beim klimatischen Optimum vor 8000 Jahren war der Meeresspiegel bis auf -20 m ü.M. (Zagwijn 1991) angestiegen. Um 3250 v.Chr. war der heutige Meeresspiegel erreicht.

Belgien war während des Pleistozäns niemals eisbedeckt, jedoch trat eine geschlossene Eisdecke etwa 200 km weiter nördlich in den Niederlanden während des Saalian auf. Zur Zeit des LGM, d. h. vor etwa 20'000 Jahren, lag diese geschlossene Eisdecke noch weiter (mindestens 500 km) nördlich.

Derartige paläoklimatische Bedingungen beeinflussten das Grundwasserflie遳 regime in den entsprechenden Aquiferen des betroffenen Gebiets. Die Infiltrationsmenge und der Chemismus des Grundwassers waren dementsprechend ebenfalls davon beeinflusst. Diese hydrochemischen Auswirkungen werden in Kap. 3 diskutiert.



### 3 GRUNDWASSERCHEMIE UND ISOTOPENHYDROLOGIE – BESCHREIBUNG DER MESSERGEBNISSE

#### 3.1 Datenbasis

Anhand von hydrochemischen und isotopenhydrologischen Parametern können Fliesspfade, Infiltrationsbedingungen und Verweilzeiten von Grundwässern analysiert werden. Feldparameter, wie pH-Wert, gelöster Sauerstoff und Redoxpotential wurden anhand von Durchflusszellen bestimmt, zudem wurden vorort Temperatur und elektrische Leitfähigkeit gemessen. Die Proben wurden im Feld filtriert und damit Kolloide bzw. suspendierte Partikel entfernt. Fe wurde mit HCl stabilisiert (zur Vermeidung einer Ausfällung),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  wurden mit Chloroform fixiert. Zur Vermeidung der Umwandlung von Sulfid zu Sulfat wurden die entnommenen Proben mit Zinkacetat behandelt. Die Kationen wurden mit Flammenabsorptionsspektrophotometrie, die Anionen coulometrisch (Molekularabsorptionsspektrophotometrie) bestimmt.

##### 3.1.1 Daten der vorliegenden Messkampagne 1996 – 1998

Die vorliegenden Daten stammen aus einer lokal begrenzten Probenahmekampagne, die im Zeitraum von 1996 – 1998 durchgeführt wurde. Dabei wurden insgesamt 36 Probenahmestellen beprobt und hydrochemische Feld- und Laboranalysen (Hauptanionen und -kationen sowie Spurenstoffe im 'Laboratory for Applied Geology and Hydrogeology' der Universität Gent), Isotopenbestimmungen (stabile Isotope 1997 durch ITN Lissabon und 1998 durch Hydroisotop D-Schweitenkirchen;  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$  am Physikalischen Institut der Universität Bern sowie einzelne  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ebenfalls durch Hydroisotop) und Edelgasmessungen (He, Kr, Ne, Xe sowie deren Isotopenverhältnisse mit Bestimmung der Edelgastemperaturen bei der EAWAG in Zürich) durchgeführt. Die jeweiligen Proben wurden aus Bohrungen durch Pumpen aus ca. 20 – 80 m Bohrtiefe (Groede an der niederländischen Nordseeküste aus 178 m Tiefe) entnommen (vgl. Fig. 3.1). Vor der eigentlichen Probenahme wurde zur Bohrlochreinigung etwa das zweifache Systemvolumen aus dem Bohrloch gepumpt. Auf diese Weise entnommene Proben entsprechen einem Grundwasser, das über die Filterstrecke in das Bohrloch einströmt und können somit Mischungen aus Wässern verschiedener hydrochemischer Zusammensetzungen darstellen.

Die entsprechenden Messdaten (Rohdaten) sind in *Anhang A* dokumentiert. Hydrochemie- und Isotopendaten werden bezüglich der Entfernung der Probenahmestellen zum Infiltrationsgebiet dargestellt (vgl. Darstellungen in Kap. 3.4).

##### 3.1.2 Wiederholte Proben im Sommer 2001

Zur Verifizierung der Edelgastemperaturen und  $^{14}\text{C}$ -Messungen wurden einige der Probenahmelokationen im Juli bzw. September 2001 ein zweites Mal beprobt (Proben 6, 7, 9, 18, 27) sowie Proben dreier weiterer – bisher nicht untersuchter Bohrungen (in der Nähe der entnommenen Wässer mit den niedrigsten bestimmten Infiltrationstemperaturen, Proben 32, 33 und 34) gewonnen und analysiert. Anlässlich des EU-Projekts BASELINE wurden ausserdem 5 weitere Bohrungen, die bereits früher untersucht wurden, als Zeitreihe erneut beprobt (28, TB532, MW901, GD034, VZELE) und  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  sowie die hydrochemische Zusammensetzung im Hinblick auf mögliche Änderungen seit der ersten Probennahmephase (vgl. Kap. 3.1) analysiert. Insgesamt liegen Messdaten von 13 Proben vor.

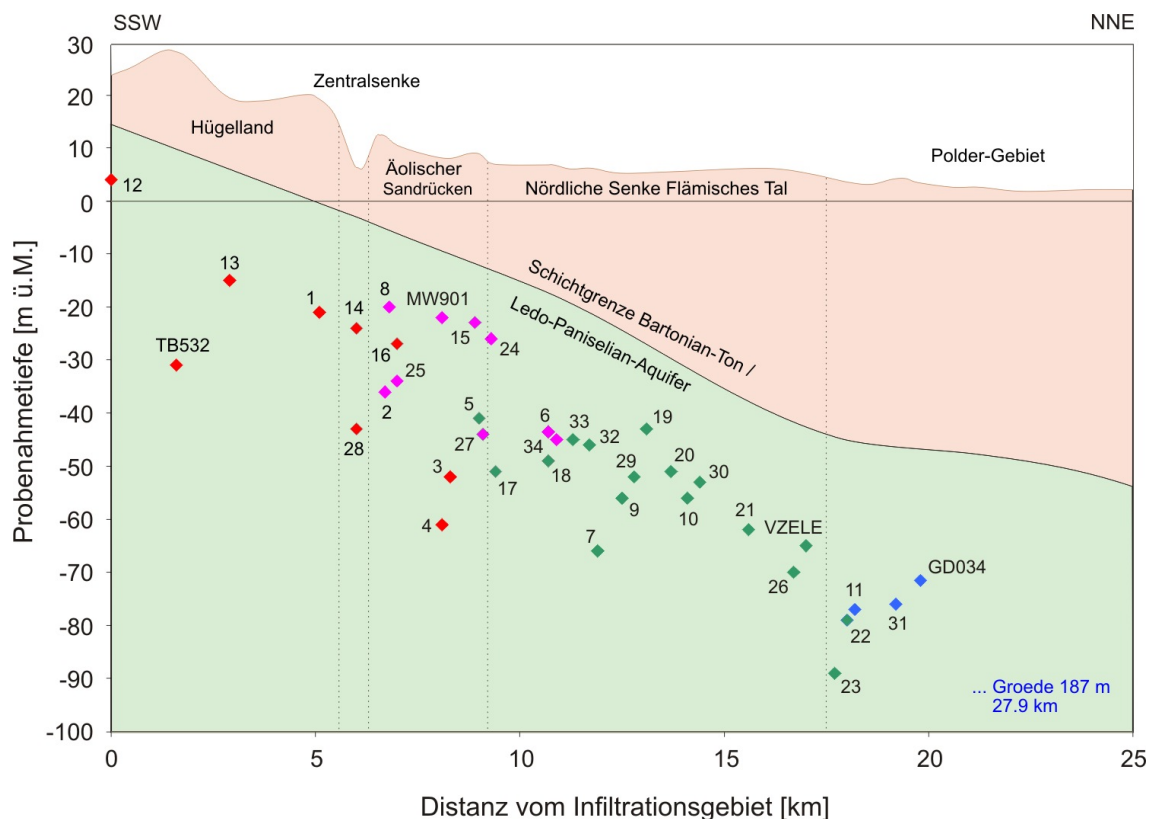


Fig. 3.1: Profilschnitt mit Entnahmetiefe der aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer entnommenen Wasserproben im Untersuchungsgebiet mit ungefährender geographisch-morphologischer Lage und Obergrenze des Aquifers. In Farbe: Wassertyp gemäß Fig. 2.2 unten. Der zunehmend marine Einfluss ist in Fließrichtung (ca. SSW – NNE) anhand der Wassertypenverteilung erkennbar. Stark überhöht.

### 3.1.3 Frühere Untersuchungen

In einer ersten, regionalen Probennahmephase in den Jahren 1984 – 1986 wurden mehr als 500 Wasserproben entnommen und hydrochemische (im Labor der Universität Gent) sowie zahlreiche isopenhydrologische Analysen (stabile Isotope,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ , Tritium, am Bundesamt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, Prof. M. Geyh) Analysen durchgeführt (vgl. Walraevens 1987 und 1990). Delecourt (1924, 1925, 1928, 1936, 1938, 1939 und 1941 in Walraevens 1987) nahm erste Studien der halb gespannten Aquifere in Belgien vor.

## 3.2 Kationenaustauschprozesse

Kationenaustauschprozesse bedingt durch Infiltration von Süßwasser in detritische marine Sedimente wurden bereits in ausführlichen Studien anderer Untersuchungsgebiete dokumentiert, beispielsweise solche in Küstenebenen der USA (z. B. Aquia in Maryland durch Chapelle & Knobel 1985 und Appelo 1994), in den Polder-Gebieten der Niederlande (Appelo & Willemsen 1987 und Stuyfzand 1993) sowie in den flandrischen Tertiärsedimenten (u. a. dem Ledo-Paniselian-Aquifer durch Walraevens 1987

und 1990). Die Endglieder, welche die Grundwasserzusammensetzung bestimmen (Fig. 3.1), sind dabei Meerwasser und infiltrierender Niederschlag (vgl. Tab. 3.1).

Tab. 3.1: Chemische Zusammensetzung von Meerwasser und Niederschlag

Angegeben sind Meerwasserwerte für Zeebrugge nach Coetsiers et al. in Vorb. sowie ausgewählte Durchschnittswerte nach Drever 1988; Dichte ca.  $1.023 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ) und Niederschlagswerte bei Brügge (Durchschnittswerte einer Meteostation für das Jahr 2000, Royal Meteorological Institute of Belgium).

Gelöste Stoffe	[mg/l bzw. (mg/kg)]	Gelöste Stoffe	[mg/l bzw. (mg/kg)]
<b>Meerwasser</b> Werte nach Coetsiers et al. in Vorb., pH: 8.2, in Klammern nach Drever 1988			
Chlorid	19000 (19350)	Mangan	0.4 (-)
Natrium	10500 (10760)	Lithium	- (180)
Sulfat	2750 (2710)	Rubidium	- (120)
Magnesium	1290 (1290)	Bromid	- (67)
Calcium	410 (411)	Jod	- (60)
Kalium	390 (399)	Molybdän/Barium je	- (10)
Bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ )	140 (142)	Strontium	- (8)
$\text{SiO}_2$	6.2 (0.5 – 10)	Bor	- (4.5)
$\text{Fe}_{\text{tot}}$	3.4 (2)	Uran	- (3.3)
$\text{NH}_4$	1.16 (-)	Fluorid	- (1.3)
Phosphat	0.61 (-)	DOC (als C)	- (0.3 – 2)
Nitrat	0.22 (-)	Gelöster $\text{O}_2$	- (0.1 – 0.6)
<b>Niederschlag</b> Werte in Klammern sind für die Evapotranspiration korrigiert, die bis zur Versickerung auftritt, ca. $\times 2.27$ , pH: ca. 4.8 – 5.7, entsprechend $\text{HCO}_3^-$			
Chlorid	2.35 (5.33)	Calcium	0.52 (1.18)
Natrium	1.39 (3.16)	Kalium	0.16 (0.36)
Sulfat	2.37 (5.38)	Nitrat	2.13 (4.84)
Magnesium	0.19 (0.41)	$\text{NH}_4$	1.03 (2.34)

Der Austausch von marinem Porenwasser bzw. in marinen Sedimenten eingeschlossenem Meerwasser mit infiltrierendem Süßwasser (Kationenaustausch findet v. a. in den überlagernden tonigen Schichten, d. h. dem Bartonian-Ton statt) resultiert in einem typischen Grundwasser vom  $\text{NaHCO}_3$ -Typ am Übergang von salzig-brackischem Wasser zu Süßwasser, und es bildet sich in Richtung Infiltrationsgebiet (d. h. entgegen der Grundwasserflussrichtung) eine typische Abfolge von  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  und schliesslich  $\text{Ca}^{2+}$ -dominierten Wässern aus. Das Kation  $\text{Na}^+$  wird als erstes gegen  $\text{Ca}^{2+}$  des infiltrierenden Wassers ausgetauscht, da es am schwächsten an den Tonmineraloberflächen adsorbiert wird. Danach folgen  $\text{K}^+$  und schliesslich  $\text{Mg}^{2+}$  entsprechend der Ionenselektivität am tonigen Austauscher (Walraevens 1987). Eine solche chromatographische Abfolge konnte auch in Säulenexperimenten im Labor (z. B. Appelo et al. 1990) und kurzzeitigen Feldversuchen (z. B. Valocchi et al. 1981) bestätigt werden. Bei diesen

Experimenten wurden tonige Sedimente einer hohen Austauschkapazität mit salzigem oder brackischem Wasser versetzt und mit Süsswasser gespült. Wenn der Kationenaustausch abgeschlossen ist, befinden sich die an den Tonmineraloberflächen sorbierten Kationen schliesslich im Gleichgewicht mit dem durchsickernden Grundwasser, das dann keine Anzeichen einer Beeinflussung durch das ursprünglich marine Porenwasser mehr zeigt.

In Aquiferen könnte dieses sogenannte "chromatographische Muster" jedoch unter bestimmten Voraussetzungen durch Änderung der hydraulischen Fliessbedingungen im Laufe der Grundwasserevolution "verwischt" bzw. gestört werden (beispielsweise durch Mischung von Wässern unterschiedlicher Herkunft). Dennoch ist im Ledo-Paniselian-Aquifer entgegen der Grundwasserfliessrichtung eine Abfolge ausgehend von zuerst verdünntem Meerwasser (ganz im Norden bzw. NE) über Natrium- (Kalium-) und Magnesium- zu schliesslich Calciumhydrogenkarbonat-Wässern zu beobachten (Cardenal & Walraevens 1994, s. auch Fig. 3.1 und Trend im Piper-Diagramm, Fig. 3.2). Eine solche Abfolge konnte auch beispielsweise im Aquia-Aquifer in den USA nachgewiesen werden (s. z. B. Chapelle & Knobel 1985).

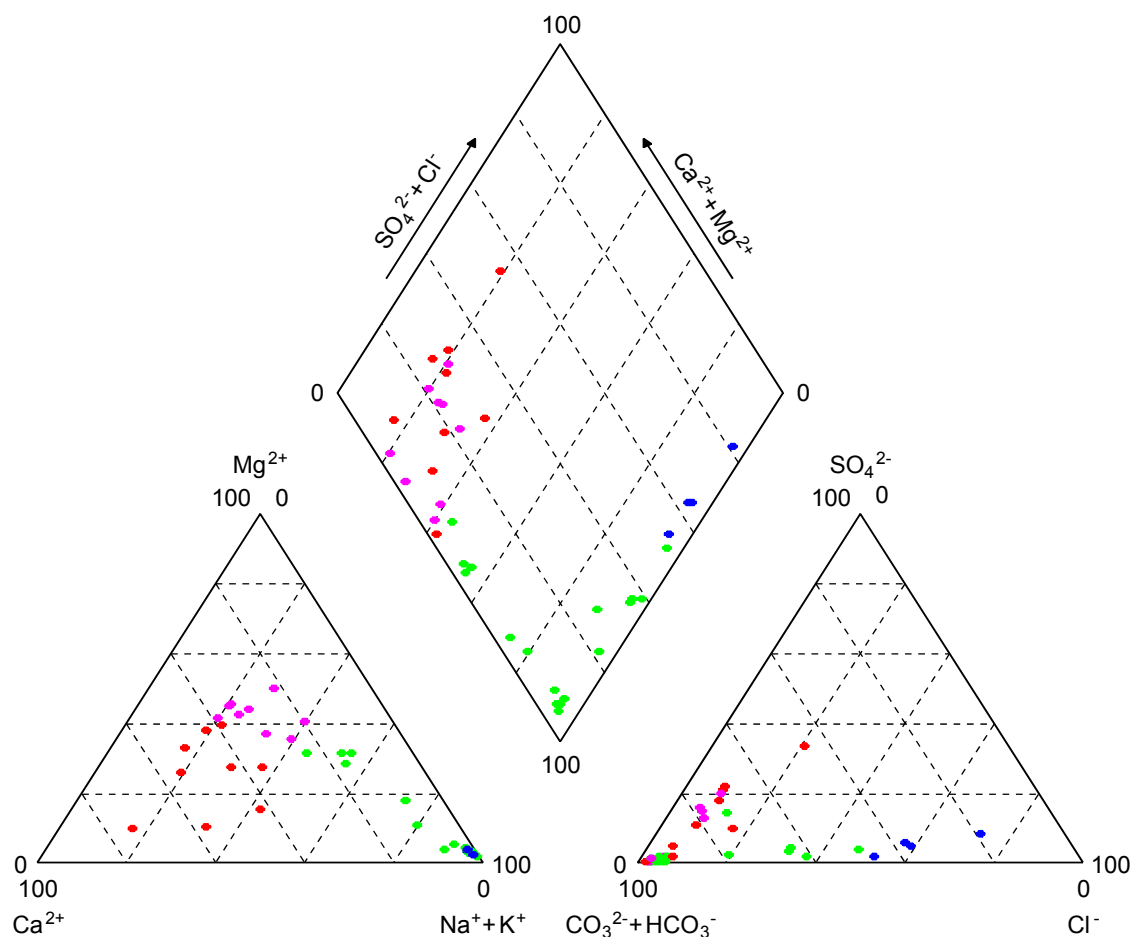


Fig. 3.2: Darstellung der Wasserproben im Piper-Diagramm

In Farbe: Wassertyp gemäss Fig. 2.2 unten. Die chemische Zusammensetzung der Proben ist als % meq/l eingezeichnet.

### 3.2.1 Wassertypen, "Freshening"

Zur weiteren Beurteilung der Messergebnisse wurden die im Untersuchungsgebiet beprobten Grundwässer entsprechend der Klassifikation nach Stuyfzand (1986) in verschiedene Wassertypen eingeteilt (vgl. Rohdaten in *Anhang A*). Bei dieser Klassifikation werden folgende Parameter berücksichtigt:

- Salinität (F = Süßwasser mit  $< 150 \text{ mg/l Cl}^-$ , Fb = Süß-/Brackwasser mit  $150 - 300 \text{ mg/l Cl}^-$ , B = Brackwasser mit  $300 - 1000 \text{ mg/l Cl}^-$ , Bs = Brack-/Salzwasser mit  $1000 - 10000 \text{ mg/l Cl}^-$ , S = Salzwasser mit  $10000 - 20000 \text{ mg/l Cl}^-$ )
- Gesamthärte in ° französischer Härte <sup>1</sup> (\* = sehr weich,  $< 5^\circ \text{ F}$ ; 0 = weich,  $5 - 10^\circ \text{ F}$ ; 1 = mässig hart,  $10 - 20^\circ \text{ F}$ ; 2 = hart,  $20 - 40^\circ \text{ F}$ ; 3 = sehr hart,  $40 - 80^\circ \text{ F}$ )
- Hauptkationen und -anionen (unter jeweiliger Berücksichtigung der höchsten bestimmten Äquivalentkonzentration in meq/l)
- Mass des Kationenaustauschs (bezüglich einer reinen Mischung aus Meerwasser und Infiltrationswasser; + = Süßwassereintrag, d. h. Na+K+Mg-Überschuss, 0 = kein Kationenaustausch, d. h. Na+K+Mg-Gleichgewicht, – = Salzwassereintrag, d. h. Na+K+Mg-Defizit; im Untersuchungsgebiet nicht vorhanden!).

Die Salinität, d. h. der marine Einfluss, nimmt generell von Süden nach Norden bzw. NNE zu, von Süßwasser im Infiltrationsgebiet bis hin zu Brack-/Salzwasser an der niederländischen Nordseeküste. Die Grenze zwischen Süßwasser und Brackwasser/Salzwasser liegt im Norden ungefähr in ca. 18 km Entfernung zum Infiltrationsgebiet am Übergang zu den NaCl-Wässern (bei Mischtyp Probe 22 in *Fig. 3.1*). Gleichzeitig nimmt in dieser Richtung die Wasserhärte tendenziell ab.

Da bei der beschriebenen Klassifikation nach Stuyfzand lediglich nach Hauptkationen und -anionen unterteilt wird, bei den untersuchten Grundwässern oftmals jedoch Mischtypen auftreten, werden die beprobten Grundwässer auch nach Jäckli (1970) klassifiziert, wobei alle Bestandteile (zuerst Kationen, dann Anionen)  $> 10 \text{ \% meq/l}$  in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit aufgeführt werden (s. *Anhang A und B*). Ionen mit mehr als  $50 \text{ \% meq/l}$  werden dabei unterstrichen, solche mit weniger als  $20 \text{ \% meq/l}$  in Klammern gesetzt. Dies erlaubt eine bessere Beurteilung der Wasserproben (vgl. *Tab. 3.2*), allerdings ohne Verdeutlichung des marinen Einflusses und des Kationenaustauschs.

Bis auf eine Wasserprobe im Infiltrationsgebiet (12, vgl. *Fig. 2.2*) des südwestlichen Untersuchungsgebiets sind alle Grundwässer durch Kationenaustausch (mit den Tonmineraloberflächen) beeinflusst, wobei zuerst durch Infiltration von Süßwasser in marine Sedimente die ursprüngliche Porenlösung verdünnt und dann die marinen Kationen durch Kationenaustauschprozesse sukzessive verdrängt wurden (Austausch gegen Calcium aus dem versickernden Süßwasser). Dieser Prozess wird auch als "Freshening" bezeichnet.

<sup>1</sup> 1 Französischer Härtegrad  $\approx 10 \text{ mg/l}$ , entspricht im Wesentlichen der Summe der gemessenen Ca- und Mg-Konzentrationen (in meq/l)  $\times 5$ .

Tab. 3.2: Zuordnung der beprobten Grundwässer zu Wassertypengruppen

Wassertyp (Hauptkation und -anion)	Klassifizierung nach Jäckli (1970)	Probenbezeichnung
<b>CaHCO<sub>3</sub>-Wässer</b> mit Cl u. Na > 10 % meq/l: mit Cl > 10, Na > 10 und SO <sub>4</sub> u. Mg > 20 % meq/l: mit Cl < 10, Na u. Mg > 20 und SO <sub>4</sub> > 10 % meq/l: mit Cl < 10 und SO <sub>4</sub> , Na u. K > 10 % meq/l: Cl < 10, Mg, SO <sub>4</sub> > 20 % meq/l: mit Mg > 10 u. Cl < 10 % meq/l: mit Na > 20, Mg > 10 und Cl < 10 % meq/l:	<u>Ca</u> (Na) <u>HCO<sub>3</sub></u> (Cl) <u>Ca</u> Mg (Na) <u>HCO<sub>3</sub></u> SO <sub>4</sub> Cl <u>Ca</u> Mg (Na) SO <sub>4</sub> <u>HCO<sub>3</sub></u> (Cl) Ca Mg Na <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> ) Ca Na Mg <u>HCO<sub>3</sub></u> SO <sub>4</sub> Ca Mg (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> ) Ca Mg <u>HCO<sub>3</sub></u> SO <sub>4</sub> Ca Mg <u>HCO<sub>3</sub></u> <u>Ca</u> Na (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u> Ca Na (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u>	12 (südl. Infiltr.gebiet bei Ursel) TB532 (= Bohrung TGO81-9/B5), TB532neu (Infiltr.gebiet bei Ursel) 3 4 1 13 ( <i>viel Sulfat!</i> ) 16 (Infiltrationsgebiet bei Eeklo) 14 (Zentralsenke Flämisches Tal) 28 (Zentralsenke Flämisches Tal)
<b>MgHCO<sub>3</sub>-Wässer</b> mit Ca > 20, Na > 10 meq/l: mit Ca > 20 und Na, K u. SO <sub>4</sub> > 10 % meq/l: mit Ca ≥ 20 und Na u. K > 10 % meq/l:	Mg Ca (Na) <u>HCO<sub>3</sub></u> Mg Ca Na (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> ) Mg Ca (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> ) Mg Ca (K) (Na) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> ) Mg Na Ca (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> Mg Na (Ca) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> Mg Ca (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>	15 MW901, MW901neu 2, 8, 24 25 6, 6neu 34 27, 27neu
<b>NaHCO<sub>3</sub>-Wässer</b> mit Ca und K > 10 % meq/l sowie Mg > 20 % meq/l: mit Mg > 10 % meq/l: mit Ca > 20 % meq/l: mit SO <sub>4</sub> und Cl > 10 % meq/l: mit Cl ≥ 20 % meq/l:	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> Na Mg Ca (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> Na Mg (Ca) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> Na Mg (Ca) <u>HCO<sub>3</sub></u> <u>Na</u> (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u> <u>Na</u> Ca <u>HCO<sub>3</sub></u> <u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> ) (Cl) <u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> (Cl) <u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> Cl <u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> Cl	19, 20, 29, 30 7, 7neu 32, 33 17 9, 9neu, 18, 18neu 28neu (Zentralsenke Fläm. Tal) 5 21 23, 26, VZELE, VZELEneu 22
<b>NaCl-Wässer</b> mit HCO <sub>3</sub> > 10 % meq/l:	<u>Na</u> <u>Cl</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> <u>Na</u> <u>Cl</u> (HCO <sub>3</sub> )	11, 31, GD034, GD034neu Groede



Durch "Freshening", d. h. durch Versickerung von Niederschlägen im Bartonian-Ton, Verdünnung der salinen Porenlösung und Austausch mit dem Ton entsteht im detritischen Ledo-Paniselian-Aquifer eine bestimmte Abfolge von Grundwassertypen (s. auch *Fig. 3.1*), die mit der Zeit immer weiter in Richtung Grundwasserfliessrichtung verschoben wird, bedingt durch Veränderungen im Kationenaustauschkomplex und durch die Grundwasserbewegung. Die chromatographische Abfolge durch Kationenaustausch äussert sich in Grundwasserfliessrichtung nach Norden bzw. NE durch eine Grundwasserschichtung mit zunehmend höher mineralisierten Wassertypen:  $\text{CaHCO}_3$  (hartes bis sehr hartes Süsswasser)  $\rightarrow$   $\text{MgHCO}_3$  (mässig hartes bis sehr hartes Süsswasser)  $\rightarrow$   $\text{NaHCO}_3$  (i. A. sehr weiches bis weiches Süss- bis Süss-/Brackwasser)  $\rightarrow$   $\text{NaCl}$  (weiches bis mässig hartes Brackwasser bis Brack-/Salzwasser). Auffallend ist, dass Grundwasser, das heutzutage im Bereich der Testbohrung südlich der Bohrung Ursel (= Probe 12, innerhalb des Infiltrationsgebiets im Bereich der Wasserscheide im SW des Untersuchungsgebiets, vgl. Palaeaux 1999 und *Fig. 2.2 unten*) aus dem Bartonian-Ton aus- und in den Aquifer eintritt, fast ausschliesslich das Kation  $\text{Ca}^{2+}$  in grösserer Menge enthält, d. h. der Bartonian-Ton praktisch vollständig ausgelaugt ist und damit kein Kationenaustausch mehr stattfinden kann.

Cardenal & Walraevens (1994) zeigten mit ihren Modellberechnungen (mit dem Code PHREEQM), dass hauptsächlich Kationenaustausch die chemische Entwicklung des Grundwassers innerhalb des Ledo-Paniselian-Aquifers kontrolliert. Wichtig ist dabei nicht nur der  $\text{Ca}^{2+} / \text{Na}^+$ -Austausch, sondern auch der Austausch von  $\text{Ca}^{2+} / \text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+} / \text{Mg}^{2+}$  und möglicherweise sogar  $\text{Ca}^{2+} / \text{NH}_4^+$ .

### 3.2.2 Tonmineralogie und Kationenaustauschkapazität in tonigen Ablagerungen

Die Mineralogie beeinflusst die Sorptionskapazität des Gesteins für gelöste Stoffe. Die Tonminerale mit ihren grossen und reaktiven Oberflächen spielen im Bartonian-Ton und den tonigen Partien des Ledo-Paniselian-Aquifers die wichtigste Rolle. Karbonatminerale, v. a. Calcit sowie Tonminerale puffern die Zusammensetzung des Porenwassers in diesen Formationen. Äussere Störungen des geochemischen Systems werden durch schnell ablaufende Reaktionen wie Calcitlösung/-ausfällung oder Kationenaustausch wesentlich abgemildert. Minerale wie Pyrit, Siderit sowie organisches Material puffern das reduzierende Milieu im Porenwasser. Die negative Ladung von Tonmineraloberflächen führt zur Adsorption von Kationen, die mit dem Porenwasser via Kationenaustausch in Wechselwirkung stehen. Demgegenüber werden Anionen von den Tonmineraloberflächen abgestossen. Dies führt zu makroskopisch zu beobachtenden Phänomenen, wie Anionenausschluss und Membraneffekten. Aufgrund ihrer polaren Eigenschaften stehen auch die Wassermoleküle des Porenwassers in der Nähe von äusseren und inneren Tonmineraloberflächen mit diesen in elektrostatischer Wechselwirkung und werden dort ebenfalls adsorbiert. Der Porenraum besteht daher nur teilweise aus freiem Porenwasser, ein grosser Anteil ist an die Tonoberflächen gebunden. Die chemische Zusammensetzung des Porenwassers wird durch die elektrostatischen und geochemischen Wechselwirkungen mit den Mineraloberflächen beeinflusst.

Kationenaustausch findet vorwiegend im Bartonian-Ton und weniger im Ledo-Paniselian-Aquifer statt. Die chemische Zusammensetzung eines Grundwassers wird durch die Kationenaustauschkapazität (CEC, 'cation exchange capacity') der Sedimente bestimmt, mit denen es auf seinem Fliessweg in Kontakt steht (vorausgesetzt, dass ein

chemisches Ungleichgewicht besteht). Die Kationenaustauschkapazität wurde an Bohrkernen aus dem Bartonian-Ton (bestehend aus durchschnittlich ca. 70 Gew.% Ton- und zu ca. 30 Gew.% Siltfraktion) und dem liegenden Ledo-Paniselian-Sandstein (ca. 7 Gew.% Ton- und ca. 3 Gew.% Siltfraktion) im Untersuchungsgebiet bestimmt (Walraevens 1987, Walraevens & Cardenal 1999, Walraevens et al. in Edmunds & Milne 2001). Diese Bohrkernstämme stammen aus den beiden Bohrungen, Ursel (im Infiltrationsgebiet) und Assenede (in der nördlichen Senke des Flämischen Tals, östlich des Untersuchungsgebiets, vgl. *Fig. 2.2*). CEC wurde dabei mit vier verschiedenen Methoden bestimmt, wobei die Methode nach Appelo (wässrige Auszüge durch Spülen der Probe mit einer NaCl- sowie  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, Desorption mit  $\text{MgCl}_2$ -Lösung und Bestimmung der CEC) die zuverlässigsten Resultate für die Bestimmung der adsorbierten Ionen ergab.

Die gemessene Kationenaustauschkapazität beträgt für die Proben aus tonigen Sedimenten des Bartonian-Tons der beiden Bohrungen durchschnittlich 27 meq/100 g Gestein und für den Ledo-Paniselian-Aquifer durchschnittlich 5.5 meq/100 g Gestein (Walraevens 1987, Walraevens & Lebbe 1989, Walraevens et al. 2007). Die entnommenen Gesteinsproben aus dem Bartonian-Ton der Bohrung Ursel zeigen eine deutliche Abreicherung an  $\text{Na}^+$  und in geringerer Masse auch an  $\text{K}^+$  sowie eine Anreicherung an  $\text{Ca}^{2+}$  im Vergleich zur Bohrung Assenede ausserhalb des Infiltrationsgebiets. Somit bestätigen die adsorbierten Kationen, dass der Bartonian-Ton im Infiltrationsgebiet in grösserer Masse ausgewaschen wurde als weiter in Grundwasserflussrichtung. Dort ist  $\text{Ca}^{2+}$  das dominierende adsorbierte Kation in den Tonmineralien, während  $\text{Na}^+$  praktisch nicht mehr vorhanden ist. Ausserhalb des Infiltrationsgebiets ist der marine Einfluss noch vorhanden und zeigt sich in der hohen Konzentration des Na-Austauschers.

### **3.3 Fliesswege durch den Bartonian-Ton sowie im Ledo-Paniselian-Aquifer und Berechnung hydraulischer Modellalter**

#### **3.3.1 Beschreibung der Fliesslinien**

Aufgrund der Modellierung der Grundwasserspiegelhöhen in Walraevens (1988 und 1990) sind Fliesswege ausgehend vom wichtigsten Infiltrationsgebiet bei Ursel ungefähr radial in Richtung Norden bzw. NNE bis zur Nordsee denkbar (s. *Fig. 2.2*). In dieser Abfolge zunehmende Verweilzeiten bzw. zunehmende Anteile alter Grundwasserkomponenten unterstützen solche Fliesspfade (vgl. Kap. 4).

In Kap. 3.4 wird die hydrochemische Entwicklung der beprobten Grundwässer in Fliessrichtung untersucht. Die ungefähre Grundwasserflussrichtung wird dabei vereinfacht als Entfernung zum Infiltrationsgebiet dargestellt unter Berücksichtigung der Lage der beiden Infiltrationsgebiete. Eine solche Betrachtung erlaubt allerdings nur tendenzielle Aussagen über eine mögliche Grundwasserentwicklung, da die Grundwasserbewegung nicht unbedingt entlang einer einzigen Fliesslinie erfolgt, sondern das natürliche Fliesssystem im Untergrund im Detail sehr viel komplizierter ist und sich im Laufe der Zeit verändert haben könnte, nicht zuletzt weil zwei sich möglicherweise gegenseitig beeinflussende Infiltrationsgebiete vorhanden sind (Hauptinfiltrationsgebiet bei Ursel und mit seiner erst seit dem LGM/Pleistozän aktiven Fortsetzung nach Osten bei Eeklo) und weil das System bedingt durch lokale Grundwasserentnahmen (Pumpen) gestört wird. Hinweise auf einen zu stark idealisierten Fliesspfad ergeben sich beispielsweise daraus, dass die Entwicklung des Chemismus der verschiedenen Wasser-

typen in Fliessrichtung im Detail nicht immer ein eindeutiges sequenzielles Muster mit der Fliessdistanz und auch teilweise keine entsprechende Tiefenabhängigkeit zeigt (vgl. *Fig. 3.1* und Kap. 3.4). Ausserdem variierten aufgrund der vielfachen morphologischen und klimatischen Veränderungen und der damit verbundenen Grundwasserspiegelschwankungen seit Ausgang des Tertiärs in Zusammenhang mit den pleistozänen Warm- und Kaltzeiten (s. Kap. 2.4) im Laufe der Zeit die Infiltrations- und Exfiltrationsbedingungen, und auch das zeitlich begrenzte Vorhandensein von Permafrost während der letzten Eiszeit beeinflusste die Fliessbedingungen im Aquifer.

### 3.3.2 "Schnelle" – "langsame" Fliesspfade

Es gibt aufgrund von hydrogeologischen und hydrochemischen Untersuchungen an Porenwässern aus Bohrkernen Hinweise für die Existenz von bevorzugten Fliesspfaden im Bartonian-Ton, entlang derer der Grundwasserfluss relativ beschleunigt ist und somit die Kationen (viel) schneller ausgelaugt werden, insbesondere nahe dem wichtigsten Infiltrationsgebiet bei Ursel. Der Bartonian-Ton weist im Untersuchungsgebiet v. a. in seinem obersten Bereich sandige Einschaltungen auf und kann damit lokal etwas durchlässiger sein (vgl. Walraevens 1990, Palaeaux 1999 und *Fig. 3.1*). In Bereichen, in denen ein wenig entwickelter Wassertyp mit vergleichsweise niedriger Mineralisation weit in Fliessrichtung vorgreift (vgl. *Fig. 2.2*) handelt es sich wohl um schnellere Fliesspfade (entspricht etwa dem Bereich des "bevorzugten Fliesspfads" in *Fig. 2.2*). Dies gilt v. a. für die Proben 12 (Fliesspfad Richtung Süden), 1, 3, 4, 6, 7, 9, 10, 13, 17, 18, 24, 32, 33, 34 sowie MW901 (s. *Tab. 3.4*). Bei den höher mineralisierten Wässern (GD034, 11, 22 und 23) in grösserer Entfernung zum Infiltrationsgebiet spielt ein schnellerer Fliesspfad durch den Bartonian-Ton eine untergeordnete Rolle. Für die Probe 5 (möglicherweise gestörte Bedingungen ?) sowie TB532 aus dem Infiltrationsgebiet bei Ursel (vergleichsweise grosse Probenahmetiefe) wird eine eher langsamere Infiltration durch den Bartonian-Ton angenommen. Bei der oberflächennahen Probe 12 ebenfalls aus dem Infiltrationsgebiet Ursel (mit südlicher Grundwasserfliessrichtung) wird die Dauer für die Infiltration mit < 167 Jahren abgeschätzt.

### 3.3.3 Berechnung hydraulischer Modellalter

Walraevens & Cardenal (1994 und 1999) untersuchten mithilfe eines kombinierten geochemischen und Transport-Modells (Code PHREEQM) "Freshening" mariner Sedimente und konnten bestätigen, dass die Infiltration über den Bartonian-Ton in den Ledo-Paniselian-Aquifer bevorzugt über bestimmte Fliesspfade erfolgt. Dabei wird für den Bartonian-Ton eine hydraulische Durchlässigkeit  $K$  von durchschnittlich  $10^{-9} \text{ m s}^{-1}$  vorgeschlagen (ca. eine höhere Grössenordnung als die anhand von Laborversuchen ermittelte Durchlässigkeit, vgl. Walraevens & Cardenal 1999), die mit den Druckhöhenmessungen im Ledo-Paniselian-Aquifer konsistent ist und bevorzugte Fliesspfade berücksichtigt, über die hauptsächlich die Infiltration erfolgt. Die Abschätzung der Grundwasserfliessgeschwindigkeit bzw. der Grundwasserverweildauer erfolgt nach dem *Gesetz von Darcy*:

$$v = -K \times I \quad (\text{Glg. 3.3.1})$$

mit:

der Fliessgeschwindigkeit  $v$ , der hydraulischen Durchlässigkeit  $K$  und dem hydraulischen Gradienten  $I$  (abgeleitet aus *Fig. 2.2* im Untersuchungsgebiet liegt  $I$  von Süden nach Norden bei ca. 0.1 bis  $0.01 \text{ m km}^{-1}$ ).

Unter Berücksichtigung der Porosität  $n$  ( $n = 0.3$ ) lässt sich daraus die Porenfliessgeschwindigkeit ableiten (dividiert durch  $n$ ). Die hydraulischen Modellparameter des Ledo-Paniselian-Aquifers und Bartonian-Tons sind in *Tab. 3.3* dargestellt. Mit den modellierten Porenfliessgeschwindigkeiten wurden sogenannte "hydrogeochemische bzw. hydraulische Modellalter", d. h. unterirdische Grundwasserverweilzeiten ermittelt (*Tab. 3.4*). Diese begrenzen den zu erwartenden Rahmen der  $^{14}\text{C}$ -Modellalter in Kap. 4.

Die dabei zugrunde gelegten konzeptuellen Modellberechnungen (nach Walraevens 1988, Walraevens & Cardenal in Aplin et al. 1999 und Walraevens et al. 2007) setzen voraus, dass der Grundwasserfluss im Bartonian-Ton vertikal nach unten gerichtet (vertikaler Darcy-Fluss) und im Ledo-Paniselian-Aquifer subhorizontal ist. Im Bartonian-Ton ist der Grundwasserfluss ca. 1 bis 2 Größenordnungen niedriger als im Aquifer. Die durchsickerte Mächtigkeit des Bartonian-Tons im Bereich des Infiltrationsgebiets beträgt ca. 15 bis 25 m (bei Ursel ca. 18 m, Annahme: 20 m), dagegen ist der Fliessweg im Aquifer einige Zehnerkilometer lang. Ausserhalb des Infiltrationsgebiets nimmt die Geschwindigkeit durch den Aquifer graduell in Fliessrichtung ab, da ein Teil des Grundwassers unter natürlichen Bedingungen den Aquifer aufgrund des vertikal nach oben gerichteten Grundwasserstroms verlässt.

Tab. 3.3: Durch hydrogeochemische Modellierung abgeschätzte hydraulische Parameter im Grundwassersystem (verändert nach Walraevens 1988, Walraevens & Cardenal in Aplin et al. 1999 und Walraevens et al. 2007)

Die Porenfliessgeschwindigkeit wird jeweils mit einer geschätzten Porosität  $n = 0.3$  für den Bartonian-Ton und den Ledo-Paniselian-Aquifer berechnet.

Hydrogeologische Einheit	Darcy-Fliessgeschwindigkeit $v$ [ $\text{m a}^{-1}$ ]	Porenfliessgeschwindigkeit $V$ [ $\text{m a}^{-1}$ ]	Hydraulische Durchlässigkeit $K$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]	Diffusionskoeffizient $D$ [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ]
Bartonian-Ton (langsamer Fliesspfad)	0.01 (vertikal)	0.033	$\sim 3.2 \times 10^{-10}$	
Bartonian-Ton (schneller Fliesspfad)	0.036 (vertikal)	0.12	$\sim 1.1 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-9}$ Dispersivität: 1.5 m
Ledo-Paniselian-Aquifer (oberster Bereich)	1.6 (unmittelbare Nähe zum Infiltrationsgebiet)	5.33	$\sim 5.1 \times 10^{-8}$	Diffusion vernachlässigt, da Fliessgeschwindigkeit $> 3 \text{ m a}^{-1}$
Ledo-Paniselian-Aquifer gesamt	0 – 12 km: 0.45 0 – 12 km (schneller Fliesspfad): 1.0 12 – 28 km: 0.09	0 – 12 km: 1.5 0 – 12 km (schneller Fliesspfad): 3.3 12 – 28 km: 0.3	$\sim 2.9 \times 10^{-8}$  $\sim 2.9 \times 10^{-9}$	$1 \times 10^{-8}$  $1 \times 10^{-9}$ Dispersivität: 1500 m

Die vertikale Darcy-Fliessgeschwindigkeit durch den Bartonian-Ton im Infiltrationsgebiet wurde durch mathematische Modellierung des Grundwasserflusses (Walraevens 1988) abgeleitet und ergab im Durchschnitt ca.  $0.036 \text{ m a}^{-1}$  (vgl. *Tab. 3.32*). Für eine Porosität  $n = 0.3$  ergibt sich daraus eine Porenfliessgeschwindigkeit von  $0.12 \text{ m a}^{-1}$  (vgl. Walraevens et al. 2007). Innerhalb des Ledo-Paniselian-Aquifers wird die Grundwasserbewegung in eine subhorizontale Bewegung konvertiert und nimmt in Fliessrichtung von ca.  $1.6 \text{ m a}^{-1}$  auf  $0.4 \text{ m a}^{-1}$  in 15 bis 20 km Entfernung vom Infiltrationsgebiet

ab. Daraus lässt sich eine durchschnittliche Darcy-Geschwindigkeit von  $1 \text{ m a}^{-1}$  in erster Näherung ableiten (entspricht einer Porenfliessgeschwindigkeit von  $3.3 \text{ m a}^{-1}$ ), die jedoch nur für den schnelleren Fliesspfad Gültigkeit hat (ergibt vergleichsweise junge hydraulische Modellalter). Für die Proben ausserhalb des Bereichs der schnelleren Fliesspfade wird in der vorliegenden Arbeit eine solche Fliessgeschwindigkeit als nicht repräsentativ (zu schnell) für den ersten Teil des Aquifers erachtet, welche die graduelle Abnahme der Grundwassermenge durch einen aufwärts gerichteten Fluss zu wenig berücksichtigt (vgl. Kap. 2.3) und deshalb ein Wert von  $0.45 \text{ m a}^{-1}$  (entspricht  $1.5 \text{ m a}^{-1}$ ) verwendet (vgl. Tab. 3.3).

Tab. 3.4: Hydraulische Modellalter für den Ledo-Paniselian-Aquifer

Berechnet anhand der abgeschätzten Porenfliessgeschwindigkeiten im Ledo-Paniselian-Aquifer: 0 – 12 km (LPA1) =  $1.5 \text{ m a}^{-1}$  bzw.  $3.3 \text{ m a}^{-1}$  (schneller Fliesspfad), 12 – 28 km (LPA2) =  $0.3 \text{ m a}^{-1}$  (z. B. 17.4 km:  $12000/1.5 + 5400/0.3$ ) und im Bartonian-Ton (BA): Schnell  $0.12 \text{ m a}^{-1} = 167 \text{ a}$ , Langsam  $0.033 \text{ m a}^{-1} = 606 \text{ a}$ . Mächtigkeit des Bartonian-Tons ca. 20 m.

Proben- bezeichnung (Distanz zum Infiltrationsge- biet in km)	Hydraulisches Alter [a]  BA + LPA1 + LPA2 = Gesamtalter	Proben- bezeichnung (Distanz zum Infiltrationsge- biet in km)	Hydraulisches Alter [a]
TB532 (1.6)	$606 + 485 = 1100$ (Infil.geb., tief)	16 (9.7)	$606$ (sekundäres Infiltrationsgebiet)
MW901 (8.1)	$167 + 2455 = 2600$	17 (11.5)	$606 + 7667 = 8300$
VZELE (17.4)	$606 + 8000 + 18000 = 26600$	18 (11.6)	$606 + 7733 = 8300$
GD034 (19.8)	$167 + 3636 + 26000 = 29800$	19 (13.1)	$606 + 8000 + 3667 = 12300$
GROEDE (27.9)	$606 + 8000 + 53000 = 61600$	20 (13.7)	$606 + 8000 + 5667 = 14300$
1 (5.1)	$167 + 1545 = 4000$	21 (15.6)	$606 + 8000 + 12000 = 20600$
2 (6.7)	$606 + 4467 = 5100$	22 (18)	$167 + 3636 + 20000 = 23800$
3 (8.3)	$167 + 2515 = 2700$	23 (17.7)	$167 + 3636 + 19000 = 22800$
4 (8.1)	$167 + 2455 = 2600$	24 (9.1)	$167 + 2758 = 2900$
5 (9)	$606 + 6000 = 6600$	25 (7)	$606 + 4667 = 5300$
6 (10.7)	$167 + 3242 = 3400$	26 (16.7)	$606 + 8000 + 15667 = 14300$
7 (11.9)	$167 + 3606 = 3800$	27 (11)	$606 + 7333 = 7900$
8 (6.8)	$606 + 4533 = 5100$	28 (10.9)	$606 + 7267 = 7900$
9 (12.5)	$167 + 3636 + 1667 = 5300$	29 (13.7)	$606 + 8000 + 5667 = 13800$
10 (14.1)	$167 + 3636 + 7000 = 10800$	30 (14.4)	$606 + 8000 + 8000 = 16600$
11 (18.2)	$167 + 3636 + 20667 = 24500$	31 (19.2)	$606 + 8000 + 24000 = 32600$
12 (0)	$< 167$ (Infiltrationsgebiet)	32 (11.7)	$167 + 3545 = 3700$
13 (2.9)	$167 + 879 = 1000$	33 (11.3)	$167 + 3424 = 3600$
14 (9.3)	$606 + 6200 = 6800$	34 (10.9)	$167 + 3303 = 3500$
15 (8.9)	$606 + 5933 = 6500$		

Für den weiter vom Infiltrationsgebiet entfernten Aquiferbereich im Norden musste ein anderer Durchschnittswert für die Fliessgeschwindigkeit evaluiert werden, da dort die Grundwasserbewegung sehr eingeschränkt ist ( $< 0.1 \text{ m a}^{-1}$  anhand des Fliessmodells bzw.  $< 0.33 \text{ m a}^{-1}$ ), aufgrund der geochemischen Modellierung des "Freshening" im Ledo-Paniselian-Aquifer mit dem Mischzellenmodell PHREEQM wurde ein Wert von  $0.09 \text{ m a}^{-1}$  ermittelt (entspricht einer Porenfliessgeschwindigkeit von  $0.3 \text{ m a}^{-1}$ ), um die geochemischen Felddaten mit dem Modellansatz reproduzieren zu können. Die Modellierung der hydraulischen Alter wurde somit in 2 bis 3 Schritten (je nach Entfernung zum Infiltrationsgebiet) durchgeführt (vgl. Walraevens et al. 2007, geändert, s. *Tab. 3.3*):

1. Langsamer vertikaler Grundwasserfluss durch eine dünne Tonschicht (ca. 20 m mächtig) innerhalb der ungesättigten Zone = 167 a (entspricht schnellem Fliesspfad) bzw. = 606 a (entspricht langsamem Fliesspfad).
2. Im Aquifer wurde zuerst der Übergang Bartonian-Ton in den Ledo-Paniselian Aquifer (bis 12 km vom Infiltrationsgebiet entfernt) mit relativ hoher Fliessgeschwindigkeit modelliert (subhorizontaler Grundwasserfluss) = 8000 a bzw. für den schnellen Fliesspfad = 3636 a; mit diesen ersten beiden Schritten können die ersten 12 km Fliessweg im Ledo-Paniselian-Aquifer modelliert werden.
3. Danach erfolgt der Übergang von den ersten 12 km im Aquifer zum weiter entfernten nördlichen Aquiferbereich mit niedriger Fliessgeschwindigkeit (weiterer 16 km langer Fliessweg) = 53'000 a.

Auf diese Weise wurde mit drei verschiedenen Simulationen ein Fliessweg von ca. 28 km und ein Zeitbereich von ca. 61'600 Jahren modelliert. Insgesamt gesehen sind jedoch die ungefähr eiszeitlich infiltrierten Wässer zu jung, d. h. aufgrund des Permafrosts – der dazu führte, dass die Infiltration während der Kaltzeit zum Erliegen kam – müssten diese Grundwässer im ersten Bereich des Ledo-Paniselian-Aquifers (LPA1) viel langsamere Infiltrationsgeschwindigkeiten aufweisen (vgl. auch  $^{14}\text{C}$ -Modellalter in Kap. 4 und Edelgastemperaturen in Kap. 3.5.5 und *Anhang A*). Dem kann mit einer an die gemessene Edelgastemperatur angepassten kaltzeitlichen Korrektur von mindestens +5000 Jahren ( $0 - 4^\circ \text{C}$ : 10'000 a für die Proben 6, 7, 9, 19, 20, 29, 32 und 33,  $5 - 6^\circ \text{C}$ : 8000 a für die Proben 8, 10, 18, 24, 30 und MW901 sowie  $7^\circ \text{C}$ : 5000 a für die Proben 2, 17, 27 und 34) entsprechend der ungefähren Bandbreite für die Dauer der Permafrostzeit des LGM für das Untersuchungsgebiet (s. Kap. 2.4 und *Tab. 2.1* und evtl. grösserer Mächtigkeit des Bartonian-Tons während der Eiszeit) Rechnung getragen werden. Damit wird ein "Gap" explizit vorausgesetzt, d. h. dass während der Eiszeiten die Infiltration infolge von Permafrost teilweise zum Erliegen kam. In *Fig. 3.3* sind die für den Ledo-Paniselian-Aquifer abgeschätzten "hydrogeochemischen bzw. hydraulischen Modellalter" unter Berücksichtigung einer solchen Korrektur für eine eiszeitliche Infiltration dargestellt. Der implizierte Gap lässt sich – wenn auch wenig überzeugend – zwischen etwa 17'000 und 21'000 Jahren ungefähr 13 km entfernt vom Infiltrationsgebiet erkennen.

Das Vorhandensein eines derartigen "Gap" soll in Kap. 4 durch die  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung und Interpretation der berechneten Modellalter anhand klimasensitiver Parameter näher verifiziert werden.

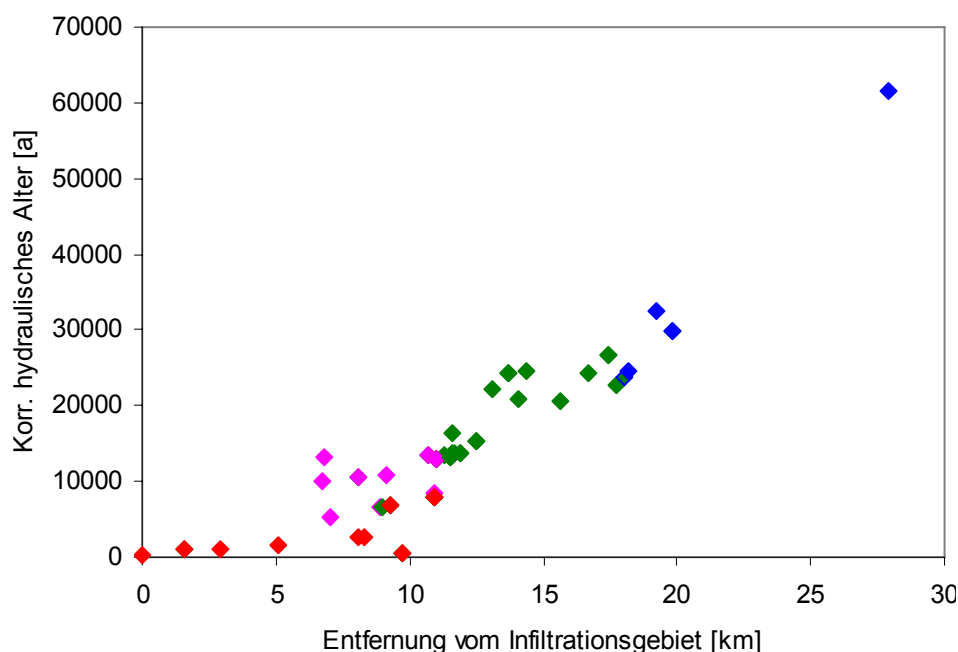


Fig. 3.3: Korrigierte hydraulische Modellalter des Ledo-Paniselian-Aquifers

Dargestellt sind die Werte aus *Tab. 3.3*, mit Berücksichtigung der jeweiligen Korrektur für Permafrost (Grundwasserfluss kommt zum Erliegen) in Abhängigkeit von der Edelgastemperatur (+ 5000 bis + 10'000 Jahre, vgl. Text) für eiszeitlich infiltrierte Grundwässer aufgetragen gegen die Entfernung zum Infiltrationsgebiet; in Farbe Wassertyp gemäss *Fig. 2.2 unten*.

### 3.4 Beschreibung der hydrochemischen Messergebnisse (Rohdaten)

Für die Darstellung der hydrochemischen Daten wurden Grafiken mit den jeweiligen Messergebnissen der Kationen und Anionen (*Fig. 3.4, Fig. 3.5a und b*) sowie ausgewählter Stoffverhältnisse erstellt (*Fig. 3.13a und b*), aufgetragen gegen die ungefähre Entfernung zum primären Infiltrationsgebiet (bei Ursel). Deutlich ist dabei der Einfluss des zweiten sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo (entsprechende Proben: 16, 14, 15, 27, 27neu, 28 und 28neu sind in den Figuren *dunkel markiert*, möglicherweise sind auch weitere Proben betroffen) in den meisten gemessenen Konzentrationen ab ca. 10 km Entfernung zum primären Infiltrationsgebiet bei Ursel erkennbar. Mit Ausnahme der *Fig. 3.4* enthalten diese Darstellungen den gesamten Datensatz inklusive der Wiederholungsmessungen. Generell ist zu beachten, dass eine solche Fliessdistanz nur tendenziell der Grundwasserfliessrichtung entspricht, da die Probenahmestellen mit grosser Wahrscheinlichkeit auf verschiedenen Fliesslinien lokalisiert sind und diese zudem heute anders verlaufen könnten als in der Vergangenheit. Folglich widerspiegelt bei diesen Darstellungen eine entsprechende Konzentrationszu- oder -abnahme mit zunehmender Fliessdistanz nicht unbedingt eine tatsächliche Grundwasserevolution, sondern lediglich einen Trend. Ausserdem kann es "langsamere" und "schnellere" Fliesspfade geben (vgl. Kap. 3.3). Die Existenz solcher Fliesspfade soll anhand der folgenden Grundwasseruntersuchungsergebnisse verifiziert und analysiert werden.

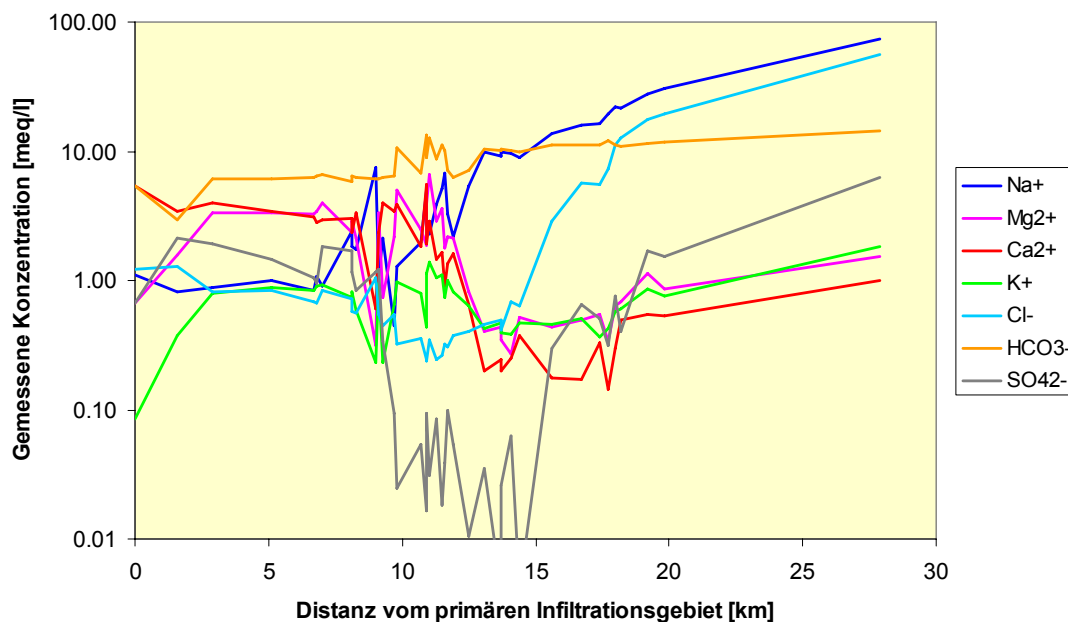


Fig. 3.4: Hydrochemische Messergebnisse (in meq/l) – Überblick über die wichtigsten Kationen und Anionen aufgetragen gegen die Distanz vom Infiltrationsgebiet

Dargestellt ist der gesamte Datensatz (ohne Wiederholungsmessungen) als Entwicklungstrends.

Bei den entnommenen Proben liegen folgende Messergebnisse für Kationen und Anionen sowie hydrochemische Parameter (mehr oder weniger vollständig) vor:

- Kationen: Hauptbestandteile  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  (als  $\text{SiO}_2$ ) sowie Nebenbestandteile und Spurenstoffe ( $< 1 \text{ mg/l}$ )  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  und  $\text{Sr}^{2+}$
- Anionen: Hauptbestandteile  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  sowie Nebenbestandteile und Spurenstoffe  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und z. T.  $\text{F}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{S}_2^-$
- Hydrochemische Parameter: pH-Wert, Eh, TDS (Summe der gelösten Bestandteile, "total dissolved solids")

Ausserdem wurden bestimmt:

- Isotopendaten: stabile Isotope  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  sowie  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  und  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ,  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ,  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  neben einem Tritiumwert
- Edelgase: He, Ar, Kr, Xe, Ne

Die Beschreibung der Isotopen- und Edelgasdaten erfolgt in Kap. 3.5.

Sämtliche der gemessenen hydrochemischen (und isotoopenhydrologischen) Daten sind in *Anhang A* (Tabelle Messdaten in mg/l) dokumentiert. Die hydrochemischen Analysen erfolgten im 'Laboratory for Applied Geology and Hydrogeology' der Universität Gent. Die Kationen wurden durch AAS ("atomic absorption spectrometry"), die Anionen wurden spektrophotometrisch bestimmt. Sulfat wurde mit einer gravimetrischen Methode analysiert.



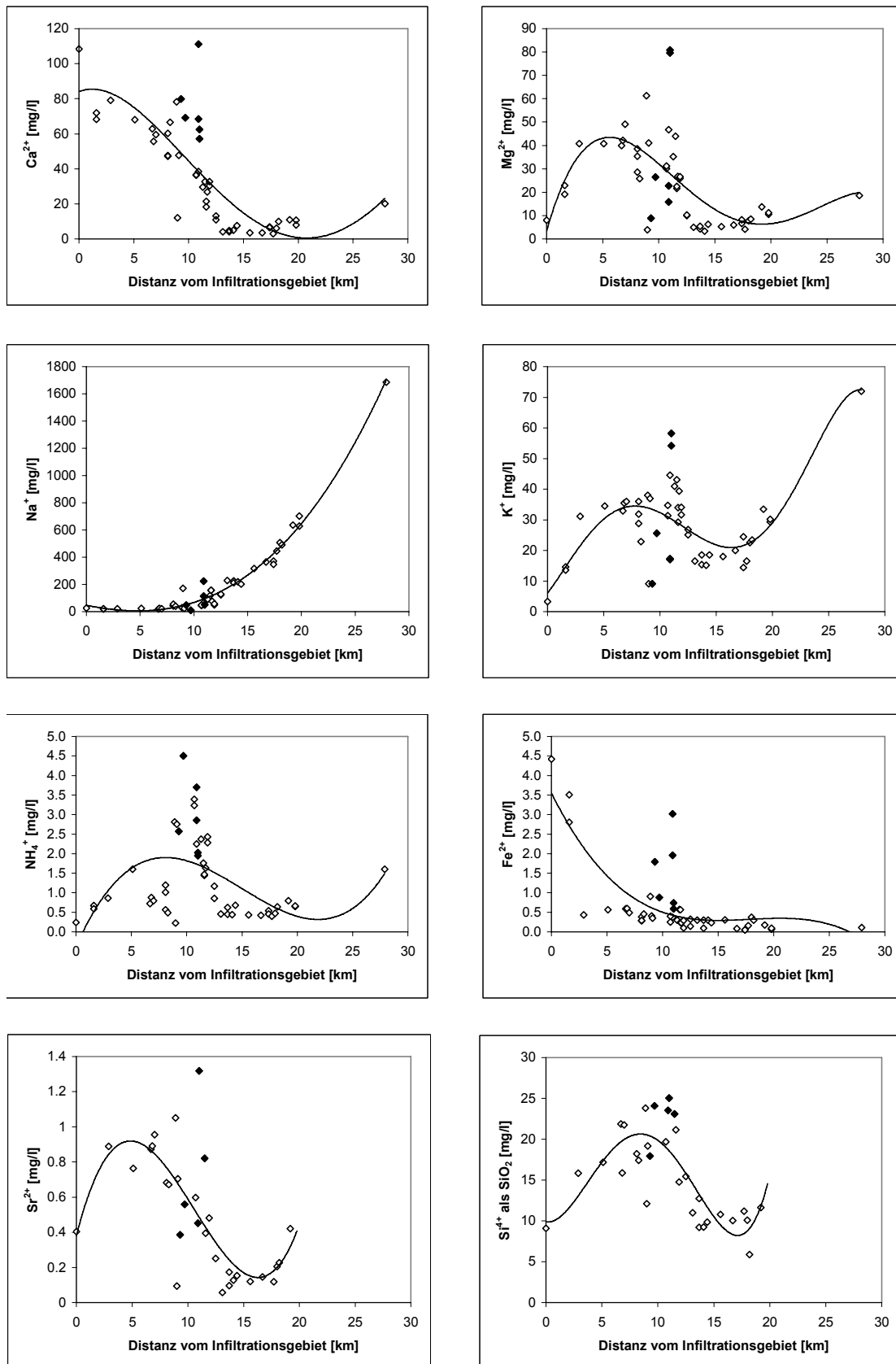


Fig. 3.5a: Gemessene Kationenkonzentrationen (Trendkurven: Polynome 3. Ordnung)

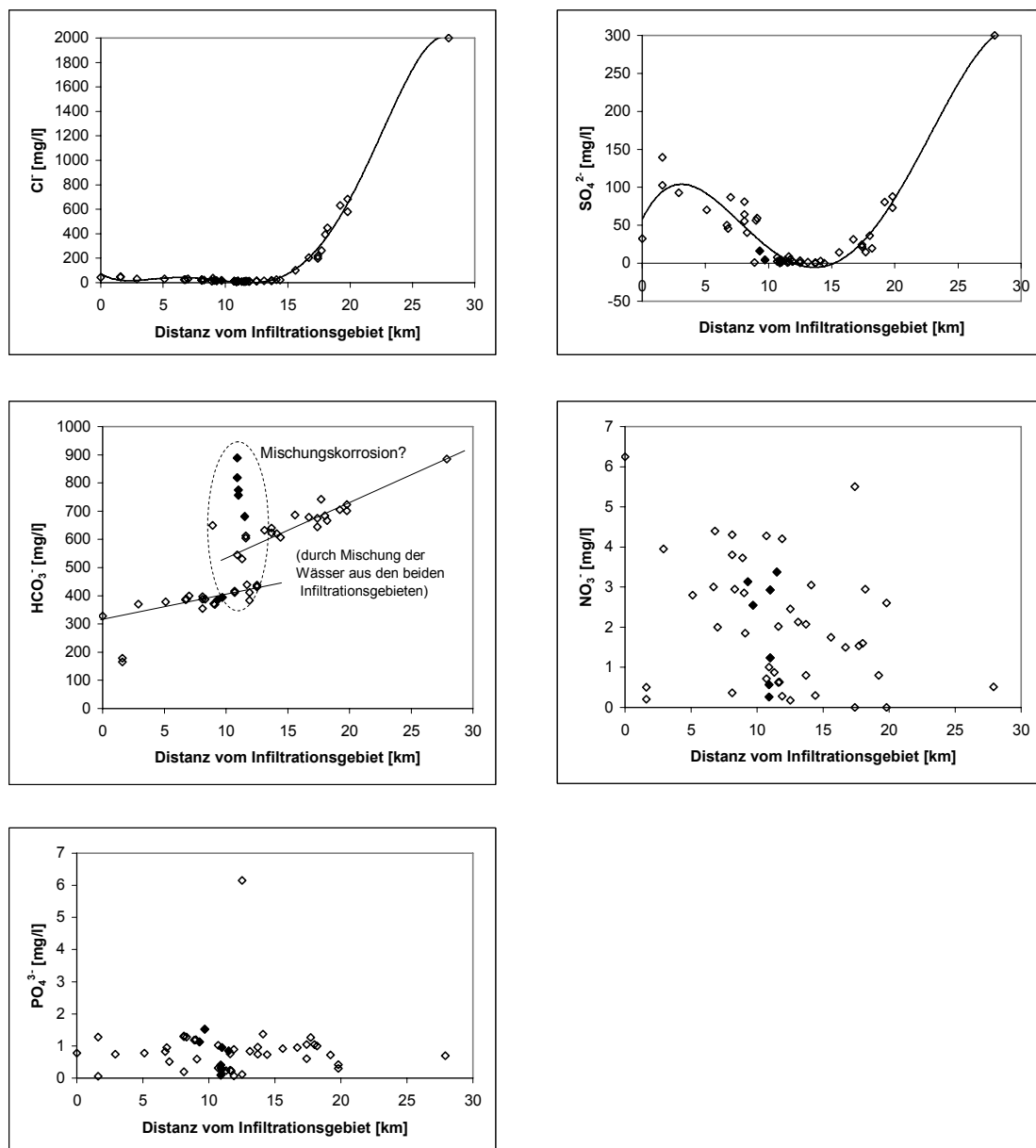


Fig. 3.5b: Gemessene Anionenkonzentrationen (Trendkurven: Polynome 3. Ordnung)

Entsprechend dem Prinzip der Elektroneutralität muss in einer hydrochemischen Vollanalyse die Summe der Anionen-Ladungen gleich der Summe der Kationen-Ladungen sein. Grössere Differenzen lassen vermuten, dass entweder Analysenfehler vorliegen oder zumindest ein wichtiger Bestandteil in der Probe nicht analysiert worden ist. Eine ausgeglichene Ionenbilanz ist grundsätzlich ein Indiz für eine sorgfältige Analyse. Die Übereinstimmung der Kationen- mit den Anionensummen ist generell gut, die Abweichungen betragen mit zwei Ausnahmen maximal etwa  $\pm 2\%$  und liegen zwischen  $-1.86\%$  (30) und  $+2.70\%$  (34, 27neu) (vgl. *Anhang B*).

Nachstehend erfolgt eine detaillierte Beschreibung der gemessenen Konzentrationen im Grundwasser mit steigender Distanz zum Infiltrationsgebiet. Zuerst erfolgt die Diskussion der Kationen, dann werden die Anionen beschrieben, schliesslich weitere

hydrochemische Parameter und stoffliche Verhältnisse. Dabei wird jeweils zuerst ein Abschnitt mit einer kurzen Einführung zur prinzipiellen Genese und generellen Prozessen aus der Literatur gegeben (s. z. B. Stumm & Morgan 1981, Hem 1992 und Appelo & Postma 1996) bevor auf die Verhältnisse innerhalb des Ledo-Paniselian-Aquifers eingegangen wird. Die eigentliche geochemische Modellierung der Daten erfolgt erst in Kap. 4.

Fig. 3.4 zeigt die generellen regionalen Entwicklungstrends der wichtigsten Kationen und Anionen (in meq/l) im Untersuchungsgebiet auf. Die Verteilung der entsprechenden Konzentrationen an Kationen und Anionen (in mg/l), die in den entnommenen Wasserproben gemessen wurden, geht aus Fig. 3.5a und b hervor.

### 3.4.1 Kationen

#### Ca<sup>2+</sup>

Calcium ist das häufigste der Erdalkalimetalle, häufigster Hauptbestandteil gesteinsbildender Mineralien sowie die Hauptkomponente bei den meisten natürlichen Wässern. Es nimmt zudem am Kationenaustausch zwischen Grundwasser und Alumosilikaten (z. B. Tonmineralien) sowie anderen Mineraloberflächen teil. Am häufigsten liegt Calcium in Sedimentgesteinen in Form von Flachwasserkarbonaten vor, d. h. Calcit  $\text{CaCO}_3$  und Dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Kalkstein besteht v. a. aus Calcit mit Mg-Karbonat bzw. Magnesit und anderen Verunreinigungen. Als Dolomit wird gemeinhin ein Mineral bezeichnet, das theoretisch ein Ca : Mg-Verhältnis von annähernd 1 : 1 aufweist. Dolomit wird häufig sekundär gebildet, durch Dolomitisierung von primären Calciten (d. h. durch simultane Calcitlösung und Ausfällung von Dolomit aus einer im Gestein zirkulierenden wässrigen Lösung, wie im Verhältnis von ca. 1 : 3 aufkonzentriertes Meerwasser nach der Gipsausfällung). Die Ca-Konzentration in Lösung wird durch Gleichgewichtsreaktionen, wie die Ausfällung von Karbonat kontrolliert (Löslichkeitskontrolle) und begrenzt. Löslichkeitsprodukte und Gleichgewichtskonstanten einiger Karbonatminerale sind in Tab. 3.5 aufgelistet. Die Lösung von Gips / Anhydrit kann ebenfalls zum gelösten Ca<sup>2+</sup> im Grundwasser beitragen.

Tab. 3.5: Löslichkeitsprodukte  $K_{sp}$  (25° C) und Gleichgewichtskonstanten  $pK$  für einige Karbonate nach Nordstrom et al. (1990)

Mineral	$K_{sp}$ (25° C)	$pK$ (= $-\log K_{sp}$ )
Calcit $\text{CaCO}_3$	$3.3 \times 10^{-9}$	8.48
Aragonit $\text{CaCO}_3$	$4.6 \times 10^{-9}$	8.34
Magnesit $\text{MgCO}_3$	$5.8 \times 10^{-9}$	8.24
Dolomit (geordnet) $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$8.3 \times 10^{-18}$	17.09

Im westlichen Infiltrationsgebiet bei Ursel und bei einer weiteren Probe in der Zentralsenke des Flämischen Tals (in Richtung des ungespannten Gebiets, Probe 28), süd-

östlich des Infiltrationsgebiets bei Eeklo ist der  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt höher als 100 mg/l, dies lässt sich auf die Lösung von  $\text{CaCO}_3$  durch v. a. in der Bodenzone produziertes  $\text{CO}_2$  zurückführen. Die Wiederholungsprobe (28neu) im Juli 2001 ergab allerdings wieder niedrigere Gehalte (ca. 60 mg/l) und ändert ausserdem den Wassertyp in ein Wasser des  $\text{NaHCO}_3$ -Typs (vgl. *Tab. 3.2*). Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Bandbreite beträgt bei allen  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern ca. 60 – 110 mg/l.

Die Lösung von Calcit ist für die Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers der bestimmende Prozess und erfolgt entsprechend folgender Gleichung:



Die untersuchten  $\text{MgHCO}_3$ -Wässer weisen eine Bandbreite von etwa 40 – 80 mg/l  $\text{Ca}^{2+}$  auf. Die den beiden Infiltrationsgebieten am nächsten gelegenen Probenahmestellen des  $\text{MgHCO}_3$ -Wassertyps weisen  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalte > 50 mg/l auf, wobei im Osten generell höhere Gehalte bestimmt wurden als im westlichen Gebiet. Dort ist dementsprechend auch die Gesamthärte höher als im westlichen Bereich des Untersuchungsgebiets (vgl. *Anhang A*).

Weiter nach N bzw. NNE nehmen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen in den  $\text{MgHCO}_3$ - und  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern tendenziell ab, infolge des Austauschs von  $\text{Ca}^{2+}$  gegen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$ . Für die  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer betragen die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen etwa 3 – 30 mg/l. Grundwässer mit deutlichem Einfluss durch Kationenaustauschprozesse weisen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen < ca. 40 mg/l auf, dabei handelt es sich um sämtliche  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer (Ausnahme Probe 28neu im Bereich der Zentralsenke des Flämischen Tals, s. oben). Im versickernden Wasser vorliegendes  $\text{Ca}^{2+}$  wurde gegen  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  der im Aquifergestein und v. a. in den darüber liegenden abdichtenden Schichten des Bartonian-Tons enthaltenen Tonminerale ausgetauscht, wodurch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration im Grundwasser erniedrigt worden ist.

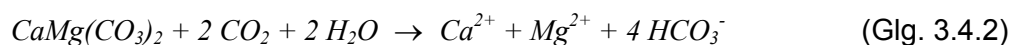
Die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration schwankt bei den  $\text{NaCl}$ -Wässern um die 10 mg/l (an der Nordseeküste bei Groede beträgt sie etwa 20 mg/l). Im nördlichen Bereich des Untersuchungsgebiets ist das Grundwasser folglich wieder etwas weniger beeinflusst durch Kationenaustauschprozesse als bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern, und es ist ein geringer Einfluss durch Zumischung von (fossilem) Meerwasser erkennbar (vgl. Kap. 3.4.2, Cl<sup>-</sup>).

Insgesamt nimmt  $\text{Ca}^{2+}$  vom Infiltrationsgebiet in Fliessrichtung deutlich bis etwa 13 km Fliessdistanz ab – wobei die Abnahme auf den ersten etwa 7 km eher flach verläuft – und bleibt dann ungefähr gleich ( $\leq 10$  mg/l) bis die Konzentration zu den  $\text{NaCl}$ -Wässern (ab ca. 18 km) wieder etwas zunimmt (vgl. *Fig. 3.4 und 3.5a*). Deutlich zeichnet sich der Einfluss des östlichen sekundären Infiltrationsgebiets sowie die Nähe zum ungespannten Gebiet (Zentralsenke des Flämischen Tals) im Ca-Konzentrationsverlauf mit erhöhten Werten bei den Proben 16, 27, 27neu sowie 14, 28 und 28neu in ca. 10 km Entfernung zum primären Infiltrationsgebiet ab (vgl. dunkel markierte Proben in *Fig. 3.5a*). Die in den Wasserproben gemessenen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen lassen sich in erster Linie auf die Lösung von Calcit (unter offenen Bedingungen) zurückführen. Ein erhöhter  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt weist auf eine kürzere Verweilzeit des Grundwassers im Untergrund hin.

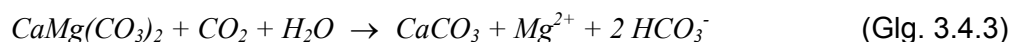
**Mg<sup>2+</sup>**

Magnesium zählt ebenfalls zu den Erdalkalimetallen und weist ein ähnliches Kationenaustauschverhalten wie Calcium auf (Adsorption an Tonmineralien und anderen Austauschoberflächen). Im Grundwasser gelöstes Magnesium kann ein Hinweis auf im Aquifer vorhandenen Dolomit und Mg-*Calcit* sein. Im *Calcit* können in bestimmten Mengen Magnesium-Ionen an Stelle der Calcium-Ionen eingebaut werden (*Tief-Mg-*Calcit**, *Hoch-Mg-*Calcit** entsprechend p-, T-, pH-Bedingungen, Mg/Ca-Verhältnis, SO<sub>4</sub>-Gehalt etc.). In Sedimenten kommt Mg häufig in Form von Chlorit oder Dolomit (Verhältnis Ca : Mg etwa 1) vor. Magnesium ist in signifikanten Mengen in den meisten Kalken enthalten ("unreiner *Calcit*"). Es gibt Mischungen zwischen Magnesium- (Ca : Mg < 1) und Calcium-Karbonaten (Ca : Mg > 1). Magnesit, d. h. Mg-Karbonat, ist etwa doppelt so löslich wie *Calcit* (vgl. *Tab. 3.5*), seine Lösung erfolgt allerdings viel langsamer. Die Löslichkeit von Dolomit ist im Vergleich zu *Calcit* viel geringer (s. *Tab. 3.5*) und langsamer, Dolomitlösung findet daher meist unterhalb des Grundwasserspiegels, d. h. unter eher geschlossenen Bedingungen statt und wird durch das CO<sub>2</sub>-Angebot begrenzt.

Die kongruente Lösung von Dolomit wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Die inkongruente Lösung von Dolomit, die zu einer Ausfällung von reinem *Calcit* führt, lässt sich durch folgende Gleichung beschreiben:



Ob Dolomitlösung zu den gemessenen Mg<sup>2+</sup>-Konzentrationen im Ledo-Paniselian-Aquifer beigetragen haben könnte, wird in *Fig. 3.6* näher erläutert.

Die Mg<sup>2+</sup>-Konzentrationen sind im westlichen Infiltrationsgebiet bei Ursel mit Werten um die 25 mg/l ziemlich niedrig (im östlichen Infiltrationsgebiet bei Eeklo mit ca. 30 mg/l geringfügig höher) und lassen sich möglicherweise teilweise auf die Lösung von Magnesium-haltigem *Calcit* durch gelöstes CO<sub>2</sub> (*Mg-*Calcit** kommt im Mineralbestand des Ledo-Paniselian-Aquifers in geringen Mengen vor; Dolomitlösung wäre theoretisch möglich, Dolomit wurde aber nicht nachgewiesen) zurückführen (*Fig. 3.6*).

Weiter nach Norden bzw. NE, d. h. in Grundwasserflussrichtung, nehmen die gemessenen Konzentrationen durch Kationenaustausch zu. Die Bandbreite beträgt bei den CaHCO<sub>3</sub>-Wässern insgesamt etwa 8 – 40 mg/l Mg<sup>2+</sup>.

Mg<sup>2+</sup>-Konzentrationen > 30 mg/l zeichnen die untersuchten Grundwässer des MgHCO<sub>3</sub>-Typs aus und steigen infolge des zunehmenden Kationenaustauschs bis auf etwa 80 mg/l an. Die höchsten Werte wurden dabei im östlichen Bereich des in der letzten Eiszeit entstandenen äolischen Sandrücksens bei Eeklo gemessen (d. h. dieser Bereich ist weniger ausgewaschen). Auf dem Fließweg durch den Bartonian-Ton und innerhalb des Aquifers nimmt das Grundwasser Mg<sup>2+</sup>-Ionen auf, die auf den Tonmineraloberflächen adsorbiert sind, im Austausch gegen die im Grundwasser vorhandenen Ca<sup>2+</sup>-Ionen.

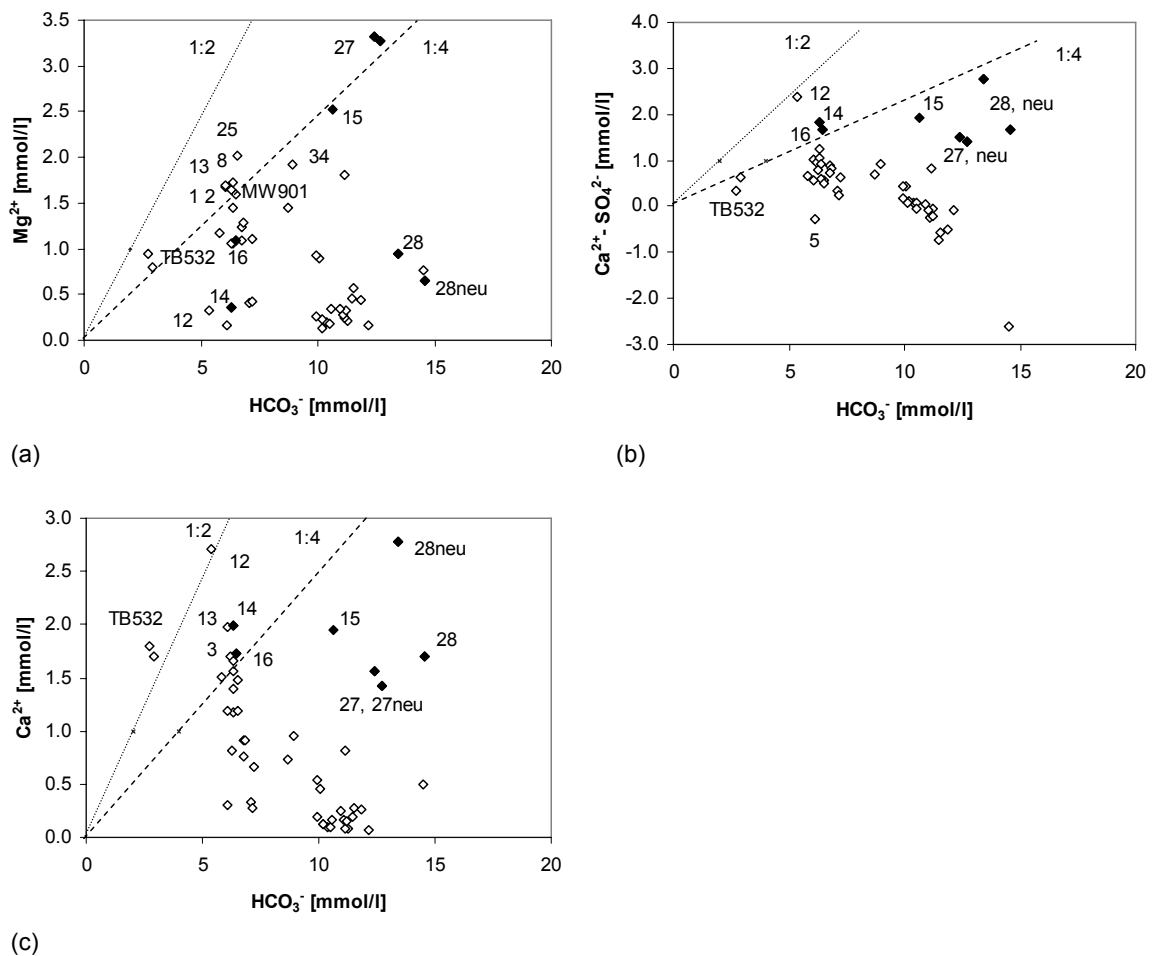


Fig. 3.6:  $\text{Mg}^{2+}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$  (a), gipsfreie  $\text{Ca}^{2+}$ -Quelle vs.  $\text{HCO}_3^-$  (b) und  $\text{Ca}^{2+}$  vs.  $\text{HCO}_3^-$  (c) in den Wasserproben zur Abklärung, ob Dolomitlösung zu den Mg-Konzentrationen im untersuchten Aquifer beitragen könnte

Die 1 : 2-Gerade kennzeichnet jeweils die inkongruente Lösung von Dolomit, die 1 : 4-Gerade die kongruente Lösung von Dolomit. Die meisten der Proben streuen unterhalb der beiden Geraden und weisen dementsprechend auf Kationenaustausch als Mg-Quelle der Wasserproben hin. Allenfalls im Bereich der Infiltrationsgebiete (Proben 12, TB532, 16) sowie im Flämischen Tal (Probe 14) könnte Dolomitlösung (Dolomit wurde aber im Mineralbestand nicht nachgewiesen) für die gemessenen Mg-Konzentrationen mit verantwortlich sein (a), (b), (c). Die am weitesten vom Infiltrationsgebiet entfernten Proben ganz im Norden sowie Probe 5 zeigen negative Werte für  $\text{Ca}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ , d. h. Gipslösung ist *nicht* der bestimmende Prozess für die Sulfatkonzentration in diesen Grundwässern (b).

Weiter in Fließrichtung nach Norden bzw. NNE nehmen die gemessenen  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalte in den Grundwässern wieder ab: Dort finden sich die Wässer des  $\text{NaHCO}_3$ -Typs mit Gehalten von ca. 3 – 40 mg/l, wobei der Grossteil der untersuchten Proben dieses Wassertyps  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalte < 10 mg/l aufweist, die hohen Werte wurden wiederum im östlichen Bereich bzw. nördlich des äolischen Sandrückens gemessen. Bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern wurde  $\text{Na}^+$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$  ausgetauscht, während aufgrund der Ionenselektivität  $\text{Mg}^{2+}$  immer noch vom Tonstein zurückgehalten wurde (daher ist der  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalt im Grundwasser nicht weiter erhöht).

Weiter nördlich und im NE werden NaCl-Grundwässer angetroffen mit  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalten von um die 10 mg/l, an der Nordsee ganz im Norden, bei Groede, beträgt der  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalt ca. 20 mg/l.

Insgesamt nehmen die in den beprobten Grundwässern gemessenen  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalte mit zunehmender Distanz bis etwa 7 km Entfernung zum Infiltrationsgebiet zu und in gleichem Masse bis etwa 13 km Entfernung wieder ab auf Werte  $< 10$  mg/l und schwanken schliesslich bei den Wässern des NaCl-Typs (ab ca. 18 km) um ca. 10 mg/l. Wiederum ist der Einfluss des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo im Konzentrationsverlauf erkennbar mit den höchsten gemessenen Mg-Gehalten (*Fig. 3.5a*). Die in den beprobten Grundwässern gemessenen Mg-Konzentrationen lassen sich in erster Linie auf Kationenaustausch zurückführen. Eine Zunahme des Mg-Gehalts weist auf eine zunehmende Verweilzeit des Grundwassers im Untergrund infolge Kationenaustausch hin (umgekehrt weist eine Abnahme des Mg-Gehalts auf abnehmenden Kationenaustausch hin).

### **$\text{Na}^+$**

Natrium ist das häufigste Alkalimetall im Periodensystem und nicht sehr reaktiv (in Lösungen mit einer Gesamtmineralisation TDS  $< 1$  g/l liegt Natrium generell ionisiert in Form von  $\text{Na}^+$  vor). Die Löslichkeit von  $\text{Na}^+$  wird nicht wie beim  $\text{Ca}^{2+}$  durch Ausfällungsreaktionen kontrolliert, daher können sehr hohe Konzentrationen an  $\text{Na}^+$  in Grundwässern auftreten.  $\text{Na}^+$  nimmt ebenfalls am Kationenaustausch teil und wird an Tonmineraloberflächen absorbiert, jedoch ist dessen Bindung weniger stark als diejenige divalenter, d. h. doppelt geladener Ionen, wie z. B. beim  $\text{Ca}^{2+}$ .

Im gesamten Infiltrationsgebiet wurde  $\text{Na}^+$  grösstenteils aus dem Tonstein ausgelaugt. Die  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen liegen bei den  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern grundsätzlich bei  $< 100$  mg/l, die Bandbreite beträgt dabei ca. 10 – 55 mg/l (Ausnahme Probe 28, im Bereich der Zentralsenke des Flämischen Tals mit  $\text{Na}^+$ -Gehalten  $> 100$  mg/l, Nähe zum ungespannten Gebiet).

Weiter nordöstlich, bei den  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern liegen die  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen im ähnlichen Bereich mit ca. 20 – 60 mg/l.

Die  $\text{NaHCO}_3$ -Front wurde mit der Grundwasserbewegung zunehmend weiter nach Norden bis NNE verlagert. Grundwässer des Typs  $\text{NaHCO}_3$  weisen prinzipiell  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen  $> 100$  mg/l auf. Die Bandbreite beträgt dabei ca. 50 – 450 mg/l, wobei generell im Bereich unmittelbar nördlich bzw. am Nordrand des äolischen Sandrückens (Proben 7, 9, 32, 33 im Bereich der schnellen Fliesspfade sowie 17 und 18) die niedrigeren Gehalte gemessen wurden.

Bei den NaCl-Wässern ist der  $\text{Na}^+$ -Gehalt mit ca. 500 – 700 mg/l bzw. ca. 1700 mg/l bei Groede noch höher.

$\text{Na}^+$ -Konzentrationen zwischen  $> 100$  mg/l und  $< 500$  mg/l weisen auf (intensiven) Kationenaustausch ( $\text{Ca}^{2+}$  gegen  $\text{Na}^+$ ) hin (vgl. Walraevens 1990), wobei der bzgl.  $\text{Na}^+$  abgeschätzte Meerwasseranteil (anhand *Tab. 3.1*) bei maximal 4 % liegt.  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen  $\geq 500$  mg/l beruhen hauptsächlich auf einer Zumischung von Meerwasser (d. h. der ursprünglich vorhandenen fossilen Porenlösung in den marinen Ablagerungen) zum infiltrierenden Süsswasser. In den vorliegenden Proben des NaCl-Typs beträgt der bzgl.  $\text{Na}^+$  abgeschätzte Meerwasseranteil maximal etwa 5 – 20 %.

Insgesamt nimmt die gemessene  $\text{Na}^+$ -Konzentration ab ca. 10 km Fließsdistanz etwa linear zu (Fig. 3.5a) in Übereinstimmung mit den geochemischen Modellierungen mithilfe des Computercodes PHREEQM der  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer nach Walraevens & Cardenal (1994 und 1999) und Cardenal & Walraevens (1994), die eine solche Zunahme in Zusammenhang mit Kationenaustausch bestätigen. Eine Zunahme der  $\text{Na}^+$ -Konzentration weist auf eine zunehmende Grundwasserverweilzeit im Untergrund hin.

## **K<sup>+</sup>**

Kalium ist im Ozean (vgl. Tab. 3.1) sowie in den meisten Grundwässern in wesentlich geringeren Konzentrationen vorhanden als Natrium. Es wird schwerer aus Silikatmineralien bei deren Verwitterung freigesetzt (kommt v. a. in Kalifeldspäten und Glimmern vor) als Natrium und neigt dazu in feste Verwitterungsprodukte, besonders bestimmte Tonmineralien, eingebaut zu werden, die mit dem Grundwasser in Kontakt stehen können. Ausserdem ist es an Prozessen der Biosphäre beteiligt (insbesondere im Boden in Zusammenhang mit dem Metabolismus von Pflanzen, kann dort ca. 0.3 % ausmachen). Trotz seiner häufigen Verbreitung kommt es nur selten in hohen Konzentrationen in Grundwässern vor. Das hydratisierte  $\text{K}^+$ -Ion ist bedeutend kleiner als das hydratisierte  $\text{Na}^+$ -Ion und wird daher bei Ionenaustauschreaktionen stärker adsorbiert als Natrium (ebenfalls bestätigt durch die Affinität der meisten Kationen für eine adsorbierende Oberfläche, diese ist grösser für zweiwertige als für einwertige Ionen und für grosse Ionen als für kleine Ionen gleicher Ladung, da diese eine kleinere Hydrathülle haben, Adsorbierbarkeit:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ ).

Die  $\text{K}^+$ -Konzentrationen sind im westlichen Infiltrationsgebiet bei Ursel mit Werten zwischen etwa 3 und 15 mg/l sehr niedrig (und etwas höher, mit über 25 mg/l im östlichen Infiltrationsgebiet bei Eeklo). Die Bandbreite beträgt bei allen beprobten  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern etwa 3 – 35 mg/l.

Die deutliche Zunahme in den  $\text{K}^+$ -Konzentrationen (auf etwa 30 – 50 mg/l) kann durch Austausch von adsorbiertem  $\text{K}^+$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$  des infiltrierenden Wassers erklärt werden; dies findet bei den  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern ausserhalb des Infiltrationsgebiets und v. a. beim Grundwasser des  $\text{MgHCO}_3$ -Typs statt (vgl. auch Tab. 3.2). Der Austausch von  $\text{K}^+$  erfolgt erst, nachdem  $\text{Na}^+$  bereits ausgetauscht wurde (vor dem Austausch von Mg), daher finden sich die erhöhten  $\text{K}^+$ -Gehalte weiter südlich (d. h. näher beim Infiltrationsgebiet) als die entsprechenden, durch Kationenaustausch bedingten  $\text{Na}^+$ -Konzentrationen (nach Walraevens 1990). Die  $\text{K}^+$ -Konzentrationen betragen bei den  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern etwa 30 – 50 mg/l, wobei bei Eeklo wiederum die eher höheren Werte bestimmt wurden.

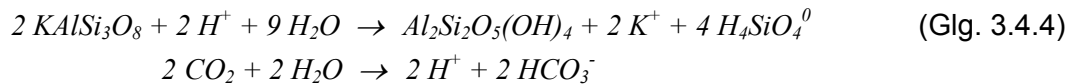
Dagegen tendieren die  $\text{K}^+$ -Konzentrationen bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern zu niedrigeren Werten und liegen mit Ausnahme der Proben im Bereich der schnellen Fließspfade (7, 9, 32, 33) sowie 17 und 18 am Nordrand des äolischen Sandrückens bei  $\leq 25$  mg/l mit einer Bandbreite von ca. 9 – 40 mg/l.

Weiter nach Norden und NE steigen die  $\text{K}^+$ -Konzentrationen wieder etwas an, als Ergebnis einer Mischung mit der ursprünglichen Porenlösung (fossiles Meerwasser). Die Bandbreite beträgt bei den  $\text{NaCl}$ -Wässern etwa 20 – 30 mg/l bzw. ganz im Norden ca. 70 mg/l (bei Groede).

Neben Kationenaustausch (Austausch von adsorbiertem  $\text{K}^+$  gegen  $\text{Ca}^{2+}$  des infiltrierenden Wassers) als wichtigstem Prozess für die Entstehung der im Grundwasser



gemessenen Kaliumgehalte (vgl. enge Korrelation zwischen  $K^+$  und  $Mg^{2+}$  in *Tab. 3.11*) könnte eventuell auch zusätzlich die Verwitterung / Hydrolyse von Silikatmineralien (Kalifeldspäte, s. Glg. 3.4.4 und Glimmer) mit  $CO_2$  zu Tonmineralien (Kaolinit) beteiligt sein, dabei entsteht  $HCO_3^-$  und Kieselsäure (vgl. Appelo & Postma 1996, Hem 1992):



Eine solche Silikatverwitterung ist jedoch ein langwieriger Prozess.  $K^+$  und  $SiO_2$  sind deutlich korreliert (vgl. Kap. 3.6 und *Tab. 3.11*), wodurch eine ähnliche Herkunft – d. h. Silikathydrolyse (Kalifeldspat) zu Tonmineralien mit nachfolgender Freisetzung von  $K^+$  ins Grundwasser zu einem geringen Anteil zusätzlich zum Kationenaustausch prinzipiell möglich wäre.

Insgesamt nimmt der  $K^+$ -Gehalt tendenziell vom Infiltrationsgebiet bis etwa in 7 km Fließdistanz zu und danach tendenziell bis etwa 15 km wieder ab (*Fig. 3.5a*). Er beträgt bis etwa in 18 km Entfernung vom Infiltrationsgebiet  $\leq 25$  mg/l und nimmt schliesslich zu den NaCl-Wässern hin wieder deutlich zu. Generell wurden im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens mit dem zusätzlichen Infiltrationsgebiet bei Eeklo vergleichsweise höhere Konzentrationen gemessen als im westlichen Teil des Untersuchungsgebiets (Hinweis auf zusätzliche Silikatverwitterung?).

### $NH_4^+$

Ammonium kommt generell im Niederschlag (häufigste Form des Stickstoffs im Niederschlag) und vielen Grundwässern als  $NH_4^+$ -Ion vor (bis pH 9.2). Es wird stark an Mineraloberflächen adsorbiert. An der Oberfläche, d. h. unter oxidierenden Bedingungen wird es zu Nitrit und Nitrat oxidiert.

$NH_4^+$  kann normalerweise ins Grundwasser freigesetzt werden, wenn organisches Material unvollständig oxidiert wird. Dafür sind ausreichend reduzierende Redoxbedingungen erforderlich, damit  $NH_4^+$  gebildet wird und nicht  $NO_2^-$  oder  $NO_3^-$ , die unter stärker oxidierenden Bedingungen entstehen. Nach Walraevens (1990) haben jedoch ausserhalb des ungespannten Gebiets hohe  $NH_4^+$ -Konzentrationen ( $> 1$  mg/l), die in den Grundwässern des Ledo-Paniselian-Aquifers bestimmt wurden, möglicherweise eine andere Ursache. Demnach könnten sie in Zusammenhang stehen mit den erhöhten  $Mg^{2+}$ - und  $K^+$ -Konzentrationen und ebenfalls durch Kationenaustausch verursacht bzw. erhöht werden. Jedoch enthält Meerwasser als Quelle für die ausgetauschten Kationen  $Na^+$ ,  $K^+$  und  $Mg^{2+}$  praktisch kein  $NH_4^+$ . Daher ist bei den untersuchten Proben im Ledo-Paniselian-Aquifer im Bereich unmittelbar nördlich des äolischen Sandrückens möglicherweise doch die eingangs beschriebene Entstehung durch teilweise Oxidation von organischem Material für die hohen  $NH_4^+$ -Konzentrationen verantwortlich (vgl. auch Walraevens et al. (2007).  $NH_4^+$  wird auf den Tonmineraloberflächen ebenso stark wie  $K^+$  adsorbiert, so dass beide in etwa gleichzeitig ausgetauscht werden, dies würde die deutliche Rangkorrelation mit  $K^+$  erklären (vgl. Kap. 3.6 und *Tab. 3.11*).

Die höchsten  $NH_4^+$ -Konzentrationen mit deutlich über 1 mg/l  $NH_4^+$  (vgl. *Tab. 3.6*) werden tatsächlich bei den meisten  $MgHCO_3$ -Wässern, jedoch auch bei einigen  $CaHCO_3$ -Wässern sowie bei Grundwässern des  $NaHCO_3$ -Typs im Übergangsbereich zu den

MgHCO<sub>3</sub>-Wässern gemessen (im Bereich des äolischen Sandrückens und unmittelbar nördlich davon, d. h. im Gebiet der schnelleren Fließpfade).

Tab. 3.6: Gemessene erhöhte NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Gehalte im Untersuchungsgebiet (Reihenfolge entsprechend abnehmender Konzentration)

Probe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Gehalt [mg/l] (in Klammern Mess. 2001)	Wassertyp	Probe	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Gehalt [mg/l] (in Klammern Mess. 2001)	Wassertyp
16	4.5	CaHCO <sub>3</sub>	27	1.95 (2.02)	MgHCO <sub>3</sub>
28	3.7 (2.85)	Ca/NaHCO <sub>3</sub>	17	1.76	NaHCO <sub>3</sub>
6	3.23 (3.39)	MgHCO <sub>3</sub>	32	(1.63)	NaHCO <sub>3</sub>
15	2.81	MgHCO <sub>3</sub>	Groede	1.6	NaCl
24	2.75	MgHCO <sub>3</sub>	1	1.5	CaHCO <sub>3</sub>
14	2.57	CaHCO <sub>3</sub>	18	1.44 (1.44)	NaHCO <sub>3</sub>
7	2.43 (2.28)	NaHCO <sub>3</sub>	MW901	1.19 (1.01)	MgHCO <sub>3</sub>
33	(2.37)	NaHCO <sub>3</sub>	TB532	1.19 (0.59)	CaHCO <sub>3</sub>
34	(2.25)	MgHCO <sub>3</sub>	9	1.17 (0.85)	NaHCO <sub>3</sub>

Gelb markiert: Einflussbereich des äolischen Sandrückens mit Bereich der schnelleren Fließpfade sowie der Zentralsenke des Flämischen Tals; die unvollständige Oxidation organischen Materials geht als Prozess in die NETPATH-Modellberechnungen für die Bestimmung der Verweilzeit des Grundwassers im Untergrund ein (vgl. Kap. 4).

Insgesamt nehmen die NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Gehalte ausgehend vom Infiltrationsgebiet bei Ursel bis in etwa 5 km Entfernung (innerhalb des Hügellands, s. auch Fig. 2.2) auf ca. 1.5 mg/l zu und bis 9 km gleichermassen wieder auf ≤ 1 mg/l ab. Deutlich zeichnen sich die Proben im Gebiet des äolischen Sandrückens und unmittelbar nördlich davon sowie der Zentralsenke des Flämischen Tals mit hohen NH<sub>4</sub>-Werten bei ca. 10 km Fließdistanz ab, die drastisch bis ca. 13 km Entfernung auf Werte ≤ 1 mg/l abnehmen und weiter in Fließrichtung nur wenig streuen (vgl. Fig. 3.5a).

## Fe<sup>2+</sup>

Eisen kommt im Grundwasser generell nur in geringen Konzentrationen vor, die stark von den herrschenden Redoxbedingungen im System und dem pH-Wert abhängig sind. Wenn eisenhaltige Gesteinsminerale mit Wasser in Kontakt kommen, kann das freigesetzte Fe generell wieder im Sediment ausgefällt werden, unter reduzierenden Bedingungen bei Vorhandensein von Schwefel als Eisensulfid (z. B. Pyrit) oder wenn kaum Schwefel vorkommt, als Eisenkarbonat (Siderit). Unter oxidierenden Bedingungen wird Eisen als Eisenoxid (Hämatit, Magnetit) oder -hydroxid (z. B. Goethit) ausgefällt (vgl. Fig. 3.7).

Wenn infiltrierendes Wasser das Grundwasser erreicht, wird davon ausgegangen, dass dessen Sauerstoffgehalt demjenigen der durchschnittlichen Aktivität in der Atmosphäre entspricht (ca. 10<sup>-3.5</sup> mol/l). Wenn diese Menge an gelöstem Sauerstoff durch Oxidation von Pyrit verbraucht wird, könnte schliesslich etwa 5 mg/l Fe<sup>2+</sup> und ca. 17 mg/l Sulfat in der Lösung enthalten sein. Daher wird in einem geschlossenen System, bei dem kein Sauerstoff nachgeliefert wird, das Grundwasser annähernd 5 mg/l Fe<sup>2+</sup> enthalten (Hem 1992).

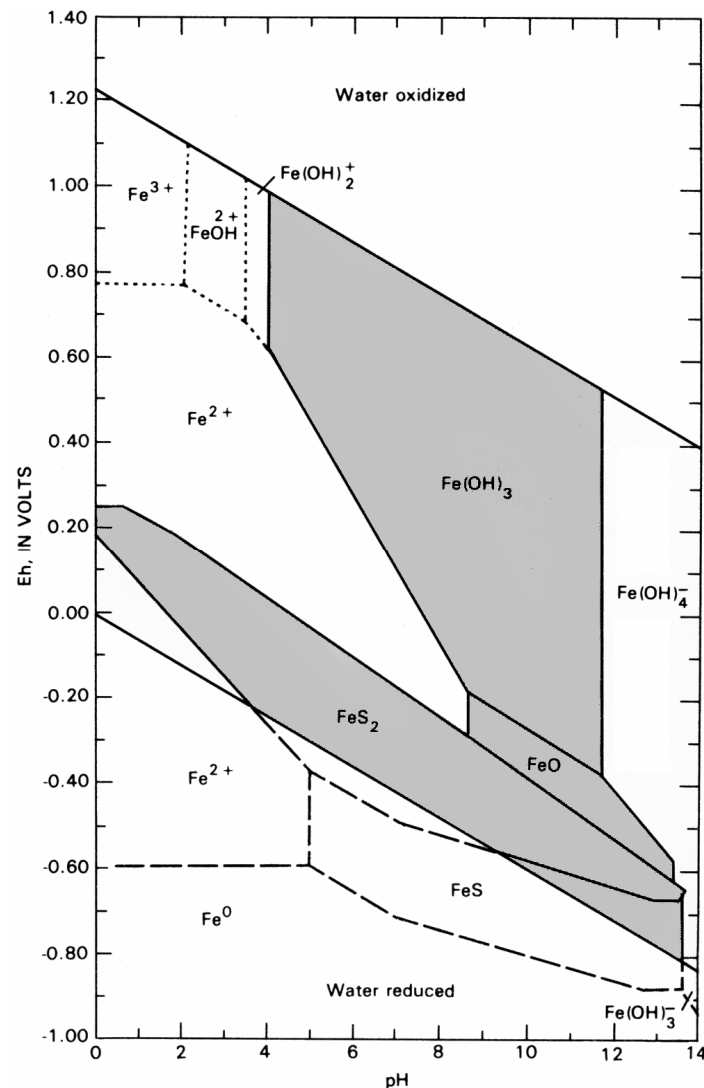


Fig. 3.7: Eh – pH-Stabilitätsdiagramm für gelöstes und festes Eisen (25° C, 1 atm)

In dieser Figur nach Hem (1992) ist ein System dargestellt, das eine bestimmte Menge an Schwefel (96 mg/l als  $\text{SO}_4^{2-}$ , entspricht einer Aktivität von  $10^{-3}$  mol/l) und Kohlendioxid (61 mg/l als  $\text{HCO}_3^-$ ) enthält. Die Löslichkeit des gelösten Eisens beträgt  $10^{-6}$  mol/l (entspricht 56  $\mu\text{g/l}$ ). Schattierte Flächen entsprechen Feststoffen, die in ihrem bezeichneten Bereich thermodynamisch stabil sind. Die Grenzlinien zwischen diesen Feststoffspezies sind nicht sensitiv gegenüber der Aktivität des gelösten Eisens, jedoch nimmt der Flächeninhalt der jeweiligen Feststoffbereiche zu, falls mehr Eisen vorhanden ist. Die durchgezogene Linie, die den Bereich des Pyrits ( $\text{FeS}_2$ ) quert, markiert das Redoxgleichgewicht zwischen den Sulfiden und elementarem Eisen. Unter den beschriebenen Bedingungen ist Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) thermodynamisch nicht stabil.

Die Eisengehalte sind im Bereich der beiden Infiltrationsgebiete und der Zentralsenke des Flämischen Tals durch Pyritoxidation relativ hoch mit Werten von ca. 1 bis 4 mg/l (vgl. Tab. 3.7), danach erfolgt eine deutliche Abnahme der in den Grundwasserproben gemessenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Konzentrationen auf Werte zwischen  $<< 1$  und 0 mg/l. Allerdings könnte der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt möglicherweise auch durch die Probenahme verfälscht sein (Einfluss der Verrohrung, Steigleitung im Bohrloch, Komplexbildung etc.).

Tab. 3.7: Gemessene  $\text{Fe}^{2+}$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte ausgewählter Proben (geordnet nach  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt)

Probe	$\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt [mg/l] (Messwerte 2001)	$\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt [mg/l] (Messwerte 2001)	Wassertyp
12	4.42	32.5	$\text{CaHCO}_3$
TB532	3.51 (2.8)	102.6 (139.7)	$\text{CaHCO}_3$
28	3.02 (1.96)	0.8 (3.04)	$\text{CaHCO}_3$ ( $\text{NaHCO}_3$ )
14	1.79	16.4	$\text{CaHCO}_3$
15	0.9	1.2	$\text{MgHCO}_3$
16	0.88	4.5	$\text{CaHCO}_3$
8	0.60	45.7	$\text{MgHCO}_3$
27	0.59 (0.74)	1.5 (4.03)	$\text{MgHCO}_3$
17	0.57	0.9	$\text{NaHCO}_3$
18	0.56 (0.24)	1.9 (8.7)	$\text{NaHCO}_3$
1	0.56	70.3	$\text{CaHCO}_3$
13	0.43	93.0	$\text{CaHCO}_3$

In Fig. 3.7 ist ein Eh-pH-Stabilitätsdiagramm für Eisen dargestellt (Hem 1992). Abweichungen von diesem Stabilitätsdiagramm in Grundwässern mit etwa neutralem pH-Wert lassen sich generell auf Grundwasserbewegungen und Mischungsprozesse zurückführen.

### $\text{Mn}^{2+}$

Für  $\text{Mn}^{2+}$  liegen nur wenige gemessene Analysenresultate vor, die Bandbreite beträgt 0 – 0.24 mg/l, wobei die Konzentrationen im Bereich der beiden Infiltrationsgebiete und in der Zentralsenke des Flämischen Tals mit Werten  $\geq 0.1$  mg/l in Übereinstimmung mit den  $\text{Fe}^{2+}$ -Resultaten am höchsten sind.

### $\text{Sr}^{2+}$

In den USA beträgt der für  $\text{Sr}^{2+}$  in Wässern (Grundwässer und Oberflächenwässer) bestimmte Mittelwert etwa 0.11 mg/l (basierend auf mehr als 200 Analysen, vgl. Skougstad & Horr 1963).

Nicht für alle im Untersuchungsgebiet entnommenen Wasserproben liegen  $\text{Sr}^{2+}$ -Messungen vor. Der Chemismus von Strontium ist prinzipiell demjenigen von Calcium ähnlich. Demzufolge verläuft dessen chemische Entwicklung in Fließrichtung auch ähnlich (vgl. deutliche bis enge Korrelation in Kap. 3.6 und Tab. 3.11). Karbonate – und in geringerem Masse tonige Gesteine – enthalten Spuren von Strontium, in Calcit kann  $\text{Ca}^{2+}$  teilweise durch  $\text{Sr}^{2+}$  ersetzt werden. Dementsprechend ist der  $\text{Sr}^{2+}$ -Gehalt im Grundwasser des Infiltrationsgebiets relativ hoch (mit Ausnahme des relativ niedrigen Werts von 0.4 mg/l der Probe 12), dort wo der Bartonian-Ton durch infiltriertes Süßwasser bereits ziemlich ausgelaugt ist. Auf der anderen Seite kann Strontium auch aus dem Meerwasser stammen. Die Bandbreite aller untersuchten  $\text{CaHCO}_3$ -Wässer beträgt ca. 0.4 – 0.9 mg/l.

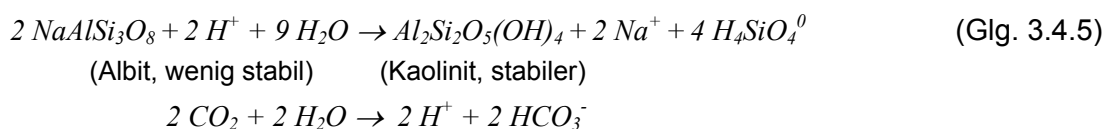
Der Verlauf der gemessenen Strontiumgehalte ähnelt stark demjenigen der gemessenen  $K^+$ - und  $Mg^{2+}$ -Konzentrationen, aber auch dem Verlauf von  $SiO_2$  in den untersuchten Grundwässern (vgl. enge bis sehr enge Korrelation in Kap. 3.6, *Tab. 3.11*). Die  $Sr^{2+}$ -Konzentrationen sind in den beprobten  $MgHCO_3$ -Wässern mit 0.5 – 1.3 mg/l am höchsten.

Sie betragen für die  $NaHCO_3$ -Wässer ca. 0.1 – 0.25 mg/l, drei Proben (7, 17 und 18) im Bereich unmittelbar nördlich des äolischen Sandrückens weisen  $Sr^{2+}$ -Gehalte zwischen ca. 0.4 und 0.8 mg/l auf in Übereinstimmung mit der höheren Gesamthärte in diesem Gebiet. Für die  $NaCl$ -Wässer liegen die gemessenen  $Sr^{2+}$ -Gehalte bei 0.2 – 0.4 mg/l.

Insgesamt zeigen die gemessenen  $Sr^{2+}$ -Konzentrationen tendenziell eine Abnahme bis etwa 13 km Fließdistanz und nehmen bei den  $NaCl$ -Wässern grundsätzlich wieder etwas zu aufgrund der Zumischung von Meerwasser bzw. des noch vorhandenen marinen Einflusses. Deutlich fällt wiederum der Einfluss des östlichen Infiltrationsgebiets bei Eeklo bzw. des äolischen Sandrückens auf mit höheren Werten im  $Sr$ -Konzentrationsverlauf ab ca. 10 km (konsistent mit erhöhtem  $Ca^{2+}$ -Gehalt in diesem Gebiet).

#### **$Si^{4+}$ (als $SiO_2$ )**

Das Element Silicium ist nach Sauerstoff das zweithäufigste Element der Erdkruste. Silicium kommt in natürlichen Wässern in Form von Kieselsäure  $SiO_2$  bzw. hydratisiert als  $H_4SiO_{4(aq)}$  vor. Wahrscheinlich lässt sich der Gehalt an  $SiO_2$  im Grundwasser überwiegend auf die Verwitterung von Silikatmineralien zu Tonmineralien durch  $CO_2$ -Einwirkung zurückführen (vgl. z. B. Hem 1992, Appelo & Postma 1996, Herczeg & Edmunds 2000), wobei diese Reaktionen inkongruent sind und langsamer ablaufen als beispielsweise Karbonatreaktionen, dabei werden  $HCO_3^-$  und Kieselsäure freigesetzt:



Diese Gleichung (Glg. 3.4.5) gilt für Plagioklase; die Verwitterung von Kalifeldspat, bei der  $K^+$  freigesetzt wird, ist in Glg. 3.4.4 beschrieben. Die Verwitterung von z. B. Biotit setzt Magnesium, Kalium, Kieselsäure und Eisenhydroxid frei (vgl. z. B. Appelo & Postma 1996, p. 204). Der Kieselsäuregehalt natürlicher Wässer liegt i. A. bei 1 – 30 mg/l. Medianwerte für Oberflächenwässer liegen bei 14 mg/l, im Grundwasser sind die  $SiO_2$ -Konzentrationen je nach Gesteins- und Wassertyp etwas höher und liegen im Durchschnitt bei etwa 17 mg/l (Davies 1964, Hem 1992).

Insgesamt liegen nicht bei allen untersuchten Wasserproben gemessene  $SiO_2$ -Gehalte vor. Der  $SiO_2$ -Gehalt nimmt vom Infiltrationsgebiet bis in ca. 12 km Fließdistanz von ca. 10 mg/l auf über 20 mg/l zu und fällt danach wieder deutlich ab auf Werte um  $\pm 10$  mg/l (*Fig. 3.5a*). Alle Proben aus dem Bereich um das Infiltrationsgebiet bei Eeklo weisen tendenziell die höchsten  $SiO_2$ -Gehalte im Untersuchungsgebiet auf. Gehalte  $\geq$  ca. 20 mg/l kennzeichnen generell den Bereich des äolischen Sandrückens (vgl. *Tab. 3.8*), der aus Lössablagerungen (d. h. siltigem Gesteinsmehl entsprechend einer Kornfraktion von 2 – 64  $\mu m$ ) besteht, die am Ende der letzten Eiszeit durch Wind aus

dem damals trockenen Nordseebecken in das Untersuchungsgebiet verfrachtet wurden. Insgesamt ähnelt der Konzentrationsverlauf demjenigen von  $K^+$  und v. a.  $Mg^{2+}$ , aber auch  $Sr^{2+}$  und lässt sich möglicherweise auf Silikat-Verwitterung<sup>2</sup> bzw. -lösung beim Auftauen des Permafrosts nach Ende der letzten Eiszeit (s. Kap. 2.4) zurückführen (Fig. 3.5a und 3.8). Dabei handelt es sich um Hydrolysereaktionen, d. h.  $CO_2$  wird verbraucht, und es entsteht  $HCO_3^-$ , wobei der pH-Wert ansteigt (vgl. z. B. Glg. 3.4.4). Solche Prozesse stehen möglicherweise in Zusammenhang mit Mischungsprozessen verschiedener Fließpfade und könnten für das sekundäre Infiltrationsgebiet bei Eeklo in Betracht gezogen werden.

Tab. 3.8:  $SiO_2$ -Gehalte ausgewählter Wasserproben (höchste gemessene Werte) des Ledo-Paniselian-Aquifers

Probe	Gemessener $SiO_2$ -Gehalt [mg/l]	Wassertyp
27	25.05	$MgHCO_3$
16	24.09	$CaHCO_3$
28	23.54	$CaHCO_3$
17	23.08	$NaHCO_3$
2	21.85	$MgHCO_3$
25	21.73	$MgHCO_3$
18	21.17	$NaHCO_3$
6	19.69	$MgHCO_3$
24	19.17	$MgHCO_3$

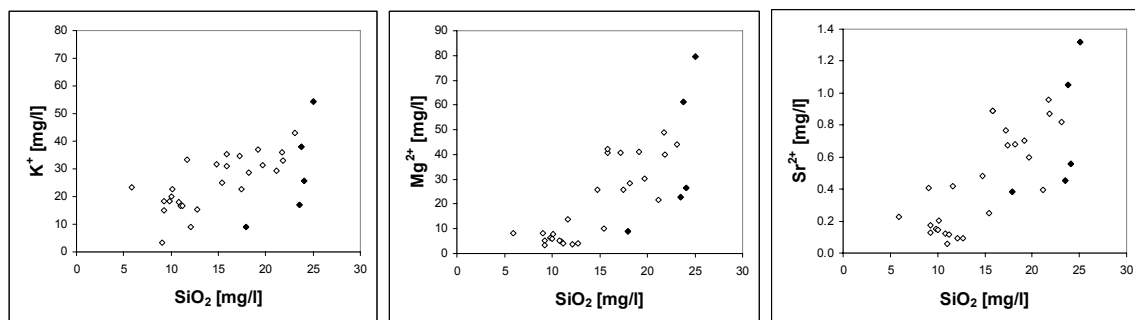


Fig. 3.8:  $Si^{4+}$  als  $SiO_2$ , aufgetragen gegen  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  und  $Sr^{2+}$

Das Verhältnis von  $SiO_2$  zu gelösten Bestandteilen (TDS) könnte helfen, Wässer zu identifizieren, die durch Hydrolyse / Verwitterung von Silikatmineralien beeinflusst wurden (s. Kap. 3.4.3).

<sup>2</sup> Die Silikathydrolyse aufgrund von Verwitterung geht als ein zusätzlicher Prozess in die Modellberechnungen mit NETPATH für die Bestimmung der Verweilzeit dieser Grundwässer im Untergrund ein (vgl. Kap. 4.3).

### 3.4.2 Anionen

#### Cl<sup>-</sup>

Chlor ist das häufigste Element unter den Halogenen. Chlorid nimmt nicht wesentlich an Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen teil und wird auch nicht stark an Mineraloberflächen sorbiert. Daher gilt Cl<sup>-</sup> als inerte konservativer und damit nicht-reaktiver Tracer (Herczeg & Edmunds 2000). Es ist normalerweise in natürlichen Wässern nur in niedrigen Konzentrationen vorhanden, abgesehen von Grundwasserzufluss aus Salzwasservorkommen, anthropogener Kontamination oder Beeinflussung durch Meeresgezeiten. Niederschlag enthält in Meeresnähe i. A. 1 bis einige 10<sup>1</sup> mg/l Cl<sup>-</sup>, der Cl<sup>-</sup>-Gehalt nimmt mit dem Abstand zum Meer landeinwärts stark ab. Daher kann Chlorid als Tracer für anthropogene Verunreinigungen gelten bzw. die durch Evapotranspiration veränderte Niederschlagssignatur nachweisen. Da das Chlorid-Ion aufgrund seiner negativen Ladung von den Tonoberflächen abgestossen wird und vergleichsweise gross ist, wird es möglicherweise in den Poren von Tonsteinen zurückgehalten, obwohl diese von Wasser durchströmt werden.

Im westlichen Infiltrationsgebiet bei Ursel liegen die Cl<sup>-</sup>-Gehalte bei ca. 40 – 50 mg/l, im sekundären östlichen Infiltrationsgebiet bei knapp 20 mg/l (etwa in Übereinstimmung mit dem Cl<sup>-</sup>-Gehalt des heutigen Niederschlags, Mischung mit 0.1 % Meerwasser). Die Bandbreite aller CaHCO<sub>3</sub>-Wässer beträgt etwa 10 – 50 mg/l.

Bei den Grundwässern des MgHCO<sub>3</sub>-Typs liegen die gemessenen Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen zwischen ca. 10 und 30 mg/l und damit etwa im selben Bereich wie die CaHCO<sub>3</sub>-Wässer ohne Berücksichtigung der Grundwässer im Infiltrationsgebiet.

Bei den Grundwässern des NaHCO<sub>3</sub>-Typs lassen sich zwei verschiedene Gruppen unterscheiden:

- (A) mit Cl<sup>-</sup>-Gehalten  $\leq 40$  mg/l (zumeist  $< 20$  mg/l), d. h. praktisch ohne Einfluss einer Zumischung von Meerwasser ( $\leq 0.1$  % abgeschätzt aufgrund des gemessenen Cl<sup>-</sup>-Gehalts) und
- (B) mit Cl<sup>-</sup>-Gehalten  $> 100$  mg/l, d. h. mit Einfluss durch Zumischung von Meerwasser (ca. 0.5 – 1.5 % geschätzter Meerwasseranteil, d. h. ursprüngliche Porenlösung / fossiles Porengrundwasser, vgl. Kap. 2.3).

Die Grundwässer der ersten Gruppe (A) weisen eine Bandbreite in den gemessenen Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen von etwa 10 – 40 mg/l auf. Dort wird der Cl<sup>-</sup>-Gehalt im Wesentlichen durch den entsprechenden Gehalt im infiltrierenden Niederschlag (heute bis zu ca. 20 mg/l) bestimmt, d. h. durch die Infiltrationsbedingungen und den Abstand zum Meer, beide waren während der verschiedenen Kalt- und Warmzeiten unterschiedlich (vgl. Kap. 2.4), und es besteht praktisch kein Einfluss durch die ursprüngliche Porenlösung, welche die Cl<sup>-</sup>-Konzentration deshalb nur wenig ansteigen lässt. Bei den Grundwässern der zweiten Kategorie (B) beträgt die entsprechende Bandbreite ca. 100 – 400 mg/l.

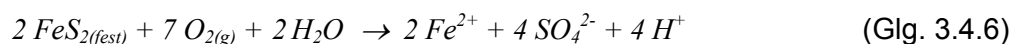
Weiter nach Nordosten, bei den NaCl-Wässern steigt die Cl<sup>-</sup>-Konzentration drastisch an auf Werte  $> 400$  mg/l, mit einer Bandbreite von ca. 450 – 700 mg/l bzw. ca. 2000 mg/l ganz im Norden bei Groede. Diese erhöhten Cl<sup>-</sup>-Konzentrationen der NaCl-Wässer lassen sich dort praktisch ausschliesslich auf einen Anteil der ursprünglich vorhandenen Porenlösung zurückführen (bzgl. Cl<sup>-</sup> wird der Meerwasseranteil in den NaCl-Wässern mit ca. 2 – 10 % abgeschätzt, vgl. Tab. 3.1).

Möglicherweise bedeuten gemessene  $\text{Cl}^-$ -Konzentrationen  $< 20 \text{ mg/l}$  (vgl. einige Wässer des Typs (A) der  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer) eine kaltzeitliche Infiltration, d. h. während der letzten Eiszeit lag das Meer aufgrund von Meeresspiegelabsenkungen weiter entfernt vom Untersuchungsgebiet als heute (bis zu ca. 500 km weiter nördlich, vgl. Kap. 2.4). Die Grundwässer im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens sowie an dessen Nordrand, d. h. im Gebiet der schnelleren Fließpfade weisen generell niedrige  $\text{Cl}^-$ -Gehalte auf ( $< \text{ca. } 15 \text{ mg/l}$ ) und könnten damit kaltzeitliche Bedingungen anzeigen (Proben 6, 7, 9, 17, 18, 27, 32, 33, 34 und 15, vgl. auch Kap. 3.5.5.3). Möglicherweise gibt es in diesem Gebiet eine zusätzliche Infiltration über die äolischen, nicht-marinen Ablagerungen des äolischen Sandrückens im Bereich Eeklo, in den Ledo-Paniselian-Aquifer am Ende der letzten Kaltzeit mit niedrigem  $\text{Cl}^-$ -Gehalt.

Insgesamt schwanken die  $\text{Cl}^-$ -Gehalte bis ca. 10 km zwischen 10 und 50 mg/l, nehmen dann auf ca. 10 mg/l ab und steigen ab ca. 15 km drastisch an.

### $\text{SO}_4^{2-}$

Der Chemismus von Schwefel ist stark von den Redoxbedingungen des Aquifersystems abhängig. Unter oxidierenden Bedingungen bildet sich das  $\text{SO}_4^{2-}$ -Anion, unter reduzierenden Bedingungen das  $\text{S}^{2-}$ -Ion, das mit Metallen, wie v. a. dem Eisen, schwerlösliche Sulfide bildet (vgl. Eh-pH-Stabilitätsdiagramm in Fig. 3.9). Schwefel kommt in reduzierter Form häufig in kristallinen und sedimentären Gesteinen als Metallsulfid, v. a. Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) vor. Verwittert Pyrit in Kontakt mit sauerstoffhaltigem Wasser, so wird Schwefel oxidiert und geht in Form von  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ionen in Lösung; Pyritkristalle liefern sowohl  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen als auch Sulfat-Ionen im Grundwasser, dabei werden Wasserstoffionen in beträchtlichen Mengen produziert:



In Evaporiten tritt Sulfat als Anhydrit ( $\text{CaSO}_4$ ) oder Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) auf und kann im Grundwasser gelöst werden:



Weitere Quellen für Schwefel im Grundwasser stellen auch Meerwasser, Vulkane und biologische bzw. biochemische Prozesse dar. Eine deutliche Zunahme von  $\text{SO}_4^{2-}$  im Grund- und Oberflächenwasser gibt es auch aufgrund anthropogener Aktivitäten (z. B. durch Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe und damit zusammenhängendem saurem Regen).

Geringe Sulfatkonzentrationen in natürlichen Wässern sind auf *bakterielle Sulfatreduktion* zurückzuführen. Heutige Niederschläge enthalten in Gebieten ohne Luftverschmutzung durchschnittlich etwa  $1 - 3 \text{ mg/l SO}_4^{2-}$  (Bandbreite ca. 0.7 bis  $> 10 \text{ mg/l}$ ). Grundwässer mit Konzentrationen unterhalb des heutigen Niederschlags unterlagen vermutlich der Sulfatreduktion. Manchmal können solche Wässer beträchtliche Mengen an gelöstem Schwefelwasserstoff aufweisen (ist oftmals aber auch nicht der Fall, vgl. Hem 1992, v. a. wegen vorhandener Eisenoxide im Sediment, die zur Ausfällung von Sulfiden führen können, s. Appelo & Postma 1996). Liegt  $\text{Ca}^{2+}$  nicht in ausreichender Menge im Grundwasser vor, um die Gips-Löslichkeitskontrolle aufrechtzuerhalten, kann der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt von Salzwasservorkommen mit  $> 200 \text{ g/l}$  sehr hoch werden. Die



bakterielle bzw. mikrobielle Sulfatreduktion durch Zersetzung organischer Substanz erfolgt gemäss folgender Gleichung:



mit:

$\text{CH}_2\text{O}$ : vereinfacht dargestellte organische Substanz (Huminstoffe in Böden, Torf etc.), dabei fällt der Eh-Wert (von ca. 400 auf ca. 100 mV).

An Bohrkernen der Aufschlussbohrung Ursel<sup>3</sup> im westlichen Untersuchungsgebiet wurden Porenwässer ausgepresst ('squeezing') und analysiert (Walraevens et al. 2001). Die Porenwässer aus dem Bartonian-Ton unterscheiden sich klar von denjenigen des Ledo-Paniselian-Aquifers. Das Porenwasser aus dem Tonstein weist deutlich höhere Sulfatgehalte auf, die durch Lösung von Gips, der im Bartonian-Ton auftritt, erklärt werden können. Dabei handelt es sich um die Auflösung sekundärer Gipskristalle, die auf Pyritoxidation zu Zeiten, in denen der Grundwasserspiegel niedriger lag als heute, zurückzuführen sind (d. h. wahrscheinlich während einer Zeit kühleren Klimas, s. Kap. 2.4). Die nadelförmige Ausbildung der Gipskristalle zeigt die diffusiven Transporteigenschaften, die herrschten, nachdem die Pyritoxidation abgeschlossen war (Walraevens et al. 2001).

Der Sulfatgehalt beträgt im Niederschlag bei Brügge ca. 2.4 mg/l (s. *Tab. 3.1*). Im Bereich des westlichen Infiltrationsgebiets gibt es eine intensive Grundwasserneubildung mit oxidierendem Wasser. Hier werden relativ hohe  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen bis zu über 100 mg/l gemessen (*Tab. 3.7*), in Übereinstimmung mit den vergleichsweise höheren Sättigungsindices für Gips ( $> -2$ , vgl. *Tab. 4.3* in Kap. 4). Dagegen beträgt der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt im östlichen Infiltrationsgebiet bei Eeklo nur knapp 5 mg/l (konsistent mit einer stärkeren Gipsuntersättigung  $< -3$  und konsistent mit einer höheren Durchflussgeschwindigkeit bzw. geringeren Mächtigkeit des Bartonian-Tons in diesem Gebiet) und liegt in der Grössenordnung des Niederschlags.

Eine erhöhte Grundwasserzirkulation infolge der starken Nutzung von Grundwasserbohrungen durch Pumpen kann zu einer Stimulation der Sulfatreduktion führen, indem Sulfat-reduzierende Bakterien in das Wasser im Bohrloch freigesetzt und Eisensulfide an der Bohrlochwand ausgefällt werden (Van Beek & Van der Kooij 1982).

Die Bandbreite beträgt bei den untersuchten  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern ca. 1 mg/l (Probe 28 in der Zentralsenke des Flämischen Tals) bis über 100 mg/l (TB532). Die relativ hohen gemessenen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen bei einigen dieser  $\text{CaHCO}_3$ -Wässer lassen sich auf die Oxidation von Pyrit im Aquifer und v. a. im darüber liegenden Bartonian-Ton und in nur geringer Masse durch Lösung von (sekundärem) Gesteinsgips zurückführen (mündl. Kommunikation mit K. Walraevens, Universität Gent). Dies ist bei der Probe TB532 im westlichen Infiltrationsgebiet konsistent mit dem hohen  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt (s. *Tab. 3.7*). Gleichzeitig wurden generell (mit einigen Ausnahmen, s. *Tab. 3.7*) auch die höchsten  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalte ( $> 1 \text{ mg/l}$ ) in diesen Wässern nachgewiesen.

<sup>3</sup> Endteufe 21 m, Quartär und Bartonian-Ton wurden durchteuft und der Ledo-Paniselian-Aquifer in ca. 15.2 m Bohrtiefe erreicht; entspricht der Probenahmelokalität TB532.

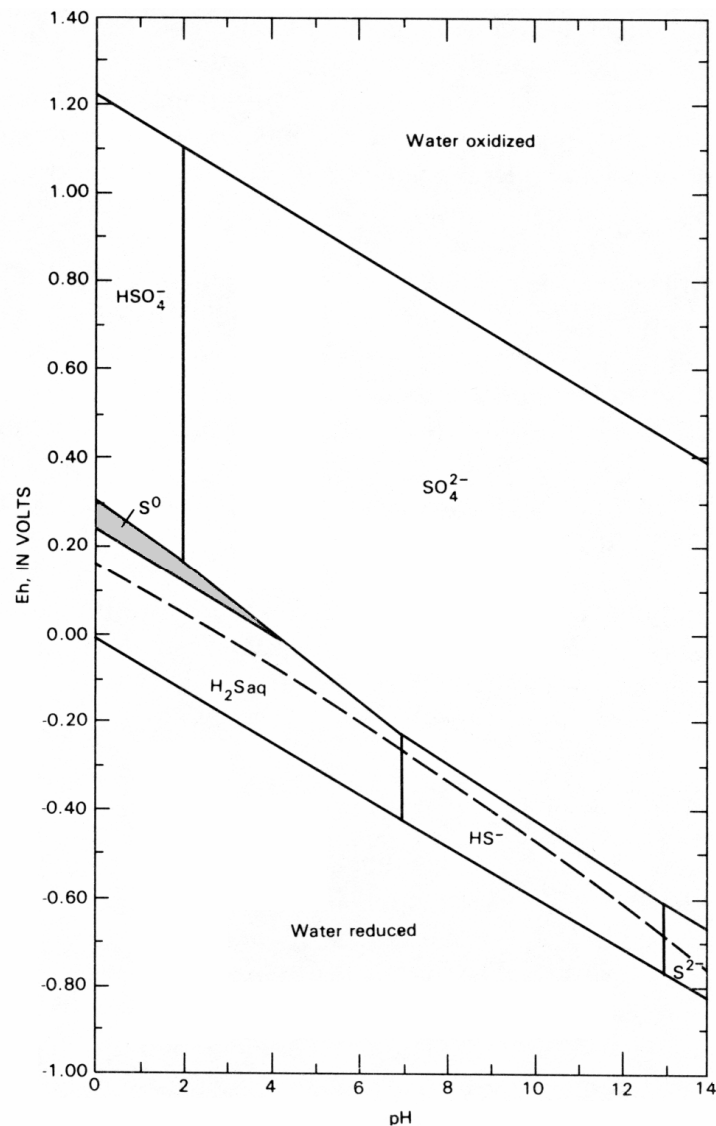


Fig. 3.9: Stabilitätsbereiche (unter Gleichgewichtsbedingungen bei 25° C und 1 atm Druck), in denen die verschiedenen Schwefelspezies, dargestellt sind zwei oxidierende ( $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$ ) und drei reduzierende Schwefelionen ( $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{HS}^-$  und  $\text{S}^{2-}$ ) sowie elementarer Schwefel ( $\text{S}^0$ ), dominieren (nach Hem 1992). Die Aktivität des gesamten gelösten Schwefels beträgt 96 mg/l (als  $\text{SO}_4^{2-}$ ). Die gestrichelte Linie, die den Bereich des reduzierten Schwefels quert, markiert das Redoxgleichgewicht zwischen den gelösten  $\text{CO}_2$ -Spezies und Methan ( $\text{CH}_{4(\text{aq})}$ ), d. h. die Grenze zwischen Methan  $\text{CH}_{4(\text{aq})}$  und gelöstem  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})} = \text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  (mit einer Gesamtkonzentration von  $10^{-3}$  mol/l). Die Lage dieser Linie zeigt, dass Sulfat in Gegenwart von Methan thermodynamisch nicht stabil ist. In Sulfatreduktionsreaktionen involvierte Bakterien verwenden diesen Prozess als Energiequelle in anaeroben Systemen. Der Stabilitätsbereich für Schwefel wäre grösser unter der Voraussetzung einer höheren Gesamtschwefelkonzentration; die in dieser Figur verwendete Gesamtschwefelaktivität beträgt  $10^{-3}$  mol/l (dieselbe wie in Fig. 3.7, entspricht etwa dem Wert der Proben TB532 und 13), das System ist geschlossen für Schwefel aus Quellen ausserhalb des Systems. Ist S häufig, treten v. a. bei einem pH > 9 Polysulfide auf.

Bei einigen Proben im Bereich des Flämischen Tals (28 und 14) sowie im Einflussbereich des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo (16) und in gewissem Masse auch bei der Probe 12 (mit südlicher Grundwasserfliessrichtung) sind die gemessenen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration vergleichsweise niedrig bei gleichzeitig relativ hohen  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalten (vgl. *Tab. 3.7*). Dort wurde möglicherweise aufgrund der Nähe zum ungespannten Gebiet bzw. der Mischung von Grundwässern (gestörte Bedingungen, Aufstieg von Grundwasser durch den Bartonian-Ton) die Sulfatreduktion stimuliert. Bei solchen  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern wird dies durch  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte  $< 40 \text{ mg/l}$  angezeigt.

Wenn die oxidierenden Komponenten im Grundwasser aufgebraucht sind, setzen reduzierende Bedingungen ein. Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen im Grundwasser werden durch Sulfatreduktion erniedrigt. Die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen liegen für einige der  $\text{MgHCO}_3$ -Wässer (34, 6, 15, 27) unmittelbar nördlich bzw. im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens bei Eeklo bei  $< 10 \text{ mg/l}$  (entspricht teilweise dem Gebiet der schnelleren Fliesspfade). Demnach war bei diesen Wässern die Sulfatreduktion ein bedeutender Prozess. Dagegen betragen die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen bei den übrigen untersuchten  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern generell wie bei den meisten  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern  $> 40 \text{ mg/l}$  (ausser 12, 28, 14 und 16, s. oben) mit einer Bandbreite von ca.  $45 - 90 \text{ mg/l}$  und charakterisieren die Grundwässer der eher langsameren Fliesspfade im primären Infiltrationsgebiet und unmittelbar nördlich davon.

Bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern lassen sich wiederum zwei Gruppen unterscheiden:

- (A) mit einem  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt  $< 10 \text{ mg/l}$ , bei denen die Sulfatreduktion ein bestimmender Prozess ist, mit einer Bandbreite von ca.  $0.2 - 9 \text{ mg/l}$  (7, 9, 17, 18, 32, 33, 19, 20, 29, 10, 30) diese Proben befinden sich wenig nördlich des äolischen Sandrückens bis in etwa  $15 \text{ km}$  vom Hauptinfiltrationsgebiet bei Ussel entfernt (entspricht teilweise dem Gebiet der schnelleren Fliesspfade) sowie
- (B) mit  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen von etwa  $> 10 \text{ mg/l}$ , bei denen sich der zunehmende Einfluss durch Beimischung von Meerwasser (marine Porenlösung) bemerkbar macht, mit einer Bandbreite von ca.  $10 - 60 \text{ mg/l}$ , diese wurden infiltriert bevor das zusätzliche Infiltrationsgebiet bei Eeklo (seit der letzten Kaltzeit / LGM) entstanden war. Eine Probe (5) liegt mit dem höchsten Messwert von ca.  $60 \text{ mg/l}$  im Einflussbereich des äolischen Sandrückens.

Weiter nach NE, bei den  $\text{NaCl}$ -Wässern steigen die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen wieder etwas an infolge des zunehmenden Einflusses durch die marine Porenlösung. Die Bandbreite der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen beträgt bei den  $\text{NaCl}$ -Wässern ca.  $20 - 90 \text{ mg/l}$ . Ganz im Norden, bei Groede, steigt der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt auf  $>> 100 \text{ mg/l}$  ( $300.0 \text{ mg/l}$ ) deutlich an (*Fig. 3b*) infolge des erhöhten Anteils an mariner Porenlösung.

Insgesamt zeigt der Verlauf der gemessenen  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen einen Einfluss durch Pyritoxidation im Bereich des westlichen Infiltrationsgebiets sowie unmittelbar nördlich daran angrenzend bis etwa  $10 \text{ km}$  Fliessdistanz mit Werten  $> \text{ca. } 40 \text{ mg/l}$  an sowie einen Einfluss durch Sulfatreduktion mit Werten  $< 10 \text{ mg/l}$  im Bereich des östlichen Infiltrationsgebiets bei Eeklo innerhalb des äolischen Sandrückens und nördlich davon bis in ca.  $15 \text{ km}$  Fliessdistanz zum Infiltrationsgebiet. Danach steigen die  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalte durch zunehmende Beimischung von fossilem Meerwasser wieder an. Im Bereich des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo sind die Sulfatgehalte wesentlich niedriger als im westlichen Infiltrationsgebiet. Anhand der gemessenen Sulfatkonzentration lässt sich ungefähr der Bereich der schnelleren Fliesspfade (Sulfatreduktion in Zusammenhang mit der Oxidation organischer Substanz) und das sekundäre Infiltra-

tionsgebiet bei Eeklo (mit Niederschlag vergleichbarem Sulfatgehalt) abgrenzen. Zudem kennzeichnet die Sulfatreduktion das Gebiet mit aufwärts gerichtetem Grundwasserfluss nördlich des äolischen Sandrückens (vgl. *Fig. 2.3*).

### $\text{HCO}_3^-$

Die Alkalinität entspricht in natürlichen Wässern der Menge an den gelösten anorganischen Kohlenstoffspezies Kohlendioxid, Bikarbonat und Karbonat (vgl. Reaktionen in Kap. 4.1.1, Glg. 4.1.5a-d und 4.1.6). Der gelöste Kohlenstoff in Oberflächen- oder Grundwässern stammt aus der  $\text{CO}_2$ -Gasfraktion der Atmosphäre (heutzutage ca. 0.036 Vol.%) oder den Gasen im Boden und der ungesättigten Zone zwischen der Geländeoberkante und dem Grundwasserspiegel. Bodenzone und ungesättigte Zone können aufgrund der Pflanzenatmung und der Oxidation organischer Stoffe stark an Kohlendioxid angereichert sein. Zusätzliche Quellen für den gelösten anorganischen Kohlenstoff bzw.  $\text{HCO}_3^-$  in natürlichen Systemen können auch biogene Sulfatreduktion und Silikatverwitterung (produzieren  $\text{HCO}_3^-$ , s. z. B. Glg. 3.4.4, 3.4.5 und 3.4.8) sowie die Metamorphose von Karbonatgesteinen oder eine Ausgasung aus dem Mantel sein. Kohlendioxid-Spezies nehmen an vielen Reaktionen des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts teil (vgl. Glg. 4.1.5a-d), die den pH-Wert natürlicher Wässer kontrollieren (vgl. Kap. 3.4.3 und 4). Solche Reaktionen laufen relativ schnell ab. Das grösste Reservoir auf der Erde im natürlichen Kohlenstoffzyklus bilden die karbonatischen Sedimentgesteine. Nähere Informationen zu den Grundlagen und der Modellierung des Karbonatsystems mit Reaktionen, Löslichkeitsprodukten, Gleichgewichtskonstanten und Sättigungsindices finden sich in Kap. 4.

Wässer mit einer Mineralisation zwischen 50 und 1000 mg/l können auf eine Verwitterungsdominanz hinweisen, die sich in hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalten (aus der Hydrolyse von Karbonat- und Silikatmineralien) aufgrund von hohen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen im Boden und hohen  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentrationen im Vergleich zur  $\text{Na}^+$ -Konzentration äussert (vgl.  $\text{Na}/\text{Ca}$  in *Fig. 3.13a*, Kap. 3.4.4). Grundwässer entwickeln sich zu  $\text{TDS} > 1000 \text{ mg/l}$  durch extensive Evapotranspiration, wobei  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  aufgrund der Ausfällung von Karbonatmineralien relativ zu  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  ersetzt werden (vgl. Herczeg & Edmunds in Cook & Herczeg 2000).

Die Bikarbonatkonzentration natürlicher Wässer wird aber i. A. aufgrund der Auswirkungen des Karbonatgleichgewichts in einem moderaten Bereich gehalten. Die Gehalte in Regenwasser liegen normalerweise unter 10 mg/l und sind manchmal sogar viel niedriger, in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die meisten Oberflächenfliessgewässer enthalten somit weniger als 200 mg/l, in Grundwässern sind etwas höhere Gehalte möglich. Konzentrationen  $> 1 \text{ g/l}$  (vgl. Hem 1992) kommen in einigen Grundwässern vor, die vergleichsweise niedrig in Ca und Mg sind, besonders dort wo  $\text{CO}_2$ - oder  $\text{HCO}_3^-$ -freisetzende Prozesse (wie Sulfatreduktion und/oder Silikatverwitterung) im Aquifersystem auftreten (vgl. Glg. 3.4.8 sowie Glg. 3.4.4 und 3.4.5).

$\text{CaCO}_3$  kann möglicherweise auch durch biologische Aktivität ausgefällt werden, wobei gelöstes  $\text{CO}_2$  durch Photosynthese verbraucht wird und daher der Sättigungsindex SI ansteigt (vgl. Kap. 4, *Tab. 4.2* und *Fig. 4.1*). Dies könnte z. B. für die Proben: 4, 28, 28neu, 6, 6neu, MW901, 15, 27, 27neu, 34, 7, 9, 17, 18, 18neu, 32, 33 gelten ( $\text{SI}_{\text{Calcit}} \geq 0.2$ ), d. h. überwiegend für den Bereich der schnelleren Fliesspfade.

In feucht-gemässigten Regionen kann der Boden bzw. Untergrund durch Auslaugung an  $\text{CaCO}_3$  abgereichert werden und der pH-Wert in entsprechenden Grundwässern in

geringen Tiefen ziemlich niedrig sein. Die Mineralien im Boden können dabei  $H^+$  sorbieren und wieder freisetzen; durch Zugabe von Bodenverbesserern/Düngern oder andere Änderungen des chemischen Systems kann der Wasserstoffgehalt bei der Grundwasserinfiltration zusätzlich erhöht und dieser Prozess verstärkt werden. Wird angenommen, dass der pH-Wert dabei durch das Kalk-Kohlensäuregleichgewicht kontrolliert wird, so ergibt sich ein  $HCO_3^-$ -Gehalt von etwa 160 mg/l (ähnlich wie bei Probe TB532 im primären Infiltrationsgebiet, vgl. Hem 1992).

Im Untersuchungsgebiet wurde bei 3 Proben (10, VZELE und GD034) – neben  $HCO_3^-$  – auch Karbonat ( $CO_3^{2-}$ ) bestimmt (im Feld bestimmter pH-Wert  $\geq 8.4$ ), das zum Vergleich der Gesamtalkalinitäten (Summe aus Karbonat- und Bikarbonataktivitäten) in  $HCO_3^-$  umgerechnet (Konversionsfaktor  $CO_3^{2-} \rightarrow HCO_3^- \div 0.492$ ) und zu der bestimmten  $HCO_3^-$ -Konzentration addiert wurde.

Fig. 3.10 verdeutlicht, dass die bereits beschriebenen Karbonatmineralreaktionen im grössten Teil des Untersuchungsgebiets für die Hydrochemie bestimmend sind (TDS vs.  $HCO_3^-$  zeigt einen linearen Verlauf für die meisten der Proben zwischen 14 und 30 meq/l). Ganz im Norden bzw. NE dominieren andere Prozesse, wie die Mischung mit fossilem Meerwasser aus der ursprünglich vorhandenen Porenlösung (Proben 21, 26, VZELE, 23, 22, 11, GD034, 31, Groede), die eine drastische Erhöhung der Mineralisierung bewirken. Zudem ist eine Zweiteilung beim linearen Verlauf erkennbar. Aufgrund dieser Gruppierung kann der Datensatz geographisch in ein westliches Gebiet sowie ein östliches und nördliches Gebiet aufgeteilt werden (vgl. auch Fig. 2.2, obere Gerade: Proben aus dem Bereich des Infiltrationsgebiets bei Ursel, ausgehend von TB532 und 12, untere Gerade: Proben zusätzlich beeinflusst durch das Infiltrationsgebiet bei Eeklo, ausgehend von 16; kaltzeitlich infiltrierte Proben 6, 7, 9 liegen auf der unteren Geraden, Proben 14 und 28 aus der Zentralsenke des Flämischen Tals ebenfalls).

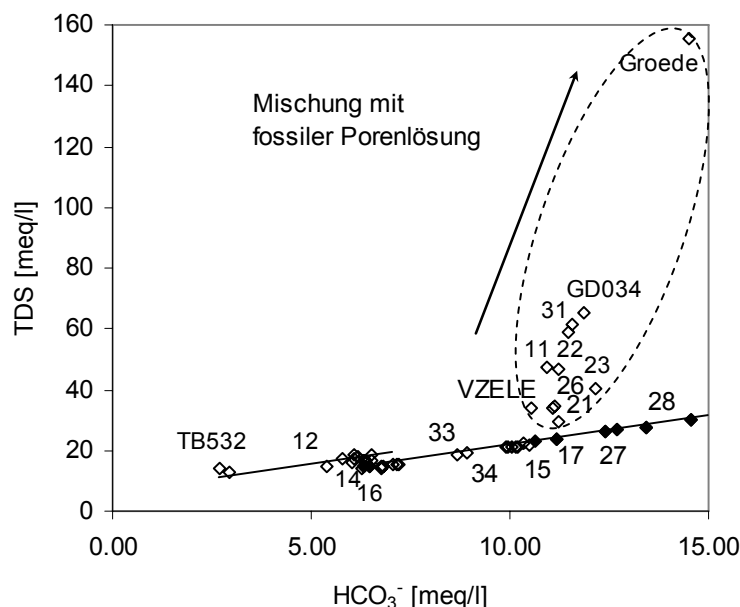


Fig. 3.10: Mineralisation (TDS) aufgetragen gegen  $HCO_3^-$  (in meq/l) zur Darstellung der Bedeutung von Karbonatmineralreaktionen im Untersuchungsgebiet

In *Fig. 3.5b* ist in der Bikarbonatverteilung ebenfalls eine grobe Zweiteilung in der Verteilung der  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte auffallend. Wiederum kann der Datensatz geographisch in ein westliches Gebiet (etwa links von der Ellipse) sowie ein östliches und nördliches Gebiet aufgeteilt werden, wobei der Anstieg innerhalb der zweiten Gruppe deutlich grösser ist wie in der nahe dem primären Infiltrationsgebiet gelegenen Gruppe. Wahrscheinlich handelt es sich um verschiedene Fliesspfade, die alle vom Infiltrationsgebiet Ursel (bzgl. Karbonatlösung ausgelaugt) ausgehen. Deutlich ist der Einfluss des zweiten Infiltrationsgebiets bei Eeklo im östlichen Gebiet an den hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Werten erkennbar (Mischung verschiedener karbonatgesättigter Wässer aus den beiden Infiltrationsgebieten bewirkt eine vermehrte Lösung von Calcit verbunden mit einem Anstieg von  $\text{HCO}_3^-$ , im Grenzbereich zu den ständig wassererfüllten Klüften der phreatischen Zone, d. h. im Bereich der Flämischen Zentralsenke nahe dem ungespannten Gebiet ist Mischungskorrosion relevant, wobei Kohlensäure freigesetzt wurde, die eine weitere Kalklösung zur Folge hatte).

Der  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt der untersuchten Grundwässer steigt von ca. 200 – 300 mg/l im westlichen Infiltrationsgebiet bei Ursel auf ca. 400 mg/l im Gebiet der schnellen Fliesspfade an. In der zweiten Gruppe (östliches und nördliches Gebiet) steigen die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen von ca. 400 mg/l im östlichen Infiltrationsgebiet bei Eeklo (16) auf etwa 600 – 700 mg/l in Richtung NE an. Im Bereich der Zentralsenke des Flämischen Tals sind die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen noch höher (über 800 mg/l, Probe 28).

Auf den ersten Blick sind derart grosse Schwankungen in den gemessenen  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen im Aquifer erstaunlich, da alle untersuchten Grundwässer  $\pm$  gesättigt bis etwas übersättigt an Calcit sind (vgl. Kap. 4.2.1: Sättigungsindices). Die  $\text{CaHCO}_3$ -Grundwässer im Bereich des westlichen Infiltrationsgebiets bei Ursel sind ebenfalls mehr oder weniger an Calcit gesättigt (vgl. Sättigungsindices für Calcit in *Tab. 4.2*, Kap. 4.2.1), die  $\text{HCO}_3^-$ -Bandbreite beträgt dort ca. 170 – 330 mg/l. Grundwasser, das in diesem Gebiet infiltriert, sollte aufgrund dieser ungefähren Sättigung auf seinem Fliessweg durch den Aquifer in Richtung Norden bzw. NNE kaum weiteres  $\text{CaCO}_3$  mehr lösen und damit der  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt der Wässer in Fliessrichtung nicht mehr ansteigen. Dies gilt für die Grundwässer im westlichen Gebiet. Dort steigen die gemessenen  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen bei den  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern lediglich auf ca. 400 mg/l an. Die entsprechenden Gehalte betragen bei den  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern ebenfalls ca.  $\pm$  400 mg/l (Ausnahme Probe 34: ca. 550 mg/l). Im westlichen Gebiet befinden sich mehrere Grundwässer vom Typ  $\text{NaHCO}_3$  (Probe 5, 7, 9, 32) mit  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalten von ebenfalls um die  $\pm$  400 mg/l (Ausnahme Probe 33: 530 mg/l).

Im östlichen und nördlichen Untersuchungsgebiet wurden weitaus höhere  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen nachgewiesen als weiter westlich (dort war zur Zeit der Infiltration das Gebiet noch weniger ausgelaugt). Im Bereich des sekundären Infiltrationsgebiets und östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens bei Eeklo sowie in der Zentralsenke des Flämischen Tals (Nähe zum ungespannten phreatischen Gebiet, Grundwasseraufstieg durch den Bartonian-Ton) weisen die Grundwässer vom  $\text{CaHCO}_3$ - bis  $\text{NaHCO}_3$ -Typ vergleichsweise die höchsten gemessenen  $\text{HCO}_3^-$ -Werte für den jeweiligen Wassertyp im gesamten Untersuchungsgebiet auf (zur Orientierung s. auch *Fig. 2.2*). Diese gemessenen Konzentrationen werden lediglich von der entsprechenden Konzentration des  $\text{NaCl}$ -Typ Grundwassers Groede erreicht. Im Norden bzw. NE des Untersuchungsgebiets sind neben  $\text{NaCl}$ -Wässern vorwiegend Grundwässer des Typs  $\text{NaHCO}_3$  anzutreffen. Die gemessene Bandbreite der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen beträgt für die  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer sowie die  $\text{NaCl}$ -Wässer ca. 600 bis 700 mg/l bzw. fast 900 mg/l für

Groede (viel weiter nördlich) und 28neu im Bereich der Zentralsenke des Flämischen Tals (in Zusammenhang mit dem phreatischem Gebiet).

Aufgrund von Kationenaustausch werden vorhandene  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen im Grundwasser durch Kationen aus dem Tonstein (v. a.  $\text{Na}^+$ , aber auch  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$ ) ersetzt. Daraufhin, d. h. nach einem solchen Austausch, ist dieses Grundwasser folglich nicht mehr länger an Calcit gesättigt. Um das Sättigungsgleichgewicht wieder herzustellen, wird die Karbonatkonzentration ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) im Grundwasser erhöht (Walraevens 1990, einschlägige Literatur oder Kap. 1) und dabei Protonen freigesetzt ( $\text{H}^+$ -Ionen) gemäss folgender Reaktion:



Die freigesetzten Protonen "attackieren" zusätzlichen Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ) im Gestein bis die Lösung wieder gesättigt an  $\text{CaCO}_3$  ist (zweite Calcitlösungsphase). Auf diese Weise können also die hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen im östlichen und nördlichen Gebiet aus dem Kationenaustausch resultieren. Dies gilt v. a. für die  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer. *Fig. 3.11* ( $\text{HCO}_3^-$  gegen Kationenaustauschparameter) zeigt generell einen linearen Trend, hohe  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen korrelieren mit starkem Kationenaustausch (d. h. hohe Konzentrationen an  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{kor}}.$ ; s. auch Korrelationskoeffizienten in Kap. 3.6, die eine enge lineare Korrelation zeigen). Ausnahmen von diesem linearen Trend bilden die Proben direkt aus den beiden Infiltrationsgebieten, die weniger durch Kationenaustausch beeinflusst sind. Bei den Proben aus dem Einflussbereich des Infiltrationsgebiets bei Eeklo und dem Flämischen Tal (Nähe zum ungespanntem Gebiet) sowie Probe 12 (westliches Infiltrationsgebiet bei Ursel mit südlicher Fliessrichtung), die alle oberhalb der Trendlinie liegen, gibt es eine zusätzliche Quelle für die hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen als nur Kationenaustausch (Sulfatreduktion und evtl. Silikatverwitterung sowie Mischungskorrosion?). Tendenziell unterhalb der Trendlinie liegen die Proben aus dem Einflussbereich des primären Infiltrationsgebiets bei Ursel, bei denen die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen im Wesentlichen durch Karbonatlösungsprozesse, an denen Kationenaustausch weniger beteiligt war, entstanden sind. Ähnliches gilt für die  $\text{NaCl}$ -Wässer Groede und GD034, bei denen generell der Einfluss durch Kationenaustausch etwas nachlassend bzw. weniger effizient ist und die daher tendenziell eher unterhalb dieser Geraden liegen. Sie sind zusätzlich von einer Mischung mit fossilem Meerwasser beeinflusst (Meerwasser weist nur etwa 140 mg/l  $\text{HCO}_3^-$  auf, s. *Tab. 3.1*).

Da der Kationenaustausch vorwiegend im darüber liegenden Bartonian-Ton und weniger im Aquifer selbst auftritt, wird dieser Prozess sofort unterbunden, wenn der Bartonian-Ton ausgelaugt ist; dies ist bereits im westlichen Infiltrationsgebiet bei Ursel erfolgt und auf dem weiteren Fliessweg im Bereich des schnellen Fliesspfads im westlichen Gebiet weit fortgeschritten. Dort beruht der gemessene  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt dann überwiegend auf Calcitlösung, verursacht durch  $\text{CO}_2$  in der Bodenzone, bis das Sättigungsgleichgewicht wieder erreicht ist (ist bei einigen Proben der schnelleren Fliesspfade durch Sulfatreduktion und Silikatverwitterung möglicherweise etwas erhöht).

Die Ellipse in *Fig. 3.11* kennzeichnet die Proben, die durch die 2. Calcitlösungsphase bedingt durch Kationenaustausch betroffen sind und vergleichsweise hohe  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte aufweisen. Dabei handelt es sich um die  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer.  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{kor}}$  als Mass für Kationenaustausch liegt bei der Mehrzahl dieser Wässer bei  $> 10$  meq/l. Deutlich geringere Werte ( $< 10$  meq/l) weisen die kaltzeitlich infiltrierten Proben 32, 9 und 7 auf (vgl. Kap. 3.5.5.4).

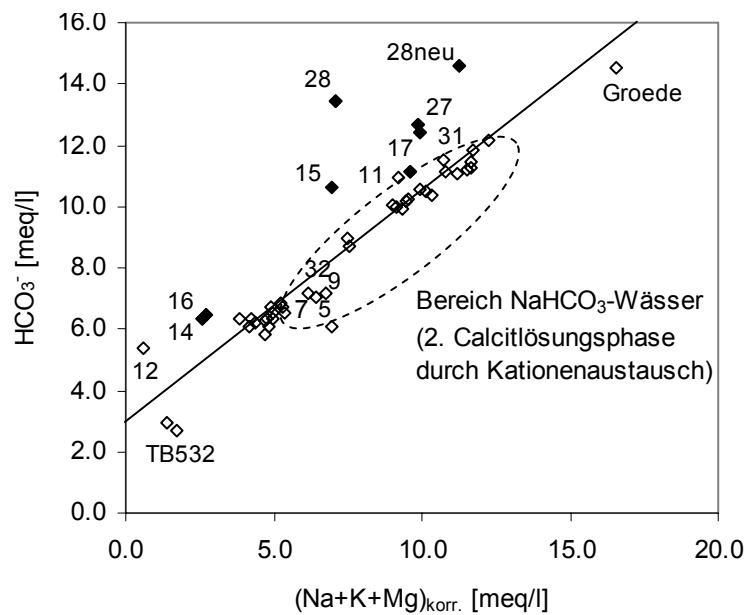


Fig. 3.11: Darstellung von  $\text{HCO}_3^-$  gegen Kationenaustauschparameter  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{kor.}}$ .

Insgesamt nimmt der  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt auf den ersten 10 bis 12 km Fließweg nur wenig zu. Deutlich ist in den höheren  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalten der Einfluss des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo ab ca. 10 km Entfernung zum Infiltrationsgebiet sowie die Proben aus dem Flämischen Tal (Nähe zum ungespannten Gebiet, Grundwasseraufstieg durch den Bartonian-Ton) erkennbar (möglicherweise durch Mischungskorrosion erhöht), diese Proben sind in den Figuren dunkel markiert. Ab ca. 12 km Entfernung nehmen die  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte, v. a. infolge Kationenaustausch und Sulfatreduktion nochmals deutlich zu (s. Fig. 3.5b).

### $\text{NO}_3^-$

Stickstoff tritt in Grundwässern als Nitrit- ( $\text{NO}_2^-$ ) oder Nitrat-Ionen ( $\text{NO}_3^-$ ) auf oder als Ammonium-Ionen (vgl. Kap. 3.4.1). Der atmosphärische Stickstoff wird im Boden bakteriell zu Nitrit und Nitrat oxidiert. Beide Ionen gelten i. A. als Indikatoren für eine Kontamination durch Abwasser, organischen Abfall oder den Einsatz von Düngemitteln, wobei die Verschmutzung auch signifikant vom Probenahmeort entfernt sein kann.

Der durchschnittliche Gehalt im Niederschlag bei Brügge beträgt 2.13 mg/l (Tab. 3.1). Die gemessenen  $\text{NO}_3^-$ -Gehalte liegen generell unter 10 mg/l und nehmen in den beprobten Grundwässern des Ledo-Paniselian-Aquifers tendenziell mit der Distanz zum Infiltrationsgebiet leicht ab von ca. 6 mg/l im Infiltrationsgebiet auf ca. 0.5 mg/l bei Groede (Fig. 3.5b). Somit lässt sich aufgrund der Nitratmessungen keine anthropogen verursachte Kontamination erkennen.

In grösserer Fließdistanz zum Infiltrationsgebiet ist der Nitratgehalt generell niedrig (Ausnahme VZELE mit 5.5 mg/l, dabei handelt es sich vermutlich um einen Messfehler, da die Wiederholungsprobe 0 mg/l ergab).



### $\text{PO}_4^{3-}$

Phosphat im Grundwasser ist ebenfalls ein Indikator für eine anthropogene Kontamination (durch Abwasser). In den 1950er und 1960er Jahren wurde Phosphat zunehmend als Waschkraftverstärker den Waschmitteln zugesetzt und nahm im Klärschlamm stark zu. Es spielt wie Nitrat beim Metabolismus der Pflanzen eine wichtige Rolle.

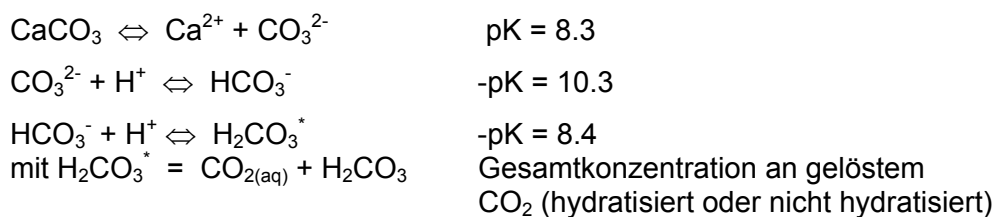
Der mit Abstand höchste Wert bei den gemessenen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentrationen wurde bei der Probe 9 bestimmt ( $> 6 \text{ mg/l}$ ). Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um einen Messfehler, da die 2001 wiederholte Analyse lediglich ca.  $0.1 \text{ mg/l}$  ergeben hat. Alle anderen Messergebnisse liegen bei  $< 2 \text{ mg/l}$  und zeigen keine anthropogene Kontamination an.

### 3.4.3 Weitere hydrochemische Parameter

#### pH-Wert

Wasser wird zu  $\text{H}^+$ - und  $\text{OH}^-$ -Ionen dissoziiert. Der pH-Wert, d. h. die  $\text{H}^+$ -Aktivität wird in logarithmischen Einheiten ausgedrückt: 1 pH entspricht dem negativen Zehner-Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität in mol/l. Die Wasserstoffionenaktivität in wässrigen Lösungen wird durch das Zusammenspiel chemischer Reaktionen, die Wasserstoffionen erzeugen oder verbrauchen, kontrolliert. Der pH-Wert eines natürlichen Wassers ist ein Mass für den Status der Gleichgewichtsreaktionen, an denen das Wasser teilnimmt. Die Reaktion von gelöstem  $\text{CO}_2$  mit Wasser ist einer der wichtigsten den pH-Wert bestimmenden Prozesse in natürlichen Wassersystemen, vgl. auch Kap. 4.1 und 4.2).

Der pH-Wert wird hauptsächlich durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht bestimmt. Die dafür massgeblichen Gleichgewichtsreaktionen (vgl. z. B. Stumm & Morgan 1981 und andere einschlägige Literatur) sind:



Der gemessene pH-Wert (*Fig. 3.12*) nimmt in Fließrichtung generell zu infolge der zunehmenden Calcitlösung durch in der Bodenzone gebildetes  $\text{CO}_2$ -Gas bei der Versickerung von Grundwasser im Infiltrationsgebiet und Kationenaustausch auf dem weiteren Fließweg des Grundwassers, wobei Karbonat im Wasser gelöst wird und dabei  $\text{H}^+$ -Ionen entstehen, die Calcit (und andere Mineralien) attackieren. Je mehr Calcit gelöst wird, desto höher ist dabei der pH-Wert, besonders viel Calcit wird gelöst im Falle von Kationenaustausch. Tatsächlich ist der pH-Wert im Bereich der  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer besonders hoch und übersteigt sogar 8 (2. Calcitlösungsphase). Die Bandbreite der gemessenen pH-Werte beträgt ca. 7 im Bereich der Infiltration bis ca. 8.5 bei den  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Wässern weiter im Norden. Bei den meisten  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern liegen die pH-Werte über ca. 8 und zeigen somit einen starken Einfluss durch Kationenaustausch an. Die  $\text{NaCl}$ -Wässer fallen ebenfalls in diesen pH-Wertebereich

(Mischung mit Meerwasser). Für die Wiederholungsproben 6neu, 7neu, 9neu, 18neu, 27neu und die 2001 neu entnommenen Proben 32, 33, 34 waren die im Feld gemessenen pH-Werte offensichtlich aufgrund der Probleme mit dem pH-Messgerät um eine pH-Einheit zu niedrig, und es wurde der entsprechende Laborwert verwendet (vgl. Tab. 4.2 und Rohdaten in Anhang A).

In der vorliegenden Arbeit wird bei der nachfolgenden Modellierung des Karbonat-systems *teilweise* ein pH-Wert im Gleichgewicht mit Calcit, d. h. unter Annahme von Calcitsättigung vorausgesetzt (s. auch Kap. 4), da Calcit im Bartonian-Ton und Aquifer-gestein vorhanden ist und angenommen wird, dass sich das Wasser beim Infiltrieren relativ schnell mit Calcit aufsättigt.

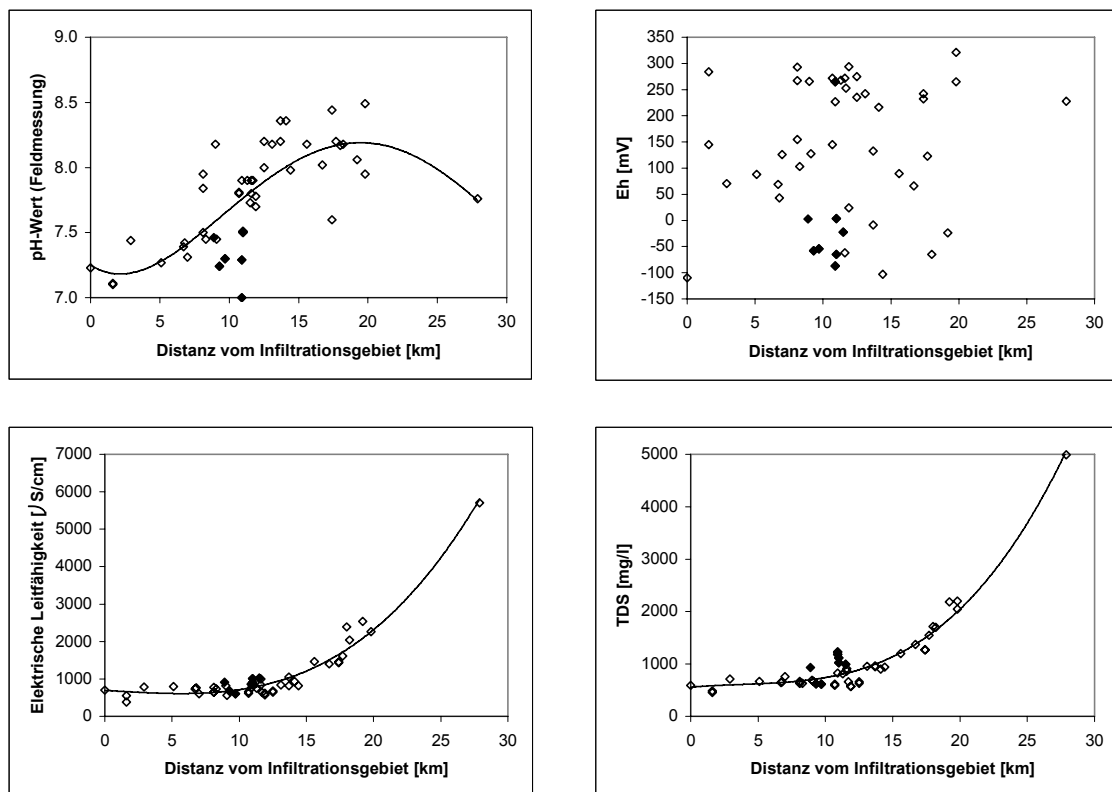


Fig. 3.12: Weitere gemessene Parameter (pH, Eh, Elektrische Leitfähigkeit und TDS)

## Eh

Das Redoxpotenzial Eh ist ein Indikator für die Oxidationszahl (Wertigkeit) der verschiedenen Elemente in einer Lösung und zeigt deren Redoxstatus an. Es wird in mV angegeben. Die Grösse des Werts ist ein Mass der Oxidations- bzw. Reduktions-tendenz eines Systems. Eh gibt die Intensität der oxidierenden und reduzierenden Bedingungen in einem System gegenüber dem Wasserstoffelektrodenpotenzial als Referenzpunkt für 0 Volt an. Positive Werte bzw. Potenziale zeigen, dass das System relativ zur Normal-Wasserstoffelektrode oxidierend ist und negative Potenziale, dass es reduzierend ist.

Normalerweise wird das Redoxpotenzial als Redoxspannung mit einer Redoxmesskette – z. B. einer Platin- und einer Referenzelektrode gemessen. Die sich an der Platinelektrode aufbauende elektrische Spannung ist bei Lösungen, die nur ein Redoxpaar (z. B.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) enthalten, direkt abhängig vom Konzentrationsverhältnis der verschiedenenwertigen Ionen. Die Aussagekraft dieser Messwerte ist jedoch begrenzt, da in den Wasserproben mehr als ein Redoxpaar vorliegt und nicht genau bekannt ist, wie eine Platinelektrode durch mehrere, gleichzeitig vorhandene Redoxpaare beeinflusst wird.

Die Bandbreite der gemessenen Eh-Werte liegt bei -110 (12) bis 321 mV (GD034) und zeigt, dass die Aquiferbedingungen zwischen mässig reduzierend bis oxidierend (sind möglicherweise Messfehler) schwanken. Allerdings lässt sich kein Trend mit der Entfernung zum Infiltrationsgebiet feststellen (*Fig. 3.12*).

### **Elektrische Leitfähigkeit**

Die elektrische Leitfähigkeit ist die Fähigkeit einer Substanz elektrischen Strom zu leiten und ein Mass für die Salinität bzw. Mineralisierung einer Lösung. Sie wird in  $\mu\text{S}/\text{cm}$  angegeben und mit einer Standardelektrode (normiert auf eine Referenztemperatur von  $25^\circ\text{C}$ ) gemessen. Die elektrische Leitfähigkeit ist repräsentativ für die Mineralisierung eines Wassers und zeigt daher einen vergleichbaren Verlauf wie TDS. Die Bandbreite der in den aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer entnommenen Wasserproben liegt bei 386 bis 5703  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und nimmt mit der Entfernung zum Infiltrationsgebiet deutlich zu (s. *Fig. 3.12*). Dies lässt sich auf die Mischung mit der ursprünglich vorhandenen Porenlösung bzw. auf einen abnehmenden Einfluss durch die Infiltration von Niederschlagswasser zurückführen.

### **Summe der gelösten Bestandteile (TDS)**

Insgesamt nimmt die Summe der gelösten Bestandteile im Untersuchungsgebiet von ca. 600 mg/l in den beiden Infiltrationsgebieten auf etwa 5000 mg/l ganz im Norden zu (s. *Fig. 3.12*). Dabei nimmt TDS ab ca. 15 km, im Bereich der NaCl-Wässer überproportional zu infolge der Zumischung von fossilem Meerwasser. Auffallend sind die relativ niedrigen TDS-Werte im Bereich der schnellen Fließspfade am Nordrand und unmittelbar nördlich des äolischen Sandrückens (zwischen ca. 8 und 13 km Entfernung vom primären Infiltrationsgebiet bei Ursel) sowie die vergleichsweise höheren TDS-Werte (gegenüber der eingezeichneten Kurve) im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens (ab ca. 12 km Fließdistanz). Die Bandbreite der Mineralisation der untersuchten Grundwässer beträgt insgesamt ca. 450 – 5000 mg/l.

#### **3.4.4 Äquivalentkonzentrationsverhältnisse**

Ionenverhältnisse können oftmals dazu beitragen, chemische Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Grundwässern klar aufzuzeigen. Aus Verhältnissen zwischen Hauptkationen lassen sich unter Umständen auch Hinweise auf die Genese des Grundwassers bzw. den Chemismus des Minerals ableiten. Beispielsweise könnte Mg/Ca bei der Analyse von Grundwässern aus Kalkstein- und Dolomitaquiferen hilfreich sein sowie beim Nachweis einer Meerwasserkontamination. Das Verhältnis von Na/Ca zeigt Bereiche an, in denen Verwitterung (z. B. Karbonatlösung) und Kationenaustausch wichtig sind. Das Verhältnis von Cl zu anderen Ionen kann in Grundwasserstudien zur Untersuchung einer möglichen Salzkontamination (NaCl) hilfreich sein. Das Verhältnis von  $\text{Ca}/\text{SO}_4$  kann Auflösungs- / Ausfällungsprozesse von Gips im Aquifer nachweisen.

Das Verhältnis der Kationen ( $\text{Na} + \text{K} + \text{Mg}$ ) zu  $\text{Cl}$  ist aufschlussreich in Gebieten, in denen Kationenaustausch in Zusammenhang mit Freshening oder Versalzung auftritt. Die Verhältnisse  $\text{SiO}_2/\text{TDS}$  und  $\text{K}/\text{TDS}$  können hilfreich sein, um Wässer zu identifizieren, die durch Silikathydrolyse beeinflusst sind. Damit können die Äquivalentkonzentrationsverhältnisse zur Identifizierung der für die geochemische Modellierung (in Kap. 4) relevanten Prozesse beitragen.

Sämtliche im Folgenden abgehandelten Stoffverhältnisse entsprechen den Äquivalentkonzentrationsverhältnissen ( $\text{meq l}^{-1} / \text{meq l}^{-1}$ ), welche die Molmasse und Anzahl Ladungen der entsprechenden gelösten Stoffe berücksichtigen. Sie sind in *Fig. 3.13a und b* dargestellt. Die Verhältnisse  $\text{Na}/\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}/\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}/\text{Na}$ ,  $\text{K}/\text{Na}$  und  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  für den Ledo-Paniselian-Aquifer wurden bereits in Walraevens (1990) beschrieben.

### Natrium/Calcium-Verhältnis

Bei den  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern und  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern nahe dem primären Infiltrationsgebiet (bis in ca. 12 km Fließdistanz) beträgt das  $\text{Na}/\text{Ca}$ -Verhältnis generell  $\leq 1$  (*Fig. 3.13a*). Bei diesen Grundwässern ist somit aufgrund der Lösung von  $\text{CaCO}_3$  aus dem Gestein der  $\text{Ca}^{2+}$ -Gehalt  $\geq$  dem  $\text{Na}^+$ -Gehalt.

Bei den Grundwässern des  $\text{NaHCO}_3$ -Typs erhöht sich das  $\text{Na}/\text{Ca}$ -Verhältnis aufgrund von Kationenaustausch und der damit einhergehenden 2. Calcitlösungsphase drastisch auf  $> 100$  (Bandbreite: 2.5 für Probe 32 – 134 für Probe 23), wobei insgesamt  $\text{Na}^+$  im Grundwasser ansteigt und  $\text{Ca}^{2+}$  erniedrigt wird. Im NE des Untersuchungsgebiets sind die  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer gegenüber Meerwasser (etwa 20 : 1) deutlich erhöht (von  $> 20$ , Probe 30 bis  $> 100$ , Probe 23). Dies ist konsistent mit der  $\text{HCO}_3^-$ -Entwicklung der Grundwässer. Es lassen sich somit zwei Gruppen von  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern unterscheiden, d. h. mit einem gegenüber Meerwasser erniedrigten  $\text{Na}/\text{Ca}$ -Verhältnis (Proben am Nordrand und unmittelbar nördlich des äolischen Sandrückens, entspricht etwa dem Bereich der schnelleren Fließpfade) sowie einem im Vergleich zu Meerwasser erhöhten  $\text{Na}/\text{Ca}$ -Verhältnis (Proben weiter nördlich).

Die  $\text{Na}/\text{Ca}$ -Verhältnisse der  $\text{NaCl}$ -Grundwässer weiter im NE sind zwar wieder etwas niedriger, da der Einfluss durch Kationenaustausch wieder etwas geringer wird bzw. diese Grundwässer durch eine Zumischung von Meerwasser beeinflusst werden, jedoch immer noch höher als das entsprechende Verhältnis im Meerwasser. Sie liegen zwischen ca. 40 und 70.

Insgesamt zeigen die untersuchten Grundwässer bis ca. 12 km Entfernung vom Infiltrationsgebiet  $\text{Na}/\text{Ca}$ -Verhältnisse an, die weit unterhalb dessen von Meerwasser liegen, danach sind diese infolge Kationenaustauschs gegenüber Meerwasser deutlich erhöht.

### Magnesium/Calcium-Verhältnis

Das Kationenaustauschverhalten von  $\text{Mg}$  ist ähnlich wie das von  $\text{Ca}$ , beide werden stark an Tonmineralien und anderen Mineraloberflächen mit Austauschplätzen adsorbiert. Magnesium ist in signifikanten Mengen in den meisten Kalken enthalten, werden diese gelöst, wird  $\text{Mg}$  in Lösung gebracht. Dieser Prozess ist aber nicht reversibel, daher wird aus einer solchen Lösung fast reiner Calcit ausgefällt (inkongruente Dolomitlösung in Glg. 3.4.3). Die  $\text{Mg}$ -Konzentrationen nehmen folglich entlang eines Fließpfads aufgrund dieser Prozesse zu bis ein relativ hohes  $\text{Mg}/\text{Ca}$ -Verhältnis erreicht wird.

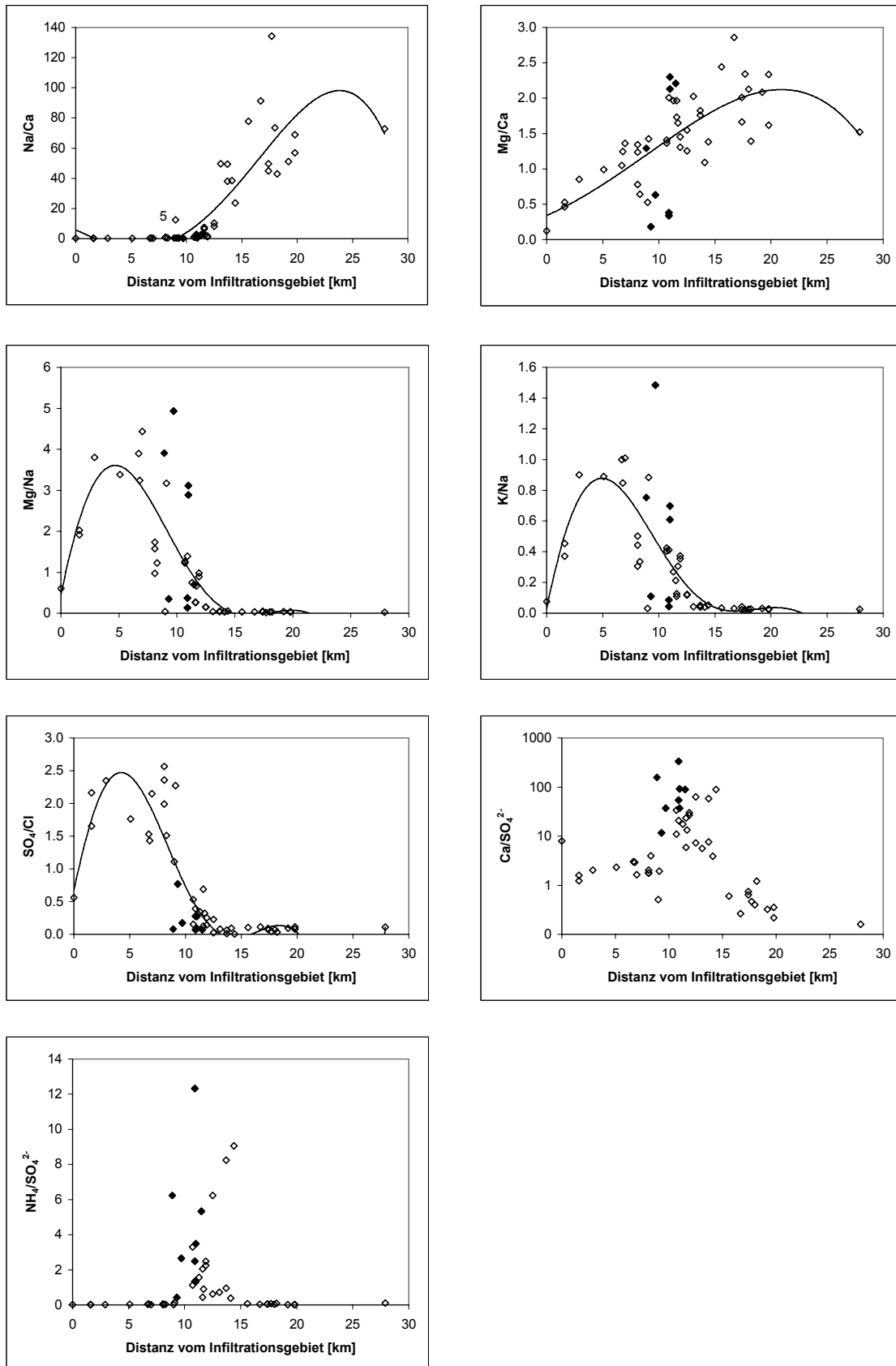


Fig. 3.13a: Äquivalentkonzentrationsverhältnisse

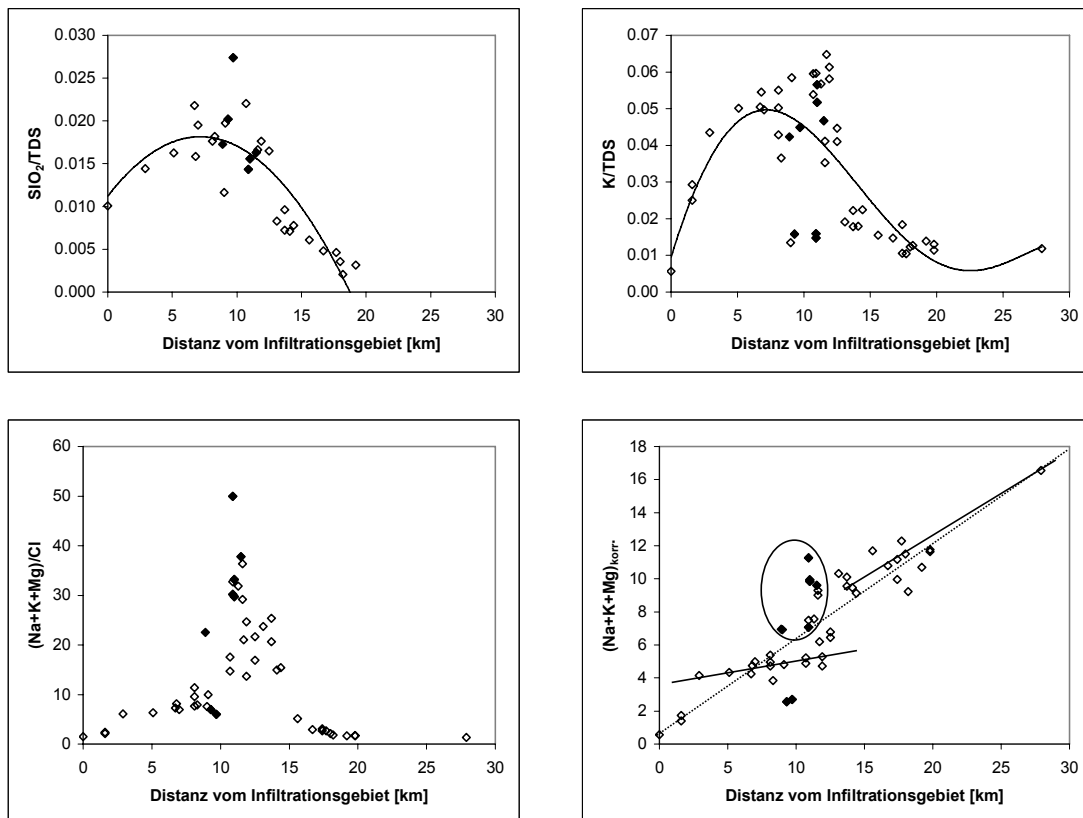


Fig. 3.13b: Äquivalentkonzentrationsverhältnisse und Kationenaustauschparameter

In einem System, in welchem Dolomit gelöst und Calcit ausgefällt wird, erzeugen lange Grundwasserverweilzeiten ein  $\text{Mg}/\text{Ca}$ -Verhältnis  $> 1$  und einen hohen pH-Wert, welche beide tendenziell entlang des Fließwegs zunehmen. Das für die Lösung von Dolomit notwendige  $\text{CO}_2$  könnte durch Sulfatreduktion produziert werden. Schliesslich können sehr hohe Mg-Konzentrationen im Grundwasser erzeugt werden. Bei hohem pH-Wert und einer an gelöstem  $\text{CO}_2$  armen Lösung wird Mg-Hydroxid (= Brucit) ausgefällt. Ein  $\text{Mg}/\text{Ca}$ -Verhältnis  $> 1$  kann aber auch – wie beim Ledo-Paniselian-Aquifer – durch Kationenaustausch erzeugt werden. Mg hat im Vergleich zu Ca eine sehr hohe Verweildauer im Ozean. Ein  $\text{Mg}/\text{Ca}$ -Verhältnis von ca. 1 könnte auf die Verwitterung / Lösung von Dolomit hinweisen (war allenfalls bei den Proben MW901, 3, 4, 6, 7, 32, 33, 34, 17 der Fall, diese sind an Dolomit übersättigt mit  $\text{SI}_{\text{Dolomit}} > 0.5$ , vgl. Kap. 4.2.1, Tab. 4.3), allerdings wurde kein Dolomit im Ledo-Paniselian-Aquifer nachgewiesen.

Im westlichen Infiltrationsgebiet ist das  $\text{Mg}/\text{Ca}$ -Verhältnis mit ca. 0.1 (Probe 12) sehr niedrig (im östlichen Gebiet entsprechend mit ca. 0.6, Probe 16). Bei allen untersuchten  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern liegen die  $\text{Mg}/\text{Ca}$ -Verhältnisse bei  $< 1$  (Fig. 3.13a). Dies ist konsistent mit der Lösung von gelöstem Karbonat (v. a. Calcit) und damit, dass gelöste Karbonate i. a. sehr viel weniger  $\text{Mg}^{2+}$  als  $\text{Ca}^{2+}$  enthalten.

$\text{Mg}^{2+}$  wird dann relativ zu  $\text{Ca}^{2+}$  infolge des Austauschs von Ca gegen Mg (Mg/Ca-Austausch) erhöht und später durch Zumischung von Meerwasser. Die meisten der  $\text{MgHCO}_3$ -Wässer weisen  $\text{Mg}/\text{Ca}$  Verhältnisse zwischen  $\geq 1$  und  $< 1.5$  auf, im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens kann dieses Verhältnis sogar auf über 2 ansteigen.

Weiter nach NE steigt das Mg/Ca-Verhältnis  $\pm$  weiter an, die Bandbreite beträgt bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern ca. 0.5 bis knapp 3; bei den  $\text{NaCl}$ -Wässern liegt es bei ca. 1.5 bis mehr als 2. Der höchste Wert wurde für das  $\text{NaHCO}_3$ -Grundwasser Probe 26 bestimmt, dieser liegt aber immer noch weit unterhalb des entsprechenden Verhältnisses für Meerwasser (ca. 5 : 1). Anscheinend waren in den untersuchten Proben weder Kationenaustausch von  $\text{Mg}^{2+}$  aus dem Austauscher gegen  $\text{Ca}^{2+}$  im infiltrierenden Wasser noch die Zumischung von Meerwasser effizient genug, um den  $\text{Ca}^{2+}$ -Eintrag durch zusätzliche  $\text{CaCO}_3$ -Lösung zu kompensieren (vgl. Walraevens 1990).

Insgesamt ist das Mg/Ca-Verhältnis im Untersuchungsgebiet gegenüber Meerwasser deutlich erniedrigt und nimmt tendenziell ausgehend vom Infiltrationsgebiet in Fliessrichtung zu. Mg/Ca-Verhältnisse  $>$  etwa 1 kennzeichnen generell Grundwässer mit längeren Verweilzeiten (Pleistozän), wobei diese im Bereich der "schnelleren" Fliesspfade eher bei  $<$  ca. 1.5 liegen und auf eine Auslaugung des Bartonian-Tons hinweisen, d. h. auf einen relativ schnell erfolgten Kationenaustausch bzgl. der relativ kurzen Fliessdistanz. Dolomitlösung spielt dabei wahrscheinlich keine bedeutende Rolle (vgl. auch *Fig. 3.6*).

### **Magnesium/Natrium-Verhältnis**

Bei sämtlichen  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern und den meisten der  $\text{CaHCO}_3$ -Wässer (abgesehen vom ausgelaugten Bereich des Infiltrationsgebiets bei Ursel und den Proben südlich des äolischen Sandrückens in der Zentralsenke des Flämischen Tals, *Fig. 3.13a*, vgl. auch *Fig. 2.2*) ist das Mg/Na-Verhältnis  $\geq 1$  und damit der  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalt höher oder gleich demjenigen von  $\text{Na}^+$ . Bei diesen Wässern wird die hydrochemische Zusammensetzung durch Mg/Ca-Austausch beeinflusst. Im Bereich des bereits ausgelaugten Infiltrationsgebiets südlich von Ursel (Probe 12) liegt das Mg/Na-Verhältnis im Grundwasser bei ca. 0.6. Der höchste im Untersuchungsgebiet bestimmte Wert (4.9) wurde für das zusätzliche Infiltrationsgebiet innerhalb des östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens bei Eeklo bestimmt ( $\text{CaHCO}_3$ -Wasser 16).

Für die  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Wässer liegt das Verhältnis  $< 1$ , im Bereich der schnellen Fliesspfade und unmittelbar nördlich des östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens noch  $> 0.1$ , in den Grundwässern weiter im NE ab ca. 12 km Entfernung zum Infiltrationsgebiet mit  $< 0.1$  unterhalb des entsprechenden Verhältnisses im Meerwasser (ca. 0.2 : 1).

### **Kalium/Natrium-Verhältnis**

Sämtliche  $\text{MgHCO}_3$ -Wässer und der grösste Teil der  $\text{CaHCO}_3$ -Wässer (abgesehen wiederum vom ausgelaugten Bereich des westlichen Infiltrationsgebiets und den Proben südlich des äolischen Sandrückens in der Zentralsenke des Flämischen Tals, *Fig. 3.13a*, vgl. auch *Fig. 2.2*) weisen ein K/Na-Verhältnis  $\geq 0.3$  bis ca. 1 auf, das auf Kationenaustausch (K gegen Ca) zurückzuführen ist. Das mit Abstand höchste Verhältnis zeigt wiederum das innerhalb des äolischen Sandrückens im zusätzlichen Infiltrationsgebiet bei Eeklo gelegene  $\text{CaHCO}_3$ -Wasser 16 mit deutlich mehr als 1 (1.48). Diese Werte deuten somit auf einen intensiven K/Ca-Austausch in diesem Gebiet hin. Silikathydrolyse, z. B. von Kalifeldspat, welche hohe K- und hohe  $\text{SiO}_2$ -Gehalte im Grundwasser erzeugen kann, wäre als zusätzlicher Prozess zumindest für Probe 16 sowie einige der entnommenen  $\text{MgHCO}_3$ -Wässer (2, 8, 24, 25, 15 und 27) zusätzlich möglich, da der Ca-Gehalt dieser Proben im Vergleich zu den Wässern aus den

Infiltrationsgebieten nicht sehr viel niedriger ist. Daher kann eine zusätzliche Beteiligung von Silikahydrolyse neben Kationenaustausch als wichtigstem Prozess nicht völlig ausgeschlossen werden. Bei den übrigen  $\text{CaHCO}_3$ -Wässern (im Bereich des Infiltrationsgebiets bei Ursel und der Zentralsenke des Flämischen Tals) liegt das Verhältnis bei  $\leq 0.1$ .

Die  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Wässer weisen ein  $\text{K/Na}$ -Verhältnis  $\leq 0.3$  auf, wobei das Verhältnis tendenziell nach NE auf Werte um die 0.02 (entspricht in etwa dem  $\text{K/Na}$ -Verhältnis von Meerwasser) abnimmt.

Deutlich ist in den höheren Werten der Einfluss des Infiltrationsgebiets bei Eeklo im Bereich des äolischen Sandrückens, d. h. eine Zumischung von Infiltrationswasser erkennbar.

### **Sulfat/Chlorid-Verhältnis**

Im westlichen Infiltrationsgebiet bei Ursel (*Fig. 3.13a*, s. auch *Fig. 2.2*) liegt das  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ -Verhältnis bei den  $\text{CaHCO}_3$ - und  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern mit Ausnahme der Probe 12 (0.56) generell bei  $> 1$  als Ergebnis der Oxidation von Pyrit. Im Bereich des zusätzlichen Infiltrationsgebiets bei Eeklo innerhalb des äolischen Sandrückens und nördlich davon (westlicher Bereich, vgl. *Fig. 2.2*) sowie in der Nähe des phreatischen Gebiets (Zentralsenke Flämisches Tal) gibt es kaum Pyritoxidation, und die  $\text{SO}_4$ -Äquivalentkonzentration ist generell niedriger als die entsprechende Konzentration an  $\text{Cl}$  ( $\text{SO}_4/\text{Cl}$ -Verhältnis  $< 1$ ) infolge der Sulfatreduktion in Zusammenhang mit der Oxidation organischen Materials. Im weiteren Verlauf durch den Aquifer sinkt das  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ -Verhältnis infolge der Sulfatreduktion weiter ab und mit Werten bis  $< 0.1$  sogar bis unterhalb des entsprechenden Verhältnisses von Meerwasser (0.103:1). Ganz im Norden bei Groede (0.11) steigt die Sulfatkonzentration aufgrund des zunehmenden Anteils der marinen Porenlösung wieder leicht an und erreicht in etwa das  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ -Verhältnis von Meerwasser.

Erst wenn die Oxidation von organischem Material weit fortgeschritten und damit der Bartonian-Ton stark ausgelaugt ist (z. B. im Bereich der "schnelleren" Fliesspfade, dort wo die durchfließende Wassermenge hoch ist), kann das Redoxpotenzial ansteigen und damit die Oxidation von Pyrit (Eisensulfid) im Gestein initiieren (vgl. Stumm & Morgan 1981 sowie Walraevens 1990). Dadurch wird dann das  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ -Verhältnis im Grundwasser stark erhöht. Da das organische Material viel reaktiver als Pyrit ist, wird es zuerst und bereits bei einem niedrigeren Redoxpotenzial oxidiert. Ein  $\text{SO}_4/\text{Cl}$ -Verhältnis  $> 1$  lässt sich im Wesentlichen auf Pyritoxidation zurückführen, ein solches von  $< 1$  auf Sulfatreduktion in Zusammenhang mit der Oxidation von organischem Material; Proben mit  $\text{SO}_4/\text{Cl}$  von ca. 0.1 (und kleiner) und  $\text{Cl}^- > 100 \text{ mg/l}$  sind durch die Zumischung von mariner Porenlösung beeinflusst (Proben 21, 26, VZELE, 23, 22, 11, 31, GD034 und Groede).

### **Calcium/Sulfat-Verhältnis**

Bei den untersuchten  $\text{Ca}/\text{SO}_4$ -Verhältnissen lassen sich im Wesentlichen drei Trends erkennen:  $\text{Ca}/\text{SO}_4$ -Verhältnisse  $\gg 1$  weisen auf Sulfatreduktion hin (Proben, 12, 16, 14, 28, 15, 27, 17, 18, 6, 7, 9, 34, 32, 33, 10, 19, 20, 29, 30), solche um ca. 1 (ca. 1 – 4, d. h. Proben TB532, 13, 1, 3, 4, MW901, 2, 8, 24, 25) auf die Lösung von Sulfaten, bedingt durch Pyritoxidation oder Lösung von sekundärem Gips aus dem Gestein



(Verwitterung von Gips), und  $\text{Ca}/\text{SO}_4 < 1$  deuten auf eine Beeinflussung durch Zumischung von fossilem Meerwasser aus der marinen Porenlösung hin (Proben 21, 26, VZELE, 23, 22, 31, GD034, Groede). Das  $\text{Ca}/\text{SO}_4$ -Verhältnis nimmt im Untersuchungsgebiet tendenziell vom westlichen Infiltrationsgebiet bis in ca. 11 km Entfernung markant zu (*Fig. 3.13a*) und schliesslich wieder ab, bis es ganz im NE ungefähr das Meerwasserverhältnis erreicht (ca. 0.36). Die Bandbreite beträgt dabei etwa 333 (28) bis 0.2 (Groede).

### Ammonium/Sulfat-Verhältnis

Das  $\text{NH}_4/\text{SO}_4$ -Verhältnis zeigt einen ähnlichen Verlauf wie  $\text{Ca}/\text{SO}_4$  (*Fig. 3.13a*) und markiert deutlich den durch Sulfatreduktion und partielle Zersetzung organischen Materials gekennzeichneten Bereich im Aquifer mit  $\text{NH}_4/\text{SO}_4 > 0.4$  (vgl. auch Diskussion bezüglich  $\text{NH}_4$ -Zunahme in Walraevens et al. 2007).  $\text{NH}_4/\text{SO}_4 \leq 0.1$  deuten auf Pyritoxidation im Bereich des westlichen Infiltrationsgebiets und westlichen Bereichs des äolischen Sandrückens sowie auf eine Mischung mit Meerwasser ganz im Norden hin.

### $\text{SiO}_2/\text{TDS}$ und $\text{K}/\text{TDS}$

Beide Verhältnisse zeigen einen ähnlichen Verlauf (*Fig. 3.13b*) und weisen damit möglicherweise – neben Kationenaustausch als wichtigstem Prozess – auf eine zusätzliche Beteiligung von Silikathydrolyse bei der Verwitterung von z. B. Kalifeldspat im Einflussbereich des äolischen Sandrückens und nördlich davon hin ( $\text{SiO}_2/\text{TDS} > 0.015$  und  $\text{K}/\text{TDS} > 0.03$ ). Dies könnte bei den Proben 3, 4, 16, 2, 8, 25, 24, MW901, 15, 27, 34, 33, 32, 6, 7, 17 und eventuell auch bei 9 und 18 der Fall sein.

### Kationenaustauschparameter

In *Fig. 3.13b* werden die Summe der ausgetauschten marinen Kationen gegen Cl ( $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})/\text{Cl}$  (in  $\text{meq l}^{-1}/\text{meq l}^{-1}$ ) sowie die Summe der ausgetauschten Kationen korrigiert für Cl des Meerwassers,  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{korr.}}$  (in  $\text{meq/l}$ , nach Stuyfzand 1986) dargestellt.

Die Summe der ausgetauschten Kationen ist in den untersuchten Grundwässern prinzipiell höher als der Cl-Gehalt ( $> 1$ ). Das  **$(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})/\text{Cl}$ -Verhältnis** zeigt zunächst vom Infiltrationsgebiet bis in ca. 9 km Fliessdistanz einen flach ansteigenden Verlauf (von ca. 1.5, Probe 12 bis ca. 10, Proben 24 und MW901) und deutet somit an, dass die  $\text{NaHCO}_3$ -Front durch die Grundwasserbewegung bereits weiter nach NE verschoben worden ist. Weiter nordöstlich nimmt dieses Verhältnis bis in ca. 11 km Entfernung stark von  $> 10$  auf ca. 50 zu und danach bis in ca. 14 km Fliessdistanz wieder auf ca. 15 ab und kennzeichnet damit den durch Kationenaustausch dominierten Bereich. Ganz im NE, ab ca. 15 km Fliessdistanz wird ein zunehmender Einfluss durch Zumischung von fossilem Meerwasser erkennbar, das Verhältnis fällt dort drastisch auf ca. 5 und nimmt weiter ab, bis es fast das Verhältnis von Meerwasser (ca. 1.1) erreicht (ca. 1.4 bei Groede).

Die **Summe der wichtigsten für Meerwasser korrigierten ausgetauschten Kationen  $(\text{Na}+\text{K}+\text{Mg})_{\text{korr.}}$**  steigt im Untersuchungsgebiet mit zunehmender Fliessdistanz generell an von ca. 0.6  $\text{meq/l}$  im Infiltrationsgebiet bis auf ca. 12  $\text{meq/l}$  im Bereich der am weitesten nördlich bis nordöstlich gelegenen  $\text{NaHCO}_3$ - und  $\text{NaCl}$ -Wässer, ganz im

Norden (bei Groede) nimmt es auf ca. 17 meq/l zu. Auffallend ist wiederum eine Zerteilung des Datensatzes in zwei Gruppen, ähnlich wie bei der  $\text{HCO}_3^-$ -Verteilung (vgl. Kap. 3.4.2 und *Fig. 3.5b*) und deutet damit auf eine gemeinsame Entstehung durch Kationenaustausch hin (vgl. auch *Fig. 3.11* und Diskussion in Kap. 3.4.2  $\text{HCO}_3^-$ ). Insgesamt ist der Anstieg innerhalb der zweiten Gruppe deutlich grösser wie in der nahe dem primären Infiltrationsgebiet gelegenen Gruppe (vgl. Geraden in *Fig. 3.13b*), bei letzterer ist der Bartonian-Ton bereits ausgelaugt (schnellere Fließspfade) und damit der Kationenaustausch weniger ausgeprägt als bei der zweiten Gruppe. Ab ca. 9 km Entfernung zu diesem Infiltrationsgebiet ist Kationenaustausch dominant.

### 3.5 Isotopenuntersuchungen und Edelgasbestimmungen

Mithilfe der natürlichen, radioaktiven Isotope lassen sich prinzipiell Aussagen zur mittleren Verweilzeit von Grundwässern treffen (s. auch *Tab. 1.1* in Kap. 1.3). Da Tiefengrundwässer, wie beispielsweise der Ledo-Paniselian-Aquifer in der Regel lange Verweilzeiten ( $> 1000$  a) und keine signifikant jüngere Grundwasserkomponente aufweisen (gemessene Proben sind nahezu Tritium-frei), sind vor allem langlebige Isotope, wie  $^{14}\text{C}$  von Bedeutung. Aufgrund der Beziehung zwischen den Kohlenstoffisotopen im Wasser und Karbonatmineralien lassen sich Aussagen über die Herkunft des gelösten Karbonats und zumindest Teile des Calciums und Magnesiums treffen. Auch  $^4\text{He}$  liefert zumindest qualitative Hinweise zur Verweilzeit des Grundwassers im Untergrund.

Die stabilen Isotope im Wassermolekül und die im Wasser gelösten Edelgase können als Klimaindikatoren unter geeigneten Umständen Hinweise auf die Infiltrationsbedingungen eines Grundwassers liefern. Die Zusammensetzung der stabilen Isotope von Wasserstoff und Sauerstoff erlaubt aufgrund ihrer temperaturabhängigen Fraktionierung bei Phasenübergängen eine Rekonstruktion der paläoklimatischen Verhältnisse, d. h. der Niederschlags- bzw. Lufttemperatur und der Infiltrationshöhe. Diese stabilen Isotope stellen als Bestandteile des Wassermoleküls ideale Tracer für die Untersuchung der Herkunft von Grundwässern dar und werden in der Hydrologie häufig angewendet.

Edelgase bzw. deren Isotope sind in der atmosphärischen Luft entsprechend dem Lösungsgleichgewicht mit Wasser präsent und werden im Untergrund durch radio-genen Zerfall produziert. Die Löslichkeit der Edelgase im Wasser ist abhängig von Temperatur, Druck und Salinität. Da Edelgase chemisch inert sind, ist im Idealfall der in einem Grundwasser gemessene Wert demjenigen der Löslichkeit bei der Infiltration gleichzusetzen. Dies erlaubt die Rekonstruktion der mittleren Temperatur bei der Infiltration eines Wassers (sog. Noble Gas Temperature, NGT).

Die behandelten Isotopenmethoden und Edelgasbestimmungen sind beispielsweise in Pearson et al. (1991), Clark & Fritz (1997) sowie Cook & Herczeg (2000) detailliert beschrieben. Der Nutzen einer Interpretation erhöht sich, wenn verschiedene Isotopenmethoden miteinander kombiniert und in Zusammenhang mit hydraulischen sowie hydrochemischen und geochemischen oder anderen relevanten Daten (z. B. aus der Geologie) untersucht werden. Daraus können dann zuverlässige konzeptuelle Modelle zur Beschreibung eines Grundwassersystems sowohl in lokalem als auch regionalen Massstab entwickelt werden und Aussagen zur Herkunft, unterirdischen Verweilzeit, Qualität des Grundwassers, geochemischen Entwicklung, zu Infiltrationsprozessen sowie Gesteins-Wasser-Wechselwirkungen getroffen werden.

Im Folgenden werden die jeweilige Methodik der verschiedenen Isotopen- und Edelgasbestimmungen sowie die Messergebnisse (Rohdaten) beschrieben. Insgesamt liegen Daten von 36 Probenahmestellen (stabile Isotope nur 35 Proben) vor, zusätzlich wurden 2001 5 Proben für  $^{14}\text{C}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  und Edelgase wiederholt und 3 weitere Proben entnommen und analysiert (vgl. Kap. 3.1). Ausserdem gibt es einen  $^3\text{H}$ -Messwert aus dieser Messkampagne.

### 3.5.1 Karbonatisotope – $^{14}\text{C}$ und $\delta^{13}\text{C}$ am gelösten Karbonat

#### 3.5.1.1 $^{14}\text{C}$

Das radioaktive Kohlenstoffisotop  $^{14}\text{C}$  (international anerkannte Halbwertszeit  $t_{1/2} = 5730$  Jahre) entsteht in der oberen Atmosphäre vorwiegend durch Kernreaktionen zwischen Stickstoff und thermischen Neutronen der kosmischen Strahlung ( $^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$ ). Von dort gelangt  $^{14}\text{C}$  im Kohlendioxid in die untere Atmosphäre und in den Kohlenstoffzyklus der Biosphäre und Hydrosphäre.

Das  $^{14}\text{C}$  zerfällt durch  $\beta^-$ -Zerfall wieder zu  $^{14}\text{N}$ . Zwischen Bildung und Zerfall besteht ein stationäres Gleichgewicht, das in der Atmosphäre zu einem von  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnis von  $\sim 10^{-12}$  führt. Ergebnisse von  $^{14}\text{C}$ -Bestimmungen werden relativ zu diesem Verhältnis [% modern, pmC] angegeben. Die moderne Aktivität von  $^{14}\text{C}$  beträgt nach internationaler Konvention 13.56 Zerfälle pro Minute und Gramm Kohlenstoff und entspricht einer Aktivität von 100 pmC. Das "Jahr Null" für diese Aktivität ist 1950 n.Chr.

Die Probenahme für  $^{14}\text{C}$  erfolgt mit 50 l Behältern. Dabei wird durch Zugabe von Barium ( $\text{BaCl}_2 + \text{NaOH}$  in flüssiger Form zum Fixieren der Lösung bzw.  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) der gesamte anorganische Kohlenstoff (Total Dissolved Inorganic Carbon, TDIC) bei einem pH-Wert von ca. 10 als  $\text{BaCO}_3$  ausgefällt. Die Ausfällung dauert etwa 4 – 8 h und der Niederschlag wird aufgefangen. Die Probenahme erfordert eine gewisse Sorgfalt, da sichergestellt werden muss, dass das gesamte vorhandene  $\text{CO}_2$  ausgefällt wird, um eine Isotopenfraktionierung zwischen den festen und gelösten Phasen zu vermeiden. Im Labor wird  $\text{BaCO}_3$  angesäuert, dabei wird der gesamte in Form von  $\text{CO}_2$  entweichende Kohlenstoff zurückgehalten und zu Methan reduziert. Das Methan wird dann als Zählgas verwendet und die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität über den radioaktiven Zerfall in Proportionalzählrohren im Tieflabor des Physikalischen Instituts der Universität Bern ('low level counting') bestimmt. Für die Analyse werden insgesamt ca. 1 bis 3 g Kohlenstoff benötigt. Die typische analytische Messgenauigkeit beträgt generell  $\pm 0.1 - 0.3$  pmC (je nach  $^{14}\text{C}$ -Gehalt der betreffenden Probe, vgl. *Anhang A*).

$^{14}\text{C}$  tritt in der Regel über vier verschiedene Wege in den hydrologischen Kreislauf ein (z. B. Kalin in Cook & Herczeg 2000):

- Bildung und Dissoziation von Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) während des Gasaustauschs zwischen dem  $\text{CO}_2$  im Oberflächenwasser und Grundwasser mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$ .
- Biologische Aktivität von Pflanzen (Assimilation) setzt  $\text{CO}_2$  in der Bodenzone frei, das sich im Wasser löst.
- Mikrobielle Umsetzung von organischem Material produziert ebenfalls  $\text{CO}_2$ , das im Wasser gelöst wird.
- Lösung von Mineralphasen, die geologisch jungen Kohlenstoff enthalten.

Das grösste Problem bei der Interpretation von  $^{14}\text{C}$ -Messungen in der Hydrologie entsteht daraus, dass  $^{14}\text{C}$  in Kohlendioxid und Karbonaten gebunden ist, die im Grundwasser gelöst vorliegen. Sowohl Kohlendioxid als auch Karbonat werden relativ leicht gelöst oder ausgefällt. Während der Grundwasserevolution wird daher das Isotopenverhältnis  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  in der Regel mehrfach durch Auflösungs- und Ausfällungsprozesse verändert. Diese Vorgänge beeinflussen jedoch nicht nur die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration, sondern auch den  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Somit besteht zumindest prinzipiell die Möglichkeit, aus dem Chemismus des Grundwassers und der  $^{13}\text{C}$ -Konzentration die Grundwasserevolution und damit die Lösungs- und Fällungsvorgänge zu rekonstruieren. Damit ist es wiederum möglich, die  $^{14}\text{C}$ -Anfangskonzentration entsprechend zu korrigieren und anschliessend zusammen mit dem gemessenen  $^{14}\text{C}$ -Wert zur Abschätzung der mittleren Verweilzeit des Grundwassers zu verwenden (s. Modellierung in Kap. 4.3). Die Systematik der Kohlenstoffisotope von Karbonat ist ausführlich in Pearson et al. (1991) beschrieben.

Die  $^{14}\text{C}$ -Messwerte liegen zwischen ca. 65 (Infiltrationsgebiet) und 0.1 pmC bei Groede an der niederländischen Nordseeküste (vgl. Fig. 3.14). Im westlichen Infiltrationsgebiet bei Ursel beträgt  $^{14}\text{C}$  ca. 65 pmC, im östlichen Infiltrationsgebiet bei Eeklo (im Bereich des äolischen Sandrücken) ca. 25 pmC und in der Zentralsenke des Flämischen Tals ca. 40 bis 28 pmC. Die  $^{14}\text{C}$ -Bandbreite der  $\text{CaHCO}_3$ -Wässer liegt insgesamt bei etwa 65 – 4 pmC.

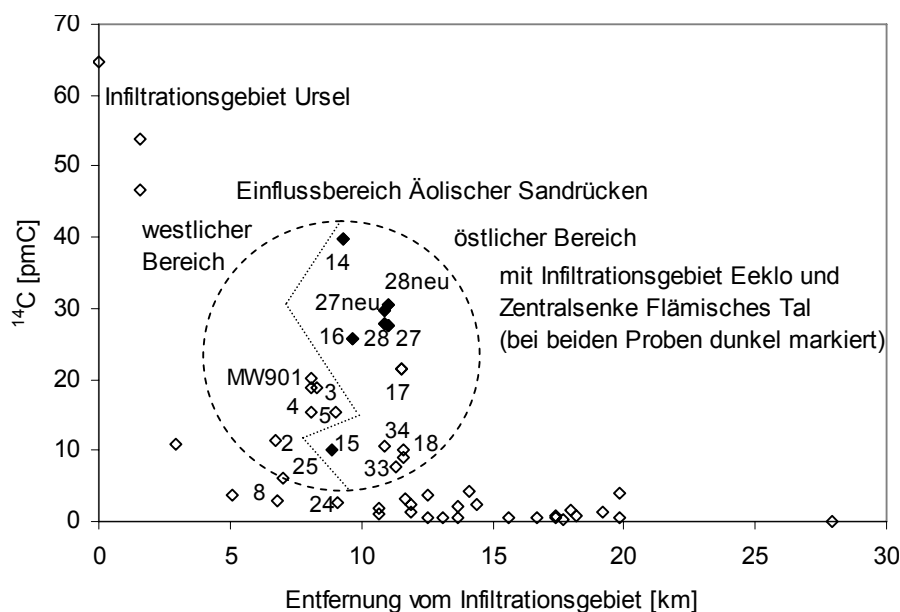


Fig. 3.14:  $^{14}\text{C}$  aufgetragen gegen die Distanz vom westlichen Infiltrationsgebiet

Die Zickzacklinie trennt den östlichen und westlichen Bereich des äolischen Sandrücken (vgl. Fig. 2.2).

Die  $\text{MgHCO}_3$ -Wässer liegen im  $^{14}\text{C}$ -Bereich von ca. 20 – 1 pmC (6), mit Ausnahme von ca. 30 pmC (27) im östlichen Bereich des äolischen Sandrücken beim Infiltrationsgebiet Eeklo.

Bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern beträgt die Bandbreite der gemessenen  $^{14}\text{C}$ -Werte ca. 30 – 0.2 pmC, wobei die meisten Proben im Bereich zwischen ca. 4 und 0.2 liegen. Ein hoher Wert wurde für die Probe 5 (ca. 15 pmC) gemessen, die sich unmittelbar nörd-

lich des westlichen Infiltrationsgebiets am Nordrand des äolischen Sandrückens befindet. Weitere Ausnahmen sind Probe 17 (ca. 20 pmC), 18 (ca. 10 pmC) und 33 (ca. 8 pmC) innerhalb und unmittelbar nördlich des östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens sowie Probe 28neu (ca. 30 pmC) in der Zentralsenke des Flämischen Tals (Bezug zu phreatischem Gebiet).

Die  $^{14}\text{C}$ -Werte der Grundwässer des NaCl-Typs liegen mit Ausnahme der Wiederholungsprobe GD034 (4 pmC) zwischen ca. 1 pmC und 0.1 pmC (Groede).

Insgesamt zeigen die Proben innerhalb des östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens (16, 15, 27, 17) und in der Zentralsenke des Flämischen Tals (14 und 28) vergleichsweise hohe  $^{14}\text{C}$ -Gehalte (aber niedrigere als im primären Infiltrationsgebiet bei Ussel) und weisen auf eine separate Entwicklung hin (d. h. beeinflusst durch einen Anteil zusätzlicher sekundärer Infiltration im Infiltrationsgebiet Eeklo im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens, s. *Fig. 3.14*). Ähnlich hohe Werte gibt es auch bei den Proben 3, 4, 5, 2 und MW901, die alle im westlichen Bereich des äolischen Sandrückens bzw. unmittelbar nördlich des Hauptinfiltrationsgebiets bei Ussel liegen. Vergleichsweise etwas erhöhte  $^{14}\text{C}$ -Werte zeigen die Proben 34, 33, 32 und 18 unmittelbar nördlich des östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens sowie 25 nördlich des Hauptinfiltrationsgebiets bei Ussel. Für sämtliche dieser Proben ist somit die geographische Lage (äolischer Sandrücken und unmittelbar nördlich angrenzendes Gebiet) ausschlaggebend für die  $^{14}\text{C}$ -Verteilung.

Die  $^{14}\text{C}$ -Werte nehmen in Grundwasserflussrichtung tendenziell ab und zeigen eine Grundwasserevolution, d. h. eine Altersentwicklung an. Insgesamt kann anhand der  $^{14}\text{C}$ -Entwicklung in Grundwasserflussrichtung postuliert werden, dass holozäne Grundwässer wahrscheinlich eine  $^{14}\text{C}$ -Aktivität  $> 10$  pmC (d. h. nach der Bildung des äolischen Sandrückens am Ende der letzten Eiszeit entstanden) und pleistozäne Wässer eine solche von  $< 10$  pmC aufweisen.

In Grundwasserflussrichtung lassen sich bei den beprobten Grundwässern des Ledo-Paniselian-Aquifers folgende generelle Trends feststellen (*Fig. 3.14*): Die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität nimmt ab und streut beträchtlich in etwa 8 bis 12 km Abstand vom Infiltrationsgebiet bei Ussel. Dort liegt der Einflussbereich des äolischen Sandrückens. Niedrige  $^{14}\text{C}$ -Aktivitäten  $< 5$  pmC treten in grossem Abstand zum Infiltrationsgebiet auf und v. a. im nordöstlichen Bereich des Untersuchungsgebiets. Insgesamt kennzeichnet eine relativ flache Abnahme des  $^{14}\text{C}$ -Werts mit zunehmender Entfernung zum Infiltrationsgebiet eher Bereiche mit schnelleren Fließpfaden, dies im Gebiet des äolischen Sandrückens und unmittelbar nördlich davon sowie im Infiltrationsgebiet Ussel (ein solcher Trend wird verwischt durch den Einfluss des sekundären Infiltrationsgebiets).

Aus der Bohrung Ussel (Bohrung TGO 81/09-B5 = Wasserprobe TB532) im westlichen Infiltrationsgebiet wurden 10 etwa 12 – 13 cm lange Kernproben aus ca. 1 – 7 m Bohrtiefe im Bartonian-Ton entnommen und Porenwässer ausgepresst. An diesen Porenwässern wurden in Aarhus mit AMS ('acceleration mass spectroscopy')  $^{14}\text{C}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  am  $\text{CO}_2$  bestimmt sowie pH,  $\text{HCO}_3^-$  und TDS der Porenlösung analysiert (vgl. *Tab. 3.9*). Wie die Ergebnisse zeigen, nimmt  $^{14}\text{C}$  in den Porenwässern des Bartonian-Tons mit zunehmender Tiefe ab (von  $> 100$  pmC auf ca. 75 pmC), dagegen reichern sich  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  in den ersten Bohrmeter an.

Einige der Grundwasserprobenahmestellen wurden 2001 erneut beprobt (z. B. Probe 6neu, 7neu, 9neu, vgl. Kap. 3.1.2), dabei ergaben sich z. T. grössere Unterschiede in

den gemessenen  $^{14}\text{C}$ -Resultaten (v. a. zwischen Probe 9neu und 9, Kontamination?, vgl. *Anhang A*).

Tab. 3.9: Resultate der Untersuchungen an ausgepressten Porenwässern aus dem Bartonian-Ton der Bohrung TGO81-9/B5 Ursel (29 m ü.M. bezüglich Niedrigtide TAW  $\sim -2.3$  m ü.M.), repräsentative Ergebnisse aus 10 Bohrkernen (unpublizierte Daten von K. Walraevens, 2001)

Bohrtiefe [m u.GOK]	$\text{CO}_2$			pH	$\text{HCO}_3^-$ [mg/l]	TDS [g/l]
	$^{14}\text{C}$ [pmC]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰ SMOW]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰ PDB]			
1.07 – 1.20	$107.3 \pm 1$	-17.8	-7.8	7.32	280.6	0.82
3.71 – 3.83	$76.1 \pm 0.6$	-13.0	-6.9	7.59	372.1	0.96
7.03 – 7.15	$77.1 \pm 0.7$	-10.9	-6.3	6.97	274.5	0.84

### 3.5.1.2 $\delta^{13}\text{C}$

Aus  $^{13}\text{C}$  im Karbonat im Vergleich mit  $^{13}\text{C}$  im Grundwasser können Informationen über die geochemische Evolution der Grundwässer gewonnen werden. Die Ergebnisse der Isotopenbestimmungen an Kohlenstoff werden üblicherweise als Delta-Wert bzw. relative Abweichung ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  bzw.  $\delta^{13}\text{C}$  in ‰ PDB) vom Referenzwert, einem Calcit-Standard (Belemniten der Pee-Dee-Formation, South Carolina/USA) angegeben. Das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope ist wichtig zur Berechnung der Kohlenstoffmassenbilanz und der  $^{14}\text{C}$ -Modellalter (s. Kap. 4.3). Anhand der  $^{13}\text{C}$ -Konzentration bzw. des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts kann prinzipiell die Grundwasserevolution rekonstruiert (Herkunft des Kohlenstoffs sowie Prozesse wie Auflösung, Ausfällung, Ionenaustausch und Redoxreaktionen, die die Kohlenstoffzusammensetzung bestimmen) und der  $^{14}\text{C}$ -Anfangsgehalt bei der Berechnung der Verweilzeit des Grundwassers korrigiert werden.

Die Probenaufarbeitung erfolgte entsprechend  $^{14}\text{C}$  (vgl. Kap. 3.5.1.1),  $\delta^{13}\text{C}$  an  $\text{CO}_2$  wurde massenspektrometrisch am Physikalischen Institut der Universität bestimmt. Zusätzlich erfolgten Vergleichsmessungen an einigen Proben durch Hydroisotop, D-Schweitenkirchen, s. unten). Die typische Messgenauigkeit liegt bei  $\pm 0.1 - 0.5$  ‰ (vgl. *Anhang A*). Die Proben für Hydroisotop wurden separat in 1 l Glasflaschen entnommen und im Labor aufbereitet. Die Proben der ersten Serie für die Messung an der Universität Bern wurden durch Fällung / Niederschlag von den 50 l Flaschen für  $^{14}\text{C}$  im Feld entnommen.

In *Tab. 3.10* sind die Verhältnisse stabiler Isotope an Wasser- und Gesteinsproben für das Untersuchungsgebiet dargestellt (nach Walraevens 1990). Die in den Grundwasserproben gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen zwischen ca. -18 und +3 ‰. Da es zu grösseren Diskrepanzen zwischen den Messergebnissen des Labors der Uni Bern (wahrscheinlich durch Probleme mit dem Massenspektrometer) mit Vergleichsmessungen an Stichproben durch die Hydroisotop kam (s. unten), wurden die Messergebnisse der ersten Kampagne der Uni Bern auf eine Regressionsgerade (Laborvergleich Hydroisotop / Uni Bern) extrapoliert (vgl. *Fig. 3.15*). Aufgrund dieser Extrapolation beträgt die Bandbreite insgesamt ca. -14 bis +1 ‰ (vgl. *Anhang A*). Die 2001 entnommenen Proben wurden nicht extrapoliert (deren bestimmte Maximumwerte

liegen etwas höher, bis + 4 ‰). 6 der entnommenen Proben (4, 7, 9, 10, 23, 31) wurden ebenfalls von Hydroisotop gemessen (später, im Jahr 2000, nochmals 3 Proben: 6, 20, 21). Dabei gab es bei den doppelt bestimmten Proben etwa 1 – 2 ‰ Unterschied zwischen der Analyse durch Hydroisotop und derjenigen durch das Physikalische Institut (KUP) der Uni Bern.

Tab. 3.10: Verhältnisse stabiler Isotope in Wasser- und Gesteinsproben – Referenzwerte (nach Walraevens 1990, Leuenberger et al. 1992, Marino et al. 1992)

Probe	$\delta^{13}\text{C}$ [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	$\delta^2\text{H}$ [‰]
atmosphärisch/ Niederschlag	ca. -8.0 (heute) -6.5 (Holozän) -6.9 (Glazial) -6.6 (Interglazial)	-6.57 -6.19	-42.4
Meerwasser (küstennah) Meerwasser	1.5	-0.98 0	
2 Gesteinsproben (lime) aus Bohrung Ursel (TGO81-9/B5)	+1.24 +2.09		
Durchschnittswert	+1.67		

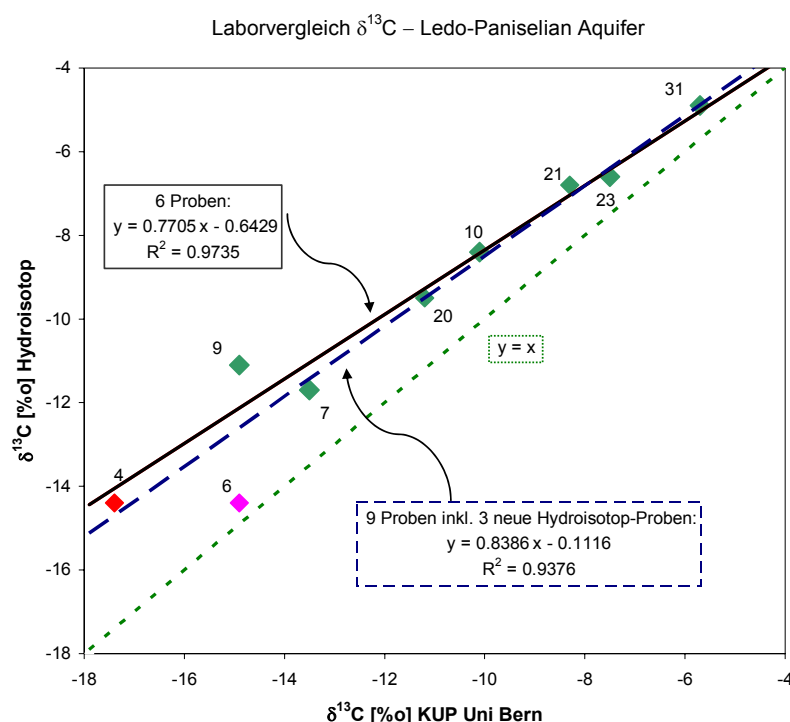


Fig. 3.15: Regressionsgerade aus dem Laborvergleich Hydroisotop/Uni Bern (KUP) Blau gestrichelte Gerade wurde für die Korrektur (Extrapolation) der von der Uni Bern analysierten Daten (ohne Proben 2001) verwendet (vgl. *Anhang A*).

Im Bereich des primären Infiltrationsgebiets liegen die (extrapolierten)  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei ca. -13 ‰ (TB532, 12), im Bereich des sekundären Infiltrationsgebiets weiter im Osten bei ca. -3 ‰ (16). Die entsprechende Bandbreite beträgt für die  $\text{CaHCO}_3$ -Wässer im Einzugsgebiet des westlichen Infiltrationsgebiets ca. -14 bis -11 ‰. In der Zentralsenke des Flämischen Tals liegt sie bei -9.5 bis -0.7 (bzw. 28neu Messwert bei +4.2 ‰).

Bei den  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern liegen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Bereich nördlich des westlichen Infiltrationsgebiets und des westlichen äolischen Sandrückens zwischen ca. -14 und -12 ‰, im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens zwischen ca. -8 und -0.7 ‰ (bzw. 27neu Messwert bei +2.1 ‰).

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Bandbreite der  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer beträgt im westlichen und nördlichen Untersuchungsgebiet ca. -14 (5) bis -6 ‰ (26, 22) bzw. im Osten unmittelbar nördlich des östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens ca. -9 bis -4 ‰ (17, 18, 29, 30).

Für die  $\text{NaCl}$ -Wässer liegt die entsprechende Bandbreite ebenfalls bei ca. -9 bis -4 ‰ (inkl. Groede ganz im Norden).

Insgesamt nehmen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte stetig von ca. -13 ‰ in ca. 7 km Entfernung zum primären Infiltrationsgebiet zu ca. -4 ‰ in 20 km Entfernung zu. Werte über -6 ‰ sind für den östlichen Bereich des Untersuchungsgebiets (Einflussbereich des östlichen äolischen Sandrückens mit dem sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo sowie der Zentralsenke des Flämischen Tals) typisch (s. *Fig. 3.16*). Dort sind ebenfalls die  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte höher (Werte liegen zwischen 600 und 700 mg/l), während im westlichen Bereich des Untersuchungsgebiets etwa 400 mg/l  $\text{HCO}_3^-$  in ca. 12 km Entfernung zum Infiltrationsgebiet erreicht werden. Letzterer weist  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte  $< -10$  ‰ auf. Dies zeigt, dass im östlichen (und im nördlichen) Bereich des Untersuchungsgebiets die Karbonatgeochemie und die Austauschprozesse unter etwas anderen Bedingungen stattgefunden haben als im westlichen Gebiet (vgl. Kap. 3.4.2  $\text{HCO}_3^-$ ). Die höchsten Werte lassen sich möglicherweise auf Mischungskorrosion mit zusätzlicher Karbonatlösung zurückführen (sekundäres Infiltrationsgebiet Eeklo, Nähe zum phreatischen Gebiet).

*Fig. 3.16* zeigt, dass die gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Grundwässer, abgesehen von den Proben des westlichen primären Infiltrationsgebiets bei Ussel sowie den Proben (durch Ellipse markiert) des östlichen Bereichs des äolischen Sandrückens (und unmittelbar nördlich davon) mit dem Infiltrationsgebiet bei Eeklo sowie der Zentralsenke des Flämischen Tals entlang der Grundwasserflussrichtung mehr oder weniger linear zunehmen (vgl. gepunktete Linie). Dabei könnte es sich wiederum wie bei  $\text{HCO}_3^-$  und den Kationenaustauschparametern um zwei Geraden unterschiedlicher Steigung handeln (vgl. durchgezogene Linien, rechte entspricht 2. Calcitlösungsphase). Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind – abgesehen von den genannten Ausreißern – am positivsten bzw. schwersten für die Grundwässer mit den niedrigsten  $^{14}\text{C}$ -Werten und zeigen damit eine chemische Verdünnung (möglicherweise mit zusätzlich gelöstem Calcit der zweiten Calcitlösungsphase oder Isotopenaustausch mit dem Calcit im Gestein) an. Dies ist konsistent mit der Entwicklung des  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalts (*Fig. 3.5b*) und Kationenaustauschs (korrigiert für den Meerwasseranteil, s. *Fig. 3.13b* und 3.11). Insgesamt ist der Anstieg innerhalb der zweiten Gruppe grösser wie in der nahe dem primären Infiltrationsgebiet gelegenen Gruppe, dies ist konsistent mit dem Verlauf von  $\text{HCO}_3^-$  (in *Fig. 3.13b*).



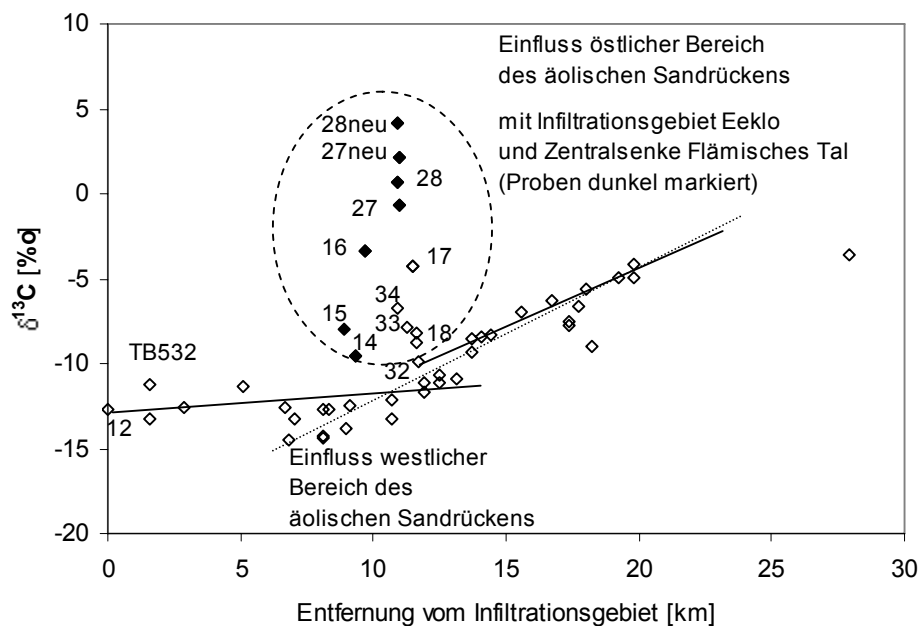


Fig. 3.16:  $\delta^{13}\text{C}$  aufgetragen gegen die Distanz vom westlichen Infiltrationsgebiet

Die niedrigeren Werte von ca. -14 bis -11 ‰ können durch  $\text{CaCO}_3$ -Lösung verursacht durch biogenes Boden- $\text{CO}_2$  erklärt werden (s. Kap. 4.3) und charakterisieren den durch Boden- $\text{CO}_2$  beeinflussten Bereich bzw. Einfluss des primären Infiltrationsgebiets bei Ursel. Die höheren Werte weiter in Grundwasserflussrichtung kennzeichnen einen zusätzlichen Einfluss des östlichen äolischen Sandrückens und müssen durch weitere chemische Untersuchungen belegt werden: Sie sind assoziiert mit Kationenaustausch, der eine Untersättigung bezüglich Calcit im Grundwasser bewirkt und dadurch eine zusätzliche Calcitlösung (zweite Calcitlösungsphase) v. a. bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern verursacht.

Hohe  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte korrelieren mit hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen, bedingt durch zusätzliche Lösung von  $\text{CaCO}_3$  (zweite Calcitlösungsphase) mit hohem  $\delta^{13}\text{C}$  (Tab. 3.10, Fig. 3.17) aufgrund von hauptsächlich Kationenaustausch und zusätzlich aus Protonen (aus der Sulfatreduktion und/oder Silikatverwitterung oder teilweise auch Mischungskorrosion). Eine weitere Möglichkeit für die hohen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte könnte auch der Einfluss kaltzeitlicher Bedingungen sein. Im Pleistozän (mit kaltem und trockenem Klima) war der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Boden- $\text{CO}_2$  möglicherweise stark von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  beeinflusst, da die Pflanzenaktivität während den Kaltzeiten wesentlich geringer war und führte zu Werten zwischen ca. -7 und -25 ‰ im Boden (vgl. Walraevens 1990, s. auch Kap. 4.3.2.2). Dadurch könnten einige der höheren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im nördlichen Bereich des Infiltrationsgebiets teilweise auch durch  $\delta^{13}\text{C}$  von Boden- $\text{CO}_2$  höher -25 ‰ erklärt werden. Dies gilt jedoch nur für einige der Proben im Bereich der schnelleren Fließpfade in Fig. 3.17, damit können *nicht* die sehr hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen (> 10 mmol/l) und hohen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (> etwa -7 ‰) nachvollzogen werden.

Ein nur flacher Anstieg von  $\delta^{13}\text{C}$  mit der Entfernung zum Infiltrationsgebiet kennzeichnet Bereiche mit eher schnelleren Fließpfaden, allerdings ist dieser Trend durch den Einfluss des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo mit Eintrag von Grundwasser mit hohen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten verwischt.

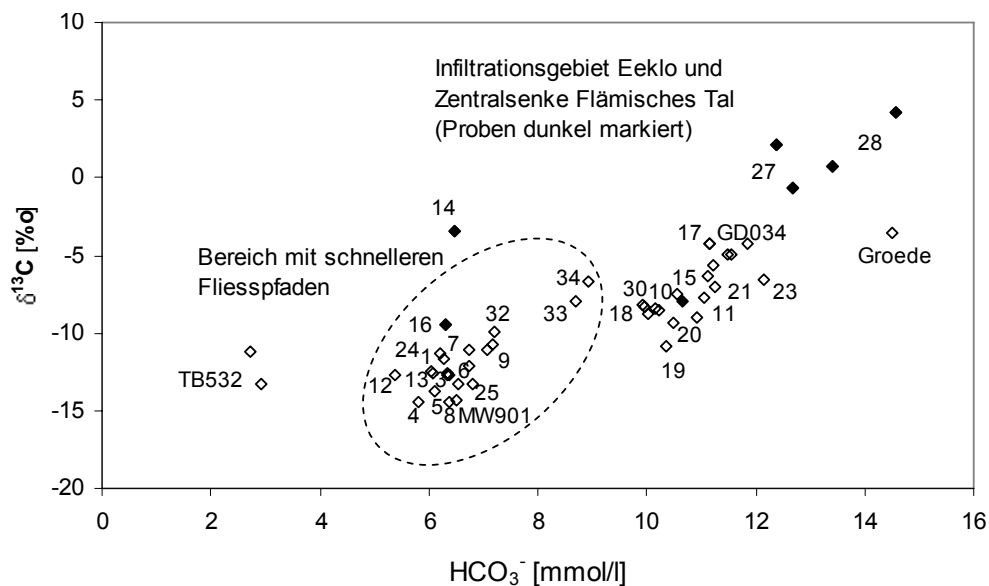


Fig. 3.17:  $\delta^{13}\text{C}$  aufgetragen gegen  $\text{HCO}_3^-$

### 3.5.2 Tritium

Tritium ( $^3\text{H}$ ) ist das einzige radioaktive Isotop des Wasserstoffs und weist eine Halbwertszeit von 12.43 Jahren auf. Tritium wurde in grossen Mengen während der Atombombentests zwischen 1952 und 1963 produziert, die zu stark erhöhten Tritiumkonzentrationen in der Atmosphäre führten und mit dem Niederschlag in den hydrologischen Kreislauf gelangten. Durch  $\beta^-$ -Zerfall zerfällt  $^3\text{H}$  zu  $^3\text{He}$ . Der Tritiumgehalt von Wasser wird in der Regel in Tritiumeinheiten (tritium units, TU) ausgedrückt. Ein TU entspricht einem Molekül  $^3\text{H}^1\text{HO}$  in  $10^{18}$  Molekülen  $^1\text{H}_2\text{O}$  (d. h.  $6.686 \times 10^7$  Tritiumatome  $\text{kg}^{-1}$ ) und weist eine Aktivität von  $0.1181 \text{ Bq kg}^{-1}$  auf.

Dieses sogenannte "Bomben-Tritium" wird in der Hydrogeologie zur Datierung von Grundwässern benutzt und unterscheidet junges, d. h. vor weniger als ca. 40 Jahren in den Untergrund infiltriertes Grundwasser, von solchem, das vor mehr als 40 Jahren infiltrierte. Mithilfe komplexer Modelle, die den zeitabhängigen Eintrag von Tritium, den natürlichen Zerfall und hydrodynamische Parameter mit einbeziehen, sind auch absolute Abschätzungen der Verweilzeit von jungen Quell- und Grundwässern im Untergrund möglich. Bei Tiefengrundwässern mit relativ langen Verweilzeiten im Untergrund können kurzlebige Isotope, wie z. B. Tritium (Halbwertszeit = 12.43 Jahre), Hinweise auf Beimischungen von jungem, d. h. oberflächennahem Grundwasser geben. Jedoch nimmt die Tritiumkonzentration in den Niederschlägen seit den Bombentests laufend ab und erfordern eine präzisere Messung (typische Messgenauigkeit liegt bei  $\pm 2.7 \%$ ). Unter günstigen Bedingungen kann die Messung von sowohl  $^3\text{H}$  wie auch  $^3\text{He}$  im Grundwasser die Rekonstruktion der  $^3\text{H}$ -Gehalte im Niederschlag ermöglichen und eine Bestimmung der Wasserfließwege. Das  $^3\text{H}/^3\text{He}$ -Verhältnis wird zur quantitativen Bestimmung des Ausmasses des radioaktiven Zerfalls verwendet und somit Verweilzeiten im Untergrund von bis zu ca. 40 Jahren zu bestimmen.

Vor 1950 war die natürliche Produktion (gering) in der oberen Atmosphäre v. a. durch Neutronenbeschuss von Stickstoff (durch den Neutronenfluss der kosmischen Strah-

lung) die wichtigste Tritiumquelle, die nur geringe Mengen Tritium erzeugt. Tritium kann ebenfalls durch Untergrundproduktion entstehen (spontaner Zerfall von  ${}^6\text{Li}$  durch beim U- und Th-Zerfall erzeugte Neutronen,  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ ), dies führt zu einer Tritiumanreicherung in der Erdkruste von weniger als 0.2 TU. Heutzutage werden lokal grössere Mengen an Tritium aus den Kernkraftwerken und Wiederaufarbeitungsanlagen in die Atmosphäre freigesetzt. Nähere Informationen zu Inputkurven und Altersmodellen finden sich in der einschlägigen Literatur (z. B. Solomon & Cook in Cook & Herczeg 2000, aber auch Kropf 1996 und Loosli et al. 1997).

Die Messung von Tritium erfolgt über Flüssigkeitsszintillationszählrohre, wobei Tritium zuerst elektrolytisch angereichert wird oder in Proportionalgaszählrohren, wobei Tritium in Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) umgewandelt/konvertiert wird. Der Messfehler ist dabei generell besser als  $\pm 0.8$  TU (mit Propan  $\pm 0.1$  TU).

Bereits in den 1985 untersuchten Proben konnte festgestellt werden, dass generell praktisch kein Tritium vorhanden ist (alle damaligen Ergebnisse lagen unter der Nachweisgrenze, vgl. Walraevens 1990). Eine Stichprobe eines Grundwassers aus dem östlichen Infiltrationsgebiet bei Eeklo (Probe 16 mit 0.4 TU) bei den entnommenen Edelgasproben bestätigt, dass der Ledo-Paniselian-Aquifer generell nahezu Tritium-frei ist. Dabei handelt es sich um eine Mischung aus älterem Grundwasser (ein paar Hundert Jahre alt), das vor den Bombentests infiltrierte mit einem kleineren Anteil an Bombenpeak-Wasser und jüngerem Wasser ( $> 50$  a). Dies wird auch durch das erhöhte  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnis bestätigt (vgl. Kap. 3.5.5.1 'Edelgasisotopenverhältnisse'). Ein weiterer Kandidat für ein jüngerer Grundwasser ist die Probe 12, allerdings liegt dort kein Tritiummesswert vor.

### 3.5.3 Stabile Isotope des Wassermoleküls

Isotopenverhältnisse der stabilen Isotope am Wasserstoffmolekül werden in der angewandten Hydrologie zur Beschreibung der Infiltrationsbedingungen sowie Charakterisierung und Quantifizierung des Fließsystems benutzt.

In der Natur besitzt Wasserstoff zwei ( ${}^1\text{H}$ ,  ${}^2\text{H} = \text{D} = \text{Deuterium}$ ) und Sauerstoff drei ( ${}^{16}\text{O}$ ,  ${}^{17}\text{O}$ ,  ${}^{18}\text{O}$ ) stabile Isotope, somit kann ein Wassermolekül ( $\text{H}_2\text{O}$ ) neun verschiedene Isotopenkonfigurationen aufweisen. Die unterschiedliche Masse der stabilen Isotope von Wasserstoff und Sauerstoff führt bei den verschiedenen chemischen und physikalischen Prozessen, in denen Wasser involviert ist, zu einer Isotopenfraktionierung, so dass jedes Wasser eine für seine Herkunftsgeschichte spezifische Isotopenzusammensetzung aufweist. Die Isotopenfraktionierung von Wasserstoff und Sauerstoff ist temperaturabhängig und findet z. B. bei der Evaporation oder Kondensation von Wasser, beim Kristallisieren oder Schmelzen von Eis und Schnee, aber auch bei der Reaktion von Wasser mit Feststoffen statt.

Diese systematischen Abhängigkeiten der Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Sauerstoff in Niederschlägen und Grundwässern werden in der Hydrologie verwendet für die:

- Abschätzung der mittleren Höhe des Einzugsgebiets,
- Abschätzung der klimatischen Infiltrationsbedingungen des Grundwassers und
- Unterscheidung von verschiedenen Wasserkomponenten

Die stabilen Isotope  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  im Wassermolekül können unter geeigneten Umständen zur Rekonstruktion der Infiltrationsbedingungen (Niederschlags- bzw. Lufttemperatur und Infiltrationshöhenlage) herangezogen werden, da sie andere physikalische Eigenschaften (z. B. Dampfdruck) als die am häufigsten (zu mehr als 99 %) auftretenden Isotope des Wassermoleküls  $^1\text{H}$  und  $^{16}\text{O}$  aufweisen. Die physikalischen Grundlagen für die Anwendung stabiler Isotope in der Hydrologie sind ausführlich beispielsweise in Gat (1980 und 1996) sowie in Clark & Fritz (1997) und Coplen et al. in Cook & Herczeg (2000) dargestellt und werden im Folgenden kurz umrissen.

Da der globale Wasserkreislauf mit der Verdunstung von Meerwasser beginnt, werden die durchschnittlichen Isotopenverhältnisse  $^2\text{H} / ^1\text{H}$  und  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$  im Meerwasser als Referenzwerte bzw. international anerkannter Standard verwendet. Die Ergebnisse von Isotopenbestimmungen am Wassermolekül werden aufgrund ihrer geringen Absolutkonzentrationen und Schwankungsbreiten üblicherweise als relative Abweichung ( $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  in ‰) vom durchschnittlichen Isotopenverhältnis im Meerwasser (VSMOW = Vienna Standard Mean Ocean Water) angegeben:

$$\delta_{\text{Wasserprobe}} = \frac{R_{\text{Wasserprobe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \times 1000 \quad [\text{‰ VSMOW}] \quad (\text{Glg. 3.5.1})$$

wobei  $R$  entweder  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$  oder  $^2\text{H} / ^1\text{H}$  entspricht.

Definitionsgemäss sind für den Standard VSMOW beide Isotopenverhältnisse ( $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ) gleich 0 ‰. Ein negativer  $\delta$ -Wert gibt an, dass die Probe bezüglich des schweren Isotops gegenüber dem Standard abgereichert, d. h. gegenüber diesem isotopisch "leichter" ist.

Der Dampfdruck eines Isotops ist invers proportional zu dessen Masse. Daraus folgt, dass bei der Verdunstung von Wasser  $^1\text{H}$  und  $^{16}\text{O}$  bevorzugt in die Dampfphase übertreten, während das zurückbleibende Wasser an  $^2\text{H}$  (= D) und  $^{18}\text{O}$  abgereichert wird. Meerwasser als grösstes Wasserreservoir für die Bildung von Wasserdampf durch Verdunstung, hat definitionsgemäss  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 0 ‰. Niederschlag, der sich aus verdunstetem Meerwasser bildet, weist wegen der Isotopenfraktionierung höhere Gehalte an  $^1\text{H}$  und  $^{16}\text{O}$  als Meerwasser und somit negative  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf.

Umgekehrt wird der erste Niederschlag relativ zum Wasserdampf reich an  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  sein, währenddessen der Wasserdampf immer reicher an  $^1\text{H}$  und  $^{16}\text{O}$  wird. Dies führt zu immer negativeren  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten für nachfolgende Niederschläge aus dem gleichen Wasserdampfreservoir (Wolke). Da die Auslösung der Kondensation von Wasserdampf in der Luft, d. h. die Bildung von Niederschlag, einerseits temperaturabhängig und andererseits abhängig von der Topographie (Höhe über Meer) ist, weist jeder Niederschlag die für seinen Ort spezifischen  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf. Der Vergleich der Isotopenzusammensetzung von lokalem Niederschlag mit derjenigen einer Grundwasserprobe führt dann zu Aussagen über die Infiltrationshöhe und die Klimabedingungen, die während der Infiltration des beprobten Grundwassers geherrscht haben (z. B. vor, nach oder während der Eiszeiten).

Aufgrund der unterschiedlichen Masse der stabilen Isotope eines Elements kommt es bei Phasenübergängen (z. B. Verdunstung und Kondensation von Niederschlägen,

aber auch Lösung etc.) zu einer Isotopenfraktionierung der Phasen A und B, d. h. einer Aufteilung der Isotope bzw. Änderung ihres Isotopenverhältnisses:

$$\alpha_{A-B} = \frac{1000 + \delta_A}{1000 + \delta_B} \quad (\text{Glg. 3.5.2})$$

mit den Isotopenverhältnissen  $\delta_A$  und  $\delta_B$ , in Phase oder Spezies A und B sowie dem Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  (experimentell bestimmt), der generell Werte nahe 1 aufweist und temperaturabhängig ist. Generell nimmt die Isotopenfraktionierung mit zunehmender Temperatur ab.

Die Isotopenfraktionierung wird generell durch zwei grundlegende Prozesse bestimmt:

- Gleichgewichtsfractionierung und
- Kinetische Fraktionierung

Die *Gleichgewichtsfractionierung* entsteht dadurch, dass chemische Bindungen von Molekülen, die das leichtere Isotop enthalten geringfügig schwächer sind, als jene, die das schwerere Isotop enthalten. Erstere reagieren demzufolge während Phasenübergängen oder reversiblen chemischen Reaktionen schneller, z. B. Isotopenaustausch beim Übergang von Wasser zu Wasserdampf, wobei die flüssige Phase schwerer ist als die gasförmige oder zwischen verschiedenen Substanzen, z. B. CO<sub>2</sub> und Wasser (leichtes CO<sub>2</sub> tauscht mit schwerem Wasser aus), wobei das Isotopengleichgewicht wie bei einer chemischen Gleichgewichtsreaktion als Gleichgewichtsfractionierungskonstante ausgedrückt wird (diese nehmen mit steigender Temperatur ab).

Die *kinetische Fraktionierung* wird generell bei bestimmten irreversiblen Reaktionen durch die Unterschiede in der Diffusionsrate durch eine Grenzschicht bestimmt, d. h. Moleküle bestehend aus dem leichteren Isotop bewegen sich schneller als Moleküle mit dem schwereren Isotop. Da die Diffusionsraten ungefähr proportional zur Wurzel der jeweiligen Massen sind und H<sub>2</sub><sup>18</sup>O ungefähr 6 % schwerer ist als H<sup>1</sup>H<sup>2</sup>O, ist bei der Verdampfung der Effekt der kinetischen Fraktionierung für Sauerstoffisotope grösser als für Wasserstoffisotope. Daher liegt die Steigung im  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm rechts von der GMWL-Geraden, die durch die Gleichgewichtsfractionierung kontrolliert ist.

Dies führt zu systemcharakteristischen Isotopenverteilungen. Dabei wird die verbleibende Phase (Eis bzw. Wasser) an Molekülen mit schweren Isotopen (d. h. grössere Atommasse) angereichert und die entweichende Phase entsprechend abgereichert wird. Eine direkte Folge davon ist, dass Niederschläge umso weniger schwere Isotope enthalten, je weiter sie vom Meer entfernt auftreten. Dieser empirische Zusammenhang wird als "Kontinentaleffekt der Niederschläge" bezeichnet. Daneben kann es zu weiteren Fraktionierungseffekten kommen, die nach Dansgaard (1964) in Coplen et al. in Cook & Herczeg (2000) näher beschrieben sind:

- Höheneffekt auf der Luvseite von Bergen, wobei <sup>2</sup>H und <sup>18</sup>O mit steigender Höhe abnehmen
- Breitengradeneffekt, wobei <sup>2</sup>H und <sup>18</sup>O mit dem Ausregnen von Luftmassen, d. h. mit zunehmender geographischer Breite abnehmen (in mittleren Breiten Änderung von  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  etwa -0.5 ‰ pro Breitengrad)

- Jahreszeitliche Variation mit generell bezüglich  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  abgereicherten Winterniederschlägen gegenüber den Sommerregen in mittleren und höheren Breiten in Abhängigkeit der jahreszeitlichen Änderungen Temperatur, Evapotranspiration etc.
- Mengeneffekt, wobei mit zunehmendem Regenfall  $^2\text{H}$  und  $^{18}\text{O}$  abnehmen (tritt nicht bei Schneefall auf)

Aufgrund des Isotopengleichgewichts addieren sich bei der Mischung mehrerer Komponenten verschiedener isotopischer Zusammensetzung deren  $\delta$ -Werte entsprechend des relativen Anteils dieser Komponenten. Demzufolge liegen bei einer linearen Darstellung der  $\delta^2\text{H}$ - gegen die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte verschiedener Anteile zweier Wässer auf einer Geraden, welche die  $\delta$ -Werte dieser beiden Endglieder verbindet.

In der Natur kommen  $\delta^2\text{H}$ -Werte zwischen +129 ‰ (in eindampfenden Seen in Äquatorialwüsten) und ca. -495 ‰ (in antarktischem Eis) vor, die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte schwanken entsprechend zwischen +31 ‰ und -62 ‰.

Die *Rayleigh-Destillation* oder *-Fraktionierung* bezeichnet einen Prozess, bei dem ein Reservoir während eines fortschreitenden Reaktionsprozesses an schweren Isotopen abgereichert wird (z. B. die Isotopenfraktionierung von Gasen in destillationsähnlichen Prozessen, wie bei der Verdampfung von Oberflächengewässern sowie Regen- und Schneefall aus Luftmassen). Als klassisches Beispiel bei den stabilen Isotopen des Wassermoleküls gilt das Ausregnen aus einer Wolkenmasse, wobei das schwerere Isotop in der Wolke jeweils zunehmend abgereichert wird. Während der Verdunstung an der Meeresoberfläche und Wolkenbildung kommt es zu einer Fraktionierung der Sauerstoffisotope (ca. -9 ‰ bei 20° C). Diese Wolke weist somit eine Isotopenzusammensetzung von -9 ‰ auf (Fig. 3.18) unter der Voraussetzung von  $\delta^{18}\text{O} = 0$  ‰ im Ozean (am Äquator). Wenn der Wasserdampf zu Wassertröpfchen kondensiert, wird der erste Niederschlag eine Zusammensetzung von ca. 0 ‰ aufweisen, aufgrund der Fraktionierung von +9 ‰ während der Kondensierung. Jedoch zeigt sich der Verlust von diesem Regenwasser in der Wolke darin, dass der Wasserdampf isotopisch "leichter" wird, da beim Ausregnen bevorzugt die schweren Isotope die Wolke verlassen. Somit weist der nachfolgende Regen eine Isotopenzusammensetzung von < 0 ‰ auf und wird während der weiteren Kondensierung – da das Reservoir, d. h. die Wolkenmasse nicht wieder aufgefüllt wird – zunehmend negativer (s. auch Clark & Fritz 1997 sowie Coplen et al. in Cook & Herczeg 2000). Die Rayleigh-Destillation kann folgendermassen ausgedrückt werden:

$$\frac{R}{R_0} = f^{(\alpha-1)} \quad (\text{Glg. 3.5.3})$$

wobei  $R$  das  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ -Verhältnis des verbleibenden Wasserdampfes und  $R_0$  das  $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ -Verhältnis vor der Wasserdampfkondensierung ist,  $f$  ist die Dampffraktion des verbleibenden Wasserdampfes und  $\alpha$  der Fraktionierungsfaktor (1.009). Somit können die ersten etwa 25 % des Niederschlags aus einer einzelnen Regenwolke um bis zu 25 ‰ schwerer sein als die letzten 25 %. Je weiter entfernt vom Meer ein Niederschlagsereignis auftritt, desto leichter ist dessen Isotopenzusammensetzung. Mithilfe der Rayleigh-Destillationsgleichungen können die Isotopenzusammensetzungen von Wasserdampf und Niederschlägen aus Luftmassen vorhergesagt werden.

Die Proben für die stabilen Isotope wurden in Glasflaschen mit dichten Drehverschlüssen entnommen. Die Messung erfolgte massenspektrometrisch bei der Hydroisotop in D-Schweitenkirchen (Proben 1998), die Messgenauigkeit beträgt generell  $\pm 1 \text{ ‰}$  für  $\delta^2\text{H}$  und  $\pm 0.1 \text{ ‰}$  für  $\delta^{18}\text{O}$ . Ausserdem liegen Daten einer früheren Beprobungskampagne (1984) vor (vgl. Kap. 3.1.1 und 3.1.3).

Die weltweite systematische Erfassung der Isotopenverhältnisse von Wasserstoff und Sauerstoff in meteorischen Wässern ergab eine lineare Abhängigkeit zwischen  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ . Im  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm liegen Messwerte von Niederschlagswasser unter heute herrschenden Klimabedingungen mit unterschiedlicher Entfernung zum Meer im Idealfall auf einer empirischen Geraden, die als globale Niederschlagsgerade (Global Meteoric Water Line GMWL) bezeichnet wird (vgl. Fig. 3.18) und durch folgende Gleichung beschrieben wird:

$$\delta^2\text{H} = 8 \cdot \delta^{18}\text{O} + d \quad (\text{Gat 1981}) \quad (\text{Glg. 3.5.4})$$

wobei mit  $d$  der "Deuterium-Excessfaktor" bezeichnet wird, der räumlich und zeitlich stark variieren kann. Rozanski et al. (1993) revidierten diese Gleichung aufgrund des globalen Messnetzes der IAEA zu:

$$\delta^2\text{H} = 8.13 \cdot \delta^{18}\text{O} + 10.8 \quad (\text{Glg. 3.5.5})$$

Die Gerade, die durch diese Gleichung beschrieben wird, heisst GMWL (s.o.), und die Isotopenverhältnisse der meisten heutigen meteorischen Wässer liegen auf dieser Geraden.

In vielen Fällen sind jedoch die Isotopenverhältnisse meteorischer Wässer von lokalen Effekten beeinflusst, so dass die Isotopenwerte im  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm auf einer für das Untersuchungsgebiet spezifischen Geraden liegen (lokale MWLs, vgl. Fig. 3.18). Folgende Prozesse können zur Abweichung von lokalen MWLs führen:

- Verdunstung von Oberflächengewässern (ist kein Gleichgewichtsprozess), wobei der verbleibende Wasserkörper angereichert wird, so dass die  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Steigung bei  $< 8$  liegt (zumeist zwischen 3 und 6). Diese Steigung ist u. a. eine Funktion der Feuchtigkeit, Temperatur und Salinität (vgl. Fig. 3.18).
- Austausch von Sauerstoff im Wasser und Gestein unter hohen Temperaturen in hydrothermalen Systemen, dadurch wird der  $^{18}\text{O}$ -Gehalt im Wasser erhöht (sog.  $\delta^{18}\text{O}$ -Shift) und erniedrigt sich im Gestein, um wieder ein Isotopengleichgewicht zu erhalten (da Gesteine nur wenig Wasserstoff enthalten, lässt sich kaum ein  $\delta^2\text{H}$ -Shift beobachten).
- Silikathydrolyse (vgl. Kap. 3.4.1), ein wichtiger Verwitterungsprozess erzeugt hydrierte Mineralien, diese Reaktion lässt den  $^{18}\text{O}$ -Gehalt im Gestein ansteigen und den  $^2\text{H}$ -Gehalt im Wasser erniedrigen; dies könnte dazu führen, dass auf diese Weise entstandene Wässer unterhalb der globalen (oder lokalen) MWL zu liegen kommen.
- In Verfüllungen oder Deponien können durch Zersetzung organischer Substanz mit gleichzeitiger Methanproduktion Wässer entstehen, die bezüglich  $^2\text{H}$  angereichert sind, solche Wässer liegen oberhalb der lokalen MWL.

Für die stabilen Isotope der untersuchten Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers sind Werte angegeben, die für den Meerwassereinfluss (bzgl. Cl) mit einer Isotopenzusammensetzung entsprechend VSMOW korrigiert wurden (s. *Anhang A*).

### 3.5.3.1 $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ -Beziehung für den Ledo-Paniselian-Aquifer

Im  $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ -Diagramm liegen die Werte für die Isotopenverhältnisse stabiler Isotope der meisten meteorischen Wässer auf der GMWL-Geraden. Grundwässer, die während einer kühleren Klimaperiode infiltrierten, liegen ebenfalls auf dieser Geraden, weisen aber negativere  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als die heutigen Niederschläge auf.

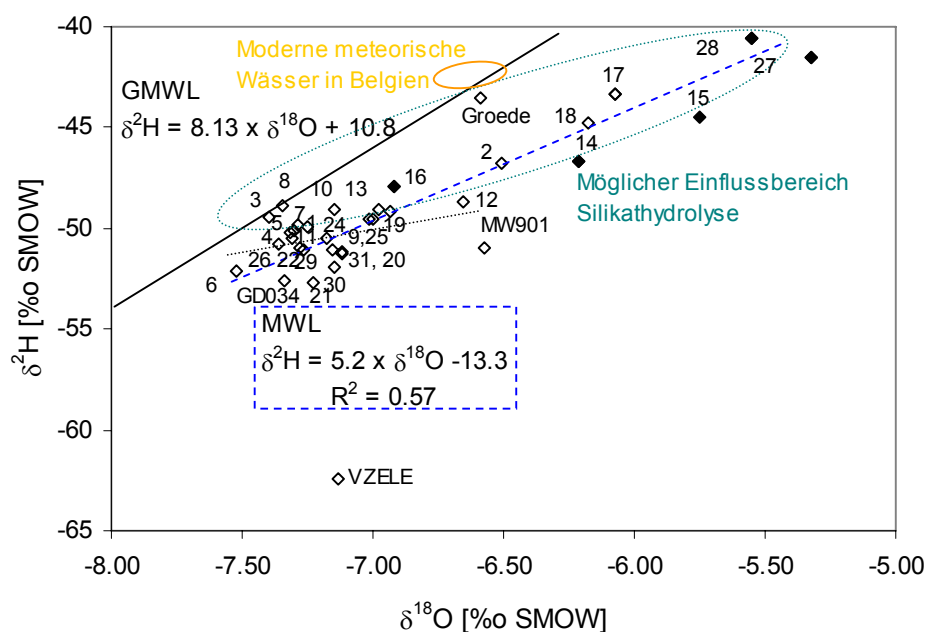


Fig. 3.18: Darstellung der Wasserproben im  $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm

GMWL: Global Meteoritic Water Line; MWL: lokale Niederschlagsgerade. Proben aus dem sekundären Infiltrationsgebiet bei Eeklo und der Zentralsenke des Flämischen Tals sind dunkel markiert.

In Belgien wird das Ende der letzten eiszeitlichen Permafrostbedingungen mit ca. 13'000 Jahren vor heute datiert (vgl. Kap. 2.4 und Tab. 2.1). Das Klima blieb aber noch lange deutlich kühler als heute und erreichte erst vor ca. 8'000 Jahren heutige Bedingungen. Grundwässer mit deutlich negativeren Werten als diejenigen der heutigen Niederschläge sind also sicher vor mindestens etwa 8'000 Jahren infiltriert. Liegen die  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eines Grundwassers nicht auf der GMWL (wie z. B. bestimmte Grundwässer innerhalb des Ledo-Paniselian-Aquifers), so war das Grundwasser seit seiner Infiltration Prozessen, wie Verdunstung und /oder intensiven Wechselwirkungen mit Gestein oder Gasen ausgesetzt.

Moderne meteorische Wässer weisen in Belgien und den Niederlanden  $\delta^2\text{H}$ - bzw.  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von ca. -42 bzw. -6.6 ‰ SMOW auf (vgl. Tab. 3.10 in Kap. 3.5.1.2). Die meisten der Messwerte der untersuchten Proben des Ledo-Paniselian-Aquifers liegen im  $\delta^2\text{H}$  /



$\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm (Fig. 3.18) unterhalb der GMWL um und auf einer für das Untersuchungsgebiet spezifischen lokalen Niederschlagsgeraden (MWL) mit flacherer Steigung und negativem Deuterium-Excess ( $\delta^2\text{H} = 5.2 \times \delta^{18}\text{O} - 13.3$ ), evtl. gibt es auch zwei verschiedene Geraden (gestrichelte und punktierte Geraden). Lediglich die Proben Groede, 3 und 8 liegen auf der GMWL. Die Probe Groede, die gleichzeitig die niedrigste  $^{14}\text{C}$ -Aktivität aufweist (vgl. Kap. 3.5.1.1), liegt ausserdem knapp unterhalb des Bereichs heutiger Niederschlagswässer und weist somit auf heutige klimatische Infiltrationsbedingungen (konsistent mit einem milderen Klima vor der letzten Eiszeit, s. Tab. 2.1) hin. Nicht sehr deutlich fällt ein Bereich mit eher rezenter Infiltration (Holozän,  $\delta^{18}\text{O} > \text{ca. } -6.7 \text{ ‰}$ ) und ein solcher mit Versickerung unter eher kühleren Bedingungen (Pleistozän,  $\delta^{18}\text{O} < \text{ca. } -6.9 \text{ ‰}$ ) auf. Dies ist konsistent mit den  $^{14}\text{C}$ -Ergebnissen – wobei  $^{14}\text{C}$  entlang der aufgrund von hydraulischen Daten bestimmten Fliesslinien mehr oder weniger kontinuierlich abnimmt – und mit den Ergebnissen der Edelgasmessungen (s. Kap. 3.5.1.1 und 3.4.5). Im Bereich mit holozäner Infiltration liegen ebenfalls einige der Proben aus der Zentralsenke des Flämischen Tals und dem sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens (dunkel markiert) und nördlich davon, welche die höchsten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Datensatzes aufweisen.

Ausserdem kommt es noch zu einem Evaporations- bzw. Verdampfungseffekt. Während den kälteren Perioden war dieser Effekt weniger ausgeprägt als während den wärmeren, deshalb liegen die Paläowässer näher bei der Niederschlagsgeraden als die Grundwässer aus dem Holozän. Ein weiterer, möglicherweise die Verteilung der stabilen Isotope beeinflussender Prozess wäre die Silikathydrolyse, die dazu führt, dass  $\delta^2\text{H}$  im Grundwasser erniedrigt wird und einige der Proben (v. a. im Einflussbereich des äolischen Sandrückens) unterhalb der globalen MWL zu liegen kommen (dies wäre konsistent mit der deutlichen bis engen Korrelation zwischen  $\delta^2\text{H}$  und  $\text{SiO}_2$ , vgl. Kap. 3.6). Die Hydrolyse führt zu einer Fraktionierung, wobei der abgereicherte Wasserstoff (und Sauerstoff) in Form von Kieselsäure (aber auch in Form von  $\text{HCO}_3^-$ ) ins Grundwasser gelangt (vgl. z. B. Glg. 3.4.4). Diese Prozesse könnten möglicherweise auch dafür verantwortlich sein, dass der Übergang zwischen holozänen Wässern und Paläowässern verwischt wurde. Die Zersetzung organischen Materials bei gleichzeitiger Methanproduktion könnte für einige der Proben oberhalb der berechneten MWL als zusätzlich möglicher Prozess ( $\delta^2\text{H}$  wird erhöht) in Frage kommen (z. B. Probe 17, 18, 28). Fig. 3.19 zeigt, dass ein niedriger  $\text{CO}_2$ -Partialdruck mit negativeren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten korreliert (vice versa), dies ist konsistent mit kühleren Klimabedingungen (unter denen die biogene Aktivität geringer war). Wiederum sind zwei Geraden mit unterschiedlichen Systembedingungen unterscheidbar, wobei die obere, flachere Gerade den ungefähren Bereich des äolischen Sandrückens markiert. Dort wo die beiden Geraden sich annähern, liegen die Grundwässer (dunkel markiert) aus dem Einflussbereich des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo und der Zentralsenke des Flämischen Tals (Nähe zu phreatischem Gebiet). Sie weisen die höchsten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im untersuchten Gebiet auf. Die Grenze zwischen holozänen Grundwässern und Paläowässern verläuft ungefähr bei einem  $\log p\text{CO}_2$  von ca. -2.0 (entspricht etwa heutigen Infiltrationsbedingungen). Insgesamt ist der Temperaturgradient (NGT –  $\delta^{18}\text{O}$ ) im Vergleich zu dem in anderen mitteleuropäischen Ländern ermittelten sehr niedrig (vgl. Fig. 8 in Loosli et al. 2001).

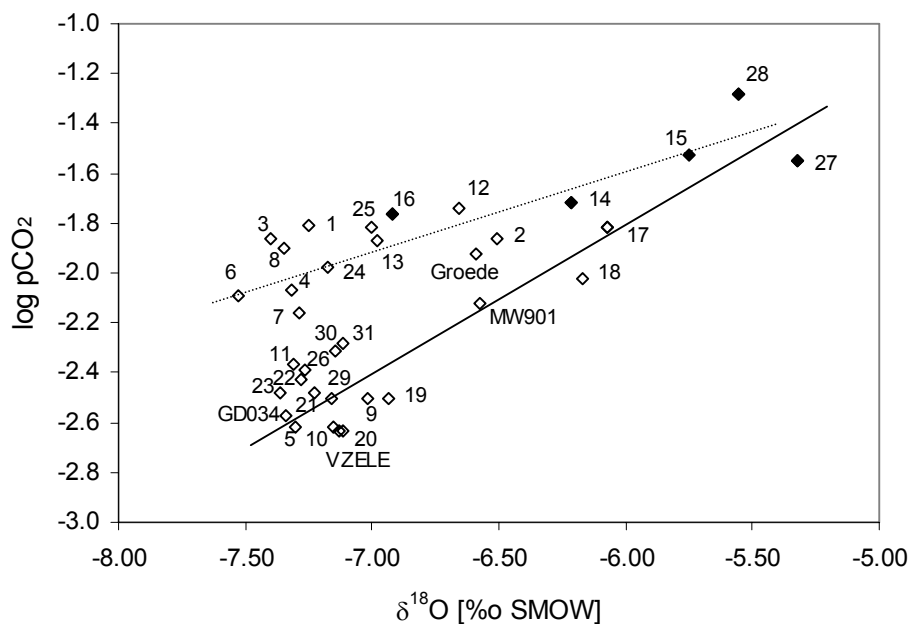


Fig. 3.19: CO<sub>2</sub>-Partialdruck (berechnet aufgrund modellierter Werte für das Karbonat-system in Tab. 4.2) aufgetragen gegen δ<sup>18</sup>O

Proben aus dem sekundären Infiltrationsgebiet bei Eeklo und der Zentralsenke des Flämischen Tals sind dunkel markiert.

### 3.5.4 Helium im Grundwasser

Das im Grundwasser gelöste Helium stammt v. a. aus der Untergrundproduktion von <sup>4</sup>He und <sup>3</sup>He in Gesteinen sowie aus der atmosphärischen Luft.

Die <sup>4</sup>He-Konzentration in der Atmosphäre beträgt insgesamt  $5.239 \pm 0.005$  ppmv und ist bis in eine Höhe von 100 km konstant (Mamyrin & Tolstikhin 1984). Durch die ungesättigte Zone infiltrierendes Wasser erreicht ein Gleichgewicht mit der Bodenluft. Somit enthält infiltrierendes Wasser atmosphärisches <sup>4</sup>He, dessen Menge von der Infiltrations-temperatur und Prozessen abhängt, die einen <sup>4</sup>He-Überschuss ("Excess air") erzeugen (Stute & Schlosser in Cook & Herczeg 2000). "Excess air" wird wahrscheinlich durch die teilweise oder vollständige Lösung von kleinen in den Poren im Boden eingeschlossenen Luftbläschen erzeugt und kann durch verschiedene Modellansätze beschrieben werden (vgl. Kap. 3.5.5.3). Wasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre enthält bei 10° C ca.  $4.75 \times 10^{-8}$  cm<sup>3</sup> STP <sup>4</sup>He g<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sup>4</sup>. Sobald es die gesättigte Zone, d. h. den Grundwasserspiegel erreicht hat, ist das Grundwasser von der Atmosphäre isoliert. Bei seiner Bewegung im Untergrund steigen die Heliumkonzentrationen v. a. durch Lösung von im Aquifergestein produziertem radiogenem <sup>4</sup>He an. Paläowässer weisen damit häufig einen hohen (nicht-atmosphärischen, radiogenen) <sup>4</sup>He-Excess auf. Umgekehrt steigt in der Erdkruste durch radioaktiven Zerfall produziertes <sup>4</sup>He bis zur Oberfläche auf und verteilt sich in der Atmosphäre (geschätzter He-Flux ca.  $2 \times 10^6$  Atome cm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>).

<sup>4</sup>He wird durch α-Zerfall von Nukliden der Uran- und Thorium-Serien (<sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U und <sup>232</sup>Th) in Mineralien innerhalb der Erdkruste produziert (z. B. Tolstikhin et al. 1996).

<sup>4</sup> STP bezeichnet Standardtemperatur und -druck, d. h. Standardbedingungen im Labor (298 K und 1013 mbar).

Zumeist wird dieses Helium zu 100 % aus dem Gestein in den wassergefüllten Porenraum freigesetzt. Es wird häufig beobachtet, dass  $^4\text{He}$ -Konzentrationen mit steigender Grundwasserverweilzeit (z. B.  $^{14}\text{C}$ -Modellalter) aufgrund der Akkumulation von radiogenem Helium im Aquifer zunehmen (z. B. Andrews & Lee 1979, Heaton 1984, Torgerson & Clarke 1985, Andrews 1985, Stute et al. 1992, Lehmann et al. 1993, Solomon et al. 1996, Castro et al. 1998a, b und 2000 und Solomon in Cook & Herczeg 2000, Davis & DeWeist 1966, Marine 1979). Je länger das Grundwasser in Kontakt mit dem Aquifergestein steht, desto höher ist die radiogene  $^4\text{He}$ -Konzentration im Wasser. Damit bietet sich die Akkumulation von radiogenem  $^4\text{He}$  prinzipiell als weitere Grundwasser-Datierungsmethode an (s. Kap. 4.4). Kann eine lokale Akkumulationsrate bestimmt werden, so erscheint es möglich, Grundwässer mit einer Verweilzeit von mehr als Hundert bis Zehntausenden von Jahren quantitativ zu datieren.

Der  $^3\text{He}$ -Gehalt in der Atmosphäre beträgt 1.38 ppmv am gesamten natürlichen Helium.  $^3\text{He}$  löst sich im Grundwasser mit dem im Infiltrationsgebiet vorhandenen  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis ( $1.38 \times 10^{-6}$ ). Es wird im Untergrund durch die Reaktion  $^6\text{Li} (n, \alpha) ^3\text{H}$  produziert, wenn  $^3\text{H}$  durch  $\beta$ -Zerfall zu  $^3\text{He}$  zerfällt. Eine weitere  $^3\text{He}$ -Quelle ist aus dem Erdmantel aufsteigendes Gas. Grundwasser mit einem erhöhten  $^3\text{He}$ -Gehalt kann Helium über lange Zeiträume akkumuliert haben.

### 3.5.4.1 Probenahme und Messung

Die Probenahme für  $^4\text{He}$  und  $^3\text{He}$  erfolgt zusammen mit den anderen gelösten Edelgasen in Kap. 3.5.5.2 mittels Kupferröhrchen. Für die Messung wird  $^4\text{He}$  im Labor der EAWAG in Zürich aus dem Wasser extrahiert und dessen Konzentration nach einem aufwändigen Reinigungs- und Separationsprozess mit einem Doppelkollektor-Massenspektrometer bestimmt (vgl. Beyerle et al. 2000). Die Messgenauigkeit von  $^4\text{He}$  beträgt ca. 0.7 – 0.9 % (s. auch Kap. 3.5.5).

### 3.5.4.2 Bestimmung der radiogenen $^4\text{He}$ -Komponente

Die gesamte im Grundwasser gemessene Heliumkonzentration  $^4\text{He}_{total}$  setzt sich aus folgenden Komponenten zusammen:

$$^4\text{He}_{total} = ^4\text{He}_{L\ddot{o}s,glgw.} + ^4\text{He}_{rad} + ^4\text{He}_{EA} + ^4\text{He}_{Mantel} \quad (\text{Glg. 3.5.6})$$

wobei  $^4\text{He}_{L\ddot{o}s,glgw.}$  die aus dem Lösungsgleichgewicht mit atmosphärischer Luft resultierende  $^4\text{He}$ -Konzentration ist,  $^4\text{He}_{rad}$  die radiogene  $^4\text{He}$ -Komponente (d. h. in situ aus dem U/Th-Zerfall),  $^4\text{He}_{EA}$  die "Excess air"-Komponente und  $^4\text{He}_{Mantel}$  die Mantelkomponente. Die Lösungsgleichgewichtskomponente wird durch Abschätzung der Infiltrationstemperatur und Infiltrationshöhe sowie Löslichkeitsmessungen bestimmt. Unter der Annahme, dass die Mantelkomponente vernachlässigbar ist und sich die "Excess air"-Komponente aus den Neon-Messungen bestimmen lässt (Ne weist keine signifikante Quelle im Untergrund auf), kann die radiogene Komponente anhand folgender Gleichung bestimmt werden (z. B. Schlosser et al. 1989):

$$^4\text{He}_{rad} = ^4\text{He}_{total} - ^4\text{He}_{L\ddot{o}s,glgw.} - [Ne_{tot} - Ne_{L\ddot{o}sl,glgw.}] R_{He/Ne} \quad (\text{Glg. 3.5.7})$$

mit  $^4\text{He}_{total}$  der gemessenen  $^4\text{He}$ -Konzentration,  $Ne_{tot}$  der gemessenen Ne-Konzentration,  $Ne_{L\ddot{o}s,glgw.}$  der aus dem Lösungsgleichgewicht mit Luft hervorgehenden Ne-Kon-

zentration sowie  $R_{He/Ne}$  dem He / Ne-Verhältnis in der Atmosphäre. Daraus kann – sofern keine Fraktionierung vorhanden ist – die radiogene  $^4\text{He}$ -Komponente berechnet werden. Für die Proben aus dem Ledo-Paniselian wurde die radiogene  $^4\text{He}$ -Komponente (*Fig. 3.20*, s. auch *Anhang A*) anhand von Fits mit anderen Edelgasen berechnet und auf diese Weise die Fraktionierung berücksichtigt. Der Neon-Excess (Neon-Übersättigung) beträgt in den Proben des Ledo-Paniselian-Aquifers ca. 4 – 36 % (vgl. *Anhang A*). Negative Werte für den Neon-Excess deuten auf entgaste Proben hin (ca. -15 bis -70 %), dies gilt für 12, 15, 17, 18, 27, 28, 33, 34 sowie die Wiederholungsproben 18neu und 27neu.

#### 3.5.4.3 $^4\text{He}$ -Messergebnisse

Der radiogene  $^4\text{He}$ -Gehalt ist in den Infiltrationsgebieten sehr niedrig (Proben 12 und 16:  $3.92\text{E-}08$  und  $-2.58\text{E-}10 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ). Er steigt bis ca. 10 km Entfernung vom Infiltrationsgebiet bei Ursel mehr oder weniger linear, jedoch nur leicht an, danach zeigt sich deutlich der Einfluss des Gebiets mit aufwärts gerichtetem Grundwasserfluss und ausgedünntem Bartonian-Ton (vgl. *Fig. 2.3*) nördlich des Hügellands und äolischen Sandrückens sowie in der Zentralsenke des Flämischen Tals (Nähe zum phreatischen Gebiet) mit von der linearen Zunahme abweichenden Werten (in *Fig. 3.20* mit einer gestrichelten Ellipse markiert). Dennoch ist ein Sprung in der  $^4\text{He}$ -Verteilung in ca. 11 km Entfernung vom Infiltrationsgebiet erkennbar. Bis in etwa 10 km Entfernung nimmt der  $^4\text{He}$ -Gehalt auf ca.  $1\text{E-}06 \text{ cm}^3 \text{ STP/g H}_2\text{O}$  zu, nach etwa 11 km Entfernung ist der  $^4\text{He}$ -Gehalt bereits mit über  $2\text{E-}06 \text{ cm}^3 \text{ STP/g H}_2\text{O}$  doppelt so hoch, obwohl die Probenahmetiefe mit ca. 40 bis 50 m praktisch gleich blieb. Dies bedeutet (vorausgesetzt, dasselbe  $^4\text{He}$  wird akkumuliert, s. Kap. 3.5.5.1), dass die Verteilung des radiogenen  $^4\text{He}$  einen Gap, d. h. eine Periode mit unterbrochener Infiltration im Pleistozän während der letzten Kaltzeit aufzeigt (wie dies bereits bei den korrigierten hydraulischen Modellaltern in Kap. 3.3 impliziert wurde), während welcher (aufgrund von Permafrost) die Grundwasserinfiltration zwar beeinträchtigt oder unterbunden war,  $^4\text{He}$  im Aquifer aber weiter akkumuliert wurde. Danach nimmt  $^4\text{He}$   $\pm$  linear auf etwa  $2.5\text{E-}06 \text{ cm}^3 \text{ STP/g H}_2\text{O}$  bis in ca. 15 km Entfernung zu und steigt dann nochmals sprunghaft an, wobei bei Groede mit  $1.28\text{E-}05 \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  die höchste im Untersuchungsgebiet gemessene Konzentration erreicht wird (*Fig. 3.20*). Insgesamt liegt das gemessene Helium in einem Konzentrationsbereich, der etwa 3 Größenordnungen umfasst.

Ein flacher Anstieg deutet dabei auf eher schnellere Fließpfade hin. Auffallend ist der Bereich nördlich des äolischen Sandrückens mit stark schwankenden Heliumwerten. Die Proben aus dem Einflussbereich des östlichen Infiltrationsgebiets bei Eeklo im Bereich des äolischen Sandsteinrückens und unmittelbar nördlich davon (Proben 15, 17, 18, 27, 33, 34, letzte beiden entsprechen in etwa der schnelleren Fließpfade) zeigen im Vergleich zu den anderen gemessenen Wässern niedrigere  $^4\text{He}$ -Konzentrationen an. Dort ist der Bereich des aufwärts gerichteten Grundwasserflusses (s. oben) und der Bartonian-Ton geringer mächtig. Im Bereich der Zentralsenke des Flämischen Tals (Probe 28) gibt es vergleichsweise höhere Messwerte. Alle diese Proben weisen Entgasungserscheinungen auf (negativer Neon-Excess, s. Kap. 3.5.4.2), die in einigen Bohrungen (Wiederholungsproben) reproduzierbar sind und demzufolge keine Probenahmeartefakte sind (Aeschbach-Hertig et al. 2003). Möglicherweise zeigen solche Proben eine Grundwasserexfiltration an, oder sie könnten durch Methan (wurde allerdings nicht gemessen) oder zusätzliches  $\text{CO}_2$  beeinflusst sein. "Excess air" beträgt in den entnommenen (nicht entgasten) Edelgasproben bis zu 36 % (Neon-Excess) und

lässt sich vermutlich auf die Lösung von eingeschlossenen Luftbläschen bei relativ schneller Infiltration oder Grundwasserspiegelschwankungen zurückführen (Stute & Schlosser in Cook & Herczeg 2000).

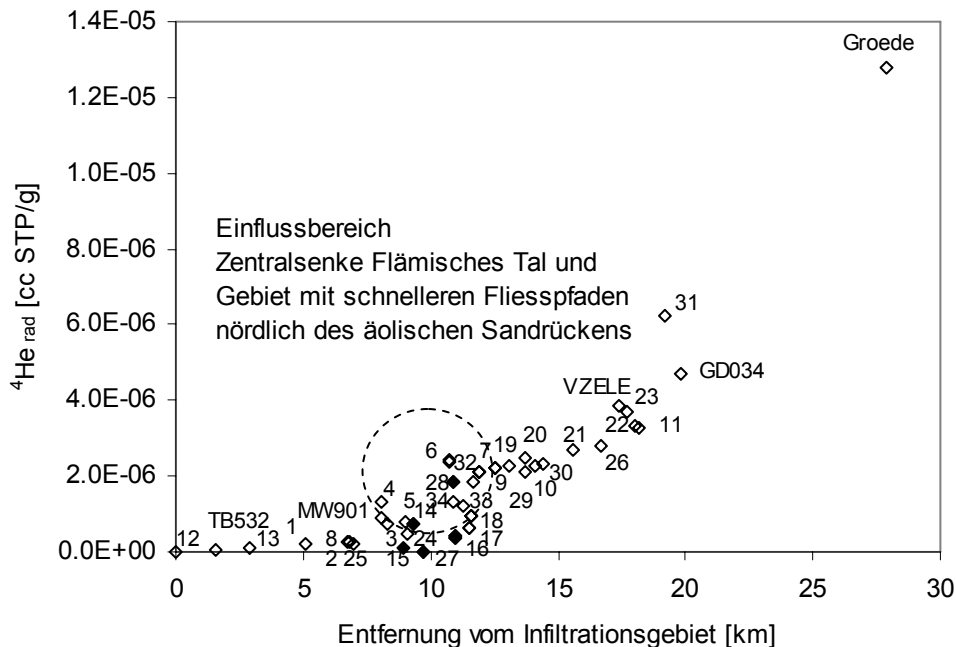


Fig. 3.20: Radiogenes  $^4\text{He}$  aufgetragen gegen die Entfernung vom primären Infiltrationsgebiet

Proben aus dem sekundären Infiltrationsgebiet bei Eeklo und der Zentralsenke des Flämisches Tals sind dunkel markiert.

### 3.5.5 Edelgasuntersuchungen und Bestimmung der Infiltrationstemperatur

Da die Löslichkeit von Edelgasen in Wasser temperaturabhängig ist, kann anhand der in den Grundwasserproben gemessenen Edelgaskonzentrationen auf die mittlere Temperatur zur Zeit der Versickerung der Grundwässer geschlossen werden.

Die im Wasser gelösten atmosphärischen Edelgase Neon, Argon, Krypton, Xenon und Helium geben Aufschluss über die bei der Infiltration herrschende Infiltrationstemperatur, die in etwa der durchschnittlichen Bodentemperatur im Bereich des Grundwasserspiegels (vgl. z. B. Stute & Schlosser 2000) und nicht – wie bei den stabilen Isotopen – der Niederschlags- bzw. Lufttemperatur entspricht. Die durchschnittliche jährliche Bodentemperatur dürfte etwa um ein Grad Celcius höher liegen als die mittlere Lufttemperatur.

Da Edelgase unter natürlichen Bedingungen chemisch inert sind, stellen sie ideale Tracer dar. In atmosphärischer Luft betragen die Gehalte 18.18 ppm (Neon), 9340 ppm (Argon), 1.14 ppm (Krypton), 0.086 ppm (Xenon) und 5.24 ppm (Helium). Im Wasser wird die Konzentration der gelösten Edelgase bestimmt durch die Temperatur, die Salinität des Wassers und den atmosphärischen Druck. Somit liefern die Edelgaskonzentrationen eines von der Atmosphäre isolierten Grundwasserkörpers Informationen zu den Klimabedingungen, die während des Gasaustauschs mit der Atmosphäre herrschten (Aeschbach-Hertig et al. 1999). In alten Grundwässern (Paläowässern)

können anhand der gemessenen Edelgaskonzentrationen Paläoinfiltrationstemperaturen bis zurück in die letzte Eiszeit gemessen werden (Beyerle et al. 1998, s. auch Kap. 3.5.5.3).

### 3.5.5.1 Edelgasisotopenverhältnisse

#### He-Isotopenverhältnis

Die relative Häufigkeit der beiden Heliumisotope weist in den verschiedenen terrestrischen Reservoiren charakteristische Wertebereiche auf. Helium-Isotopenverhältnisse sind ein aussagekräftiges Instrument zur Untersuchung von Austauschprozessen und der Herkunft von Fluiden und Gesteinen. Es können drei Helium-Reservoirs definiert werden (Solomon in Cook & Herczeg 2000):

- 1) *Atmosphärisches Reservoir* mit einem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von  $1.384 \times 10^{-6}$  (Clarke et al. 1976, Pearson et al. 1991)
- 2) *Krustenreservoir* mit einem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von  $10^{-9} - 10^{-7}$  und einem typischen Wert von  $2 \times 10^{-8}$  (Mamyrin & Tolstikhin 1984)
- 3) *Mantelreservoir* mit einem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von  $1.1 \times 10^{-5}$  (Ozima & Podosek 1983).

*Atmosphärisches Helium* setzt sich aus Krusten- und Mantelhelium sowie Helium aus dem Eintrag von meteoritischem und kosmischem Staub zusammen.  $^3\text{He}$  wird zudem in der Atmosphäre durch Reaktionen zwischen kosmischer Strahlung und atmosphärischen Gasen gebildet. Wenn sich Helium im Niederschlag löst, kommt es zu einer geringfügigen Fraktionierung, die zu einem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis im Wasser von  $1.360 \times 10^{-6}$  (im Gleichgewicht mit der Atmosphäre) führt (Benson & Krause 1980). Das *Krustenreservoir* produziert  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  und nimmt aus dem Mantel freigesetztes He auf. Die  $^4\text{He}$ -Produktion stammt aus dem  $\alpha$ -Zerfall der U- und Th-Serien in der Erdkruste (s. Kap. 3.5.4). Die Produktion von  $^3\text{He}$  erfolgt zum grössten Teil aus der Neutronenbildung (als Folge von  $(\alpha, n)$ -Reaktionen leichter Kerne mit  $\alpha$ -Teilchen aus dem Zerfall von U und Th), die  $^6\text{Li}$  beschossen und  $^3\text{H}$  produzieren, das wiederum durch  $\beta^-$ -Zerfall zu  $^3\text{He}$  zerfällt. Die  $^3\text{He}$ -Produktionsrate in der Erdkruste ist demzufolge eine Funktion der U- und Th-Konzentrationen (die Neutronen erzeugen), der  $^6\text{Li}$ -Konzentration (die  $^3\text{H}$  produziert, das zu  $^3\text{He}$  zerfällt) und der Konzentration weiterer sich konkurrierender Neutronen-absorbierender Elemente (z. B. B, Mg, Si, K, Ca, Mn, Fe, Gd) in Gesteinen der Erdkruste. Das *Mantelreservoir* enthält He aus der internen Produktion ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Produktionsverhältnis typischer Mantelgesteine beträgt ca.  $1 \times 10^{-9}$ , s. Andrews 1985) und auch residuales primordiales He ( $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis ca.  $10^{-4}$ ). *Atmosphärisches Helium* ist  $^3\text{He}$ -reicher als das in der Lithosphäre produzierte, da ein grosser Teil des atmosphärischen Reservoirs aus  $^3\text{He}$ -reichem Mantelhelium besteht, das durch die ozeanische Kruste entgast (Torgersen 1989).

Die Messgenauigkeit für das Isotopenverhältnis von  $^3\text{He}/^4\text{He}$  beträgt ca. 0.4 – 1.5 % (bei den Proben 2001 sogar bis zu 5 % aufgrund experimenteller Probleme) und reflektiert die Reproduzierbarkeit des Messwerts eines Süsswasserstandards unter Berücksichtigung des Extrahierungsprozesses und der Stabilität des Gesamtsystems.

Aus der Darstellung des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnisses gegen das Ne/He-Verhältnis in Fig. 3.21 geht hervor, dass die Proben 12 (Infiltrationsgebiet bei Ursel) und 16 (östliches sekundäres Infiltrationsgebiet bei Eeklo) eine praktisch rein atmosphärische

Helium-Signatur aufweisen mit einem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von  $1.4 \times 10^{-6}$  bzw.  $1.5 \times 10^{-6}$  und einem  $\text{Ne}/\text{He}$ -Verhältnis von 4.33 bzw. 4.31 und damit vergleichsweise jung sind, dabei ist auch noch etwas tritiogenes  $^3\text{He}$  dabei (schriftliche Kommunikation mit Dr. W. Aeschbach-Hertig).

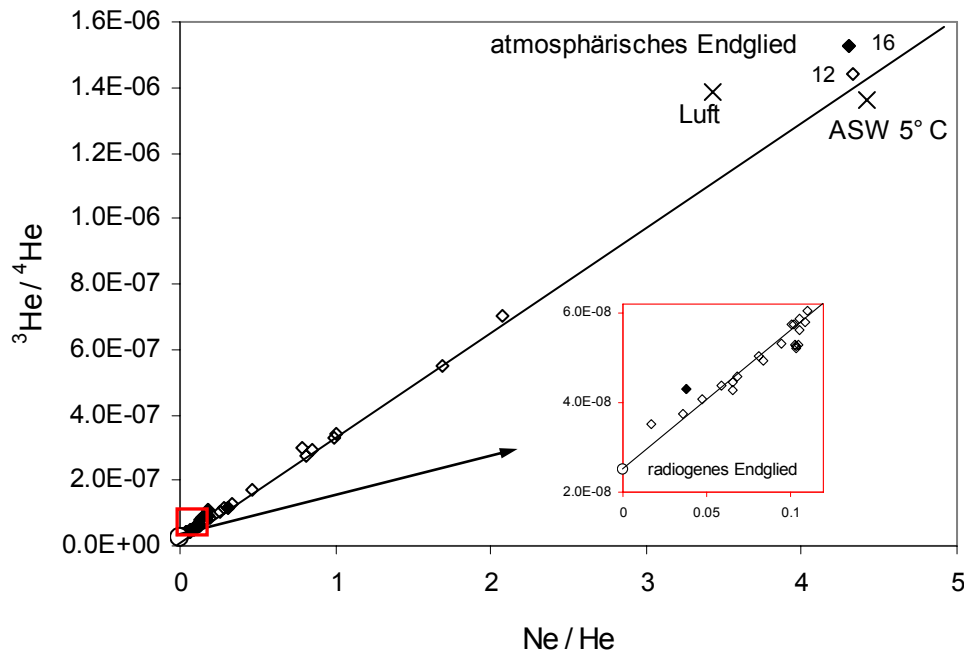


Fig. 3.21:  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse vs.  $\text{Ne}/\text{He}$ -Verhältnis in den untersuchten Grundwasserproben (nach W. Aeschbach-Hertig, Juli 2002)

ASW: 'air saturated water' bei  $5^\circ\text{C}$  (Benson & Krause 1980)

Alle übrigen Messwerte liegen auf einer Geraden, die durch Zumischung von radiogenem Helium mit einem  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von ca.  $2.5 \times 10^{-8}$  (= radiogenes Endglied) zu erklären ist (Gerade ist ein Fit durch die Messwerte und verläuft nahezu zwischen den beiden atmosphärischen und radiogenen Endgliedern, s. Fig. 3.21). Je mehr Helium die Proben aufweisen, desto näher liegen sie am radiogenen Endglied. Die hohe Korrelation in der Figur bedeutet, dass alle Proben dasselbe radiogene He akkumulieren (d. h. es gibt keine grossen Unterschiede in der Isotopie des radiogenen He).

### Ar-Isotopenverhältnis

Das  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Verhältnis beträgt in der Atmosphäre etwa 295.5 (z. B. Rauber et al. 1991). In Grundwasser könnte dieses Verhältnis aufgrund der unterirdischen radiogenen Argonproduktion verändert sein.  $^{40}\text{Ar}$  entsteht als Zerfallsprodukt ( $\beta$ -Zerfall) von  $^{40}\text{K}$ , die unterirdische Produktion von  $^{36}\text{Ar}$  beim Zerfall von  $^{36}\text{Cl}$  ist vernachlässigbar. Demzufolge ist das  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ -Isotopenverhältnis von in Grundwasser gelöstem Argon 295.5 oder höher.

Die Messgenauigkeit für  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  liegt bei ca. 0.1 – 0.3 %. Dieser Wert widerspiegelt die Reproduzierbarkeit der Messung eines Standardwassers und berücksichtigt die





Bestimmung der gelösten Edelgase erfolgte über Kupferröhrchen ("Quetschen" für die Entnahme einer Wasserprobe von ca. 45 g, ca. 1 m lang, mit 7.7 mm Innendurchmesser), d. h. einem Kupferrohr, das auf einen Aluminiumträger montiert und in zwei Edelstahlklemmen eingespannt ist und durch diese gasdicht verschlossen werden kann. Diese Kupferröhrchen wurden über Schläuche mit dem Entnahmeort (Wasserhahn o. ä.) möglichst nahe am Brunnenkopf verbunden. Da Grundwässer bekanntermaßen generell in Bezug auf atmosphärische Gase übersättigt sind (sogenanntes "Excess air") und einen Überschuss an untergrundproduzierten Gasen (z. B. CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, He) enthalten können, ist es wichtig, dass das Grundwasser während der Probenahme unter Druck gehalten wird, damit eine mögliche Entgasung verhindert wird. Eine solche würde zu einer Abreicherung von v. a. der leichteren Gase führen, da diese schneller in die entstehenden Gasbläschen diffundieren. Einer Entgasung der Proben wird durch Verwendung einer Tauchpumpe mit gasdichten Verbindungen entgegengewirkt. Das Bohrloch und das gesamte System aus Schläuchen und Kupferrohr muss vor der eigentlichen Probenahme ausreichend gespült werden, und es muss darauf geachtet werden, dass keinerlei Luftblasen an den Schläuchen hängenbleiben, die das Messergebnis verfälschen könnten. Anschliessend wird die eigentliche Probe durch Schliessen der zuerst auslasseitigen und dann einlasseitigen Klemme entnommen. Für die Interpretation der Daten ist die Angabe der Temperatur und Salinität bzw. elektrischen Leitfähigkeit des beprobten Grundwassers, die Höhenlage der Entnahmelokation (in m ü.M.) sowie des vermuteten Infiltrationsgebiets nützlich.

Die Proben wurden mit zwei Massenspektrometereinheiten ("double-collector 90° magnetic sector mass spectrometer") jeweils ausgestattet mit einer Baur-Signer-Quelle und einem Doppelkollektorsystem (Faraday und Multiplier) über eine direkte Hochvakuumverbindung zwischen dem Kupferröhrchen und dem Extraktions- und Reinigungsanlagenteil im Edelgaslabor des Instituts für Isotopengeologie an der ETH Zürich gemessen (s. Beyerle et al. 2000). Dabei konnten die kondensierbaren schweren Edelgase Ar, Kr und Xe simultan gemessen werden (Ar über Faraday-cup, Kr, Xe über Elektronenmultiplier). Die Messung der nicht-kondensierbaren Gase He und Ne erfolgte separat (<sup>4</sup>He, <sup>20</sup>Ne und <sup>22</sup>Ne über einen Faraday-Kollektor, <sup>21</sup>Ne, <sup>3</sup>He über einen Elektronenmultiplier). Da die Proben dieser Studie in mehreren Runs unter unterschiedlichen Bedingungen gemessen wurden, sind die experimentell bedingten Fehler nicht einheitlich. Die meisten der Messdaten weisen daher etwas grössere Messfehler auf als die typische in Beyerle et al. (2000) dokumentierte analytische Messgenauigkeit (beträgt generell für sämtliche Edelgase < 1 %). Bei den Proben des Ledo-Pariselian Aquifers beträgt die Messgenauigkeit für He 0.7 – 0.9 %, für Ne 1.2 – 1.4 %, für Ar 1.0 – 1.1 %, für Kr 1.4 – 1.6 % und für Xe 1.4 – 1.8 % sowie für <sup>20</sup>Ne/<sup>22</sup>Ne 0.2 – 0.6 % und <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He 0.4 – 1.5 % (Proben 2001 bis zu 5 % aufgrund experimenteller Probleme) und resultiert aus der Stabilität der Kalibrierungen und wiederholten Messungen an Standardwasserproben (ASW = 'air saturated water', d. h. luftgesättigte Wasserproben unter kontrollierten Bedingungen). Die gemessenen Edelgaskonzentrationen und isotopischen Zusammensetzungen werden durch Peakhöhenvergleich gegen einen Luftstandard kalibriert.

### 3.5.5.3 Berechnung von Infiltrationstemperaturen

Bei der Verwendung von Edelgasen zur Bestimmung der Infiltrationstemperatur werden Korrekturmodelle verwendet, die insbesondere "Excess air", Luftdruck, Salinität, eventuelle Entgasungsprozesse und eine mögliche Untergrundproduktion berücksichtigen (z. B. Rauber et al. in Pearson et al. 1991).

Bei der Interpretation der Edelgasdaten aus dem Grundwasser stellt sich prinzipiell die Schwierigkeit der korrekten Behandlung von "Excess air". Bezüglich der Bildung von "Excess air" gibt es drei verschiedene Modellvorstellungen: (a) Vollständige Lösung der eingeschlossenen Luftbläschen (TD-Modell), die zur atmosphärischen Zusammensetzung von "Excess air" führt (z. B. Stute & Schlosser 1993), (b) Vollständige Lösung gefolgt von teilweiser erneuter Equilibrierung mit der Atmosphäre, die zur Diffusionskontrollierten Fraktionierung von "Excess air" (PR-Modell) führt (Stute et al. 1995) und (c) Equilibrierung von Grundwasser im geschlossenen System mit nur teilweise gelöster, eingeschlossener Luft, die zu einer löslichkeitskontrollierten Fraktionierung führt (Aeschbach-Hertig et al. 2000).

Bei der Interpretation der vorliegenden Edelgasdaten kam der Modellansatz (c) (Closed-System Equilibration CE-Modell) von Aeschbach-Hertig et al. (2000) für die Bestimmung von "Excess air"  $C_i$  in den Wasserproben zur Anwendung:

$$C_i(T, S, P, A, F) = C_i^*(T, S, P) + \frac{(1-F) A z_i}{1 + F A \frac{z_i}{C_i^*}} \quad (\text{Glg. 3.5.8})$$

$$(i = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe})$$

wobei  $C_i^*(T, S, P)$  die Löslichkeitsgleichgewichtskonzentrationen von feuchter Luft als Funktion von Temperatur  $T$ , Salinität  $S$  und atmosphärischem Druck  $P$  sind und  $z_i$  die volumetrische Edelgasfraktionen in trockener Luft sind.  $A$  beschreibt die ursprüngliche Menge an trockener eingeschlossener Luft pro Mengeneinheit Wasser und  $F$  parametrisiert die Fraktionierung von "Excess air". Bei den belgischen Proben ist diese Gleichung (Glg. 3.5.8) – aufgrund der Präsenz einer radiogenen Komponente – nicht für Helium anwendbar.

Die Parameter  $P$  und  $S$  wurden abgeschätzt:  $P$  entsprechend einer Höhenlage des Infiltrationsgebiets von ca. 25 m und  $S \approx 0$  ‰ für meteorisches Infiltrationswasser. Somit beschreibt Glg. 3.5.8 vier gemessene Konzentrationen (Ne, Ar, Kr, Xe) mit drei freien Parametern ( $T, A, F$ ). Diese Gleichung wurde mittels inverser Modellierung gelöst (wie in Aeschbach-Hertig et al. 1999 beschrieben). Mit dieser nicht-linearen Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Werte der Modellparameter mit kleinstem  $\chi^2$  (= der Summe der Fehlerquadrate zwischen der modellierten und der gemessenen Konzentration, normalisiert bezüglich der jeweiligen experimentellen Unsicherheiten) bestimmt. Ein  $\chi^2$ -Test kann verwendet werden, um die Fähigkeit verschiedener Modelle zur Beschreibung der Daten innerhalb deren Messfehler auf Basis sowohl der Individualproben als auch des vollständigen Datensatzes zu beurteilen (z. B. Aeschbach-Hertig et al. 1999). Der  $\chi^2$ -Test wurde zuerst auf Einzelproben angewendet, um auffällige Proben zu identifizieren, die mit keinem der Modelle beschrieben werden können. In einem zweiten Schritt wurde dieser Test auf den gesamten Datensatz der "guten" Proben angewendet, um das angemessene "Excess air"-Modell auszuwählen.

#### 3.5.5.4 Ergebnisse für die Infiltrationstemperaturen

Zur Bestimmung der Infiltrationstemperaturen wurden zunächst die verschiedenen konzeptuellen Modelle für die Beschreibung der in Aeschbach-Hertig et al. (2000)

diskutierten "Excess air"-Komponente auf die Grundwasserproben angewendet. Dabei wurden die analysierten Edelgaskonzentrationen der 35 entnommenen Proben mithilfe des inversen Algorithmus von Aeschbach-Hertig et al. (1999) modelliert und bezüglich Infiltrationstemperatur und Excess air interpretiert. Die Fähigkeit der Modelle, die Daten zu beschreiben, wurde mit einem  $\chi^2$ -Test überprüft. Einige der Proben (entgaste Proben, s. Kap. 3.5.4.3) konnten in einem ersten Durchgang durch keines der verfügbaren Modelle beschrieben werden ( $p < 0.01$ ). Alle anderen Proben ergaben akzeptable Fits, zumindest mit dem Modell (c) (= CE-Modell). Daher wird geschlossen, dass der inverse Modellansatz eine objektive Abschätzung der Probenqualität erlaubt. Nach Eliminierung der "problematischen" Proben wurde der  $\chi^2$ -Test auf den verbleibenden Datensatz angewendet, um das geeignete "Excess air"-Modell auszuwählen. Dieser Test zeigte, dass lediglich Modell (c) anwendbar ist, die anderen Modelle versagten. Die entgasten Proben konnten dabei mit einem modifizierten CE-Modellansatz beschrieben werden (Fraktionierungsparameter  $F > 1$ ). Die Ergebnisse sind in *Anhang A* dargestellt. Es wurden gewichtete durchschnittliche Edelgastemperaturen bestimmt (berechnet durch W. Aeschbach-Hertig, EAWAG). Die Bandbreite dieser Edelgastemperaturen liegt zwischen 0.6 (6neu) und 11.6° C (16), bei allerdings z. T. grossem Fehler. Die niedrigen Edelgastemperaturen konnten durch die Wiederholungsproben bestätigt werden.

In *Fig. 3.23* ist die Entwicklung der Edelgastemperaturen mit zunehmender Distanz zum primären Infiltrationsgebiet dargestellt. Deutlich sind die beiden Infiltrationsgebiete (bei 0 km bzw. sekundäres Infiltrationsgebiet in ca. 10 km Entfernung) erkennbar mit den höchsten im Untersuchungsgebiet bestimmten Edelgastemperaturen von 10.4 bis 11.6° C in Übereinstimmung mit heutigen klimatischen Verhältnissen. Danach nehmen die Temperaturen bis auf nahe dem Gefrierpunkt (0.6° C) in ca. 11 km Entfernung vom primären Infiltrationsgebiet im Bereich unmittelbar nördlich des äolischen Sandrückens ab und zeigen dort kaltzeitliche Klimabedingungen an. Weiter in Fliessrichtung nehmen die Temperaturen wieder auf ca. 4 bis 6° C zu, bis sie schliesslich ganz im Norden, bei Groede mit 10.5° C wieder mit heute vergleichbare Klimaverhältnisse (Interglazial) erreichen. Daraus lässt sich unter Berücksichtigung der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Edelgastemperaturen eine glaziale Abkühlung von mindestens ca. 7° C (zur Zeit des glazialen Maximums während der letzten Eiszeit, LGM) ableiten.

In der Figur markiert sind die Proben, die durch das sekundäre Infiltrationsgebiet bei Eeklo (sowie das Flämische Tal) mit Mischung von Grundwasser verschiedener Fliesspfade (jeweils ausgehend von den Infiltrationsgebieten bei Ursel und bei Eeklo) beeinflusst sind und sich durch vergleichsweise hohe Edelgastemperaturen auszeichnen sowie die entgasten Proben (vgl. Kap. 3.5.4.2) aus dem Gebiet mit aufwärts gerichtetem Grundwasserfluss mit wenig mächtigem Bartonian-Ton (s. *Fig. 2.3*). In Kap. 4.4.2 wird die zeitliche Entwicklung der Edelgastemperaturverteilung im Untersuchungsgebiet behandelt.

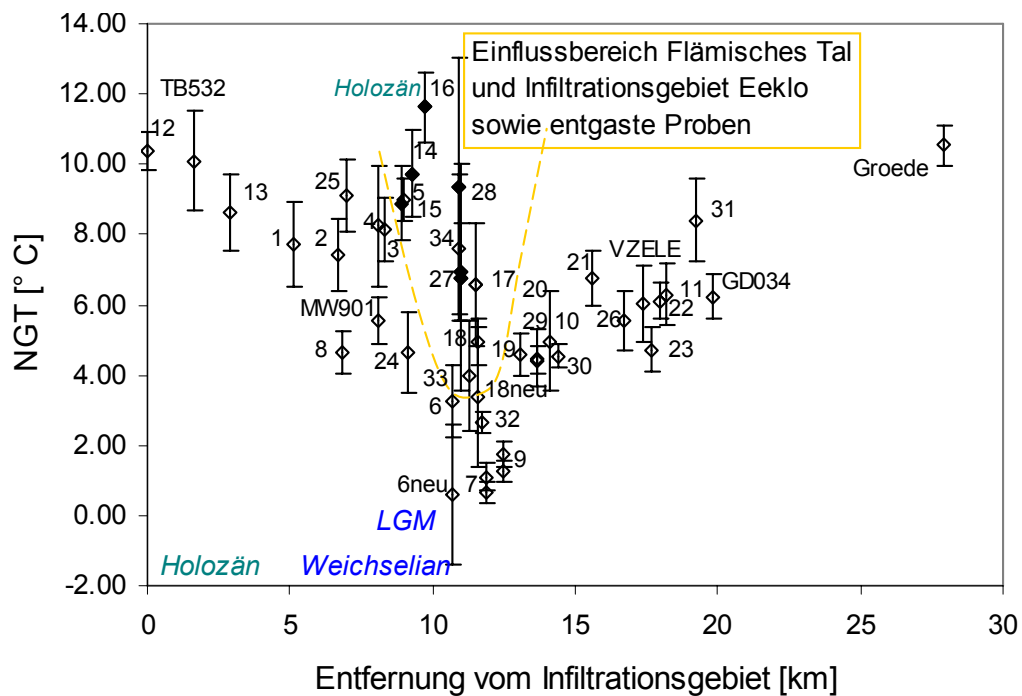


Fig. 3.23: Aufgrund der Edelgasuntersuchungen bestimmte Infiltrationstemperaturen. Proben aus dem sekundären Infiltrationsgebiet bei Eeklo und der Zentralsenke des Flämisches Tals sind dunkel markiert.

### 3.6 Statistische Analyse – Korrelationskoeffizienten

Da verschiedenste hydrochemische und isotopehydrologische Messdaten an identischen Proben bzw. Probenahmelokalitäten entnommen wurden, bieten sich statistische Methoden für die Analyse der Abhängigkeiten der einzelnen Daten untereinander an.

Um Aufschluss über Abhängigkeiten und Zusammenhänge zwischen den einzelnen gemessenen Parametern untereinander zu erhalten, wurde eine Korrelationsanalyse durchgeführt. Die Korrelationsanalyse bezeichnet die Analyse der Zusammenhänge (Interpendenzen) oder Beziehungen zwischen Zufallsgrößen, wobei die Zufallsgrößen durch Messvariablen oder allgemeiner durch Beobachtungsgrößen gebildet werden. Sie kennzeichnet lediglich die Stärke eines bestehenden Zusammenhangs und auch dessen Richtung und begründet somit eine Reihe von Kennwerten (Parametern), die es gestatten, Zusammenhänge zwischen Variablen zu kennzeichnen und statistisch zu beurteilen; es sollen folglich stochastische Zusammenhänge parametrisch gekennzeichnet werden. Diese entstehen in experimentellen Untersuchungen dadurch, dass die Messvariablen sowohl Messfehler im Beobachtungsergebnis enthalten als auch mit einer natürlichen Variation der Untersuchungsobjekte verbunden sind. Trotzdem verbergen sich dahinter Zusammenhänge, die eine gemeinsame Kovarianz verursachen.

Die auf die Anzahl gültiger Fälle bezogene lineare Korrelation dient als relatives Mass für die lineare Abhängigkeit zweier Zufallsvariablen. Daraus ergibt sich der sogenannte *Produkt-Moment-Korrelationskoeffizient nach Pearson* oder auch *lineare Korrelationskoeffizient  $r$  nach Bravais* (in Sachs 1974), der eine statistische Masszahl für das Ausmass eines linearen Zusammenhangs zweier Variablen ist. Er beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen zwei normal-verteilten Variablen.

Zwei Variablen sind umso besser miteinander korreliert, je näher der Korrelationskoeffizient bei +1 liegt (es besteht ein perfekter linearer Zusammenhang). Ein Korrelationskoeffizient von 0 bedeutet, dass keine Korrelation zwischen den Variablen besteht, d. h. diese unabhängig voneinander sind (vgl. Langguth & Voigt 1980). Ein Korrelationskoeffizient von -1 bedeutet, dass die Variablen zwar korreliert sind, sich aber genau gegenläufig zueinander verhalten, d. h. ein negativer funktionaler Zusammenhang besteht.

Die Produkt-Moment-Korrelation basiert auf der Äquidistanzannahme für die den beiden Variablen zugrunde liegenden Skalen (Daten müssen mindestens intervallskaliert sein, d. h. es handelt sich um quantitative Messwerte im engeren Sinn, damit wird ein metrisches Skalenniveau vorausgesetzt). Ausserdem wird für die statistische Beurteilung vorausgesetzt, dass die Daten einer Normalverteilung folgen. Erfüllen die zu korrelierenden Variablen diese Annahme nicht, müssen alternative Korrelationsverfahren zur Anwendung kommen. Bei der Interpretation des linearen Korrelationskoeffizienten muss darüber hinaus berücksichtigt werden, dass er nur einen Schätzwert darstellt, dessen Aussagekraft vom Stichprobenumfang abhängig ist.

Als Mass für den Zusammenhang zweier ordinalskalierten Variablen (d. h. qualitative Daten) kann die *Rangkorrelation nach Spearman  $\rho$*  verwendet werden. Die Rangkorrelation nach Spearman ist eine algebraische Ableitung aus der Produkt-Moment-Korrelation für rangtransformierte Messwerte. Dabei werden den betrachteten Messwertreihen in aufsteigender Folge Rangplätze zugeordnet. Diese Korrelationsanalyse hat sich bei kleinem Probenumfang und nicht-normal verteilten Daten bewährt. Treten identische Daten wiederholt auf, dann erhalten sie alle den entsprechenden mittleren Rangplatz. Damit werden neue Zufallsgrössen erhalten, die durch die vergebenen Rangplätze und damit strenggemäss durch eine Gleichverteilung gekennzeichnet sind. Diese Rangkorrelation besitzt neben den genannten schwächeren Voraussetzungen (ordinale Daten) zwei besondere Eigenschaften: (i) wenn die betrachteten Variablen normal verteilt sind, dann weicht die Schätzung von  $\rho$  nur wenig von der absoluten Grösse der Korrelation (linearen Korrelation) ab, wobei letztere überschätzt wird; (ii) die Rangkorrelation ist relativ unempfindlich gegenüber Ausreissern in den betrachteten Proben, da ja nicht die eigentlichen Messwerte, sondern nur deren Rangplätze in die Schätzung der Korrelation eingehen. Im Gegensatz zum linearen Korrelationskoeffizienten ist der Rangkorrelationskoeffizient unabhängig vom Masssystem.

Darüberhinaus muss geprüft werden, ob die jeweils betrachteten beiden Variablen stochastisch voneinander unabhängig sind (Signifikanztest). Neben der Berechnung der Korrelationskoeffizienten wird als Resultat auch ein Wert für deren einseitige Signifikanz angegeben. Dieser Wert gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass der beobachtete Korrelationskoeffizient zustande kommt, auch wenn die Grundgesamtheiten der Zufallsvariablen unabhängig sind, also nicht korrelieren (entspricht der Nullhypothese). Eine Signifikanz kleiner als die festgelegte Irrtumswahrscheinlichkeit führt zur Ablehnung dieser Nullhypothese.

Bessere Ergebnisse stellen wahrscheinlich die Rangkorrelationskoeffizienten nach Spearman dar, die im Gegensatz zum linearen Korrelationskoeffizienten die Wirkung von Ausreißern abschwächen und unabhängig vom Masssystem sind. Die Rangkorrelationsanalyse hat sich bei kleinerem Probenumfang und nicht-normal verteilten Daten bewährt.

In *Tab. 3.11* sind die Ergebnisse der beiden Korrelationsanalysen mit sehr enger bis deutlicher Korrelation aufgeführt ( $R = > 0.5$  bzw.  $< -0.5$ ). Für alle anderen betrachteten Paare liegt nur eine mässige bis zweifelhafte bzw. keine Korrelation vor. Eng bis deutlich korreliert sind z. B.  $\text{Na}^+$  und  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ ,  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  und Fontes&Garnier(F&G)-Alter (jedoch nur linear korreliert) sowie entsprechend negativ korreliert sind  $^{14}\text{C}$  und F&G-Alter (nur negativ linear korreliert) und zeigen mögliche Altersabhängigkeiten auf. Entsprechende Korrelationen von  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\text{HCO}_3^-$ ,  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  und  $\text{HCO}_3^-$  (nur linear korreliert),  $\delta^{13}\text{C}$  und Kationenaustausch (nur linear korreliert),  $\text{HCO}_3^-$  und Kationenaustausch,  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  und Kationenaustausch (nur linear korreliert), F&G-Alter und Kationenaustausch (nur linear korreliert),  $^{14}\text{C}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  sowie  $^{14}\text{C}$  und  $\text{SiO}_2$  (nur rangkorreliert) bzw. F&G-Alter und  $\text{SiO}_2$  (nur negativ linear korreliert) und  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  und  $\text{SiO}_2$  etc. kennzeichnen altersbestimmende Prozesse. Die Korrelationen von  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^2\text{H}$  und  $\text{SiO}_2$  sowie  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  (aber nur linear korreliert) könnten auf Silikathydrolyse hinweisen. Eine Korrelation von  $^{14}\text{C}$  und Edelgastemperaturen,  $^{14}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  (nur linear korreliert),  $^{14}\text{C}$  und  $\delta^2\text{H}$  (nur rangkorreliert) sowie entsprechende negative Korrelationen zwischen F&G-Alter und  $\delta^{18}\text{O}$  bzw.  $\delta^2\text{H}$  (allerdings nur linear korreliert) kennzeichnen somit klimatische und altersmässige Abhängigkeiten. Allerdings besteht keine entsprechende Korrelation von F&G-Alter und Edelgastemperaturen. Gleichzeitig zeigen inkonsistente Ergebnisse zwischen linearer und Rangkorrelation Unstimmigkeiten auf und zusammen mit einer geringen Korrelation von  $^{14}\text{C}$  und F&G-Alter der Proben die Notwendigkeit, eine aufwändigere  $^{14}\text{C}$ -Modellierung durchzuführen und die Karbonatlösung beeinflussenden Prozesse näher zu untersuchen (s. Kap. 4).

Tab. 3.11: Ergebnisse der Korrelationsanalysen (Reihenfolge entsprechend der Grösse des berechneten Korrelationskoeffizienten)

Lineare Korrelation			Spearman-Rangkorrelation		
Sehr eng	Eng	Deutlich	Sehr eng	Eng	Deutlich
R > 0.9	0.7 < r < 0.9	0.5 < r < 0.7	R > 0.9	0.7 < r < 0.9	0.5 < r < 0.7
Mg – Sr Na – Cl Na – He <sub>rad</sub> pH <sub>Feld</sub> – pH <sub>mod</sub> Cl – He <sub>rad</sub> HCO <sub>3</sub> – KA <sub>1</sub> *	<sup>14</sup> C – Fe <sup>δ13</sup> C – HCO <sub>3</sub> K – Sr SiO <sub>2</sub> – Sr Mg – SiO <sub>2</sub> <sup>δ2</sup> H – <sup>δ18</sup> O SO <sub>4</sub> – Cl Na – KA <sub>1</sub> * <sup>14</sup> C – Ca K – Mg Fe – Ca <sup>δ2</sup> H – SiO <sub>2</sub> He <sub>rad</sub> – KA <sub>1</sub> *	NH <sub>4</sub> – SiO <sub>2</sub> Ca – Sr F&G – pH <sub>mod</sub> K – SiO <sub>2</sub> <sup>δ18</sup> O – SiO <sub>2</sub> <sup>δ13</sup> C – KA <sub>1</sub> * Na – HCO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> – Ca pH <sub>Feld</sub> – KA <sub>1</sub> * Na – SO <sub>4</sub> pH <sub>mod</sub> – KA <sub>1</sub> * He <sub>rad</sub> – F&G pH <sub>Feld</sub> – F&G He <sub>rad</sub> – SO <sub>4</sub> <sup>14</sup> C – NGT Cl – KA <sub>1</sub> * He <sub>rad</sub> – HCO <sub>3</sub> Ca – NGT Ca – Mg <sup>14</sup> C – <sup>δ18</sup> O Sr – <sup>δ2</sup> H Mg – <sup>δ18</sup> O F&G – KA <sub>1</sub> *	Mg – Sr pH <sub>Feld</sub> – pH <sub>mod</sub>	Na – He <sub>rad</sub> Mg – K <sup>14</sup> C – Ca He <sub>rad</sub> – pH <sub>mod</sub> <sup>δ13</sup> C – HCO <sub>3</sub> K – Sr Na – HCO <sub>3</sub> Na – pH <sub>Feld</sub> Na – pH <sub>mod</sub> Mg – SiO <sub>2</sub> Ca – Sr Ca – Fe He <sub>rad</sub> – pH <sub>Feld</sub> <sup>14</sup> C – Fe Sr – SiO <sub>2</sub> <sup>δ2</sup> H – Fe NH <sub>4</sub> – SiO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> – Cl Mg – NH <sub>4</sub> Ca – Mg <sup>δ2</sup> H – <sup>δ18</sup> O Sr – NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> – PO <sub>4</sub> Ca – <sup>δ2</sup> H Fe – SiO <sub>2</sub> Ca – SiO <sub>2</sub> <sup>14</sup> C – <sup>δ2</sup> H K – SiO <sub>2</sub> <sup>δ2</sup> H – SiO <sub>2</sub> He <sub>rad</sub> – HCO <sub>3</sub> K – NH <sub>4</sub> Na – <sup>δ13</sup> C Fe – NGT Sr – Fe Ca – NH <sub>4</sub> <sup>14</sup> C – SiO <sub>2</sub> Ca – NGT <sup>δ2</sup> H – Sr <sup>14</sup> C – NGT <sup>14</sup> C – Sr
R < -0.9	-0.7 > r > -0.9	-0.5 > r > -0.7	R < -0.9	-0.7 > r > -0.9	-0.5 > r > -0.7
Ca – pH <sub>mod</sub>	Ca – pH <sub>Feld</sub> Sr – pH <sub>mod</sub> <sup>14</sup> C – F&G SiO <sub>2</sub> – pH <sub>mod</sub> Sr – pH <sub>Feld</sub>	Ca – KA <sub>1</sub> * SiO <sub>2</sub> – pH <sub>Feld</sub> Ca – F&G <sup>14</sup> C – pH <sub>Feld</sub> Na – Sr F&G – <sup>δ18</sup> O Na – SiO <sub>2</sub> Mg – pH <sub>mod</sub> Fe – pH <sub>Feld</sub> <sup>14</sup> C – pH <sub>mod</sub> He <sub>rad</sub> – Sr Ca – SiO <sub>2</sub> He <sub>rad</sub> – SiO <sub>2</sub> <sup>δ2</sup> H – pH <sub>mod</sub> SiO <sub>2</sub> – F&G Sr – F&G <sup>δ2</sup> H – pH <sub>Feld</sub> NH <sub>4</sub> – pH <sub>mod</sub> Fe – pH <sub>mod</sub> <sup>14</sup> C – KA <sub>1</sub> * <sup>δ18</sup> O – pH <sub>mod</sub> Fe – F&G SO <sub>4</sub> – KA <sub>2</sub> ** Mg – F&G <sup>δ2</sup> H – F&G Ca – He <sub>rad</sub>	Ca – pH <sub>mod</sub>	Na – Ca Ca – He <sub>rad</sub> Ca – pH <sub>Feld</sub> <sup>14</sup> C – He <sub>rad</sub> Na – Sr Mg – pH <sub>mod</sub> He <sub>rad</sub> – Sr He <sub>rad</sub> – Fe <sup>14</sup> C – pH <sub>mod</sub> Sr – pH <sub>mod</sub> Sr – pH <sub>Feld</sub> Fe – pH <sub>Feld</sub> Fe – pH <sub>mod</sub>	<sup>14</sup> C – pH <sub>Feld</sub> <sup>δ2</sup> H – pH <sub>mod</sub> Mg – Na Cl – NH <sub>4</sub> <sup>δ2</sup> H – pH <sub>Feld</sub> Na – Fe SiO <sub>2</sub> – pH <sub>mod</sub> <sup>14</sup> C – Na Na – SiO <sub>2</sub> Cl – SiO <sub>2</sub> He <sub>rad</sub> – <sup>δ2</sup> H He <sub>rad</sub> – Mg NH <sub>4</sub> – pH <sub>mod</sub> Mg – pH <sub>Feld</sub> He <sub>rad</sub> – SiO <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> – pH <sub>Feld</sub>

\* KA<sub>1</sub>: Na+K+Mg<sub>kor.</sub>\*\* KA<sub>2</sub>: Na+K+Mg/ClF&G: <sup>14</sup>C-Modellalter nach Fontes & GarnierpH<sub>mod</sub>: modellierter pH-Wert (vgl. Kap. 4)

### 3.7 Zusammenfassung – Wichtigste erkannte Prozesse bei der Grundwasserentwicklung und Konzeptualisierung des Ledo-Paniselian-Aquifers

Anhand der gemessenen hydrochemischen und isotopehydrologischen Parameter und ihrer Verteilung innerhalb des betrachteten Untersuchungsgebiets konnten Fließpfade, Infiltrationsbedingungen und Informationen zu den Verweilzeiten der beprobten Grundwässer im Ledo-Paniselian-Aquifer analysiert werden (vgl. Kap. 3).

Wichtige geochemische Prozesse für den Ledo-Paniselian-Aquifer sind:

- Mineralauflösungs- und -ausfällungsreaktionen
- Redoxreaktionen
- Ionenaustausch
- Mischung mit älterem Formationswasser (ursprüngliche marine Porenlösung, fossiles Meerwasser)
- Mischung von Wässern verschiedener Fließpfade und unterschiedlicher Karbonat-sättigung im Bereich des äolischen Sandrückens.

Solche geochemische Reaktionen wurden entlang möglicher Fließpfade untersucht, um geochemische Änderungen mit der Zeit und Distanz aufzeigen zu können (Altersentwicklung). Die wichtigsten für den Ledo-Paniselian-Aquifer erkannten Prozesse sind *Karbonatlösung* (v. a. *Calcit*), *Kationenaustausch* und *Mischung mit fossilem Meerwasser* (Fig. 3.24).

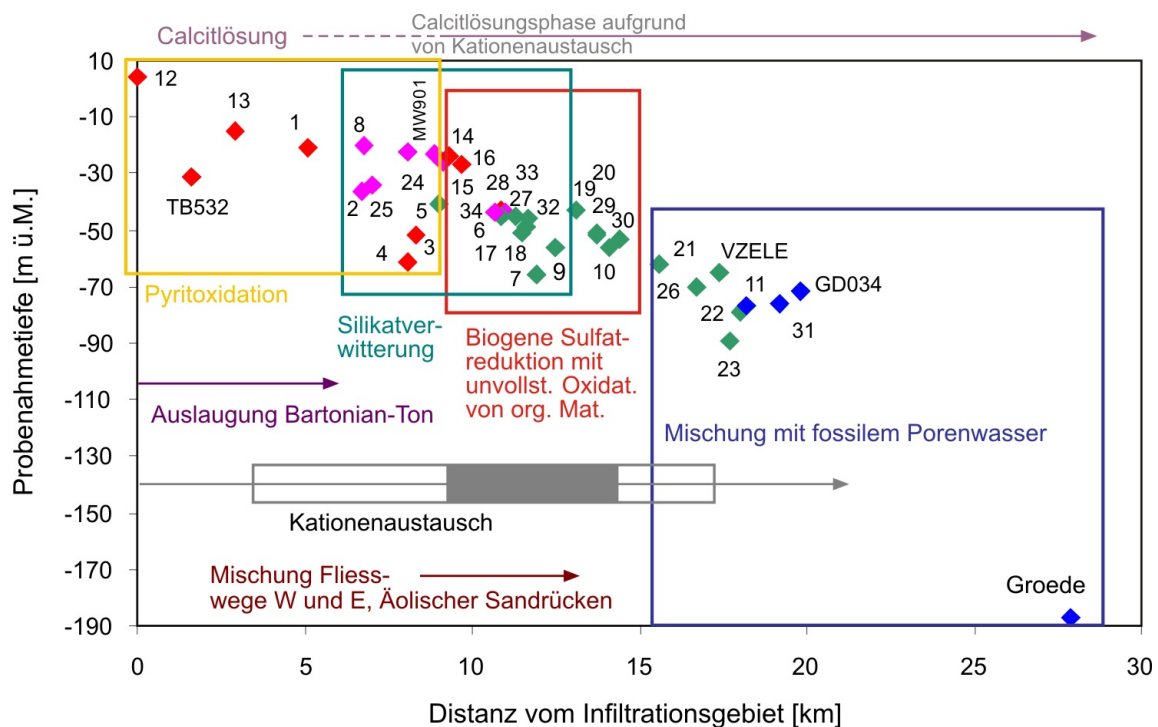


Fig. 3.24: Übersicht der möglichen chemischen und hydrodynamischen Prozesse im Untersuchungsgebiet entlang der Grundwasserbewegung (Wassertyp in Farbe, vgl. Fig. 2.2)



Durch "freshening", d. h. durch Versickerung von Süsswasser im Bartonian-Ton und Austausch mit den Tonsteinen bzw. deren fossiler Porenlösung (seit der letzten Meeresregression, vgl. Kap. 2.4) entsteht im Ledo-Paniselian-Aquifer bedingt durch Veränderungen im Kationenaustauschkomplex eine bestimmte Abfolge von Grundwassertypen, die mit der Zeit immer weiter in Richtung Grundwasserfliessrichtung verschoben wird. Die chromatographische Abfolge durch Kationenaustausch und Mischung mit der ursprünglich vorhandenen marinen Porenlösung äussert sich in Fliessrichtung durch eine Grundwasserschichtung mit zunehmend höher mineralisierten Wassertypen – von niedrig mineralisierten Grundwässern vom Erdalkali- $\text{HCO}_3^-$ -Typ, über  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer und schliesslich zu  $\text{NaCl}$ -Wässern. Dabei werden in erster Linie  $\text{Na}^+$ , aber auch  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$  von den Tonmineraloberflächen gegen  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem infiltrierenden Süsswasser ausgetauscht. Grundwasser, das heutzutage im Bereich des westlichen Untersuchungsgebiets bei Ursel aus dem Bartonian-Ton aus- und in den Aquifer eintritt, enthält fast ausschliesslich das Kation  $\text{Ca}^{2+}$  in grösserer Menge, dort ist der Bartonian-Ton praktisch vollständig ausgelaugt, und es kann kaum mehr Kationenaustausch stattfinden. Ansonsten sind alle Grundwässer mehr oder minder stark durch Kationenaustausch beeinflusst (v. a. die  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer). Die Verteilung der Grundwassertypen zeigt immer noch weitgehend das Fliessmuster unter natürlichen Bedingungen an und ist wenig von einer Grundwasserförderung seit Ende des 20. Jahrhunderts beeinflusst.

Die im Untersuchungsgebiet erkannten chemischen Prozesse und hydrogeologischen Eigenschaften, denen das Grundwasser auf seinem Fliessweg seit der Infiltration unterworfen war, sind in *Fig. 3.24* sowie *Tab. 3.12* schematisch dargestellt. Der  $\text{Ca}^{2+}$ -Verlust aus dem Grundwasser in Fliessrichtung durch Kationenaustausch ist bei Weitem der wichtigste Prozess für die zweite Calcitlösungsphase (v. a. bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern). Die erkannten chemischen und hydrodynamischen Prozesse gehen in die Modellierung der geochemischen Evolution und Verweildauer des Ledo-Paniselian-Aquifers in Kap. 4 ein.

### Minerallösungsreaktionen und Kationenaustausch

In den Infiltrationsgebieten bei Ursel und Eeklo sowie im phreatischen Gebiet der Zentralsenke des Flämischen Tals kommt es zur Lösung von Calcit aus dem Gestein durch Boden- $\text{CO}_2$  und atmosphärisches  $\text{CO}_2$ . In der ungesättigten Zone werden grosse Mengen an  $\text{CO}_2$  produziert und im Wasser gelöst, wobei weiterer Calcit gelöst werden kann und pH,  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  im Grundwasser zunehmen. Im Untersuchungsgebiet sind fast alle Wässer mehr oder weniger an Calcit gesättigt (vgl. Kap. 4.2.1). Dies bedeutet, dass Grundwasser, welches im (westlichen) Infiltrationsgebiet versickert, auf seinem weiteren Fliessweg nach Norden kaum noch zusätzlich Calcit lösen wird, da es bereits an Calcit gesättigt ist und demzufolge der  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt nicht weiter ansteigt. Die höchsten  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen fallen mit dem  $\text{NaHCO}_3$ -Wassertyp zusammen und resultieren v. a. aus dem Kationenaustausch, aber auch der Sulfatreduktion und eventuell zusätzlich auch aus der Silikathydrolyse (untergeordneter Prozess).

Aufgrund dieses Austauschs wird  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem Grundwasser entfernt und durch andere Kationen aus dem Ton ersetzt (v. a.  $\text{Na}^+$ , aber auch  $\text{K}^+$  und  $\text{Mg}^{2+}$ ). Demzufolge bleibt dieses Grundwasser nach erfolgtem Kationenaustausch nicht mehr länger mit Calcit gesättigt und die  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentrationen erhöht sich aufgrund der Reaktion von  $\text{HCO}_3^-$  zu  $\text{CO}_3^{2-}$ , wobei Protonen ( $\text{H}^+$ ) freigesetzt werden. Diese Protonen attackieren weiteren Calcit bis die Lösung wieder gesättigt ist. Auf diese Weise können hohe  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte im Grundwasser resultieren.

Tab. 3.12: Zuordnung der Proben zu den verschiedenen erkannten Prozessen im Untersuchungsgebiet

Prozess	Tracer	Proben	Bemerkungen
Karbonatminerallösung (v.a. Calcit)	Ca, HCO <sub>3</sub> , Sr, Na/Ca < 1, Mg/Ca < 1	alle	in Infiltrationsgebieten (z. B. 12) relativ hoch (führt zur Auslaugung des Gesteins)
Kationenaustausch (KA) mit 2. Calcitlösungsphase	KA-Parameter, Na, Ca, HCO <sub>3</sub> > 400 mg/l, pH > 8, Mg/Ca > 1, Na/Ca > 1	ausserhalb der Infiltrationsgebiete 2. Calcitlösungsphase: alle NaHCO <sub>3</sub> -Wässer	100 mg/l < Na > 500 mg/l, (Na+K+Mg)/Cl > ca. 5, Ca < 40 mg/l, $\delta^{13}\text{C}$ rel. hoch
Pyritoxidation	SO <sub>4</sub> , Fe, NH <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> ≤ 1, Ca/SO <sub>4</sub> ~1 – 4, SO <sub>4</sub> /Cl > 1	TB532, 13, 1, MW901, 24, 2, 8, 25, 5, 3, 4	bewirkt relativ hohe SO <sub>4</sub> - und Fe-Gehalte
Biogene Sulfatreduktion in Zusammenhang mit (unvollständiger) Oxidation organisches Material unter ausreichend reduzierenden Bedingungen	SO <sub>4</sub> erniedrigt, SO <sub>4</sub> /Cl < 1, Ca/SO <sub>4</sub> >> 1, HCO <sub>3</sub> erhöht, NH <sub>4</sub> erhöht, NH <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> > 0.4	12, 14, 28, 16, 15, 27, 17, 18, 32, 33, 34, 6, 7, 9, 19, 20, 29, 30, 10	unvollständige Oxidation organischen Materials (ausreichend reduzierende Bedingungen)
Mischung mit fossiler Porenlösung	Cl > 100 mg/l, KA-Parameter SO <sub>4</sub> > 10 mg/l, TDS, Ca/SO <sub>4</sub> < 1, NH <sub>4</sub> /SO <sub>4</sub> ≤ 1, SO <sub>4</sub> /Cl < 0.1	21, 26, VZELE, 22, 23, GD034, 11, 31, Groede	Wässer vom NaCl-Typ und teilweise NaHCO <sub>3</sub> -Typ
Silikatverwitterung	SiO <sub>2</sub> ≥ 20 mg/l, K erhöht, HCO <sub>3</sub> & K/Na erhöht, SiO <sub>2</sub> /TDS > 0.015, K/TDS > 0.03	möglicherweise untergeordneter Prozess bei: 13, 1, 2, 8, 25, 3, 4, 24, 14, 28, 16, 15, 27, 17, 18, 6, 7, 9	Proben überwiegend aus dem Einflussgebiet des äolischen Sandrückens
Einfluss sekundäres Infiltrationsgebiet	SO <sub>4</sub> niedrig, K/Na erhöht, $\delta^{13}\text{C}$ rel. hoch, NGT auf Fließweg erhöht	16, 15, 27, 17, 18, 34 und eventuell weitere	Zumischung von jungem Infiltrationswasser aus dem Gebiet Eeklo
Mischung verschiedener Fließpfade	HCO <sub>3</sub> , $\delta^{13}\text{C}$ , Ca, Sr erhöht, K/Na erhöht	Mischung der beiden Fließpfade im Bereich Eeklo	Mischungskorrosion (vermehrte CaCO <sub>3</sub> -Lösung)
Gestörte Verhältnisse (GW-Entnahme)	SO <sub>4</sub> erniedrigt, Fe erhöht (s. Tab. 3.7)	Proben Flämisches Tal und Infiltrationsgebiet Eeklo & 12	Sulfatreduktion nahe ungespanntem Gebiet
GW-Aufstieg im Gebiet N'lich Hügelland und östl. äol. Sandrücken)	entgaste Proben (negativer Neon-Excess)	15, 17, 18, 27, 28, 33, 34, (12)	
Schnellere Fließpfade	Mg/Ca > 1 - < 1.5, Mg/Na > 0.1, SI <sub>Calcit</sub> > 0.2, NH <sub>4</sub> > 1 mg/l, K > 25 mg/l, Sr erhöht, Na rel. niedrig bei NaHCO <sub>3</sub> -Typ Wassertyp, SO <sub>4</sub> rel. niedrig, <sup>14</sup> C flache Abnahme bzw. stagnierend, TDS, HCO <sub>3</sub> , <sup>4</sup> He <sub>rad</sub> flacher Anstieg	primäres Infiltrationsgebiet (12, 1, 13) sowie Fortsetzung äolischer Sandrücken und nördlich davon (3, 4, MW901, 6, 7, 9, 10, 24, 32, 33, 34)	KA-Parameter niedrig, wenig entwickelter Wassertyp greift vor, Auslaugung
Altersentwicklung	<sup>14</sup> C, $\delta^{13}\text{C}$ , TDS, pH, Ca, <sup>4</sup> He <sub>rad</sub> , logpCO <sub>2</sub> vs. $\delta^{18}\text{O}$ Pleistozän: Mg/Ca ~ 1, <sup>14</sup> C < ~10 pmC	alle (holozäne und pleistozäne Grundwässer)	pH-Wert, Mg/Ca, TDS, $\delta^{13}\text{C}$ , <sup>4</sup> He <sub>rad</sub> steigen an, Ca, <sup>14</sup> C, logpCO <sub>2</sub> nehmen ab logpCO <sub>2</sub> < -2 (Paläowässer)
Klimaindikatoren (für kaltzeitliches Klima)	NGT, $\delta^{18}\text{O}$ , ( $\delta^2\text{H}$ ), Cl < 20 mg/l, log pCO <sub>2</sub> vs. $\delta^{18}\text{O}$	kaltzeitliche Infiltration: 6, 7, 9, 32 (18, 33)	$\delta^{18}\text{O}$ < ca. -6.9 ‰, NGT << ca. 4° C Gap: <sup>4</sup> He <sub>rad</sub> ( <sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He)

Da Kationenaustausch vorwiegend im überlagernden Bartonian-Ton auftritt und im Ledo-Paniselian-Aquifer selbst vernachlässigbar ist, kommt dieser Prozess sobald dieser Ton im Infiltrationsgebiet ausgelaugt bzw. ausgewaschen ist, zum Erliegen. Danach (v. a. bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern) sind die  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen niedriger als zuvor und resultieren einzig aus der Calcitlösung aufgrund des  $\text{CO}_2$  der Bodenluft bis das Sättigungsgleichgewicht erreicht wird (zweite Calcitlösungsphase). Die Modellierung mit PHREEQM (Cardenal & Walraevens 1994) hat gezeigt, dass die hohen gemessenen  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte durch Kationenaustausch allein nicht erklärt werden können, jedoch kommt es unter Einbeziehung von Sulfatreduktion zu einer Übereinstimmung von beobachteten und modellierten Daten. Zudem können weitere Lösungsreaktionen auftreten, z. B. nimmt Si zwischen 12 und 18 km auf der Fließlinie zu (Bereich äolischer Sandrücken). Die Quelle für die Si-Konzentrationen bilden wahrscheinlich Silikatminerale (Verwitterung von Tonmineralen, Feldspäten etc.) und nicht der extrem reaktionsträge Quarz. Silikathydrolyse könnte – allerdings nur untergeordnet – im Bereich des seit der letzten Eiszeit entstandenen äolischen Sandrückens ein weiterer Prozess sein, der ebenfalls den  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt in den Grundwässern erhöht. Zudem werden je nach Ausgangssubstrat auch K, Na und Mg ins Grundwasser freigesetzt. Im Bereich Eeklo und in der Zentralsenke des Flämischen Tals kommt es möglicherweise zusätzlich zu einer Mischung der Wässer verschiedener Fließpfade. Dies könnte zu einer Mischungskorrosion führen, wodurch sehr hohe  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte in den Grundwässern erreicht werden können.

Die beschriebenen Minerallösungsreaktionen bilden zusammen mit Kationenaustausch die wichtigsten, den Grundwasserchemismus des Ledo-Paniselian-Aquifers bestimmenden Prozesse.

### Redoxreaktionen

Zudem kommt es zu einer Sulfatanreicherung im Grundwasser durch Pyritoxidation (oder auch Lösung von sekundärem Gips aus dem Bartonian-Ton resultierend aus der Oxidation von im Ton enthaltenen Pyrit) sowie untergeordnet auch zur Lösung von Mg-reichem Calcit (ebenfalls durch Boden- oder atmosphärisches  $\text{CO}_2$ ), wobei der  $\text{Mg}^{2+}$ -Gehalt im Grundwasser erhöht wird. Weiter in Fließrichtung herrschen reduzierendere Bedingungen (nachdem allenfalls vorhandener Sauerstoff verbraucht ist), und es kommt zur erwähnten Sulfatreduktion in Zusammenhang mit einer unvollständigen Oxidation organischen Materials unter ausreichend reduzierenden Bedingungen.

### Schnellere Fließpfade

Es gibt aufgrund der hydrochemischen und isopenhydrologischen Daten aus den im Untersuchungsgebiet entnommenen Wasserproben sowie Untersuchungen an Porenwässern aus Bohrkernen Hinweise für die Existenz von bevorzugten Fließpfaden im Bartonian-Ton, entlang derer der Grundwasserfluss schneller ist und somit die Kationen viel schneller ausgewaschen werden. Ein solcher möglicher Fließpfad ist in *Fig. 2.2* als Band eingetragen und weist aufgrund hydrochemischer Evidenzen eine höhere Fließgeschwindigkeit auf (Verlauf bis etwa Probenahmestelle 9, danach ist die Fließgeschwindigkeit sehr langsam).

Als Indikationen für solche "schnellen" Fließpfade gelten ein hohes Mass an Auslaugung im Bartonian-Ton, wie das für das primäre westliche Infiltrationsgebiet beobachtet wurde, welche zu geringeren Gesamtmineralisationen, geringeren Sulfatkonzentrationen (in ca. 10 – 15 km Fließdistanz) und zu beispielsweise charakteristisch niedrigen Mg/Ca-Verhältnissen ( $> 1$  bis  $< 1.5$ ) und höheren Mg/Na-Verhältnissen ( $> 0.1$ ) in den

beprobten Grundwässern und einem Mg/Ca-Verhältnis von ca. 0.5 im Porenwasser des Bartonian-Tons (vgl. 7.5 m tiefe Testbohrung in Palaeaux 1999 entspricht Bohrung 12) führen. In den Grundwasserproben des Ledo-Paniselian-Aquifers weist ein bzgl. des jeweiligen Wassertyps und der Entfernung zum Infiltrationsgebiet relativ niedrigerer Sulfatgehalt und eine geringe Mineralisierung (TDS) auf einen schnellen Fließpfad hin. Insgesamt greift dort ein vergleichsweise wenig entwickelter Wassertyp weit in Fließrichtung nach Norden bis NNE vor. Im Porenwasser des Infiltrationsgebiets verbleiben aufgrund der schneller erfolgten Auslaugung des Bartonian-Tons infolge Kationenaustauschs nur noch wenige "marine" Kationen (Na, Mg, K). Schnelle Fließpfade sind auch durch vergleichsweise niedrige radiogene  $^4\text{He}$ -Gehalte charakterisiert (unter Berücksichtigung des Wassertyps und der Entnahmetiefe), die nicht weiter zunehmen bzw. deren Anstieg flach ist, ähnliches gilt für  $\text{HCO}_3^-$  und  $^{14}\text{C}$ -Werte, die nicht weiter abnehmen bzw. stagnieren.

Die "langsameren" Fließpfade sind charakterisiert durch das Noch-Vorhandensein von sekundärem Gips sowie Pyrit im Bartonian-Ton, wodurch sich die Sulfatkonzentration und damit die Gesamtmineralisation des Grundwassers erhöht und durch ein relativ hohes Mg/Ca-Verhältnis ca. 1.5 im Porenwasser (vgl. Palaeaux 1999) (da solche Wässer weniger reduziert durch Kationenaustausch sind aufgrund von "freshening", wie Untersuchungen an Porenwasser aus der Bohrung TGO81-9/B5 Ursel zeigen (21 m Endteufe, Ledo-Paniselian-Aquifer dort in ca. 15.2 m Bohrtiefe erreicht, entspricht Bohrung TB532). Weitere Hinweise ergeben sich aus einem vergleichsweise hohen  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Gehalt im Grundwasser.

Insgesamt zeigen die Porenwasseranalysen der beiden Bohrungen – die geographisch nahe beieinander liegen, jedoch Fließpfaden mit unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit zugeordnet werden können – dass lokal grosse Schwankungen vorhanden sind, d. h. das Fließsystem sehr komplex ist. Deshalb konnte bei der geochemischen Modellierung und Datierung der Wässer (in Kap. 4) nicht einfach entlang eines Fließpfades, d. h. von einer Probe zur nächsten modelliert werden.

### Altersentwicklung und Klimaindikatoren

Es gibt einige Anzeichen für eine Altersentwicklung von holozänen Wässern zu Paläowässern (Pleistozän), d. h. Grundwässer mit kürzeren und längeren Verweilzeiten im Ledo-Paniselian-Aquifer (vgl.  $^{14}\text{C}$ ,  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ , TDS, pH-Wert, Ca-Gehalt, Mg/Ca-Verhältnisse,  $\log p\text{CO}_2$  –  $\delta^{18}\text{O}$ -Beziehung, s. Tab. 3.12), die unter unterschiedlichen Klimaverhältnissen, d. h. sowohl heutigen als auch eiszeitlichen Bedingungen infiltrierten (vgl. niedrige Edelgastemperaturen nahe dem Gefrierpunkt während Kaltzeiten, Signatur stabile Isotope). Durch Prozesse, wie z. B. der Abbau organischen Materials oder Silikathydrolyse können in der  $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ -Darstellung die holozän infiltrierten Grundwässer nicht eindeutig von den pleistozän infiltrierten unterschieden werden (Übergang verwischt).

Mit einem einfachen Mischzellenmodellansatz mit abgeschätzten Porenfließgeschwindigkeiten für verschiedene Bereiche des Ledo-Paniselian-Aquifers sowie im Bartonian-Ton konnten sogenannte "hydraulische Alter" entlang des Fließwegs durch den Aquifer berechnet werden. Die auf diese Weise erhaltenen Alter für die Grundwasserproben sind für die Grundwässer mit kaltzeitlicher Edelgastemperatursignatur viel zu jung und mussten daher korrigiert werden. Dies geschah durch simple Addition einer bestimmten Zeit (5'000 bis 10'000 Jahre), die für die beeinträchtigte bzw. unterbrochene Infiltration und damit Veränderung der Fließbedingungen während der

letzten Eiszeit (LGM, Permafrost) entsprechend der ermittelten Edelgastemperatur angenommen wurde. Dadurch wurde bereits bei den hydraulischen Altern ein "Gap" impliziert, der durch die Messergebnisse von radiogenem  $^4\text{He}$  bestätigt wurde und im Folgenden verifiziert werden soll. Die korrigierten hydraulischen Alter zeigen, dass die Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers während des Holozäns bis Pleistozäns infiltriert wurden.

### **Konzeptuelles Modell des Ledo-Paniselian-Aquifers**

Der Ledo-Paniselian-Aquifer besteht aus reinen bis tonigen Sanden (60 m mächtig) und ist Teil einer Wechsellagerungssequenz aus subhorizontal gelagerten tertiären (Eozän) Ablagerungen. Er wird halb gespannt, d. h. "semi-confined" durch Überlagerung des Bartonian-Tons (marines toniges Sediment, 20 – 60 m mächtig). Dieser taucht nach NNE entsprechend dem Schichtfallen zunehmend ab. Der Grundwasserfluss erfolgt generell in Richtung N bis NNE zur Nordsee. Im wichtigsten Infiltrationsgebiet Ursel ist das Grundwasserfließsystem generell hydraulisch nicht gestört. Im sekundären Infiltrationsgebiet Eeklo könnte das natürliche Fließsystem dagegen möglicherweise durch lokale Grundwasserentnahme (durch Pumpen) etwas gestört sein. Im halb gespannten Ledo-Paniselian-Aquifer ist die Grundwasserneubildung sehr gering. In Fließrichtung lassen sich prinzipiell zwei Fließregimes unterscheiden: Im Bereich der Infiltrationsgebiete ist die Fließgeschwindigkeit vergleichsweise hoch, im weiter entfernten Bereich ist sie sehr niedrig.

Während der Eiszeiten im Pleistozän wurde das grosse Flämische Tal (verläuft nördlich von Gent) seit dem Saalischen Glazial schrittweise erodiert und in den nachfolgenden Warm- und Kaltzeiten (Eemian und Weichselian) wieder verfüllt. Im mittleren Pleni-Weichselian (vor ca. 61'000 – 25'000 Jahren) herrschten milde Klimabedingungen. Im späten Pleni-Weichselian (vor ca. 25'000 – 13'000 Jahren) war das Klima extrem kalt und trocken, und es kam zur Bildung des äolischen Sandrücksens durch wenige Meter mächtige äolische Ablagerungen auf das fluviatil verfüllte Tal. Während des klimatischen Minimums ('last glacial maximum' LGM) vor etwa 20'000 Jahren fiel der Meeresspiegel auf etwa -130 m u.M., und es herrschten im Untersuchungsgebiet Permafrostbedingungen. Mindestens seit dem Eemian Interglazial (75'000 – 120'000 Jahren) besteht Infiltration im Gebiet Ursel (Hügelland, 15 – 29 m ü.M.) mit charakteristischer geochemischer Entwicklung (u. a. Kationenaustausch). Im Bereich des äolischen Sandrücksens kam es während der letzten Eiszeit zur Bildung eines zusätzlichen sekundären Infiltrationsgebiets östlich von Eeklo (7 – 9 m ü.M.), das seither aktiv ist bzw. über das seitdem eine zusätzliche Infiltration erfolgt (d. h. Ausdehnung des Infiltrationsgebiets seit der letzten Eiszeit).

Die Infiltration erfolgt durch den Bartonian-Ton. Bis zur letzten Regression am Ende des Tertiärs herrschten in den Sedimenten des Aquifers und im Bartonian-Ton marine Bedingungen ("marine Kationen" Na, K, Mg im Porenwasser). Mit zunehmender Infiltration von Süßwasser durch die tonige Überlagerung im Infiltrationsgebiet wurden diese Sedimente ausgewaschen (Calcit löste sich im infiltrierenden Wasser), wobei die marinen Kationen durch Kationenaustauschprozesse sukzessive verdrängt und die ursprünglich gebildeten Grundwassertypen in Fließrichtung verlagert wurden (typische Abfolge von Grundwassertypen:  $\text{CaHCO}_3$  bis  $\text{NaCl}$ ). Durch zunehmenden Kationenaustausch steigt der pH-Wert, und es wird vermehrt Gesteinskarbonat gelöst (Zunahme von  $\text{HCO}_3^-$  im Grundwasser). Dieser Prozess nimmt in bestimmten Gebieten (Zentralsenke des Flämischen Tals) relativ "sprunghaft" zu aufgrund von Mischungskorrosion (durch gestörte hydraulische Verhältnisse infolge erhöhter Grundwasser-

nutzung), dieser Prozess führte (auch aufgrund des Kationenaustauschs) zu einer vermehrten Karbonat-Lösung (konsistent mit positiveren  $\delta^{13}\text{C}$  und höherem  $\text{pCO}_2$ ). Insgesamt sind die Systembedingungen in der Zentralsenke des Flämischen Tal und auch im östlichen Bereich des äolischen Sandrückens eher offen (vgl. relativ hoher  $\text{pCO}_2$ : z. B. 14, 28, 15, 27, 17 und auch Groede). Bei den kaltzeitlichen Proben herrschen teilweise geschlossene Bedingungen.

### **Korrelationsanalyse**

Die Ergebnisse der Korrelationsanalyse bestätigte aufgrund nicht-konsistenter Ergebnisse hinsichtlich einiger Parameterpaare (Kombination von z. B.  $\text{He}_{\text{rad}}$ , Modellalter nach Fontes & Garnier,  $^{14}\text{C}$ , Edelgastemperaturen, stabile Isotope,  $\text{HCO}_3^-$ , Kationenaustauschparameter etc., s. *Tab. 3.11*) die Notwendigkeit einer aufwändigen  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung, wie dies in Kap. 4 näher beschrieben wird.

## 4 GEOCHEMISCHE EVOLUTION

Die Grundwasserevolution beginnt generell mit der Infiltration von Niederschlag. Da Regenwasser aufgrund des  $\text{CO}_2$ -Partialdrucks in der Atmosphäre ( $p\text{CO}_2 \sim 10^{-3.5}$ ) heutzutage etwa 0.036 Vol.% bzw. 360 ppmV gelöstes atmosphärisches Kohlendioxid enthält, sind die  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen im Niederschlag sehr niedrig (in humiden Gebieten vernachlässigbar). Bei der Versickerung von Wasser an der Oberfläche stellt sich ein Gleichgewicht mit dem Boden- $\text{CO}_2$  ein. In der Bodenluft der ungesättigten Zone ist Kohlendioxid durch die Assimilation über die Pflanzenwurzeln und den mikrobiellen Abbau (Oxidation) organischer Substanz im Boden auf 0.1 bis 10 Vol.% angereichert (in humiden Gebieten sogar bis zu 20 Vol.%), dies führt zu einem  $p\text{CO}_2$  von etwa  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$ . Die  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Bodenluft ist damit um Größenordnungen höher als in der atmosphärischen Luft. Entsprechend dem höheren Partialdruck wird daher  $\text{CO}_2$  der Bodenluft im infiltrierenden Niederschlagswasser gelöst. Dabei wird Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  gebildet, die den pH-Wert des Grundwassers erniedrigt und dessen Verwitterungskapazität steigert, d. h. für Mineralreaktionen mit dem umgebenden Gestein verantwortlich ist. Die Menge an  $\text{CO}_2$ , die sich im Grundwasser löst, hängt von den geochemischen Bedingungen im Infiltrationsgebiet ab.

### 4.1 Das Karbonatsystem

Infiltrierendes Regenwasser reagiert entlang seines Fließwegs mit dem umgebenden Substrat, d. h. Boden und Gestein. Eine erste wichtige Reaktion ist dabei die Aufnahme von  $\text{CO}_2$  bei der Durchsickerung des Bodens. Dieses Boden- $\text{CO}_2$  bildet Kohlensäure, die für Mineralreaktionen im umgebenden Gestein verantwortlich ist. Einmal in den Untergrund infiltriert, hat das Grundwasser die Tendenz, mit dem umgebenden Gestein einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Die Lösungskinetik von verschiedenen Mineralien ist dabei sehr unterschiedlich, demzufolge ist der Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und einem bestimmten Mineral abhängig von dessen Verweilzeit im Untergrund (s. Kap. 4.3). Ein natürliches Grundwassersystem bleibt aber immer ein dynamisches System, so dass ein vollständiges Gleichgewicht generell nie erreicht wird und es zu einem sog. "Steady-State-Zustand" zwischen Grundwasser und Gestein kommt. Dies ist eine Folge der immer vorhandenen chemischen Gradienten sich gegenseitig beeinflussender Mineralreaktionen sowie mikrobieller Aktivitäten. Die wichtigsten Parameter des Karbonatsystems der beprobten Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers sind in *Tab. 4.2* dargestellt.

#### 4.1.1 Grundlagen

Die Geochemie des Karbonatsystems umfasst Säure-Base-Gleichungen, die Bestimmung des Karbonatgleichgewichts und Sättigungsindizes (s. z. B. Stumm & Morgan 1996, Drever 1997). Entsprechende Berechnungen gelten für Niedrigtemperatursysteme. Konzentrationen von gelösten Stoffen werden i. A. als ppm (mg/kg Lösung) oder mg/l angegeben und unter Berücksichtigung des Molekulargewichts in Absolutkonzentrationen umgerechnet. Die Absolutkonzentration einer gelösten Substanz (angegeben in mol/kg als Molalität  $m$  oder mol/l als Molarität  $M$ ), dargestellt in runden Klammern, unterscheidet sich von dessen thermodynamischer Konzentration bzw. Aktivität  $a$ , die für thermodynamische Berechnungen wässriger Spezies und Minerallöslichkeiten verwendet wird. Ionenaktivitäten werden ebenfalls als mol/kg bzw. mol/l angegeben und in eckigen Klammern dargestellt. Die Aktivität einer gelösten Substanz (z. B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) ist auf-

grund von elektrostatischen Interferenzen in der Lösung niedriger als dessen Konzentration:

$$a_{Ca} = m_{Ca} \cdot \gamma_{Ca} \quad (\text{Glg. 4.1.1})$$

mit dem Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_{Ca}$ , der neben der Temperatur hauptsächlich durch die Ionenstärke und Salinität beeinflusst wird. Anhand der Konzentrationen gelöster Stoffe, ausgedrückt als Aktivitäten, lassen sich Löslichkeitsindices beliebiger Minerale berechnen. Dieser Index kennzeichnet, ob ein beliebiges Mineral gelöst oder ausgefällt wird. Calcitlösung bzw. -ausfällung kontrolliert die Entwicklung des gelösten (anorganischen) Kohlenstoffs ("dissolved inorganic carbon" DIC bzw. "total dissolved inorganic carbon" TDIC = gesamter gelöster anorganischer Kohlenstoff) und  $^{13}\delta_{DIC}$  im Grundwasser (insbesondere in Karbonataquiferen oder Aquiferen, bei denen die Oxidation organischen Materials = "dissolved organic carbon" DOC Prozesse, wie Sulfatreduktion oder Methanogenese bewirkt).

Der Löslichkeitsindex eines Minerals ist das Verhältnis aus dem Aktivitätsprodukt der betreffenden Ionen in Lösung zum Löslichkeitsprodukt des Minerals (thermodynamische Reaktionskonstante  $K_T$ ) unter Gleichgewichtsbedingungen. Löslichkeitsprodukte stellen das Aktivitätsprodukt mineralbildender Ionen unter Gleichgewichtsbedingungen dar. Das Löslichkeitsprodukt von z. B. Calcit (s. auch *Tab. 4.1*, Glg. (d)) in reinem Wasser (25° C) lautet:

$$K_{Calcit} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 10^{-8.48} \quad (\text{Glg. 4.1.2})$$

Das Löslichkeitsprodukt wird aus thermodynamischen Daten berechnet und variiert mit der Temperatur. Löslichkeitsprodukte für eine Anzahl Mineralien (unter Niedrigtemperaturbedingungen) sind beispielsweise in Drever (1997) dokumentiert oder in der NETPATH-Datenbank (s. Plummer et al. 1994) enthalten.

Der Sättigungsindex  $SI$  eines Minerals berechnet sich aus dem Löslichkeitsprodukt und den Aktivitäten der beteiligten Ionen im Grundwasser:

$$SI = \log (IAP/K_{sp}) \quad (\text{Glg. 4.1.3})$$

Mit:

$IAP$ : dem Ionenaktivitätsprodukt

$K_{sp}$ : dem Minerallöslichkeitsprodukt.

Werte von +1 bzw. -1 zeigen, dass die Lösung zehnmal übersättigt bzw. untersättigt ist bezüglich des entsprechenden Minerals.  $SI$  für z. B. für Calcit lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$SI_{Calcit} = \log \frac{[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]}{K_{Calcit}} \quad (\text{Glg. 4.1.4})$$

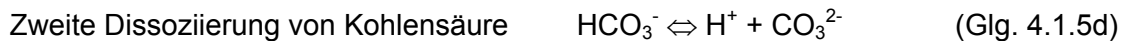
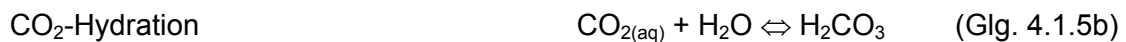
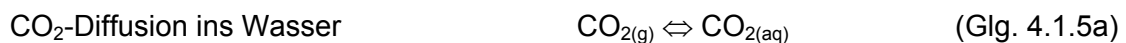


Ist  $\log SI_{\text{Calcit}} > 0$ , so ist Calcit im Wasser übersättigt und wird wahrscheinlich ausgefällt, ist  $\log SI_{\text{Calcit}} < 0$ , so wird sich Calcit lösen (falls im Aquifer vorhanden), bei  $\log SI_{\text{Calcit}} = 0$  steht das Grundwasser im Gleichgewicht mit Calcit. Berechnete Sättigungsindices sind für verschiedene Minerale und Proben des Ledo-Paniselian-Aquifers in *Tab. 4.2* (zusammen mit den wichtigsten Parametern des Karbonatsystems) und *Tab. 4.3* dargestellt.

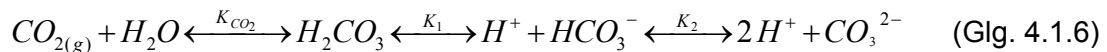
Bei der Diffusion von  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  ins Wasser bilden sich vier verschiedene Spezies an gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC), deren relative Konzentration pH-abhängig ist:

- $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ , dem gelösten oder aquatischen  $\text{CO}_2$ ,
- $\text{H}_2\text{CO}_3$ , der Kohlensäure oder dem hydratisierten  $\text{CO}_2$ ,
- $\text{HCO}_3^-$ , dem Bikarbonat oder der dissoziierten Kohlensäure und
- $\text{CO}_3^{2-}$ , dem Karbonat oder der zweiten Dissoziierungsspezies von Kohlensäure.

Die Lösung von  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  im Wasser findet unter folgenden Reaktionen statt:



Dies führt zur Nettoreaktion:



Die entsprechenden thermodynamischen Reaktionskonstanten (Löslichkeitsprodukt  $K_T$ ) sind temperaturabhängig, die Gleichgewichtskonstanten  $pK$  (negativer log von  $K_T$ ) sind in *Tab. 4.1* dargestellt. Die DIC-Spezies müssen für die jeweilige Grundwassertemperatur berechnet werden.

Die  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentrationen bilden zusammen die Karbonatalkalität. Die Alkalität kann im Feld bestimmt werden (z. B. als  $\text{HCO}_3^-$ ) und wird definiert als die Konzentration der gelösten Spezies, die als Protonenakzeptoren ( $\text{H}^+$ ) wirken und den pH-Wert einer Lösung puffern. Grundwässer mit hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen verbrauchen Säure, die z. B. durch Oxidation von Sulfiden entsteht, durch Umkehrung der beiden obigen Dissoziierungsgleichungen (Glg. 4.1.5c und d). Die Alkalität ist damit die Summe aus  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  und  $\text{H}_2\text{BO}_3^-$ , wobei lediglich  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  signifikant zur Alkalität beitragen.

Die thermodynamischen, temperaturabhängigen Reaktionskonstanten ( $K_T$ ) in *Tab. 4.1* bestimmen den Anteil und die Verteilung der verschiedenen DIC-Spezies (ebenfalls temperaturabhängig) in Abhängigkeit vom pH-Wert. Bei einem niedrigen pH-Wert im Grundwasser, dominiert  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , zwischen pH 6.4 und 10.3 ist  $\text{HCO}_3^-$  die Hauptkomponente, und erst unter sehr alkalischen Bedingungen (ab pH 10.3) dominiert  $\text{CO}_3^{2-}$  (ist bis pH 8.4 vernachlässigbar). Gelöstes  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  wird per Definition als Kohlensäure

$\text{H}_2\text{CO}_3$  ausgedrückt – obwohl es unter niedrigem pH als nicht hydratisiertes  $\text{CO}_2$  vorhanden ist.

In Karbonat-freien Böden mit geringer Säure-Pufferkapazität sind die wichtigsten DIC-Spezies  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und  $\text{HCO}_3^-$ , deren Gleichgewichts-pH-Wert in einem Boden mit einem fixierten  $p_{\text{CO}_2}$  nach Gleichung (a) und (b) in Tab. 4.1 berechnet werden kann ( $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-]$ ;  $[\text{H}_2\text{O}] = 1$  für verdünnte Lösungen).

Tab. 4.1: Löslichkeitsprodukt  $K_T$  (bei 25° C) und Gleichgewichtskonstante  $pK$  (bis zu 50° C) für das Karbonatsystem (DIC) nach Drever (1997)

$K_T$ (25° C)	$pK$ (= $-\log K_T$ )
$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} = 10^{-1.47}$ (a)	$pK_{\text{CO}_2} = -7 \cdot 10^{-5} T^2 + 0.016 T + 1.11$ (e)
$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6.35}$ (b)	$pK_1 = 1.1 \cdot 10^{-4} T^2 - 0.012 T + 6.58$ (f)
$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10.33}$ (c)	$pK_2 = 9 \cdot 10^{-5} T^2 - 0.0137 T + 10.62$ (g)
$K_{\text{CaCO}_3} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = 10^{-8.48}$ (d)	$pK_{\text{CaCO}_3} = 6 \cdot 10^{-5} T^2 + 0.025 T + 8.38$ (h)

## 4.2 Modellierung des Karbonatsystems

Die in-situ Zusammensetzung eines Grundwassers kann bei der Probenahme grundsätzlich durch Prozesse wie Minerallösung und/oder -ausfällung, Entgasung, Reaktionen mit dem Bohrlochausbau (z. B. Verrohrung) während des Aufstiegs des Grundwassers im Bohrloch und des Transfers in das Probenahmegefäß verändert werden. Solche Prozesse werden v. a. durch Druck- und Temperaturänderungen hervorgerufen, die sich bei der Beprobung generell nicht verhindern lassen. Da besonders die im Grundwasser gelösten Gase sehr empfindlich auf solche Veränderungen reagieren, sind die an der Oberfläche durchgeführten Analysen bezüglich verschiedener reaktiver chemischer Parameter nicht repräsentativ für die Zusammensetzung des Grundwassers im Untergrund. Dies gilt insbesondere für das Karbonatsystem. Mithilfe von geochemischen Modellrechnungen lassen sich aber solche Veränderungen gemäss den dynamischen Grundgesetzen grösstenteils korrigieren.

Die Verwendung von hydrochemischen Computernmodellen bietet weitere Möglichkeiten, die Konsistenz und die Qualität von Laboranalysen zu testen. Mit entsprechenden Programmen, wie im vorliegenden Fall PHREEQC (Parkhurst 1995, Parkhurst & Appelo 1999) können sowohl die innere Widerspruchsfreiheit einer Analyse als auch

die Übereinstimmung und das Gleichgewicht eines Wassers mit den Mineralien der entsprechenden Formation überprüft werden.

Die geochemische Modellierung ist auch ein wichtiges Instrument bei der Überprüfung und Vorhersage der geochemischen Evolution von Grundwässern sowie dem Verständnis wichtiger geochemischer Prozesse. Ein geochemisches Modell quantifiziert die wichtigsten Prozesse, die beim Grundwassertransport durch den Aquifer auftreten. Bei der geochemischen Modellierung von Grundwässern müssen die Ausgangsbedingungen im Aquifer im Hinblick auf die Grundwasser- und Aquiferbeschaffenheit abgeschätzt werden. Damit kann das Modell dann die geochemische Evolution des Grundwassers – sowohl räumlich wie auch zeitlich – abschätzen. Das Modell muss gegenüber einer Reihe von Beobachtungen hinsichtlich der heutigen, zur Verfügung stehenden hydrochemischen und geochemischen Zusammensetzung des Aquifers getestet werden. Stimmen Modell und Beobachtungen überein, so kann das gewählte Modell als glaubwürdig akzeptiert werden; kommt es zu keiner Übereinstimmung, so müssen die Ausgangsbedingungen und Aquifereigenschaften (Mineralphasen) erneut überprüft und gegebenenfalls angepasst werden. Wichtig bei der geochemischen Modellierung ist, dass die Sensitivität der beteiligten Parameter und dabei die Robustheit des Modells evaluiert und kritische, die Mineralphasen kontrollierende Parameter identifiziert werden.

Aus der hydrodynamischen und geochemischen Modellierung ergeben sich verschiedene, die vergangene, heutige und künftige chemische Zusammensetzung der Grundwässer kontrollierende Faktoren, wie die Hydrodynamik bzw. Kontinuität des Fließsystems sowie das Fortschreiten ("progression") von Minerallösungs- und Ionenaustauschfronten mit dem Grundwassertransport. Die Diskontinuität der Fließgeschwindigkeit im Ledo-Paniselian-Aquifer äussert sich deutlich in der hydrodynamischen Modellierung (aufgrund von piezometrischen Daten, s. Kap. 3.2.3, vgl. auch Walraevens et al. 2007) und der Verteilung der  $^{14}\text{C}$ -Modellalter in Grundwasserfließrichtung (s. Kap. 4.3). Im halb gespannten gespannten Ledo-Paniselian-Aquifer mit vernachlässigbarer Grundwasserneubildung in den vom Infiltrationsgebiet entfernten Gebieten lassen sich prinzipiell zwei Fließregimes unterscheiden: Im Bereich des Infiltrationsgebiets ist die Fließgeschwindigkeit vergleichsweise hoch, im weiter entfernten Bereich ist sie sehr niedrig. Unter ungestörten Bedingungen mit relativ hohem Grundwasserspiegel (d. h. vor ca. 1920) exfiltrierte der Aquifer in ca. 5 – 7 km Entfernung vom primären Infiltrationsgebiet (Fig. 2.3), d. h. trat dort an der Oberfläche aus ("upwelling" von älteren Wässern). Dies ist auch aus der diskontinuierlichen  $^{14}\text{C}$ -Altersverteilung ersichtlich: Bis in ca. 5 – 7 km Entfernung vom Infiltrationsgebiet nehmen die  $^{14}\text{C}$ -Werte sprunghaft ab, d. h. die entsprechenden Alter markant zu, danach verläuft die Abnahme prinzipiell wesentlich flacher (vgl. Fig. 3.14). Zudem ist  $\delta^{13}\text{C}$  in den Proben auf den ersten 5 – 7 km relativ konstant, nimmt dann etwas ab und nach 7 km systematisch mit der Entfernung zu (Fig. 3.16). Dies lässt sich möglicherweise auch auf gestörte Fließverhältnisse zurückführen. In jüngster Zeit kam es zu zunehmender Grundwasserförderung im Bereich des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo. Deshalb wurde das Fließfeld dort zunehmend homogener mit verstärkter Grundwasserneubildung, und der Oberflächenabfluss kam im betroffenen Gebiet zum Erliegen. Dort kommt es dabei zu Mischungsprozessen, die zum beobachteten  $^{14}\text{C}$ -Verlauf führten. Da jedoch die Grundwasserförderung im Vergleich zum Aquifervolumen eher gering ist, liegen ausserhalb der Infiltrationsgebiets nahezu die ursprünglichen, d. h. mehr oder weniger ungestörte Verhältnisse vor, und auch die  $^{14}\text{C}$ -Verhältnisse sind relativ ungestört. Allerdings steigen nach ca. 7 km Entfernung vom primären Infiltrationsgebiet die  $^{14}\text{C}$ -Gehalte wieder an (Bereich äolischer Sandrücken) mit einem relativen Maximum beim sekun-

dären Infiltrationsgebiet bei Eeklo und nehmen dann wieder drastisch ab, d. h. die Grundwasseralter steigen dann entsprechend. Die sehr langsame Fließgeschwindigkeit ausserhalb der Infiltrationsgebiete des Aquifers (s. auch hydraulische Parameter in *Tab. 3.3*, Kap. 3.3) impliziert ebenfalls, dass Änderungen in der chemischen Zusammensetzung sich über extrem lange Zeiträume entwickeln. Während die Verweildauer des Grundwassers anhand von  $^{14}\text{C}$  in der Grössenordnung von bis zu ca. 40'000 Jahren liegt (Kap. 4.3), ergab die hydrodynamische Modellierung (mit heutigen Fließ- und Infiltrationsbedingungen) ca. 62'000 Jahre etwa 28 km vom Infiltrationsgebiet entfernt bis sich die beobachtete Grundwasserchemieabfolge einstellte (vgl. Modellierung mit PHREEQM in Walraevens et al. 2007).

#### 4.2.1 Sättigungsindices

Die korrekte Bestimmung des Karbonatsystems ist schwierig, da das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht ( $\text{CO}_2\text{-CaCO}_3\text{-System}$ ) sehr empfindlich auf Druck- und Temperaturänderungen reagiert, die während der Probenahme praktisch nicht zu vermeiden sind. Trotz aller Vorsichtsmassnahmen bzw. sorgfältiger Probenahmetechnik kann eine gewisse  $\text{CO}_2$ -Entgasung stattfinden, die einen Anstieg des pH-Werts und damit eine Änderung des  $\text{CO}_2 / \text{HCO}_3^-$ -Verhältnisses zur Folge hat. Der aufgrund dieser Werte berechnete Sättigungsindex für Calcit ist dann in vielen Fällen grösser als "Null", d. h. die Wasserproben sind damit scheinbar an Calcit übersättigt (Sättigungsindices für Calcit liegen für die "am stärksten" übersättigten Proben bei etwa +0.5, s. *Tab. 4.2*). Eine Untersättigung ist (mit Ausnahme sehr junger Wässer) ebenfalls ungewöhnlich und kann eine Überschätzung des  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Gehalts anzeigen ("am stärksten" untersättigte Proben liegen bei etwa -0.5 vgl. *Tab. 4.2* und *Fig. 4.1*).

Um dennoch zu realistischen Aussagen über das Karbonatsystem im ungestörten Grundwasser zu kommen, wurde in einem ersten Anlauf angenommen, dass die Grundwässer im Ledo-Paniselian-Aquifer grundsätzlich in bezug auf Calcit gesättigt sind. Diese Annahme ist zumindest in den beprobten Zonen des Aquifers zulässig, in denen Calcit im Sediment vorhanden ist. Im Ledo-Paniselian-Aquifer und in den überlagernden Schichten des Bartonian-Tons ist diese Voraussetzung grundsätzlich immer erfüllt (s. Walraevens et al. 2007 und mündliche Mitteilung Prof. K. Walraevens). Deshalb wurden die untersuchten Proben für Calcitsättigung mit PHREEQC korrigiert (vgl. *Tab. 4.2*), d. h. rechnerisch der Kohlendioxidgehalt und die Hydrogenkarbonatkonzentration angepasst, so dass die Wässer bei Formationstemperatur (d. h. der gemessenen Wassertemperatur) in bezug auf Calcit gesättigt sind und damit deren Sättigungsindex "Null" ist. Wie die Tabelle zeigt, sind die gemessenen pH-Werte fast immer höher (oder  $\pm$  gleich) als diejenigen der PHREEQC-Kalkulation (Ausnahme TB532). Dies lässt sich wahrscheinlich auf die genannte  $\text{CO}_2$ -Entgasung während der Probenahme zurückführen. Bei fast allen der entnommenen Wasserproben beträgt der Unterschied zwischen den gemessenen und den berechneten pH-Werten 0 bis ca.  $\pm 0.4$ .

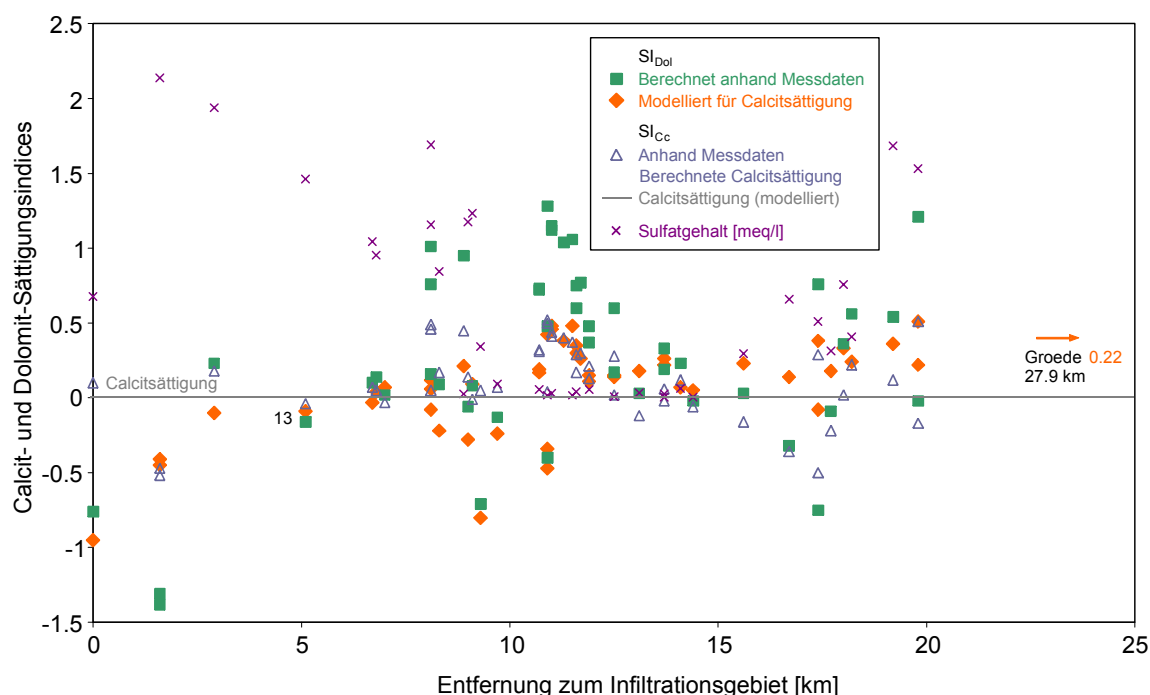


Fig. 4.1: Verteilung der Dolomit- bzw. Calcit-Sättigungsindices (berechnet anhand der gemessenen  $HCO_3^-$ -Konzentration und modelliert für Calcitsättigung) sowie der Sulfatkonzentration

Ausser der Möglichkeit einer Qualitätskontrolle der Probenahme anhand des Sättigungsindex von Calcit können die Sättigungsindices generell Aufschluss darüber geben, welche Minerale für die Grundwasserchemie von Bedeutung sind (Tab. 4.3).

Ein weiteres Mineral (in Karbonatgesteinen) ist Magnesium-Calcit bzw. Dolomit. Im Vergleich zu Calcit laufen die Reaktionen zwischen Dolomit und Wasser langsamer ab. Die Verteilung der Dolomit-Sättigungsindices geht aus Fig. 4.1 hervor. Die Wasserproben in den Infiltrationsgebieten (Proben 12, TB532, 14 und nach der PHREEQC-Korrektur auch 28) aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer sind dementsprechend an Dolomit untersättigt (d. h.  $SI < -0.3$ ) und zeigen damit eine minimale Evolution dieser Grundwässer an. Etwas übersättigt (d. h.  $SI \geq ca. 0.2$ ) – auch nach der PHREEQC-Modellierung – sind dagegen die Proben 6, 15, 27, 34, 7, 9, 19, 20, 29, 21, VZELE, 17, 18, 32, 33, 22, 11, 31, GD034 und Groede ausserhalb des Infiltrationsgebiets (Bereich äolischer Sandrücken mit Gebiet der schnelleren Fließpfade sowie Proben weiter im Norden, vgl. Tab. 4.3).

Für Grundwässer der z. T. sulfatführenden Sedimentgesteine sind zusätzlich die Sättigungsindices für Gips und Anhydrit von Bedeutung. Gips ist bei Zimmertemperatur die stabile Phase. Bei höheren Temperaturen ( $55^\circ C$  und höher) ist Anhydrit das dominierende Mineral (z. B. Hardie 1967, Langmuir & Melchior 1985, Blaser & Scholtis 1991). Dementsprechend sind sämtliche Wässer in bezug auf Gips stark und bezüglich Anhydrit noch etwas stärker übersättigt.

Tab. 4.2: Das Karbonatsystem der Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers

Dargestellt sind mit PHREEQC berechnete Werte mit gemessenen Felddaten bzw. mit für Calcitsättigung berechnete Daten (Kolonne markiert mit \*). Angegeben sind die den Modellrechnungen zugrunde gelegten Werte (bei Wasser- bzw. Formationstemperatur). Die analytisch bedingte Unsicherheit beträgt beim Sättigungsindex für Calcit ca. 0.1 Einheiten. Neu: 2001 wiederholte Proben.  $\text{Log } p_{\text{CO}_2} = \text{SI}_{\text{CO}_2(\text{g})}$ .

Probe	pH		HCO <sub>3</sub> (Alk.)			C <sub>tot</sub>	CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Log p <sub>CO<sub>2</sub></sub>		SI <sub>Calcit</sub>	
	Feld-mess.	*	Mess. mg/l	Mess. mmol/l	* mmol/l	* mmol/l	* mmol/l	* mmol/l	Mess.	*	Mess.	* Vor-gabe
Infiltrationsgebiete CaHCO <sub>3</sub> -Typ * = modellierte Werte (mit PHREEQC)												
12	7.23	7.15	327.6	5.37	5.07	6.08	0.003	0.90	-1.81	-1.74	0.10	0.0
TB532	7.11	7.44	178.1	2.92	3.41	3.79	0.004	0.31	-1.95	-2.20	-0.47	0.0
TB532neu	7.1	7.47	165.9	2.72	3.23	3.58	0.004	0.27	-1.97	-2.26	-0.52	0.0
16	7.30	7.26	394.7	6.47	6.20	7.20	0.005	0.87	-1.80	-1.76	0.07	0.0
CaHCO <sub>3</sub> -Typ												
13	7.44	7.31	370.3	6.07	5.61	6.44	0.005	0.69	-1.97	-1.87	0.18	0.0
1	7.27	7.29	378.2	6.20	6.12	7.06	0.006	0.79	-1.80	-1.81	-0.04	0.0
4	7.84	7.49	354.4	5.81	5.19	5.72	0.007	0.43	-2.39	-2.07	0.46	0.0
3	7.45	7.33	387.4	6.35	5.93	6.75	0.006	0.70	-1.96	-1.86	0.17	0.0
14	7.24	7.20	384.9	6.31	6.09	7.17	0.004	0.97	-1.75	-1.72	0.05	0.0
28	7.29	7.02	818.6	13.43	11.17	14.06	0.006	2.67	-1.48	-1.28	0.50	0.0
MgHCO <sub>3</sub> -Typ												
2	7.39	7.34	386.1	6.33	6.05	6.89	0.006	0.70	-1.90	-1.86	0.07	0.0
8	7.42	7.38	389.8	6.39	6.14	6.93	0.007	0.64	-1.93	-1.90	0.05	0.0
25	7.31	7.33	398.9	6.54	6.42	7.34	0.007	0.75	-1.81	-1.82	-0.03	0.0
24	7.45	7.45	369.1	6.05	5.91	6.57	0.008	0.53	-1.98	-1.98	-0.01	0.0
6	7.81	7.59	411.8	6.75	6.28	6.80	0.011	0.40	-2.29	-2.09	0.32	0.0
6neu	7.8 Labor	7.59	416.0	6.82	6.34	6.88	0.011	0.41	-2.27	-2.08	0.31	0.0
MW901	7.95	7.57	388.0	6.36	5.73	6.24	0.01	0.39	-2.47	-2.12	0.49	0.0
MW901neu	7.5	7.46	397.1	6.51	6.28	6.97	0.008	0.56	-2.00	-1.97	0.05	0.0
15	7.46	7.20	650.0	10.66	9.22	10.91	0.007	1.43	-1.75	-1.53	0.45	0.0
27	7.51	7.30	774.7	12.71	11.36	13.09	0.011	1.39	-1.73	-1.55	0.41	0.0
27neu	7.5 Labor	7.27	756.4	12.41	10.96	12.73	0.010	1.43	-1.73	-1.53	0.44	0.0
34	7.8 Labor	7.57	545.3	8.94	8.10	8.82	0.014	0.54	-2.27	-1.96	0.52	0.0

Probe	pH		HCO <sub>3</sub> (Alk.)			C <sub>tot</sub>	CO <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	Log pCO <sub>2</sub>		SI <sub>Calcit</sub>	
	Feld-mess.	*	Mess. mg/l	Mess. mmol/l	* mmol/l	* mmol/l	* mmol/l	* mmol/l	Mess.	*	Mess.	* Vor-gabe
NaHCO <sub>3</sub> -Typ * = modellierte Werte (mit PHREEQC)												
28neu	7.0	6.98	889.4	14.59	14.14	18.03	0.007	3.63	-1.15	-1.14	0.04	0.0
5	8.18	8.09	372.1	6.10	5.91	6.11	0.034	0.12	-2.70	-2.62	0.14	0.0
7	7.78	7.63	383.7	6.29	5.96	6.41	0.012	0.35	-2.29	-2.16	0.21	0.0
7neu	7.7 Labor	7.62	411.8	6.75	6.48	6.99	0.012	0.40	-2.18	-2.10	0.13	0.0
9	8.20	8.03	431.3	7.07	6.78	7.03	0.033	0.16	-2.66	-2.50	0.28	0.0
9neu	8.0 Labor	7.99	438.0	7.18	7.03	7.31	0.031	0.18	-2.45	-2.44	0.02	0.0
17	7.73	7.54	680.8	11.17	10.37	11.32	0.018	0.73	-1.99	-1.82	0.37	0.0
18	7.8	7.72	612.4	10.04	9.68	10.28	0.025	0.45	-2.10	-2.02	0.17	0.0
18neu	7.8 Labor	7.75	605.1	9.93	9.45	10.03	0.024	0.43	-2.22	-2.08	0.29	0.0
32	7.8 Labor	7.70	439.2	7.20	6.79	7.24	0.016	0.34	-2.35	-2.17	0.30	0.0
33	7.8 Labor	7.66	530.7	8.70	8.09	8.69	0.017	0.45	-2.27	-2.05	0.40	0.0
19	8.18	8.21	632.0	10.37	10.14	10.46	0.080	0.15	-2.47	-2.50	-0.12	0.0
20	8.36	8.35	640.0	10.50	10.15	10.46	0.108	0.11	-2.65	-2.63	0.06	0.0
29	8.20	8.21	623.4	10.23	9.98	10.29	0.077	0.15	-2.50	-2.50	-0.02	0.0
10	8.36	8.32	620.0	10.17	9.83	10.12	0.096	0.12	-2.67	-2.62	0.14	0.0
30	7.98	8.00	607.6	9.97	9.81	10.18	0.046	0.24	-2.29	-2.31	-0.06	0.0
21	8.18	8.22	686.3	11.26	11.00	11.36	0.092	0.16	-2.44	-2.48	-0.16	0.0
26	8.02	8.12	678.9	11.14	11.00	11.39	0.073	0.20	-2.29	-2.39	-0.36	0.0
VZELE	8.44	8.34	675.0	11.08	10.56	10.92	0.119	0.12	-2.72	-2.63	0.31	0.0
VZELEneu	7.6	7.76	643.6	10.56	10.75	11.36	0.031	0.46	-1.89	-2.03	-0.50	0.0
23	8.20	8.25	741.8	12.18	11.85	12.26	0.114	0.16	-2.43	-2.48	-0.22	0.0
22	8.17	8.16	683.8	11.23	10.85	11.26	0.088	0.17	-2.44	-2.43	0.02	0.0
NaCl-Typ												
11	8.18	8.08	666.7	10.94	10.51	10.92	0.069	0.20	-2.47	-2.37	0.22	0.0
31	8.06	8.01	704.6	11.57	11.14	11.65	0.065	0.25	-2.33	-2.28	0.12	0.0
GD034	8.49	8.30	723.5	11.88	11.09	11.55	0.127	0.13	-2.76	-2.57	0.53	0.0
GD034neu	7.95	8.0	700.9	11.51	11.30	11.83	0.058	0.287	-2.17	-2.23	-0.17	0.0
Groede	7.76	7.73	885.1	14.58	13.89	14.94	0.053	0.55	-1.95	-1.92	0.08	0.0

Tab. 4.3: Sättigungsindices der wichtigsten Mineralphasen im Ledo-Paniselian-Aquifer

Die analytisch bedingte Unsicherheit bei den Sättigungsindices beträgt bei Karbonaten etwa 0.1 Einheiten, bei Sulfaten und Silikaten etwa 0.05 Einheiten, angegeben sind die den Modellrechnungen zugrunde gelegten Werte (bei Wasser- bzw. Formationstemperatur). Neu: Wiederholte Proben.

Probe	Calcit		Dolomit		Gips	Anhydrit	Quarz	Chalcedon
	Mess.	* Vorgabe	Mess.	*	*	*	*	*
Infiltrationsgebiet $\text{CaHCO}_3$ -Typ * = modellierte Werte (mit PHREEQC)								
12	0.10	0.0	-0.76	-0.95	-1.92	-2.17	0.34	-0.12
TB532	-0.47	0.0	-1.31	-0.45	-1.54	-1.79	-	-
TB532neu	-0.52	0.0	-1.38	-0.41	-1.41	-1.66	-	-
16	0.07	0.0	-0.13	-0.24	-2.96	-3.21	0.77	0.31
$\text{CaHCO}_3$ -Typ								
13	0.18	0.0	0.23	-0.10	-1.67	-1.92	0.60	0.13
1	-0.04	0.0	-0.16	-0.09	-1.80	-2.05	0.64	0.18
4	0.46	0.0	0.76	-0.08	-1.85	-2.1	0.65	0.19
3	0.17	0.0	0.09	-0.22	-2.03	-2.31	0.63	0.17
14	0.05	0.0	-0.71	-0.80	-2.31	-2.57	0.65	0.19
28	0.50	0.0	0.48	-0.34	-3.74	-3.99	0.77	0.31
$\text{MgHCO}_3$ -Typ								
2	0.07	0.0	0.10	-0.03	-1.99	-2.24	0.74	0.27
8	0.05	0.0	0.14	0.04	-2.08	-2.33	0.59	0.13
25	-0.03	0.0	0.02	0.07	-1.78	-2.04	0.72	0.27
24	-0.01	0.0	0.08	0.09	-2.01	-2.26	0.68	0.22
6	0.32	0.0	0.72	0.17	-3.52	-3.77	0.68	0.22
6neu	0.31	0.0	0.73	0.19	-3.03	-3.29	-	-
MW901	0.49	0.0	1.01	0.12	-2.13	-2.38	-	-
MW901neu	0.05	0.0	0.16	0.06	-1.99	-2.25	-	-
15	0.45	0.0	0.95	0.21	-3.69	-3.95	0.76	0.30
27	0.41	0.0	1.12	0.48	-3.79	-4.05	0.79	0.33
27neu	0.44	0.0	1.15	0.46	-3.33	-3.58	-	-
34	0.52	0.0	1.28	0.42	-3.40	-3.65	-	-



Probe	Calcit		Dolomit		Gips	Anhydrit	Quarz	Chalcedon
	Mess.	* Vorgabe	Mess.	*	*	*	*	*
NaHCO <sub>3</sub> -Typ * = modellierte Werte (mit PHREEQC)								
28neu	0.04	0.0	-0.4	-0.47	-3.22	-3.28	-	-
5	0.14	0.0	-0.06	-0.28	-2.62	-2.87	0.46	0.01
7	0.21	0.0	0.48	0.11	-3.52	-3.78	0.56	0.1
7neu	0.13	0.0	0.37	0.15	-3.53	-3.78	-	-
17	0.37	0.0	1.06	0.48	-4.19	-4.44	0.73	0.28
18	0.17	0.0	0.60	0.35	-3.99	-4.24	0.69	0.23
18neu	0.29	0.0	0.75	0.30	-3.30	-3.55	-	-
32	0.30	0.0	0.77	0.26	-3.40	-3.65	-	-
33	0.40	0.0	1.04	0.38	-3.51	-3.76	-	-
9	0.28	0.0	0.60	0.15	-4.66	-4.91	0.58	0.12
9neu	0.02	0.0	0.17	0.14	-3.78	-4.04	-	-
19	-0.12	0.0	0.03	0.18	-4.51	-4.77	0.41	-0.05
20	0.06	0.0	0.33	0.26	-4.76	-5.01	0.47	0.02
29	-0.02	0.0	0.19	0.22	-5.43	-5.68	0.33	-0.12
10	0.14	0.0	0.26	0.09	-4.34	-4.60	0.34	-0.12
30	-0.06	0.0	-0.02	0.05	-5.20	-5.46	0.37	-0.08
21	-0.16	0.0	0.03	0.23	-3.66	-3.91	0.40	-0.05
26	-0.36	0.0	-0.32	0.14	-3.21	-3.46	0.38	-0.07
VZELE	0.31	0.0	0.80	0.40	-3.53	-3.78	-	-
VZELEneu	-0.50	0.0	-0.75	-0.08	-3.01	-3.26	-	-
23	-0.22	0.0	-0.09	0.18	-3.74	-3.99	0.40	-0.05
22	0.02	0.0	0.36	0.33	-3.25	-3.50	0.35	-0.10
NaCl-Typ								
11	0.22	0.0	0.56	0.24	-3.40	-3.66	0.14	-0.32
31	0.12	0.0	0.54	0.36	-2.77	-3.02	0.43	-0.02
GD034	0.53	0.0	1.25	0.53	-3.11	-3.36	-	-
GD034neu	-0.17	0.0	-0.02	0.22	-2.68	-2.93	-	-
Groede	0.08	0.0	0.33	0.22	-2.16	-2.40	-	-

Die im Grundwasser vorhandene Kieselsäure ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , hier als  $\text{SiO}_2$  angegeben) stammt zumeist aus den in fast allen Gesteinen vorkommenden Silikaten (Tonminerale, Feldspäte etc.) und kaum aus Quarz. An den Si-Gehalten der Grundwasserproben könnte jedoch auch kolloidale Kieselsäure beteiligt sein, die bei der Berechnung der Sättigungsindices eine Quarzübersättigung vortäuschen würde. Die entsprechenden Sättigungsindices sind daher mit Vorbehalt zu interpretieren. Da Quarz bei niedrigen Temperaturen (z. B.  $20^\circ\text{C}$ ) nur sehr langsam ausgefällt wird, können nicht-temperierte Wässer daher gegenüber Quarz übersättigt sein. Die Obergrenze für den Silikatgehalt in derartigen Wässern ist erreicht, wenn Chalcedon auszufallen beginnt. Chalcedon ist damit häufig die bestimmende Mineralphase für die Silikatkonzentration in Wässern mit niedriger Temperatur.

In Übereinstimmung mit dieser Aussage sind die Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers (bis auf Probe 11) im Hinblick auf Quarz übersättigt, aber ungefähr gesättigt an Chalcedon. Bei höheren Temperaturen geht aus thermodynamischen Gründen die Ausfällung von Quarz ausreichend schnell vor sich, so dass Quarz die bestimmende Mineralphase wird. Bei hohen Temperaturen (ca.  $100^\circ\text{C}$ ) stellt sich dann normalerweise ein Gleichgewicht mit Quarz als der am wenigsten löslichen Mineralphase ein.

Grundsätzlich weisen alle untersuchten Tiefengrundwässer ausserhalb der beiden Infiltrationsgebiete einen fortgeschrittenen Entwicklungszustand auf, wie dies aus den berechneten Saturationszuständen bezüglich verschiedener Mineralien ersichtlich wird (v. a. bzgl. Dolomit sind die Proben im Bereich des Infiltrationsgebiets 12, TB532, 14, 28 und evtl. 5, 3 und 16 etwas bis deutlich untersättigt auch nach der PHREEQC-Korrektur, vgl. auch *Fig. 4.1*).

Die Mineralisation kam aber für die verschiedenen Wassertypen auf unterschiedliche Art und Weise zustande. Löslichkeitskontrollen bestehen insbesondere für die gelösten Ionen und Komplexe von Calcium, Magnesium, gelöstem Karbonat, Sulfat und Silizium.

#### 4.2.2 Charakterisierung des Karbonatsystems – Infiltrationsbedingungen

Je höher die  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen in der Bodenluft, desto niedriger wird der pH-Wert des versickernden Ausgangsgrundwassers im Infiltrationsgebiet sein. Der niedrige pH-Wert wird dabei durch Mineralverwitterungsreaktionen im Boden und Gestein der ungesättigten Zone gepuffert. Calcitlösung ist dort die wichtigste Pufferreaktion (Glg. 3.3.1 und 4.2.1), in reinem Wasser ist die Löslichkeit von Calcit sehr niedrig (vgl. Löslichkeitskonstante  $K_{\text{CaCO}_3}$  in *Tab. 4.1*, Glg. d) und kann nicht die beobachteten hohen Bikarbonatkonzentrationen der meisten natürlichen Grundwässer erklären. In vielen Aquifersystemen wird die Karbonatlösung zusätzlich durch Kohlensäure aus dem Boden- $\text{CO}_2$  verstärkt entsprechend der Reaktion (s. z. B. Clark & Fritz 1997):



Diese Karbonatlösungsgleichung ist abhängig vom herrschenden Partialdruck  $p\text{CO}_2$  und der Temperatur. Je höher die  $\text{CO}_2$ -Konzentration im Boden, desto mehr Calcit löst sich, und desto höher ist damit DIC im Grundwasser.

Minerallösungsfronten können somit die chemische Zusammensetzung des Grundwassers zu fast jeder Zeit der Grundwasserevolution kontrollieren (z. B. Calcitlösung im Zeitbereich von bis zu Tausenden von Jahren). Dabei muss jedoch auch die Charakterisierung des Systems Grundwasser – Bodenluft, d. h. offene bzw. geschlossene Bedingungen berücksichtigt werden.

Tritt Calcitlösung oberhalb des Grundwasserspiegels auf, dann wird das dabei verbrauchte  $\text{CO}_2$  ständig wieder aus der Gasphase im Boden zugeführt, d. h. das System ist offen für  $\text{CO}_2$  (**offene Bedingungen**). Offene Bedingungen sind eher typisch für die ungesättigte Zone, wobei die Gas- und wässrige Phase koexistieren. Es wird aufgrund der kontinuierlichen Zufuhr von  $\text{CO}_2$  weit mehr Calcit gelöst als unter geschlossenen Bedingungen, und die sich einstellende Gleichgewichtskonzentration an DIC ist hoch. Dabei sind die resultierenden  $\text{Ca}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen im betrachteten Grundwasser hoch und der pH-Wert niedrig (*Fig. 4.2 und 4.3*). Bei Calcium muss allerdings beachtet werden, dass durch Kationenaustausch, dieses wieder aus der Lösung entfernt werden kann. In einem offenen System ist somit der Austausch von Stoffen und Energie mit der Atmosphäre möglich, bis in eine gewisse Tiefe steht das infiltrierende Wasser in Kontakt mit dem atmosphärischen  $\text{CO}_2$ . Eher offene Bedingungen sind typisch für die Infiltrationsgebiete im untersuchten Aquifer und v. a. für die Proben 14 und 28 aus der Zentralsenke des Flämischen Tals (in der Nähe des phreatischen Aquiferbereichs) aber auch 16, 15 und 27 im Einflussbereich des Infiltrationsgebiets Eeklo. Allerdings ist im primären Infiltrationsgebiet bei Ursel (12) sowie bei zwei Proben aus dem sekundären Infiltrationsgebiet bei Eeklo und der Zentralsenke des Flämischen Tals (16, 14) der Bartonian-Ton bereits teilweise ausgewaschen (s. nächster Absatz).

Wenn die Calcitlösungsfront sich unterhalb des Grundwasserspiegels verlagert bzw. wenn das Grundwasser bei seiner Versickerung durch den Boden erst nachdem es die gesättigte Zone erreicht, Calcit zu lösen beginnt, kann das bei der Lösung verbrauchte  $\text{CO}_2$  nicht mehr nachgeliefert werden, und das System ist geschlossen für  $\text{CO}_2$  (**geschlossene Bedingungen**) der Bodenluft. Da kein zusätzliches  $\text{CO}_2$  zugeführt wird, ist die Lösungsmenge und die sich einstellende DIC-Konzentration gering bzw. nimmt wenig zu. Systeme mit geschlossenen Bedingungen sind typisch für Infiltrationsgebiete, in denen die Versickerung bis zum Grundwasserspiegel schnell vor sich geht, d. h. oberhalb des Grundwasserspiegels Calcit bereits ausgewaschen ist, so wie dies beim Ledo-Paniselian-Aquifer im primären, aber auch sekundären Infiltrationsgebiet der Fall ist (vgl. Proben 12 und 16 sowie Probe 14 in der Zentralsenke des Flämischen Tals) oder im gesättigten Bereich (unterhalb des Grundwasserspiegels) mit wenig oder keinem vorhandenem Gesteinskarbonat. In diesem Fall sind die resultierenden  $\text{Ca}$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen niedriger und der pH-Wert ist höher (*Fig. 4.2 und 4.3*). Bei einem geschlossenen System wird somit ein Austausch durch die Randbedingungen (z. B. Grundwasserspiegel) verhindert, ab einer gewissen Tiefe besteht kein Kontakt mehr zur Atmosphäre und die weitere Grundwasserentwicklung findet mit einer begrenzten atmosphärischen  $\text{CO}_2$ -Menge statt, wobei eine weitere in situ-Produktion von  $\text{CO}_2$  durch Abbau organischen Materials oder Produktion in der tieferen Erdkruste stattfinden kann. Eine kaltzeitliche Infiltration ähnelt dabei einer Versickerung unter eher geschlossenen Bedingungen, da das  $\text{CO}_2$ -Angebot im Boden durch eine geringere biogene Bodenaktivität begrenzt und damit der  $\text{CO}_2$ -Partialdruck erniedrigt ist (*Fig. 4.4*). Bei einer solchen Entwicklung muss jedoch beachtet werden, dass die Systembedingungen durch weitere Prozesse, wie Kationenaustausch, die eine zunehmende Entwicklung des Aquifersystems anzeigen, überlagert werden.

Unter natürlichen Bedingungen sind Aquifersysteme mit teilweise offenen Bedingungen am typischsten, wobei bei der Versickerung des Grundwassers die Calcitlösung unter



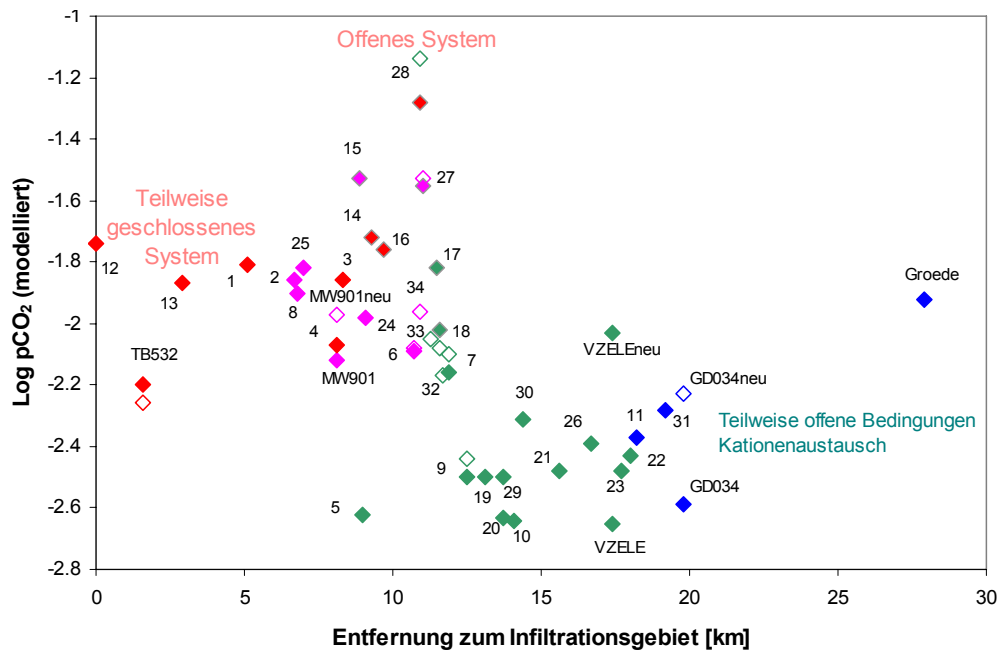


Fig. 4.4: Log pCO<sub>2</sub> (für Calcitsättigung modellierte Werte) aufgetragen gegen die Entfernung vom Infiltrationsgebiet (offene Symbole: Probenahme 2001; Wassertyp in Farbe, vgl. Fig. 2.2)

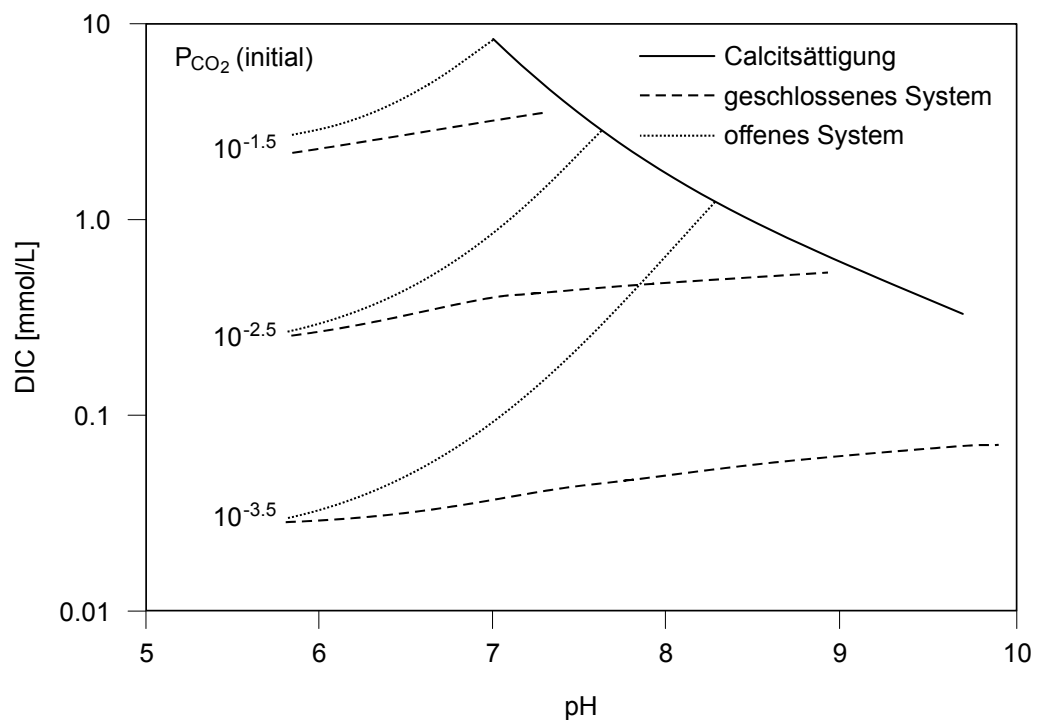


Fig. 4.5: Entwicklung von pH und DIC für verschiedene Anfangs-pCO<sub>2</sub> bei der Calcitlösung im versickernden Grundwasser unter offenen und geschlossenen Bedingungen (temperaturabhängig)

Unter offenen Bedingungen wird durch ständige Zufuhr von CO<sub>2</sub> im Untergrund beträchtlich mehr Calcit gelöst und daher mehr DIC produziert als unter geschlossenen Bedingungen.

Es ist zudem davon auszugehen, dass jeder Aquifer, dessen Gestein ursprünglich eine begrenzte Calcitmenge enthalten hatte, eine Entwicklung von Calcitlösung in einem offenen System zu Calcitlösung in einem geschlossenen System durchläuft mit entsprechenden (charakteristischen) hydrochemischen Veränderungen. Beim Ledo-Paniselian-Aquifer hat die Änderung des Calcitlösungssystems etwa seit ca. 20'000 Jahren stattgefunden, also in Zusammenhang mit der Entstehung des äolischen Sandrücksens.

Insgesamt ist eine klare Zuordnung zu offenen oder geschlossenen Bedingungen aber durch Kationenaustausch, Auslaugung des Bartonian-Tons sowie durch Änderungen der Klima- und damit Fliessbedingungen verwischt (s. *Fig. 4.2 bis 4.4* und *Fig. 4.6*). In bestimmten Aquiferbereichen erfolgt die Infiltration unter kaltzeitlichen Bedingungen, mit geringer Pflanzen- und mikrobieller Bodenaktivität unter fast geschlossenen Bedingungen, d. h. unter niedrigem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck und ähnelt daher einer Versickerung unter eher geschlossenen Bedingungen ( $\text{HCO}_3^-$  steigt kaum an, s. *Fig. 4.6*).

Somit herrschen offene und (teilweise) geschlossene Bedingungen und die daraus resultierende Verschiebung bzw. Änderung der Hydrochemie bewegt sich immer noch durch den Aquifer (s. *Fig. 4.6*). Dieser Übergang ist im Ledo-Paniselian-Aquifer etwas verwischt, da sich während der letzten Eiszeit die Infiltrationsbedingungen, d. h. das Klima sowie das Infiltrationsgebiet (grösser) und damit die Fliessbedingungen geändert haben.

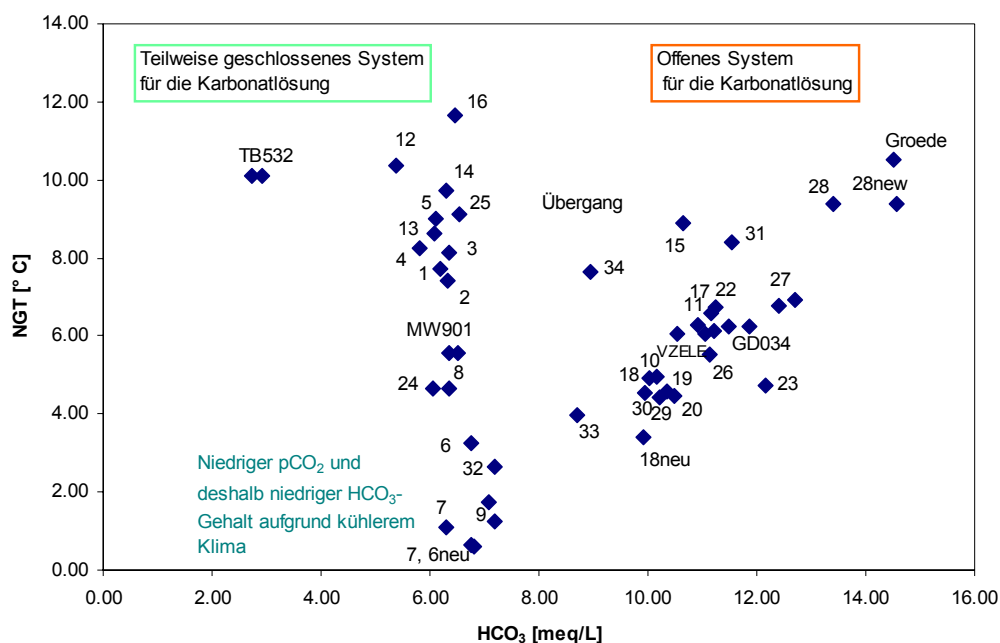
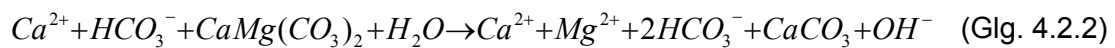


Fig. 4.6: Edelgastemperaturen aufgetragen gegen den  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt

Ein weiteres Beispiel für eine Minerallösungsfront ist die Dedolomitisierungsfront. Wird Gips gelöst (Pyritoxidation), so fällt Calcit aus und bewirkt eine Lösung von Dolomit. Der Dedolomitisierungsprozess beruht grundsätzlich auf dem  $\text{Ca}^{2+}$ -Ion, das in Gips, Calcit und Dolomit enthalten ist, in Kombination mit der wesentlich grösseren Löslichkeit von Gips. Es gibt dabei eine Kopplung zwischen Transport und chemischen Reaktionen. Wenn der sich lösende Gips im Aquifergestein in direktem Kontakt mit Dolomit steht, dann wurde dieser Prozess vor langer Zeit beendet. Dagegen kontrolliert der Transport der Ca-Ionen aus dem Bereich mit stattfindender Gipslösung in die

Dolomit-haltigen Schichten insgesamt die Reaktionsrate in Kombination mit der Gips- und Dolomithäufigkeit im Aquifergestein. Eine Zunahme der Grundwasserfließrate, beispielsweise durch Grundwasserförderung, verursacht wahrscheinlich auch eine Zunahme der Dedolomitisierungsrate. Die Abhängigkeit zwischen Ca, Mg, Alkalität ( $\text{HCO}_3^-$ ) und dem pH- sowie  $\text{pCO}_2$ -Wert mit dem  $\text{SO}_4$ -Gehalt (um Gipslösung anzuzeigen) (Calcit etwas übersättigt,  $\text{SI} = 0.15$ ) zeigt, dass die Dedolomitisierung ein anhaltender Prozess sein kann. Aufgrund der gesetzmässigen Beziehungen sowohl zwischen Ca und Sulfat ( $\text{Ca}/\text{SO}_4$ -Verhältnisse  $< 1$ ), als auch zwischen Mg und Sulfat, sowie der Sättigungsindices dürfte es sich um eine Dedolomitisierungs-Reaktion, d. h. inkongruente Dolomit-Lösung handeln. Die Magnesiumkonzentration im Grundwasser zeigt an, dass Dolomit und Mg-Calcit im Aquifer vorhanden sein können. Die Auflösung solcher Minerale verläuft langsamer als die Calcitlösung und findet dementsprechend i. A. unter dem Grundwasserspiegel unter geschlossenen Bedingungen statt. Die Lösung von Dolomit durch Calcit-gesättigte Grundwässer verläuft i. A. inkongruent, d. h. Calcit wird ausgefällt, wenn Dolomit gelöst wird:



Für die meisten Aquifere, v. a. in Karbonatgesteinen, wird im Infiltrationsgebiet eine Calcit-Sättigung erreicht. Aufgrund der langsameren Reaktionskinetik erfolgt die Dolomit-Sättigung oftmals erst auf dem weiteren Fliessweg ausserhalb des Infiltrationsgebiets, unter der Voraussetzung, dass zumindest eine geringe Menge  $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$  zur Verfügung steht (vgl. Glg. 4.2.2).

Die Verwitterung von Silikatmineralien zu Tonmineralien verbraucht ebenfalls  $\text{H}^+$ , diese Reaktionen laufen allerdings weniger schnell ab. Solche Verwitterungsreaktionen haben eine andere Auswirkung auf das Karbonatsystem, der gelöste anorganische Kohlenstoff stammt dabei einzig aus dem  $\text{CO}_2$ , das z. B. bei der Verwitterung von Albit ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , dabei entsteht auch Kieselsäure) zu Kaolinit ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) verbraucht wird (vgl. Glg. 3.4.5).

In solchen Reaktionen wird einzig der pH-Wert im Karbonatsystem verändert (d. h. er nimmt zu), der die Verteilung der gelösten anorganischen Kohlenstoff-Spezies hin zum  $\text{HCO}_3^-$ -Bereich verschiebt. Findet diese Verschiebung unter ungesättigten, d. h. **offenen Bedingungen** statt, wird zusätzliches  $\text{CO}_2$  aus dem Bodengas gelöst. Unterhalb des Grundwasserspiegels (**geschlossenes System**) steht kein zusätzliches  $\text{CO}_2$  mehr zur Verfügung und die Verwitterungsreaktion ist begrenzt (s. Fig. 3.5a, unten rechts). Jedenfalls stammt bei solchen Reaktionen der gelöste anorganische Kohlenstoff ausschliesslich aus dem Bodengas.

Ionenaustauschfronten sind typisch für Aquifere, in denen "freshening" auftritt, d. h. Aquifersysteme, die ursprünglich Meerwasser als Porenlösung enthielten, welches durch Süsswasser (Niederschlag) ersetzt bzw. verdünnt wird. Zusätzlich zur Auslaugung des ursprünglich vorhandenen Chlorids, wird  $\text{Ca}^{2+}$  im infiltrierenden Süsswasser durch  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Na}^{2+}$  an den Ionenaustauschplätzen der Sedimentkörner ersetzt (s. Kap. 3.2.2). Diese Ionenaustauschfront ist ebenfalls mit Minerallösung verbunden, da  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durch Calcitlösung – sowohl im Infiltrationsgebiet und an den jeweiligen Ionenaustauschfronten – ins Grundwasser freigesetzt werden. Der Ledo-Paniselian-Aquifer scheint weitgehend ein klassischer "freshening" Aquifer zu sein und zeigt das erwartete chromatographische Muster entlang der Grundwasserfließrichtung. Jedoch weist er komplexe Fliessbedingungen auf. Wie bereits beschrieben, sind die Fliessraten im gespannten Bereich des Aquifers um mindestens einen Faktor 10 niedriger

und daher das chromatographische Muster regional komprimiert. Der modellierte Zeitrahmen für die Änderung des Aquifers von ursprünglich marinen Bedingungen zu den heutzutage vorliegenden Bedingungen liegt im Bereich von ca. 63'000 Jahren (vgl. *Tab. 3.4*; Voraussetzung: einfache marine Porenlösung, bei doppelt oder mehrfach konzentrierter Porenlösung ist ein viel längerer Zeitraum erforderlich) und der weit entfernte Bereich des Aquifers ist bis heutzutage immer noch nicht vollständig gespült bzw. ausgelaugt (die Probe Groede an der Nordseeküste enthält noch ca. 10 % Meerwasser).

Insgesamt halten solche geochemischen Prozesse die gelösten Stoffe im Vergleich zum Grundwasser zurück und kontrollieren Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung eines Grundwassers.

#### 4.2.3 $^{13}\text{C}$ und $^{14}\text{C}$ im Karbonatsystem – Entwicklung und Fraktionierung in der Atmosphäre und im Untergrund

$\delta^{13}\text{C}$  ist ein wichtiger Tracer für die Karbonatevolution im Grundwasser. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Atmosphäre lag bei etwa -6.4 ‰, nimmt aber seit der jüngeren Vergangenheit aufgrund der Verbrennung fossiler Brennstoffe ab. Die Karbonatevolution beginnt daher derzeit mit einem atmosphärischen  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Wert von etwa -8 ‰ VPDB (*Tab. 3.10*).

Die Aufnahme von atmosphärischem  $\text{CO}_2$  durch die Photosynthese wird von einer deutlichen Abreicherung an  $^{13}\text{C}$  begleitet. Diese tritt während der Diffusion von  $\text{CO}_2$  in das Blattgerüst (stomata) der Pflanze und der Lösung im Zellsaft sowie während der Carboxylation (Kohlenstofffixierung) durch die Chloroplasten auf, wobei  $\text{CO}_2$  in Carbohydrat ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) konvertiert wird. Daraus resultiert eine Fraktionierung von etwa -5 bis -25 ‰ für  $^{13}\text{C}$ , wobei die Grösse der Fraktionierung vom entsprechenden photosynthetischen Kreislauf abhängig ist (s. auch Clark & Fritz 1997). In den meisten Ökosystemen der Erde dominiert für mehr als 85 % der Pflanzenspezies (gemässigte und hohe Breiten sowie tropische Regenwälder sowie Getreidepflanzen) bei der Photosynthese der Calvin- oder  $\text{C}_3$ -Zyklus ( $\text{C}_4$  für Grasland).

Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des dabei produzierten Kohlendioxids (Mehrzahl aller  $\text{C}_3$ -Pflanzen) in der Bodenluft beträgt im Allgemeinen ca. -23 bis -31 ‰ PDB (mit einem Durchschnittswert von  $-27 \pm 2$  ‰, vgl. Vogel 1993).

Abgestorbene Pflanzenreste, die in der Bodenzone angereichert sind, werden mikrobiell zu  $\text{CO}_2$  abgebaut. Im Boden ist daher die  $\text{CO}_2$ -Konzentration heutzutage etwa 10- bis 100-mal höher als in der Atmosphäre (s. Kap. 4.1). Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von diesem Boden- $\text{CO}_2$  entspricht ungefähr demjenigen der entsprechenden Pflanzen. Jedoch kommt es infolge der diffusiven Ausgasung entlang des steilen Konzentrationsgradienten zu einer Fraktionierung dieses  $\text{CO}_2$  von etwa 4 ‰ (gemessen durch Cerling et al. 1991, die theoretische Fraktionierung für  $\text{CO}_2$ -Diffusion durch Luft beträgt 4.4 ‰, s. Craig 1953 und Jost 1960). Daraus resultiert ein  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für Bodengas von ca. -23 ‰ (-22.6 ‰).

Bei der Versickerung von Wasser löst sich Boden- $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_{2(\text{g})}$ ), wobei ein Teil hydratisiert ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ , reagiert als Säure) und zu  $\text{HCO}_3^-$  (Bikarbonat) und  $\text{CO}_3^{2-}$  (Karbonat) dissoziiert wird (s. Kap. 4.1). Der Übergang zwischen den jeweiligen DIC-Spezies und dem Boden- $\text{CO}_2$  erfolgt jeweils mit bestimmten temperaturabhängigen Fraktionierungsfaktoren ( $\alpha$ ) bzw. Anreicherungsfaktoren ( $\epsilon$ ), deren Berechnung aus *Tab. 4.4* hervorgeht. Bei der Hydratisierung von  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  ist diese Fraktionierung am grössten (*Fig. 4.7*).



Tab. 4.4: Gleichungen zur Berechnung der speziesabhängigen Anreicherungsfaktoren ( $\varepsilon$ ) für das Karbonatsystem

T = Temperatur in Kelvin; nach Vogel et al. 1970, Mook et al. 1974, Friedman & O'Neil 1977, Thode et al. 1965, Bottinga 1968 und Mook 1968. Das Vorzeichen von  $\varepsilon$  wird durch die Richtung der Reaktion bestimmt.

Anreicherungsfaktor $\varepsilon$ ( $\varepsilon = \ln \alpha^{13}C$ )	$\varepsilon$ (10° C*)
$\varepsilon = \ln \alpha^{13}C_{CO_{2(aq)}-CO_{2(g)}} = -0.373 (10^3 T^{-1}) + 0.19$ (Glg. 4.2.3a)	-1.13
$\varepsilon = \ln \alpha^{13}C_{HCO_3-CO_{2(g)}} = 9.552 (10^3 T^{-1}) - 24.10$ (Glg. 4.2.3b)	9.63
$\varepsilon = \ln \alpha^{13}C_{CO_3-CO_{2(g)}} = 9.037 (10^3 T^{-1}) - 22.73$ (Glg. 4.2.3c)	9.19
$\varepsilon = \ln \alpha^{13}C_{CO_{2(g)}-CaCO_3} = -2.988 (10^6 T^{-2}) + 7.666 (10^3 T^{-1}) - 2.461$ (Glg. 4.2.3d)	-12.66
$\varepsilon = \ln \alpha^{13}C_{HCO_3-CO_{2(aq)}} = 9.866 (10^3 T^{-1}) - 24.12$ (Glg. 4.2.3e)	10.72
$\varepsilon = \ln \alpha^{13}C_{CO_3-HCO_3} = -0.867 (10^3 T^{-1}) + 2.52$ (Glg. 4.2.3f)	-0.39
$\varepsilon = \ln \alpha^{13}C_{CaCO_3-HCO_3} = -4.232 (10^3 T^{-1}) + 15.1$ (Glg. 4.2.3g)	0.15

\*  $\approx 283.15$  Kelvin

Die Gewichtung dieser speziesabhängigen Fraktionierungsfaktoren bestimmt die Gesamtfractionierung für  $^{13}C$  zwischen  $CO_2$  und DIC über den pH-Bereich, der in Böden und im Grundwasser in Infiltrationsgebieten angetroffen wird. In Fig. 4.7 ist ein Schema für die Fraktionierung in  $CO_2$  – DIC-Reaktionen dargestellt für verschiedene Infiltrationstemperaturen.

	$Boden-CO_{2(g)} \leftrightarrow$	$\varepsilon$	$CO_{2(aq)} \leftrightarrow$	$\varepsilon$	$HCO_3^- \leftrightarrow$	$\varepsilon$	$CO_3^{2-} \leftrightarrow$	$\varepsilon$	$CaCO_3$
10° C	-22.6 ‰	-1.1	-23.7 ‰	10.7	-13.0 ‰	-0.4	-13.4 ‰	0.6	-12.8 ‰
6° C	-22.6 ‰	-1.1	-23.7 ‰	11.2	-12.5 ‰	-0.6	-13.1 ‰	0.5	-12.6 ‰
2° C	-22.6 ‰	-1.2	-23.8 ‰	11.7	-12.1 ‰	-0.6	-12.7 ‰	0.3	-12.4 ‰

Fig. 4.7: Schematische Darstellung der Änderung der  $\delta^{13}C$ -Werte verschiedener Spezies im  $CO_2$  – DIC-System durch Fraktionierung (vgl. Tab. 4.4) für unterschiedliche Infiltrationstemperaturen (2°, 6° und 10° C)

Aufgrund der grösseren Massendifferenz zum  $^{12}C$  wird  $^{14}C$  bei Austauschreaktionen stärker fraktioniert als  $^{13}C$ . Die Fraktionierung ist für  $^{14}C$  etwa zweimal (2.3- bis 2.4-mal) grösser als für  $^{13}C$  (Saliège & Fontes 1984, Craig 1954). Eine Verschiebung des  $^{13}C$  um etwa 10 ‰ entspricht somit einer  $^{14}C$ -Aktivitätsänderung von ungefähr 23 bis 24 ‰ oder 0.2 pmC.

### 4.3 Modellierung der unterirdischen $^{14}\text{C}$ -Verweilzeit der Grundwässer im Ledo-Paniselian-Aquifer

Mit den gemessenen  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen in den entnommenen Proben wird traditionell die unterirdische Verweilzeit der Grundwässer seit der Infiltration bestimmt. Die hauptsächlich auftretenden Schwierigkeiten bei der Datierung von Grundwässern mit  $^{14}\text{C}$  sind:

- die Definition der anfänglichen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität an einem Anfangspunkt im System  $a_0^{14}\text{C}$  – d. h. im Infiltrationsgebiet, dort wo das Wasser vom modernen  $^{14}\text{C}$ -Reservoir isoliert wird – und
- die Abschätzung dieser  $^{14}\text{C}$ -Anfangsaktivität  $a_0^{14}\text{C}$  für chemische Reaktionen, die entlang des Fliesswegs des Grundwassers bis zu einem Endpunkt (finales Wasser) im Aquifersystem auftreten, d. h. dort wo die Grundwasserprobe entnommen und die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität  $a_t^{14}\text{C}$  gemessen wurde.

Prinzipiell gibt es zwei verschiedene konzeptuelle Modelle, die bei der Interpretation von  $^{14}\text{C}$ -Altern hinsichtlich des Grundwasserflusses angewendet werden (vgl. z. B. Moser & Rauert 1980, Zuber 1986, Kendall & McDonnell 1998):

- *Piston-Flow-Model PFM*, das den Grundwasserfluss ohne Dispersion in Grundwasserfliessrichtung behandelt und generell geeignet ist für regionale Grundwasserfliesssysteme. Es wird implizit in NETPATH angewendet, bei der Berechnung von Grundwasser- $^{14}\text{C}$ -Altern (s. Kap. 4.3.4).
- *Exponentialmodell EM*, d. h. gut durchmisches Grundwasserreservoir, bei der die infinite Dispersion dominiert, bei diesem Modell entspricht das berechnete Modellalter mathematisch der mittleren Verweilzeit des Grundwassers (eher geeignet für kurzlebige Tracer und kleinere Fliesssysteme).
- Darüberhinaus gibt es noch *Hybridmodelle* (Kombination aus dem Piston-Flow- und Exponentialmodell, EPM-Modell).

Ein Modell ist eine konzeptualisierte, physikalische oder mathematische Darstellung unseres Verständnisses des natürlichen hydrogeologischen Systems. Dabei kann nicht erwartet werden, dass mit einem solchen Modell sämtliche Unsicherheiten des Grundwasserflusses vollständig beschrieben sind.  $^{14}\text{C}$ -Informationen sollten in Zusammenhang mit dem konzeptuellen Verständnis des Grundwasserflusses beigezogen und als Quelle unabhängiger Informationen zum Grundwasserfluss erachtet werden (z. B. zur Berechnung der regionalen hydraulischen Durchlässigkeit eines Aquifers<sup>5</sup>).  $^{14}\text{C}$  könnte auch ein Instrument zur Verfeinerung des konzeptuellen Verständnisses der geochemischen Massenbilanz oder der verschiedenen Mischungskomponenten im Aquifer aus verschiedenen Quellen sein. Konservative Elemente, z. B.  $\text{Cl}^-$  oder Isotopentracer (wie z. B. Tritium), unterscheiden sich in ihrer Konzentration oder ihrem Signal oftmals nicht deutlich genug vom Hintergrund, dass sie sinnvoll interpretiert werden können.

<sup>5</sup>

Die hydrodynamisch modellierte Durchlässigkeit war beim Ledo-Paniselian-Aquifer wie auch bei anderen Studien eine Grössenordnung niedriger als die mit anderen Methoden, z. B. Pumpversuchen berechnete Grösse. Eine solche Diskrepanz kann damit begründet werden, dass die modellierte hydraulische Leitfähigkeit nicht nur für den Aquifer allein bestimmt wurde, sondern auch die abdichtenden überlagernden Schichten mit berücksichtigt.

Grundwasseralter können in einem Aquifersystem vertikal geschichtet sein, dies können  $^{14}\text{C}$ -Messwerte zeigen. Ausserdem kann  $^{14}\text{C}$  auch Hinweise über örtliche Änderungen des Aquifers zeigen. Grosse Änderungen in  $^{14}\text{C}$  und Tritium können Hinweise geben auf örtlich infiltrierendes junges Wasser über höher durchlässige Zonen (z. B. Störungen), wobei der Grundwasserfluss im zentralen Aquifer kontrolliert wird durch einen Fluss durch weniger durchlässige Zonen. Dies macht ein hydraulisches Fliessmodell sehr kompliziert.

Der atmosphärische Input von  $^{14}\text{C}$  ist global nicht konstant sondern variiert ständig, die Ergebnisse von  $^{14}\text{C}$ -Modellaltern müssen daher auf Kalenderjahre kalibriert werden (Kalibrationskurve nach Stuiver et al. 1998 basierend auf Messungen von Baumringen und jährlichem Korallenwachstum, die bis 24'000 Jahre in die Vergangenheit reicht, vgl. Kalin in Cook & Herczeg 2000). Die Unterschiede sind bereits im Holozän vorhanden, sind aber im Pleistozän noch grösser (grösser als eine Standardabweichung). Die zeitweilige Variation in der globalen  $^{14}\text{C}$ -Produktion während der vergangenen 40'000 Jahre ist für eine solche Abweichung zwischen  $^{14}\text{C}$ -Modellaltern und Kalenderjahren verantwortlich.

#### 4.3.1 Konventionelle Modellalter

Anhand der in Grundwasserproben bestimmten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität des gelösten Kohlenstoffs können die untersuchten Proben prinzipiell datiert werden. Die Altersdatierung mit  $^{14}\text{C}$  beruht auf der Messung der Abnahme der Aktivität des Mutternuklids  $^{14}\text{C}$  aufgrund des Zerfalls in einer Wasserprobe. Dabei müssen zwei Voraussetzungen erfüllt sein:

- die Anfangsaktivität  $a_0$   $^{14}\text{C}$  des Mutternuklids ist bekannt und blieb in der Vergangenheit konstant;
- der Zerfall erfolgt unter Bedingungen eines geschlossenen Systems, d. h. das System ist geschlossen bezüglich nachfolgender Veränderungen des  $^{14}\text{C}$ -Gehalts (Abnahme oder Zunahme infolge Kontamination) mit Ausnahme durch radioaktiven Zerfall.

Dann kann die Verweilzeit der Probe durch die gemessene Aktivitätsabnahme des Mutternuklids  $^{14}\text{C}$  entsprechend dessen Halbwertszeit bestimmt werden. Dies kann durch folgende Zerfallsgleichung formuliert werden:

$$a_t \text{ } ^{14}\text{C} = a_0 \text{ } ^{14}\text{C} \cdot e^{-\lambda t} \quad \text{oder:} \quad t = \left( \lambda \cdot \ln \left( \frac{a_t \text{ } ^{14}\text{C}}{a_0 \text{ } ^{14}\text{C}} \right) \right)^{-1} \quad (\text{Glg. 4.3.1})$$

mit:

$a_0 \text{ } ^{14}\text{C}$  : der  $^{14}\text{C}$ -Anfangsaktivität

$a_t \text{ } ^{14}\text{C}$  : der gemessenen Aktivität nach einer bestimmten Zeit  $t$

Zerfallskonstante  $\lambda$ , wobei  $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ .

Da die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  für  $^{14}\text{C}$  5730 a beträgt, vereinfacht sich diese Zerfallsgleichung zu:

$$t = -8266.64 \cdot \ln \left( \frac{a_t {}^{14}\text{C}}{a_0 {}^{14}\text{C}} \right) \quad (\text{Glg. 4.3.2})$$

Mit dieser Gleichung berechnete, sog. **konventionelle** oder scheinbare  $^{14}\text{C}$ -Modellalter (Anfangskonzentration  $a_0 {}^{14}\text{C} = 100 \text{ pmC}$ ) für die gemessenen Aktivitäten der beprobten Grundwässer ergeben Modellalter zwischen 3599 (12) und 51'374 (23) Jahren bzw. 57'104 (Groede) Jahren (Tab. 4.9). Diese Altersberechnungen weisen für die beprobten Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers ausserhalb des Infiltrationsgebiets auf ein pleistozänes Alter hin, wobei viele der beprobten Wässer älter als 30'000 Jahre alt sind, und auf ein holozänes Alter für die sich in der Nähe des Infiltrationsgebiets befindenden Wässer. Dieser  $^{14}\text{C}$ -Datierungsbereich umfasst somit theoretisch ca. 10 Halbwertszeiten, d. h. fast 60'000 Jahre. Wird die Anfangskonzentration variiert, so werden diese scheinbaren Modellalter bei  $a_0 {}^{14}\text{C} = 80 \text{ pmC}$  um ca. 1800 Jahre reduziert bzw. bei  $a_0 {}^{14}\text{C} = 120 \text{ pmC}$  nochmals um ca. 1500 Jahre erhöht.

Bei einer solchen Datierung wird aber nicht berücksichtigt, dass sich der  $^{14}\text{C}$ -Gehalt im Grundwasser nicht nur mit dem radioaktiven Zerfall verändert, sondern auch durch physikalische und chemische Prozesse im Untergrund. Somit sind die beiden oben genannten Voraussetzungen für eine Datierung nicht erfüllt. Der effektive Datierungsbereich für  $^{14}\text{C}$  ist bei Grundwässern auf etwa 30'000 Jahre oder sogar weniger begrenzt. Bei den konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Modellaltern handelt es sich daher um Maximalalter der untersuchten Grundwässer. Sie müssen mit Korrekturmodellen in realistische Verweilzeiten umgerechnet werden. Dazu sind v. a. die Kohlenstoffmassenbilanz sowie der stabile Kohlenstoff  $^{13}\text{C}$  nützlich (vgl. Kap. 4.2.3), weil Prozesse, die den  $^{14}\text{C}$ -Gehalt beeinflussen, auch den  $^{13}\text{C}$ -Gehalt verändern. Aufgrund der kleineren Massendifferenz zum  $^{12}\text{C}$  wird  $^{13}\text{C}$  bei Austauschreaktionen weniger stark fraktioniert als  $^{14}\text{C}$  (s. oben).

Im Folgenden soll betrachtet werden, wie chemische Reaktionen und Isotopenaustauscheffekte die Zusammensetzung der Grundwässer und im Aquifer vorhandenen Mineralien beeinflussen können, wie diese Prozesse bei der Modellierung der  $^{14}\text{C}$ -Werte berücksichtigt werden und wie sie sich auf die Datierung auswirken.

Dafür wurde zuerst die mögliche Isotopenzusammensetzung im  $\text{CO}_2$  des Bodengases ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}}$ ) sowie die anfänglichen  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Werte bei der Infiltration ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Infil}}$  und  $^{14}\text{C}_{\text{Infil}}$  bzw.  $a_0 {}^{14}\text{C}$ ) unter verschiedenen klimatischen und geochemischen Bedingungen berechnet (Kap. 4.2.3), da diese Werte für einige der im Folgenden verwendeten Korrekturmodelle (z. B. Ingerson & Pearson 1964, Mook 1972, Fontes & Garnier 1979 und Eichinger 1983) benötigt werden. Daran anschliessend werden die verschiedenen Modellierungsansätze beschrieben (Kap. 4.3.3).

#### 4.3.2 Abschätzung der Kohlenstoffisotopen-Zusammensetzung bei der Infiltration des Grundwassers

##### 4.3.2.1 Die Abschätzung der $\delta^{13}\text{C}$ - und $^{14}\text{C}$ -Anfangsgehalte für die Altersmodellierung

Die Karbonatevolution zahlreicher Grundwässer umfasst die Lösung von Boden- $\text{CO}_2$  mit nachfolgender Lösung von Karbonat (vgl. Glg. 4.2.1). Dabei dominieren zwei DIC-Quellen im Infiltrationsgebiet – die  $^{14}\text{C}$ -aktive Komponente aus dem Boden bzw. der

ungesättigten Zone, das zur Datierung des Grundwassers verwendet wird und ein (generell)  $^{14}\text{C}$ -freies Karbonat das  $^{14}\text{C}$  im Boden verdünnt. Eine solche Verdünnung gilt auch für nicht-karbonatische Aquifere, da auch in sandigen Aquiferen Calcit im Aquifergestein oder als sekundärer Zement bzw. Ausfällung häufig ist.

Der grösste Teil der  $^{14}\text{C}$ -Konzentration im Grundwasser stammt demzufolge aus der Bodenluft, die bei der Versickerung des Grundwassers gelöst wird (s. Kap. 4.1). Die weitere Grundwasserentwicklung besteht in der Regel in der Lösung von  $^{14}\text{C}$ -freiem Gesteinskarbonat (sofern im Gestein vorhanden), wobei sich der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert im Wasser jenem des Gesteins annähert. Die entsprechenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Calcit und Dolomit in marinen Karbonaten liegen zwischen 0 und 2 ‰ PDB. Der Mittelwert zweier Calcitproben aus der Bohrung TGO81-9/B5 Ursel (entspricht Wasserprobe TB532) ergab ca. +1.67 ‰ PDB (Mittelwert der beiden Werte 1.24 und 2.09 ‰ PDB, s. Tab. 3.10). Weitere Prozesse, die nachfolgend die Kohlenstoffisotopenverhältnisse beeinflussen können, sind beispielsweise die Ausfällung von Calcit bei gleichzeitiger Lösung von Gips und Dolomit. Im Allgemeinen sind mehrfache und zum Teil kombinierte Auflösungs- und Ausfällungsprozesse anzunehmen, die eine Bestimmung der unterirdischen Verweilzeit zusätzlich erschweren.

Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der ausgefällten Karbonatminerale ist um ungefähr 11 ‰ gegenüber dem gelösten  $\text{CO}_2$  aus der Bodenluft angereichert (vgl. Fig. 4.7). Wenn dieses Karbonat gelöst wird, so entwickelt sich der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert im Grundwasser entsprechend zu positiveren bzw. angereicherten Werten. Wie stark dieser angereichert und wie viel Karbonat gelöst wird, hängt von den Systemeigenschaften des Aquifers ab. Findet die Lösung unter vollkommen **offenen** Bedingungen statt, so wird der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert durch das Boden- $\text{CO}_2$  kontrolliert. Dies geschieht durch den ständigen Austausch von  $\text{CO}_2$  zwischen dem gelösten DIC und der Bodenatmosphäre, die ein grosses Reservoir darstellt im Vergleich zum DIC der ungesättigten Zone. Findet die gesamte Karbonatlösung unter vollkommen **geschlossenen** Bedingungen statt, so wird der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert durch die Karbonatminerallösung verdünnt. Aus der Kombination von  $p\text{CO}_2$ ,  $m\text{DIC}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  können somit Hinweise auf die Infiltrationsbedingungen erhalten werden (vgl. 'Test offenes System', Glg. 4.3.5 weiter unten).

Bei der Entwicklung von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  während der Calcitlösung unter offenen Bedingungen liegt die Anreicherung des sich einstellenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts unter bestimmten  $p\text{CO}_2$ -Bedingungen bei ca. 7 – 8 ‰ gegenüber dem ursprünglichen Boden- $\text{CO}_2$  (Fig. 4.8). Diese Anreicherung widerspiegelt einen Gleichgewichtsaustausch zwischen Boden- $\text{CO}_2$  und DIC bei steigendem pH-Wert. Wenn der pH-Wert ansteigt, kommt die Anreicherung von 7.9 – 10.5 ‰ zwischen  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  und  $\text{HCO}_3^-$  (Glg. 4.3.2b für Temperaturbereich von ca. 25 – 2° C) zunehmend zum Tragen. Für geschlossene Bedingungen, sind die sich einstellenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ebenfalls um einige Promille gegenüber dem Ausgangswert für Boden- $\text{CO}_2$  erhöht. In diesem Fall widerspiegelt die Anreicherung annähernd ein Mischungsverhältnis von 50 : 50 zwischen dem während der Infiltration des Grundwassers gelösten  $\delta^{13}\text{C}$  des  $\text{CO}_2$  und dem im Untergrund gelösten Calcit.

Die Karbonatlösung unter offenen und geschlossenen Bedingungen unterscheidet sich folglich durch die jeweiligen Unterschiede in den  $p\text{CO}_2$ -Werten und der DIC-Konzentration im Grundwasser. Die Lösung im offenen System hält einen hohen  $p\text{CO}_2$  aufrecht, der annähernd demjenigen im Boden entspricht, mit erhöhten DIC-Gehalten. In einem geschlossenen System wird der  $p\text{CO}_2$  zunehmend niedriger und die DIC-Konzentration im Grundwasser ist dementsprechend viel niedriger. Da  $\delta^{13}\text{C}$  sowohl unter den Bedingungen einer Entwicklung in einem offenen als auch in einem geschlossenen System

zunimmt, ist dieser Parameter weniger aufschlussreich und  $^{14}\text{C}$ -Messungen können nützlich sein, um den Grad der "Offenheit" eines Systems zu bestimmen (isotopisch offenes oder geschlossenes System). Aus dem Boden stammendes DIC weist eine moderne  $^{14}\text{C}$ -Aktivität auf, wobei Aquiferkarbonat i. A.  $^{14}\text{C}$ -frei ist. Unter isotopisch geschlossenen Infiltrationsbedingungen wird die  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Aktivität zu älteren als den modernen Werten verdünnt werden. Unter isotopisch offenen Bedingungen wird sie dieselbe Aktivität wie Boden- $\text{CO}_2$  aufweisen. Hat ein Grundwasser einmal Calcitsättigung erreicht, können zusätzliche geochemische Prozesse auftreten, wie inkongruente Lösung von Dolomit, Matrixaustausch und Redoxreaktionen und damit die Entwicklung der DIC-Konzentration und des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts weiter verändern.

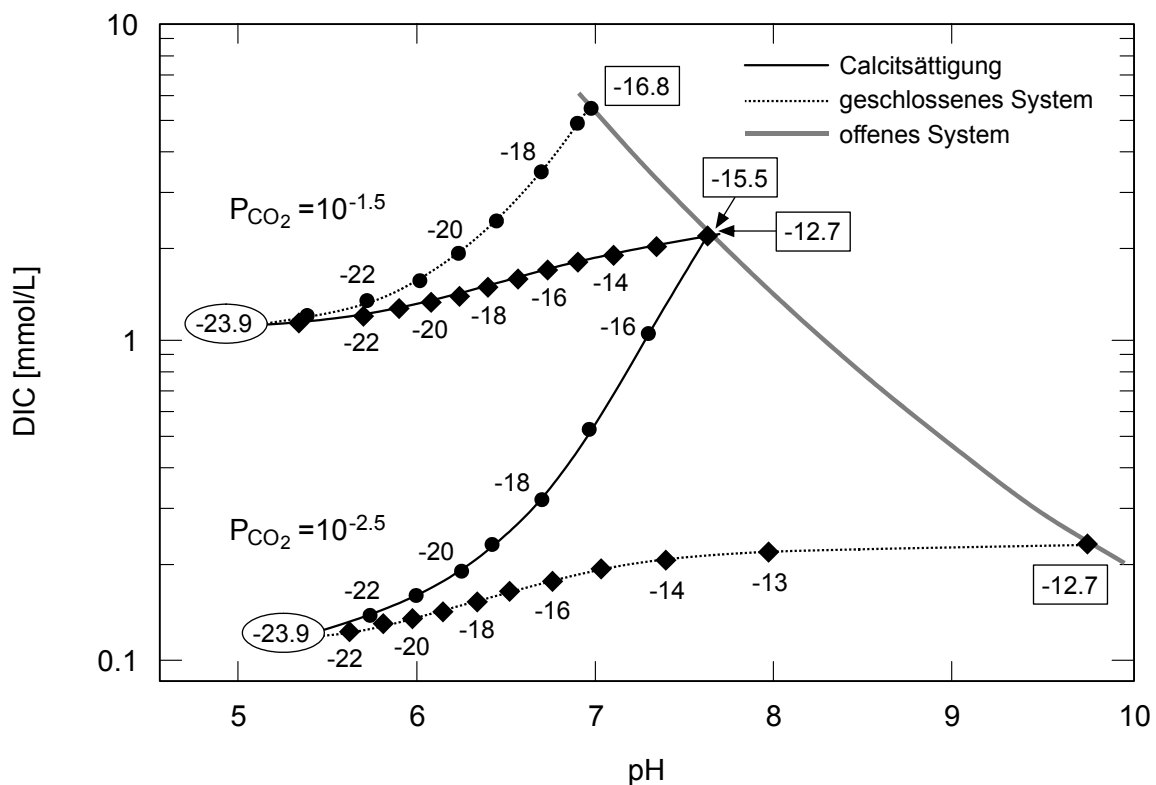


Fig. 4.8: Entwicklung des Gehalts an gelöstem inorganischen Kohlenstoff und des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts (C3-Pflanzen) mit dem pH-Wert bei der Calcitlösung für verschiedene System- und  $\text{pCO}_2$ -Bedingungen

Die Entwicklung des Karbonatsystems bei der Infiltration des Grundwassers ist in Tab. 4.5 (PHREEQC-Berechnungen) und Tab. 4.6 dargestellt. Für die Berechnungen wurde zur Vereinfachung zuerst der relevante  $\text{pCO}_2$ -Bereich im Boden von  $10^{-3.6}$  bis  $10^{-1.5}$  aufgrund der temperaturabhängigen biogenen Bodenaktivität in 3 Klimabereiche unterschiedlicher Infiltrationsbedingungen unterteilt:

- Kaltzeitliche Infiltrationsbedingungen:  $\text{pCO}_2 = 10^{-3.6} - 10^{-3}$ , Temperatur  $2^\circ \text{C}$
- Interglaziale Infiltrationsbedingungen:  $\text{pCO}_2 = 10^{-2.9} - 10^{-2.6}$ , Temperatur  $6^\circ \text{C}$
- Heutige Infiltrationsbedingungen:  $\text{pCO}_2 = 10^{-2.5} - 10^{-1.5}$ , Temperatur  $10^\circ \text{C}$

entsprechend einer möglichen Versickerung während des Holozäns unter heutigen Klimabedingungen sowie unter eiszeitlichen und zwischeneiszeitlichen (Glazial und

Interglazial) Klimabedingungen, d. h. unter kühleren Temperaturen als den heutigen (vgl. auch Bereich der Edelgastemperaturen, Kap. 3.5.5).

#### 4.3.2.2 Bestimmung des $\delta^{13}\text{C}$ -Werts im Boden- $\text{CO}_2$

Ein wichtiger Inputparameter für einige der Korrekturmodelle für die Altersdatierung ist der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Bodengases (Boden- $\text{CO}_2$ ), der aufgrund der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der biogenen Produktion im Boden und in der Atmosphäre und der typischen  $\text{CO}_2$ -Konzentration in der Atmosphäre ( $c_{\text{Atm}}$ ) sowie der von der Produktionsrate für biogenes  $\text{CO}_2$  im Boden (d. h. vom  $p\text{CO}_2$ ) abhängigen  $\text{CO}_2$ -Konzentration ( $c_{\text{Boden}}$ ) für verschiedene klimatische Bedingungen (Heute – Holozän – Glazial – Interglazial) wie folgt bestimmt wird:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}} = \frac{c_{\text{Atm}} \cdot (\delta^{13}\text{C}_{\text{Atm}}) + (c_{\text{Boden}} - c_{\text{Atm}}) \cdot (\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} + 1000 \ln \alpha)}{c_{\text{Boden}}} \quad (\text{Glg. 4.3.3})$$

mit:

- $c$  ( $c_{\text{Atm}}$ ,  $c_{\text{Boden}}$ ): der  $\text{CO}_2$ -Konzentration in [ppmV] in der Atmosphäre und im Boden für verschiedene Klimaperioden, mit  $c_{\text{Atm}}$ :  $p\text{CO}_2$ -abhängig ( $10^{-3.55}$ ,  $10^{-3.61}$ ,  $10^{-3.70}$ ),  $c_{\text{Boden}}$ :  $p\text{CO}_2$ -abhängig ( $10^{-3.6}$  bis  $10^{-1.5} \cdot 10^6$ )
- $\delta^{13}\text{C}_{\text{Atm}}$ : dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in der Atmosphäre in verschiedenen Klimaperioden (-8, -6.5, -6.6, -6.9, vgl. Tab. 3.10)
- $\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}}$ : dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der biogenen Produktion im Boden ( $-27 \pm 2 \text{‰}$ ) und
- $\alpha$ : = 1.0044, dem Fraktionierungsfaktor bestimmt aus dem Verhältnis der beiden Diffusionskoeffizienten für  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  (schweres produziertes  $^{13}\text{CO}_2$  diffundiert langsamer zur Atmosphäre als leichteres  $^{12}\text{CO}_2$ , dadurch wird  $\delta^{13}\text{C}$  im Boden- $\text{CO}_2$  an  $^{13}\text{C}$  angereichert).

Aufgrund der Fraktionierung beträgt die Anreicherung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts im Boden- $\text{CO}_2$  mindestens 4.4 ‰, kann aber je nach herrschendem  $p\text{CO}_2$  im Boden und in der Atmosphäre auch höher liegen (vgl. Cerling 1984 und Tab. 4.6). Die Abschätzung der Entwicklung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts im Boden anhand Glg. 4.3.3 ist für heutige Klimabedingungen in Fig. 4.9 dargestellt. Der y-Achsenabschnitt der berechneten Geraden mit der y-Achse zeigt, dass der berechnete  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert im Boden jeweils bezüglich des entsprechenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts des im Boden produzierten biogenen  $\text{CO}_2$  (-25, -27, -29 ‰) um 4.4 ‰ angereichert ist und bestätigt somit die Anwendbarkeit dieser Näherungsgleichung.

#### 4.3.2.3 $\delta^{13}\text{C}$ -Test für ein offenes System

Mit dem auf diese Weise bestimmten  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert im Boden- $\text{CO}_2$  für verschiedene Klimabedingungen kann durch theoretische Überlegungen auch abgeschätzt werden, ob der in der Wasserprobe gemessene  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert durch Karbonatlösung in einem offenen System dominiert sein könnte oder nicht. Gemäss obigen Ausführungen dominiert in einem versickernden Grundwasser bei der Karbonatlösung unter Bedingungen eines offenen Systems der Austausch mit dem Boden- $\text{CO}_2$ , d. h. die Isotopenzusammensetzung des gelösten Karbonats bzw. DIC wird kaum durch diejenige in den karbonatischen Mineralien (z. B. Calcit) beeinflusst. Der (im Feld gemessene) pH-Wert bestimmt die Verteilung der Karbonatspezies, die mit dem  $\text{CO}_2$  austauschen. Für niedrige pH-Werte

wird die Karbonatlösung durch gelöstes  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ) und  $\text{HCO}_3^-$  dominiert, für pH-Werte  $> 8.4$  muss prinzipiell auch  $\text{CO}_3^{2-}$  berücksichtigt werden. Der im Feld gemessene pH-Wert liegt bei sämtlichen Wasserproben  $\leq 8.4$ , daher ist:

$$m\text{CO}_{2(\text{aq})} + m\text{HCO}_3^- = 1 \quad (\text{Glg. 4.3.4})$$

massgeblich.

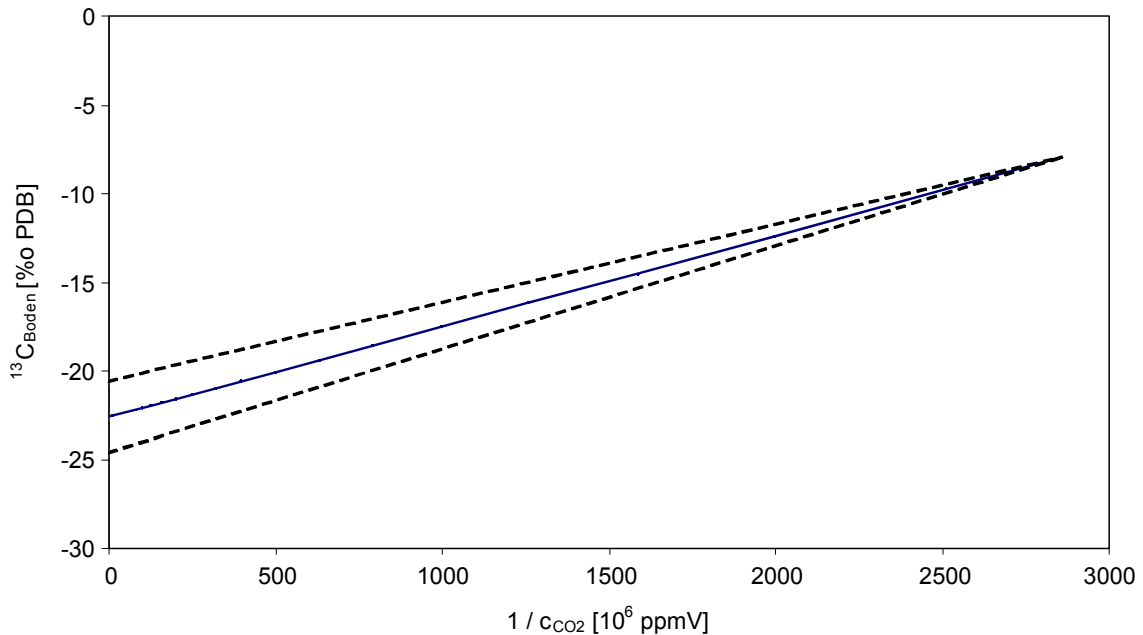


Fig. 4.9: Darstellung von  $\delta^{13}\text{C}$  von Boden- $\text{CO}_2$  als Funktion der reziproken  $\text{CO}_2$ -Konzentration für im Boden produziertes  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} = -27 \pm 2 \text{‰}$ , Temperatur  $10^\circ \text{C}$ ) für ein heutiges Klima, der Schnittpunkt entspricht modernem atmosphärischem  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Atm}} = -8 \text{‰}$ )

Anhand Glg. (b) aus Tab. 4.1 ( $K_1$ ) kann die Molfraktion  $m\text{CO}_2$  bestimmt werden und aus dessen Differenz zu 1 auch  $m\text{HCO}_3^-$ . Mit den Anreicherungsfaktoren (Glg. 4.2.3a und b in Tab. 4.4) und der gemessenen Grundwassertemperatur für heutige Bedingungen bzw. der Edelgastemperaturen (Spektrum: Glazial – Interglazial – Holozän) sowie dem entsprechenden zuvor bestimmten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}}$ -Wert für verschiedene Klimabedingungen lässt sich theoretisch der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Grundwassers  $\delta^{13}\text{C}_{\text{berech}}$  für ein offenes System berechnen:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{berech}} = m\text{CO}_2 \cdot (\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}} + \epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(\text{aq})-\text{CO}_{2(\text{g})}}}) + m\text{HCO}_3^- \cdot (\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}} + \epsilon^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_{2(\text{g})}}) \quad (\text{Glg. 4.3.5})$$

Dieser theoretisch zu erwartende  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert einer Wasserprobe wird dann mit dem entsprechenden in der Wasserprobe gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert verglichen. Sind die auf diese Weise berechneten theoretischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte reproduzierbar und die zugrunde gelegten klimatischen Verhältnisse (aufgrund der ermittelten Edelgastemperaturen) und dafür gewählten  $\text{pCO}_2$ -Werte plausibel, so kann davon ausgegangen werden, dass für solche Proben die Karbonatlösung unter Bedingungen eines offenen Systems



erfolgte, d. h. der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von jenem des Bodengases bestimmt wird. Ein solcher Test ist allerdings nur durchführbar unter der Voraussetzung, dass sich der dabei zugrundegelegte pH-Wert (Feldmessung der jeweiligen Wasserprobe und das Karbonatsystem seit der Infiltration auf dem weiteren Fließweg in der gesättigten Zone nicht weiter entwickelt haben. War der pH-Wert im Infiltrationsgebiet niedriger, dann müssten diese berechneten  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC-Werte niedriger, d. h. negativer sein als die gemessenen Werte. Erschwerend kommt hinzu, dass die in den Wasserproben bestimmten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte z. T. probenahmetechnisch bedingt unzuverlässig sind und interpoliert wurden (s. Kap. 3.5.1.2).

Fig. 4.10 zeigt die auf diese Weise berechneten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Wasserproben für verschiedene Klimabedingungen im Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Werten etwa in Fließrichtung. Der Einfluss des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Verteilung ist deutlich erkennbar.

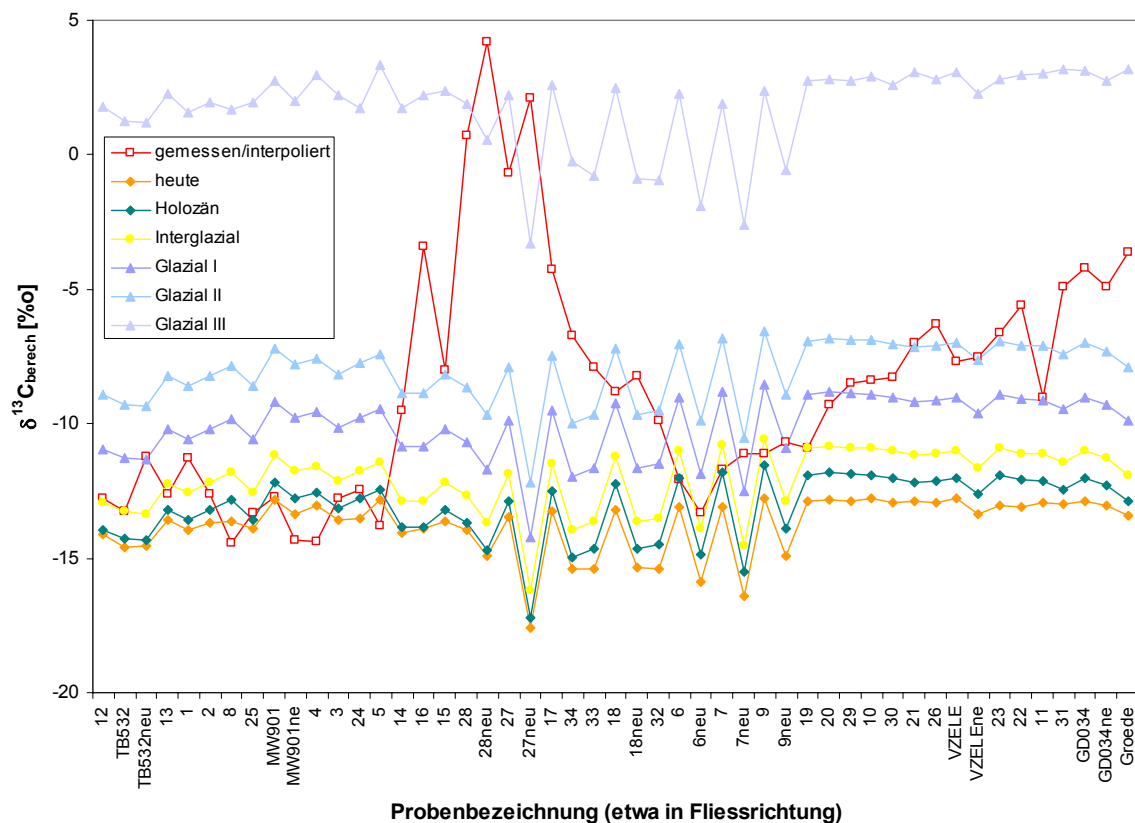


Fig. 4.10: Test offenes System – Theoretisch berechnete  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Wasserproben für verschiedene Klimabedingungen in einem offenen System und Vergleich mit den tatsächlich gemessenen Werten

Es ergeben sich folgende Trends (trotz der beschriebenen Einschränkungen und Probleme bei einem solchen Test):

- Auffallend ist, dass im Bereich des Infiltrationsgebiets (heutige bis holozäne Klimaverhältnisse) eher teilweise geschlossene Bedingungen geherrscht haben in Übereinstimmung mit den Edelgastemperaturen und der bereits erfolgten Auslaugung von Calcit (Probe 12 bis 14).

- Weiter in Fließrichtung könnte die Grundwasserversickerung tatsächlich unter vollständig offenen Bedingungen stattgefunden haben (Probe 2 bis 5), wobei der pH-Wert zur Zeit der Infiltration einiger Proben niedriger gelegen haben muss als heute gemessen und das Klima eher heutigen bis holozänen Bedingungen entsprach, letzteres lässt sich jedoch nicht unbedingt mit den Ergebnissen der Edelgasmessungen vereinbaren (s. Kap. 3.5.5.4).
- Danach folgen die Proben aus dem sekundären Infiltrationsgebiet Eeklo, für die aufgrund der Testergebnisse eine Infiltration unter offenen Bedingungen vollständig ausgeschlossen werden kann (Einfluss ab Probe 27 bis 33 nachlassend, wohl eiszeitlich infiltriert und eher wieder Tendenz zu offenen Bedingungen), dies wird durch die hydrochemischen Ergebnisse aber nicht bestätigt.
- Die folgenden Grundwässer ab ca. Probe 6 sind eiszeitlich unter eher offenen Bedingungen, aber mit niedrigerem pH-Wert als heute infiltriert (bis ca. Probe 19).
- Dann herrschten wieder zunehmend geschlosseneren Systembedingungen unter einem relativ kaltzeitlichen Klima in Fließrichtung, dies lässt sich aber hydrochemisch nicht bestätigen.

Allerdings muss davon ausgegangen werden, dass weitere Prozesse (z. B. Kationenaustausch, Silikathydrolyse, Isotopenaustausch, Mischungskorrosion etc.), die bei diesem Test nicht berücksichtigt wurden, geschlossene Bedingungen vortäuschen und zum beobachteten Anstieg im  $\delta^{13}\text{C}$ -Verlauf geführt haben. Insgesamt sind vollständig offene Systembedingungen für den Ledo-Paniselian-Aquifer unrealistisch.

#### 4.3.2.4 Abschätzung des $\delta^{13}\text{C}$ und $a_0^{14}\text{C}$ im Infiltrationswasser

Da für einige der Korrekturmodelle auch der anfängliche  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des bei der Infiltration gelösten Karbonats ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$  oder  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Infil}}$ ) benötigt wird (s. Kap. 4.3.3), kann dieser anhand der für die jeweiligen Klima- und  $\text{pCO}_2$ -Bedingungen ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für das Boden- $\text{CO}_2$  (Tab. 4.6) mit dem Computercode PHREEQC und den im Folgenden beschriebenen Gleichungen abgeschätzt werden. Dabei kann zwischen folgenden Systembedingungen für die Lösung von Calcit bei der Infiltration des Grundwassers unterschieden werden:

- chemisch und isotopisch offenes System für die Calcitlösung
- chemisch offenes und isotopisch geschlossenes System für die Calcitlösung
- chemisch und isotopisch geschlossenes System für die Calcitlösung.

Eine ähnliche Vorgehensweise ist bereits in Van der Kemp et al. (2000) vorgeschlagen worden, allerdings blieb in dieser Arbeit die Klimaentwicklung (Temperatur) der letzten Eiszeit und im Holozän unberücksichtigt.

In einem **chemisch und isotopisch offenen System für die Calcitlösung** wird die molale Zusammensetzung ( $m\text{CO}_2$ ,  $m\text{HCO}_3^-$  und  $m\text{CO}_3^{2-}$ ) des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) im Infiltrationswasser im Gleichgewicht mit Calcit (d. h. Calcitsättigung) und Boden- $\text{CO}_2$  für die drei verschiedenen Temperaturbereiche und das jeweilige  $\text{pCO}_2$ -Spektrum mit PHREEQC berechnet (vgl. Tab. 4.5). Die entsprechenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden anhand der entsprechenden Konzentrationen sowie der Anreicherungsfaktoren in Tab. 4.4 (Glg. 4.2.3a, b, c) bestimmt.

Daraus lässt sich der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des im Infiltrationswasser gelösten DIC ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC Infil}}$ ) berechnen:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC Infil}} = \frac{m\text{CO}_2 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + m\text{HCO}_3^- \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + m\text{CO}_3^{2-} \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}}{m\text{DIC}_{\text{Infil}}} \quad (\text{Glg. 4.3.6})$$

mit:

$m\text{CO}_2$ ,  $m\text{HCO}_3^-$ ,  $m\text{CO}_3^{2-}$ ,  $m\text{DIC}_{\text{Infil}}$ : der molalen Konzentration der entsprechenden gelösten Karbonatspezies

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$ ,  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC Infil}}$ : den jeweiligen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten.

Die entsprechende Bandbreite der auf diese Weise berechneten  $\delta^{13}\text{C}$ -Anfangswerte für DIC im Infiltrationswasser beträgt für den relevanten  $\text{pCO}_2$ -Bereich 0.22 bis -14.86 ‰ (vgl. Tab. 4.6).

Die anfängliche  $^{14}\text{C}$ -Aktivität für das im Infiltrationswasser gelöste Karbonat wird mit einem entsprechenden Ansatz bestimmt, jedoch mit doppelt so grossen Anreicherungsfaktoren als bei  $\delta^{13}\text{C}$ . Die  $a_0$   $^{14}\text{C}$ -Bandbreite für DIC im Infiltrationsgebiet beträgt 101.3 bis 99.2 pmC (vgl. Tab. 4.6).

In einem **chemisch offenen und isotopisch geschlossenen System für die Calcitlösung** ist die molale Zusammensetzung des Infiltrationswassers identisch mit derjenigen des obigen Falls (Tab. 4.5). Da jedoch kein Isotopenaustausch zwischen dem gelösten Karbonat und dem Boden- $\text{CO}_2$  auftritt, entspricht der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der  $\text{HCO}_3^-$ - und  $\text{CO}_3^{2-}$ -Spezies dem Durchschnitt aus dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für das gelöste  $\text{CO}_2$  unter Berücksichtigung des entsprechenden Anreicherungsfaktors für das gelöste  $\text{CO}_2$  (vgl. Tab. 4.4, Glg. 4.2.3a) und dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für  $\text{CaCO}_3$  (1.67 ‰, vgl. Tab. 3.10) nach folgender Gleichung:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC Infil}} = \frac{m\text{CO}_2 \cdot \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + 0.5 \cdot (m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}}) \cdot (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \delta^{13}\text{C}_{\text{Calcit}})}{m\text{DIC}_{\text{Infil}}} \quad (\text{Glg. 4.3.7})$$

Die entsprechende Bandbreite der auf diese Weise berechneten  $\delta^{13}\text{C}$ -Anfangswerte für DIC im Infiltrationswasser beträgt -4.91 bis -13.41 ‰ (vgl. Tab. 4.6).

Die  $^{14}\text{C}$ -Anfangsaktivität für das im Infiltrationswasser gelöste Karbonat wird mit einem entsprechenden Ansatz bestimmt, jedoch mit doppelt so grossen Anreicherungsfaktoren. Die  $a_0$   $^{14}\text{C}$ -Bandbreite für DIC im Infiltrationsgebiet beträgt 50.1 bis 59.0 pmC (vgl. Tab. 4.6).

In einem **chemisch und isotopisch geschlossenen System für die Calcitlösung** wird der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des im Infiltrationswasser gelösten DIC unter Berücksichtigung des entsprechenden Anreicherungsfaktors für das gelöste  $\text{CO}_2$  (Tab. 4.4, Glg. 4.2.3a) folgendermassen bestimmt:

$$\delta^{13}C_{DIC_{Infil}} = \frac{(mDIC_{final} - mDIC_{initial}) \cdot \delta^{13}C_{Calcit} + mDIC_{initial} \cdot \delta^{13}C_{CO_2}}{mDIC_{final}} \quad (\text{Glg. 4.3.8})$$

mit:

$mDIC_{initial}$ : der molalen DIC-Konzentration im Gleichgewicht mit dem Boden-CO<sub>2</sub> (ohne Calcitgleichgewicht, vgl. Tab. 4.5)

$mDIC_{final}$ : der molalen DIC-Konzentration im Gleichgewicht mit dem Boden-CO<sub>2</sub> und Calcit (ohne Gleichgewicht mit Boden-CO<sub>2</sub>, vgl. Tab. 4.5)

Die entsprechende Bandbreite der auf diese Weise berechneten  $\delta^{13}C$ -Anfangswerte für DIC im Infiltrationswasser beträgt -0.58 bis -11.75 ‰ (Tab. 4.6).

Tab. 4.5: Die Entwicklung des Karbonatsystems im Infiltrationswasser für verschiedene Systembedingungen

Klima	log pCO <sub>2</sub>	pH		mCO <sub>2</sub>			mHCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>			mCO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>			mDIC		
		1, 2	3	1, 2	3	initial final	1, 2	3	initial final	1, 2	3	initial final	1, 2	3	initial final
Glazial	-3.6	8.38	5.85 10.35	1.81E-05	1.88E-05	1.16E-08	1.29E-03	3.79E-06	7.61E-05	9.25E-06	7.30E-11	4.81E-05	1.33E-03	2.26E-05	1.31E-04
	-3.5	8.32	5.78 10.31	2.28E-05	2.35E-05	1.40E-08	1.40E-03	4.04E-06	8.29E-05	8.67E-06	6.64E-11	4.76E-05	1.45E-03	2.75E-05	1.38E-04
	-3.4	8.25	5.71 10.26	2.87E-05	2.94E-05	1.74E-08	1.52E-03	4.33E-06	9.19E-05	8.13E-06	6.10E-11	4.68E-05	1.57E-03	3.37E-05	1.46E-04
	-3.3	8.19	5.64 10.20	3.61E-05	3.68E-05	2.28E-08	1.65E-03	4.66E-06	1.04E-04	7.62E-06	5.64E-11	4.57E-05	1.71E-03	4.15E-05	1.57E-04
	-3.2	8.12	5.58 10.12	4.54E-05	4.62E-05	3.12E-08	1.79E-03	5.04E-06	1.19E-04	7.15E-06	5.25E-11	4.41E-05	1.86E-03	5.12E-05	1.71E-04
	-3.1	8.06	5.52 10.03	5.71E-05	5.79E-05	4.51E-08	1.94E-03	5.47E-06	1.40E-04	6.71E-06	4.92E-11	4.21E-05	2.02E-03	6.34E-05	1.89E-04
	-3.0	7.99	5.45 9.92	7.19E-05	7.27E-05	6.86E-08	2.10E-03	5.95E-06	1.67E-04	5.41E-06	4.65E-11	3.94E-05	2.20E-03	7.87E-05	2.14E-04
Interglazial	-2.9	7.91	5.40 9.80	7.78E-05	7.87E-05	8.76E-08	2.13E-03	6.40E-06	1.81E-04	6.10E-06	5.09E-11	3.71E-05	2.23E-06	8.51E-05	2.25E-04
	-2.8	7.85	5.34 9.68	9.80E-05	9.89E-05	1.40E-07	2.31E-03	7.00E-06	2.19E-04	5.72E-06	4.85E-11	3.40E-05	2.44E-06	1.06E-04	2.60E-04
	-2.7	7.78	5.28 9.55	1.23E-04	1.24E-04	2.35E-07	2.51E-03	7.69E-06	2.68E-04	5.37E-06	4.64E-11	3.05E-05	2.66E-03	1.32E-04	3.06E-04
	-2.6	7.72	5.23 9.40	1.55E-04	1.56E-04	4.07E-07	2.72E-03	8.45E-06	3.31E-04	5.05E-06	4.47E-11	2.68E-05	2.91E-03	1.65E-04	3.65E-04
Holozän	-2.5	7.64	5.18 9.27	1.70E-04	1.71E-04	5.43E-07	2.76E-03	9.15E-06	3.61E-04	4.87E-06	4.91E-11	2.46E-05	2.96E-03	1.80E-04	3.93E-04
	-2.4	7.58	5.12 9.11	2.14E-04	2.15E-04	9.75E-07	2.99E-03	1.01E-05	4.48E-04	4.58E-06	4.76E-11	2.11E-05	3.25E-06	2.25E-04	4.77E-04
	-2.3	7.51	5.07 8.94	2.69E-04	2.70E-04	1.79E-06	3.25E-03	1.12E-05	5.57E-04	4.30E-06	4.63E-11	1.79E-05	3.56E-03	2.81E-04	5.85E-04
	-2.2	7.45	5.01 8.77	3.39E-04	3.40E-04	3.31E-06	3.53E-03	1.24E-05	6.95E-04	4.05E-06	4.51E-11	1.51E-05	3.92E-03	3.52E-04	7.21E-04
	-2.1	7.38	4.96 8.59	4.26E-04	4.28E-04	6.18E-06	3.83E-03	1.37E-05	8.65E-04	3.81E-06	4.41E-11	1.26E-05	4.32E-03	4.41E-04	8.93E-04
	-2.0	7.32	4.90 8.41	5.36E-04	5.38E-04	1.15E-05	4.16E-03	1.52E-05	1.08E-03	3.59E-06	4.32E-11	1.06E-05	4.76E-03	5.53E-04	1.11E-03
	-1.9	7.25	4.85 8.24	6.75E-04	6.77E-04	2.13E-05	4.52E-03	1.69E-05	1.34E-03	3.39E-06	4.25E-11	8.85E-06	5.27E-03	6.94E-04	1.38E-03
	-1.8	7.19	4.80 8.07	8.50E-04	8.52E-04	3.89E-05	4.91E-03	1.89E-05	1.65E-03	3.20E-06	4.18E-11	7.46E-06	5.85E-03	8.71E-04	1.71E-03
	-1.7	7.12	4.74 7.90	1.07E-03	1.07E-03	6.98E-05	5.34E-03	2.10E-05	2.03E-03	3.02E-06	4.12E-11	6.33E-06	6.51E-03	1.09E-03	2.13E-03
	-1.6	7.06	4.69 7.74	1.35E-03	1.35E-03	1.23E-04	5.80E-03	2.34E-05	2.48E-03	2.85E-06	4.07E-11	5.41E-06	7.27E-03	1.37E-03	2.63E-03
	-1.5	6.99	4.64 7.59	1.70E-03	1.70E-03	2.10E-04	6.31E-03	2.61E-05	3.00E-03	2.70E-06	4.02E-11	4.68E-06	8.14E-03	1.73E-03	3.25E-03

<sup>1</sup> chemisch und isotopisch offenes System

<sup>2</sup> chemisch offenes und isotopisch geschlossenes System

<sup>3</sup> chemisch und isotopisch geschlossenes System

Die <sup>14</sup>C-Anfangsaktivität ( $a_0^{14}C_{DIC}$ ) des Infiltrationswassers lässt sich mit einem einfachen Ansatz wie folgt berechnen:

$$a_0^{14}C_{DIC} = \frac{mDIC_{initial}}{mDIC_{final}} \cdot a_{initial}CO_2 \quad (\text{Glg. 4.3.9})$$

mit:

$a_{initial}CO_2$ : der Anfangsaktivität für das gelöste  $CO_2$ , berechnet aus der  $pCO_2$ -abhängigen  $^{14}C$ -Aktivität des Bodengas mit einem entsprechenden temperaturabhängigen doppelten Anreicherungsfaktor.

Tab. 4.6: Inputwerte für  $\delta^{13}C$  und  $^{14}C$  im Bodengas und im gelösten anorganischen Karbonat des Infiltrationswassers

Klimaperiode	log $pCO_2$	$C_{CO_2 \text{ atm}}$ [atm]	$\delta^{13}C_{\text{Boden}}$	$\delta^{13}C_{\text{Infil}}$ 1	$\delta^{13}C_{\text{Infil}}$ 2	$\delta^{13}C_{\text{Infil}}$ 3	$^{14}C_{\text{Boden}}$	$^{14}C_{\text{Infil}}$ 1	$^{14}C_{\text{Infil}}$ 2	$^{14}C_{\text{Infil}}$ 3
Glazial	-3.6	0.00025	-10.23	0.22	-4.91	-0.58	99.81	101.33	50.10	17.12
	-3.5	0.00032	-12.77	-2.33	-6.20	-1.45	99.67	101.18	50.14	19.89
	-3.4	0.00040	-14.80	-4.36	-7.25	-2.41	99.56	101.09	50.22	22.97
	-3.3	0.00050	-16.40	-5.97	-8.08	-3.43	99.47	100.94	50.28	26.30
	-3.2	0.00063	-17.68	-7.30	-8.77	-4.49	99.40	100.92	50.44	29.76
	-3.1	0.00079	-18.69	-8.34	-9.32	-5.54	99.34	100.84	50.59	33.21
	-3.0	0.001	-19.50	-9.19	-9.77	-6.56	99.30	100.69	50.74	36.49
Interglazial	-2.9	0.00126	-19.52	-9.71	-9.80	-6.77	99.29	100.57	50.85	37.42
	-2.8	0.00159	-20.16	-10.39	-10.18	-7.68	99.26	100.47	51.07	40.30
	-2.7	0.00199	-20.66	-10.96	-10.51	-8.46	99.23	100.43	51.36	42.70
	-2.6	0.00251	-21.06	-11.43	-10.80	-9.10	99.21	100.32	51.67	44.65
Holozän	-2.5	0.00316	-21.19	-12.04	-10.89	-9.30	99.20	100.13	51.82	45.25
	-2.4	0.00398	-21.48	-12.42	-11.15	-9.76	99.18	100.05	52.22	46.59
	-2.3	0.00501	-21.71	-12.74	-11.38	-10.12	99.17	99.95	52.66	47.58
	-2.2	0.00631	-21.90	-13.04	-11.61	-10.39	99.16	99.88	53.18	48.30
	-2.1	0.00794	-22.04	-13.31	-11.83	-10.60	99.15	99.78	53.75	48.85
	-2.0	0.01	-22.16	-13.57	-12.07	-10.77	99.15	99.70	54.41	49.30
	-1.9	0.01259	-22.25	-13.82	-12.31	-10.93	99.14	99.61	55.15	49.77
	-1.8	0.01585	-22.33	-14.07	-12.56	-11.10	99.14	99.49	55.96	50.26
	-1.7	0.01995	-22.38	-14.32	-12.82	-11.28	99.13	99.40	56.88	50.87
	-1.6	0.02512	-22.43	-14.59	-13.11	-11.49	99.13	99.30	57.89	51.58
	-1.5	0.03162	-22.47	-14.87	-13.41	-11.75	99.13	99.18	59.0	52.54

<sup>1</sup> chemisch und isotopisch offenes System

<sup>2</sup> chemisch offenes und isotopisch geschlossenes System

<sup>3</sup> chemisch und isotopisch geschlossenes System

Die  $\delta^{14}\text{C}$ -Bandbreite für das gelöste Karbonat DIC im Infiltrationsgebiet beträgt 17.1 bis 52.5 pmC (Tab. 4.6). Bei sämtlichen dieser Berechnungen wurde insgesamt eine geringfügige Verdünnung ( $0.001 \times$ ) durch Meerwasser ( $\delta^{13}\text{C}$ : 1.5 ‰) vernachlässigt.

Fig. 4.11 zeigt die wahrscheinliche Entwicklung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts im Bodengas und im anfänglichen Infiltrationswasser in den drei verschiedenen Systemen für die Calcitlösung. Die Unstetigkeiten im Verlauf der Kurven charakterisieren die Temperaturübergänge bei den verschiedenen gewählten Klimabedingungen.

Die Systembedingungen für die Calcitlösung und die Beiträge zum DIC-Reservoir widerspiegeln sich in der Entwicklung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts für DIC (Tab. 4.6 bzw. 'Test offenes System' weiter oben, Kap. 4.3.2.3). Bei allen drei Bedingungen kommt es zu einer Anreicherung des  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , wenn Karbonat gelöst wird.

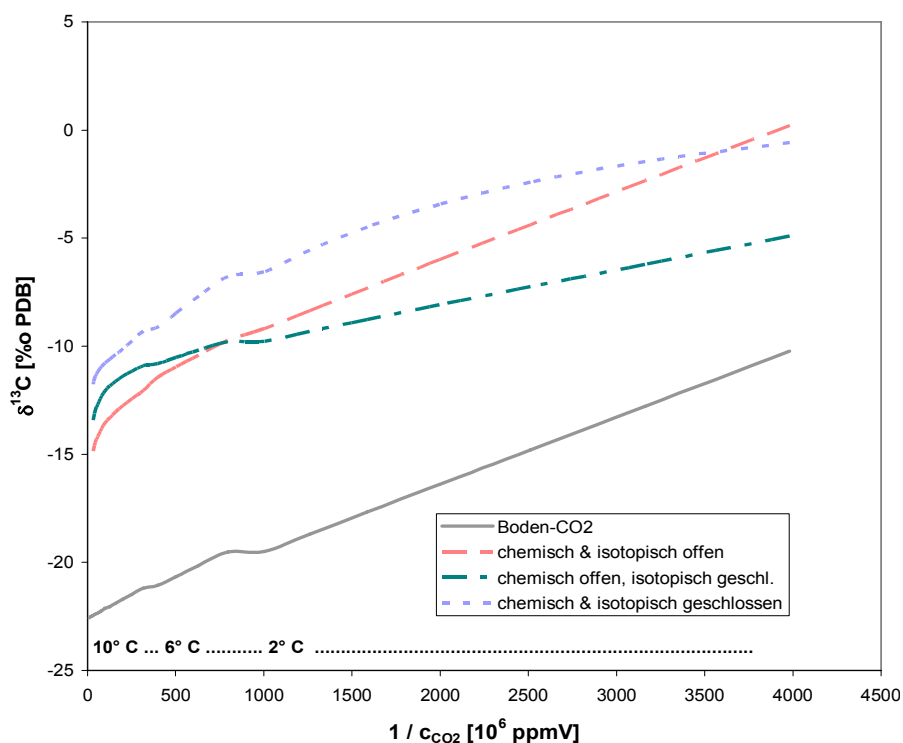


Fig. 4.11: Darstellung von  $\delta^{13}\text{C}$  des Boden- $\text{CO}_2$  und DIC bei der Infiltration als Funktion der reziproken  $\text{CO}_2$ -Konzentration für im Boden produziertes  $\text{CO}_2$  ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} = -27$  ‰) für unterschiedliche Systembedingungen für die Calcitlösung ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Calcit}} = 1.67$  ‰) und Klimabedingungen

Unter offenen Bedingungen geschieht dies durch zunehmende Fraktionierung des  $^{13}\text{C}$  zwischen Bodengas und DIC bei zunehmendem pH-Wert (entspricht der Differenz der berechneten Anreicherungs-faktoren aus Glg. 4.2.3b und 4.2.3a). Wenn der pH-Wert ansteigt, wird die starke Anreicherung zwischen dem Boden- $\text{CO}_2$  und dem  $\text{HCO}_3^-$  zunehmend bedeutender und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  entsprechend erhöht. Jedoch wird dieser Wert immer noch durch den  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Bodengases kontrolliert. Das gelöste Karbonat ist aufgrund der Fraktionierung der  $\text{HCO}_3^-$ -Spezies bei einem  $\text{pCO}_2 < \text{ca. } 10^{-2}$  etwa 9 bis 10 ‰ (Temperaturbereich 2 – 10° C) gegenüber dem Bodengas angereichert. Bei höherem  $\text{pCO}_2$  tragen zunehmend die gelösten  $\text{CO}_2$ -Spezies ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) zum gesamten DIC bei, und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des DIC wird leichter.

Beim chemisch offenen und isotopisch geschlossenen System stammt DIC zur Hälfte aus dem Boden-CO<sub>2</sub> und zur Hälfte aus dem Calcit ( $\delta^{13}\text{C}$ : 1.67 ‰). Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des DIC bildet daher in etwa den Mittelwert aus beiden Werten, bei höheren pCO<sub>2</sub>-Werten bewirkt ein zunehmender Anteil an H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Spezies wiederum eine Abreicherung.

Die Entwicklung von  $\delta^{13}\text{C}$  in einem geschlossenen System verläuft wesentlich drastischer, da dort der Einfluss der Calcitlösung zum Tragen kommt. Im chemisch und isotopisch geschlossenen System wird bei niedrigem pCO<sub>2</sub>  $\delta^{13}\text{C}$  des DIC durch Calcit dominiert, während bei höherem Partialdruck der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des DIC in etwa dem Mittelwert aus der Kurve des offenen Systems und Calcit entspricht, wiederum mit einer gewissen Krümmung aufgrund der zunehmenden Bedeutung der H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Spezies.

Fig. 4.12 stellt die entsprechenden anfänglichen <sup>14</sup>C-Aktivitäten des bei der Infiltration gelösten DIC sowie des Bodengases unter verschiedenen Systembedingungen dar. Die <sup>14</sup>C-Aktivitätskurven können entsprechend der <sup>13</sup>C-Kurven interpretiert werden.

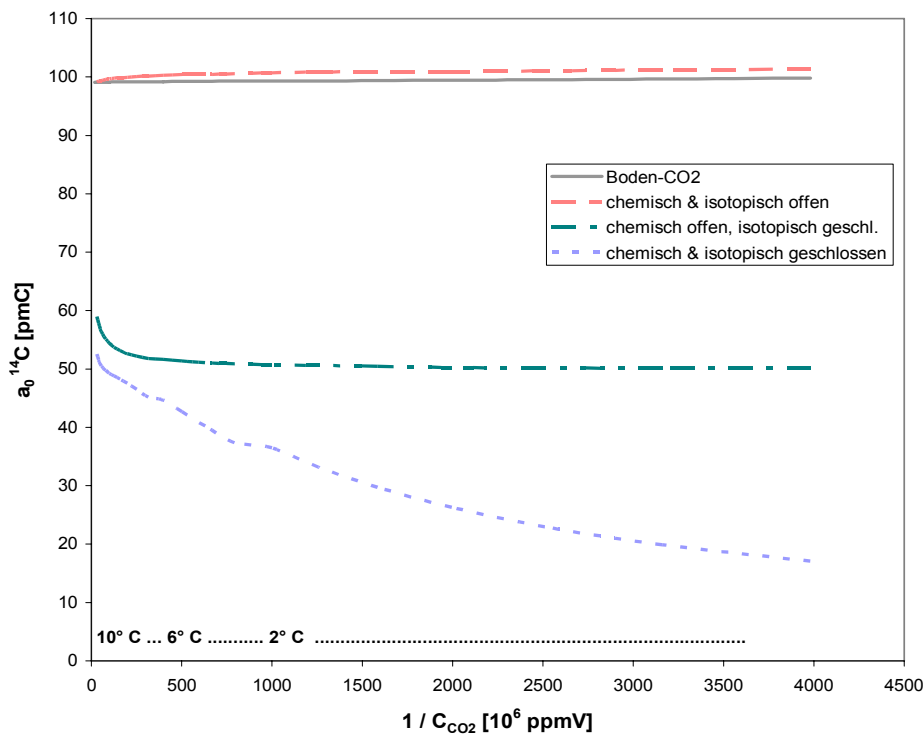
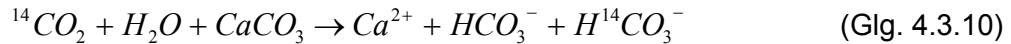


Fig. 4.12: <sup>14</sup>C-Anfangsaktivität von Boden-CO<sub>2</sub> und DIC des Infiltrationswassers als Funktion der reziproken CO<sub>2</sub>-Konzentration für im Boden produziertes CO<sub>2</sub> ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Prod}} = -27$  ‰) für unterschiedliche Systembedingungen für die Calcitlösung ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Calcit}} = 1.67$  ‰) und Klimabedingungen ( $^{14}\text{C}_{\text{Atm}} = 100$  pmC)

Unter vollständig offenen Bedingungen tauscht DIC ständig mit dem unendlich grossen <sup>14</sup>C-aktiven Bodengas-Reservoir aus. In diesem Fall wird die ursprüngliche Aktivität des DIC ( $a_0^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ ) kaum verändert und beträgt immer noch etwa 100 pmC. Die <sup>14</sup>C-Aktivität des DIC ist im vollständig offenen System um etwa 2 pmC (Fraktionierungsfaktor bzgl. <sup>13</sup>C  $\times$  ca. 2.3) gegenüber dem Bodengas angereichert.

Unter isotopisch geschlossenen Bedingungen bewirkt die Stöchiometrie der Calcitlösung durch Kohlensäure eine ca. 50 %ige Verdünnung des ursprünglichen  $^{14}\text{C}$ :



und entspricht bei höherem  $\text{pCO}_2$  dem Mittelwert aus Bodengas und  $^{14}\text{C}$ -freiem Calcit, mit einem zunehmenden Beitrag der Boden- $\text{CO}_2$ -Komponente. Im geschlossenen System wird die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität des DIC bei niedrigem  $\text{pCO}_2$  vorwiegend durch Calcit bestimmt, und  $a_0^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  ist daher niedrig.

Unter vollkommen geschlossenen Bedingungen beruht die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Zunahme ausschliesslich auf der Mischung zwischen dem gelösten anorganischen Kohlenstoff DIC aus dem Boden ( $\delta^{13}\text{C}$  ca. -12 bis -20 ‰) und marinem Karbonat ( $\delta^{13}\text{C}$ : ca. 0 ‰, im Falle des Ledo-Paniselian-Aquifers +1.67 ‰).

Die tatsächlichen Verhältnisse bei den Systembedingungen liegen wohl irgendwo dazwischen (vgl. Kap. 4.2.2), die meisten Grundwässer erreichen eine Calcit-Sättigung auf dem Weg zwischen offenen und geschlossenen Bedingungen.

#### 4.3.3 Korrekturmodelle für die Bestimmung von $^{14}\text{C}$ -Modellaltern im Grundwasser

Traditionsgemäss werden bei der  $^{14}\text{C}$ -Datierung von Grundwässern die beiden Schwierigkeiten – Definition der anfänglichen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität  $a_0^{14}\text{C}$  entlang des Fliesspfads und Abschätzung von  $a_0^{14}\text{C}$  für chemische Reaktionen, die bis zum Beprobungspunkt mit der gemessenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität entlang des Fliesspfads im Aquifer auftreten – kombiniert, um ein Korrekturmodell zu entwickeln, das für eine einzelne Wasserprobe an einer beliebigen Stelle im Aquifer angewendet werden kann. Für diesen Fall werden die hydrochemische Zusammensetzung,  $\delta^{13}\text{C}$  und  $^{14}\text{C}$  des gelösten anorganischen Kohlenstoffs DIC für eine einzelne Wasserprobe gemessen. Ein Korrekturmodell, welches sämtliche, das anorganische Kohlenstoffreservoir beeinflussenden Reaktionen berücksichtigt, wird auf eine einzelne Wasseranalyse angewendet, um die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität zu definieren, die im beobachteten Wasser erwartet wird, sofern kein Zerfall von  $^{14}\text{C}$  auftritt. Diese korrigierte  $^{14}\text{C}$ -Aktivität wird in der Zerfallsgleichung mit der gemessenen verglichen und daraus das  $^{14}\text{C}$ -Modellalter des Grundwassers bestimmt.

Viele dieser Korrekturmodelle erfordern die Definition der  $^{14}\text{C}$ -Aktivität und des  $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisses von Boden- $\text{CO}_2$  und Karbonatmineralien, die im Aquifer gelöst werden (vgl. auch Kap. 4.3.2). Die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität von Boden- $\text{CO}_2$  wird i. A. als 100 pmC angenommen. Die in der Literatur häufig beschriebenen Korrekturmodelle bezüglich des anorganischen Kohlenstoffs sind Tamers (1975), Ingerson & Pearson (1964), Mook (1972), Fontes & Garnier (1979) und Eichinger (1983). Diese Modelle berücksichtigen – in unterschiedlichem Ausmass – Prozesse im Hinblick auf den Austausch von gelöstem anorganischem Kohlenstoff durch Lösung von Karbonatmineralien und in manchen Fällen auch eine Korrektur für weitere einfache Mineral – Grundwasser-Reaktionen, wie z. B. Kationenaustausch (kann den Karbonatmineral-Massentransfer beeinflussen) und Isotopenaustausch mit Karbonatmineralien bei der Infiltration. Diese traditionelle Vorgehensweise ist oftmals gut geeignet für viele Karbonataquifere, in denen die Lösung von Karbonatmineralien die vorrangige Reaktion für die Kohlenstoffisotopen-



entwicklung des Grundwassers ist. Jedoch ist ein detaillierteres Vorgehen bei der Modellierung erforderlich für Grundwässer, bei denen Prozesse wie z. B. Oxidation von organischem Material, inkongruente Karbonatlösung und Karbonatmineralrekristallisation auftreten. Eine zuverlässige  $^{14}\text{C}$ -Datierung hängt von der quantitativen Berücksichtigung aller Kohlenstoffquellen und -senken im System ab, welche die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität des Wassers beeinflussen.

Die Kohlenstoffgeochemie umfasst Wechselwirkungen mit der Atmosphäre, Biosphäre und Geosphäre (s. Kap. 4.1), daraus ergeben sich vielfache Kohlenstoffquellen und -senken, die zeitlich und räumlich variieren können. Die anfänglich einfachen  $^{14}\text{C}$ -Korrekturmodelle (s. z. B. Kalin in Cook & Herczeg 2000), die das  $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis verwenden, um diesen Quellen und Senken Rechnung zu tragen, wurden zunehmend komplexer – auch in ihrer Anwendung. Mithilfe von Kohlenstoffisotopenmodellen wird der Austausch zwischen Lösung / Ausfällung in der ungesättigten Zone bilanziert und die geochemische Evolution sowie der Isotopen-Massentransfer während des Grundwasserflusses modelliert. Zudem wird auch immer häufiger das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope ( $\delta^{13}\text{C}$ ) zum besseren Verständnis dieses komplexen Systems verwendet. Im Folgenden wird die  $^{14}\text{C}$ -Datierung des gelösten anorganischen Kohlenstoffs in den beprobten Grundwässern des Ledo-Paniselian-Aquifers mit den verschiedenen Modellen näher beschrieben, die  $^{14}\text{C}$  für die Massenbilanz des gelösten anorganischen Kohlenstoffs (DIC) während der Versickerung und den in Grundwasserflussrichtung ablaufenden geochemischen Prozessen und Reaktionen berücksichtigen. Danach werden die auf diese Weise kalibrierten Modellalter in Zusammenhang mit der Interpretation der Daten näher erläutert. Dabei wird in erster Linie untersucht, inwiefern die  $^{14}\text{C}$ -Informationen zum Verständnis der hydrogeologischen Prozesse im Aquifer beitragen und die kalibrierten Modellalter Hinweise über vergangene Klimaänderungen geben können.

Für die Datierung eines Grundwassers muss bekannt sein:

- Welcher Anteil des gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoffs (TDIC) im Grundwasser zum Zeitpunkt der Infiltration aus dem atmosphärischen Kohlendioxid stammt und
- wie Isotopenaustausch aus Rekristallisierungs / Umkristallisierungs- und Ausfällungsreaktionen den  $^{14}\text{C}$ -Gehalt des TDIC verändert.

Die wichtigsten geochemischen Reaktionen, welche die  $^{14}\text{C}$ -Anfangsaktivität im Boden und entlang eines Grundwasserfließpfads verändern können (Verdünnung und  $^{14}\text{C}$ -Erniedrigung) sind grundsätzlich:

- *Calcitlösung* (diese beginnt bereits mit der Versickerung im Infiltrationsgebiet), der  $\text{Ca}^{2+}$ -Verlust aus dem Grundwasser durch Kationenaustausch ist neben der Sulfatreduktion (s. weiter unten) im Ledo-Paniselian-Aquifer einer der wichtigsten Prozesse für die Lösung von Calcit, welche das scheinbare  $^{14}\text{C}$ -Alter der Grundwässer ansteigen lässt,
- *Dolomitlösung* (d. h. Dedolomitisierung mit damit verbundener Ausfällung von sekundärem Calcit) verdünnt zusätzlich den  $^{14}\text{C}$ -Gehalt im Grundwasser,
- *Austausch* mit der Aquifermatrix,
- Oxidation alter organischer Substanzen innerhalb des Aquifers und weitere biochemische Reaktionen (*Methanogenese*, *Sulfatreduktion*) sowie
- *Diffusion* von  $^{14}\text{C}$  in die Aquifermatrix.

Diese Reaktionen und die Entwicklung des Karbonatsystems können drastisch die Anfangsaktivität  $a_0^{14}\text{C}$  des gelösten anorganischen und auch organischen Kohlenstoffs (DIC und DOC) verdünnen und damit eine "künstliche" Alterung des Grundwassers durch Verdünnung des  $^{14}\text{C}$  bewirken. Der Verdünnung von  $^{14}\text{C}$  durch die genannten Reaktionen wird in der Zerfallsgleichung (Glg. 4.3.2) mit dem Verdünnungsfaktor oder der Verdünnungsfraction  $q$  Rechnung getragen:

$$t = -8267 \cdot \ln \left( \frac{a_t^{14}\text{C}}{q \cdot a_0^{14}\text{C}} \right) \quad (\text{Glg. 4.3.11})$$

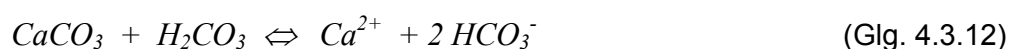
Die Bestimmung dieses Verdünnungsfaktors ist allerdings schwierig und erfordert eine grosse Sorgfalt bei der Festlegung der beteiligten geochemischen Prozesse.

Für die Bestimmung der korrigierten  $^{14}\text{C}$ -Modellalter der untersuchten Wasserproben im Ledo-Paniselian-Aquifer wurden Spreadsheet-Berechnungen sowie die Computer-codes NETPATH Version 2.0 (Plummer et al. 1994) und PHREEQC Version 2 (Parkhurst & Appelo 1999, zur Bestimmung der Infiltrationsbedingungen, s. Tab. 4.5) verwendet. Die Ergebnisse der Spreadsheet- und NETPATH-Berechnungen sind in Tab. 4.9 dargestellt.

Im Folgenden werden zunächst die Modelle abgehandelt, welche die scheinbaren Grundwasseralter mithilfe einer Korrektur für die Karbonatlösung korrigieren. Dies geschieht mit vereinfachten statistischen Modellen, über Mischungsmodelle bis hin zu prozessorientierten Modellen. Eine ausführliche Beschreibung der Korrekturmodelle findet sich beispielsweise auch in Kalin (in Cook & Herczeg 2000) sowie Clark & Fritz (1997). Diese in der Literatur beschriebenen Modelle wurden teilweise bezüglich der unterschiedlichen Infiltrations- bzw. Klimabedingungen (Glazial, Interglazial, heutiges Klima) modifiziert (vgl. Kap. 4.3.2).

#### 4.3.3.1 Korrekturmodelle für die Karbonatlösung

Die Konzentration von  $\text{CO}_2$  ist in der Bodenzone bis zu 100-mal höher als in der Atmosphäre aufgrund mikrobieller Aktivität im Boden sowie Assimilation über die Pflanzenwurzeln (vgl. Anfang Kap. 4). Aus diesem Grund stammt unter *normalen* geochemischen Bedingungen der Hauptanteil an Kohlenstoff in infiltrierenden bzw. neugebildeten Grundwässern aus dem Boden- $\text{CO}_2$ . Während der Infiltration bzw. Grundwasserneubildung steuert die Lösung von  $\text{CO}_2$  mit der Bildung von Kohlensäure ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) die Lösung von Karbonat- und Silikatmineralien. Solange eine unbegrenzte  $\text{CO}_2$ -Menge zur Verfügung steht, d. h. in einem offenen System, wird die Minerallösung fortgesetzt. Die Reaktion von Kohlensäure mit Karbonatmineralien verdünnt die ursprüngliche Kohlenstoffisotopenzusammensetzung. Wenn Karbonatmineralien in der Infiltrationszone auftreten, wird die ursprüngliche Isotopenzusammensetzung eine Mischung dieser beiden Kohlenstoffquellen darstellen.



Bei den Modellberechnungen wurde zunächst abgeschätzt, wieviel Kohlendioxid das Wasser vermutlich in der ungesättigten Zone aufgenommen hat. Desweiteren wurde für die wichtigsten Mineralien (z. B. Calcit) berechnet, welche Mengen während der

gesamten Grundwasserevolution gelöst worden sein müssen. Damit konnten die  $^{14}\text{C}$ -Anfangskonzentrationen des gelösten Karbonats entsprechend korrigiert werden. Aus den korrigierten  $^{14}\text{C}$ -Anfangskonzentrationen wurden schliesslich unter Benützung des Piston-Flow-Modells die  $^{14}\text{C}$ -Modellalter berechnet. Die Ergebnisse sind also repräsentativ, wenn eine einheitliche Herkunft der Wässer angenommen werden kann.

Bei den im Folgenden erläuterten und für den untersuchten Aquifer getesteten Korrekturmodellen für die verschiedenen Verdünnungsprozesse wird angenommen, dass das biogene  $\text{CO}_2$  einen  $^{14}\text{C}$ -Gehalt von 100 pmC aufweist und die mineralische Kohlenstoffquelle  $^{14}\text{C}$ -frei ( $^{14}\text{C}$ : 0 pmC) ist. Letzteres gilt sicherlich für marine Kalke, die i. A. Millionen von Jahre alt sind. Andererseits können bestimmte Karbonate in Böden messbare  $^{14}\text{C}$ -Aktivitäten aufweisen oder erzeugt die Oxidation alten organischen Materials bzw. Kohlenstoffs  $\text{CO}_2$  mit einer etwas geringeren  $^{14}\text{C}$ -Aktivität als modern. In solchen Fällen müsste der Verdünnungsfaktor entsprechend korrigiert werden.

### Statistische Korrektur (Vogel-Modell)

In **offenen Systemen** kann Isotopenaustausch zwischen der gasförmigen und der wässrigen Phase auftreten (gilt damit am ehesten für Infiltrationsgebiete). Statistische Modelle nehmen an, dass bei der Versickerung nach der anfänglichen Kohlenstoffaufnahme in der Bodenzone durch infiltrierendes Wasser aufgrund der Zugabe von  $^{14}\text{C}$ -freiem Kohlenstoff eine gewisse  $^{14}\text{C}$ -Verdünnung auftritt. Eine statistische Korrektur ist unter der Voraussetzung möglich, dass die geochemische Evolution im gesamten Infiltrationsgebiet als konstant angenommen wird. Dann kann die Anfangsaktivität für  $^{14}\text{C}$  des gelösten Karbonats abgeschätzt werden. Dieser Anfangswert stellt die  $^{14}\text{C}$ -Fraktion dar, die nach Zugabe des sekundären Kohlenstoffs resultiert. Vogel & Ehart (1963) verwendeten dabei einen Isotopen-Massenbilanz-Ansatz, das sog. Vogel-Modell und berechneten einen empirischen Wert von  $85 \pm 5$  pmC für die  $^{14}\text{C}$ -Konzentration im Infiltrationswasser, d. h. es verbleibt 85 % der Anfangsaktivität nach der Verdünnung, woraus sich für die untersuchten Wasserproben des Ledo-Paniselian-Aquifers eine Altersreduktion gegenüber dem konventionellen Alter von ca. 1340 Jahren ergibt (vgl. STAT-Modell in Tab. 4.9). Dieser Ansatz wurde verbessert durch eine Reihe "charakteristischer"  $q$ -Werte (Vogel 1970) für bestimmte Aquifersysteme:

- 0.65 – 0.75            für Karstsysteme
- 0.75 – 0.85            für Sedimente mit feinkörnigem Karbonat, z. B. Löss
- 0.90 – 1.00            für kristalline Gesteine

Je niedriger dieser  $q$ -Wert, desto wichtiger sind Karbonatreaktionen, dies gilt für Aquifere, bei denen Karbonat häufig ist. Kristallinaquifere mit wenig Karbonat weisen Werte um die 1 auf.

Wichtig ist, dass statistische Abschätzungen spezifisch für das jeweilige Untersuchungsgebiet mithilfe der Messung des  $a^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  in tritiumhaltigen Grundwässern aus dem Infiltrationsgebiet durchgeführt werden. Unter der Annahme, dass die Infiltrationsbedingungen in der Vergangenheit ähnlich waren wie heute und ohne Berücksichtigung der geringfügigen Fraktionierung zwischen Boden- $\text{CO}_2$  und DIC (Fraktionierung  $^{13}\text{C}$ : 1.1 ‰, Fraktionierung  $^{14}\text{C}$ :  $2.3 \times 1.1 \text{ ‰} = 0.25 \text{ ‰}$ ), kann die Anfangsaktivität von  $^{14}\text{C}$  aus folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$q = \frac{a^{14}C_{DIC}}{a^{14}C_{Boden}} \quad (\text{Glg. 4.3.13})$$

Dieser Ansatz wird auf den Ledo-Paniselian-Aquifer angewendet, wobei  $a^{14}C_{atm}$  an oberflächennahen Kernproben der Bohrung TGO81-9/B5 Ursel mit ca. 107 pmC gemessen wurde (vgl. *Tab. 3.9*). Tritium-haltiges Grundwasser (angenommen für z. B. Probe 12, s. Kap. 3.5.2) weist knapp 65 pmC auf (*Anhang A*). Mit einer geringfügigen Korrektur für die Fraktionierung während des Transfers im Boden ( $-16\text{‰} \times 2.3$  oder ca.  $-4\%$ ), kann die  $^{14}\text{C}$ -Verdünnung durch Karbonatlösung vor dem Zerfall folgendermassen berechnet werden:

$$q = \frac{a^{14}C_{DIC}}{a^{14}C_{atm} \cdot 0.96} = \frac{64.7}{107.3 \cdot 0.96} = 0.63 \quad (\text{Glg. 4.3.14})$$

Dies führt zu einer generellen Altersreduktion von rund 3800 a gegenüber dem scheinbaren bzw. konventionellen Alter (vgl. *Tab. 4.9*).

Ein solch einfacher statistischer Ansatz ist jedoch oftmals problematisch. Für jüngere Wässer aus dem Infiltrationsgebiet, wie z. B. für Probe 12 (weist als einzige Probe signifikant Nitrat auf), ist eine solche simple Korrektur noch am ehesten zu vertreten, da man ein leicht negatives Alter von -220 Jahren erhält, mit dem man noch auf der sicheren Seite ist (Mindestalter). Für  $q = 0.65$  ergibt sich für diese Probe ein Alter von 38 a (vgl. *Tab. 4.9*). Geochemische Reaktionen, die im Grundwasser unterhalb des Infiltrationsgebiets stattfinden, müssen allerdings ebenfalls bei der Korrektur berücksichtigt werden. Die tatsächliche  $^{14}\text{C}$ -Verdünnung ist i. A. in älteren Systemen viel grösser als in jüngeren, d. h. der Verdünnungsfaktor  $q$  wesentlich kleiner. Deshalb müssen – wie im Folgenden beschrieben – weitere, sogenannte geochemische Modelle betrachtet werden.

### Alkalitätskorrektur (Tamers-Modell)

Wenn keine Daten aus dem Infiltrationsgebiet verfügbar sind, können geochemische Modelle verwendet werden, die lediglich Parameter verwenden, die in den zu datierenden Grundwässern gemessen wurden und keine Angaben zu den Infiltrationswässern berücksichtigen. Die "chemische" Korrektur nach Tamers (Tamers 1975) berechnet die theoretische Ausgangskonzentration aus einer chemischen Bilanz für Wasser nahe pH neutral und nimmt eine einfache Mischung zwischen Boden- $\text{CO}_2$  und Karbonatmineralien an – mit keiner weiteren Quelle oder Senke im System. Dies legt nahe, dass das Aquifersystem bezüglich der verschiedenen Karbonatmineralspezies untersättigt bleiben muss und die Lösung von  $\text{CO}_2$  und Karbonatmineralien ohne jede Isotopenfraktionierung oder Austauscheffekte auftritt. Anhand des gemessenen pH-Werts und der  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration im Grundwasser wird die Verteilung der DIC-Spezies und daraus der Verdünnungsfaktor berechnet. Die Tamers-Korrektur gilt damit für Grundwässer, in denen Calcit unter geschlossenen Bedingungen (**geschlossenes System**) gelöst wird und ist definiert als:

$$q_{ALK} = \frac{mH_2CO_3 + 0.5 \cdot mHCO_3^-}{mH_2CO_3 + mHCO_3^-} \quad (\text{Glg. 4.3.15})$$

mit der jeweiligen Molfraktion  $m$ . Für die meisten Grundwässer ergibt dies automatisch einen  $q$ -Wert von 0.5, aufgrund der Reaktion in Glg. 4.3.12, wobei die Kohlensäure hauptsächlich durch Calcitlösung verbraucht wird und der ursprüngliche  $^{14}\text{C}$ -Gehalt aus dem Boden- $\text{CO}_2$  um etwa 50 % verdünnt wird. Dieses Modell nimmt ein völlig geschlossenes System an, wobei kein Austausch mit Boden- $\text{CO}_2$  während der Calcitlösung auftritt. Es berücksichtigt kein Karbonatgleichgewicht, d. h. die Tatsache, dass eine Änderung des pH-Werts im Grundwasser die  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ -Verteilung beeinflusst. Die Alkalitätskorrektur vereinfacht somit in den meisten Fällen die geochemischen Reaktionen allzu sehr und ist daher in seiner Anwendung begrenzt. Bei einem  $q$  von 0.5 erniedrigen sich die berechneten Modellalter für den Ledo-Paniselian-Aquifer um ca. 5700 a (vgl. Tab. 4.9,  $\text{ALK}_1$ ).

Berechnungen des Korrekturfaktors  $q$  anhand von  $pK_1$  (vgl. Tab. 4.1, Glg. (f)) mit der gemessenen Grundwassertemperatur, pH-Wert und  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt der Grundwässer im Ledo-Paniselian-Aquifer ergeben eine Bandbreite für  $q$  von 0.50 – 0.73 (mit gemessenem pH-Wert) bzw. 0.51 – 0.61 (mit PHREEQC modelliertem pH-Wert), d. h. eine Altersreduktion von ca. -2500 bis -5600 bzw. -4800 bis -5600 Jahren gegenüber den konventionellen Altern (Tab. 4.9,  $\text{ALK}_2$ ). Dies wurde sowohl mit NETPATH als auch von Hand in einem Spreadsheet berechnet und stimmt relativ gut überein. Für die Probe 12 aus dem westlichen Infiltrationsgebiet ist dies allerdings nicht sehr überzeugend, da sich immer noch ein negatives Alter ergibt (d. h. der Ansatz vollkommen geschlossener Bedingungen ist für diese Probe nicht korrekt). Damit bewegt man sich mit dieser Korrekturmethode für den Ledo-Paniselian-Aquifer immer noch auf der sicheren Seite (Angabe von Mindestaltern). Unter Berücksichtigung der bestimmten Infiltrationstemperatur (Edelgastemperatur, s. Kap. 3.5.5) anstelle der gemessenen Grundwassertemperatur (d. h. heutige Infiltration) ergeben sich ähnliche Modellalter, die lediglich um bis zu einige 100 Jahre abweichen.

### Korrektur der Chemischen Massenbilanz ( $\text{CMB}_{\text{Chem}}$ - und $\text{CMB}_{\text{Alk}}$ -Modell)

Diese Korrekturmodelle gelten prinzipiell für ein **geschlossenes System**, wobei angenommen wird, dass die Karbonatlösung unterhalb des Grundwasserspiegels stattfindet und das gelöste anorganische Karbonat DIC nicht mit dem Boden- $\text{CO}_2$  austauscht (isotopisch und geochemisch geschlossenes System). Bei der Berechnung wird DIC, das aus der Lösung von Boden- $\text{CO}_2$  ( $\text{DIC}_{\text{Infil}}$ ) resultiert mit dem gemessenen DIC ( $\text{DIC}_{\text{final}}$ ) in der Grundwasserprobe verglichen und daraus der Verdünnungsfaktor  $q$  folgendermassen berechnet:

$$q = \frac{m\text{DIC}_{\text{Infil}}}{m\text{DIC}_{\text{final}}} \quad (\text{Glg. 4.3.16})$$

mit  $m$ : der jeweiligen Molfraktion,  $m\text{DIC}_{\text{Infil}}$ : dem  $^{14}\text{C}$ -aktiven DIC, das aus der Lösung von Boden- $\text{CO}_2$  während der Versickerung resultiert und  $m\text{DIC}_{\text{final}}$ : dem gesamten Karbonatgehalt zur Zeit der Beprobung ( $^{14}\text{C}$ -aktiv &  $^{14}\text{C}$ -frei). Für das Korrekturmodell wird  $m\text{DIC}_{\text{Infil}}$  mit einem für das Infiltrationsgebiet abgeschätzten pH- und  $p\text{CO}_2$ -Wert berechnet, falls kein Messwert für die DIC-Konzentration im Infiltrationsgebiet zur Verfügung steht (mit:  $a^{14}_{\text{DIC}} = a^{14}_{\text{atm}}$ ). Wenn sich allerdings das Klima seit der Infiltration verändert hatte, sind solche Abschätzungen für  $m\text{DIC}_{\text{Infil}}$  eher spekulativ. Daher

wurden die  $\text{CMB}_{\text{Chem}}$ - und  $\text{CMB}_{\text{Alk}}$ -Modelle weiter modifiziert und auch pH- und  $\text{pCO}_2$ -Werte für ein kühleres Klima in Betracht gezogen (vgl. Kap. 4.3.2).

Dieser Modellansatz berücksichtigt allerdings generell keine Karbonatlösung unter Bedingungen eines offenen Systems während der Versickerung (isotopisch und geochemisch offenes System). Trotzdem ist dieses geochemische Mischungsmodell ein Ansatz, der bei der Charakterisierung des geochemischen Systems behilflich sein kann. Offenen Bedingungen bei der Infiltration kann bei diesem Korrekturansatz durch entsprechend gewählte Anfangsbedingungen für den pH-Wert des Infiltrationswassers (d. h. chemisch und isotopisch offenes System bzw. chemisch offenes und isotopisch geschlossenes System für die Calcitlösung), die eine Karbonat / Calcitlösung oberhalb des Grundwasserspiegels ermöglichen, z. T. Rechnung getragen werden (vgl. Tab. 4.5), dadurch wird die Modellierung eines lediglich teilweise geschlossenen Systems möglich (ist für die meisten der Proben gültig).

Bei der Anwendung dieses geochemischen Korrekturmodells wird folgendermassen vorgegangen:

- Berechnung des anfänglichen Karbonatgehalts bei der Versickerung ( $m\text{DIC}_{\text{Infil}}$ ) durch Annahme von pH- und  $\text{pCO}_2$ -Werten bei verschiedenen Infiltrationsbedingungen (d. h. Variation von T,  $\text{pCO}_2$  und pH-Wert für ein offenes und geschlossenes System, gemäss Tab. 4.5) unter Berücksichtigung der Karbonatgleichgewichtsgleichungen ( $\text{pK}_{\text{CO}_2}$  und  $\text{pK}_1$ , Tab. 4.1, Gleichungen (e) und (f)) und der entsprechenden Edeltgastemperatur bzw. der gemessenen Grundwassertemperatur zur Bestimmung der  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ - und  $\text{HCO}_3^-$ -Fraktionen. Somit ist der anfängliche DIC-Gehalt gleich der Summe aus Kohlensäure (gelöstem  $\text{CO}_2$ ) und  $\text{HCO}_3^-$  (unter der Voraussetzung, dass die entsprechenden Aktivitäten gleich den Molalitäten bei niedriger Mineralisation sind).
- Der endgültige Karbonatgehalt ( $\text{DIC}_{\text{final}}$ ) wird beim  $\text{CMB}_{\text{Alk}}$ -Modell am besten durch die gemessene Alkalität dargestellt. Sollten die gemessenen Alkalitäten unzuverlässig sein, kann der  $\text{DIC}_{\text{final}}$ -Wert auch aus den chemischen Analysedaten (in mol/l) berechnet werden (beim  $\text{CMB}_{\text{Chem}}$ -Modell):

$$m\text{DIC}_{\text{final}} = m\text{DIC}_{\text{Infil}} + [m\text{Ca}^{2+} + m\text{Mg}^{2+} - m\text{SO}_4^{2-} + \frac{1}{2}(m\text{Na}^+ + m\text{K}^+ - m\text{Cl}^-)] \quad (\text{Glg. 4.3.17})$$

Diese Art der chemischen Massenbilanz wurde von Fontes & Garnier (1979) vorgeschlagen, um folgende Prozesse zu berücksichtigen:

- $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$ , die bei der Karbonatlösung dem Grundwasser zugegeben werden,
- mit einer Korrektur für  $\text{Ca}^{2+}$ , das durch Lösung von Gips zugegeben wird ( $m\text{SO}_4^{2-}$ ),
- mit einer Korrektur für  $\text{Ca}^{2+}$ , das durch Kationenaustausch aus der Lösung entfernt wird ( $m\text{Na}^+ + m\text{K}^+ - m\text{Cl}^-$ ),
- $\text{Cl}^-$  ist in dieser Gleichung enthalten, um  $\text{Na}^+$  zu berücksichtigen, das durch den Salinitätseinfluss von Meerwasser oder Steinsalz der Lösung zugegeben wird.

Allerdings sind beim  $\text{CMB}_{\text{Chem}}$ -Modell Gipslösung als alleinige Ursache für die Sulfatgehalte und Karbonatlösung zur Erklärung der Mg-Gehalte (*nicht* Kationenaustausch) in den Proben falsche Annahmen für den Ledo-Paniselian-Aquifer, ebenso wenig wurde ein zunehmender Anteil von Meerwasser bei den Proben, die weiter vom Infiltrationsgebiet entfernt sind, nicht berücksichtigt.

Die unterschiedlichen Ergebnisse bei der Anwendung der beiden Korrekturmodelle verdeutlichen generell die Problematik ungeeigneter Modellannahmen ( $\text{CMB}_{\text{chem}}$ ) bzw. des labilen Kalk-Kohlensäuregleichgewichts bei der Probenahme ( $\text{CMB}_{\text{alk}}$ ). Dabei lässt sich zudem feststellen, dass beispielsweise das  $\text{CMB}_{\text{alk}}$ -Modell unter heutigen Infiltrationsbedingungen und teilweise offenen Bedingungen bis auf wenige Ausnahmen (z. B. 10, 15, 17, 18, 19, 20, 27, 28, 29, 30 sowie auch entsprechende wiederholte Proben, d. h. Einfluss zweites Infiltrationsgebiet) höhere Modellalter ergibt als das  $\text{CMB}_{\text{chem}}$ -Modell. Sehr grosse Unterschiede ergeben sich z. B. auch für die Probe TB532. Bei teilweise offenen Infiltrationsbedingungen werden generell höhere Alter erzielt als unter vollständig geschlossenen Bedingungen.

Die Anwendung solcher  $^{14}\text{C}$ -Verdünnungsmodelle unter geschlossenen Bedingungen ist nur in geochemisch einfachen Systemen gerechtfertigt, in denen kein Karbonatverlust aus dem Grundwasser auftritt. Zudem wird bei beiden Modellen angenommen, dass das System während der Karbonatlösung bezüglich Boden- $\text{CO}_2$  geschlossen ist. Dies ist in Aquifersystemen selten der Fall, da Mineralverwitterungsreaktionen generell während der Versickerung durch die ungesättigte Zone unter offenen Bedingungen auftreten. Dem wird mit teilweise offenen Bedingungen (s. o.) entgegengewirkt und dadurch bessere Ergebnisse erzielt. Insgesamt unterscheiden sich die auf diese Weise modellierten Alter der Wasserproben deutlich von den konventionellen Altern, d. h. sind z. T. erheblich niedriger (Tab. 4.9).

### $\delta^{13}\text{C}$ -Mischung ( $\delta^{13}\text{C}$ -Modell)

Das  $\delta^{13}\text{C}$ -Modell entspricht dem Modell nach Ingerson & Pearson (1964).  $^{13}\text{C}$  kann ein idealer Tracer für die Identifikation der Entwicklung von DIC in Grundwässern unter **geschlossenen oder offenen** Bedingungen sein. Der grosse  $\delta^{13}\text{C}$ -Unterschied zwischen dem aus dem Boden stammenden DIC und den Karbonatmineralien im Aquifer kann ein zuverlässiges Instrument für die Bestimmung der  $^{14}\text{C}$ -Verdünnung durch Karbonatlösung sein. Das  $\delta^{13}\text{C}$ -Modell berücksichtigt die Aufnahme von  $^{14}\text{C}$ -aktivem DIC während der Karbonatauflösung unter offenen Bedingungen mit nachfolgender  $^{14}\text{C}$ -Verdünnung in einem System unter geschlossenen Bedingungen.

Eine solche Korrektur wurde erstmals von Pearson (1965) und Pearson & Hanshaw (1970) vorgestellt, basierend auf Änderungen in den  $^{13}\text{C}$ -Gehalten. Beim Computercode NETPATH entspricht es dem Ingerson & Pearson – Modell. Jeder Prozess, der Kohlenstoff aus dem DIC-Reservoir zugibt, aus der Lösung entfernt oder austauscht und demzufolge die  $^{14}\text{C}$ -Konzentrationen verändert, beeinflusst auch die entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -Konzentrationen. Der Verdünnungsfaktor  $q$  wird mit folgender Gleichung (Kohlenstoffisotopen-Massenbilanz) berechnet:

$$q = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}} \quad (\text{Glg. 4.3.18})$$

mit:

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ , dem gemessenen  $^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnis im Grundwasser (interpolierte Werte, vgl. Kap. 3.5.1),

- $\delta^{13}C_{Boden}$ , dem  $\delta^{13}C$ -Wert des Boden-CO<sub>2</sub> (bei den Berechnungen wurde ein Wertebereich von -13 bis -22 ‰ verwendet, je nach pCO<sub>2</sub>- und Temperaturbereich, vgl. *Tab. 4.6*)
- $\delta^{13}C_{Karb}$ , dem  $\delta^{13}C$ -Wert von Calcit (1.67 ‰, vgl. *Tab. 3.10*, auch für 0 ‰ berechnet)

unter der Annahme, dass die Karbonatlösung unter geschlossenen Bedingungen stattfindet und ein Austausch mit dem Bodengasreservoir ausgeschlossen ist. Daher gilt diese Gleichung nur, wenn das Boden-CO<sub>2</sub> ohne bedeutende Fraktionierung im Wasser gelöst wird. Dies ist für niedrige pH-Werte der Fall (Lösung von Boden-CO<sub>2</sub> ist lediglich mit einer geringen Fraktionierung von ca. 1 ‰ verbunden, vgl. *Tab. 4.4*, Glg. 4.2.3a). Die so berechneten Modellalter ergaben für  $\delta^{13}C_{Boden}$  von -22 (d. h. ungefähr heutige Klimabedingungen bis Holozän) ca. -1'500 bis 45'000 a (vgl. *Tab. 4.9*).

Bei höheren pH-Werten des Grundwassers (pH: 7.5 bis 10) ist das gelöste anorganische Karbonat im Gleichgewicht mit dem Boden-CO<sub>2</sub> an <sup>13</sup>C angereichert. Diese Anreicherung variiert bezüglich des ursprünglichen Boden-CO<sub>2</sub> je nach Temperatur zwischen ca. 7 und 10 ‰ (vgl. *Tab. 4.4*, Glg. 4.2.3b und Kap. 4.2.3).  $\delta^{13}C_{Boden}$  wird daher durch einen anfänglichen  $\delta^{13}C$ -Wert für DIC im infiltrierenden Wasser,  $\delta^{13}C_{Infil}$ , ersetzt, der definiert wird als:

$$\delta^{13}C_{Infil} = \delta^{13}C_{Boden} + \varepsilon^{13}C_{DIC - CO_2(Boden)} \quad (\text{Glg. 4.3.19})$$

Dabei ist  $\varepsilon^{13}C_{DIC - CO_2(Boden)}$  die pH-abhängige Anreicherung bzw. der Anreicherungs-faktor zwischen dem Boden-CO<sub>2</sub> und dem gelösten Kohlenstoff, mit:

$$\varepsilon^{13}C_{DIC - CO_2(Boden)} = mCO_{2(aq)} \cdot \varepsilon^{13}C_{CO_2(aq) - CO_2(g)} + mHCO_3 \cdot \varepsilon^{13}C_{HCO_3 - CO_2(g)} \quad (\text{Glg. 4.3.20})$$

Der entsprechende Wert für  $\delta^{13}C_{Infil}$  kann aus der Verteilung der DIC-Spezies (pK<sub>1</sub>, *Tab. 4.1*, Glg. (f)) und den entsprechenden Anreicherungs-faktoren (vgl. *Tab. 4.4*, Glg. 4.2.3a und b) berechnet werden (vgl. *Tab. 4.5* und 4.6). Dieser Parameter kontrolliert die Grösse der Korrektur im Modell entsprechend den pH- und pCO<sub>2</sub>-Bedingungen während der Infiltration. Das Verdünnungsmodell lautet demzufolge:

$$q = \frac{\delta^{13}C_{DIC} - \delta^{13}C_{Karb}}{\delta^{13}C_{Infil} - \delta^{13}C_{Karb}} \quad (\text{Glg. 4.3.21})$$

Mit diesem Algorithmus wird eine Karbonatauflösung unter **offenen** und **geschlossenen** Bedingungen beschrieben. Läuft die Lösung in einem vollständig offenen System ab, d. h. mit Austausch von Kohlenstoff mit dem Boden-CO<sub>2</sub>, wird sowohl <sup>14</sup>C als auch <sup>13</sup>C ins Gleichgewicht mit dem Boden-CO<sub>2</sub> gebracht. Der Verdünnungsfaktor  $q$  ist dann ein Mass für die Menge an unter geschlossenen Bedingungen gelöstem Karbonat, wenn eine Verdünnung von <sup>14</sup>C auftritt.

Das grösste Problem bei diesem Ansatz ist, dass der gewählte Anreicherungs-faktor für  $\varepsilon^{13}C_{DIC - CO_2(Boden)}$  die Datierung der Grundwässer sehr stark beeinflussen kann. Dieser Anreicherungs-faktor beruht auf dem pH-Wert des Grundwassers während der Infiltration, der auch in situ bestimmt werden könnte. Dieser muss aber nicht unbedingt die Bedingungen in der Vergangenheit abbilden, besonders nicht, wenn die Grundwässer



alt sind oder sich die Infiltrationsbedingungen geändert haben. Werden die pH-Werte variiert (ca. 5 – 10), so können die korrigierten Alter um bis zu ca. 7'000 Jahre schwanken! Wird der für das infiltrierende Grundwasser angenommene pH-Wert um nur eine pH-Einheit variiert, so ändert sich das korrigierte Grundwasseralter bereits beträchtlich. Dies gilt v. a. für den pH-Wertebereich von ca. 6 bis 7. Sind im Infiltrationsgebiet die pH-Werte des Grundwassers neutral oder höher, kommt es nur zu kleineren Schwankungen, da das Boden-CO<sub>2</sub> v. a. mit HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> austauscht.

Die Variationsbreite der auf diese Weise modellierten Alter beträgt in Abhängigkeit von der jeweiligen Infiltrationstemperatur (2, 6 oder 10° C) und den Systembedingungen bis zu 9'000 Jahren (vgl. Tab. 4.9).

### Auswirkungen der Dolomitlelösung

Durch die inkongruente Lösung von Dolomit im Laufe der weiteren Grundwasserentwicklung kann die Kohlenstoffisotopenzusammensetzung des Grundwassers zusätzlich beeinflusst werden. Die Auflösung solcher Minerale verläuft langsamer als die Calcitlösung, und findet dementsprechend i. A. unter dem Grundwasserspiegel, d. h. unter **geschlossenen Bedingungen** statt. Die Lösung von Dolomit durch Calcitgesättigte Grundwässer verläuft generell inkongruent, d. h. Calcit wird ausgefällt, wenn Dolomit gelöst wird (vgl. Glg. 4.2.2).

Während sich der Calcitverlust nur geringfügig auf  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  auswirkt, bringt der Gewinn an Dolomit zusätzliches Karbonat mit einem  $\delta^{13}\text{C}$  von ca. 0 ‰ zum DIC-Reservoir ein. Daraus resultiert eine sekundäre Verdünnung des ursprünglichen DIC und eine zusätzliche <sup>13</sup>C-Anreicherung. Das Ausmass einer solchen Verdünnung kann aufgrund des Mg<sup>2+</sup>-Gehalts im Grundwasser bestimmt werden. Wird Dolomit gelöst, nehmen sowohl Mg<sup>2+</sup> als auch der Dolomitsättigungsindex entlang des Fließpfads zu. Findet eine solche Lösung unter geschlossenen Bedingungen statt, bewirkt dies eine zusätzliche Verdünnung des <sup>14</sup>C<sub>DIC</sub>-Reservoirs. Die Veränderung des DIC-Reservoirs durch Dolomitlelösung ist proportional zum Mg<sup>2+</sup>-Überschuss gegenüber den Grundwässern im Infiltrationsgebiet:

$$mMg_{\text{Überschuss}} = mMg_{\text{gemessen}} - mMg_{\text{Infiltration}} \quad (\text{Glg. 4.3.22})$$

Der Verdünnungsfaktor für diesen Prozess berücksichtigt die Tatsache, dass zwei Mol Karbonat-Ionen für jedes Mol Mg<sup>2+</sup> im Dolomit freigesetzt werden und wird abgeschätzt zu:

$$q_{\text{Dol}} = \frac{m\text{DIC}}{m\text{DIC} + 2mMg_{\text{Überschuss}}} \quad (\text{Glg. 4.3.23})$$

Die Auswirkung der Dolomitlelösung auf die Karbonatevolution und <sup>13</sup>C kann überprüft werden, indem der gemessene  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Wert mit demjenigen, der für den Mg-Überschuss berechnet wurde, entsprechend der folgenden Isotopengleichgewichtsgleichung verglichen wird (unter der Annahme, dass DIC durch die Calcitausfällung gepuffert wird):

$$\delta^{13}C_{DIC} = \frac{\delta^{13}C_{Infil} \cdot mDIC_{Infil} + \delta^{13}C_{Dol} \cdot 2mMg_{\text{Überschuss}}}{mDIC_{Infil} + 2mMg_{\text{Überschuss}}} \quad (\text{Glg. 4.3.24})$$

mit:

- $\delta^{13}C_{Infil}$ : einen anfänglichen  $\delta^{13}C$ -Wert für DIC im Infiltrationswasser für unterschiedliche Systembedingungen (vgl. Glg. 4.3.19),
- $mDIC_{Infil}$ : dem anfänglichen Karbonatgehalt bei der Infiltration durch Annahme entsprechender pH- und  $pCO_2$ -Werte im Infiltrationsgebiet je nach Klimabedingungen und dem Karbonatgleichgewichtsgleichungen ( $pK_{CO_2}$  und  $pK_1$ ) für geschlossene Bedingungen (wie beim CMB-Modell beschrieben) und
- $\delta^{13}C_{Dol}$ : dem  $\delta^{13}C$ -Wert für Dolomit (Annahme: 0.0 ‰).

Die Calcitausfällung während der Dolomitlösung ist jedoch eine Schwierigkeit bei dem Modell. Steigen pH, DIC und die  $Ca^{2+}$ -Konzentrationen an, so wird für Calcit eine Übersättigung ('Supersaturation') erreicht. Sekundärer Calcit ist i. A. in der Grössenordnung von 2.5 ‰ gegenüber dem DIC angereichert. Wenn der Calcitverlust bezüglich des gesamten DIC-Reservoirs unbedeutend ist, dann wird diese Fraktionierung nicht stark den  $\delta^{13}C$ -Wert beeinflussen, und eine Anwendung des  $\delta^{13}C$ -Mischungsmodells ist dann angemessen.

Eine derartige Korrektur hat nur geringfügige Auswirkungen auf das jeweilige Modellalter (konventionelle Modellalter  $\pm$  wenige Hundert bis 3000 Jahre, vgl. Tab 4.9). Der Test der Auswirkung der Dolomitlösung auf die Karbonatevolution ergab, dass die gemessenen  $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte i. A. nicht mit Glg. 4.3.24 nachvollzogen werden konnten. Die Zunahme des  $mMg^{2+}$  ausserhalb des Infiltrationsgebiets lässt sich beim Ledo-Paniselian-Aquifer weitestgehend auf Kationenaustausch zurückführen (Dolomit wurde im Mineralbestand nicht nachgewiesen, lediglich etwas Mg-Calcit ist vorhanden). Insgesamt ist Dolomitlösung wahrscheinlich kein in Frage kommender Prozess für die Altersmodellierung der untersuchten Proben, die berechneten Ergebnisse wurden daher im Folgenden nicht weiter berücksichtigt.

### Matrixaustausch (Fontes & Garnier – Modell)

Der Austausch von Kohlenstoffisotopen zwischen dem gelösten anorganischen Karbonat DIC und Karbonatmineralien in der Aquifermatrix gilt i. A. als Ursache für eine  $\delta^{13}C_{DIC}$ -Anreicherung und  $^{14}C$ -Verdünnung. Grundwässer, die etwa im Gleichgewicht mit Calcit sind, tauschen Karbonat am Kontakt zwischen Mineraloberfläche und Porenwasser aus, dort wo  $CO_3^{2-}$  und  $Ca^{2+}$  in einem ständigen Um- und Rekristallisierungsprozess stehen. Da Karbonat an den gelösten und festen Phasen beteiligt ist, wird  $^{13}C$  zwischen dem DIC und der Gesteinsmatrix ausgetauscht. Ein solcher Prozess wird kontrolliert durch:

- die Korngrösse der Karbonatmineralien im Aquifer,
- das Porenvolumen und die Geometrie der Poren und
- den Reifegrad der Mineraloberflächen (die Reaktivität der Mineraloberflächen nimmt mit zunehmender Kristallisation und Alter ab, vgl. Clark & Fritz 1997).

Isotopenaustausch sollte sich daher in einer Anreicherung von  $^{13}C$  unter **geschlossenen** Bedingungen bemerkbar machen, und die  $^{14}C$ -Alter können dann entsprechend

der bereits beschriebenen Kohlenstoffmassenbilanz-Gleichung (Glg. 4.3.16) korrigiert werden. Sind jedoch sekundäre Calcitoberflächen beteiligt, dann wird  $\delta^{13}\text{C}$  gegenüber dem Kalk oder Dolomit des Aquifergesteins abgereichert sein, und der Effekt kommt nicht voll zum Tragen.

Fontes & Garnier (1979) entwickelten ein Korrekturmodell ('Fontes & Garnier – Modell'), mit dem aufgrund der Kationenkonzentrationen der  $^{14}\text{C}$ -freie Matrixkarbonatanteil bestimmt sowie aufgrund einer Isotopenmassenbilanzierung der Anteil an  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$  aufgeteilt wird in jeweils einen Anteil, der:

1. mit dem  $\text{CO}_2$  im Bodengas austauschte (Austausch im offenen System) und
2. mit der Karbonatmatrix austauschte (Matrixaustausch).

In diesem Modell berechnet sich das gesamte aus der Matrix stammende Karbonat zu:

$$m\text{DIC}_{\text{Karb}} = m\text{Ca}^{2+} + m\text{Mg}^{2+} - m\text{SO}_4^{2-} + (1/2 (m\text{Na}^+ + m\text{K}^+ - m\text{Cl}^-)) \quad (\text{Glg. 4.3.25})$$

Damit wird (wie beim  $\text{CMB}_{\text{Chem}}$ -Modell, Glg. 4.3.17) die Karbonatauflösung basierend auf Ca und Mg berücksichtigt mit einer Korrektur für Evaporitlösung ( $m\text{SO}_4^{2-}$ ) und einer solchen für Kationenaustausch ( $m\text{Na}^+ + m\text{K}^+$ , mit einer Korrektur für  $\text{Na}^+$  aus Gesteins-salz,  $m\text{Cl}^-$ ). Da bei älteren Grundwässern  $\text{NO}_3^-$  vernachlässigbar ist, bleibt dabei  $m\text{NO}_3^-$  unberücksichtigt. Dieses DIC wird dann in zwei Komponenten aufgeteilt – einer solchen, die mit dem Boden- $\text{CO}_2$  ( $^{14}\text{C}$ -aktiv) unter **offenen** Bedingungen ausgetauscht hat und einer solchen, die mit der Karbonatmatrix (wird als  $^{14}\text{C}$ -frei betrachtet) unter **geschlossenen** Bedingungen ausgetauscht hat. Wie beim  $\text{CMB}_{\text{Chem}}$ -Modell wieder-spiegeln derartige Modellannahmen jedoch nicht die Verhältnisse im Ledo-Paniselian-Aquifer. Der Anteil an DIC, der mit dem Boden- $\text{CO}_2$  in einem offenen System ausgetauscht hat ( $m\text{DIC}_{\text{CO}_2-\text{exch}}$ ), wird mit folgender Massenbilanz-Beziehung berechnet:

$$m\text{DIC}_{\text{CO}_2-\text{exch}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{mess}} \cdot m\text{DIC}_{\text{mess}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}} \cdot m\text{DIC}_{\text{Karb}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}} \cdot (m\text{DIC}_{\text{mess}} - m\text{DIC}_{\text{Karb}})}{\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}} - \varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}} \quad (\text{Glg. 4.3.26})$$

mit:

$\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CaCO}_3}$ : dem temperaturabhängigen Anreicherungsfaktor für das Karbonat des Aquifergesteins (vgl. Tab. 4.4, Glg. 4.2.3d),

$\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}}$ : dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Boden- $\text{CO}_2$  (vgl. Tab. 4.6 für verschiedene Klimabedingungen),

$\delta^{13}\text{C}_{\text{mess}}$ ;  $m\text{DIC}_{\text{mess}}$ : dem gemessenen Wert für  $\delta^{13}\text{C}$  und Alkalität in der Wasserprobe,

$\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ ;  $m\text{DIC}_{\text{Karb}}$ : dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für Calcit (1.67 ‰, vgl. Tab. 3.10) und dem aus der Analyse der Wasserprobe berechneten Wert für das aus der Aquifermatrix stammende Karbonat gemäss Glg. 4.3.25.

In dieser Gleichung kann der Wert für  $m\text{DIC}_{\text{CO}_2-\text{exch}}$  (Mol DIC aus der Matrix, das mit dem Boden- $\text{CO}_2$  ausgetauscht hat) negativ sein (wie bei: VZELE+neu, GD034+neu, 10, 11, 15, 16, 17, 18+neu, 20, 21, 22, 23, 26, 27+neu, 28+neu, 29, 30, 31, Groede, 33, 34). Dies zeigt dann einfach, dass der Isotopenaustausch zwischen DIC und der Matrix der dominierende Prozess ist. Der Verdünnungsfaktor  $q$  berechnet sich dann zu:

$$q = \frac{mDIC_{mess} - mDIC_{Karb} + mDIC_{CO_2 - exch}}{mDIC_{mess}} \quad (\text{Glg. 4.3.27})$$

Das Fontes & Garnier – Modell wurde sowohl per Spreadsheet als auch mit dem Computercode NETPATH berechnet und ergab konsistente Ergebnisse (variiert für  $\delta^{13}C_{\text{Boden}}$ : -22 ‰, -21 ‰, -20 ‰, -19 ‰, -18 ‰, -17 ‰, -13 ‰, -25 ‰ und  $\delta^{13}C_{\text{Calcit}}$ : 1.67 ‰, 0.0 ‰ sowie für die gemessene Grundwassertemperatur bzw. Edelgastemperatur und die gemessene Alkalität bzw. modellierte Alkalität für  $mDIC_{mess}$ ). Allerdings konnte für einige der oben erwähnten Proben mit negativem  $mDIC_{CO_2 - exch}$  kein oder nur ein negatives Modellalter berechnet werden (s. Tab. 4.9, Leerstellen).

Die Variationsbreite der mit diesem Ansatz modellierten Grundwasseralter beträgt in Abhängigkeit von der jeweiligen Infiltrationstemperatur (2, 6 oder 10° C, gemessene Grundwassertemperatur, berechnete Edelgastemperatur) und den Systembedingungen bis zu ca. 17'000 Jahre. Insgesamt ist dieser Modellansatz jedoch aufgrund der unzureichenden Modellannahmen für die Erklärung der Mg- bzw. Sulfatgehalte (nicht aus Karbonatlösung sondern durch Kationenaustausch bzw. nicht aus Gipslösung, vgl. Glg. 4.3.25) für den Ledo-Paniselian-Aquifer nicht geeignet.

#### 4.3.3.2 Korrekturmodelle für weitere geochemische Prozesse im Aquifer

##### Sulfatreduktion

Die Oxidation von organischen Stoffen innerhalb des Aquifers macht die  $^{14}C$ -Datierung von Grundwässern aufgrund der Zugabe von  $^{14}C$ -freiem Karbonat zum DIC-Reservoir kompliziert (Clark et al. 1996). Sulfat ist vermutlich der häufigste Elektronenakzeptor für oxidierten organischen Kohlenstoff. Diese Reaktion erzeugt  $H_2S$ , der für sulfat-reduzierende Grundwässer typisch ist. Ebenfalls typisch für eine Sulfatreduktion ist das Vorhandensein von sekundärem Calcit in Klüften.

In Sedimentgesteinen können nach der Diagenese geringe Mengen an organischem Kohlenstoff vorhanden sein. Alluviale Aquifere können Torfablagerungen oder andere Pflanzenreste enthalten. Sogar Kristallinaquifere können reduzierten Kohlenstoff in Form von Methan o. ä. enthalten.

Obwohl organische Substanzen, die in Aquiferen angetroffen werden, üblicherweise geologischen Alters und somit  $^{14}C$ -frei sind, können alluviale Aquifere aus dem späten Pleistozän oder dem Holozän organischen Kohlenstoff mit messbarem  $^{14}C$  enthalten. Dann muss die  $^{14}C$ -Aktivität von DIC aus diesen Quellen bei den Korrekturmodellen berücksichtigt werden (z. B. Aravena et al. 1995).

Zwar unterscheidet sich die Isotopenzusammensetzung der organischen Substanzen von marinen Karbonaten, jedoch kann deren Beitrag zum DIC-Reservoir nicht durch  $^{13}C$  alleine quantifiziert werden. Unter Berücksichtigung der Sulfatreduktion ist DIC eine Mischung aus drei Komponenten, bestehend aus Boden- $CO_2$ , Aquiferkarbonat und organischem Kohlenstoff. Die  $H_2S$ -Konzentration kann zusammen mit  $\delta^{13}C$  verwendet werden, um den DIC-Beitrag aus der Oxidation organischen Materials zu quantifizieren. Die Redoxentwicklung hin zu niedrigen Eh-Werten im Grundwasser zeigt, dass gelöster  $O_2$  der erste Elektronenakzeptor ist, der bei der Oxidation organischen Materials verbraucht wird. Danach folgt  $NO_3^-$  und dann  $SO_4^{2-}$  in der Kette der biologisch katalysierten Redoxreaktionen.

lysierten Redoxreaktionen. Im Allgemeinen ist nur wenig  $\text{NO}_3^-$  im Grundwasser vorhanden, um das Redoxsystem zu puffern, und der nächste wichtige Schritt in der Entwicklung des Redoxpotenzials im Grundwasser ist die Sulfatreduktion.

Sulfat ist ein häufiges Anion in vielen Aquiferen und stammt im Infiltrationsgebiet des Ledo-Paniselian-Aquifers aus der Oxidation von Pyrit (bzw. der Lösung von Sekundärgips aus der Pyritoxidation).

Die Produktion von DIC während der Sulfatreduktion hängt von der Art der organischen Substanz ab. Die Oxidation humischer Substanzen (aus dem Boden, Torf, Braunkohle etc.), bei denen der Kohlenstoff eine Oxidationszahl / Wertigkeit von 0 aufweist (fixierter Kohlenstoff) erfolgt gemäss Glg. 3.3.8, wobei ein Mol  $\text{HS}^-$  und 2 Mol DIC entstehen. Unter der Annahme von Calcit ausfällung sind die Änderungen von  $m\text{DIC}$  minimal, und der Verdünnungsfaktor  $q_{\text{H}_2\text{S}}$  vereinfacht sich zu:

$$q_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m\text{DIC}}{m\text{DIC} + 2 m\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{Glg. 4.3.28})$$

Wenn ein reduziertes Kohlenstoffsubstrat (Oxidationszahl / Wertigkeit -IV für Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Methan) vorliegt, so lautet die Reaktion:



wobei 1 Mol  $\text{HS}^-$  die Produktion von lediglich 1 Mol DIC anzeigt.

In diesem Fall ist der Verdünnungsfaktor für den Sulfatreduktionsprozess allein:

$$q_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{m\text{DIC}}{m\text{DIC} + m\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{Glg. 4.3.30})$$

In diesen Gleichungen stellt  $\text{H}_2\text{S}$  die Summe aller reduzierten Schwefelspezies dar (d. h.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{HS}^-$ ). Die Sulfatreduktion ist eine alkalische Reaktion und führt i. A. zu einer Ausfällung von Calcit. Der Ioneneffekt für  $\text{Ca}^{2+}$  während der Lösung von Gips führt ebenfalls zu einer Calcit ausfällung.

Die Sulfatreduktion beeinflusst nicht nur  $^{14}\text{C}_{\text{DIC}}$ , sondern auch  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  aufgrund der Zugabe von an  $^{13}\text{C}$  abgereichertem DIC aus organischer Substanz, die ein  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  von generell etwa -25 bis -30 ‰ ( $-27 \pm 2$  ‰ aus organischer Produktion) aufweist. Der berechnete  $^{13}\text{C}$ -Gehalt des DIC im Grundwasser nach der Karbonatlösung und Sulfatreduktion kann folgendermassen abgeschätzt werden:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-berech}} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Infil}} \cdot m\text{DIC}_{\text{Infil}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} \cdot m\text{H}_2\text{S}}{m\text{DIC}_{\text{Infil}} + m\text{H}_2\text{S}} \quad (\text{Glg. 4.3.31})$$

mit:

$\delta^{13}C_{Infil.}$ : einen anfänglichen  $\delta^{13}C$ -Wert für DIC im Infiltrationswasser für unterschiedliche Systembedingungen (vgl. Glg. 4.3.19) und

$mDIC_{Infil.}$ : dem anfänglichen Karbonatgehalt bei der Infiltration durch Annahme entsprechender pH- und  $pCO_2$ -Werte im Infiltrationsgebiet je nach Klimabedingungen und den Karbonatgleichgewichtsgleichungen ( $pK_{CO_2}$  und  $pK_1$ ) für geschlossene Bedingungen (wie beim CMB-Modell beschrieben).

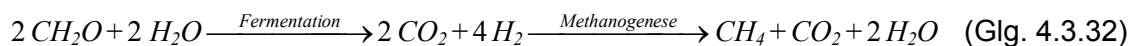
Dieser Wert für  $\delta^{13}C_{DIC-berech}$  sollte in etwa mit dem gemessenen  $\delta^{13}C$ -Wert (für DIC) in der Wasserprobe übereinstimmen. Wenn nicht, müssen andere Prozesse, wie z. B. Sulfidausfällung oder weitere Karbonatreaktionen in Betracht gezogen werden. Eine Verdünnung aufgrund der Zugabe von Kohlensäure  $H_2CO_3$  und Calcitlösung könnte mit dem bereits beschriebenen herkömmlichen chemischen Massenbilanz-Modell (CMB) oder  $\delta^{13}C$ -Modell korrigiert werden.

Leider liegen nur für wenige Proben im Ledo-Paniselian-Aquifer Messwerte für die  $H_2S$ -Konzentration vor (diese weisen auf eine Infiltration unter eher geschlossenen Bedingungen hin), die aber anzeigen, dass eine Sulfatreduktion im Ledo-Paniselian-Aquifer tatsächlich stattgefunden hat. Die in den Proben gemessenen  $H_2S$ -Konzentrationen sind aber sehr gering, so dass sich diese auf die Datierung nicht signifikant auswirken (vgl. Tab. 4.9), dennoch kann dies in der Vergangenheit ein wichtiger Prozess im Aquifer gewesen sein.

### Methanogenese

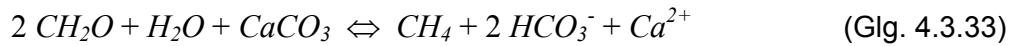
Ein weiterer Prozess, der zusätzlichen Kohlenstoff in das DIC-Reservoir einbringt, ist die Methanogenese. Dabei müssen sowohl die  $^{14}C$ -Aktivität als auch die Konzentration des zusätzlichen Kohlenstoffs quantifiziert werden. Im Folgenden wird der übliche Fall diskutiert (Methanproduktion durch biogene Aktivität).

In Abwesenheit effizienterer Elektronenakzeptoren, wie  $O_2$ ,  $NO_3^-$  und  $SO_4^{2-}$  produzieren Bakterien durch Zersetzung organischer Substanz  $CO_2$  und  $CH_4$ . In niedrig mineralisierten Wässern verläuft die Reduktion von  $CO_2$  zu  $CH_4$  bevorzugt mithilfe von  $H_2$ . Diese Prozesse können mit einer Reihe vereinfachter Reaktionen beschrieben werden, die eine  $CO_2$ - und  $H_2$ -Produktion durch fermentierende Bakterien mit nachfolgender bakterieller Methanproduktion umfassen:



Die Gesamtreaktion produziert  $CO_2$  und  $CH_4$  in gleich grossen Konzentrationen. Da die  $CO_2$ -Reduktion von einer sehr starken Fraktionierung begleitet wird, wirkt sich eine solche drastisch auf  $\delta^{13}C$  aus. Die Anreicherung liegt dabei für DIC im Vergleich zum produzierten Methan in der Grössenordnung von 60 bis 90 ‰ (Whiticar et al. 1986). Für ein Ausgangssubstrat aus organischem Kohlenstoff mit  $\delta^{13}C_{org} = -27$  ‰ und einem Anreicherungsfaktor von  $\epsilon^{13}C_{CO_2 - CH_4} = 70$  ‰ (s. entsprechende Gleichung nach Bottinga 1969 für eine Temperatur von ca. 20° C), weisen das produzierte Methan und DIC  $\delta^{13}C$ -Werte von -60 ‰ und +10 ‰ auf. Somit kann das gemessene  $\delta^{13}C_{DIC}$  Hinweise auf Methanogenese im Grundwasser geben. Kandidaten, die möglicherweise deutlich durch Methanogenese beeinflusst sein könnten, wären beim Ledo-Paniselian-Aquifer die Wasserproben mit positiven  $\delta^{13}C$ -Werten, wie die Proben 27 und 28.

Die Löslichkeit von Calcit muss dabei ebenfalls betrachtet werden. Die  $\text{CO}_2$ -Produktion gibt an, dass es sich um eine Säure-produzierende Reaktion handelt und deshalb Calcit – falls vorhanden – gelöst wird. Dies bringt zusätzlich Karbonat aus der Aquifer-matrix in das DIC-Reservoir ein, das ebenfalls in der  $^{14}\text{C}$ -Massenbilanz berücksichtigt werden muss. Die Lösung von Karbonat aus dem Aquifer verläuft entsprechend der folgenden Reaktion:



Für jedes Mol an produziertem Methan entstehen dabei 2 Mol  $\text{HCO}_3^-$ , die dem DIC-Reservoir zugegeben werden, wobei – bei Annahme eines alten organischen Substrats ( $\text{CH}_2\text{O}$ ) – beide  $^{14}\text{C}$ -frei sind.

Die Entwicklung eines entsprechenden Algorithmus für die Korrektur dieser Effekte ist aufgrund der Unsicherheiten bei der Bestimmung der Methanproduktion und der Gaseigenschaften (Methan ist schlecht löslich bei hoher Diffusivität) bestenfalls eine Annäherung. Jedoch ist der Versuch einer Berechnung eines Verdünnungsfaktors für die Methanogenese  $q_{\text{CH}_4}$  sinnvoll, da es den Bereich für modellierte  $^{14}\text{C}$ -Alter eingrenzen kann. Dabei muss beachtet werden, dass sofern das  $\text{CH}_2\text{O}$ -Substrat in der Reaktion aus Böden im Infiltrationsgebiet stammt, keine Korrektur erforderlich ist, da dieser Kohlenstoff eine  $^{14}\text{C}$ -Aktivität ähnlich wie in der Atmosphäre und Boden- $\text{CO}_2$  aufweist. Eine Verdünnung aufgrund der Zugabe von Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  und Calcitlösung könnte mit dem bereits beschriebenen herkömmlichen chemischen Massenbilanz-Modell (CMB) oder  $\delta^{13}\text{C}$ -Modell korrigiert werden. Wenn die organische Kohlenstoffquelle aus dem Aquifer selbst stammt und  $^{14}\text{C}$ -frei ist, kann der Verdünnungsfaktor wie folgt berechnet werden, um die  $^{14}\text{C}$ -Verdünnung durch Methanogenese abzuschätzen:

$$q_{\text{CH}_4} = \frac{m\text{DIC}_{\text{mess}} - 2 m\text{CH}_4}{m\text{DIC}_{\text{mess}}} \quad (\text{Glg. 4.3.34})$$

Im Ledo-Paniselian-Aquifer liegen allerdings keine Messdaten für  $\text{CH}_4$  vor (Messkampagne 1996 – 1998), so dass auf diese Weise keine Korrektur für Methan durchgeführt werden konnte. Frühere Daten (Messkampagne 1984 – 1986) zeigen, dass nur geringe Methankonzentrationen bei einigen Proben gemessen wurden.

Der Beitrag von  $\text{CH}_4$  kann auch anhand des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts quantifiziert werden, wobei die Produktion von 1 Mol  $\text{CH}_4$  nach der Karbonatlösung zu 2 Mol  $\text{HCO}_3^-$  führt. Werden, wie bereits beim  $\delta^{13}\text{C}$ -Mischungsmodell beschrieben, Werte für DIC und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  im Infiltrationsgebiet angenommen (da keine Messwerte vorliegen) sowie Werte für  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}}$ , so kann ein  $\delta^{13}\text{C}$ -Mischungsmodell für die Methanogenese entwickelt werden, für das keine Mengenangabe des produzierten Methans erforderlich ist. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Zusammensetzung des durch Methanogenese ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC} - \text{CH}_4}$ ) und Karbonatlösung produzierten DIC kann näherungsweise durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC} - \text{CH}_4} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}} + 0.5 \cdot \varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2 - \text{CH}_4}}{2} \quad (\text{Glg. 4.3.35})$$

mit dem (hohen) Anreicherungs- bzw. Fraktionierungsfaktor zwischen  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$   $\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4} = 75 \pm 15 \text{ ‰}$ , d. h. 76.9 ‰ für eine Temperatur von 2° C, 75.2 ‰ für 6° C und 73.7 ‰ für 10° C.

Der  $^{14}\text{C}$ -Verdünnungsfaktor kann dann wie folgt berechnet werden:

$$q_{\text{CH}_4} = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{mess}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{CH}_4}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{Infil}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{CH}_4}} \quad (\text{Glg. 4.3.36})$$

mit:

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{Infil}}$ : einem anfänglichen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für DIC im Infiltrationswasser für unterschiedliche Systembedingungen (vgl. Glg. 4.3.19) und

$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{mess}}$ : dem gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in der Wasserprobe.

Dabei stellt der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{Infil}}$ -Wert die  $^{13}\text{C}$ -Zusammensetzung von DIC im Infiltrationsgebiet vor der Methanogenese dar, entsprechend einer Karbonatlösung unter **offenen oder geschlossenen** Bedingungen. Dieser Wert muss in Grundwässern des Infiltrationsgebiets bestimmt oder entsprechend dem Ansatz für das  $\delta^{13}\text{C}$ -Mischungsmodell (s. oben) berechnet werden.

Mit typischen Werten für den Ledo-Paniselian-Aquifer ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}} \approx -27 \text{ ‰}$ ,  $\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4} \approx 75 \text{ ‰}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Karb}} \approx 1.67 \text{ ‰}$ ) kann ein Wert für  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{CH}_4}$  in der Größenordnung von 6 ‰ erreicht werden. Für  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}} \approx -17, -21$  und  $-22 \text{ ‰}$  (s. Tab. 4.6), einem temperaturabhängigen  $\varepsilon^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4} \approx 73.7 - 76.9 \text{ ‰}$  (Temperatur von 10° bis 2° C) liegt  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{CH}_4}$  im Bereich von 8 bis 11 ‰. Für eine Fraktionierung von 60 bis 90 ‰ und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}} \approx -17$  bis  $-22 \text{ ‰}$  beträgt  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}-\text{CH}_4} \approx 5$  bis 15 ‰.

Dieser Korrekturfaktor muss dann in Zusammenhang mit dem chemischen Massenbilanz-Modell verwendet werden, um das DIC-Reservoir auf eine Verdünnung aus der Karbonatlösung vor der Methanogenese zu korrigieren. In diesem Fall funktioniert das  $\delta^{13}\text{C}$ -Mischungsmodell nicht für die Berechnung der Karbonatlösung im Infiltrationsgebiet aufgrund der Zugabe von  $^{13}\text{C}$ -angereichertem DIC aus der Methanogenese.

Wenn das organische Substrat nicht  $^{14}\text{C}$ -frei ist, muss dessen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in die Berechnungen eingehen. Der korrigierte Verdünnungsfaktor  $q$  für diese DIC-Quelle kann dann mit folgendem Algorithmus beschrieben werden:

$$q_{\text{CH}_4-\text{korrigiert}} = 1 - q_{\text{CH}_4} \cdot (1 - a^{14}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}} / 100) \quad (\text{Glg. 4.3.37})$$

wobei  $a^{14}\text{C}_{\text{CH}_2\text{O}}$  die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität des organischen Substrats in pmC ist.

Die Variationsbreite der auf diese Weise modellierten Alter (Tab. 4.9) beträgt in Abhängigkeit von der jeweiligen Infiltrationstemperatur (2, 6 oder 10° C) und den Systembedingungen bis zu 9'000 Jahren (die Proben 27 und 28 sind ca. 3000 bis 4000 Jahre jünger als die konventionell ermittelten Modellalter). Methanogenese ist im Ledo-Paniselian-Aquifer ebenfalls ein möglicher Prozess, der für die Altersmodellierung der Grundwässer in Betracht gezogen werden sollte.



#### 4.3.3.3 Korrekturfaktoren für multiple Prozesse

Treten kombinierte Prozesse in einem Aquifersystem auf, so kann der entsprechende Verdünnungsfaktor rein theoretisch durch Multiplikation aller berücksichtigten Korrekturfaktoren bestimmt werden. Allerdings konnten mit den Spreadsheet-Berechnungen nicht alle relevanten geochemischen Prozesse im Ledo-Paniselian-Aquifer modelliert werden.

Einfache Modelle, wie die oben beschriebenen, können die Zuverlässigkeit der Altersabschätzungen zwar erhöhen, müssen aber mit Vorsicht behandelt werden, da ihre Zuverlässigkeit in erster Linie von der Gültigkeit der Modellannahmen und deren Übertragbarkeit auf den Aquifer, aber auch von der Qualität der Inputparameter (Messwerte oder Annahmen) abhängt. Jedoch sind solche Modelle sinnvoll, um die beteiligten Prozesse evaluieren und deren Auswirkungen auf die Modellalter testen zu können. Dabei ist wichtig, dass die Grundwasseralter die gesamte mögliche Bandbreite der Inputparameter einschliesslich der Fehler der gemessenen Parameter berücksichtigen (z. B. Unsicherheiten und Probenahme / Messfehler bei den  $^{14}\text{C}$ -Aktivitäten, DIC im Infiltrationsgebiet, hydrochemischen Konzentrationen etc.).

Tab. 4.9 zeigt, dass die bei der Altersmodellierung berücksichtigten verschiedenen Prozesse und Modelle Grundwasseralter ergeben, die sich von den konventionellen Grundwasseraltern z. T. erheblich unterscheiden.

#### 4.3.4 Modellierung mit NETPATH

Beim Ledo-Paniselian-Aquifer ergaben die zuvor beschriebenen und getesteten Modelle oftmals keine zufriedenstellenden Ergebnisse bezüglich der Altersmodellierung oder konnten nur unzureichend die geochemischen Verhältnisse im Aquifer abbilden (vgl. Kap. 4.3.3.1 und 4.3.5). Daher wurden die Grundwasserproben auch mit einem integrierten Massenbilanz-Ansatz modelliert werden, der die geochemische und isotopische Evolution der Grundwässer berücksichtigt. Der interaktive geochemische Modellcode NETPATH wurde vom U.S. Geological Survey zur Bestimmung der Verweilzeit der Grundwässer im Untergrund basierend auf der geochemischen Evolution entlang eines hydrologischen Fliesspfads entwickelt (Plummer et al. 1994). Die Rand- oder Anfangsbedingungen können dabei individuell festgelegt werden.

##### 4.3.4.1 Grundlagen von NETPATH

Der Computercode NETPATH wird eingesetzt, um die geochemischen und isotopischen Nettoreaktionen für die Massenbilanz zwischen einem Anfangs- und Endbeprobungspunkt entlang eines Fliesswegs zu interpretieren, eine derartige Nettoreaktion wird auch als "Modell" bezeichnet. Ein solches Modell definiert die beteiligten Massen (pro kg  $\text{H}_2\text{O}$ ) einer Reihe plausibler Minerale und Gase, die im Grundwasser am Anfangspunkt (z. B. Infiltrationswasser) entlang des Fliesswegs gelöst oder ausgefällt werden, um die Zusammensetzung in der gewählten Grundwasserprobe am Endpunkt bezüglich einer ausgewählten Anzahl von chemischen und isotopischen Beobachtungen bzw. Randbedingungen nachvollziehen zu können. Dabei verwendet das Computerprogramm zuvor definierte chemische und isotopische Grundwasserdaten (Messdaten, Annahmen) in einem Aquifersystem. Jede mögliche geochemische Massenbilanz-Reaktion wird zwischen den gewählten Wässern (Anfangs- und Endprobe; '*initial water*' und '*final water*') für eine Anzahl chemischer und isotopischer Randbedingungen sowie einer Anzahl sinnvoller Phasen im System untersucht. Anhand dieser Berech-

nungen sollen geochemische Reaktionen, Mischungsanteile, Evaporation und/oder Verdünnung von Wässern sowie der Massentransfer von Mineralen in Zusammenhang mit der chemischen und isotopischen Entwicklung der untersuchten Wässer identifiziert und definiert werden. Sofern genügend Isotopendaten vorliegen, werden Rayleigh-Destillationsberechnungen zur Vorhersage der Kohlenstoffisotopenzusammensetzung im Grundwasser am gewählten Endpunkt im System für jedes Massenbilanzmodell angewendet, das die Randbedingungen erfüllt. Durch Vergleich zwischen gemessener und berechneter Isotopenzusammensetzung im Wasser am Endpunkt können bestimmte Reaktionsmodelle für eine weitere Betrachtung ausgeschlossen werden oder die Sensitivität des Modells gegenüber Datenunsicherheiten bzw. Parametervariationen getestet werden.

Bei der Aufstellung solcher Massenbilanz-Nettoreaktionen müssen Wässer an einem Anfangs- und Endpunkt eines Fließsystems ausgewählt oder definiert werden, die in einem tatsächlichen Entwicklungszusammenhang stehen, wie z. B. Wässer entlang eines Fließpfads in einem gespannten Aquifersystem. Dafür sind normalerweise hydrologische Daten sowie ein gutes "Gespür" für sämtliche Daten notwendig, da NETPATH allein dies nicht kontrollieren kann, sondern lediglich mögliche Reaktionen zwischen zwei Wässern in Abhängigkeit von den gewählten Randbedingungen eines Modells berechnet.

Dabei werden die gängigen Modelle nur auf das Anfangswasser angewendet. Nachdem der Massentransfer für Phasen zwischen dem Anfangs- und dem Endwasser in Fließrichtung gelöst wurde, verwendet NETPATH diesen Massentransfer, um die Anfangszusammensetzung  $a_0^{14}\text{C}$  für alle Quellen und Senken von Kohlenstoff abzuschätzen, die dessen Massentransfer zwischen Anfangs- und Endwasser entlang des Fließpfads beeinflussen. Dieses Verfahren berechnet die  $^{14}\text{C}$ -Zusammensetzung im Wasser am gewählten Endpunkt des Fließwegs unter Berücksichtigung der chemischen Reaktionen und ein Grundwasseralter mit  $a_0^{14}\text{C}$  und dem gemessenen  $a_t^{14}\text{C}$  der Wasserprobe (vgl. Glg. 4.3.2). Dieser Ansatz in NETPATH ermöglicht die Entwicklung eines separaten, speziell auf das betrachtete Paar aus Anfangs- und Endgrundwasseranalyse entlang des Fließpfads zugeschnittenen Korrekturmodells, auch für geochemisch komplexere Reaktionssysteme. NETPATH nimmt chemische 'Steady-State'-Bedingungen für das System an (implizit bei der Massenbilanz-Modellierung) und verwendet ein Piston-Flow-Modell für die Datierung der Grundwässer. Letzteres stellt allerdings nur eine grobe Annäherung für die Bedingungen im Ledo-Paniselian-Aquifer dar, da es dort zu Wechselwirkungen mit dem überlagernden Bartonian-Ton (und sogar mit dem unterlagernden Paniselian-Ton, blieb aber bei der Modellierung unberücksichtigt), Versickerung in Infiltrationsgebieten sowie Exfiltration in bestimmten Gebieten kommt. Ausserdem wird bei der Modellierung mit NETPATH auch der organische Kohlenstoff berücksichtigt.

Dieses Programm eignet sich für regionale gespannte Fließsysteme, in denen Änderungen zwischen Beprobungspunkten festgestellt werden können. Besonders nützlich ist dieser Code zur Modellierung von Aquifersystemen mit komplizierter Geochemie, d. h. in denen beispielsweise Sulfatreduktion und Methanogenese auftreten. Dabei werden anhand der gemessenen und bekannten Geochemie (Wasserproben und Gestein) Randbedingungen festgelegt (z. B. kontrollierende Parameter C, S, Ca, Mg, Na, Cl, Redoxzustand zur Vereinfachung des Elektronentransfers) und kontrollierende Phasen (z. B. Calcit, Dolomit, Gips im Aquifer,  $\text{CO}_2$ , Kationenaustausch, Pyrit).

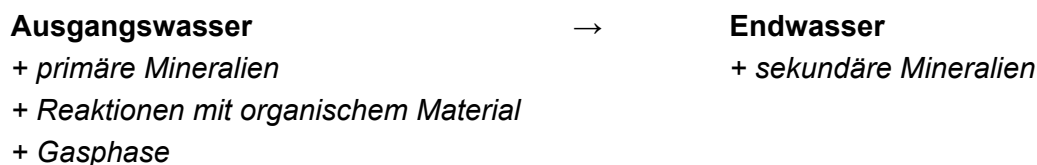
Der Reaktionspfad zwischen den beiden gewählten Wässern kann offen oder geschlossen bezüglich der Kohlenstoff-Phasen, wie Boden- $\text{CO}_2$ , organisches Material

und Karbonatmineralien sein. Die  $^{14}\text{C}$ -Datierung beginnt am Punkt des Aquifers, an dem das Wasser zuerst vom Boden-Reservoir isoliert wird, dort muss die  $^{14}\text{C}$ -Anfangsaktivität  $a_0^{14}\text{C}$  definiert werden. NETPATH betrachtet verschiedene Korrekturmodelle für die Definition von  $a_0^{14}\text{C}$  oder des anfänglichen  $^{14}\text{C}$ -Gehalts entlang des Fließpfads). Bei der Verwendung solcher Korrekturmodelle ist äußerster Sorgfalt angebracht, weil jedes Modell für spezifische Reaktionsbedingungen entwickelt wurde. Sind entsprechende  $^{14}\text{C}$ -Daten verfügbar, kann mit NETPATH eine Datierung des finalen Wassers durchgeführt werden. Das Verfahren beruht dabei auf drei Werten für die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Wasser:

- dem vordefinierten anfänglichen  $^{14}\text{C}$ -Gehalt bei der Infiltration (wie z. B. der geschätzten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität von 100 pmC vor den Atomwaffentests im Infiltrationsgebiet, als das Wasser von der modernen Quelle bzw. Atmosphäre isoliert wurde)
- dem für chemische Reaktionseffekte am obigen  $^{14}\text{C}$ -Gehalt berechneten anfänglichen  $a_0^{14}\text{C}$  (ohne radioaktiven Zerfall) der zu datierenden Wasserprobe (Endwasser), das zur Datierung verwendet wird (s. Glg. 4.3.2) und
- dem ebenfalls für die Datierung verwendeten, gemessenen  $^{14}\text{C}$ -Gehalt in der gewählten Wasserprobe  $a_t^{14}\text{C}$ .

Das  $^{14}\text{C}$ -Alter repräsentiert die Fließzeit in Jahren zwischen dem Anfangs- und Endwasser. Für diesen Ansatz steht eine Vielzahl an Reaktionsmöglichkeiten zur Verfügung. In NETPATH wird das inverse Modellierungsverfahren verwendet, mit dem mögliche Reaktionsmodelle gefunden werden, die mit den verfügbaren Analysedaten konsistent sind. Dieses Verfahren verwendet Massenbilanzberechnungen, um die Menge an Kohlenstoff festzustellen, die aus der Lösung oder Ausfällung von z. B. Mineral- oder Gasphasen zwischen zwei repräsentativen Proben entlang eines definierten Fließpfads umgesetzt wird.

Die Lösung der Massenbilanzgleichung (= Modell) definiert eine chemische Gleichgewichtsreaktion sowie die Massenänderung für jede Mineralphase:



Für eine solche chemische Reaktion kann es prinzipiell mehrere Lösungen geben. In diesem Fall müssen nicht konsistente (Massenbilanz-)Lösungen durch Vergleich mit den Ergebnissen der Modellierung der chemischen Spezies, organischen Chemie, mineralogischen Untersuchungen, Isotopenhydrologie identifiziert werden. Wenn solche Inkonsistenzen bereinigt sind, kann anhand der bestimmten Massenbilanz des Kohlenstoffs die Ausgangsaktivität  $a_0^{14}\text{C}$  für die Altersberechnungen berechnet werden, oder NETPATH kann  $a_0^{14}\text{C}$  anhand einer Anzahl von Mischungs- oder Isotopenaustausch-Ansätze berechnen. Das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope stellt dabei eine Schlüsselkomponente für die Interpretation der Massenbilanzreaktionen dar, die in Grundwassersystemen auftreten.  $\delta^{13}\text{C}$ -Messergebnisse bzw. deren Reproduzierbarkeit sind unabhängig von der Modellierung der Massenbilanz und können ein wichtiges Kontrollinstrument des berechneten Massentransfers sein.

NETPATH betrachtet 9 verschiedene Modelle für die Abschätzung der  $^{14}\text{C}$ -Anfangsaktivität  $a_0^{14}\text{C}$ , die teilweise in Kap. 4.3.3 und in Fontes (1992) beschrieben werden:

- Originaldaten (dabei wird für die Datierung der  $^{14}\text{C}$ -Gehalt des gelösten anorganischen Kohlenstoffs im gewählten Anfangswasser verwendet);
- Massenbilanz (s. Plummer et al. 1990, dabei wird eine Massenbilanz für das Anfangswasser unter Annahme einer Reaktion von reinem Wasser mit Calcit, Dolomit, Gips und  $\text{CO}_2$ -Gas mit einem jeweils zu definierenden  $^{14}\text{C}$ -Wert für  $\text{CO}_2$  und Karbonat durchgeführt);
- Vogel (Anfangs- $^{14}\text{C}$ -Aktivität = 85 pmC, vorgeschlagen durch Vogel 1967, Vogel et al. 1970 und Vogel & Erhart 1963);
- Tamers (ähnlich wie obiges Massenbilanz-Modell, mit Ausnahme, dass die Massenbilanz lediglich für Karbonate und  $\text{CO}_2$  durchgeführt wird);
- Ingerson & Pearson nehmen ein Karbonatlösungsmodell für die Abschätzung von  $a_0^{14}\text{C}$  (einfache Mischung zwischen Boden- $\text{CO}_2$  und Karbonatminerale, wie beim Tamers-Modell) an, basierend auf  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten für das anorganische Kohlenstoffsystem (s. Fontes & Garnier 1979);
- Mook (1972 und 1980) nimmt ein Isotopengleichgewicht zwischen Bodengas und den in Wasser gelösten Spezies in einem offenen System an mit teilweise Isotopenaustausch zwischen dem gelösten anorganischen Kohlenstoff und Boden- $\text{CO}_2$ .
- Fontes & Garnier (1979) betrachten eine zweistufige Entwicklung des Infiltrationswassers unter Berücksichtigung von Lösung und Isotopenaustausch zwischen Karbonatminerale und  $\text{CO}_2$  in der ungesättigten Lösung und Isotopenaustausch mit Karbonatminerale in der gesättigten Zone. Ähnlich wie beim Korrekturmodell von Tamers wird eine chemische Massenbilanz durchgeführt, mit einer zusätzlichen Korrektur für Isotopenaustausch, um die Kohlenstoffmasse aus anorganischen Quellen zu definieren;
- Eichinger (1983) entwickelte ein Isotopenaustausch / Massenbilanz-Modell zur Berücksichtigung von Isotopenaustausch unter Gleichgewichtsbedingungen für die Zugabe von Boden- $\text{CO}_2$  ins Wasser und Gleichgewichtsaustausch zwischen gelöstem anorganischem Kohlenstoff und Karbonatgestein. Das Modell ist ähnlich wie das von Ingerson & Pearson mit Anpassungen für Isotopenaustausch unter Gleichgewichtsbedingungen;
- Benutzer-definiert.

Die wichtigsten Prozesse, die den  $^{14}\text{C}$ -Wert bei der Infiltration des Grundwassers bestimmen, sind somit *Mischung* jüngerer und älterer Komponenten und/oder *Isotopenaustausch*.

Beim Isotopenaustausch wird angenommen, dass eine einfache Mischung von Boden- $\text{CO}_2$  und Karbonatminerale vorliegt, ohne weitere Quellen oder Senken für Kohlenstoff. Da die geochemische Evolution von Grundwasser diese Annahmen oftmals nicht erfüllt und durch konkurrenzierende Massentransferreaktionen kompliziert wird (wie z. B. Dedolomitisierungsreaktionen, Gips / Anhydrit-Auflösung) müssen einige der Modelle (Tamers und Pearson) modifiziert werden, um Isotopenaustauschreaktionen zwischen flüssigen und festen Phasen und flüssigen und gasförmigen Phasen zu berücksichtigen. Fontes & Garnier (1979) schlugen vor, das Tamers-Modell zu erweitern, das den Austausch von gelöstem anorganischem Kohlenstoff mit entweder der Gasphase oder der festen Phase beschreibt (betrachtet als halbe totale Karbonatalkalität). Der Ansatz von Mook beschreibt den Isotopenaustausch sämtlicher Karbonatspezies in der Bodenzone einschliesslich der sich lösenden Karbonate (vgl. Kalin in

Cook & Herczeg 2000) und verwendet denselben Isotopen-Separationsfaktor wie das Fontes & Garnier-Modell. Das Eichinger-Modell wendet teilweisen Isotopenaustausch an und berechnet einen Korrekturfaktor für das Tamers-Modell (sollte nur für Isotopenaustausch mit der festen Phase verwendet werden).

NETPATH bietet die Möglichkeit, dass Phasen nur gelöst oder nur ausgefällt werden oder dass sie sich in einer bestimmten Menge lösen oder ausfällen, dieser Prozess verläuft ähnlich wie Isotopenaustausch. In NETPATH entspricht der Isotopenaustausch Prozessen, wie Rekristallisierung oder Reifung einer reinen Phase. Dies beeinflusst nicht die Massenbilanzberechnungen, Isotopenaustausch ist aber dennoch notwendig, um beobachtete Isotopenwerte modellieren zu können. Während dem Isotopenaustausch wird die angegebene Masse des Feststoffs mit einem definierten Isotopenwert gelöst und mit einem Isotopenfraktionierungsschritt (unter Verwendung von Rayleigh-Destillationsgleichungen) ausgefällt. Bei Karbonaten kann ein ausgeprägter Isotopenaustausch eine erhebliche Auswirkung auf den modellierten  $^{13}\text{C}$ - und  $^{14}\text{C}$ -Gehalt haben. Allerdings wird eine solche Anwendung nur empfohlen, wenn es verlässliche Hinweise für das Auftreten von Isotopenaustausch im System gibt (z. B. gemessene angereicherte  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei der zu datierenden Grundwasserprobe).

Wichtig für die Modellierung ist die Wahl der Proben, sie sollten auf der konzeptuellen hydraulischen Fließlinie liegen. Durch Pumpen, Infiltration oder Kontamination könnte die Grundwasserchemie verändert werden und damit nicht mehr eindeutig diejenigen Reaktionen erkannt werden, die für die chemische Entwicklung des Grundwassers in Fließrichtung bestimmend sind. Dies könnte auch beim Ledo-Paniselian-Aquifer der Fall sein und daher eine konventionelle Vorgehensweise bei der Modellierung mit NETPATH in Frage stellen (s. unten). Mit angepassten geochemischen Modellierverfahren können solche Einschränkungen jedoch aufgehoben werden. Obwohl die geochemischen Daten meistens begrenzt sind, kann mit geeigneten geochemischen Modellierverfahren und der Isotopengeologie häufig eine einzige Lösung für die geochemische Entwicklung bestimmt werden.

Massenbilanz- und Massentransfer-Berechnungen, die alle bekannten Kohlenstoffquellen und -senken während des Grundwasserflusses zwischen Versickerung und dem Probenahmepunkt berücksichtigen, sollten die genaueste Bestimmung von  $a_0^{14}\text{C}$  ermöglichen (Plummer et al. 1983, Parkhurst & Plummer 1993 in Cook & Herczeg 2000). Bei der Massenbilanz-Modellierung können Isotopenaustauschreaktionen verwendet werden, um die erwartete Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung des Infiltrationswassers zu berechnen, sofern isotopische Anreicherungsfaktoren und Isotopenzusammensetzung sämtlicher beteiligter Phasen hinreichend bekannt sind (Karbonatminerale, organisches Material, Boden- $\text{CO}_2$ , atmosphärisches  $\text{CO}_2$ ).

#### 4.3.4.2 Modellierung der Wasserproben aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer

Bevor mit NETPATH für die jeweiligen Wasserproben ein entsprechender Lösungsansatz gesucht werden konnte, wurde für die weitere Behandlung der Daten zuerst ein konzeptuelles Modell entworfen, das die Prozesse, die  $^{14}\text{C}$  in der ungesättigten und gesättigten Zone beeinflussen, beschreibt (vgl. Kap. 3.7, Fig. 3.24 und Tab. 3.12). Da es sich beim Ledo-Paniselian-Aquifer um ein relativ komplexes geochemisches und hydrodynamisches System handelt, konnte nicht einfach konventionell von einer Probe zur anderen auf einem vorgegebenen Fließpfad modelliert werden. Es mussten zuerst geeignete Infiltrationswässer definiert werden, die den unterschiedlichen Systembedingungen Rechnung tragen (Tab. 4.7). Mit diesen Anfangswässern konnten dann die

einzelnen Wasserproben für sich unter Berücksichtigung der erkannten geochemischen Prozesse modelliert werden (inverse Modellierung). Mit NETPATH wurden v. a. Prozesse, wie Karbonatlösung, Kationenaustausch, Sulfatreduktion in Zusammenhang mit der Oxidation organischen Materials, Silikathydrolyse sowie Mischung mit der fossilen Porenlösung untersucht.

Während der Versickerung werden zunächst Wasser-Gesteins-Wechselwirkungsreaktionen betrachtet, die durch Anwesenheit von atmosphärischen Gasen (z. B.  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$ ) kontrolliert werden. Die Lösung von  $\text{CO}_2$  liefert Wasserstoffionen durch Dissoziation von  $\text{H}_2\text{CO}_3$  für die Verwitterung von Karbonat- und Silikatmineralien sowie Sauerstoff, der für Oxidationsreaktionen mit organischem Material, Metallen (z. B. Fe) und Mineralphasen (z. B. Pyrit) zur Verfügung steht. Wenn Karbonatspezies vorhanden sind, dominiert wahrscheinlich die Lösung unter Bedingungen eines offenen Systems, und Silikatmineralien verwittern inkongruent zu Tonmineralien. Das versickernde Wasser gelangt unterhalb des Wasserspiegels und/oder bewegt sich nach unten in Grundwasserflussrichtung in Zonen, die nicht mehr durch atmosphärische Gase kontrolliert werden, d. h. kein zusätzliches  $\text{CO}_2$  mehr verfügbar ist. Dort wird  $\text{CO}_2$  unter Bedingungen des geschlossenen Systems im Karbonatlösungs- oder auch Silikatverwitterungsprozess verbraucht, wenn noch keine entsprechende Sättigung erreicht wurde und der pH-Wert steigt an. Gelöster  $\text{O}_2$  kann weiter in Fließrichtung durch Reaktionen mit reduzierten Spezies (z. B.  $\text{Fe}^{2+}$ , Pyritoxidation) und gelöstem organischen Kohlenstoff abgereichert werden und resultiert vermutlich in einem zusätzlichen  $\text{CO}_2$ -Quellterm (Aravena et al. 1995).

Unsicherheiten bei der Berechnung der  $\text{CO}_2$ -Quellen in der Bodenzone sind auf die Komplexität der Versickerungsmechanismen zurückzuführen, einschliesslich der nicht-atmosphärischen Kohlenstoffquellen in der vadosen Zone und deren scheinbarem Beitrag und  $^{14}\text{C}$ -Alter (z. B. Kohlenstoff in Paläoboden).

Pearson (1992) kam zum Schluss, dass die Parameterunsicherheit zu Datierungsunsicherheiten von bis zu einigen Tausend Jahren führen kann, insbesondere, wenn die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des untersuchten Grundwassers  $< \text{ca. } -12 \text{ ‰}$  betragen. Aufgrund der Messfehler bei den chemischen und isotopischen Analysen sowie den Unsicherheiten in den gemessenen (oder abgeschätzten)  $^{13}\text{C}$  und  $^{14}\text{C}$  der einzelnen Kohlenstoffquellen sind die resultierenden  $^{14}\text{C}$ -Alter der Grundwässer kritisch zu validieren. Werden alle Unsicherheiten der chemischen Analysen und Massentransfer-Berechnungen berücksichtigt, so kann der Fehler bzw. die Unsicherheit in den Modellaltern der Proben von ca. 0.5 % auf über 3 % steigen. Der absolute Fehler wird mit zunehmendem Alter grösser und kann bei Modellaltern  $> 35'000$  Jahre bis zu ca.  $\pm 3500$  Jahren betragen, bei Proben  $< 500$  a ca.  $\pm 100$  bis 500 Jahren. Derartige Unsicherheiten sowie probenahmetechnisch bedingte Kontaminationen (bewirken eine "Verjüngung" der Proben) sind bereits im Fehler in Tab. 4.9 berücksichtigt. Nimmt man die Unsicherheiten in den getroffenen Annahmen bzgl. der Systembedingungen hinzu, so ist man schnell einmal bei über 10 % (vgl. Kap. 4.3.5).

In einem offenen System ist  $\delta^{13}\text{C}$  und  $^{14}\text{C}$  von sekundärem Calcit ähnlich der Isotopenzusammensetzung des im Grundwasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs, da die Fraktionierung zwischen  $\text{HCO}_3^-$  und Calcit gering ist (vgl. Fig. 4.7). Primäre Mineralien weisen viel positivere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf und stellen eine Möglichkeit für Isotopenaustausch dar, v. a. im tiefen Aquifer in Fließrichtung fernab des Versickerungsgebiets unter Bedingungen eines offenen Systems bei der Infiltration des Grundwassers.

Die Konzepte "Massentransfer während Lösung oder Ausfällung" und "Gleichgewichts-Massentransfer" sind sehr wichtig, um die Kohlenstoffmassenbilanz während der geochemischen Evolution korrekt zu definieren. Lösung und/oder Ausfällung von Karbonatmineralien wird prinzipiell unter offenen (zur Bodenatmosphäre) oder geschlossenen geochemischen Bedingungen beschrieben. In einem Aquifer gibt es keine scharfe Grenze zwischen diesen beiden Fällen, daher müssen Randbedingungen definiert werden, die offene, Übergangs- und geschlossene Zustände beschreiben. In der Praxis können Ergebnisse aus der geochemischen Modellierung zur Definition der Grenze zwischen offenen und geschlossenen Systembedingungen verwendet werden, d. h. an einem Punkt, unterhalb welchem der  $p\text{CO}_2$  entlang eines Fließpfads anfängt abzunehmen (ab etwa  $\log p\text{CO}_2 -1.9$ , s. Kap. 4.2, Fig. 4.4, 4.2 sowie 4.1). Bei einem hohen  $p\text{CO}_2$  ist der Einfluss der Infiltrationszone bedeutend. Diese Figuren zeigen deutlich, dass geochemische Verwitterungsreaktionen, die  $\text{H}_2\text{CO}_3$  als Protonenquelle verwenden, auch noch fortgesetzt werden, nachdem eine Calcitsättigung erreicht ist. Dies ist konsistent mit dem zuvor beschriebenen konzeptuellen Modell. *Massentransfer während der Lösung* dominiert die geochemischen Reaktionen, die ablaufen, bevor eine Calcitsättigung erreicht wird. Jedoch findet weiterhin Massentransfer zwischen der festen Phase und dem gelösten anorganischen Kohlenstoff statt, auch wenn ein Calcit-Gleichgewicht erreicht wird. In diesem Fall beeinflusst ein Massentransfer die Kohlenstoffisotopen-Massenbilanz. Wenn  $\text{H}_2\text{CO}_3$  zunehmend verbraucht wird (z. B. durch Silikatverwitterungsreaktionen), steigt der pH-Wert an und resultiert in der Ausfällung von Karbonatmineralphasen unter Gleichgewichtsbedingungen.

Die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität von gelöstem Karbonat im tieferen Aquifer bekräftigt das Vorhandensein von Isotopenaustausch. Fig. 4.13 zeigt eine deutliche Beziehung zwischen  $^{13}\text{C}$  und  $^{14}\text{C}$  der entnommenen Wasserproben im Bereich der Zentralsenke des Flämischen Tals und des Infiltrationsgebiets bei Eeklo bzw. des östlichen äolischen Sandrückens und unmittelbar nördlich davon (liegen auf einer Geraden) und bestätigt somit die Annahme, dass der Isotopenmassentransfer während der geochemischen und hydrogeologischen Entwicklung dieser Grundwässer eine wichtige Rolle spielte. Auch bei den Proben weiter in Fließrichtung im Norden bis NE des Untersuchungsgebiets (Proben unterhalb der Geraden) ist Isotopenaustausch ein nicht vernachlässigbarer Prozess.

Mischungsprozesse aufgrund bestimmter Aquifereigenschaften (z. B. geklüftete Aquifersysteme) oder aufgrund dem Bohrungsausbau (lange Filterstrecken) können zu einer Verfälschung der  $^{14}\text{C}$ -Altersberechnungen führen. Wenn genügend chemische und Isotopendaten vorhanden sind, kann mit NETPATH die mögliche Massenbilanz für mehrere Wasserkomponenten berechnet werden. Es ist sehr schwierig eine Interpretation der Mischung zu einer Zufriedenheit zu validieren, die es erlaubt, das  $^{14}\text{C}$ -Alter für alle Endglieder zweifelsfrei zu definieren. Sind jedoch Grundwasserchemie, Altersverteilung räumlich durch die Hydrogeologie (z. B. abrupte Änderungen im Verlauf der Fließlinien) oder zeitlich kontrolliert (z. B. qualitative Altersentwicklung), könnte  $^{14}\text{C}$  zusammen mit anderen Isotopendaten Hinweise auf Mischungsprozesse geben (z. B. mehrere verschiedene Infiltrationsgebiete, dies ergibt bei grafischer Darstellung mehrere lineare Beziehungen zwischen den beiden Tracern, die eine mögliche Mischung verschiedener Wasserkomponenten und -quellen anzeigen könnten). Ist die Grundwasserbewegung durch Piston-Flow in jeder der Grundwasserkomponenten dominiert, so kann eine einfache lineare Beziehung der beiden Tracer resultieren und das Vertrauen in die verwendeten Massenbilanzberechnungen zur Definition der Mischungsverhältnisse der verschiedenen Grundwasserkomponenten erhöhen. Die Daten sollten jedoch nicht überinterpretiert werden.

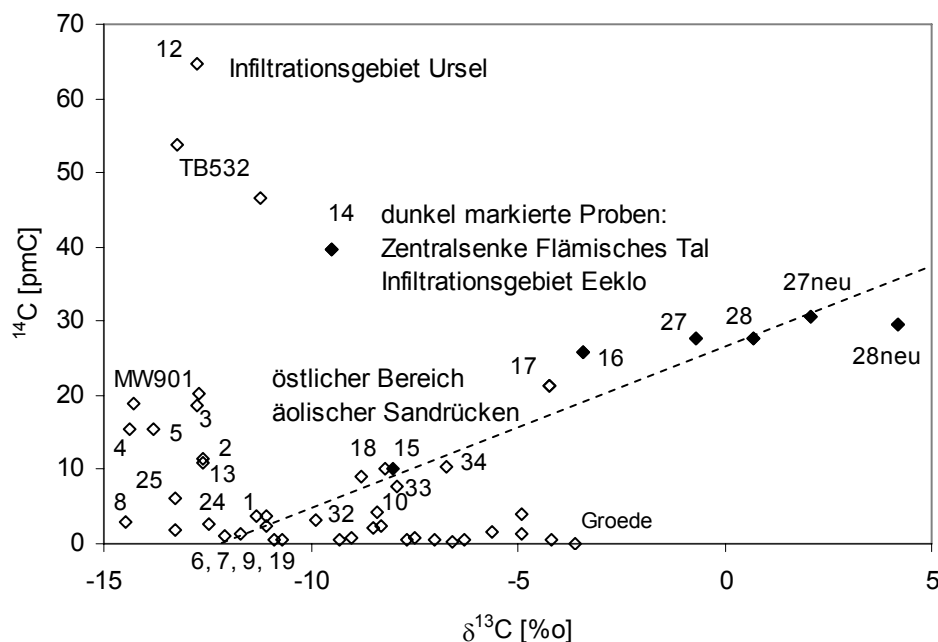


Fig. 4.13:  $^{14}\text{C}$ -Aktivität der Grundwasserproben aufgetragen gegen  $\delta^{13}\text{C}$

#### $^{14}\text{C}$ -Modellierung und Bestimmung der unterirdischen Verweilzeit

Tab. 4.7 zeigt die für die  $^{14}\text{C}$ -Modellierung verwendeten Infiltrationswässer für unterschiedliche  $\text{pCO}_2$ -Werte und Infiltrationsbedingungen (offene und geschlossene Systeme).

Für die Generierung dieser Infiltrationswässer wurde jeweils reines Wasser mit 0.1 % Meerwasser versetzt und die jeweilige Zusammensetzung der Infiltrationswässer A – D mit und ohne Calcitsättigung und dem angegebenen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck mit PHREEQC berechnet (Kohlenstoffisotopenwerte vgl. Tab. 4.6). Die aus den hydrochemischen Untersuchungen für bestimmte Abschnitte im Aquifer, d. h. im Infiltrationsgebiet und auf dem weiteren Fließweg erkannten chemischen Prozesse und Reaktionen gingen dann in die Modellierungen mit NETPATH ein (vgl. Kap. 3.7, Tab. 3.12 und Fig. 3.24). Dabei wurden für die unterschiedlichen Systembedingungen folgende Inputwässer bestimmt:

- B: für heutige klimatische Bedingungen (mit  $\log \text{pCO}_2 = -2$ ; 0.01 atm)
- D: für kaltzeitliche Bedingungen (mit  $\log \text{pCO}_2 = -3.2$ ; 0.0006 atm)
- C: für intermediäre (interglaziale) Bedingungen (mit  $\log \text{pCO}_2 = -2.8$ ; 0.0016 atm)
- ausserdem wurde jeweils ein Infiltrationswasser für warmzeitliche Bedingungen (mit  $\log \text{pCO}_2 = -1.5$ ) generiert (A), das bislang jedoch nicht verwendet worden ist, und
- Meerwasser (vgl. Tab. 3.1, für die Mischung mit fossilem Porenwasser)

Die in der Modellierung verwendeten Randbedingungen und Phasen sind in Tab. 4.8 dargestellt, die Ergebnisse der gesamten  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung in Tab. 4.9.



Tab. 4.7: Für die Modellierung von  $^{14}\text{C}$  verwendete Infiltrationswässer

Mix aus 99.9 % reinem Wasser mit 0.1 % Meerwasser unter verschiedenen  $\text{pCO}_2$ -Bedingungen und für Calcitsättigung (geochemisch *offenes* System) sowie begrenztes Calcitangebot (geochemisch *geschlossenes* System) berechnet mit PHREEQC

Bezeichnung	Randbedingungen	Berechnete Parameter  (s. Tab. 4.5 & 4.6)	Berechnete hydrochemische Zusammensetzung	
			[mmol/l]	[mg/l]
Geochemisch und isotopisch offenes System				
A1 (Warmzeit, nicht verwendet)	pCO <sub>2</sub> : -1.5 T: 16° C Calcitsättigung	pH: 6.98 δ <sup>13</sup> C: -15.24 ‰ <sup>14</sup> C: 98.97 pmC	HCO <sub>3</sub> : 7.21 Ca: 2.92 Übrige Werte s. "B1"	439.94 117.03
B1 (heutige durchschnittliche Infiltrations-temperatur)	pCO <sub>2</sub> : -2.0 T: 10° C Calcitsättigung	pH: 7.32 δ <sup>13</sup> C: -13.57 ‰ <sup>14</sup> C: 99.70	HCO <sub>3</sub> : 4.76 Ca: 2.13 Cl: 0.566 K: 0.0106 Mg: 0.055 Na: 0.485 SO <sub>4</sub> : 0.029 Si: 0.000074	290.44 85.37 20.07 0.41 1.34 11.15 2.79 0.0044
C1 (Interglazial)	pCO <sub>2</sub> : -2.8 T: 6° C Calcitsättigung	pH: 7.85 δ <sup>13</sup> C: -10.39 ‰ <sup>14</sup> C: 100.47	HCO <sub>3</sub> : 2.44 Ca: 1.18 Übrige Werte s. "B1"	148.86 47.46
D1 (Glazial)	pCO <sub>2</sub> : -3.2 T: 2° C Calcitsättigung	pH: 8.12 δ <sup>13</sup> C: -7.30 ‰ <sup>14</sup> C: 100.92 pmC	HCO <sub>3</sub> : 1.86 Ca: 0.92 Übrige Werte s. "B1"	113.23 36.87
Geochemisch offenes & isotopisch geschlossenes System				
A2 (Warmzeit, nicht verwendet)	pCO <sub>2</sub> : -1.5 T: 16° C Calcitsättigung	pH: 6.98 δ <sup>13</sup> C: -13.20 ‰ <sup>14</sup> C: 58.20 pmC	HCO <sub>3</sub> : 7.21 Ca: 2.92 Übrige Werte s. "B1"	439.94 117.03
B2 (heutige durchschnittliche Infiltrations-temperatur)	pCO <sub>2</sub> : -2.0 T: 10° C Calcitsättigung	pH: 7.32 δ <sup>13</sup> C: -12.07 ‰ <sup>14</sup> C: 54.41	HCO <sub>3</sub> : 4.76 Ca: 2.13 Übrige Werte s. "B1"	290.44 85.37
C2 (Interglazial)	pCO <sub>2</sub> : -2.8 T: 6° C Calcitsättigung	pH: 7.85 δ <sup>13</sup> C: -10.18 ‰ <sup>14</sup> C: 51.07	HCO <sub>3</sub> : 2.44 Ca: 1.18 Übrige Werte s. "B1"	148.86 47.46
D2 (Glazial)	pCO <sub>2</sub> : -3.2 T: 2° C Calcitsättigung	pH: 8.12 δ <sup>13</sup> C: -8.77 ‰ <sup>14</sup> C: 50.44 pmC	HCO <sub>3</sub> : 1.86 Ca: 0.92 Übrige Werte s. "B1"	113.23 36.87
Geochemisch und isotopisch geschlossenes System (initial / final)				
A3 (Warmzeit, nicht verwendet)	pCO <sub>2</sub> : -1.5 T: 16° C	pH: 4.65 / 7.63 δ <sup>13</sup> C: -11.57 ‰ <sup>14</sup> C: 51.88 pmC	HCO <sub>3</sub> : 1.42 / 2.71 Ca: 0.011 / 1.30 Übrige Werte s. "B1"	86.76 / 165.4 0.43 / 52.03
B3 (heutige durchschnittliche Infiltrations-temperatur)	pCO <sub>2</sub> : -2.0 T: 10° C	pH: 4.90 / 8.41 δ <sup>13</sup> C: -10.77 ‰ <sup>14</sup> C: 49.30 pmC	HCO <sub>3</sub> : 0.55 / 1.11 Ca: 0.011 / 0.57 Übrige Werte s. "B1"	33.75 / 67.72 0.43 / 22.71
C3 (Interglazial)	pCO <sub>2</sub> : -2.8 T: 6° C	pH: 5.34 / 9.68 δ <sup>13</sup> C: -7.68 ‰ <sup>14</sup> C: 40.30 pmC	HCO <sub>3</sub> : 0.11 / 0.26 Ca: 0.011 / 0.17 Übrige Werte s. "B1"	6.46 / 15.87 0.43 / 6.61
D3 (Glazial)	pCO <sub>2</sub> : -3.2 T: 2° C	pH: 5.58 / 10.12 δ <sup>13</sup> C: -4.49 ‰ <sup>14</sup> C: 29.76 pmC	HCO <sub>3</sub> : 0.051 / 0.17 Ca: 0.011 / 0.13 Übrige Werte s. "B1"	3.12 / 10.41 0.43 / 5.21

Für die Wässer im Bereich der beiden Infiltrationsgebiete wurden folgende einfachere Modellansätze als am sinnvollsten erachtet: Pyritoxidation, einfache Calcitlösung/-ausfällung und Kationenaustausch (Na/Ca-Austausch im Bartonian-Ton sowie Mg/Ca bei den  $\text{MgHCO}_3$ -Wässern), Goethit ( $\text{FeOOH}$ ), Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) und Gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ). Als Ausgangswässer wurde B1, B2 und B3 sowie C1, C2 und C3 verwendet und die Wasserproben mit diesen erfolgreich modelliert (Kriterien für "erfolgreich" sind chemische Reaktionen, d. h. aufgelöste und ausgefällte Phasen, die im Sinne der konzeptuellen Modellvorstellung sinnvoll sind und bei denen der dann berechnete  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert generell im Unsicherheitsbereich  $\pm 1 - 3 \text{ ‰}$  dem gemessenen Wert entspricht). Dabei werden wenige Mol Ca gegen Na ausgetauscht, etwas Calcit gelöst und Goethit ausgefällt, Pyrit, Gips und  $\text{O}_2$  werden je nach gewählten Randbedingungen und Phasen aufgelöst. Bei diesen Wässern wurde bei zwei oder mehr möglichen Modellergebnissen auch ein Mittelwert berechnet und verwendet.

Komplexere Modelle, die Kationenaustausch, Sulfatreduktion in Zusammenhang mit der Zersetzung organischen Materials (durch die Phase  $\text{CH}_2\text{O}$  oder Lignit dargestellt) und auch Silikathydrolyse berücksichtigen, wurden für die Berechnung der Proben auf dem weiteren Fliessweg angewandt (unter Verwendung der in Tab. 4.8 aufgeführten Randbedingungen und Phasen).

Tab. 4.8: Beschreibung der bei der NETPATH-Modellierung verwendeten Randbedingungen und Phasen

Komponente	Reaktanden
Randbedingungen	C, Ca, Na, Redox, Fe, S, Si
Phasen	Calcit, $\text{CO}_2$ -Gas, Goethit, Pyrit, $\text{O}_2$ -Gas, Gips, $\text{CH}_2\text{O}$ / Lignit (für Abbau organischer Substanz), $\text{SiO}_2$ , Kaolinit, Biotit, Kalifeldspat, Plagioklas/Albit, $\text{H}_2\text{S}$ -Gas
Austauschparameter	Exchange (Na/Ca, bei $\text{MgHCO}_3$ -Wässern auch Mg/Ca)
Prozesse	Mischung, (Isotopenaustausch)
Isotopendaten	Calcit: $\delta^{13}\text{C}$ 1.67 ‰; $^{14}\text{C}$ 0 pmC Boden- $\text{CO}_2$ : $\delta^{13}\text{C}$ -13 bis -22 ‰ <sup>6</sup> ; $^{14}\text{C}$ 100 pmC Meerwasser (fossile Porenlösung): $\delta^{13}\text{C}$ 1.5 ‰; $^{14}\text{C}$ 0 pmC
Fraktionierungsfaktoren nach Mook	

Dabei wurden ebenfalls die Inputwässer "B" und "C" verwendet, für die kaltzeitlich infiltrierten Wässer auch die Wässer "D" unter verschiedensten Systembedingungen. Hier galt es oft unter mehreren Lösungsergebnissen das geeignetste Modell auszuwählen oder weiter zu rechnen bis die gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zufriedenstellend reproduziert werden konnten. Zum Teil wurde bei zwei oder mehr möglichen Modellergebnissen auch ein Mittelwert berechnet und verwendet. Kationenaustausch war in vielen Fällen der ausschlaggebende Prozess sowie auch der Abbau organischer Substanz in Zusammenhang mit Sulfatreduktion (wobei etwas  $\text{H}_2\text{S}$  oder Pyrit und Calcit oder  $\text{CO}_2$  ausgefällt werden) und in manchen Fällen auch untergeordnet die Sili-

<sup>6</sup>  $\delta^{13}\text{C}$  innerhalb dieser Bandbreite variiert um den teilweise offenen bzw. geschlossenen Systembedingungen gerecht zu werden (eher offene Bedingungen negativste  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, eher geschlossene Bedingungen eher positivere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte).

kathydrolyse (wobei allerdings nur wenig, d. h. Bruchteile von Mol  $\text{SiO}_2$  oder Biotit und Feldspäte gelöst und Kaolinit ausgefällt werden; Modelle, bei denen grosse Mengen dieser Substanzen gelöst oder ausgefällt werden, wurden verworfen, da die Silikathydrolyse z. B. für den Bereich der schnelleren Fliesspfade zu lange Zeiträume in Anspruch nehmen würde). In einigen Fällen (Proben mit erhöhten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten) konnten auch durch Isotopenaustausch überzeugende Resultate erzielt werden.

Die Proben ganz im Norden wurden zunächst mit einem Mischungsmodell (Inputwässer "B" und "C" sowie Mischung mit geringem Anteil von Meerwasser) modelliert und ergaben akzeptable Resultate. Der beteiligte Meerwasseranteil betrug dabei nur wenige bis ca. 15 %. Gleichzeitig wurde etwas Calcit gelöst. Ähnliche Ergebnisse wurden auch durch Anwendung eines einfachen Mischungsmodells mit Kationenaustausch erzielt, wobei je nach verwendetem Inputwasser und Probe ca. 2 bis 8 Mol Na gegen Ca ausgetauscht und wenig Calcit gelöst oder ausgefällt wurden.

Insgesamt ergaben sich zumeist konsistente Ergebnisse bei den benutzer-definierten Modellen und auch den in NETPATH implementierten übrigen Modellansätzen (mit Ausnahme des Modellansatzes nach Mook). Dies zeigt, dass mit den definierten Inputwässern ein geeignetes Instrument für die  $^{14}\text{C}$ -Modellierung gewählt worden war.

#### **4.3.5 Generelle Ergebnisse und Zusammenfassung der Altersmodellierung mit $^{14}\text{C}$ für den Ledo-Paniselian-Aquifer**

Die  $^{14}\text{C}$ -Datierung von Grundwasser ist generell wichtig zum Verständnis der zeitlichen geochemischen Evolution eines Aquifersystems, jedoch oft mit grossen Unsicherheiten behaftet. Dies lässt sich z. T. zurückführen auf die Komplexität des Kohlenstoffs im Grundwassersystem und die Schwierigkeit bei der Berechnung des Kohlenstoffmassentransfers zwischen dem Grundwasser und der Atmosphäre, Biosphäre und Geosphäre. Einfache Karbonatlösung wird oftmals von weiteren (sekundären) Prozessen begleitet, wie z. B. Kationenaustausch, Sulfatreduktion und möglicherweise Silikatverwitterung. Mit detaillierten geochemischen Modellen, z. B. mit NETPATH, können solche Prozesse modelliert werden. Die Modellierung von Massenbilanzen berücksichtigt vielfältige Quellen und Senken für Kohlenstoff und Isotopenaustausch unter Bedingungen sowohl offener als auch geschlossener Systeme. Dadurch, dass die isotopische Zusammensetzung für alle beteiligten Kohlenstoffphasen festgelegt wird – für die Infiltrationswässer geschah dies beispielsweise durch möglichst sinnvolle Abschätzung (vgl. Tab. 4.7 und auch 4.6) – ist eine einzige Lösung der Kohlenstoffmassenbilanz im untersuchten Grundwasser möglich. Mit dieser Information kann die Ausgangsaktivität  $a_0^{14}\text{C}$  und ein  $^{14}\text{C}$ -Alter für die Grundwasserprobe berechnet werden.

Die Bewertung der Grundwasseralter mit den verschiedenen Modellresultaten und die Auswahl eines definitiven Alterswerts für die betreffende Probe (Tab. 4.9) erfolgt zusammen mit weiteren verfügbaren Informationen. Dies beinhaltet entsprechende Kenntnisse der hydrogeologischen Bedingungen im Infiltrationsgebiet und entlang der Grundwasserfliesspfade und setzt ebenfalls ein Verständnis der geochemischen Evolution des Grundwassers voraus. Die Wahl des "angemessensten" Ansatzes zur Korrektur des  $^{14}\text{C}$ -Alters hängt vom Grundwasser-spezifischen geochemischen System und den verfügbaren Daten ab. Das geochemische System ist wahrscheinlich tatsächlich viel komplizierter als es die meisten der eher simplen Beziehungen darstellen. Dennoch ergaben solche Modelle im Rahmen der konservativen Fehlerabschätzung vernünftige Abschätzungen des Grundwasseralters. Generell können sie zwar immer noch Grundwasseralter überschätzen oder infolge probenahmetechnisch bedingter Kontamination

auch unterschätzen (> 30'000 Jahre erfolgt Angabe als Mindestalter, da sich solche Kontaminationen v. a. bei niedrigen  $^{14}\text{C}$ -Aktivitäten auswirken), stellen aber trotzdem eine Verbesserung gegenüber den unkorrigierten, konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Altern dar.

Tab. 4.9: Ergebnisse der  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung aus Kap. 4.3.3 und 4.3.4 (Reihenfolge der Wasserproben entspricht in etwa der Grundwasserfließrichtung)  
Angabe in Jahren, Alterswerte > 30'000 Jahre gelten als Mindestalter.

Probe	Konventionelles Modellalter $A_0$ 100 %	STAT	Vogel q = 0.85	ALK <sub>1</sub> q = 0.5	ALK <sub>2</sub> NGT $pK_1$ $pH_{\text{Feld}}$	CMB (chem) modifiziert (teilw.) geschl.	CMB (alk) modifiziert (teilw.) geschl.	$\delta^{13}\text{C}$ niedr. pH	$\delta^{13}\text{C}$ modifiziert offen & geschl.	Fontes & Garnier	Sulfatreduktion (mit gemess. $\text{H}_2\text{S}$ )	Methanogenese	Infiltrationswasser	NETPATH (inverse Modellierung)	Verwendeter Wert * ± Fehler aus akzeptablen Modellen
12	3599	38 <sup>1</sup>	2256	-2131	-995	-1677	1889	232 <sup>2</sup>	-787	962		1605	B1, B3	332	330 ± 512
TB532	5124	1305	3781	-606	807	1181	8452	2039 <sup>2</sup>	1020	2721	5111	3351	B3, C3	692	690 ± 940
TB532neu	6294	2475	4951	564	2002	2439	10208	1987 <sup>2</sup>	968	1344		3578	B3	512	510 ± 876
13	18247	14427	16904	12517	13304	12934	15524	14064	13774	16144		16186	B3, B2	10201	10200 ± 2063
1	27480	23661	26138	21751	22859	10157	7614	22508	22218	23533		24813	B3	13217	13220 ± 2345
2	17951	14132	16609	12222	13110	8899	8215	13769	14335	15421		15927	B3	10441	10440 ± 2018
8	28987	25168	27645	23258	24146	11714	8910	25813	26379	31592		27742	B3, C3	12883	12880 ± 1623
25	23257	19438	21915	17528	18530	6046	2950	19471	20037	20951		21506	C3	12195	12200 ± 2862
MW901	13222	9403	11879	7493	7782	4469	3446	9097	9664	13262	13210	11242	B3	8154	8150 ± 2593
MW901neu	13772	9953	12429	8043	8787	4913	3804	10520	10230	16611		12466	B2, B3	8719	8720 ± 2442
4	15465	11646	14122	9736	10081	10328	13105	12264	11975	14813		14178	B3, C3	11868	11870 ± 1549
3	13860	10041	12517	8131	8909	8743	10764	9764	9474	11406		11867	B3	8282	8280 ± 1506
15	18871	15051	17528	13142	13893	11922	11491	11471	11181	9215		14427	B3	9084	9080 ± 1718
5	15465	11646	14122	9736	9896	9829	12702	11950	11660	14280		13928	B2	10420	10420 ± 1941
24	30170	26351	28828	24441	25279	13719	10506	25901	26467	30181		28080	C3	13798	13800 ± 3386
14	7637	3817	6294	1907	3035	2676	4594	1429	4993 <sup>3</sup>	803		4047	B3	3432	3430 ± 1863
16	11200	7380	9857	5470	6444	6240	7949	-1538	2026 <sup>3</sup>	1869	11187	3392	B3	648	650 ± 1839
28	10582	6763	9239	4853	5887	3006	1292					7354	B1, B3, C1	5631	5630 ± 2461
28neu	10064	6244	8721	4334	6051	1768	89					3619	B3, C1	6864	3620 ± 2844
27	10612	6793	9269	4882	5591	-1698	-4890					8386	D1	7973	7970 ± 3265
27neu	9816	5997	8473	4086	7450	-2606	-5489					5446	D1	4399	4400 ± 3122
17	12745	8926	11402	7016	7468	1244	-1689	1289	7214	-2155		5843	D1, B2	11304	11300 ± 3558
34	18631	14812	17289	12902	14958	8228	6041	10038	10604	7753		13480	B3, C2	10548	10550 ± 2707
33	21089	17269	19746	15359	17535	8582	8723	13603	15545	24530		16778	B3, C2, D2	11662	11660 ± 3044
18	19814	15995	18472	14085	14490	8983	6265	13072	15013	12813		15916	D2	13437	13440 ± 1904
18neu	18952	15133	17610	13223	15418	8016	5491	11722	12288	13845		14811	C2	13429	13430 ± 2040
32	29454	24634	27112	22725	24946	16973	14542	22538	24479	25715		25214	C2, D2	13264	13260 ± 1514
6	37281	33462	35939	31553	31966	20535	23903	32805	34746	37201		35079	D2	24544	24540 ± 3215
6neu	32763	28944	31421	27034	29650	21701	19300	28977	30919	34563		31076	D2, D3	23694	23690 ± 2968
7	36562	32743	35220	30833	31297	20130	23768	31842	33783	36364		34181	D2	24103	24100 ± 1886
7neu	31184	27364	29842	25455	28394	20389	17806	26084	28025	30164		28526	D1	23716	23720 ± 3509
9	27480	23661	26138	21751	21934	16093	13719	22380	24321	26414		24822	D2	21716	21870 ± 2195
9neu	42292	38473	40950	36564	38531	25033	21213	36929	38871	40734		39446	C2, D2	24869	24870 ± 2275
19	45644	41824	44302	39916	40094	25691	21524	40414	40980	43650		42835	B2, C3	24495	24500 ± 3400
20	45644	41824	44302	39916	40035	25871	21421	39288	39855	39901	45645	42019	B2, C3	25103	25100 ± 3323
29	32339	28520	30997	26610	26781	21363	18633	25357	25923	23637		28274	B3, C2, C3	21306	21310 ± 2399
10	26011	22192	24669	20282	20400	14900	12353	18947	19514	16742		21889	C2	20493	20490 ± 2849
30	31184	27364	29842	25455	25732	20202	17690	24037	24604	21615		27005	B3, C2	25658	25660 ± 2743
21	43799	39980	42458	38071	38240	29749	29300	35498	39855	31560		38840	B3, C2	25330	25330 ± 4388
26	45644	41824	44302	39916	40164	29958	31233	36647	37213	28585		40232	B3, C3	27149	27150 ± 3882
VZELE	43799	39980	42458	38071	38167	27987	29433	36140	36707	33996	43800	39270	B3, C2	32920	32920 ± 2318
VZELEneu	38940	35121	37598	33212	33813	23125	24971	31103	31669	23432		34290	B2, C2	33190	33190 ± 4277
23	51374	47554	50033	45646	45816	34169	36226	42683	43249	34980		46160	C2, C3	35628	35630 ± 4590
22	34717	30898	33375	28989	29164	15932	20240	24960	25526	18322	34718	28827	B2, C2	29490	29490 ± 5359
11	38940	35121	37598	33212	33382	19861	24679	32355	32921	31140		35153	C2	33404	33400 ± 4571
31	35288	31468	33946	29559	29771	20066	27231	24694	29358	21693	35288	28734	B2	30365	30370 ± 4117
GD034	43799	39980	42458	38071	38156	22005	28857	32274	32840	33999	43796	36859	B3, C2	33480	33480 ± 4603
GD034neu	26609	22790	25267	20880	21197	5878	11928	16015	16581			20210	B2, C1, D1	24797	24800 ± 5780
Groede	57104	53284	55763	51376	51766	34352	47137	44688	48252	40701		49476	B3	41914	41910 ± 6042

<sup>1</sup> für q = 0.65<sup>2</sup> für  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Boden}}$ : -20 ‰<sup>3</sup> eher offene Bedingungen

\* gerundet, ± aus Netpath-Modellierung

Das beste Vorgehen ist wie im Falle des Ledo-Paniselian-Aquifers, möglichst viele Felddaten zu sammeln, auch von Proben aus dem Infiltrationsgebiet, die Daten hinsichtlich der geochemischen Entwicklung entlang des Fliesswegs des Grundwassers zu analysieren und daraus ein konzeptuelles Modell mit den für das Untersuchungsgebiet wichtigen Prozessen zu erarbeiten. Als nächstes werden die Prozesse und Hypothesen mit einfacheren Modellen getestet, dann können kompliziertere Modellschritte in Erwägung gezogen werden. Dort wo keine Daten vorliegen, sind diese sinnvoll abzuschätzen mithilfe zusätzlicher Informationen (ohne zusätzliche Daten aus dem Infiltrationsgebiet oder weitere, auch qualitative Datierungsmethoden sind solche Abschätzungen bzw. Annahmen generell unzuverlässig). Zusätzlich werden weitere Prozesse, wie Isotopenaustausch evaluiert (s. Kap. 4.3.4.2 und Fig. 4.13). Die Verwendung eines Spreadsheets erleichtert die Berechnungen selbst und erhöht deren Verständnis. Anschliessend können Sensitivitätsanalysen für verschiedene Inputparameter durchgeführt werden, indem die Randbedingungen erweitert werden (Bandbreite von Inputdaten, Änderung der Systembedingungen) und die Resultate mit Durchschnittswerten oder Abschätzungen verglichen werden. Dies gilt v. a. für pH und  $p\text{CO}_2$ , aber auch die Kohlenstoffisotopendaten, die für das Infiltrationsgebiet spezifiziert werden (vgl. Definition der verschiedenen Inputwässer in Tab. 4.7).

Auf diese Weise ergeben sich folgende Schlussfolgerungen:

- Die *unkorrigierten scheinbaren Modellalter* ergeben die höchsten Grundwasser- verweilzeiten (berechnet für  $A_0 = 100 \%$ ), da angenommen wird, dass der Unterschied in der gemessenen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität und der atmosphärischen Aktivität ausschliesslich auf radioaktiven Zerfall zurückzuführen ist. Das unkorrigierte Alter repräsentiert ein System unter offenen Bedingungen, wobei das gelöste Karbonat vollständig mit dem  $^{14}\text{C}$ -aktiven Boden- $\text{CO}_2$  ausgetauscht hat. Solche Bedingungen bilden aber eher die Ausnahme und zusätzliche Reaktionen, wie Matrixaustausch oder Dolomittlösung werden nicht berücksichtigt. Die unkorrigierten Alter stellen insgesamt keine zufriedenstellende Lösung für die Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers dar.
- Das *statistische Modell (STAT)* basiert auf der durchschnittlichen Verdünnung, die für diesen Aquifertyp gefunden wurde und könnte – sofern es sich um ein typisches Grundwasser handelt – eine gewisse Bedeutung haben. Dies gilt allenfalls für Wässer im Bereich der Infiltrationsgebiete, das Modell ist aber insgesamt für den Ledo-Paniselian-Aquifer nicht geeignet.
- Das *Alkalitätsmodell (Tamersmodell, ALK)* umfasst eine sehr vereinfachte Sicht der Karbonatevolution und ignoriert – abgesehen von der einfachen Lösung von Karbonat durch Boden- $\text{CO}_2$  – sämtliche weiteren Reaktionen und ist allenfalls für die jüngeren Wässer (bis ca. 10'000 Jahre) des Ledo-Paniselian-Aquifers geeignet.
- Das *Alkalitätsmodell* und die *chemischen Massenbilanz-Modelle* liefern generell die grössten Korrekturen, generieren sogar teilweise überkorrigierte "negative" Alter und stellen demzufolge das Karbonatsystem oftmals nicht genau dar. Diese Korrekturmodelle nehmen geschlossene Bedingungen an, wobei die Korrektur proportional zur Menge der für die Karbonatlösung verbrauchten Kohlensäure ist. Die Karbonatlösung hat für solche Grundwässer mit negativen Altern eindeutig nicht unter vollkommen geschlossenen Bedingungen stattgefunden. Allerdings sind beim  $\text{CMB}_{\text{Chem}}$ -Modell die Modellannahmen unzureichend für den Ledo-Paniselian-Aquifer (mit Gipslösung als alleiniger Ursache für die Sulfatgehalte und Karbonatlösung zur Erklärung der Mg-Gehalte und *nicht* Kationenaustausch, ebenso wenig wurde kein zunehmender Anteil von Meerwasser bei den Proben, die weiter vom

Infiltrationsgebiet entfernt sind, berücksichtigt). Die *Modelle zur chemischen Massenbilanz* ( $CMB_{Alk}$  und  $CMB_{Chem}$ ) sind aber sensitiv gegenüber den pH – pCO<sub>2</sub>-Bedingungen, die zuerst für das Infiltrationsgebiet spezifiziert werden müssen und werden für Systembedingungen und Klima modifiziert.

- Das  $^{13}\text{C}$ -Mischungsmodell ( $\delta^{13}\text{C}$ ) hängt ebenfalls stark von den Infiltrationsbedingungen ab, die den  $^{13}\text{C}$ -Anreicherungsfaktor während der Lösung von CO<sub>2</sub> und der Entwicklung von  $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$  beeinflussen. Es ergibt modifiziert für Klima und Systembedingungen zufriedenstellende Ergebnisse.
- Die prozessorientierten  $\delta^{13}\text{C}$ - und F&G-Modelle, die den Übergang von offenen zu geschlossenen Bedingungen (d. h. teilweise geschlossene Bedingungen) bei der Karbonatlösung berücksichtigen, gelten generell in der Literatur als die am ehesten repräsentativen Korrekturmodelle. Das F&G-Modell benötigt keine spezifischen Inputparameter und schliesst daher entsprechende Unsicherheiten über die Infiltrationsbedingungen aus. Jedoch berücksichtigt es – abgesehen von Karbonatlösung und Austausch – keine zusätzlichen Quellen für DIC und macht zudem falsche Annahmen bzgl. Mg- und Sulfatgehalte. Es ergab für den Ledo-Paniselian-Aquifer wenig überzeugende Ergebnisse (tendenziell zu "alt").
- Die Modellierung der Proben mit NETPATH erlaubt insgesamt eine bessere Kontrolle der Prozesse und Auswirkungen auf das Karbonatsystem (über den  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert und die Art und Menge der gelösten und ausgefällten Phasen) und berücksichtigt mehrere Prozesse gleichzeitig (auch kompliziertere Prozesse, wie Isotopenaustausch). Deshalb wurden bei der Auswahl des definitiven Alterswerts im Wesentlichen NETPATH-Ergebnisse berücksichtigt.

Generell konnten mit den beschriebenen Modellierungen auch für  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte  $> \text{ca. } -6\text{‰}$  relativ "zuverlässige"  $^{14}\text{C}$ -Modellalter berechnet werden (z. B. Proben 16, 22, Groede). Solche Alter liegen zwischen modern und ca. 40'000 Jahren. Auf der anderen Seite müssen Wässer, die sehr niedrige  $^{14}\text{C}$ -Aktivitäten ( $< 1 \text{ pmC}$ , z. B. Proben 23 und auch Groede) und "normale"  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen, sehr alt sein. In diesen Fällen ist jedoch eine quantitative Bestimmung des Modellalters fraglich und die Angabe eines Mindestalters besser, da z. B. eine geringfügige Kontamination während der Probenahme, eine geringe Zumischung jungen Wassers oder Untergrundproduktion zu der niedrigen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität geführt haben könnten. Sind die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte positiver (die im Ledo-Paniselian-Aquifer gemessenen Werte betragen bis zu  $+4 \text{‰}$ ), so sind die berechneten  $^{14}\text{C}$ -Modellalter fragwürdig, da zusätzliche Prozesse berücksichtigt werden müssen und oftmals keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt werden konnten (vgl. z. B. Probe 28 bzw. 28neu, ergibt mit einigen Modellen keine überzeugende Lösung, sinnvollere Lösung ergibt sich u. a. unter Einbezug von Isotopenaustausch bzw. Methanogenese). Die teilweise grossen Fehler beim definitiven Alterswert lassen sich auf Unsicherheiten bei der Festlegung der Systembedingungen zurückführen.

Der Fehler bzw. die Unsicherheit beträgt bei den modellierten Proben des Ledo-Paniselian-Aquifers im Allgemeinen ca.  $\pm 10$  bis 40 % (kann in einzelnen Fällen – v. a. bei den jüngeren Wässern – über 100 % ausmachen, vgl. Tab. 4.9). Diese Fehlerabschätzung (Standardabweichung) ergab sich aus den Resultaten verschiedener Modellansätze (unter Berücksichtigung der akzeptablen Modelle aus Spreadsheet- und NETPATH-Berechnungen). Darin sind Unsicherheiten bezüglich der chemischen Analysen und Massentransfer-Berechnungen, Kontamination bei der Probenahme sowie der getroffenen Annahmen zu den Systembedingungen (vgl. Kap. 4.3.4.2) bereits enthalten.

In *Fig. 4.14* ist das modellierte  $^{14}\text{C}$ -Alter der Wässer entlang der ungefähren Fliessrichtung aufgetragen. Die modellierten Grundwasser nehmen generell als Funktion der Distanz und auch Tiefe zu. Die dunkel markierten Proben zeigen den Einfluss des zusätzlichen Infiltrationsgebiets bei Eeklo sowie der Zentralsenke des Flämischen Tals (Nähe zum phreatischen Gebiet) an, der eine Mischung von Grundwässern verschiedener Fliesspfade und Infiltrationsgebiete, d. h. eine "Verjüngung" der Modellalter in Fliessrichtung in diesem Gebiet bewirkt. Deutlich ist der "Gap" zwischen ca. 14'000 und 21'000 Jahren erkennbar, in dieser Zeit kam offensichtlich die Infiltration aufgrund von Permafrost zum Erliegen. Ein solcher Gap ist konsistent mit der Klimaentwicklung in Nordbelgien während der letzten Eiszeit (vgl. u. a. Verbruggen 1971). Bei den konventionellen Modellaltern ist kein eigentlicher Gap erkennbar.

Bereits Walraevens (1990) hat einen ähnlichen Gap in einem grösseren Untersuchungsgebiet anhand der  $^{14}\text{C}$ -Modellalter und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von ca. 20 Proben nachgewiesen, allerdings liegen lediglich 6 Proben im Bereich des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gebiets. Der Zeitbereich wird in dieser Arbeit mit 17'000 bis 24'000 Jahre angegeben (um ca. 3'000 Jahre verschoben) basierend auf konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Altern.

In *Fig. 4.15* wurden die geographische Lage der beiden Gaps im Untersuchungsgebiet aufgrund der beiden unterschiedlichen Datensätze eingetragen. Wie die Figur zeigt, liegt der von Walraevens (1990) ermittelte Gap geographisch viel weiter nordöstlich als derjenige der vorliegenden Arbeit und verläuft eher NW-SE, während in dieser Arbeit tendenziell ein W-E-Verlauf dieser Zone festgestellt wurde (in einzelnen Bereichen ist die Richtung sogar gegensätzlich zu demjenigen von Walraevens 1990).

Der lineare Anstieg der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit steigendem Modellalter (s. *Fig. 4.16*) bestätigt die Zuverlässigkeit der  $^{14}\text{C}$ -Modellalter und damit auch der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Lage des Gaps im Untersuchungsgebiet. Deutlich ist auch bei dieser Darstellung der Einfluss des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo erkennbar mit hohen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und niedrigen Modellaltern. Im Bereich des  $^{14}\text{C}$ -Gaps und etwas südlich davon (Ostbereich äolischer Sandrücken) sind auch die entgasten Proben lokalisiert (s. auch Kap. 3.5.4.3), die Entgasung lässt sich somit wahrscheinlich auf Grundwasserspiegelschwankungen am Ende der letzten Eiszeit zurückführen.

Ein Gap ist auch in der  $\text{HCO}_3^-$ -Verteilung aufgetragen gegen das  $^{14}\text{C}$ -Modellalter erkennbar (*Fig. 4.17*) und befindet sich zwischen knapp 8 und ca. 10 mmol/l. Allerdings weisen die eiszeitlich datierten Proben mit den niedrigsten Edelgastemperaturen (zeitlich nach dem Gap) ähnlich (niedrige)  $\text{HCO}_3^-$ -Werte auf wie die Proben, die vor dem Gap/LGM infiltriert wurden. Dies lässt sich möglicherweise auf eine geringe biogene Produktion und dadurch erniedrigtem  $\text{CO}_2$ -Partialdruck während der Kaltzeiten zurückführen, wodurch weniger Karbonat gelöst werden konnte. Zudem kann der Einfluss des sekundären Infiltrationsgebiets, d. h. die Mischung eines älteren Grundwassers mit Zumischung einer jüngeren Komponente bzw. die Mischungskorrosion (führt zu einer vermehrten Karbonatlösung) datiert werden. Sie erfolgt seit dem Ende der letzten Kaltzeit, nachdem der äolische Sandrücken entstanden ist, also seit etwa 13'000 Jahren.

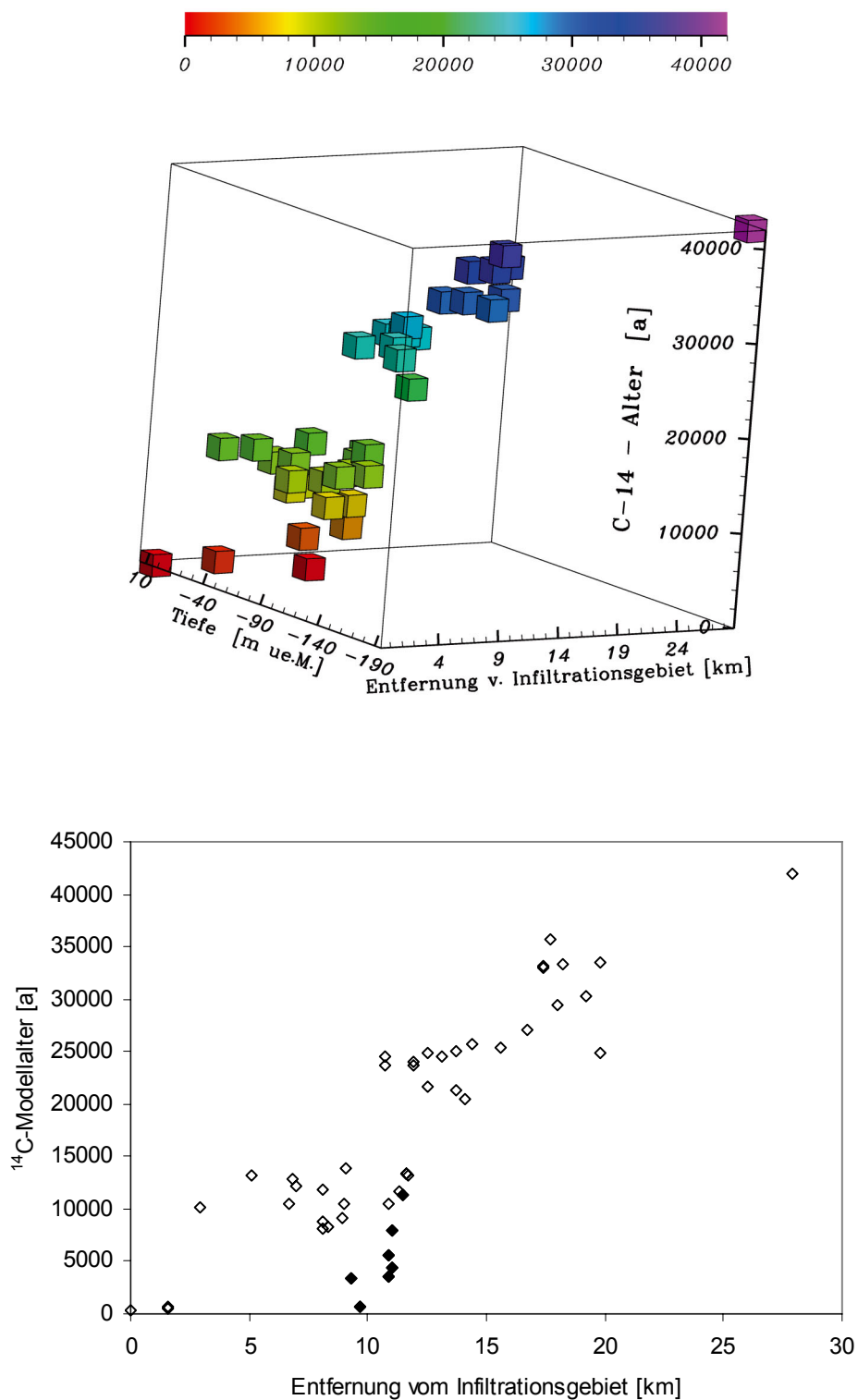


Fig. 4.14: Ergebnisse der  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung

Oben: Proben aus dem Einflussbereich des sekundären Infiltrationsgebiets Eeklo und des Flämischen Tals sind dunkel markiert; Unten: 3D-Plot gegen Tiefe und Entfernung vom Infiltrationsgebiet.



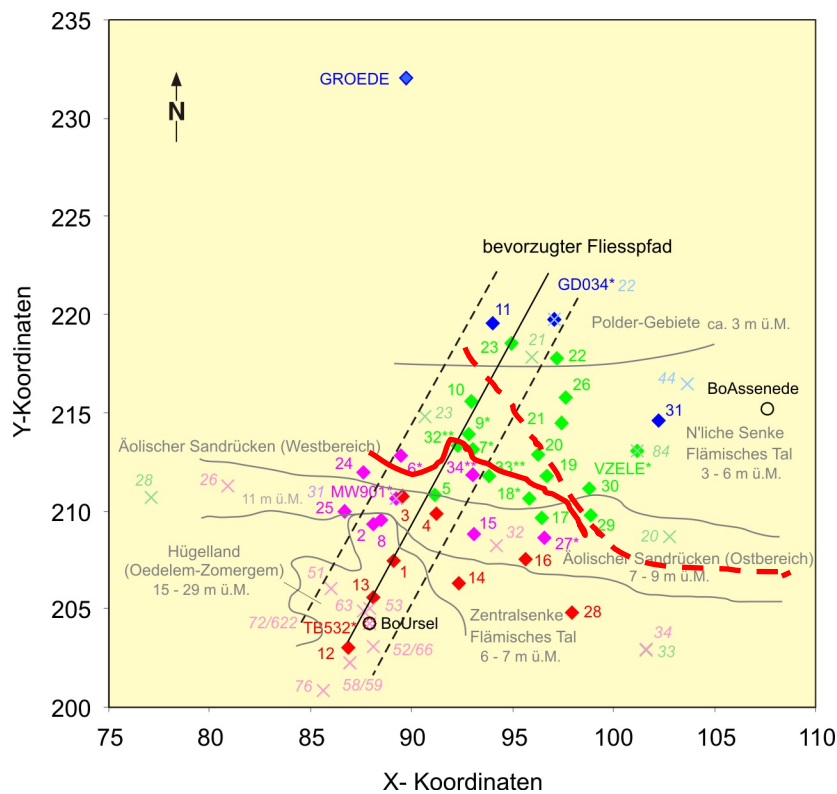


Fig. 4.15: Lokalisation des Gaps im Untersuchungsgebiet

Die durchgezogene rote Linie markiert den aufgrund der vorliegenden Arbeit bestimmten sogenannten "Gap" (Zeitraum ohne nennenswerte Infiltration während der letzten Eiszeit), die gestrichelte Linie denjenigen in Walraevens (1990), der anhand von ca. 6 Proben (Kreuze) der Probenkampagne aus den 1980er Jahren bestimmt werden konnte.

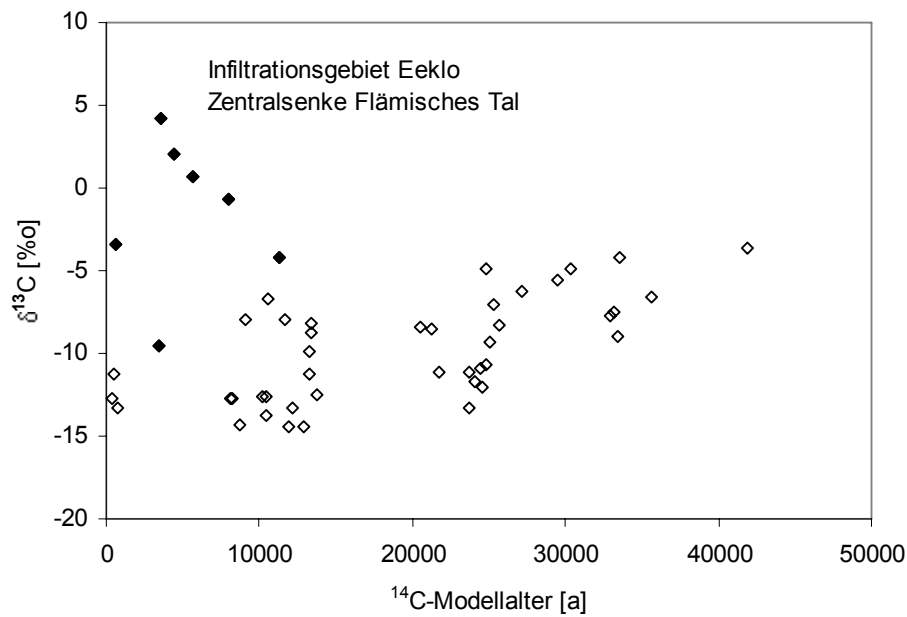


Fig. 4.16:  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Proben aufgetragen gegen das  $^{14}\text{C}$ -Modellalter

Proben aus dem Infiltrationsgebiet Eeklo und Flämisches Tal sind dunkel markiert.

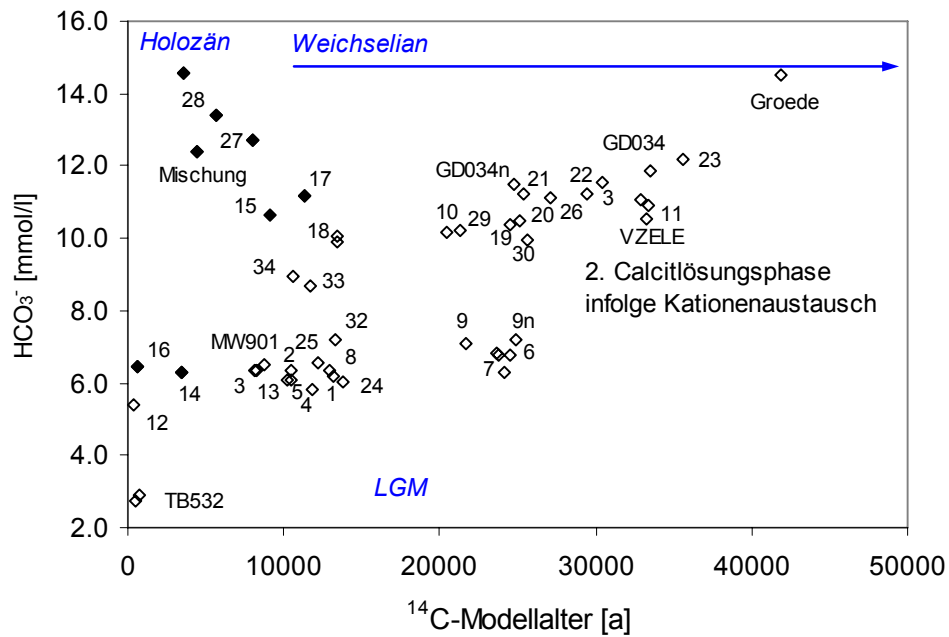


Fig. 4.17:  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte aufgetragen gegen die Distanz

Gap zwischen den Proben mit einem  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt von knapp 8 mmol/l (Ausnahme Proben 33 und 34, Mischung aus älterer und jüngerer Grundwasserkomponente) und Proben mit einem  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt von ca. 10 mmol/l sowie zwischen Proben mit einem Modellalter < ca. 14'000 Jahre und > ca. 21'000 Jahre erkennbar. Der Einfluss des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo (dunkel markierte Proben) mit Zumischung einer jüngeren Grundwasserkomponente zeichnet sich durch zunehmende  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte mit sinkendem Modellalter ab ca. 13'000 Jahren ab.

#### 4.4 Bestimmung der Grundwasserverweilzeit anhand der Helium- und Argon-Akkumulation

##### 4.4.1 Helium-Akkumulation im Grundwasser

Prinzipiell gibt es drei potenzielle Quellen für radiogenes Helium im Grundwasser:

- a) In situ-Produktion in der Aquifermatrix,
- b) Helium-Zufluss aus tieferen Schichten des Aquifers, benachbarten Schichten oder sogar der gesamten unterlagernden Kruste (basaler Helium-Zufluss) und
- c) Freisetzung von eingeschlossenem Helium aus neu gebildeten Sedimenten.

Die Untergrundproduktion und Akkumulation von  $^3\text{He}$  und  $^4\text{He}$  in einem abgeschlossenen Gesteinsvolumen führt zu Isotopenkonzentrationen, die die Werte von Proben aus dem Infiltrationsgebiet (erreichen bei der Infiltration ein Gleichgewicht mit der Atmosphäre) oftmals um einige Grössenordnungen übersteigen. Diese Gase werden sich in einem Wasservolumen entsprechend der lokalen offenen Porosität lösen ( $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O cm}^{-3}$  Gestein), und es können möglicherweise – wenn keine Grundwasserbewegung vorhanden ist – hohe gelöste Heliumkonzentrationen erreicht werden. Generell weisen hohe Heliumkonzentrationen auf lange Grundwasserverweilzeiten in einer bestimmten Gesteinsformation hin. Es ist jedoch oftmals schwierig, diese Datierungsmethode zu quantifizieren.

Die  $^4\text{He}$ -Akkumulationsrate im Fall (a) kann, falls die U- und Th-Konzentrationen im Aquifergestein bekannt sind, abgeschätzt werden. Jedoch kann der Anteil aus den beiden anderen Quellen (b und c) entsprechend den jeweiligen geologischen Verhältnissen um Grössenordnungen variieren, wobei eine Freisetzung von gespeichertem He aus dem Sediment (c) aufgrund des eozänen Alters der Ledo-Paniselian-Formation vernachlässigbar erscheint. Daher liefert die  $^4\text{He}$ -Akkumulation im Grundwasser normalerweise lediglich qualitative Altersangaben. Quantitative Zeitangaben sind nur möglich, falls die  $^4\text{He}$ -Freisetzungsraten quantifiziert werden kann (berechnet aus den U- und Th-Gehalten im Aquifergestein) und externe  $^4\text{He}$ -Quellen (ausserhalb des Aquifers) vernachlässigbar sind. Dann sollten die gemessenen  $^4\text{He}$ -Konzentrationen direkt proportional der Verweildauer des Grundwassers im Untergrund sein. Dies gilt für (junge) Proben im Infiltrationsgebiet und unter der Voraussetzung, dass – obwohl Mineralien teilweise  $^4\text{He}$  zurückhalten können – sich nach einer längeren Zeitdauer in situ ein Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem die  $^4\text{He}$ -Produktionsrate durch U / Th-Zerfall gleich der  $^4\text{He}$ -Freisetzungsraten ins Grundwasser ist (s. unten).

Obwohl  $^4\text{He}$ -Konzentrationen und  $^{14}\text{C}$ - bzw. "hydraulische" oder "hydrodynamische" Alter (berechnet anhand der abgeschätzten Porenfliessgeschwindigkeiten im Aquifer, vgl. Kap. 3.3 und *Tab. 3.4*) korreliert sein können (wobei auf diese Weise berechnete Alter oftmals wesentlich jünger sind als  $^{14}\text{C}$ -Alter), wird häufig beobachtet, dass die  $^4\text{He}$ -Akkumulationsrate im Grundwasser i. A. bedeutend höher ist als die Freisetzungsraten, die sich aus dem U / Th-Zerfall berechnen lässt. Dieser sog. " $^4\text{He}$ -Excess", d. h.  $^4\text{He}$ -Überschuss kann oftmals durch einen externen Heliumfluss aus dem unterliegenden Gestein bzw. möglicherweise sogar aus dem Erdmantel erklärt werden (basaler Helium-Zufluss bzw. "Helium-Flux", s. z. B. Heaton 1984, Andrews et al. 1982, Torgerson & Clarke 1985, Stute et al. 1992, Solomon & Cook in Cook & Herczeg 2000). Eine der grössten Herausforderungen bei der quantitativen Verwendung von  $^4\text{He}$  als Grundwasser-Datierungsmethode ist demzufolge die Bestimmung der

Freisetzungsrates und des externen  $^4\text{He}$ -Zuflusses sowie die Unterscheidung der verschiedenen Anteile des in situ produzierten Heliums und solches anderer Quellen, die spezifisch für jeden Aquifer quantifiziert werden müssen.

Die In-situ-Produktion von  $^4\text{He}$  lässt sich unter der Voraussetzung eines geschlossenen Systems mit folgender Gleichung berechnen (s. auch Lehmann & Loosli in Pearson et al. 1991):

$$N_4 = t \cdot \rho \cdot N \{ 8 [U] \cdot [^{238}\text{U}] (\lambda_{238}/M_{238}) + 7 [U] \cdot [^{235}\text{U}] (\lambda_{235}/M_{235}) + 6 [Th] \cdot [^{232}\text{Th}] (\lambda_{232}/M_{232}) \} \quad (\text{Glg. 4.4.1})$$

wobei  $N_4$  die In-situ-Produktion von  $^4\text{He}$  pro Gesteinsvolumen ist [Atome  $\text{cm}^{-3}$ ],  $t$  die Akkumulationszeit [s],  $\rho$  die Gesteins- bzw. Korndichte [ $\text{g cm}^{-3}$ ],  $N$  die Avogadro-Zahl ( $6.022 \times 10^{23}$  Atome  $\text{mol}^{-1}$ ), 8, 7, 6 die jeweilige Anzahl von  $\alpha$ -Teilchen, die beim Zerfall eines Atoms  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  entsteht,  $\lambda_{238,235,232}$  die jeweiligen Zerfallskonstanten für  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  und  $^{232}\text{Th}$  ( $4.92 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$ ,  $3.12 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$  und  $1.57 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$ , vgl. Lehmann & Loosli in Pearson et al. 1991),  $M_{238,235,232}$  die entsprechenden Molekulargewichte [ $\text{g mol}^{-1}$ ] und  $[U]$ ,  $[Th]$  die jeweilige Dezimalfraktion ( $0 < x < 1$ ) im Gestein [ $\text{g g}^{-1}$ ] sowie  $[^{238}\text{U}]$ ,  $[^{235}\text{U}]$  und  $[^{232}\text{Th}]$  die Dezimalfraktion ( $0 < x < 1$ ) des jeweiligen Isotops am Gesamturan bzw. -thorium sind.

Mit einem Umrechnungsfaktor  $c$  (von [Atome  $\text{cm}^{-3}$ ] zu [ $\text{cm}^{-3} \text{ STP cm}^{-3} \text{ Gestein a}^{-1}$ ]), der  $1.17 \times 10^{-12}$  beträgt, ergibt sich daraus die Produktionsrate  $P_4$ :

$$P_4 = c \cdot \rho \cdot (0.103 \cdot [U] + 0.0245 \cdot [Th]) \quad (\text{Glg. 4.4.2})$$

Typische  $^{238}\text{U}$ -,  $^{235}\text{U}$ - und  $^{232}\text{Th}$ -Konzentrationen im Kristallin und in Sedimentgesteinen (vgl. Turekian & Wedepohl 1961) sind jeweils  $5 \times 10^{-7} - 4 \times 10^{-6} \text{ g g}^{-1}$  (0.5 – 4 ppm),  $5 \times 10^{-9} - 4 \times 10^{-7} \text{ g g}^{-1}$  (0.005 – 0.04 ppm) und  $1.5 \times 10^{-6} - 1.5 \times 10^{-5} \text{ g g}^{-1}$  (1.5 – 15 ppm).

Wird im Aquifergestein ein Gleichgewicht zwischen Produktion und Freisetzung erreicht, so kann die  $^4\text{He}$ -Freisetzung  $R_4$  ins Grundwasser folgendermassen beschrieben werden:

$$R_4 = \Delta \cdot c \cdot \rho \cdot (0.103 \cdot [U] + 0.0245 \cdot [Th]) \quad (\text{Glg. 4.4.3})$$

mit dem Freisetzungsfaktor  $\Delta$  (Annahme:  $\Delta \approx 1$ , d. h. sämtliches produziertes  $^4\text{He}$  wird in den Porenraum freigesetzt).

Daraus lassen sich Freisetzungsrates von etwa  $0.3 - 2.4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O a}^{-1}$  ableiten (vgl. Tab. 4.10). Unter Berücksichtigung der Porosität  $\phi$  (dezimale Porosität  $\phi$  mit  $0 < \phi < 1$ , in [ $\text{cm}^3_{\text{Porenraum}} \text{ cm}^{-3}_{\text{total}}$ ]) und der Dichte von Wasser  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  lassen sich nach Torgersen (1980)  $^4\text{He}$ -Akkumulationsraten  $A_4$  von etwa  $0.9 - 24 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O a}^{-1}$  berechnen:

$$A_4 = R_4 \frac{(1 - \phi)}{\phi} \frac{1}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{Glg. 4.4.4})$$

In vielen Fällen sind die gemessenen He-Akkumulationsraten wesentlich höher als die berechneten, beim Ledo-Paniselian-Aquifer beträgt das Verhältnis beobachteter zu berechneter Akkumulationsrate ca. 3 – 50, je nach angenommener Porosität und Entnahmetiefe im Aquifer (vgl. Tab. 4.10). Daher muss ein zusätzlicher Heliumzufluss angenommen werden.

#### 4.4.1.1 Datierung mit $^4\text{He}$

Unter der Voraussetzung, dass  $^4\text{He}$  einzig in situ produziert wird (gilt angenähert für flache Proben aus dem Infiltrationsgebiet, wie Probe 12 etc.), lässt sich damit ein Grundwasseralter  $\tau$  abschätzen:

$$\tau = \frac{[^4\text{He}]}{A_4} \quad (\text{Glg. 4.4.5})$$

Mit der gemessenen radiogenen  $^4\text{He}$ -Konzentration im Grundwasser  $[^4\text{He}]$  und der In-situ-Akkumulationsrate  $A_4$ . Da zusätzlich zur In-situ-Produktion weitere Heliumquellen nicht ausgeschlossen werden können, handelt es sich dabei um Maximalalter.

In einem Aquifer vergleichbar mit dem Ledo-Paniselian-Aquifer mit einer konstanten Freisetzungsrate (in sowohl Raum und Zeit) von  $R_4 = 1 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ STP cm}^{-3} \text{ a}^{-1}$  (bei einer Porosität von  $\phi = 30 \%$ ), benötigt ein Grundwasser etwa 20'000 Jahre bis es dieselbe  $^4\text{He}$ -Menge aus dem Aquifergestein aufnimmt, die sich vor der Infiltration im Gleichgewicht mit der Atmosphäre eingestellt hat (d. h.  $4.75 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ).

Tab. 4.10: Heliumakkumulation und -freisetzung für den LPA (farbig) und verschiedene Aquifere (nach Torgersen & Clarke 1985, Lehmann et al. 1993, 1995)

Helium-Akkumulation							A Berechnete In situ <sup>4</sup> He- Akkumulation A <sub>4</sub>	B Beobachtete <sup>4</sup> He- Akkumulation	basierend auf:	B/A	
Lokation		U	Th	Dichte ρ	Porosität ϕ	<sup>4</sup> He- Produktion	<sup>4</sup> He- Freisetzungsrate P <sub>d</sub> bzw. R <sub>d</sub>				
		[ppm]	[ppm]	[g cm <sup>-3</sup> ]	[%]	[Atome cc Gest.]	[cc STP cc Gest. a <sup>-1</sup> ]	[cc g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O a <sup>-1</sup> ]	[cc g <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> O a <sup>-1</sup> ]		
Obere kont. Kruste		2.8	10.64	2.6	20	1427608	1.7E-12	6.7E-12	2.91E-10	Torgersen & Clarke 1985 (für GAB)	
Great Artesian Basin GAB Hooray Sandst. (= J-aquifer)	Australien Infiltr.geb. Hauptbecken Ton-Zw.lagen	0.78	6.0	2.6	10	591084	6.9E-13	6.2E-12	1.9E-10	Kr-81 C-14 hydr. Alter	30.5 1.2 73.7
		1.70	6.1	2.6	20	843830	9.9E-13	3.95E-12	4.6E-12		
		1.7	6.1	2.6	20	843830	9.9E-13	3.95E-12	2.91E-10		
Milk River Aquifer	Kanada	2.4	6.3	2.6	10	1044030	1.2E-12	1.1E-11	1.2E-10	Cl-36	10.9
East Midland Triassic	UK	1.9	8.7	2.6	30	1063010	1.2E-12	2.9E-12	8.3E-12	C-14	2.9
Ledo-Paniselian flach tief	Belgien	2.0	6.0	2.65	15	935450	1.1E-12	6.2E-12	1.5E-11	C-14	2.4
		2.0	6.0	2.65	15	935450	1.1E-12	6.2E-12	1.0E-10	C-14	16.1
Ledo-Paniselian flach tief	Belgien	2.0	6.0	2.65	20	935450	1.1E-12	4.4E-12	1.5E-11	C-14	3.4
		2.0	6.0	2.65	20	935450	1.1E-12	4.4E-12	1.0E-10	C-14	22.8
Ledo-Paniselian flach tief	Belgien	2.0	6.0	2.65	30	935450	1.1E-12	2.6E-12	1.5E-11	C-14	5.9
		2.0	6.0	2.65	30	935450	1.1E-12	2.6E-12	1.0E-10	C-14	39.2
Ledo-Paniselian (ob. Bereich Infiltr.geb.)	Belgien	2.0	6.0	2.65	35	935450	1.1E-12	2.0E-12	1.5E-11	C-14	7.4
		2.0	6.0	2.65	35	935450	1.1E-12	2.0E-12	1.0E-10	C-14	49.2
Fehlerabschätzung (aufgrund abgeschätzter Porositäten sowie U / Th-Gehalte)		0.5	1.5	2.65	30	233863	2.7E-13	6.4E-13	1.5E-11	C-14	23.5
		4.0	15.0	2.65	30	2065675	2.4E-12	5.6E-12	1.5E-11	C-14	2.7
		0.5	1.5	2.65	30	233863	2.7E-13	6.4E-13	1.0E-10	C-14	156.6
		4.0	15.0	2.65	30	2065675	2.4E-12	5.6E-12	1.0E-10	C-14	17.7
		0.5	1.5	2.65	15	233863	2.7E-13	1.6E-12	1.5E-11	C-14	9.7
		4.0	15.0	2.65	15	2065675	2.4E-12	1.4E-11	1.5E-11	C-14	1.1
		0.5	1.5	2.65	15	233863	2.7E-13	1.6E-12	1.0E-10	C-14	64.5
		4.0	15.0	2.65	15	2065675	2.4E-12	1.4E-11	1.0E-10	C-14	7.3

Da ca. 1000 Jahre nötig sind, bevor die  $^4\text{He}$ -Konzentration im Grundwasser signifikante Konzentrationen aufgrund interner Freisetzung erreicht, lässt sich die  $^4\text{He}$ -Methode generell unter den beschriebenen Umständen (s. o.) zur Datierung im Zeitbereich von etwa  $1000 - 10^6$  Jahren anwenden.

Ein solcher Idealfall kommt jedoch in Aquifersystemen nur selten vor (allenfalls im Bereich des Infiltrationsgebiets bzw. im ungespannten Teil des Aquifers). Für die Probe 12 aus dem Infiltrationsgebiet konnte auf diese Weise ein Grundwasseralter von  $500 \pm 206$  Jahre berechnet werden (Berechnung basierend auf einer Porosität von  $10 - 35\%$ , Annahme:  $30\%$  und U-Gehalten von  $0.5 - 4.0$  ppm, Annahme:  $2.0$  ppm, sowie Th-Gehalten von  $1.5 - 15.0$  ppm, Annahme:  $6.0$  ppm als typische Werte für sandige Aquifere s. Tab. 4.10). Die  $^{14}\text{C}$ -Modellierung ergab  $330 \pm 500$  Jahre. Andererseits kann für Proben, die sogar ein niedrigeres Heliumalter als  $^{14}\text{C}$ -Alter aufweisen, angenommen werden, dass Helium hauptsächlich in situ akkumuliert wird (Probe 16 gibt negatives  $^4\text{He}$ -Alter und ein  $^{14}\text{C}$ -Modellalter von  $640 \pm 1800$ ). Damit könnten dann prinzipiell auch  $^{14}\text{C}$ -Modellalter im Bereich des Infiltrationsgebiets korrigiert werden.

Modellalter, die lediglich aufgrund der In-situ-Produktion berechnet wurden, überschätzen oftmals die Grundwasserverweilzeiten stark (wie z. B. im Vergleich mit  $^{14}\text{C}$ - oder hydrodynamischen Modellaltern), da sie einen zusätzlichen Helium-Zufluss bzw. -Flux aus tieferen Bereichen inner- und ausserhalb des Aquifers nicht berücksichtigen (vgl. z. B. Heaton 1984, Torgersen & Clarke 1985, Solomon et al. 1996). Trotz allem kann die im Grundwasser gemessene Heliumkonzentration immer als qualitativer Tracer für die Bestimmung der unterirdischen Grundwasserverweilzeit von Nutzen sein (vgl. Fig. 4.18). Durch Kalibrierung mit anderen absoluten Grundwasserdatierungsmethoden ist Helium als Datierungsmethode für einen grossen Datierungsbereich geeignet (s. o.).

#### 4.4.1.2 Interpretation der $^4\text{He}$ -Ergebnisse

Die  $^4\text{He}$ -Verteilung der untersuchten Grundwässer ist in Fig. 4.18 dargestellt ( $^4\text{He}_{\text{rad}}$  als Funktion der  $^{14}\text{C}$ -Modellalter). Insgesamt nimmt – wie häufig in Paläogrundwassersystemen zu beobachten – auch beim Ledo-Paniselian-Aquifer der gemessene Heliumgehalt mit zunehmendem Grundwasseralter systematisch zu.

Die drei in Fig. 4.18 eingezeichneten Linien verdeutlichen die beobachtete und berechnete lineare zeitliche Heliumzunahme. Dabei entspricht die unterste Linie (orange, durchgezogen) innerhalb eines Faktors von ca. 2 bis 7 der berechneten In-situ-Akkumulationsgeraden für He (berechnet für abgeschätzte Porosität sowie U- und Th-Gehalte des Aquifergesteins, s. Tab. 4.10), und die gestrichelte Linie darüber (rot) ungefähr der beobachteten Akkumulationsgeraden. In diesem Bereich befinden sich die Wässer aus dem oberen Aquiferbereich 12, 16, TB532, 15, 13, 1, 2, 8, 24, 25, die offenbar He mit einer eher für die In-situ-Produktion typischen Rate akkumuliert haben (diese Proben weisen auch Excess Air, d. h.  $\Delta\text{Ne} > 20\%$  auf).

Die oberste Gerade (grün gestrichelt) mit einer etwa 40-fach grösseren Steigung ist ein Fit durch die Proben mit den höheren gemessenen Heliumkonzentrationen. Diese höheren Werte können durch einen zusätzlichen Helium-Zufluss (wie zuvor beschrieben) aus den oben- und untenliegenden Aquitarden erklärt werden. Die Probe 31 und Groede weisen sogar noch sehr viel höhere Konzentrationen auf, diese liegen allerdings ausserhalb der wichtigsten Fliesspfade oder, wie Groede, ganz im Norden des Untersuchungsgebiets.

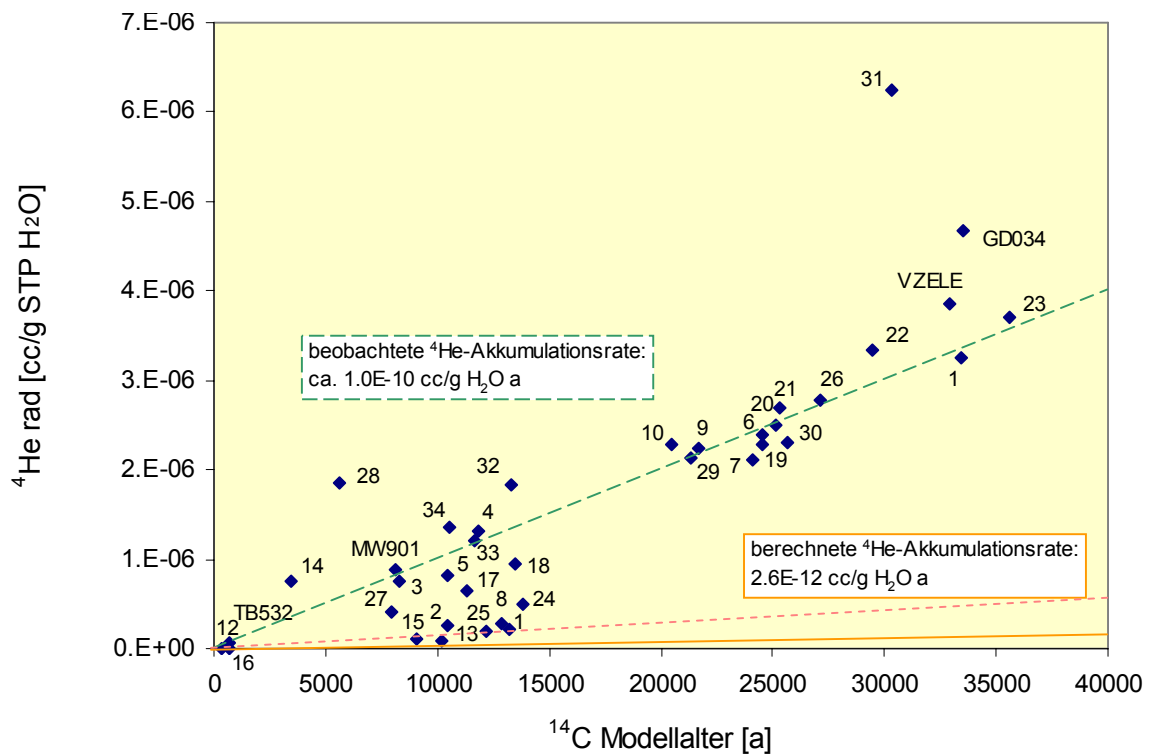


Fig. 4.18:  $^4\text{He}$ -Verteilung in Grundwässern aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer: Radiogenes  $^4\text{He}$  vs. korrigiertes  $^{14}\text{C}$  Modellalter

Die drei Linien entsprechen der berechneten (durchgezogene Linie ganz unten) bzw. beobachteten (beide gestrichelte Linien)  $^4\text{He}$ -Akkumulationsraten in Tab. 4.10 (berechnet für eine Porosität von 30 %), ohne Probe Groede.

Die lineare Zunahme der He-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Verweilzeit unterstützt qualitativ die berechneten  $^{14}\text{C}$ -Modellalter. Möglicherweise lässt sich sogar der Datierungsbereich von  $^{14}\text{C}$  quantitativ mit der Heliummethode extrapolieren (s. Kap. 4.4.1.3, Proben 31, GD034). Auffallend ist die Lücke bzw. der "Gap" im  $^{14}\text{C}$  zwischen ca. 14'000 und 21'000 Jahren, die auf eine Kaltzeit (letzte Glazialzeit im Weichselian) mit Permafrost und dadurch unterbundener Infiltration hindeutet. Dieser Gap wird auch anhand von Helium reproduziert (Anstieg von ca.  $1\text{E}-09$  bis ca.  $1\text{E}-06$  cc/g bis ca. 14'000 Jahre vor dem Gap, danach Akkumulation von ca.  $2\text{E}-06$  bis ca.  $3.5\text{E}-06$  cc/g ab ca. 21'000 Jahre nach dem Gap bis > 35'000 Jahre).

Fast alle der im Ledo-Paniselian-Aquifer beprobten Grundwässer (bis auf Probe 16 und 12 sowie TB532) weisen  $^4\text{He}$ -Gehalte auf, die grösser sind als das im Infiltrationsgebiet gelöste Helium (ca.  $4.75 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  bei  $10^\circ \text{ C}$ ; typische Konzentrationen für atmosphärisches Helium im Grundwasser liegen i. A. bei ca.  $5 - 10 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$ ). Der radiogene  $^4\text{He}$ -Überschuss liegt somit zwischen praktisch 0 -  $2.6 \times 10^{-10}$ , 16) bzw.  $1.3 \times 10^{-9}$  (12) und  $6.3 \times 10^{-6}$  (31) bzw.  $1.3 \times 10^{-5}$  (Groede)  $\text{cm}^3 \text{ STP g}^{-1} \text{ H}_2\text{O}$  und steigt bis Probe 31 bzw. Groede an (vgl. *Anhang A*). Die für den beobachteten  $^4\text{He}$ -Überschuss berechnete nötige Verweilzeit beträgt bis zu ca. 2.4 Millionen bzw. 5 Millionen Jahre mit Werten aus Tab. 4.10 ( $\rho$ :  $2.65 \text{ g cm}^{-3}$  und  $\phi$ : 30 % sowie geschätzte U- und Th-Gehalte, deshalb quantitative Angabe eher spekulativ). Dies ist wesentlich grösser als mögliche hydrodynamische und durch  $^{14}\text{C}$  bestimmte Verweilzeitbereiche. Die benötigte Zeit für die Heliumproduktion beträgt dabei bis zu ca. 100-

mal dem  $^{14}\text{C}$ -Piston-Flow-Alter, je nach gewählten Parametern in *Tab. 4.10*. Das im Aquifer vorhandene radiogene Helium wurde demnach in den abdichtenden oder tieferen tonigen Schichten in- und ausserhalb des Aquifers durch radioaktiven Zerfall produziert und gelangte durch Diffusion dann ins Grundwasser. Es wird demzufolge angenommen, dass der  $^4\text{He}$ -Gehalt im Grundwasser eine Funktion der Heliumdiffusionsrate aus diesen tieferen Schichten und der Grundwasserfliessgeschwindigkeit ist.

Die beprobten Grundwässer aus den Bohrungen im nördlichen bzw. nordöstlichen Bereich des Untersuchungsgebiets, die den tieferen Aquifer erschliessen, weisen insgesamt wesentlich höhere  $^4\text{He}$ -Gehalte auf und sind folglich wahrscheinlich älter als diejenigen des oberen Bereichs. Höhere Heliumgehalte im Grundwasser können auch auf Mischungen mit älterem Grundwasser oder Diffusion von  $^4\text{He}$  aus tieferen Schichten hinweisen. Es ist jedoch nicht möglich, den Anteil aus der Zumischung älteren Grundwassers (Porenwasser?) zur Heliumakkumulation zu quantifizieren.

Insgesamt sind die  $^4\text{He}$ -Gehalte von Grundwässern im Bereich des Übergangs zum ungespannten Gebiet (12, 16, TB532 etc.) ungefähr gleich bis etwas höher als der entsprechende Gehalt im Gleichgewicht mit atmosphärischer Luft im Infiltrationsgebiet. Der  $^4\text{He}$ -Gehalt steigt mit dem Übergang zum halb gespannten Gebiet an und setzt seinen Anstieg in Fliessrichtung fort.

Die  $^4\text{He}$ -Überschüsse sind im halb-gespannten Bereich des Ledo-Paniselian-Aquifers generell hoch. Überschlagsberechnungen mit den in *Tab. 4.10* abgeschätzten  $^4\text{He}$ -Akkumulationsraten (liegen in der selben Grössenordnung wie für den J-Aquifer im Great Artesian Basin in Torgerson & Clarke 1985, s. auch *Tab. 4.10*) zeigen, dass nur für die aus dem oberen Aquiferbereich entnommenen Proben (s. oben) die In-situ-Produktion alleine ungefähr die richtige Grössenordnung aufweist (innerhalb Faktor von ca. 6), um die beobachteten  $^4\text{He}$ -Konzentrationen erklären zu können. Alle anderen Proben streuen um eine Gerade mit ca. 20- bis 40-fach höherer Akkumulation als anhand der in *Tab. 4.10* aufgeführten Parameter für typische Sediment- bzw. Sandsteinaquifere berechnet werden konnte. Allerdings handelt es sich bei der Zusammensetzung des Ledo-Paniselian-Aquifer nicht um reine Sande, lokal gibt es auch tonigere Partien, d. h. Parameter, wie  $U / \text{Th}$ -Konzentrationen, Porosität und Dichte des Aquifergesteins sind variabel, und v. a. liegen keine Messwerte vor.

Insgesamt wird für die weitere Interpretation von einem bedeutenden  $^4\text{He}$ -Fluss aus tieferen Bereichen der unterliegenden Kruste ausgegangen, da nicht anzunehmen ist, dass der nur wenig mächtige, liegende Ypresian-Aquifer das aufsteigende Helium aus dem System spülen kann, bevor dieses nach oben freigesetzt und den Ledo-Paniselian-Aquifer erreichen wird. Im Folgenden wird ein einfaches Modell zur Bestimmung des Helium-Zuflusses vorgestellt.

#### 4.4.1.3 $^4\text{He}$ -Akkumulationsmodell

$^4\text{He}$  akkumuliert im Grundwasser aufgrund der In-situ-Produktion in Sedimentbecken, und der Diffusion von unten. Dies wurde z. B. im Great Artesian Basin (GAB) in Australien intensiv untersucht. Dort wo die Heliumquellen ( $U$ ,  $\text{Th}$ ) gleichmässig verteilt sind und die Geschwindigkeit konstant ist, wird die  $^4\text{He}$ -Konzentration erwartungsgemäss mit der Entfernung entlang des Fliesspfads zunehmen. Aufgrund des "Piston-Flow-Modells" nimmt die  $^4\text{He}$ -Konzentration erwartungsgemäss annähernd linear entlang des Fliesspfads zu (Zhao et al. 1998). Es wird aber beobachtet, dass im GAB  $^4\text{He}$  im



Grundwasser eher exponentiell (oder linear in der halblogarithmischen Darstellung) als linear in Fliessrichtung zunimmt, dies gilt in eingeschränktem Masse auch für den Bereich grösserer Verweilzeit im Ledo-Paniselian-Aquifer in grösserer Distanz zum Infiltrationsgebiet (s. ältere Proben in *Fig. 4.18*). Beim "reaktiven Transportmodell" nach Bethke et al. (2000) wird im Gegensatz zum "Piston-Flow-Modell", bei dem ein Grundwasserpaket in Fliessrichtung in einem geschlossenen System bewegt wird, die  $^4\text{He}$ -Produktion entlang des Beckens mit Isotopentransport zweidimensional durch eine einfache Advektion mit Dispersion und Diffusion berücksichtigt. Die Heliumakkumulation erfolgt am schnellsten an der Basis des Aquifers, dort wo Helium aus der unterliegenden Kruste hinein diffundiert. Helium wird dann vorwiegend durch Advektion im Aquifer nach oben bis zu den Exfiltrationsgebieten transportiert. Die aus der Modellierung resultierende Verteilung von  $^4\text{He}$  im oberen Bereich des Aquifers (unterhalb der abdichtenden überlagernden Schichten) stimmt mit den gemessenen Konzentrationen überein. Deshalb konnten durch Kalibrierung des Fliessmodells mit der Heliumverteilung und Berechnung der Altersverteilung aus den advektiven und dispersiven Transportraten im GAB Grundwasseralter abgeschätzt werden und zudem Informationen über Infiltrations- und Exfiltrationsraten in vertikaler Richtung erhalten werden.

Faktoren, die die Heliumakkumulation im Aquifer kontrollieren sind: In-situ-Produktion, basaler Helium-Zufluss, vertikaler Diffusions- bzw. Dispersionskoeffizient, Aquifermächtigkeit, Grundwasserfliessgeschwindigkeit sowie wenig durchlässige obere abdichtende Schichten. Diese bestimmen die Heliumkonzentration in gespannten bzw. halb-gespannten Aquiferen als Funktion der vertikalen und horizontalen Position (Alter) im Untergrund. Im Allgemeinen ist der basale bzw. Krustenentgasungsfluss im Vergleich zur In-situ-Produktion ziemlich gross. In Grundwasserfliessrichtung nimmt die Bedeutung eines solchen Zuflusses zu (Torgerson & Clarke 1985). Dieser Heliumzufluss muss nicht a priori konstant sein, hängt von lokalen Faktoren, wie Porosität etc. ab und wird durch lokale Advektions/ Diffusionsprozesse, Stressverhalten, den tektonischen Aufbau und Bewegungen sowie Entgasungseigenschaften der lokalen Erdkruste kontrolliert, die räumlich und zeitlich variabel sein können. Die Verzögerungszeit, bis sich ein solcher Krustenfluss in einer bestimmten Bohrtiefe im oberen Bereich des Aquifers auswirkt, wird bestimmt durch die Diffusions- bzw. Dispersionszeit, die für den Transport eines solchen Heliumflusses (der an der unteren Grenze in den Aquifer eintritt) durch die gesamte Mächtigkeit des Aquifers bis in dessen oberen, durch Bohrungen erschlossenen Bereich erforderlich ist, in welchem Proben genommen werden können. Eine solche Diffusion/Dispersion ist inhomogen, sowohl horizontal wie auch vertikal, da Tonwechsellagerungen und Änderungen bezüglich Porosität und Fliessgeschwindigkeit mit der Distanz auftreten. Die Verzögerungszeit ist zudem eine Funktion der Aquifermächtigkeit, die stark variieren kann. Der für das Modell gewählte Diffusions- bzw. Dispersionskoeffizient und die Aquifermächtigkeit müssen daher der durchschnittlichen Mächtigkeit und dem durchschnittlichen effektiven vertikalen Transportkoeffizienten des Aquifersystems entsprechen. Beim Modell werden "steady-state"-Transportbedingungen angenommen, und die Aquifermächtigkeit und Diffusions- bzw. Dispersionszeit ist bezüglich Tiefe und Entfernung konstant. Wenn ein solcher Heliumfluss die  $^4\text{He}$ -Akkumulationsrate im Aquifer kontrolliert, stellt sich die Frage, warum diese Entgasung nicht die abdichtenden Schichten im Hangenden des Aquifers passiert? Die Beobachtung, dass  $^4\text{He}$  mit der Entfernung zunimmt, zeigt, dass ein solcher Verlust jedoch für ein Aquifersystem, wie das des Ledo-Paniselian, gegenüber dem basalen Heliumfluss vernachlässigbar ist. Torgersen & Ivey (1985) schlagen ein einfaches Modell vor, das die Transfer- und Akkumulationsrate für Helium quantifiziert. Dabei werden vereinfachte Annahmen getroffen und die Variabilität bestimmter Parameter, wie sie in einem realen System vorkommt, vernachlässigt. Trotzdem kam es mit

Testdaten aus dem GAB in Australien und Auob-Sandstein in Namibia zu einer Übereinstimmung der Modellvorhersagen und beobachteten Daten. Diese Übereinstimmung stützt die Hypothese, dass ein vertikaler diffusiver Transport eines aus der Kruste stammenden  $^4\text{He}$ -Entgasungsflusses in erster Linie für den verzögerten Übergang und die zunehmende  $^4\text{He}$ -Akkumulation verantwortlich ist (Torgersen & Clarke 1985). Ein Hinweis für eine solche (grossräumige Langzeit-) Krustenentgasung ist der Vergleich zwischen berechneten und beobachteten Heliumzuflüssen und der  $^4\text{He}$ -Akkumulation verschiedener Aquifersysteme. Wie in Torgerson & Clarke (1985) gezeigt, tragen zwei mögliche Komponenten zur  $^4\text{He}$ -Akkumulation bei: Für kurze Distanzen zum Infiltrationsgebiet bzw. junge Grundwässer wird die Akkumulationsrate durch die In-situ-Produktion von  $^4\text{He}$  aus dem  $\alpha$ -Zerfall der U- / Th-Serien bestimmt. Daraus lässt sich nach Glg. 4.4.4 die  $^4\text{He}$ -Akkumulationsrate berechnen. Für grosse Entfernungen (bzw. Alter) wird die  $^4\text{He}$ -Akkumulationsrate durch die Summe aus basalem Heliumfluss (Krustenentgasung)  $F$ , der von unten in den Aquifer eintritt, und der In-situ-Produktion  $P$  bestimmt. Dabei wird angenommen, dass der Krustenfluss in das Grundwasser im gesamten Aquifergebiet praktisch homogen ist.

Zur Quantifizierung des  $^4\text{He}$ -Transfers und dessen Akkumulation im Ledo-Paniselian-Aquifer wurde dieses von Torgersen & Ivey (1985) vorgeschlagene, vereinfachte Modell angewendet. Dabei wird angenommen, dass Helium in situ durch radioaktiven Zerfall von Elementen der U- / Th-Serien im Aquifergestein produziert ( $P$ ) wird und zusätzlich ein externer Heliumzufluss  $F$  an der Basis des Aquifers eintritt. Durch weitere Annahmen beim Transportmodell:

- "Steady state"-Bedingungen im Aquifer
- eine anfängliche radiogene  $^4\text{He}$ -Konzentration = 0 im gesamten Aquifer
- $^4\text{He}$ -Konzentration = ebenfalls 0 an der Obergrenze des Systems, d. h. keine Freisetzung von Helium durch die überlagernden abdichtenden Schichten des Bartonian-Tons
- $^4\text{He}$ -Zufluss in den Aquifer an der Basis des Ledo-Paniselian-Aquifers ist konstant
- dispersiver Fluss durch den Ledo-Paniselian-Aquifer mit einem Dispersionskoeffizienten  $D_z$  und tiefenunabhängiger horizontaler Fliessgeschwindigkeit  $v_x$

ist es möglich, die  $^4\text{He}$ -Konzentration als Funktion der Tiefe  $z$  unterhalb der abdichtenden Schichten des Bartonian-Tons und Fliessdistanz  $x$  ( $x = v_x \times t$ ) zu berechnen. Da die longitudinale Dispersivität mit 1500 m (vgl. Tab. 3.3) viel kleiner als die Gesamtausdehnung des Aquifersystems ist, wird die Dispersion in horizontaler Richtung vernachlässigt ( $D_x = 0$ ). Mit der folgenden modifizierten Gleichung nach Torgersen & Ivey (1985):

$$[^4\text{He}](t, z) = P_4 \cdot t + \frac{F_4 \cdot t}{z_0 \cdot \phi} + \frac{F_4 \cdot z_0}{D_z \cdot \phi} \left[ \frac{3 \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 - 1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} e^{\frac{-D \cdot n^2 \cdot \pi^2 \cdot t}{z_0^2}} \cos \left( \frac{n \cdot \pi \cdot z}{z_0} \right) \right]$$

(Glg. 4.4.6)

können die Konzentrationsverteilungen mit den in Tab. 4.11 aufgelisteten Parametern numerisch gelöst werden (10 Terme pro Serie). Tiefenabhängige Lösungen sind in

Fig. 4.19 bis 4.21 dargestellt. Der externe Heliumzufluss  $F_4$  [ $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{a}^{-1}$ ] wurde abgeschätzt aus dem Heliumanstieg in Fig. 4.18 und entspricht etwa einem Wert, der nach Torgersen & Clarke (1985) für die obere Erdkruste aus einem Tiefenbereich von 1000 m unterhalb des Aquifers berechnet werden konnte (vgl. Tab. 4.11).

Tab. 4.11: Für die Modellierung der Heliumakkumulation im Ledo-Paniselian-Aquifer verwendete Parameter

Parameter	Wert
Mächtigkeit des Aquifers $z_0$	50 – 60 m (Groede bis zu 100 m)
Porosität $\phi$	0.3 (effektive Porosität evtl. auch kleiner)
Transversaler Dispersionskoeffizient $D_z$	$0.13 \text{ m}^2 \text{a}^{-1}$ (abgeschätzt aufgrund experimenteller Ergebnisse nach Crane & Gardner 1961 in Freeze & Cherry 1979, Fig. 9.6 für eine durchschnittliche Darcy-Fließgeschwindigkeit von $1 \text{ m a}^{-1}$ in einem homogenen sandigen Aquifer mit $\phi$ : 0.22)
In-situ-Heliumproduktion $P_4$	$1.1\text{E-}12 \text{ m}^3 \text{STP m}^{-3} \text{a}^{-1}$ (berechnet mit abgeschätzten U/Th-Gehalten im Gestein in Tab. 4.10)
Externer Heliumfluss $F_4$	$1.8\text{E-}9 \text{ m}^3 \text{STP m}^{-2} \text{a}^{-1}$ (abgeschätzt aus der Heliumzunahme zwischen Bohrung 12 und 23 des wichtigsten Fließpfads und konsistent mit einem berechneten Wert von ca. $1.7\text{E-}9 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{a}^{-1}$ für die obere Erdkruste im Bereich bis 1000 m unterhalb der Aquiferoberkante mit Korndichte $\rho$ : $2.65 \text{ g cm}^{-3}$ , U: 2.8 ppm und Th: 10.64 ppm nach Torgersen & Clarke 1985)

Dass die Uran-Aktivität als  $^4\text{He}$ -Quelle entlang des Fließwegs im untersuchten Ledo-Paniselian-Aquifer um einen Faktor 16 – 49 (je nach angenommener Porosität, vgl. Tab. 4.10) zunimmt, wird als wenig wahrscheinlich erachtet und daher eine zusätzliche externe  $^4\text{He}$ -Quelle (externer Heliumfluss) angenommen.

In flache Tiefen infiltrierendes Grundwasser im Ledo-Paniselian-Aquifer "sieht" weitgehend nur das im umgebenden Aquifergestein produzierte Helium (In-situ-Produktion). Nach einer gewissen Zeit bzw. Verzögerung in Abhängigkeit vom Dispersionskoeffizienten  $D_z$  und der Aquifermächtigkeit  $z_0$ , erreicht Helium des externen Zuflusses die Bohrungen und trägt zur gesamten Akkumulationsrate bei, wie durch die Heliumzunahme entlang des Fließwegs qualitativ zu beobachten ist.

Der Vergleich zwischen den berechneten und gemessenen  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Konzentrationen zeigt, dass das Grundwasser aus einer durchschnittlichen Tiefe von ca. 10 – 50 m unterhalb des Bartonian-Tons (in Übereinstimmung mit der Entnahmetiefe der Proben unterhalb der Aquiferoberkante, vgl. Fig. 3.1, Kap. 3.1) extrahiert wurde. In der Nähe der Infiltrationsgebiete (Modell LPA1 bis 10'000 a, Fig. 4.19) stammen die Proben vorwiegend aus dem oberen Bereich des Aquifers, d. h. etwa aus einer Tiefe von bis zu ca. 30 m unterhalb der Aquiferoberkante, dies ist konsistent mit der Modellierung.

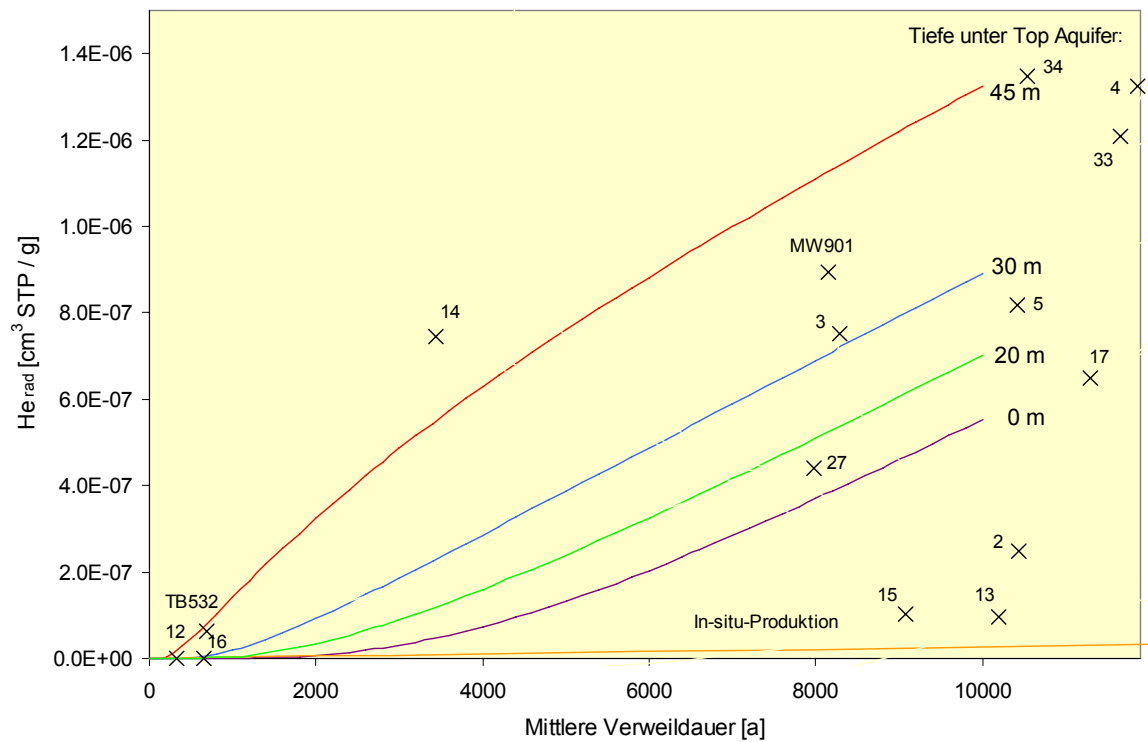


Fig. 4.19: Helium-Akkumulationsmodell – Modellierungsergebnisse für Zeitbereich bis 10'000 a (LPA1)

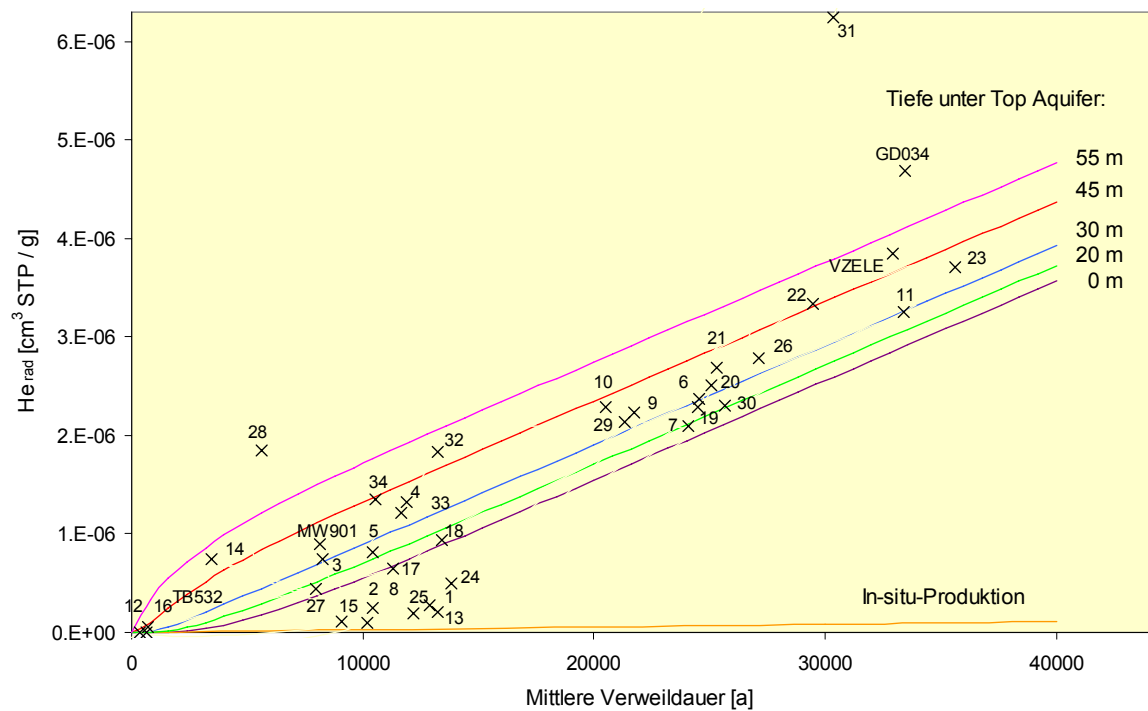


Fig. 4.20: Helium-Akkumulationsmodell – Modellierungsergebnisse für Zeitbereich bis 40'000 a (LPA2)

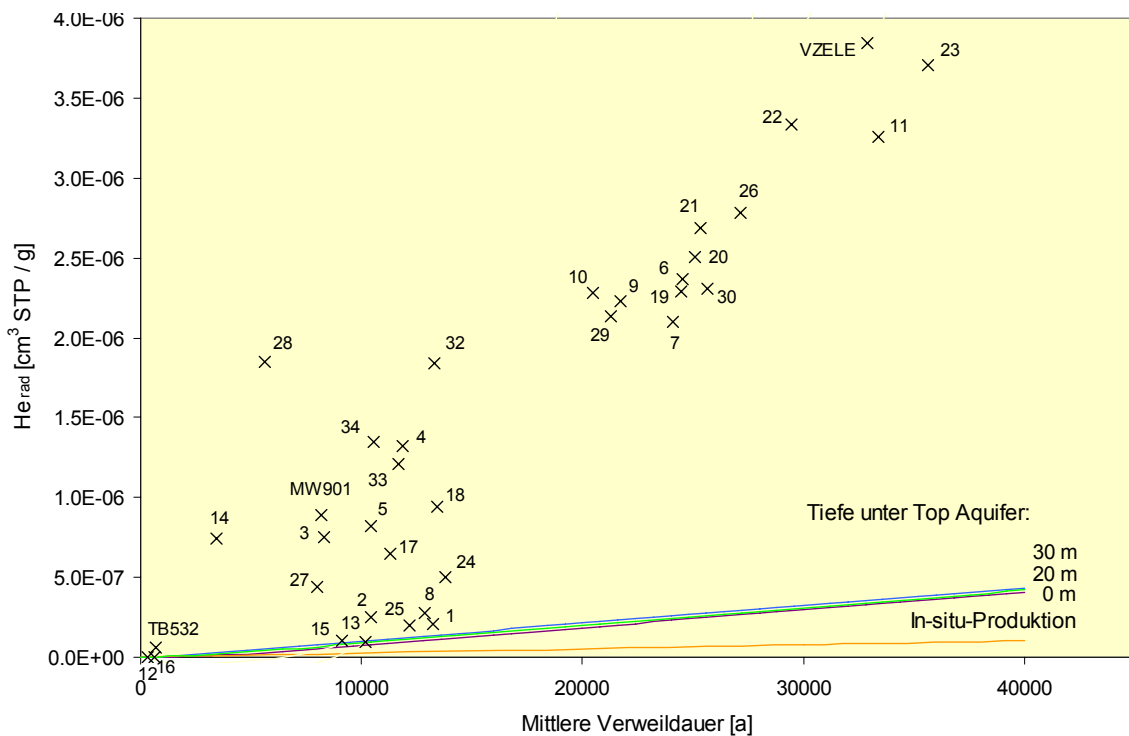


Fig. 4.21: Modellierung der "flachen" Proben mit  $F = 1.8E-10$  (LPA3), d. h. einem 10 mal kleineren Fluss als für LPA1 und LPA2

Weiter in Fließrichtung (Modell LPA2, mittlere Verweildauer  $> 10'000$  a, Fig. 4.20), d. h. in grösserer Entfernung zum Infiltrationsgebiet wurden die Grundwasserproben weitgehend aus dem mittleren Aquiferbereich entnommen. Insgesamt weist die Konsistenz der berechneten  $^{14}\text{C}$ -Alter mit den modellierten  $^4\text{He}$ -Ergebnissen und Tiefen auf zufriedenstellende Resultate bei der Modellierung der  $^{14}\text{C}$ -Alter hin.

Die flachen Proben konnten mit einem 10-mal kleineren Fluss wie in Tab. 4.11 modelliert werden (Modell LPA3, Fig. 4.21). Das akkumulierte  $^4\text{He}$  stammt demnach wahrscheinlich aus dem Bereich in der Grössenordnung von bis zu ca. 100 m unterhalb der Oberkante (d. h. aus dem Ledo-Paniselian-Aquifer selbst bis liegenden Ypresian-Ton).

Auffallend ist eine Anzahl Proben (mittlere Verweildauer  $> 30'000$  a, Probe) oberhalb bzw. im oberen Bereich der modellierten Linien. Diese zeigen die Grenzen der  $^{14}\text{C}$ -Modellierung auf (bis ca.  $30'000$  a) und die Möglichkeit, einer Erweiterung des Datierungsbereiches mit  $^4\text{He}$  über denjenigen von  $^{14}\text{C}$  hinaus durch einfache graphische Extrapolation auf die entsprechende Tiefenlage unter der Aquiferoberkante (ergibt für die beiden obersten Proben deutlich höhere Alter, s. auch Kap. 4.5).

Das vorgestellte Modell ist insgesamt eine stark idealisierte Vereinfachung der tatsächlichen Situation in diesem Aquifer. Für den Ledo-Paniselian-Aquifer kommt erschwerend hinzu, dass dessen Mächtigkeit schwankt und dieser mit wenigen Grad nach Norden einfällt, daher wird die Tiefe mit der Position im Aquifer, d. h. unterhalb den überlagernden abdichtenden Schichten definiert. Ausserdem tritt eine Entgasung in bestimmten Gebieten auf (nördlich des äolischen Sandrückens bei Eeklo, Zentralsenke Flämisches Tal) aufgrund gestörter hydraulischer Verhältnisse, möglicherweise bedingt

durch gestörte hydraulische Bedingungen infolge Grundwasserspiegelschwankungen am Ende der letzten Eiszeit sowie im Flämischen Tal durch Grundwasserentnahme. Dies zeigt sich auch darin, dass gewisse Proben (z. B. 14, 28 aus dem Flämischen Tal) oberhalb der berechneten Linien für das  $^4\text{He}$ -Modell liegen (Förderung und Mischung mit Grundwasser aus grösserer Aquifertiefe). Es können möglicherweise unterirdische " $^4\text{He}$ -Verweilzeiten" ausserhalb des Datierungsbereichs von  $^{14}\text{C}$  abgeschätzt werden, sofern die Probenahmetiefe unterhalb der Oberkante des Aquifers ungefähr bekannt ist (ist in grösserer Entfernung von den Infiltrationsgebieten mit Unsicherheiten behaftet, da die Tiefenlage der Grenze Ledo-Paniselian-Sande – Bartonian-Ton nicht genau bekannt ist und lokal schwankt, vgl. auch *Fig. 3.1*).

#### 4.5 Interpretation der berechneten Modellalter in Zusammenhang mit klimasensitiven Parametern

Im Folgenden werden die ermittelten Grundwasserverweilzeiten in Bezug auf eine Konsistenz mit der Klimaentwicklung in den vergangenen 30'000 bis 40'000 Jahren überprüft und diskutiert. Bei sämtlichen dieser Darstellungen sind die Proben aus dem Einflussbereich des sekundären Infiltrationsgebiet bei Eeklo sowie aus dem Flämischen Tal (Nähe zu phreatischem Gebiet) dunkel markiert.

Anhand der gelösten atmosphärischen Edelgase wurden Infiltrationstemperaturen (NGT) bestimmt, die zeigen, dass im Bereich unmittelbar nördlich des äolischen Sandrückens Grundwasser vorhanden sind, die unter wesentlich kühleren Bedingungen als den heutigen infiltriert worden sind. Dagegen gibt es anhand der stabilen Isotope  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^2\text{H}$  keine so deutlichen Hinweise für Klimaänderungen im Ledo-Paniselian-Aquifer in der Vergangenheit; der Temperaturgradient für  $\delta^{18}\text{O}$  ist sehr flach für die untersuchten Proben (vgl. Loosli et al. 2001), und die Korrelation zwischen NGT und stabilen Isotopen ist schwach. Die Bestimmung der Edelgastemperaturen ergab, dass die durchschnittlichen Infiltrationstemperaturen im untersuchten küstennahen Gebiet in Belgien während dem letzten glazialen Maximum (LGM) bis zu ca. 7 ° C niedriger waren als zur Zeit des Holozäns und damit niedriger als dies Edelgasstudien generell in Mitteleuropa zeigen. Dies lässt sich auf den Einfluss des Fennoskandischen Eisschildes zurückführen, der zur Zeit seines maximalen Eisvorstosses während des LGM ca. 500 km nördlich des untersuchten Gebiet entfernt lag (vgl. Kap. 2.4).

*Fig. 4.22* zeigt, dass die Altersentwicklung, und damit der Gap, durch die Edelgastemperaturverteilung im Aquifer bestätigt wird und umgekehrt. Der Gap wird durch niedrige Temperaturen umrahmt. Die Edelgastemperaturen nehmen zwischen ca. 300 Jahren Verweilzeit des Grundwassers im Untergrund und ca. 14'000 Jahren von ca. 10 bis 11 ° C auf < 4 ° C ab. Zwischen ca. 14'000 Jahren und 21'000 Jahren gibt es eine Zeit ohne nennenswerte Grundwasserinfiltration, also in etwa zeitgleich mit dem LGM. Daran anschliessend wurden die niedrigsten Edelgastemperaturen (bis nahe dem Gefrierpunkt) gemessen (bei etwa 24'000 Jahren). Danach nehmen die Temperaturen wieder auf über 4 ° C zu, bis sie im Norden bei Probe 31 und bei Groede wieder heutige Klimabedingungen erreichen.

Auffallend ist Probe 10 mit einem Modellalter von ca. 20'500, die möglicherweise bei der Probenahme kontaminiert und für die demzufolge ein zu junges Modellalter ermittelt wurde. Ähnliches könnte auch für die Probe 29 (Modellalter ca. 21'300 Jahre) sowie Probe 31 (ca. 30'000 Jahre) und auch für Groede (ca. 42'000 Jahre) gelten. Auf der anderen Seite erscheint Probe 23 mit ca. 36'000 Jahren zu alt. Eine Extrapolation mithilfe des  $^4\text{He}$ -Akkumulationsmodells (Fig. 4.20) könnte dabei weiterhelfen.

Interessant ist auch ein erneuter schwacher Temperaturrückgang bei ca. 8'000 Jahren (MW901 und 27), der möglicherweise Anlass zu Spekulationen in Zusammenhang mit der erneuten Abkühlung des Klimas während der jüngeren Dryas geben könnte (vgl. auch Fig. 4.23). Allerdings ist dafür (eine bzgl. der Tiefenlage durchaus sinnvolle) graphische Korrektur des Modellalters der Probe MW901 mit dem  $^4\text{He}$ -Akkumukationsmodell notwendig (auf ca. 10'000 a).

Fig. 4.23 zeigt eine Darstellung der Edelgastemperaturen, die gegen radiogenes  $^4\text{He}$  aufgetragen sind, auch hier fällt ein deutlicher Gap auf (zwischen ca.  $1\text{E}-06$  und ca.  $2\text{E}-06 \text{ cm}^3/\text{g H}_2\text{O}$ , Ausreisser Probe 28), der durch einen Temperaturrückgang von ca.  $3 - 7^\circ \text{C}$  gekennzeichnet ist. Der Gap ist somit sowohl durch die ermittelten  $^{14}\text{C}$ -Modellalter und radiogenes  $^4\text{He}$  (vgl. auch Fig. 4.24, radiogenes  $^4\text{He}$  vs.  $^{14}\text{C}$ -Modellalter) als auch durch die Edelgasdaten reproduzierbar.

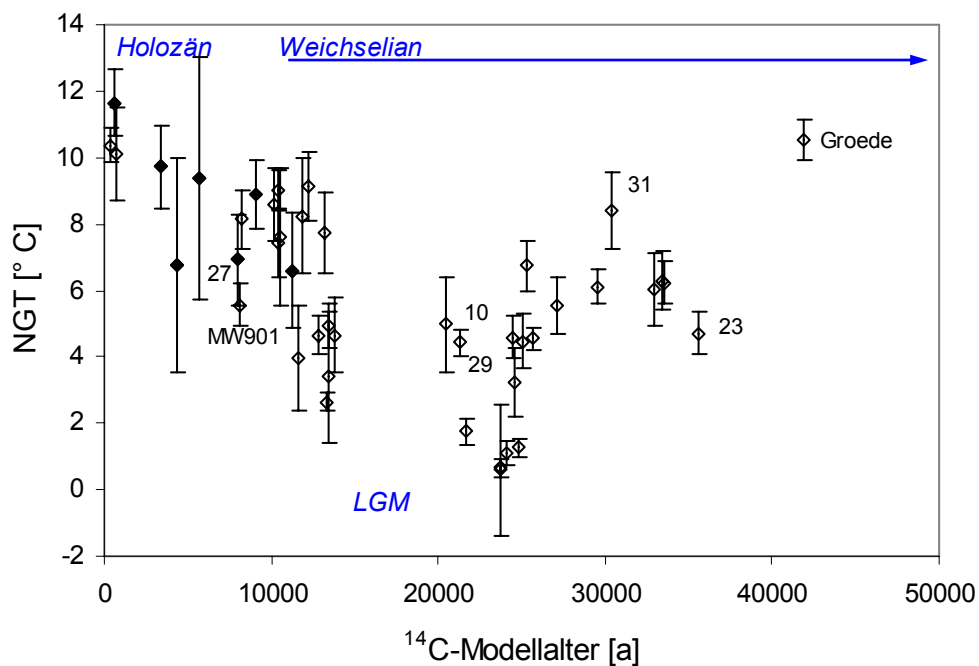


Fig. 4.22: Berechnete Edelgastemperaturen aufgetragen gegen das  $^{14}\text{C}$ -Modellalter

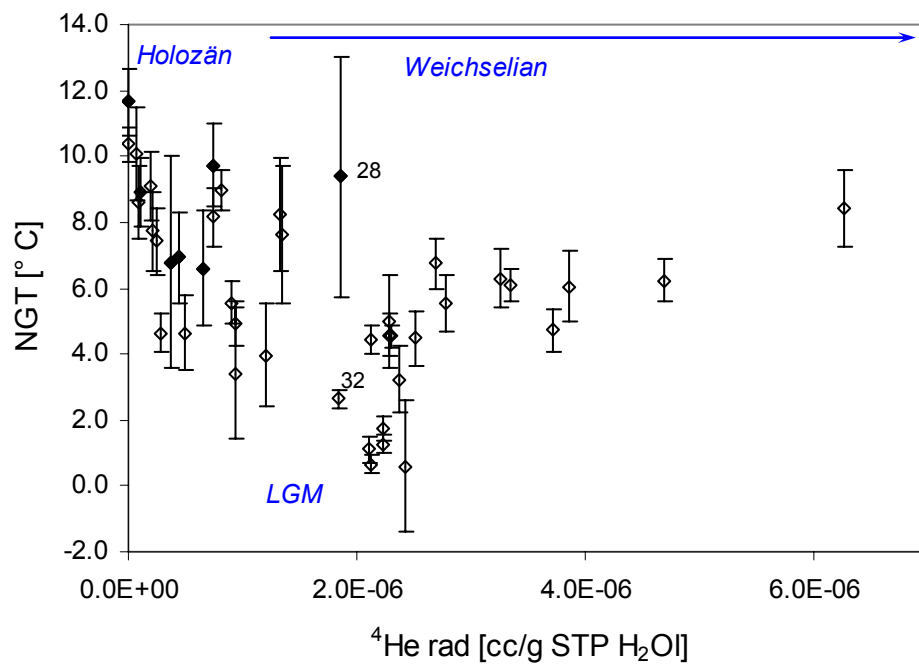


Fig. 4.23: Berechnete Edelgastemperaturen aufgetragen gegen radiogenes  $^4\text{He}$

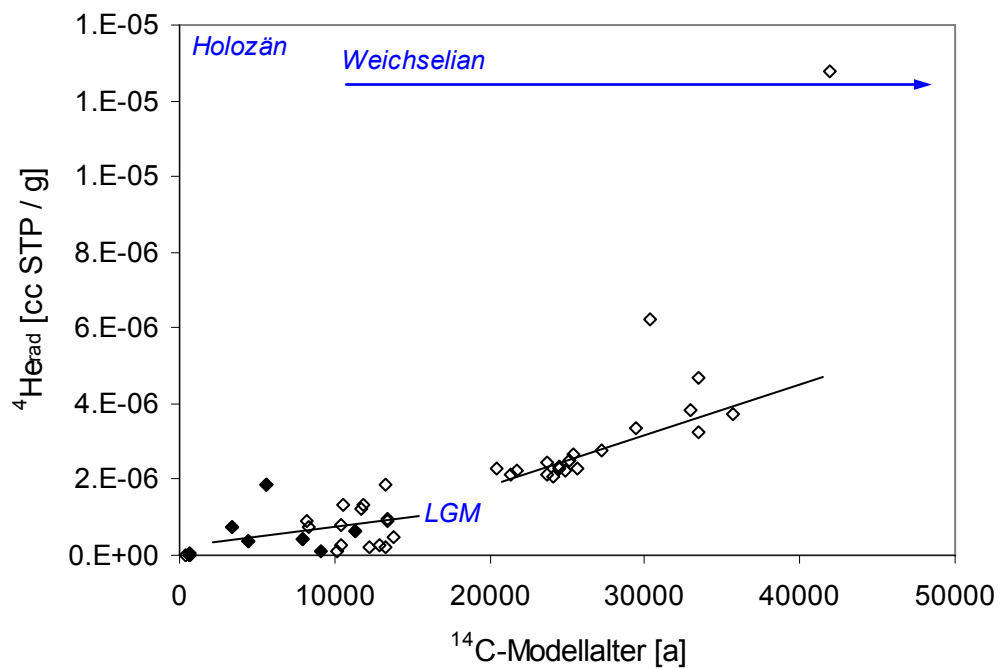


Fig. 4.24: Radiogenes  $^4\text{He}$  aufgetragen gegen das  $^{14}\text{C}$ -Modellalter



Dagegen ist in der Darstellung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufgetragen gegen das  $^{14}\text{C}$ -Modellalter (Fig. 4.25) keine deutliche Abgrenzung der holozänen von den pleistozänen Grundwässern ersichtlich. Die Grenze verläuft dabei ungefähr bei  $-6.9\text{‰}$  SMOW, ist aber möglicherweise durch zusätzliche Wasser-Gesteins-Wechselwirkungsprozesse verwischt (z. B. Silikathydrolyse etc.). Die Figur zeigt wiederum den Einflussbereich des sekundären Infiltrationsgebiets bei Eeklo und des Flämischen Tals mit vergleichsweise erhöhten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten. Die in diesem Bereich vorhandene Mischungskorrosion bewirkt eine Erhöhung der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte und fand am Ende der letzten Kaltzeit (vor etwa 13'000 Jahren bis zum Beginn des Holozäns) in Zusammenhang mit der Bildung des äolischen Sandrücksens statt.

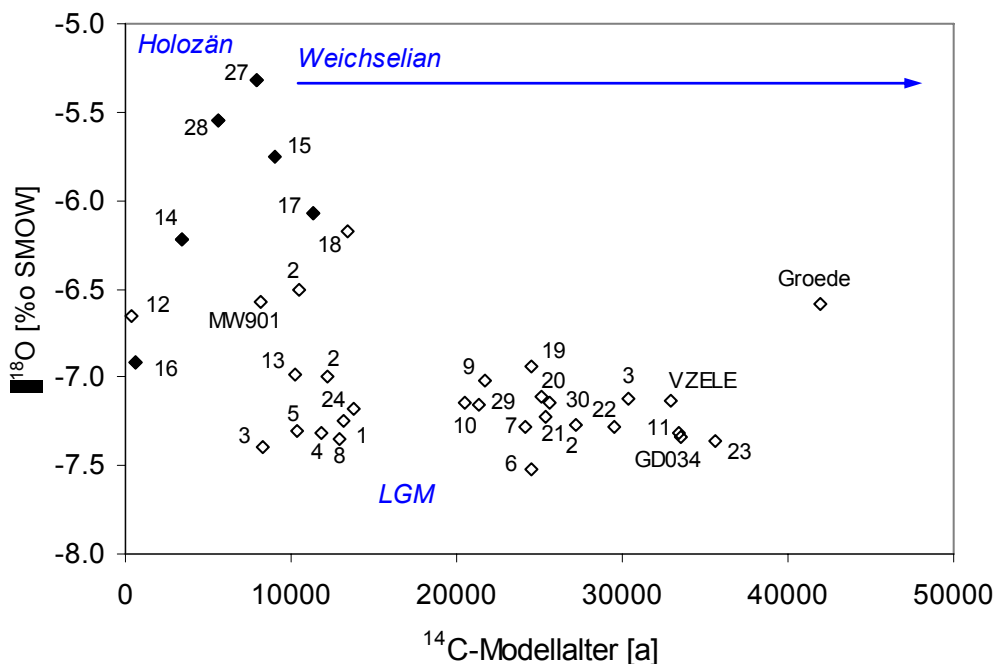
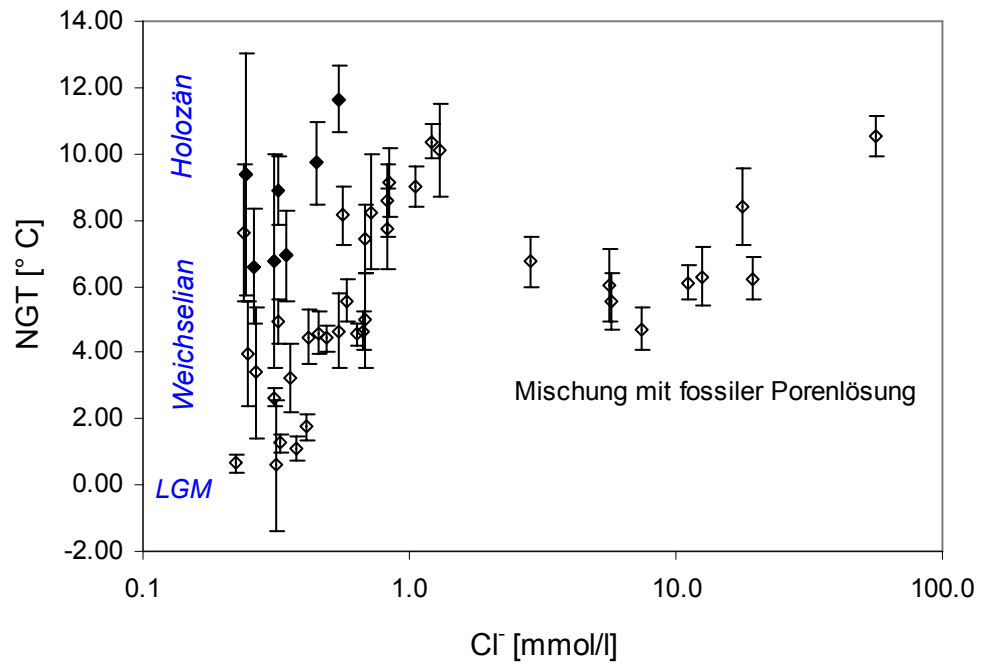


Fig. 4.25:  $\delta^{18}\text{O}$  aufgetragen gegen das  $^{14}\text{C}$ -Modellalter

In Fig. 4.26 sind die Edelgastemperaturen gegen den gemessenen Chloridgehalt in den Wasserproben aufgetragen. Die niedrigsten Temperaturen korrelieren dabei mit den niedrigsten gemessenen Chloridkonzentrationen (sind sogar niedriger als bei den Proben aus den Infiltrationsgebieten). Das Minimum im Chloridgehalt (in ca. 11 – 12 km Fließdistanz vom primären Infiltrationsgebiet, unmittelbar nördlich des äolischen Sandrücksens) widerspiegelt möglicherweise einen Meeresspiegeltiefstand während der letzten Eiszeit, d. h. dem LGM. Die höchsten gemessenen Chloridkonzentrationen lassen sich auf einen Mischungsanteil von fossiler Porenlösung zurückführen.



## 5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Auswertung der hydrochemischen und isotoopenhydrologischen Messdaten der im Ledo-Paniselian-Aquifer beprobten Grundwässer ergab die folgenden wichtigsten Ergebnisse:

- Der Grundwasserchemismus im Ledo-Paniselian-Aquifer wird bestimmt durch eine Verdünnung der marinen Porenlösung infolge der Infiltration von Süßwasser über den Bartonian-Ton. Prinzipiell konnten für die hydrochemische Zusammensetzung im Aquifer ähnliche Aussagen getroffen werden wie in früheren Studien des Ledo-Paniselian-Aquifers (z. B. Walraevens 1990), allerdings eher in lokalem Masstab und immer im Hinblick auf die Identifizierung der kleinräumigen geochemischen Änderungen und Evolution des Grundwassers für die quantitative Altersdatierung. Kationenaustausch ist einer der wichtigsten, die Hydrochemie und  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung beeinflussenden Prozesse. Der teilweise abrupte Anstieg von  $\text{HCO}_3^-$  in Fliessrichtung scheint durch verstärkten Kationenaustausch bedingt zu sein. Eine weitere in der vorliegenden Arbeit neu untersuchte Möglichkeit zur Erklärung der teilweise hohen  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalte in bestimmten Bereichen könnte auch Mischungskorrosion durch hydraulisch gestörte Bedingungen infolge Grundwasserspiegelschwankungen sein (Entgasungserscheinungen), die zu einer vermehrten Karbonatlösung führt (diese konnte datiert werden und erfolgte am Ende der letzten Kaltzeit, d. h. vor ca. 13'000 Jahren) und Mischung von Grundwasser verschiedener Fliesspfade ausgehend von den beiden Infiltrationsgebieten (mit Ursel als wichtigstem und Eeklo als sekundärem Infiltrationsgebiet). Eine solche Mischung bewirkt z. B. eine zusätzliche Lösung von  $\text{CaCO}_3$  mit hohem  $\delta^{13}\text{C}$ , wodurch diese Werte ansteigen, und gleichzeitig eine Erhöhung des  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalts. Ausserdem könnte auch Isotopenaustausch für die hohen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte verantwortlich sein, dies wurde in früheren Studien nicht analysiert. Der Grundwasserchemismus wird zudem von weiteren Prozessen, wie Pyritoxidation, Sulfatreduktion (in Zusammenhang mit dem partiellen Abbau organischer Substanz), und – wenn auch nur untergeordnet – auch durch Silikathydrolyse sowie möglicherweise auch Methanogenese bestimmt. Die Mischung mit Meerwasser (Porenlösung) wird als wichtiger Prozess bei den  $\text{NaHCO}_3$ - und v. a.  $\text{NaCl}$ -Wässern im Norden bzw. NE des Untersuchungsgebiets erachtet. Entgegen der bisherigen Auffassung wird für die lokal hohen  $\text{NH}_4^+$ -Konzentrationen eine Entstehung durch teilweise Oxidation von organischem Material bevorzugt.
- Es gibt Hinweise für vorhandene schnellere Fliesspfade, entlang derer der Grundwasserfluss beschleunigt erfolgt, wodurch ebenfalls die hydrochemische und isotoopenhydrologische Zusammensetzung der Grundwässer beeinflusst wird. Dies gilt im Wesentlichen für die Proben 6, 7, 9, 10, 16, 17, 18, 19, 20, MW901, 12, 14, 24, 29, 30, 32, 33, 34, 3 und 4 (möglicherweise auch für Proben weiter nördlich). Hinweise für solche schnellen Fliesspfade sind:  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ , das in bestimmten Fliessbereichen nur wenig zunimmt, ein  $\text{HCO}_3^-$ -Gehalt, der auf grössere Fliessdistanz nur wenig ansteigt,  $^{14}\text{C}$ , das in Fliessrichtung eher stagniert, ein K-Gehalt  $> 25 \text{ mg/l}$ , ein  $\text{NH}_4$ -Gehalt  $> 1 \text{ mg/l}$ , Bereiche der Sulfatreduktion mit  $\text{SO}_4 < 5 \text{ mg/l}$  (im Bereich der Infiltrationsgebiete) und Pyritoxidation mit  $\text{SO}_4 < 80 \text{ mg/l}$ , bereits ausgelaugte Bereiche mit  $\text{Mg/Ca} < 1.5$  (zeigen Auslaugung des Bartonian-Tons, d. h. einen relativ schnell erfolgten Kationenaustausch auf kürzerer Fliessdistanz) und  $\text{Mg/Na} > 1$ , erhöhte Sr-Gehalte sowie ein niedriger Na-Gehalt bei den  $\text{NaHCO}_3$ -Wässern. Die schnellen Fliesspfade sind v. a. durch Wässer gekennzeichnet, die

nach dem letzten glazialen Maximum (LGM, entspricht Maximalvorstoss der Gletscher während der letzten Eiszeit) infiltriert worden sind, als der Permafrost wieder auftaute, eine erhöhte Infiltration bewirkte (konsistent mit der Altersdatierung) und den Bereich des äolischen Sandrückens schneller auslaugte sowie durch einige Grundwässer nördlich davon (vor dem LGM infiltriert).

- Mit abgeschätzten Porenfliessgeschwindigkeiten für verschiedene Bereiche des Ledo-Paniselian-Aquifers sowie im Bartonian-Ton konnten sogenannte "hydraulische Alter" entlang des Fliesswegs durch den Aquifer berechnet werden. Die auf diese Weise erhaltenen Alter für die Grundwasserproben sind für die Grundwässer mit kaltzeitlicher Edelgastemperatursignatur allerdings viel zu jung und mussten daher für eine beeinträchtigte bzw. unterbrochene Infiltration und damit Veränderung der Fliessbedingungen während der letzten Eiszeit (LGM, Permafrost) entsprechend der ermittelten Edelgastemperatur korrigiert werden. Dadurch wurde bereits bei den hydraulischen Altern ein "Gap" impliziert, der allerdings in der Altersverteilung nicht klar erkennbar wurde. Die korrigierten hydraulischen Alter zeigen, dass die Grundwässer des Ledo-Paniselian-Aquifers während des Holozäns bis Pleistozäns infiltriert wurden. Dieser Zeitbereich der hydraulischen Alter mit Korrektur ist konsistent mit den neu berechneten  $^{14}\text{C}$ -Altern.
- Mithilfe der Korrelationsanalyse der Hydrochemie- und Isotopendaten konnten generische Zusammenhänge und Prozesse für die geochemische Modellierung erkannt oder unterstützt werden. Unstimmigkeiten bei den beiden verschiedenen Verfahren der linearen Korrelation und Rangkorrelation (z. B. He – Fontes & Garnier-Modellalter) lieferten schliesslich ein weiteres Argument für die Durchführung einer aufwändigen Altersmodellierung für den Aquifer.
- Bei den stabilen Isotopen kann ein Evaporations- bzw. Verdampfungseffekt beobachtet werden. Während den kälteren Perioden war dieser Effekt weniger ausgeprägt als während den wärmeren, deshalb liegen die kaltzeitlich infiltrierten Paläowässer im  $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ -Diagramm näher bei der Niederschlagsgeraden als die Grundwässer aus dem Holozän. Silikathydrolyse, ein Verwitterungsprozess, erzeugt hydrierte Mineralien. Diese Reaktion könnte möglicherweise dazu beitragen, dass  $\delta^2\text{H}$  im Grundwasser erniedrigt wird und einige der Proben (v. a. im Einflussbereich des äolischen Sandrückens) im  $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$ -Diagramm unterhalb der globalen bzw. lokalen MWL (mit flacherer Steigung) liegen. Dies ist konsistent mit der deutlichen bis engen Korrelation zwischen  $\delta^2\text{H}$  (sowie  $\delta^{18}\text{O}$ ) und  $\text{SiO}_2$ . Dieser Prozess könnte auch mit dafür verantwortlich sein, dass der Übergang zwischen holozänen Wässern und Paläowässern verwischt wurde. Wie die geochemische Modellierung zeigte, ist allerdings die Silikathydrolyse eher ein untergeordneter Prozess im untersuchten Aquifer. Insgesamt korreliert ein niedriger  $\text{CO}_2$ -Partialdruck mit negativeren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in Übereinstimmung mit kühleren Klimabedingungen mit erniedrigter biogener Aktivität. In einem  $\log\text{pCO}_2 / \delta^{18}\text{O}$ -Diagramm sind zwei Geraden mit verschiedenen Systembedingungen unterscheidbar, wobei die obere Gerade ungefähr den Einflussbereich des äolischen Sandrückens markiert, die untere Gerade eher die übrigen Paläowässer. Die Grenze zwischen holozänen Grundwässern und Paläowässern verläuft etwa bei einem  $\log\text{pCO}_2$  von -2.0 (entspricht ungefähr den heutigen Infiltrationsbedingungen). Die Zersetzung organischen Materials bei gleichzeitiger Methanproduktion könnte für einige der Proben oberhalb der berechneten MWL als möglicher zusätzlicher Prozess ( $\delta^2\text{H}$  wird erhöht) in Frage kommen (z. B. Proben 17, 18, 28).

- Die  $^{14}\text{C}$ -Altersmodellierung wurde für unterschiedliche Systembedingungen durchgeführt. Dabei wurden entsprechende Infiltrationswässer definiert, die das gesamte mögliche Spektrum an  $\text{pCO}_2$ -Bedingungen unter heutigen oder kaltzeitlichen Klimabedingungen für das Karbonatsystem im Ledo-Paniselian-Aquifer abdecken, erstmals auch unter Einbezug der Infiltrationstemperatur. Die  $^{14}\text{C}$ -Altermodellierung ergab einen Bereich für die Verweildauer der beprobten Grundwässer von Holozän bis Pleistozän (wenige Hundert bis über 40'000 Jahre) und lieferte konsistente Resultate im Rahmen der Fehlerabschätzung. Werte  $> 30'000$  Jahre müssen als Mindestalter betrachtet werden, da eine geringfügige Kontamination während der Probenahme, eine geringe Zumischung jungen Wassers oder Untergrundproduktion zu der niedrigen  $^{14}\text{C}$ -Aktivität geführt haben könnten.
- Einige der Proben aus dem Einflussbereich des östlichen Infiltrationsgebiets bei Eeklo im Bereich des äolischen Sandrücksens und unmittelbar nördlich davon sowie im Bereich der Zentralsenke des Flämischen Tals weisen Entgasungserscheinungen auf, dies zeigt sich in einem negativen Neon-Excess (ca. -15 bis -70 %), der in einigen Bohrungen (Wiederholungsproben) reproduzierbar und demzufolge kein Probenahmeartefakt ist. Möglicherweise zeigen solche Proben Grundwasserspiegelschwankungen am Ende der letzten Eiszeit an oder im Bereich des Flämischen Tals eine Grundwasserexfiltration. Eventuell könnten sie auch durch Methan (wurde allerdings nicht gemessen) oder zusätzliches  $\text{CO}_2$  beeinflusst sein. Der Neon-Excess bzw. die Neon-Übersättigung beträgt in den nicht entgasten Proben des Ledo-Paniselian-Aquifers ca. 4 – 36 % und lässt sich vermutlich auf die Lösung von eingeschlossenen Luftbläschen bei relativer schneller Infiltration oder Grundwasserspiegelschwankungen zurückführen. Bei der Interpretation der Edelgasdaten hinsichtlich der Berechnung von Infiltrationstemperaturen aus dem Grundwasser stellte sich prinzipiell die Schwierigkeit der korrekten Behandlung von "Excess air". Dabei kam ein modifizierter Modellansatz des "Closed-System Equilibration CE-Modells" von Aeschbach-Hertig et al. (2000) zur Anwendung, das eine objektive Abschätzung der Probenqualität erlaubt. Damit konnten gewichtete durchschnittliche Edelgastemperaturen bestimmt werden (berechnet durch W. Aeschbach-Hertig, EAWAG). Die Bandbreite der ermittelten Edelgastemperaturen liegt zwischen 0.6 und 11.6° C, bei allerdings z. T. grösserem Fehler. Die niedrigen Edelgastemperaturen konnten durch die Wiederholungsproben bestätigt werden.
- Die Bestimmung der Edelgastemperaturen ergab, dass die durchschnittlichen Temperaturen im untersuchten küstennahen Gebiet während dem LGM bis zu ca. 7° C niedriger waren als zur Zeit des Holozäns. Für einige der  $\text{MgHCO}_3$ - und die meisten der  $\text{NaHCO}_3$ -Wässer wird aufgrund der  $^{14}\text{C}$ -Modellierung und Ergebnisse der Edelgasuntersuchungen eine Infiltration während einer kühleren Klimaperiode (Pleistozän) als der heutigen vermutet. Die niedrigsten Infiltrationstemperaturen wurden in Proben unmittelbar nördlich des seit der letzten Glazialzeit entstandenen äolischen Sandrücksens mit Werten  $< 4^\circ \text{C}$  (bis nahe des Gefrierpunkts) nachgewiesen. Diese korrelieren auch mit einem Minimum in der Chloridkonzentration (grössere Distanz zum Meer aufgrund kaltzeitlicher Meeresspiegelabsenkung) und Bereichen mit auftretender Sulfatreduktion.
- Die ermittelten Edelgastemperaturen, die  $^{14}\text{C}$ -Modellalter sowie die  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ -Verteilung zeigen einen "Gap", der mit einem Zeitbereich während des LGM vor ca. 21'000 bis 14'000 Jahren konsistent ist (in Übereinstimmung mit der Klimaentwicklung in Belgien zu dieser Zeit). Während dieses Zeitraums erfolgte keine nennenswerte Infiltration aufgrund eiszeitlicher Klimabedingungen mit möglicherweise

anhaltendem Permafrost. Die Existenz eines solchen Gaps wird auch durch die Darstellung von  $\text{HCO}_3^-$  –  $^{14}\text{C}$ -Modellalter bestätigt. Im Bereich des  $^{14}\text{C}$ -Gaps und etwas südlich davon (östlicher Bereich des äolischen Sandrücksens) sind auch die entgasen Proben lokalisiert (s. oben), die Entgasung lässt sich somit wahrscheinlich auf die bereits erwähnten Grundwasserspiegelschwankungen am Ende der letzten Eiszeit zurückführen. Ein ähnlicher Gap wurde bereits von Walraevens (1990) in einem nach Westen erweiterten Untersuchungsgebiet erkannt, der jedoch – basierend auf konventionellen  $^{14}\text{C}$ -Grundwasseraltern – um ca. 3'000 Jahre verschoben ist. Im Untersuchungsgebiet konnte dieser allerdings nur durch wenige Proben grossräumig bestimmt werden und verläuft dort geographisch weiter nordöstlich und auch nicht immer senkrecht zur ungefähren Fliessrichtung des Grundwassers. In der vorliegenden Arbeit konnte mit den neuen Modellierungsergebnissen ( $^{14}\text{C}$ -Modellalter, Edelgasmessungen,  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ ) der Verlauf eines solchen Gaps verifiziert und näher eingegrenzt werden.

- Mit einem einfachen  $^4\text{He}$ -Akkumulationsmodell konnten die  $^{14}\text{C}$ -Modellalter verifiziert und gezeigt werden, dass die Ergebnisse der  $^{14}\text{C}$ -Datierungsmethode mit diesem Modell im Rahmen der Unsicherheiten bei den getroffenen Annahmen reproduziert werden konnten.  $^4\text{He}$  bietet die Möglichkeit einer Kontrolle bzw. Korrektur der  $^{14}\text{C}$ -Altersdatierung (durch graphische Extrapolation).
- Ausblick: Es wird zur Überprüfung und Kalibrierung der zahlreichen getroffenen Modellannahmen in dieser Arbeit empfohlen, Gesteinsanalysen im Ledo-Paniselian-Aquifer sowie im Hangenden und Liegenden (z. B. K-, U-, Th-Gehalte, Gesteinsparameter wie z. B. Dichte etc.) durchzuführen und eventuell Methan im Bodengas und in den Wasserproben (zur Abklärung inwieweit Methanogenese bei der Evolution der Grundwässer beteiligt ist) zu messen. Eventuell könnten auch Sulfatisotope im Grundwasser zum Verständnis der Sulfatreduktion bestimmt werden. Ausserdem müssten die stabilen Isotope  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  der im Sommer 2001 zur Verifizierung der Edelgastemperaturen und  $^{14}\text{C}$ -Messungen entnommenen Wasserproben analysiert werden.
- Die  $^{14}\text{C}$ -Methode bleibt – trotz des beträchtlichen Aufwands und der Unsicherheiten bei der Modellierung – eine der wichtigsten und zuverlässigsten Datierungsmethoden für Paläowässer, dies konnte auch für den Ledo-Paniselian-Aquifer gezeigt werden. Allerdings sind zum Verständnis der geochemischen und hydrogeologischen Prozesse des Aquifers weitere Tracer und Untersuchungen notwendig. Insgesamt konnte durch Kombination verschiedener Tracermethoden (Hydrochemie, Isotope) das Aquifersystem charakterisiert, die für den Aquifer wichtigen Prozesse besser verstanden, der Interpretationsspielraum für die Datierung und geochemische Entwicklung der Grundwässer im Ledo-Paniselian-Aquifer eingeengt und die Aussagen zu dessen Altersverteilung und Klimaentwicklung optimiert werden. Auf diese Weise wurden zuverlässigere, verfeinerte konzeptuelle Modelle – sowohl im lokalen als auch im regionalen Massstab – des untersuchten Aquifers geschaffen, welche die geochemische Evolution des Grundwassersystems zuverlässig nachvollziehen liessen und eine verlässliche Datierung der Grundwässer des Aquifers ermöglichten. Eine derartige Vorgehensweise kann auch auf andere Aquifersysteme übertragen werden und mit den ermittelten Grundwasseraltern Fliessmodelle kalibriert werden. Letztendlich sind solche Daten für eine nachhaltige Nutzung von Aquifersystemen notwendig, damit die Trinkwasserversorgung auch in Zukunft sichergestellt werden kann.

## 6 SUMMARY AND CONCLUSIONS

The interpretation of the hydrochemical and isotope hydrological data of the groundwater samples taken from the Ledo-Paniselian aquifer resulted in the following findings:

- Groundwater chemistry of the freshening Ledo-Paniselian aquifer is determined by the dilution of the marine pore solution due to infiltration of freshwater through the Bartonian clay. Principally similar conclusions could be drawn from the hydrochemical composition of the groundwater in the aquifer as derived in former studies of the Ledo-Paniselian aquifer (e.g. Walraevens 1990). However, in the present work these were derived rather in a local scale and always in terms of identification of small-scale geochemical variation and evolution of groundwater for its quantitative dating. Cation exchange is one of the most important processes affecting hydrochemical composition and  $^{14}\text{C}$  age modelling. The partly abrupt increase of  $\text{HCO}_3^-$  in flow direction is apparently due to increased cation exchange. In the present report a further possibility for the explanation of the partially high  $\text{HCO}_3^-$  contents in some areas was investigated. This could also be caused by mixing corrosion because of hydraulically disturbed conditions due to groundwater level variations (degassing phenomena) which results in increased carbonate dissolution (such a process could be dated and occurred at the end of the last glacial period, i. e. about 13'000 years ago) as well as by mixing of groundwater of different flowpaths starting from both recharge areas (main recharge area Ursel and secondary recharge area Eeklo). Such mixing processes result in additional  $\text{CaCO}_3$  dissolution (high in  $\delta^{13}\text{C}$ ) causing an increase of  $\delta^{13}\text{C}$  as well as  $\text{HCO}_3^-$  content in the groundwater. Furthermore, isotope exchange could be responsible for the high  $\delta^{13}\text{C}$  values. This was not analysed in earlier studies. Groundwater composition is determined by further processes such as pyrite oxidation, sulfate reduction (relating to partial degradation of organic matter), and even though only minor – silicate hydrolysis and possibly methanogenesis. Mixing with seawater (pore solution) is considered as a major process for the  $\text{NaHCO}_3$  and particularly  $\text{NaCl}$  type groundwaters in the north and NE of the investigation area. In opposition of the existing perception, an origin due to partial oxidation of organic matter is preferred for the locally increased  $\text{NH}_4^+$  concentrations.
- There are indications for the existence of faster flowpaths along which groundwater flow is accelerated and the hydrochemical and isotope hydrological composition of the groundwater is likewise affected. This is essentially the case for samples 6, 7, 9, 10, 16, 17, 18, 19, 20, MW901, 12, 14, 24, 29, 30, 32, 33, 34, 3 and 4 (and possibly for samples further to the north). Indications for such faster flowpaths are:  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  values increasing only somewhat in distinct flow regions,  $\text{HCO}_3^-$  contents increasing only somewhat along a larger flow distance,  $^{14}\text{C}$  which is rather stagnant in flow direction, K concentrations  $> 25 \text{ mg/l}$ ,  $\text{NH}_4$  concentrations  $> 1 \text{ mg/l}$ , domains of sulfate reduction with  $\text{SO}_4$  concentrations  $< 5 \text{ mg/l}$  (within the recharge areas) and pyrite oxidation with  $\text{SO}_4$  contents  $< 80 \text{ mg/l}$ , already leached areas with  $\text{Mg/Ca} < 1.5$  (showing leaching of the Bartonian clay, i. e. relatively fast occurring cation exchange along shorter flow distance), as well as  $\text{Mg/Na} > 1$ , increased Sr concentrations and low Na contents for the  $\text{NaHCO}_3$  type groundwaters. The faster flowpaths are mainly characterised by groundwaters which are recharged after the last glacial maximum (LGM corresponding to the maximum glacier advance during the last glacial period) when permafrost melted again, caused an increased

infiltration (consistent with the age modelling and dating), and leached the area of the eolian sand ridge quicker and by some groundwaters more to the north recharged before the LGM.

- With estimated pore flow velocities for different parts of the Ledo-Paniselian aquifer as well as the Bartonian clay, so-called "hydraulic ages" could be calculated along the flowpath through the aquifer. However, thus obtained ages for the samples are much too young for groundwaters with glacial noble gas temperature signature and therefore had to be corrected for inhibited and/or interrupted infiltration and change of flow conditions during the last ice age (LGM, permafrost) according to the determined noble gas temperature. With these hydraulic ages a "gap" was already implied, which, however, could not be clearly identified from the age distribution. The corrected hydraulic ages show that groundwater of the Ledo-Paniselian aquifer was recharged during the Holocene to Pleistocene periods. This time interval of the hydraulic age with correction is consistent with the newly computed  $^{14}\text{C}$  ages.
- By the means of the correlation analysis of the hydrochemical and isotopic data, generic interrelations and processes for the geochemical modelling could be identified or supported. Discrepancies amongst the two different procedures of the linear correlation and rank correlation (e.g. He – Fontes & Garnier model ages) finally supplied a further argument for the execution of the extensive age modelling performed in this work for the aquifer.
- Stable isotopes show apparently an evaporation effect. During the colder periods this effect was less pronounced than during the warmer periods. Therefore the palaeowaters infiltrated during glacial periods are in the  $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$  diagram closer to the meteoric water line than groundwaters from the Holocene. Silicate hydrolysis, a decomposition process, could produce hydrogenated minerals. This reaction could lead possibly to the fact that  $\delta^2\text{H}$  in the groundwater is decreased and some of the samples (particularly in the area which is affected by the eolian sand ridge) lie in the  $\delta^2\text{H} / \delta^{18}\text{O}$  diagram below the global and/or local MWLs (gently inclined). This is consistent with the clear to close correlation between  $\delta^2\text{H}$  (as well as  $\delta^{18}\text{O}$ ) and  $\text{SiO}_2$ . This process could also be responsible for the fact that the transition between Holocene waters and palaeowaters was blurred. However, the geochemical modelling of the groundwaters has shown that silicate hydrolysis is only a minor process for the evolution of this aquifer. Overall, low  $\text{CO}_2$  partial pressures correlate with more negative  $\delta^{18}\text{O}$  values according to cooler climate conditions when biogene activity was low. In a  $\log\text{pCO}_2 / \delta^{18}\text{O}$  diagram two straight lines reflecting different system conditions can be distinguished: the upper straight line marks approximately the influence of the eolian sand ridge, the lower one reflects rather all remaining palaeowaters. The boundary between Holocene groundwaters and palaeowaters corresponds with a  $\log\text{pCO}_2$  of about -2.0 (approximately consistent with today's infiltration conditions). The degradation of organic matter with simultaneous methane production could be considered for some of the samples above the computed MWL (e.g. samples 17, 18, 28) as possible additional process ( $\delta^2\text{H}$  increased).
- $^{14}\text{C}$  modelling of groundwater residence times was realised for different system conditions. Appropriate recharge waters were defined which cover the entire possible spectrum of  $\text{pCO}_2$  conditions under today's or glacial climate conditions for the carbonate system within the Ledo-Paniselian aquifer. In the present work, it was the first time that infiltration temperatures from noble gas measurements were also taken into account for this purpose. The  $^{14}\text{C}$  modelling resulted in a residence



time range from Holocene to Pleistocene (few hundreds to over 40'000 years) and yielded consistent results within the uncertainty estimation. Age values > 30'000 years have to be regarded as minimum ages, because a minor contamination during sampling, a small admixture of recent water or underground production could have caused such low  $^{14}\text{C}$  activities.

- Some of the samples affected by the eastern recharge area near Eeklo within and directly north of the eolian sand ridge, as well as the central depression of the Flemish valley show degassing phenomena. These are manifested in a negative neon excess (approx. -15 to -70 %) which is in some of the boreholes (repeated samples) reproducible and therefore no sampling artefact. Possibly, groundwater level fluctuations at the end of the last glacial period or a groundwater exfiltration in the case of the Flemish valley could be displayed by such samples. Contingently, they could also be affected by methane (which was not detected, however) or additional  $\text{CO}_2$ . Neon excess (or neon supersaturation) amounts to approx. 4 – 36 % in the samples of the Ledo-Paniselian aquifer which were not affected by degassing and can be probably attributed to the dissolution of enclosed air bubbles due to relatively fast infiltration or groundwater level fluctuations. Principally, for the interpretation of the noble gas data regarding the computation of infiltration temperatures of the groundwaters, the difficulty of the appropriate treatment of "excess air" was encountered. A modified model attempt of the "closed system equilibration CE model" from Aeschbach-Hertig et al. (2000) was applied, which allows for an objective estimation of the sample quality. Thus weighted average noble gas temperatures could be determined (computed by W. Aeschbach-Hertig, EAWAG). The range of these noble gas temperatures lies between 0.6 and 11.6° C, however, partly with substantial errors. The lowest noble gas temperatures could be confirmed by the repeated samples.
- The determination of the noble gas temperatures showed that in the examined coastal area the average temperatures were up to approx. 7° C lower during the LGM than in the Holocene period. For some of the  $\text{MgHCO}_3$  and most of the  $\text{NaHCO}_3$  type groundwaters an infiltration during a cooler climatic period (Pleistocene) than today is assumed due to the results of  $^{14}\text{C}$  modelling and noble gas analysis. The lowest infiltration temperatures with values < 4° C (until close to the freezing point) were detected in samples directly north of the eolian sand ridge which was formed since the last glacial period. These low values correlate with a minimum in chloride concentration (reflecting larger distance to the sea due to glacial drop of sea level) and are consistent with the presence of sulfate reduction.
- A gap was shown by the derived noble gas temperatures, the  $^{14}\text{C}$  model ages as well as the  $^4\text{He}_{\text{rad}}$  distribution which is consistent with a time interval during the LGM approx. 21'000 to 14'000 years ago (consistent with the climatic development in Belgium at this time). During this period no considerable recharge took place due to glacial climate conditions with possibly sustaining permafrost. The existence of such a gap is also confirmed by the graphical representation of  $\text{HCO}_3^- - ^{14}\text{C}$  model age. Also the degassed samples (see above) are located in the area of the  $^{14}\text{C}$  gap and beyond to the south (eastern part of the eolian sand ridge). Degassing can probably be assigned to the already mentioned groundwater level fluctuations at the end of the last glacial period. A similar gap was already identified by Walraevens (1990) in an investigation area expanded further to the west. However – based on conventional  $^{14}\text{C}$  groundwater residence times – this gap is shifted by approx. 3'000 years compared to the present report. The gap could be determined over a wide range in the investigation area, but only by few samples and

geographically further to the northeast and not continuously perpendicularly to the approximate direction of the groundwater flow. In the present work the course of such a gap could be verified and limited in more detail with the new modelling results ( $^{14}\text{C}$  model ages, noble gas measurements,  $^4\text{He}_{\text{rad}}$ ).

- The  $^{14}\text{C}$  model age could be verified by the means of a simple  $^4\text{He}$  accumulation model. It was possible to demonstrate that the results of the  $^{14}\text{C}$  dating method could be reproduced with this model within the uncertainties of the identified assumptions.  $^4\text{He}$  offers the possibility to control and/or correct the results of the  $^{14}\text{C}$  dating (by graphical extrapolation).
- Outlook: For the examination and calibration of the numerous model assumptions presented in this work, it is recommended to carry out rock analyses (e.g. contents of K, U, Th, rock/soil parameters such as density etc.) on samples from the Ledo-Paniselian aquifer and the sequences above and below, and possibly to detect methane in soil gas and water samples (to clarify to what extent methanogenesis is involved in the evolution of the groundwaters). Additionally, also sulfate isotopes in the groundwater could be determined in order to better understand the sulfate reduction processes in the investigated area. In addition, stable isotopes ( $\delta^2\text{H}$  and  $\delta^{18}\text{O}$ ) of the water samples taken in summer 2001 would have to be analysed in order to verify the noble gas temperatures and  $^{14}\text{C}$  measurements.
- The  $^{14}\text{C}$  method remains – despite the considerable expenditure and the uncertainties within the modelling – one of the most important and most reliable dating methods for palaeowaters, this could be demonstrated also for the Ledo-Paniselian aquifer. However, further tracers and investigations are necessary to understand the geochemical and hydrogeological processes in the aquifer. Overall, by combination of different tracer methods (hydrochemistry, isotopes) the aquifer system could be characterised, the major processes for the aquifer were better understood, the room for interpretation concerning dating and geochemical evolution of the groundwaters in the aquifer could be restricted, and the conclusions to its age distribution and climatic development optimised. By this means more reliable refined conceptual models were created – both in the local and in the regional scale – for the examined aquifer. This made the geochemical evolution of the groundwater system comprehensible and allowed for reliable dating of the groundwaters in the aquifer. Such a procedure can also be transferred to other aquifer systems and flow models can be calibrated with the obtained groundwater residence times. Finally, such data are required for the sustainable use of aquifer systems, so that drinking water supply can be ensured also in the future.

## 7 LITERATURVERZEICHNIS

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U. & Kipfer, R. (1999): Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resour. Res.* 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., Kipfer, R., Blaser, P. & Walraevens, K. (2003): A noble gas palaeotemperature record from the Ledo-Paniselian Aquifer in Belgium. *Geophys. Res. Abstr.* 5, 14209. *Europ. Geophys. Soc.* 2003.
- Andrews, J.N. (1985): The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers. *Chem. Geol.* 49, 339-351.
- Andrews, J.N. & Lee, D.J. (1979): Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and paleoclimatic trends. *J. Hydrology* 41, 233-252.
- Andrews, J.N., Giles, I.S., Kay, R.L.F., Lee, D.J., Osmond, J.K., Cowart, J.B., Fritz, P., Barker, J.F. & Gale, J. (1982): Radioelements, radiogenic helium and age relationships for groundwaters from the granites at Stripa, Sweden. *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1533-1543.
- Appelo, C.A.J. (1994): Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer. *Water Resour. Res.* 30, 2793-2805.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (1996): *Geochemistry, groundwater and pollution*. ISBN 90 5410 1067, Balkema Rotterdam/Brookfield.
- Appelo, C.A.J. & Willemssen, A. (1987): Geochemical calculations and observations on salt water intrusions. I. A combined geochemical/mixing cell model. *J. Hydrol.* 94, 313-330.
- Appelo, C.A.J., Willemssen, A., Beekman, H.E. & Griffioen, J. (1990): Geochemical calculations and observations on salt water intrusions. II. Validation of a geochemical model with laboratory experiments. *J. Hydrol.* 120, 225-50.
- Aravena, R., Wassenaar, L.I. & Plummer, L.N. (1995): Estimating C-14 groundwater ages in a methanogenic aquifer. *Water Resour. Res.* 31, 2307-2317.
- Benson, B.B. & Krause, D. jr. (1980): Isotopic fractionation of helium during solution. A probe for the liquid state. *J. Solution Chem.* 9, 895-909.
- Bethke, C.M., Torgersen, T. & Park, J. (2000) : The "age of very old groundwater : insights from reactive transport models. *J. Geochem. Explor.* 69-70, 1-4.
- Beyerle, U., Purtschert, R., Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D.M., Loosli, H.H., Wieler, R. & Kipfer, R. (1998): Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an ice-covered region. *Science* 282, 731-734.

- Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D.M., Baur, H., Graf, T. & Kipfer, R. (2000): A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. *Environ. Sci. Technol.* 34, 2042-2050.
- Blaser, P. & Scholtis, A. (1991): Sondierbohrung Siblingen: Dokumentation der Wasserprobenentnahmen und Interpretation der hydrochemischen und isotope-hydrologischen Analysen. Mit Beiträgen von F.J. Pearson, Jr., H.H. Loosli, B.E. Lehmann, P. Baertschi und G. Sattel). Nagra Techn. Bericht NTB 91-22. Nagra, Wettingen.
- Bottinga, Y. (1968): Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen in the system calcite – carbon dioxide – water. *J. Physical Chemistry* 72, 800-808.
- Bottinga, Y. (1969): Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in system calcite – carbon dioxide – graphite – methane – hydrogen and water vapor. *Geochim. Cosmochim. Acta* 33, 49-64.
- Cardenal, J. & Walraevens, K. (1994): Chromatographic pattern in a freshening aquifer (Tertiary Ledo-Paniselian aquifer), Flanders-Belgium. *Mineralogical Magazine* 58A, 146-147.
- Castro, M.C., Stute, M. & Schlosser, P. (2000): Comparison of  $^4\text{He}$  ages and  $^{14}\text{C}$  ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies. *Appl. Geochemistry* 15, 1137-1167.
- Castro, M.C., Jambon, A., de Marsily, G. & Schlosser, P. (1998a): Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin. 1. Measurements and discussion of their origin and mechanisms of vertical transport in the basin. *Water Resour. Res.* 34/10, 2443-2466.
- Castro, M.C., Goblet, P., Ledous, E., Violette, S. & de Marsily, G. (1998b): Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin. 2. Calibration of a groundwater flow model using noble gas isotope data. *Water Resour. Res.* 34/10, 2467-2483.
- Cerling, T.E. (1984): The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth Planet. Sci. Lett.* 71, 229-240.
- Cerling, T.E., Solomon, K.D., Quade, J. & Bowman, J.R. (1991): On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3403-3405.
- Chapelle, F.H. & Knobel, L.L. (1985): Aqueous geochemistry and exchangeable cation composition of glauconite in the Aquia aquifer, Maryland. *Ground Water* 23, 592-599.
- Clark, I.D. & Fritz, P. (1997): Environmental isotopes in hydrogeology. Lewis Publ., Boca Raton, New York, CRC Press LLC.
- Clark, I.D., Bajjali, W.T. & Phipps, G.C. (1996): Constraining  $^{14}\text{C}$  ages in sulphate reducing groundwaters: two case studies from arid regions. *In: Isotopes in Water Resources Management. IAEA Symposium 336, March 1995, Vienna*, 43-56.

- Clarke, W.B., Jenkins, W.B. & Top, Z. (1976): Determination of tritium by mass spectrometric measurement of  $^3\text{He}$ . Intern. J. Appl. Rad. Isotope 27, 217-225.
- Coetsiers, M., Van Camp, M. & Walraevens, K. (*in prep.*): Chap. 3: Belgium 1 – The Ledo Paniselian aquifer. In: Edmunds, W. et al. (2003): Natural Baseline quality of European groundwaters: a basis for aquifer management. Final Report.
- Cook, P.G. & Herczeg, A.L. (2000): Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer, Dordrecht.
- Coplen, T.B., Herczeg, A.L. & Barnes, C. (2000): Isotope engineering – using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems. Chap. 3 in: Cook & Herczeg (2000): Environmental tracers in subsurface hydrology.
- Craig, H. (1953): The geochemistry of the stable carbon isotopes. Geochim. Cosmochim. Acta 3, 53-92.
- Craig, H. (1954): Carbon-13 in plants and the relationships between carbon-13 and carbon-14 in nature. J. of Geology 62, 115-149.
- Dansgaard, W. (1964): Stable isotopes in precipitation. Tellus 16, 436-468.
- Davies, S.N. (1964): Silica in streams and groundwater. Am. J. of Science 262, 870-891.
- Davies, S.N. & DeWeist, R.J.M. (1966): Hydrology. Wiley, 463 p.
- Delecourt (1924, 1925, 1928, 1936, 1938, 1939 und 1941) zitiert in: Walraevens, K. (1990): Hydrogeology and hydrochemistry of the Ledo-Paniselian semi-confined aquifer in East- and West-Flanders. Academiae Analecta AWLSK Klasse der Wetenschappen 52/3, 13-66. Paleis der Academiën, Brussel.
- Drever, J.I. (1988): The Geochemistry of Natural Waters. Second Edition. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ., 392 p.
- Drever, J.I. (1997): The geochemistry of natural waters: surface and groundwater environments, 3<sup>rd</sup> edition. Prentice Hall, New Jersey, 436 p.
- Edmunds, W.M. & Milne, C.J. (eds.) 2001: Palaeowaters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geol. Society, London, Special Publications 189.
- Edmunds et al. (eds.) (2003): Natural Baseline quality in European groundwaters: a basis for aquifer management. EC Framework V Project EVK1-CT1999-0006. Final Report.
- Eichinger, L. (1983): A contribution to the interpretation of  $^{14}\text{C}$  groundwater ages considering the example of a partially confined sandstone aquifer. Radiocarbon 25/2, 347-356.
- Fontes, J.-C. & Garnier, J.M. (1979): Determination of the initial  $^{14}\text{C}$  activity of the total dissolved carbon : a review of the existing models and a new approach. Water Resour. Res. 15, 399-413.

- Fontes, J.-Ch. (1992): Chemical and isotopic constraints on  $^{14}\text{C}$  dating of groundwater. *In*: Taylor, R.E., Long, A. & Kra, R.S. (eds.): Radiocarbon after four decades. Springer-Verlag, New York, 242-261.
- Freeze, R.A. & Cherry, J.A. (1979): Groundwater. Prentice- Hall.
- Friedman, I. & O'Neil, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. *In*: Fleischer, M. (ed.): Data of Geochemistry. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440-KK, 6<sup>th</sup> ed. U.S.G.S., Reston, VA.
- Gat, J.R. (1980): The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation. *In*: Fritz, P. & Fontes, J.-Ch. (eds.): Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 1: The terrestrial environment. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 21-48.
- Gat, J.R. (1981): Isotopic fractionation. *In*: Stable Isotope Hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle, Technical Report Series 210, 21-34. IAEA, Vienna.
- Gat, J.R. (1996): Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle. Annual Rev. Earth Planet Sc. 24, 225-262.
- Hardie, L.A. (1967): The gypsum-anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. American Mineralogist 52/1&2, 171.
- Haq, B.U. & Van Eysinga, F.W.B. (1998): Geological timetable. 5<sup>th</sup> revised enlarged and updated edition. Elsevier Science B.V. ISBN0-444-41362-6. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Heaton, T.E. (1984): Rates and sources of  $^4\text{He}$  accumulation in groundwater. J. Hydrological Sciences 29, 29-47.
- Hem, J.D. (1992): Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geol. Survey Water Supply Paper 2254. 4. revised printing. U.S. Government Printing Office, Washington D.C. 20402.
- Herczeg, A.L. & Edmunds, W.M. (2000): Inorganic ions as tracers. Chap. 2 *in*: Cook & Herczeg: Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer Academic Publ., Boston, Dordrecht, London.
- Ingerson & Pearson (1964): Estimation of age and rate of motion of groundwater by the  $^{14}\text{C}$  method. *In*: Miyake, Y. & Koyama, T. (eds.): Recent research in the field of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry. Maruzen, Tokyo, 263-283.
- Jäckli, H. (1970): Kriterien zur Klassifikation von Grundwasservorkommen. Eclogae geol. Helv. 63/2, 389-434.
- Jost, W. (1960): Diffusion in solids, liquids, and gases. 3<sup>rd</sup> edition Academic Press.
- Kalin, R.M. (2000): Radiocarbon dating of groundwater systems. Chap. 4 *in*: Cook & Herczeg: Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer Academic Publ., Boston, Dordrecht, London.

- Kendall, C. & McDonnell, J.J. (1998): Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier Science, Amsterdam.
- Kropf, S. (1996): Bestimmung der Altersverteilung junger Grundwässer mit Hilfe des Edelgasisotops  $^{85}\text{Kr}$  und Tritium. Unpubl. Diplomarbeit Univ. Bern.
- Langguth, H.-R. & Voigt, R. (1980): Hydrogeologische Methoden. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- Langmuir, D. & Melchior, D. (1985): The geochemistry of Ca, Sr, Ba and Ra sulfates in some deep brines from the Palo Duro Basin, Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 2423-2432.
- Lehmann, B.E. & Loosli, H.H. (1991): Isotopes formed by underground production. *In*: Pearson, F.J. et al.: Applied isotope hydrology – a case study in Northern Switzerland. Elsevier.
- Lehmann, B.E., Davies, S.N. & Fabryka-Martin, J.T. (1993): Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating. *Water Resour. Res.* 29/7, 2027-2040.
- Lehmann, B.E., Loosli, H.H., Purtschert, R. & Andrews, J.N. (1995): A comparison of chloride and helium concentrations in deep groundwaters. *In*: Proceedings of the Symposium on Isotopes in Water Resources Management, IAEA-SM-336/44, 3-17. IAEA, Vienna.
- Leuenberger, M., Siegenthaler, U. & Langway, C.C. (1992): Carbon isotope composition of  $\text{CO}_2$  during the last ice age from an Antarctic ice core. *Nature* 357, 461-466.
- Loosli, H.H., Blaser, P.C., Kropf, S., Mattle, N., Purtschert, R. & Schiffmann, Ch. 1997: Wellenberg Interpretationsbericht – Isotopenuntersuchungen an Quell- und Grundwässern aus dem Wellenberg-Gebiet. Unpubl. Nagra Interner Bericht (NIB 97-08). Nagra, Wettingen.
- Loosli, H.H., Aeschbach-Hertig, W., Barbecot, F., Blaser, P., Darling W.G., Dever, L., Edmunds, W.M., Kipfer, R., Purtschert, R. & Walraevens, K. (2001): Isotopic methods and their hydrogeochemical context in the investigation of palaeowaters. *In*: Edmunds & Milne (eds.): Palaeowaters of Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geological Society, London, Special Publication 189, 193-212.
- Loosli, H.H., Lehmann, B.E. & Däppen, G. (1991): Dating by radionuclides. Chap. 4 *in*: Pearson, F.J. et al.: Applied isotope hydrology. A case study in Northern Switzerland. *Studies in Environmental Science*, 43, Elsevier, Amsterdam, 153-174.
- Mamyrin, B.A. & Tolstikhin, I.N. (1984): Helium Isotopes in Nature. *Developments in Geochemistry* Vol. 3. Elsevier.
- Marine, I.W. (1979): The use of naturally-occurring helium to estimate groundwater velocities for studies of geological storage of radioactive waste. *Water Resour. Res.* 15/5, 1130-1136.

- Marino, B.D., McElroy, M.B., Salawitch, R.J. & Spaulding, W.G. (1992): Glacial-to-interglacial variations in carbon isotopic composition of atmospheric CO<sub>2</sub>. *Nature* 357, 461-466.
- Matthess, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers. 2. Auflage. Gebrüder Borntraeger, Berlin Stuttgart.
- Mook, W.G. (1972): On the reconstruction of the initial <sup>14</sup>C content of ground water from the chemical and isotopic composition. Proc. 8<sup>th</sup> Internat. Conference Radiocarbon Dating. R. Soc. of New Zealand, Wellington, 342-352.
- Mook, W.G. (1980) Carbon-14 in hydrogeological studies. *In*: Fritz, P. & Fontes, J.C. (eds.): Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 1, Elsevier Sci. Publ. Co., Amsterdam, 49-74.
- Mook, W.G. (1986): <sup>13</sup>C in atmospheric CO<sub>2</sub>. *Netherlands J. Sea Res.* 20/(2/3), 211-223.
- Mook, W.G., Bommerson, J.C. & Staverman, W.H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters* 22, 169-176.
- Moser, H. & Rauert, W. (1980): Isotopenmethoden in der Hydrologie. Gebrüder Bornträger, Berlin.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F. & Parkhurst, D.L. (1990): Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitation. *In*: Melchior, D.C. & Basset, R.L. (eds.): Chemical modeling of aqueous systems II. ACS Symp. Ser. 416, 398-413.
- Ozima, M. & Podosek, F.A. (1983): Noble gas geochemistry. Cambridge Univ. Press.
- Palaeaux (1999): PALAEAUX – Management of Coastal Aquifers in Europe: Palaeowaters, natural controls and human influence. Final Report, June 1999. EC Fourth Framework Programme (Climatology and Natural Hazards) ENV4-CT95-0156. BGS Techn. Report, Hydrogeology Series WD/95/35. British Geological Survey Keyworth, Nottingham, NG12566, UK.
- Parkhurst, D.L. (1995): User's guide to PHREEQC – A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport, and inverse geochemical calculations. Water Resour. Investigations Report 95-4227, U.S. Geol. Survey, Lakewood, Colorado.
- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. U.S. Geol. Surv. Water Resour. Investigations Report 95-4259, 312 p.
- Parkhurst, D.L. & Plummer, L.N. (1983): Geochemical models. *In*: Alley, W.M.: Regional ground-water quality, 199-226. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Pearson, F.J. (1965): Use of C-13/C-12 ratios to correct radiocarbon ages of material initially diluted by limestone. *In*: Proceed. of the 6<sup>th</sup> International Conference on Radiocarbon and Tritium Dating, Pulman, Washington, 357.



- Pearson, F.J. & Hanshaw, B.B. (1970): Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. *In: Isotope Hydrology 1970*, IAEA Symposium 129, March 1970, Vienna, 271-286.
- Pearson, F.J., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A. (1991): Applied isotope hydrology – A case study in Northern Switzerland. *Studies in Environmental Science* 43, Elsevier, Amsterdam, 439 p.
- Plummer, N.L., Parkhurst, D.L. & Thorstenson, D.C. (1983): Development of reaction models for groundwater systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 665-685.
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C. & Parkhurst, D.L. (1994): An interactive code (NETPATH) for modeling net geochemical reactions along a flow path, Version 2.0. Water-Resources Investigations Report 94-4169. 130 p. U.S. Geol. Survey October 16, 1994, Revision 2.0. Reston, VA.
- Plummer, L.N., Buspy, J.F., Lee, R.W. & Hanshaw, B.B. (1990): Geochemical modeling in the Madison aquifer in parts of Montana, Wyoming and South Dakota. *Water Resour. Res.* 26, 1981-2014.
- Price, M. (1994): *Introducing Groundwater*. Chapman & Hall, London, 278p.
- Rauber, D., Loosli, H.H., Schmassmann, H. & Andrews, J.N. (1991): Noble gases in groundwater. Chap. 3.3 *in: Pearson et al.: Applied isotope hydrology. A case study in Northern Switzerland. Studies in Environmental Science* 43, Elsevier, Amsterdam, 439 p.
- Rauber, D., Loosli, H.H. & Lehmann, B.E. (1991):  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$  ratios. Chap. 6.5 *in: Pearson et al. (eds.): Applied isotope hydrology – A case study in Northern Switzerland. Studies in Environmental Science* 43, Elsevier, Amsterdam, 439 p.
- Rozanski, K., Araguás-Araguás, L. & Gonfiantini, R. (1993): Isotopic patterns in modern global precipitation. *In: Continental Isotope Indicators of Climate. American Geophys. Union Monograph*.
- Sachs (1974): *Angewandte Statistik. Planung und Auswertung. Methoden und Modelle*, 545 p. Springer-Verlag Berlin.
- Saliège, J.F. & Fontes, J.Ch. (1984): Essai de détermination expérimentale du fractionnement des isotopes  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$  du carbone au cours de processus naturels.
- Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C. & Munnich, K.O. (1989): Tritogenic  $^3\text{He}$  in shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters* 94, 245-254.
- Skougstad, M.W. & Horr, C.A. (1963): Occurrence and distribution of strontium in natural waters. U.S. Geol. Survey Water-Supply Paper 1496-D, D55-D97. U.S. Geological Survey, Alexandria, Virginia.
- Solomon, D.K. & Cook, P.G. (2000):  $^3\text{H}$  and  $^3\text{He}$ . Chap. 13 *in: Cook & Herczeg (2000): Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer Academic Publ., Boston, Dordrecht, London*.

- Solomon, D.K., Hunt, A. & Poreda, R.J. (1996): Source of radiogenic helium-4 in shallow aquifers: implications for dating young groundwater. *Water Resour. Res.* 32/6, 1805-1813.
- Stuiver, M., Reimer, P.J., Bard, E., Beck, J.B., Burr, G., Hughen, K.A., Kromer, B., McCormac, F.G., van der Plicht, J. & Spurk, M. (1998): INTCAL98 Radiocarbon Age Calibration, 24,000–0 cal BP. *Radiocarbon* 40/3, 1041.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1981): *Aquatic chemistry – An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters*. 2<sup>nd</sup> Edition, Wiley Interscience, 780 p.
- Stute, M. & Schlosser, P. (2000): Atmospheric noble gases. *In: Cook & Herczeg* (2000): *Environmental tracers in subsurface hydrology*, 349-377. Kluwer Academic Publ. Boston.
- Stute, M. & Schlosser, P. (1993): Principles and applications of the noble gas paleothermometer. *In: Swart, P.K., Lohmann, K.C., McKenzie, J. & Savin, S. (eds.): Climate change in continental isotopic records*, 89-100. Geophysical Monograph Series Vol. 78. American Geophys. Union, Washington, D.C.
- Stute, M., Sonntag, C., Deak, J. & Schlosser, P. (1992): Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 2051-2067.
- Stute, M., Forster, M., Frischkorn, H., Serejo, A., Clark, J.F., Schlosser, P., Broecker, W.S. & Bonani, G. (1995): Cooling of tropical Brazil (5° C) during the Last Glacial Maximum. *Science* 269, 379-383.
- Stuyfzand, P.J. (1986): A new hydrochemical classification of watertypes: principles and application to the coastal dunes aquifer system of the Netherlands. *Proceed. 9<sup>th</sup> Salt Water Intrusion Meeting in Delft 1986*.
- Stuyfzand, P.J. (1991): A new hydrochemical classification of water types: Principles and application to the coastal-dunes aquifer system of the Netherlands. *In: De Breuck, W. (ed.): Hydrogeology of Salt Water Intrusion. A selection of SWIM Papers*. I.A.H. International Contributions to Hydrogeol. 11, 239-343. Heise Verl.
- Stuyfzand, P.J. (1993): *Hydrochemistry and hydrology of the coastal dune area of the Western Netherlands*. PhD thesis, Free University of Amsterdam.
- Tamers, M.A. (1975): The validity of radiocarbon dates on groundwater. *Geophys. Survey* 2, 217-239.
- Tavernier, R. (1954): Le Quartenaire. *In: Fourmarier, P. (ed.): Prodrome d'une description géologique de la Belgique*. Société Géologique de Belgique, 555-589.
- Todd, D.K. (1980): *Groundwater Hydrology* (2<sup>nd</sup> Edition). John Wiley & Sons, New York.
- Thode, H.G., Shima, M., Rees, C.E. & Krishnamurty, K.V. (1965): Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate, and metal ions. *Canadian J. of Chem.* 43, 582-595.

- Tolstikhin, I., Lehmann, B.E., Loosli, H.H. & Gautschi, A. (1996): Helium and argon isotopes in rocks, minerals and related groundwaters: a case study in Northern Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1497-1514.
- Torgersen, T. (1980): Controls on porefluid concentration of  $^4\text{He}$  and  $^{222}\text{Rn}$  and the calculation of  $^4\text{He}/^{222}\text{Rn}$  ages. *J. Geochem. Explor.* 13, 57-75.
- Torgersen, T. (1989): Terrestrial helium degassing fluxes and the atmospheric helium budget: Implications with respect to the degassing processes of continental crust. *Chem. Geol.* 79, 1-14.
- Torgersen, T. & Clarke, W.B. (1985): Helium accumulation in groundwater. I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal  $^4\text{He}$  in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochim., Cosmochim. Acta* 49, 1211-1218.
- Torgersen, T. & Ivey, G.N. (1985): Helium accumulation in groundwater. II: A model for the accumulation of the crustal  $^4\text{He}$  degassing flux. *Geochim., Cosmochim. Acta* 49, 2445-2452.
- Turekian, K.K. & Wedepohl, K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America Bulletin* 72, 175-191.
- Valocchi, A.J., Street, R.L. & Roberts, P.V. (1981): Transport of ion-exchanging solutes in groundwater: chromatographic theory and field simulation. *Water Resour. Res.* 17, 1517-1527.
- Van Beek, C.G.E.M. & Van der Kooij, D. (1982): Sulfate-reducing bacteria in ground water from clogging and non-clogging shallow wells in the Netherlands river region. *Ground Water* 20, 298-302.
- Vandenbergh, J. (1995a): Timescales, climate and river development. *Quaternary Science Reviews* 14, 631-638.
- Vandenbergh, J. (1995b): The climate of the Younger Dryas in the Netherlands. *Geologie en Mijnbouw* 74, 245-249.
- Van der Kemp, W.J.M., Appelo, C.A.J. & Walraevens, K. (2000): Inverse chemical modelling and radiocarbon dating of palaeogroundwaters: The Tertiary Ledo-Paniselian aquifer in Flanders, Belgium. *Water Resour. Res.* 36/5, 1277-1287.
- Verbruggen, C. (1971): La morphogénèse de la Vallée Falmande, bref aperçu et quelques aspects nouveaux. *Hommes et Terres du Nord, Bull. Soc. Géogr. Lille* 1, 61-67.
- Verbruggen, C., Denys, L. & Kiden, P. (1991): Paleoecologische en geomorfologische evolutie van Laag- en Midden-België tijdens het Laat-Kwartair (Paleo-ecological and geomorphological evolution of Low and Middle Belgium during the late Quaternary). *De Aardrijkskunde* 1991/3, 357-376 (in Dutch).
- Vogel, J.C. (1967): Investigation of groundwater flow with radiocarbon. *In: Isotopes in Hydrology*, 355-368. International Atomic Energy Agency IAEA, Vienna.

- Vogel, J.C. (1970): Carbon-14 dating of groundwater. *In: Isotope Hydrology 1970*, IAEA Symposium 129, March 1979, Vienna, 225-239.
- Vogel, J.C. & Erhart, D. (1963): The use of carbon isotopes in groundwater studies. *Radioisotopes in hydrology*. IAEA, Vienna, 385-395.
- Vogel, J.C., Grootes, P.M. & Mook, W.G. (1970): Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Phys.* 230, 225-238.
- Walraevens, K. (1987): Hydrogeology and hydrochemistry of the Ledo-Paniselian semi-confined aquifer in East- and West-Flanders. PhD thesis (in Dutch, *Hydrogeologie en hydrochemie van het Ledo-Paniselian in Oost- en West-Vlaanderen*). Ghent University, 350 p.
- Walraevens, K. (1988): Application of mathematical modeling of the groundwater flow in the Ledo-Paniselian semi-confined aquifer. *Computer modeling of groundwater flow problems* (edited by F. De Smedt). VUB-Hydrologie 14, 95-114. VUB-Press, Brussels.
- Walraevens, K. (1990): Hydrogeology and hydrochemistry of the Ledo-Paniselian semi-confined aquifer in East- and West-Flanders. *Academiae Analecta AWLSK Klasse der Wetenschappen* 52/3, 13-66. Paleis der Academiën, Brussel.
- Walraevens, K. & Cardenal, J. (1994): Aquifer recharge and exchangeable cations in a Tertiary clay layer (Bartonian clay, Flanders-Belgium). *Mineralogical Magazine* 58A, 955-956.
- Walraevens, K. & Cardenal, J. (1999): Preferential pathways in an Eocene clay: hydrogeological and hydrogeochemical evidence. *In: Aplin, A.C., Fleet, A.J. & Macquaker, J.H.S. (eds.): Muds and Mudstones: Physical and Fluid Flow properties*. Geol. Soc., Special Publ. 158, 175-186. London, GB.
- Walraevens, K. & Lebbe, L. (1989): Groundwater quality in the Tertiary Ledo-Paniselian aquifer in Belgium as a result of fresh-water intrusion into sediments in chemical equilibrium with the sea. *Proceedings 10<sup>th</sup> Salt Water Intrusion Meeting SWIM in Ghent, 1988* (De Breuck, W. & Walschot, L. eds.), *Natuurwet. Tijdschr.* 70, 30-44.
- Walraevens, K., Cardenal-Escarcena, J. & Van Camp, M. (2007): Reaction transport modeling of a freshening aquifer (Tertiary Ledo-Paniselian Aquifer, Flanders-Belgium). *Appl. Geochemistry* 22, 289-305.
- Walraevens, K., Van Camp, M., Lermytte, J., Van der Kemp, W.J.M. & Loosli, H.H. 2001: Pleistocene and Holocene groundwaters in the freshening Ledo-Paniselian Aquifer in Flanders, Belgium. *In: Edmunds, W.M. & Milne, C.J. (eds.): Palaeo-waters in Coastal Europe: evolution of groundwater since the late Pleistocene*. Geol. Society, London, Special Publications 189.
- Walraevens, K., Van Burm, P., Van Camp, M., Lebbe, L., De Ceukelaire, M. & De Breuck, W. (1990): Modélisation hydrodynamique des nappes aquifères du socle paléozoïques et du Landénien dans les Flandres belges et françaises. *Annales Société Géologique du Nord* CIX, 73-85.

- Whiticar, M.J., Faber, E. & Schoell, M. (1986): Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation – isotope evidence. *Geochim Cosmochim. Acta* 50, 693-709.
- Zagwijn, W.H. (1991): *Geologie van Nederland. Part 1: Nederland in het Holocene The Netherlands during the Holocene*. 2<sup>nd</sup> edition, 42 p. Netherlands Inst. of Appl. Geoscience TNO, National Geological Survey BS01 (in Dutch).
- Zhao, X., Fritz, T.L.B., Quinodoz, H.A.M., Bethke, C.M. & Torgersen, Th. (1998): Controls on the distribution and isotopic composition of helium in deep groundwater flows. *Geology* 26/4, 291-294.
- Zuber, A. (1986): Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems. *In*: Fritz, P. & Fontes, J.C. (eds.): *Handbook of Environmental Geochemistry, Volume 2, The Terrestrial Environment B*: Elsevier, p. 1-59.

## **8 DANKSAGUNG**

Ich danke allen, die zum Gelingen und Abschluss dieser Arbeit beigetragen haben – sei es durch wissenschaftliche Ratschläge und Fragen oder durch aufmunternde Kommentare – von ganzem Herzen.

Mein spezieller Dank gilt Prof. Kristine Walraevens, die sich mir und meiner Arbeit "erbarmte" und mich tatkräftig dabei unterstützte, meine Dissertation doch noch abzuschliessen. Ausserdem möchte ich Werner Aeschbach-Hertig dafür danken, dass er sich bereit erklärte, meine Arbeit bezüglich der Edelgase zu beraten und als Zweitkorrektor zu begleiten.

## **Anhang A**

### **Hydrochemische und isotopenhydrologische Rohdaten**

Probenahmedaten, hydrochemische Daten [mg/l]  
und Messparameter, Isotopendaten, Wassertypen

Probe	x	y	z	Top Filter	Tiefe	Tiefe	Datum			
	km	km	m ü.M.	m u.T.	m u.T.	m u.M.	Jahr	Monat	Tag	
<b>TB532</b>	87.91	204.26	29	58	60	31	97	7	7	
<b>MW901</b>	89.24	210.62	8	30	30	22	97	7	10	
<b>VZELE</b>	101.16	213.05	5	70	70	65	97	7	10	
<b>GD034</b>	97.06	219.78	3.5	75	75	71.5	97	7	10	
<b>GROEDE</b>	89.725	232.05		117	187	187	97	7	7	
<b>1</b>	89.138	207.447	19		40	21	98	5	4	
<b>2</b>	88.145	209.34	20		56	36	98	5	4	
<b>3</b>	89.534	210.739	8		60	52	98	5	4	
<b>4</b>	91.22	209.86	7		68	61	98	5	4	
<b>5</b>	91.18	210.82	7		48	41	98	5	5	
<b>6</b>	89.5	212.8	3	36.5	46.5	43.5	98	5	5	
<b>7</b>	93.043	213.138	4		70	66	98	5	5	
<b>8</b>	88.483	209.538	15		35	20	98	5	6	
<b>9</b>	92.83	213.88	4		60	56	98	5	6	
<b>10</b>	92.98	215.58	4		60	56	98	5	6	
<b>11</b>	94.04	219.54	3		80	77	98	5	6	
<b>12</b>	86.9	203.05	24		20	-4	98	5	7	
<b>13</b>	88.136	205.627	20		35	15	98	5	7	
<b>14</b>	92.36	206.33	6		30	24	98	5	7	
<b>15</b>	93.11	208.8	9		32	23	98	5	8	
<b>16</b>	95.61	207.545	8		35	27	98	5	13	
<b>17</b>	96.43	209.64	8		59	51	98	5	13	
<b>18</b>	95.82	210.63	6		55	49	98	5	13	
<b>19</b>	96.675	211.772	6		49	43	98	5	13	
<b>20</b>	96.245	212.895	5		56	51	98	5	14	
<b>21</b>	97.43	214.49	4	56	66	62	98	5	14	
<b>22</b>	97.194	217.732	3		82	79	98	5	14	
<b>23</b>	94.97	218.52	3		92	89	98	6	4	
<b>24</b>	87.65	211.97	6		32	26	98	6	5	
<b>25</b>	86.67	209.97	11		45	34	98	6	5	
<b>26</b>	97.63	215.75	5		75	70	98	6	8	
<b>27</b>	96.6	208.63	9		53	44	98	6	8	
<b>28</b>	97.97	204.8	7		50	43	98	6	16	
<b>29</b>	98.87	209.79	8		60	52	98	6	16	
<b>30</b>	98.83	211.12	7		60	53	98	6	16	
<b>31</b>	102.2	214.6	4		80	76	98	6	16	
<b>32</b>	92.267	213.3	4		50	46	2001	7	3	
<b>33</b>	93.85	211.725	5		50	45	2001	7	6	
<b>34</b>	93.051	211.868	5		50	45	2001	7	6	
<b>6neu</b>	89.5	212.8	3		52	49	2001	7	3	
<b>7neu</b>	93.043	213.138	4		70	66	2001	7	2	
<b>9neu</b>	92.83	213.88	4		60	56	2001	7	2	
<b>18neu</b>	95.82	210.63	6		55	49	2001	7	6	
<b>27neu</b>	96.6	208.63	9		53	44	2001	7	3	
<b>28neu</b>	97.97	204.8	7		50	43	2001	9	11	
<b>TB532neu</b>	87.91	204.26	29	58	60	31	2001	9	13	
<b>MW901neu</b>	89.24	210.62	8	30	30	22	2001	9	10	
<b>VZELEneu</b>	101.16	213.05	5	70	70	65	2001	9	7	
<b>GD034neu</b>	97.06	219.78	3.5	75	75	71.5	2001	9	11	



Probe	GW Temp. ° C	Redoxpotenzial mV	El. Leitfähigkeit µS/cm	pH (Feld)	Gesamthärte °F
TB532	13.3	145.00	555	7.11	24.93
MW901	11.2	267	648	7.95	26.27
VZELE	12.6	232	1433	8.44	4.35
GD034	13.5	321	2265	8.49	7.04
GROEDE	14.9	228	5703	7.76	12.70
1	11.2	88	795	7.27	33.8
2	11.7	69	738	7.39	32.1
3	12	103	729	7.45	27.2
4	12.3	155	772	7.84	26.8
5	12.3	266	818	8.18	4.6
6	12.4	145	658	7.81	21.5
7	12	24	619	7.78	18.8
8	11.8	43	766	7.42	31.2
9	11.8	235	679	8.20	7.4
10	12.4	216	938	8.36	2.6
11	13.1		2035	8.18	5.9
12	12.4	-110	696	7.23	30.4
13	11.7	70	790	7.44	36.5
14	11.6	-58	665	7.24	23.6
15	12.7	3	915	7.46	44.7
16	12.2	-54	604	7.30	28.2
17	13.4	-22	1021	7.73	26.2
18	13.7	-62	1002	7.80	13.5
19	12.9	242	843	8.18	3.0
20	12.9	133	1053	8.36	2.7
21	13	89	1467	8.18	3.1
22	14.5	-65	2393	8.17	4.7
23	14.1	123	1611	8.20	2.4
24	11.8	127	559	7.45	28.8
25	12.2	126	607	7.31	35.0
26	12.3	66	1400	8.02	3.3
27	12.2	-65	903	7.51	47.0
28	11.9	-87	864	7.29	37.1
29	13	-9	819	8.20	3.4
30	12.3	-103	817	7.98	4.5
31	13.3	-24	2540	8.06	8.3
32	12.6	272	642	6.90	17.7
33	12.3	294	752	6.90	21.9
34	12.3	275	763	6.90	28.9
6neu	12.7	272	612	6.80	22.0
7neu	12.2	3.7	574	6.7	18.5
9neu	12.3	253	644	7	7.0
18neu	11.2	268	844	6.90	14.6
27neu	12.8	227	1010	6.5	48.8
28neu	11.9	265		7	23.5
TB532neu	12.2	284	386	7.1	27.4
MW901neu	10.9	293	650	7.5	27.7
VZELEneu	12.4	242	1456	7.6	5.1
GD034neu	12.6	265		7.9	6.6

Probe	Na <sup>+</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	Mg <sup>2+</sup> mg/l	Ca <sup>2+</sup> mg/l	Mn <sup>2+</sup> mg/l	Fe <sup>2+</sup> / Fe <sub>tot</sub> mg/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mg/l
TB532	19.0	14.6	19.2	68.3	0.24	3.51	0.67
MW901	42.4	31.9	35.3	47.1	0.01	0.38	1.19
VZELE	372.1	14.3	6.6	6.5	0.00	0.05	0.54
GD034	703.5	29.4	10.6	10.8	0.00	0.07	0.65
GROEDE	1686.0	72.0	18.6	20.2	0.05	0.11	1.60
1	22.8	34.5	40.8	68.1	0.00	0.56	0.94
2	19.4	32.9	40.0	62.9	0.02	0.59	0.72
3	40.0	22.8	25.8	66.6	0.02	0.46	0.49
4	55.4	28.8	28.5	60.2	0.01	0.29	0.56
5	172.5	9.1	3.8	12.0	0.00	0.42	0.22
6	45.5	31.3	30.1	36.5	0.01	0.40	3.23
7	50.0	31.7	25.9	32.7	0.00	0.10	2.43
8	24.6	35.5	42.1	55.7	0.00	0.60	0.88
9	124.4	25.1	10.1	13.2	0.00	0.32	1.17
10	219.0	15.1	3.3	5.0	0.00	0.30	0.44
11	490.0	23.4	8.4	10.0	0.00	0.30	0.64
12	25.5	3.3	8.1	108.3	0.13	4.42	0.24
13	20.3	31.1	40.8	79.1	0.00	0.43	0.86
14	48.8	9.1	8.9	79.9	0.18	1.79	2.57
15	29.7	38.0	61.3	78.3	0.01	0.90	2.81
16	10.2	25.7	26.5	69.1	0.05	0.88	4.50
17	119.0	43.1	43.9	32.8	0.02	0.57	1.76
18	156.9	29.2	21.7	18.2	0.01	0.56	1.44
19	228.9	16.5	4.9	4.0	0.00	0.30	0.46
20	225.5	15.3	4.3	4.0	0.00	0.30	0.45
21	317.5	17.9	5.3	3.6	0.00	0.31	0.43
22	507.3	22.6	7.8	6.0	0.00	0.38	0.47
23	445.0	16.6	4.1	2.9	0.01	0.16	0.40
24	24.6	36.9	41.1	47.7	0.03	0.35	2.75
25	20.9	36.0	49.1	59.5	0.03	0.49	0.80
26	364.5	20.0	6.0	3.5	0.00	0.08	0.42
27	52.3	54.2	79.7	57.1	0.03	0.59	1.95
28	115.4	17.0	22.8	111.1	0.15	3.02	3.70
29	210.8	18.5	5.4	4.8	0.00	0.09	0.62
30	202.8	18.5	6.3	7.5	0.01	0.23	0.68
31	635.5	33.5	13.7	10.8	0.01	0.17	0.80
32	75.9	39.4	26.75	26.78	0.01	0.23	1.63
33	89.4	41.0	35.2	29.6	0.01	0.30	2.37
34	63.6	44.5	46.8	38.5	0.01	0.37	2.25
6neu	48.2	34.7	31.2	36.55	0.01	0.25	3.39
7neu	56.5	34.08	26.65	30.24	0.01	0.29	2.28
9neu	128.5	26.74	10.3	10.98	0	0.14	0.85
18neu	157.8	34.0	22.5	21.42	0.00	0.24	1.47
27neu	49.05	58.24	80.8	62.5	0.01	0.74	2.02
28neu	224.6	17.26	15.75	68.35	0.08	1.96	2.85
TB532neu	21.43	13.5	22.9	71.98	0.21	2.8	0.59
MW901neu	42.2	36.02	38.6	47.44	0	0.28	1.01
VZELEneu	348.8	24.46	8.25	6.76	0	0.05	0.46
GD034neu	628	30.17	11.25	7.95	0	0.09	0.66

Probe	Cl <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l	F <sup>-</sup> mg/l
TB532	45.8	102.6	1.3	178.1	0.0	0.20	0.09	0.07
MW901	20.6	55.5	1.3	388.0	0.0	4.30	0.01	0.16
VZELE	198.0	24.5	1.1	614.9	25.2	5.50	0.00	0.92
GD034	684.0	73.4	0.3	657.6	27.6	2.60	0.01	0.88
GROEDE	2010.0	300.0	0.7	885.1	0.0	0.51	0.00	0.53
1	29.5	70.3	0.8	378.2	0.0	2.80	0.01	
2	24.2	50.1	0.8	386.1	0.0	3.00	0.03	
3	19.8	40.5	1.3	387.4	0.0	2.95	0.01	
4	25.5	81.3	1.3	354.4	0.0	3.80	0.02	
5	37.5	56.4	1.2	372.1	0.0	2.85	0.02	
6	12.7	2.6	1.0	411.8	0.0	4.28	0.02	
7	13.3	2.6	0.9	383.7	0.0	4.20	0.01	
8	23.6	45.7	1.0	389.8	0.0	4.40	0.03	
9	14.4	0.5	6.2	431.3	0.0	2.45	0.04	
10	24.2	3.0	1.4	577.1	18.0	3.05	0.01	
11	446.7	19.6	1.0	666.7	0.0	2.95	0.03	
12	43.0	32.5	0.8	327.6	0.0	6.25	0.00	
13	29.3	93.0	0.7	370.3	0.0	3.95	0.20	
14	15.8	16.4	1.1	384.9	0.0	3.13	0.00	
15	11.5	1.2	1.2	650.0	0.0	3.73	0.00	
16	19.3	4.5	1.5	394.7	0.0	2.55	0.03	
17	9.3	0.9	0.9	680.8	0.0	3.37	0.04	
18	11.4	1.9	0.8	612.4	0.0	2.02	0.02	
19	16.1	1.7	0.8	632.0	0.0	2.13	0.00	
20	14.7	1.3	1.0	640.0	0.0	2.07	0.02	
21	101.0	14.2	0.9	686.3	0.0	1.75	0.03	
22	393.4	36.3	1.0	683.8	0.0	1.60	0.02	
23	262.1	15.0	1.3	741.8	0.0	1.53	0.00	
24	19.3	59.3	0.6	369.1	0.0	1.85	0.00	
25	29.9	87.2	0.5	398.9	0.0	2.00	0.00	
26	202.9	31.7	1.0	678.9	0.0	1.50	0.00	
27	12.2	1.5	1.0	774.7	0.0	2.93	0.00	
28	8.6	0.8	0.4	818.6	0.0	0.57	0.00	
29	17.3	0.2	0.7	623.4	0.0	0.80	0.00	
30	22.5	0.2	0.7	607.6	0.0	0.30	0.00	
31	632.4	80.8	0.7	704.6	0.0	0.80	0.00	
32	11.0	4.8	0.2	439.2	0.0	0.63	0.02	
33	8.7	4.0	0.2	530.7	0.0	0.87	0.01	
34	8.4	4.5	0.3	545.3	0.0	1.00	0.02	
6neu	11.2	8.0	0.3	416.0	0.0	0.72	0.01	
7neu	7.94	2.7	0.07	411.75	0	0.28	0.02	
9neu	11.67	3.61	0.12	437.98	0	0.18	0.02	
18neu	9.3	8.7	0.2	605.1	0.0	0.62	0.01	
27neu	10.97	4.03	0.28	756.4	0	1.24	0.02	
28neu	8.16	3.04	0.09	889.38	0	0.26	0.01	
TB532neu	47.63	139.72	0.06	165.92	0	0.5		
MW901neu	18.46	64.18	0.2	397.11	0	0.36		
VZELEneu	217.88	21.71	0.6	643.55	0	0		
GD034neu	580.44	87.82	0.42	700.89	0	0		

Probe	S <sup>2-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Sr	TDS	Wassertyp	Wassertyp
		mg/l	mg/l	mg/l	nach Stuyfzand	nach Jackli
TB532	0.08			453.6	F2-Camix +	<u>Ca</u> Mg (Na) HCO <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> Cl
MW901	0.16			628.2	F3-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Ca Na (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> )
VZELE	0.02			1270.3	Fb*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> Cl
GD034	0.12			2201.4	B0-NaCl +	<u>Na</u> <u>Cl</u> HCO <sub>3</sub>
GROEDE	0.00			4995.4	Bs1-NaCl +	<u>Na</u> <u>Cl</u> (HCO <sub>3</sub> )
1	0.00	17.2	0.764	669.2	F2-CaHCO <sub>3</sub> +	Ca Mg (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> )
2	0.00	21.85	0.873	647.5	F2-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Ca (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> )
3	0.00	17.43	0.672	632.2	F2-CaHCO <sub>3</sub> +	Ca Mg Na <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> )
4	0.00	18.2	0.682	667.0	F2-CaHCO <sub>3</sub> +	Ca Na Mg <u>HCO<sub>3</sub></u> SO <sub>4</sub>
5	0.00	12.09	0.094	690.3	F*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> ) (Cl)
6	0.00	19.69	0.598	611.6	F2-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Na Ca (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
7	0.00	14.78	0.481	576.6	F1-MgHCO <sub>3</sub> +	Na Mg Ca (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
8	0.00	15.87	0.891	656.6	F2-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Ca (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> )
9	0.00	15.43	0.251	662.7	F0-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u>
10	0.00	9.25	0.127	899.2	F*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u>
11	0.00	5.88	0.226	1697.8	B0-NaCl +	<u>Na</u> <u>Cl</u> HCO <sub>3</sub>
12	0.00	9.07	0.404	593.5	F2-CaHCO <sub>3</sub> °	<u>Ca</u> (Na) <u>HCO<sub>3</sub></u> (Cl)
13	0.00	15.83	0.889	712.7	F2-CaHCO <sub>3</sub> +	Ca Mg <u>HCO<sub>3</sub></u> SO <sub>4</sub>
14	0.00	17.95	0.386	619.0	F2-CaHCO <sub>3</sub> +	<u>Ca</u> Na (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u>
15	0.00	23.8	1.052	933.3	F3-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Ca (Na) <u>HCO<sub>3</sub></u>
16	0.16	24.09	0.559	616.2	F2-CaHCO <sub>3</sub> +	Ca Mg <u>HCO<sub>3</sub></u>
17	0.00	23.08	0.821	994.2	F2-NaHCO <sub>3</sub> +	Na Mg (Ca) <u>HCO<sub>3</sub></u>
18	0.00	21.17	0.394	914.1	F1-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u>
19	0.00	10.99	0.057	957.0	F*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u>
20	0.02	12.73	0.095	961.7	F*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u>
21	0.00	10.79	0.12	1202.1	F*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> (Cl)
22	0.02	10.09	0.204	1715.0	B*-Namix +	<u>Na</u> HCO <sub>3</sub> Cl
23	0.00	11.19	0.118	1548.1	Fb*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> Cl
24	0.00	19.17	0.705	671.3	F2-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Ca (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> )
25	0.00	21.73	0.956	758.1	F2-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Ca (K) (Na) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> )
26	0.00	10.04	0.145	1372.6	Fb*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> Cl
27	0.00	25.05	1.319	1118.5	F3-MgHCO <sub>3</sub> +	<u>Mg</u> Ca (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
28	0.00	23.54	0.451	1182.2	F2-CaHCO <sub>3</sub> +	Ca Na (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u>
29	0.00	9.22	0.174	950.0	F*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u>
30	0.00	9.83	0.153	937.3	F*-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u>
31	0.03	11.64	0.421	2187.9	B0-NaCl +	<u>Na</u> <u>Cl</u> HCO <sub>3</sub>
32				658.5	F1-NaHCO <sub>3</sub> +	Na Mg (Ca) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
33				808.4	F2-NaHCO <sub>3</sub> +	Na Mg (Ca) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
34				823.6	F2-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Na (Ca) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
6neu				590.6	F2-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Na Ca (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
7neu				572.8	F1-MgHCO <sub>3</sub> +	Na Mg Ca (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
9neu				631.1	F0-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u>
18neu				861.5	F1-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> (Mg) <u>HCO<sub>3</sub></u>
27neu				1026.3	F3-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Ca (Na) (K) <u>HCO<sub>3</sub></u>
28neu				1231.8	F2-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> Ca <u>HCO<sub>3</sub></u>
TB532neu				487.2	F2-Camix +	<u>Ca</u> Mg (Na) SO <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> (Cl)
MW901neu				645.9	F2-MgHCO <sub>3</sub> +	Mg Ca Na (K) <u>HCO<sub>3</sub></u> (SO <sub>4</sub> )
VZELEneu				1272.5	Fb0-NaHCO <sub>3</sub> +	<u>Na</u> <u>HCO<sub>3</sub></u> Cl
GD034neu				2047.7	B0-NaCl +	<u>Na</u> <u>Cl</u> HCO <sub>3</sub>

Probe	He <sub>gesamt</sub> cc STP/g	He <sub>rad</sub> cc STP/g	err He <sub>rad</sub>	NGT ° C	err NGT ° C	ΔNe %	<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar %	Ar <sub>gesamt</sub> cc/cc
TB532	1.196E-07	6.19E-08	1.23E-09	10.10	1.41	24.02	296.340	4.512E-04
MW901	9.572E-07	8.93E-07	8.79E-09	5.55	0.64	31.30	295.647	4.768E-04
VZELE	3.896E-06	3.85E-06	3.12E-08	6.05	1.09	10.34	296.041	4.486E-04
GD034	4.726E-06	4.68E-06	3.79E-08	6.24	0.66	7.78	295.840	4.294E-04
GROEDE	1.280E-05	1.28E-05	1.03E-07	10.53	0.60	10.48	296.411	4.200E-04
1	2.720E-07	2.10E-07	2.108E-09	7.73	1.20	31.02	296.375	4.879E-04
2	3.079E-07	2.48E-07	2.333E-09	7.42	1.02	26.98	295.752	4.815E-04
3	8.156E-07	7.51E-07	5.850E-09	8.15	0.89	35.96	296.164	4.758E-04
4	1.386E-06	1.32E-06	9.869E-09	8.24	1.72	34.82	295.901	4.896E-04
5	8.693E-07	8.18E-07	6.369E-09	8.99	0.60	10.15	296.851	4.344E-04
6	2.425E-06	2.37E-06	1.721E-08	3.24	1.03	18.94	296.701	5.301E-04
7	2.153E-06	2.10E-06	1.535E-08	1.10	0.38	6.68	296.481	4.877E-04
8	3.371E-07	2.75E-07	2.600E-09	4.64	0.58	28.69	295.927	4.955E-04
9	2.283E-06	2.23E-06	1.626E-08	1.75	0.38	7.16	296.112	4.795E-04
10	2.337E-06	2.28E-06	1.653E-08	4.97	1.42	14.63	296.041	4.735E-04
11	3.308E-06	3.26E-06	2.341E-08	6.30	0.89	9.04	295.857	4.465E-04
12	3.916E-08	1.30E-09	1.088E-09	10.38	0.52	-15.23	295.867	3.652E-04
13	1.581E-07	9.63E-08	1.433E-09	8.61	1.10	31.50	296.428	4.730E-04
14	8.053E-07	7.47E-07	5.752E-09	9.73	1.24	25.69	296.033	4.513E-04
15	1.262E-07	1.04E-07	9.486E-10	8.89	1.05	-51.10	295.998	2.461E-04
16	5.235E-08	-2.58E-10	1.953E-09	11.64	1.00	14.16	295.682	4.168E-04
17	6.766E-07	6.49E-07	4.806E-09	6.59	1.74	-41.11	295.787	2.653E-04
18	9.796E-07	9.44E-07	7.005E-09	4.93	0.66	-23.77	295.848	3.369E-04
19	2.341E-06	2.29E-06	1.657E-08	4.59	0.62	13.40	295.822	4.617E-04
20	2.564E-06	2.51E-06	1.814E-08	4.47	0.81	15.24	295.384	4.724E-04
21	2.736E-06	2.69E-06	1.941E-08	6.75	0.76	11.57	295.568	4.583E-04
22	3.382E-06	3.34E-06	2.395E-08	6.12	0.49	6.63	296.120	4.514E-04
23	3.762E-06	3.71E-06	2.662E-08	4.72	0.65	17.46	296.507	4.727E-04
24	5.563E-07	4.98E-07	4.685E-09	4.64	1.12	22.62	295.734	5.050E-04
25	2.595E-07	1.99E-07	2.235E-09	9.11	1.04	28.65	295.883	4.895E-04
26	2.831E-06	2.78E-06	2.003E-08	5.54	0.83	9.85	295.384	4.540E-04
27	4.549E-07	4.40E-07	3.227E-09	6.92	1.38	-68.02	295.384	1.521E-04
28	1.866E-06	1.85E-06	8.215E-08	9.38	3.65	-64.83	294.739	1.443E-04
29	2.186E-06	2.13E-06	1.556E-08	4.43	0.41	14.14	295.787	4.559E-04
30	2.359E-06	2.30E-06	1.678E-08	4.55	0.34	12.30	295.883	4.498E-04
31	6.295E-06	6.25E-06	4.455E-08	8.41	1.15	11.80	296.182	4.279E-04
32	1.891E-06	1.84E-06	1.338E-08	2.65	0.28	7.80	296.534	4.617E-04
33	1.246E-06	1.21E-06	2.544E-08	3.96	1.56	-17.18	296.569	3.663E-04
34	1.388E-06	1.35E-06	4.455E-08	7.63	2.08	-9.39	296.349	3.524E-04
6neu	2.485E-06	2.43E-06	1.742E-08	0.60	1.98	17.26	296.472	5.245E-04
7neu	2.178E-06	2.13E-06	1.538E-08	0.66	0.29	3.62	296.596	4.835E-04
9neu	2.287E-06	2.23E-06	1.613E-08	1.26	0.28	7.45	295.998	4.771E-04
18neu	9.643E-07	9.31E-07	2.879E-08	3.40	1.99	-27.14	296.156	3.269E-04
27neu	3.784E-07	3.63E-07	9.156E-09	6.77	3.22	-66.39	294.748	1.571E-04
28neu								
TB532neu								
MW901neu								
VZELEneu								
GD034neu								

Probe	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}$ korr ‰	$\delta\text{D}$ ‰	$\delta\text{D}$ korr ‰	$^{14}\text{C}$ pmc pmC	$\delta^{13}\text{C}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}$ Hydro. ‰	$\delta^{13}\text{C}$ int.pol. ‰
<b>TB532</b>					53.8 ± 0.5	-16.3 ± 0.1		-13.25
<b>MW901</b>	-6.57	-6.58	-50.90	-50.95	20.2 ± 0.2	-15.6 ± 0.1		-12.7
<b>VZELE</b>	-7.05	-7.13	-61.87	-62.42	0.5 ± 0.1	-9.2 ± 0.1		-7.7
<b>GD034</b>	-7.06	-7.34	-51.81	-52.57	0.5 ± 0.1	-4.6 ± 0.1		-4.2
<b>GROEDE</b>	-5.89	-6.59	-38.90	-43.50	< 0.2	-3.9 ± 0.1		-3.60
<b>1</b>	-7.24	-7.25	-49.85	-49.93	3.6 ± 0.1	-13.8 ± 0.5		-11.3
<b>2</b>	-6.50	-6.51	-46.75	-46.81	11.4 ± 0.1	-15.5 ± 0.5		-12.6
<b>3</b>	-7.39	-7.40	-49.35	-49.40	18.7 ± 0.2	-15.7 ± 0.5		-12.75
<b>4</b>	-7.31	-7.32	-50.12	-50.19	15.4 ± 0.2	-17.4 ± 0.5	-14.4 ± 0.3	-14.4
<b>5</b>	-7.29	-7.30	-50.05	-50.15	15.4 ± 0.2	-17.1 ± 0.5		-13.8
<b>6</b>	-7.52	-7.53	-52.05	-52.08	1.1 ± 0.1	-14.9 ± 0.5	-14.4 ± 0.3	-12.1
<b>7</b>	-7.28	-7.29	-49.75	-49.78	1.2 ± 0.1	-13.5 ± 0.5	-11.7 ± 0.3	-11.7
<b>8</b>	-7.34	-7.35	-48.85	-48.91	3.0 ± 0.1	-17.9 ± 0.5		-14.45
<b>9</b>	-7.01	-7.02	-49.50	-49.54	3.6 ± 0.1	-14.9 ± 0.5	-11.1 ± 0.3	-11.1
<b>10</b>	-7.14	-7.15	-49.05	-49.11	4.3 ± 0.1	-10.1 ± 0.5	-8.4 ± 0.3	-8.4
<b>11</b>	-7.14	-7.31	-49.35	-50.54	0.9 ± 0.1	-10.9 ± 0.5		-9
<b>12</b>	-6.64	-6.66	-48.55	-48.66	64.7 ± 0.3	-15.7 ± 0.5		-12.75
<b>13</b>	-6.97	-6.98	-48.95	-49.03	11.0 ± 0.1	-15.5 ± 0.5		-12.6
<b>14</b>	-6.21	-6.22	-46.65	-46.69	39.70 ± 0.2	-11.50 ± 0.5		-9.50
<b>15</b>	-5.75	-5.75	-44.45	-44.48	10.20 ± 0.1	-9.50 ± 0.5		-8.00
<b>16</b>	-6.91	-6.92	-47.85	-47.90	25.80 ± 0.2	-3.60 ± 0.5		-3.40
<b>17</b>	-6.07	-6.07	-43.35	-43.37	21.40 ± 0.2	-4.70 ± 0.5		-4.25
<b>18</b>	-6.17	-6.17	-44.75	-44.78	9.10 ± 0.1	-10.60 ± 0.5		-8.80
<b>19</b>	-6.93	-6.94	-49.15	-49.19	0.40 ± 0.1	-13.30 ± 0.5		-10.90
<b>20</b>	-7.11	-7.12	-51.25	-51.29	0.40 ± 0.1	-11.20 ± 0.5	-9.50 ± 0.3	-9.30
<b>21</b>	-7.19	-7.23	-52.45	-52.73	0.50 ± 0.1	-8.30 ± 0.5	-6.80 ± 0.3	-7.00
<b>22</b>	-7.13	-7.28	-49.95	-51.01	1.50 ± 0.1	-6.40 ± 0.5		-5.60
<b>23</b>	-7.26	-7.36	-50.05	-50.75	0.20 ± 0.1	-7.50 ± 0.5	-6.60 ± 0.3	-6.60
<b>24</b>	-7.17	-7.18	-50.45	-50.50	2.60 ± 0.1	-15.30 ± 0.5		-12.45
<b>25</b>	-6.99	-7.00	-49.45	-49.53	6.00 ± 0.1	-16.40 ± 0.5		-13.30
<b>26</b>	-7.19	-7.27	-50.55	-51.10	0.40 ± 0.1	-7.30 ± 0.5		-6.30
<b>27</b>	-5.32	-5.32	-41.50	-41.53	27.70 ± 0.2	0.90 ± 0.5		-0.70
<b>28</b>	-5.55	-5.55	-40.55	-40.57	27.80 ± 0.2	2.90 ± 0.5		0.70
<b>29</b>	-7.15	-7.16	-51.05	-51.10	2.00 ± 0.1	-10.20 ± 0.5		-8.50
<b>30</b>	-7.14	-7.15	-51.86	-51.92	2.30 ± 0.1	-9.90 ± 0.5		-8.30
<b>31</b>	-6.88	-7.12	-49.50	-51.20	1.40 ± 0.1	-5.70 ± 0.5	-4.90 ± 0.3	-4.90
<b>32</b>					3.20 ± 0.1	-9.90 ± 0.2		
<b>33</b>					7.80 ± 0.1	-7.90 ± 0.2		
<b>34</b>					10.50 ± 0.4	-6.70 ± 0.2		
<b>6neu</b>					1.90 ± 0.1	-13.30 ± 0.2		
<b>7neu</b>					2.30 ± 0.1	-11.10 ± 0.2		
<b>9neu</b>					0.60 ± 0.1	-10.70 ± 0.2		
<b>18neu</b>					10.10 ± 0.1	-8.20 ± 0.2		
<b>27neu</b>					30.50 ± 0.2	2.10 ± 0.2		
<b>28neu</b>					29.60 ± 0.2	4.20 ± 0.2		
<b>TB532neu</b>					46.70 ± 0.3	-11.20 ± 0.2		
<b>MW901neu</b>					18.90 ± 0.2	-14.30 ± 0.2		
<b>VZELEneu</b>					0.90 ± 0.1	-7.50 ± 0.2		
<b>GD034neu</b>					4.00 ± 0.1	-4.90 ± 0.2		

## **Anhang B**

### **Hydrochemische Daten [meq/l]**

Hydrochemiedaten, Summenparameter,  
Daten für die Klassifikation nach Jäckli

Probe	Na <sup>+</sup> meq/l	Mg <sup>2+</sup> meq/l	Ca <sup>2+</sup> meq/l	K <sup>+</sup> meq/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> meq/l	Fe <sup>2+</sup> meq/l	Mn <sup>2+</sup> meq/l	Sr <sup>2+</sup> meq/l
TB532	0.8	1.6	3.4	0.4	0.04	0.1257	0.0087	
MW901	1.8	2.9	2.4	0.8	0.07	0.0136	0.0004	
VZELE	16.2	0.5	0.3	0.4	0.03	0.0018	0.0001	
GD034	30.6	0.9	0.5	0.8	0.04	0.0025	0.0001	
GROEDE	73.3	1.5	1.0	1.8	0.09	0.0039	0.0018	
1	1.0	3.4	3.4	0.9	0.05	0.0201	0.0001	0.01744
2	0.8	3.3	3.1	0.8	0.04	0.0211	0.0007	0.01993
3	1.7	2.1	3.3	0.6	0.03	0.0165	0.0007	0.01534
4	2.4	2.3	3.0	0.7	0.03	0.0104	0.0004	0.01557
5	7.5	0.3	0.6	0.2	0.01	0.0150	0.0001	0.00215
6	2.0	2.5	1.8	0.8	0.18	0.0143	0.0004	0.01365
7	2.2	2.1	1.6	0.8	0.13	0.0036	0.0001	0.01098
8	1.1	3.5	2.8	0.9	0.05	0.0215	0.0001	0.02034
9	5.4	0.8	0.7	0.6	0.06	0.0115	0.0001	0.00573
10	9.5	0.3	0.2	0.4	0.02	0.0107	0.0001	0.00290
11	21.3	0.7	0.5	0.6	0.04	0.0107	0.0001	0.00516
12	1.1	0.7	5.4	0.1	0.01	0.1583	0.0047	0.00922
13	0.9	3.4	3.9	0.8	0.05	0.0154	0.0001	0.02029
14	2.1	0.7	4.0	0.2	0.14	0.0641	0.0066	0.00881
15	1.3	5.0	3.9	1.0	0.16	0.0322	0.0004	0.02401
16	0.4	2.2	3.4	0.7	0.25	0.0315	0.0018	0.01276
17	5.2	3.6	1.6	1.1	0.10	0.0204	0.0007	0.01874
18	6.8	1.8	0.9	0.7	0.08	0.0201	0.0004	0.00899
19	10.0	0.4	0.2	0.4	0.03	0.0107	0.0001	0.00130
20	9.8	0.3	0.2	0.4	0.02	0.0107	0.0001	0.00217
21	13.8	0.4	0.2	0.5	0.02	0.0111	0.0001	0.00274
22	22.1	0.6	0.3	0.6	0.03	0.0136	0.0001	0.00466
23	19.4	0.3	0.1	0.4	0.02	0.0057	0.0004	0.00269
24	1.1	3.4	2.4	0.9	0.15	0.0125	0.0011	0.01609
25	0.9	4.0	3.0	0.9	0.04	0.0175	0.0011	0.02182
26	15.9	0.5	0.2	0.5	0.02	0.0029	0.0001	0.00331
27	2.3	6.6	2.9	1.4	0.11	0.0211	0.0011	0.03011
28	5.0	1.9	5.5	0.4	0.21	0.1082	0.0055	0.01029
29	9.2	0.4	0.2	0.5	0.03	0.0032	0.0001	0.00397
30	8.8	0.5	0.4	0.5	0.04	0.0082	0.0004	0.00349
31	27.6	1.1	0.5	0.9	0.04	0.0061	0.0004	0.00961
32	3.3	2.2	1.3	1.0	0.09	0.0041	0.0004	
33	3.9	2.9	1.5	1.0	0.13	0.0054	0.0004	
34	2.8	3.9	1.9	1.1	0.12	0.0066	0.0004	
6neu	2.1	2.6	1.8	0.9	0.19	0.0045	0.0004	
7neu	2.5	2.2	1.5	0.9	0.13	0.0052	0.0004	
9neu	5.6	0.8	0.5	0.7	0.05	0.0025	0.0001	
18neu	6.9	1.9	1.1	0.9	0.08	0.0043	0.0001	
27neu	2.1	6.6	3.1	1.5	0.11	0.0133	0.0004	
28neu	9.8	1.3	3.4	0.4	0.16	0.0351	0.0029	
TB532neu	0.9	1.9	3.6	0.3	0.03	0.0501	0.0076	
MW901neu	1.8	3.2	2.4	0.9	0.06	0.0050	0.0001	
VZELEneu	15.2	0.7	0.3	0.6	0.03	0.0009	0.0001	
GD034neu	27.3	0.9	0.4	0.8	0.04	0.0016	0.0001	



Probe	Cl <sup>-</sup> meq/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/l	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> meq/l	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> meq/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> meq/l	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> meq/l	F <sup>-</sup> meq/l
TB532	1.3	2.92	2.14	0.040	0.003	0.0020	0.0037
MW901	0.6	6.36	1.16	0.041	0.069	0.0002	0.0084
VZELE	5.6	11.06	0.51	0.033	0.089	0.0001	0.0484
GD034	19.3	11.86	1.53	0.009	0.042	0.0002	0.0463
GROEDE	56.7	14.51	6.25	0.022	0.008	0.0001	0.0279
1	0.8	6.20	1.46	0.025	0.045	0.0002	
2	0.7	6.33	1.04	0.026	0.048	0.0007	
3	0.6	6.35	0.84	0.040	0.048	0.0002	
4	0.7	5.81	1.69	0.041	0.061	0.0004	
5	1.1	6.10	1.17	0.038	0.046	0.0004	
6	0.4	6.75	0.05	0.032	0.069	0.0004	
7	0.4	6.29	0.05	0.028	0.068	0.0002	
8	0.7	6.36	0.95	0.030	0.071	0.0007	
9	0.4	7.07	0.01	0.194	0.040	0.0009	
10	0.7	10.16	0.06	0.043	0.049	0.0002	
11	12.6	10.93	0.41	0.032	0.048	0.0007	
12	1.2	5.37	0.68	0.025	0.101	0.0001	
13	0.8	6.07	1.94	0.023	0.064	0.0043	
14	0.4	6.31	0.34	0.036	0.050	0.0001	
15	0.3	10.65	0.02	0.037	0.060	0.0001	
16	0.5	6.47	0.09	0.048	0.041	0.0007	
17	0.3	11.16	0.02	0.027	0.054	0.0009	
18	0.3	10.04	0.04	0.024	0.033	0.0004	
19	0.5	10.36	0.04	0.027	0.034	0.0001	
20	0.4	10.49	0.03	0.030	0.033	0.0004	
21	2.8	11.25	0.30	0.029	0.028	0.0007	
22	11.1	11.21	0.76	0.033	0.026	0.0004	
23	7.4	12.16	0.31	0.040	0.025		
24	0.5	6.05	1.23	0.019	0.030	0.0001	
25	0.8	6.54	1.82	0.016	0.032	0.0001	
26	5.7	11.13	0.66	0.030	0.024	0.0001	
27	0.3	12.70	0.03	0.030	0.047	0.0001	
28	0.2	13.42	0.02	0.013	0.009	0.0001	
29	0.5	10.22	0.00	0.023	0.013	0.0001	
30	0.6	9.96	0.00	0.023	0.005	0.0001	
31	17.8	11.55	1.68	0.023	0.013	0.0001	
32	0.3	7.20	0.10	0.007	0.010	0.0004	
33	0.2	8.70	0.08	0.007	0.014	0.0002	
34	0.2	8.94	0.09	0.010	0.016	0.0002	
6neu	0.3	6.82	0.17	0.010	0.012	0.0002	
7neu	0.2	6.75	0.06	0.002	0.005	0.0004	
9neu	0.3	7.18	0.08	0.004	0.003	0.0004	
18neu	0.3	9.92	0.18	0.008	0.010	0.0002	
27neu	0.3	12.40	0.08	0.009	0.020	0.0004	
28neu	0.2	14.58	0.06	0.003	0.004	0.0002	
TB532neu	1.3	2.72	2.91	0.002	0.008	0.0002	
MW901neu	0.5	6.51	1.34	0.006	0.006	0.0002	
VZELEneu	6.1	10.55	0.45	0.019	0.000	0.0002	
GD034neu	16.4	11.49	1.83	0.013	0.000	0.0002	

Probe	S <sup>2-</sup> meq/l	SiO <sub>2</sub> meq/l	TDS meq/l	pH korr. Phreeqc	Feld pH	Σ Kationen meq/l	Σ Anionen meq/l	Differenz %
TB532	0.0050		12.8	7.45	7.11	6.35	6.40	-0.36
MW901	0.0100		16.2	7.57	7.95	7.99	8.22	-1.42
VZELE	0.0012		34.8	8.35	8.44	17.45	17.33	0.36
GD034	0.0075		65.6	8.3	8.49	32.80	32.78	0.02
GROEDE	0.0001		155.3	7.74	7.76	77.81	77.50	0.20
1	0.0001	0.2863	17.6	7.29	7.27	8.72	8.56	0.88
2	0.0001	0.3636	16.7	7.34	7.39	8.20	8.13	0.41
3	0.0001	0.2901	16.0	7.33	7.45	7.83	7.84	-0.08
4	0.0001	0.3029	17.2	7.49	7.84	8.55	8.32	1.38
5	0.0001	0.2012	17.3	8.1	8.18	8.68	8.41	1.56
6	0.0001	0.3277	14.9	7.6	7.81	7.28	7.26	0.14
7	0.0001	0.2460	14.0	7.63	7.78	6.89	6.81	0.57
8	0.0001	0.2641	16.7	7.38	7.42	8.31	8.08	1.44
9	0.0001	0.2568	15.6	8.03	8.20	7.62	7.72	-0.67
10	0.0001	0.1539	21.6	8.32	8.36	10.47	11.00	-2.47
11	0.0001	0.0979	47.3	8.09	8.18	23.15	24.01	-1.83
12	0.0001	0.1510	15.0	7.15	7.23	7.45	7.38	0.43
13	0.0001	0.2635	18.3	7.31	7.44	9.07	8.92	0.81
14	0.0001	0.2987	14.8	7.12	7.24	7.30	7.18	0.80
15	0.0001	0.3961	22.9	7.2	7.46	11.42	11.10	1.41
16	0.0100	0.4009	14.6	7.26	7.30	7.02	7.21	-1.28
17	0.0001	0.3841	23.6	7.44	7.73	11.66	11.52	0.62
18	0.0001	0.3523	21.2	7.73	7.80	10.38	10.45	-0.36
19	0.0001	0.1829	22.1	8.22	8.18	11.03	10.91	0.53
20	0.0012	0.2119	22.0	8.35	8.36	10.79	11.00	-0.96
21	0.0001	0.1796	29.5	8.23	8.18	14.92	14.45	1.60
22	0.0012	0.1679	46.9	8.18	8.17	23.63	23.12	1.08
23	0.0001	0.1862	40.4	8.25	8.20	20.29	19.93	0.91
24	0.0001	0.3190	16.1	7.45	7.45	7.95	7.88	0.49
25	0.0001	0.3617	18.5	7.33	7.31	8.93	9.25	-1.76
26	0.0001	0.1671	34.8	8.12	8.02	17.07	17.56	-1.43
27	0.0001	0.4169	26.8	7.3	7.51	13.23	13.15	0.30
28	0.0001	0.3918	27.3	7.02	7.29	13.20	13.70	-1.84
29	0.0001	0.1534	21.3	8.21	8.20	10.37	10.75	-1.80
30	0.0001	0.1636	21.0	8	7.98	10.24	10.63	-1.86
31	0.0019	0.1937	61.5	8.02	8.06	30.23	31.11	-1.43
32			15.6		7.80 (Labor)	7.94	7.62	2.02
33			18.5		7.80 (Labor)	9.45	9.05	2.15
34			19.1		7.80 (Labor)	9.81	9.29	2.70
6neu			14.9		7.80 (Labor)	7.57	7.32	1.64
7neu			14.2		7.70 (Labor)	7.16	7.04	0.90
9neu			15.3		8.00 (Labor)	7.72	7.59	0.84
18neu			21.1		7.80 (Labor)	10.74	10.38	1.70
27neu			26.3		7.50 (Labor)	13.52	12.82	2.65
28neu			30.0		7.00	15.11	14.88	0.79
TB532neu			13.8		7.10	6.84	6.98	-1.00
MW901neu			16.7		7.50	8.36	8.38	-0.09
VZELEneu			34.0		7.60	16.84	17.16	-0.95
GD034neu			59.2		7.90	29.45	29.70	-0.43

Probe	Na	Mg	Ca	K	NH <sub>4</sub>	Cl	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>
	% meq/l	% meq/l	% meq/l	% meq/l	% meq/l	% meq/l	% meq/l	% meq/l
<b>TB532</b>	12.97	24.86	53.60	5.87	0.58	20.17	45.61	33.38
<b>MW901</b>	23.07	36.34	29.40	10.19	0.83	7.06	77.31	14.05
<b>VZELE</b>	92.74	3.11	1.87	2.10	0.17	32.23	63.84	2.94
<b>GD034</b>	93.30	2.65	1.64	2.29	0.11	58.85	36.17	4.66
<b>GROEDE</b>	94.25	1.97	1.30	2.37	0.11	73.15	18.72	8.06
<b>1</b>	11.38	38.48	38.98	10.13	0.60	9.71	72.38	17.09
<b>2</b>	10.30	40.16	38.27	10.28	0.49	8.39	77.85	12.83
<b>3</b>	22.20	27.13	42.45	7.45	0.35	7.14	80.98	10.76
<b>4</b>	28.17	27.41	35.13	8.62	0.36	8.64	69.79	20.34
<b>5</b>	86.43	3.63	6.91	2.69	0.14	12.56	72.48	13.96
<b>6</b>	27.14	34.04	24.97	10.99	2.46	4.92	92.93	0.75
<b>7</b>	31.53	30.90	23.64	11.76	1.95	5.49	92.30	0.79
<b>8</b>	12.87	41.70	33.43	10.91	0.59	8.24	78.72	11.78
<b>9</b>	71.00	10.86	8.65	8.41	0.85	5.28	91.55	0.13
<b>10</b>	90.99	2.58	2.36	3.70	0.23	6.21	92.37	0.58
<b>11</b>	92.06	2.99	2.15	2.59	0.15	52.47	45.50	1.70
<b>12</b>	14.89	8.90	72.59	1.13	0.18	16.42	72.71	9.16
<b>13</b>	9.74	37.04	43.54	8.76	0.53	9.25	68.02	21.70
<b>14</b>	29.09	10.04	54.63	3.20	1.95	6.21	87.84	4.75
<b>15</b>	11.30	44.14	34.20	8.50	1.36	2.92	95.97	0.23
<b>16</b>	6.29	31.05	49.11	9.34	3.55	7.54	89.78	1.30
<b>17</b>	44.38	30.97	14.03	9.44	0.84	2.27	96.86	0.16
<b>18</b>	65.77	17.21	8.76	7.20	0.77	3.07	96.02	0.37
<b>19</b>	90.32	3.69	1.82	3.83	0.23	4.17	94.94	0.33
<b>20</b>	90.93	3.24	1.84	3.63	0.23	3.78	95.39	0.24
<b>21</b>	92.57	2.91	1.19	3.08	0.16	19.71	77.84	2.05
<b>22</b>	93.40	2.70	1.27	2.44	0.11	48.00	48.47	3.27
<b>23</b>	95.39	1.66	0.71	2.09	0.11	37.10	61.01	1.57
<b>24</b>	13.43	42.52	29.90	11.86	1.92	6.90	76.80	15.68
<b>25</b>	10.20	45.26	33.28	10.31	0.50	9.13	70.71	19.64
<b>26</b>	92.90	2.91	1.02	3.00	0.14	32.58	63.35	3.76
<b>27</b>	17.20	49.56	21.55	10.48	0.82	2.61	96.56	0.24
<b>28</b>	38.02	14.21	41.99	3.29	1.55	1.77	97.94	0.12
<b>29</b>	88.46	4.25	2.33	4.56	0.33	4.54	95.08	0.04
<b>30</b>	86.18	5.06	3.66	4.61	0.37	5.98	93.72	0.04
<b>31</b>	91.45	3.73	1.79	2.83	0.15	57.35	37.12	5.41
<b>32</b>	41.56	27.73	16.83	12.69	1.14	4.06	94.41	1.31
<b>33</b>	41.17	30.67	15.61	11.10	1.39	2.72	96.12	0.93
<b>34</b>	28.20	39.26	19.59	11.61	1.27	2.55	96.17	1.00
<b>6neu</b>	27.71	33.93	24.10	11.71	2.48	4.33	93.10	2.28
<b>7neu</b>	34.31	30.62	21.07	12.17	1.76	3.18	95.92	0.80
<b>9neu</b>	72.42	10.98	7.10	8.86	0.61	4.34	94.58	0.99
<b>18neu</b>	63.91	17.24	9.95	8.10	0.76	2.54	95.54	1.75
<b>27neu</b>	15.78	49.19	23.07	11.02	0.83	2.41	96.70	0.65
<b>28neu</b>	64.64	8.58	22.57	2.92	1.05	1.55	97.98	0.43
<b>TB532neu</b>	13.62	27.53	52.48	5.04	0.48	19.24	38.95	41.66
<b>MW901neu</b>	21.95	37.99	28.31	11.02	0.67	6.22	77.69	15.95
<b>VZELEneu</b>	90.09	4.03	2.00	3.71	0.15	35.81	61.45	2.63
<b>GD034neu</b>	92.76	3.14	1.35	2.62	0.12	55.12	38.67	6.16