

2. Helium und Tritium in der Geosphäre

2.1. Spezielle Einheiten und Konstanten

An dieser Stelle sollen die speziellen für Helium und Tritium verwendeten Einheiten definiert und dazugehörige Umrechnungen angegeben werden. Die Wahl der Werte einiger für Helium und Tritium relevanter aber nicht ganz genau bekannter Konstanten wird kurz begründet.

2.1.1. Einheiten für Helium und Tritium

Gasmengen und -konzentrationen

Gasmengen werden angegeben durch das Volumen in cm^3 , das sie bei Standardbedingungen (STP: $T_0 = 273.15 \text{ K}$ ($0 \text{ }^\circ\text{C}$), $p_0 = 1 \text{ atm}$) einnehmen würden. Die entsprechende Einheit wird mit cm^3STP bezeichnet. Es gilt für das Volumen bei STP des Gases i:

$$V_i^{\text{STP}} = \frac{n_i R T_0}{p_0} = n_i V_0 \quad [\text{cm}^3\text{STP}] \quad (2.1)$$

mit der Gaskonstanten $R = 82.058 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und dem Standard Molvolumen $V_0 = 22414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Die Umrechnung in Mol lautet folglich:

$$1 \text{ cm}^3\text{STP} = V_0^{-1} \text{ mol} = 4.4615 \cdot 10^{-5} \text{ mol} = 2.6868 \cdot 10^{19} \text{ Atome} \quad (2.2)$$

Gaskonzentrationen im Wasser (geschrieben als z. B. $[\text{}^4\text{He}]$, $[\text{}^{20}\text{Ne}]$) werden in cm^3STP pro Gramm Wasser angegeben. Gaskonzentrationen in der Atmosphäre werden als Partialdrücke p_i (z. B. p_{He} , p_{Ne}) in atm beschrieben. Sie folgen aus den Volumenanteilen x_i^a in trockener Luft (in ppmV), dem Luftdruck p und dem Wasserdampfdruck e :

$$p_i = x_i^a \cdot (p - e) \quad [\text{atm}] \quad (2.3)$$

Tritiumkonzentrationen

Tritiumkonzentrationen (geschrieben als $[\text{}^3\text{H}]$) werden in Tritium Einheiten, kurz TU (Tritium Units) angegeben. Ein TU ist definiert als ein ${}^3\text{H}/{}^1\text{H}$ -Verhältnis von 10^{-18} (z. B. Ferronsky und Polyakov, 1982; IAEA, 1992). Zur Berechnung der Wasseralter muss ein Verhältnis von ${}^3\text{He}$ - und ${}^3\text{H}$ -Konzentrationen gebildet werden, so dass die Umrechnung in vergleichbare Einheiten notwendig ist. Aufgrund der Definitionen der Einheiten cm^3STP und TU ist es eigentlich nicht sinnvoll, Tritiumkonzentrationen in $\text{cm}^3\text{STP/g}$ oder Heliumkonzentrationen in TU anzugeben. Für beide Substanzen vernünftige Einheiten wären z. B. Atome/g oder mol/g. Es ist jedoch praktisch, bisweilen auch ${}^3\text{He}$ -Konzentrationen in "TU" anzugeben, da sich sehr handliche Zahlen ergeben. Die Ein-

heit TU ist in diesem Fall im Sinne der unten angegebenen Umrechnungen als äquivalent zu einer atomaren Konzentration zu betrachten.

Ein Gramm reines Wasser enthält $2/M_{\text{H}_2\text{O}}$ mol H ($M_{\text{H}_2\text{O}}$ = Molgewicht von Wasser), wovon das meiste ^1H -Atome sind. Im Deuteriumstandard SMOW (standard mean ocean water) beträgt der ^1H -Anteil 99.984 % (z. B. Ferronsky und Polyakov, 1982). Damit ergibt sich die Umrechnung in mol/g bzw. Atome/g:

$$1 \text{ TU} = \frac{2 \cdot 0.99984 \cdot 10^{-18}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 1.1100 \cdot 10^{-19} \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 66'846 \frac{\text{Atome}}{\text{g}} \quad (2.4)$$

Zusammen mit (2.2) erhält man die Umrechnung von $\text{cm}^3\text{STP/g}$ in TU:

$$1 \frac{\text{cm}^3\text{STP}}{\text{g}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{18}}{2 \cdot 0.99984 \cdot V_0} \text{ TU} = 4.0193 \cdot 10^{14} \text{ TU} \quad (2.5)$$

Interessanterweise herrscht in der Literatur Uneinigkeit über den genauen Wert des Umrechnungsfaktors. Die Werte reichen von $4.01 \cdot 10^{14}$ (Torgersen et al., 1979) bis $4.021 \cdot 10^{14} \text{ TU}/(\text{cm}^3\text{STP/g})$ (Schlosser et al., 1989).

Salzwasser mit der Salinität S enthält pro Gramm nur $(1-S/1000)$ g reines Wasser. Entsprechend muss die Umrechnung korrigiert werden (z. B. Roether, 1989):

$$1 \frac{\text{cm}^3\text{STP}}{\text{g}} = \frac{10^{18} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}{2 \cdot 0.99984 \cdot V_0 \cdot (1 - S/1000)} \text{ TU} = \frac{4.0193 \cdot 10^{14}}{(1 - S/1000)} \text{ TU} \quad (2.6)$$

Tritiumkonzentrationen werden manchmal auch in Aktivitätseinheiten angegeben. Die Umrechnungen in TU lauten (IAEA, 1992):

$$1 \text{ Bq/l} = 8.47 \text{ TU}; \quad 1 \text{ pCi/l} = 0.313 \text{ TU} \quad (2.7)$$

2.1.2. Konstanten mit Bezug zu Helium und Tritium

Halbwertszeit von Tritium

In der älteren Literatur kommen verschiedene Werte für die Halbwertszeit von Tritium vor. Unterweger et al. (1980) vom amerikanischen National Bureau of Standards (NBS) schlugen basierend auf einer 18jährigen β -Zähler Messreihe an einem NBS-Standard den Wert von (12.43 ± 0.05) a vor, der mittlerweile weithin akzeptiert zu sein scheint (vgl. Taylor und Roether, 1982; IAEA, 1992). Zuvor wurde oft der tiefere Wert 12.26 a verwendet. Dagegen bestimmten Clarke et al. (1976) in Messungen am NBS-Standard mit der massenspektrometrischen ^3He -Nachwachsmethode einen höheren Wert von (12.51 ± 0.10) a. Insgesamt scheint es sinnvoll, den meistverbreiteten Wert von 12.43 a zu verwenden. Die entsprechenden Konstanten sind (Taylor und Roether, 1982):

$$\text{Halbwertszeit:} \quad T_{1/2} = 12.43 \text{ a} = 4540 \text{ d} = 3.923 \cdot 10^8 \text{ s}$$

$$\text{Zerfallskonstante:} \quad \lambda = \ln 2 / T_{1/2} = 0.05576 \text{ a}^{-1} = 1.527 \cdot 10^{-4} \text{ d}^{-1} = 1.767 \cdot 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

Heliumisotopenverhältnis in der Atmosphäre

Die ersten Messungen des atmosphärischen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses R_a waren mit sehr grossen Fehlern behaftet; z. B. erhielten Aldrich und Nier (1946) Werte von $1.0 \cdot 10^{-6}$ bis $1.7 \cdot 10^{-6}$. Die ersten präzisen Messungen wurden in Leningrad durchgeführt und ergaben $R_a = (1.399 \pm 0.013) \cdot 10^{-6}$ (Mamyrin et al., 1970). Clarke et al. (1976) gaben ein R_a von $(1.384 \pm 0.006) \cdot 10^{-6}$ an, das bis heute weithin akzeptiert ist. Da die Mischungszeit der Atmosphäre (≈ 10 a) viel kleiner ist als die Aufenthaltszeit von Helium ($\approx 10^6$ a), kann angenommen werden, dass die Isotopenzusammensetzung von Helium in der unteren Atmosphäre räumlich und zeitlich konstant ist (Lupton, 1983). Aus diesem Grund verwenden die meisten Labors Lufthelium als Eichstandard.

Die Annahme der Konstanz von R_a wurde jedoch von einer japanischen Gruppe um Sano und Wakita angezweifelt. In einer Luftprobe von Tokyo 1988 fanden diese Forscher ein tiefes $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von $(1.343 \pm 0.013) \cdot 10^{-6}$ (Sano et al., 1988). Kurz darauf berichteten sie über eine direkte Messung der Abnahme von R_a an einer Serie von japanischen Luftproben zwischen 1977 und 1988 (Sano et al., 1989). Den abnehmenden Trend von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ pro Jahr erklärten sie durch anthropogene Freisetzung von krustalem Helium bei der Erdgas- und Erdölförderung.

Das von Kipfer (1991) in Zürich bestimmte atmosphärische $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von $(1.357 \pm 0.006) \cdot 10^{-6}$ scheint Sanos Resultate zu stützen. Von anderen Autoren hingegen wurden diese scharf kritisiert. Lupton und Graham (1991) betonten, dass die scheinbare Abnahme statistisch nicht signifikant sei. Weiter verwiesen sie auf neuere Arbeiten, in denen erstmals die Konzentrationen von ^3He und ^4He in der Atmosphäre unabhängig voneinander bestimmt wurden (Holland und Emerson, 1987; Davidson und Emerson, 1990), und deren Kombination ein R_a von $(1.393 \pm 0.014) \cdot 10^{-6}$ ergibt. Kürzlich veröffentlichten Hoffman und Nier (1993) eine alte Bestimmung von R_a aus dem Jahr 1956, deren Resultat von $(1.371 \pm 0.019) \cdot 10^{-6}$ gegen einen abnehmenden Trend spricht.

Zur Arbeit von Sano et al. (1989) ist anzumerken, dass die angegebenen experimentellen Fehler offensichtlich überschätzt sind, wie ein χ^2 -Test zeigt. Die Streuung der Daten um ihren Mittelwert ist viel kleiner als aufgrund der Fehler zu erwarten. In ihrer Antwort auf die Kritik von Lupton und Graham haben Sano und Wakita (1991) ihre Fehler neu berechnet. Mit diesen kleineren Unsicherheiten ist der abnehmende Trend tatsächlich statistisch signifikant, wie ein F_χ -Test nach Bevington (1969) zeigt.

In der vorliegenden Arbeit wird für R_a der Clarke-Wert von $1.384 \cdot 10^{-6}$ verwendet. Die Folgen eines Fehlers des gewählten Wertes werden weiter unten diskutiert.

Heliumkonzentration in der Atmosphäre

Auch für den Anteil von Helium in trockener Luft, x_{He}^a , gibt es bisher keinen unbestrittenen Wert. Lange war der von Glueckauf (1946) angegebene Wert von (5.239 ± 0.004) ppmV allgemein akzeptiert. Aber in den 80er Jahren haben zwei Arbeiten – angeregt

durch die Idee einer Zunahme des atmosphärischen Heliums infolge Freisetzung bei der Gasförderung – unerwartet tiefere Werte ergeben. Oliver et al. (1984) gaben (5.222 ± 0.017) ppmV an, während Holland und Emerson (1987) (5.2204 ± 0.0041) ppmV fanden. Glücklicherweise sind die Abweichungen relativ klein. Eine vorsichtige Schätzung der atmosphärischen Heliumkonzentration von (5.24 ± 0.05) ppmV, wie sie von Ozima und Podosek (1983) angegeben wird, ist sicher gültig. Der Wert 5.24 ppmV (ohne Fehler) wird auch von Weiss (1971) zur Berechnung der Sättigungskonzentration im Wasser verwendet. Da wir mit den Weiss'schen Löslichkeiten arbeiten, verwenden wir konsistenterweise denselben Wert zur Berechnung der Heliummenge im Luftstandard.

2.1.3. Auswirkungen fehlerbehafteter Konstanten

Konstanten wie die Halbwertszeit von Tritium oder die atmosphärischen Werte für Helium sind offensichtlich für die ^3H - ^3He -Methode von grosser Bedeutung. Aus der vorangegangenen Diskussion geht hervor, dass diese Grössen bestenfalls auf ein halbes Prozent genau bekannt sind, und im Falle des Heliums noch nicht einmal klar ist, ob es sich wirklich um Konstanten handelt. Wie wirken sich die Fehler dieser Grössen in der Praxis der ^3H - ^3He -Methode aus?

Die Tritiumhalbwertszeit bzw. Zerfallskonstante λ ist mit einem Fehler von 0.4% noch relativ genau. Im Vergleich zu den Messfehlern beim Tritium ($\approx 3\%$) ist ihr Fehler unbedeutend und kann normalerweise vernachlässigt werden.

Die Unsicherheiten der atmosphärischen Heliumparameter können oft dadurch elegant umgangen werden, dass alle Resultate als Verhältnisse zu ebendiesen Grössen angegeben werden, welche auch der Eichung mit einem Luftstandard zugrundeliegen. Die primären Messgrössen sind stets Verhältnisse der Grösse x zu dem im verwendeten Eichstandard verkörperten atmosphärischen Wert x_a . Solange x_a räumlich und zeitlich konstant und das Eichgas tatsächlich unveränderte Luft ist, sind die gemessenen Verhältnisse x/x_a unabhängig vom effektiven Wert von x_a . Daher werden $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse oft als R/R_a geschrieben. Dieselbe Idee liegt der sogenannten Δ -Notation zugrunde:

$$\Delta x(\%) = \left(\frac{x - x_a}{x_a} \right) \cdot 100 = \left(\frac{x}{x_a} - 1 \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.8)$$

Eine Neufestsetzung von x_a lässt Δx unverändert, da x relativ zu x_a gemessen wurde. Anstelle von x_a kann auch eine dazu proportionale Grösse stehen, z. B. die Sättigungskonzentration $[x]_{\text{eq}}$ im Wasser. Der Fehler der Grösse Δx ist dann nebst dem Messfehler von x/x_a auch von der Ungenauigkeit der Proportionalitätskonstanten c in $[x]_{\text{eq}} = c \cdot x_a$ abhängig, nicht aber vom Fehler von x_a selber.

Scheinbar kann man sich bei der Berechnung von ^3H - ^3He -Altern nicht mit den Δx -Werten begnügen, da man die absoluten Konzentrationen der unabhängig gemessenen Grös-

sen ^3He und ^3H vergleichen muss. Das Alter ist eine Funktion des Quotienten $[\text{}^3\text{He}_{\text{tri}}]/[\text{}^3\text{H}]$ (Details s. Kap. 4.4). Die Tritiumkonzentration wird bestimmt durch Messung des während der Lagerungszeit t_L der entgasten Probe entstandenen $^3\text{He}_L$. Es gilt (Details s. Kap. 4.1.1): $[\text{}^3\text{H}] = k(\lambda, t_L) \cdot [\text{}^3\text{He}_L]$. Die indirekte ^3H -Messung wird mit einem Reinheliumstandard kalibriert, dessen Heliumgehalt und Isotopenverhältnis durch Vergleich mit dem Luftstandard bestimmt wurde (s. Kap. 3.3.3). Die ^3H -Bestimmung basiert somit abgesehen vom Fehler des Faktors $k(\lambda, t_L)$ ebenfalls auf einer Relativmessung zu den atmosphärischen Heliumparametern. Daraus folgt, dass der Quotient $[\text{}^3\text{He}_{\text{tri}}]/[\text{}^3\text{H}]$ und somit das Alter von diesen Parametern unabhängig ist.

Die Konsistenz der Eichungen von He- und ^3H -Messung sowie die Identität des Eichgases mit der Aussenluft garantieren die Unabhängigkeit der Methode von der absoluten Grösse der atmosphärischen Parameter. Dies gilt jedoch nur, wenn diese Parameter konstant sind, sonst würden der Luftstandard und die tatsächlich mit dem untersuchten Wasser interagierende Luft abhängig vom zeitlichen und räumlichen Abstand voneinander abweichen. So würde die von Sano et al. (1989) postulierte Abnahme des atmosphärischen $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses bei einer Messgenauigkeit von 0.4% in 5 Jahren zu einer nachweisbaren Abweichung zwischen Luftstandard und Aussenluft führen. Bisher konnte aber eine so geringe Variation der atmosphärischen Heliumparameter nicht schlüssig nachgewiesen werden.

Im Sinne der obigen Überlegungen werden die Fehler der atmosphärischen Helium- und Neonparameter in allen Berechnungen vernachlässigt. Konzentrationen und Isotopenverhältnisse sind stets relativ zu den atmosphärischen Werten zu verstehen, auch wenn sie nicht explizit als Verhältnisse angegeben werden.

2.2. Herkunft und Verteilung von Helium und Neon auf der Erde

Eine umfassende Darstellung der geochemischen Bedeutung von Helium geben die Bücher "Helium Isotopes in Nature" von Mamyrin und Tolstikhin (1984) bzw. "Noble Gas Geochemistry" von Ozima und Podosek (1983). Einen Überblick über die wichtigsten Heliumkomponenten gibt Lupton (1983). An dieser Stelle sollen nur die für das Verständnis der ^3H - ^3He -Methode wichtigsten Tatsachen zusammengestellt werden.

2.2.1. Besonderheiten von Helium

Helium ist in mancher Hinsicht ein besonderes Element. Es ist das zweite Element im Periodensystem und gehört zur Gruppe der Edelgase. Heliumkerne, besonders der doppelt magische und daher sehr stabile ^4He -Kern (α -Teilchen), entstanden schon im frühen Universum. Hauptreihensterne wie die Sonne beziehen ihre Energie aus der Fu-

sion von Protonen zu α -Teilchen. So ist es nicht erstaunlich, dass Helium nach dem Wasserstoff und mit grossem Vorsprung auf alle anderen Elemente das zweithäufigste Element im Kosmos ist.

Helium wird auch auf der Erde durch Kernprozesse produziert. So sind die langlebigen Radioisotope ^{238}U , ^{235}U und ^{232}Th α -Strahler. ^3He wird in durch α -Teilchen und Neutronen induzierten Kernreaktionen gebildet. Solche Reaktionen treten in der Folge von α -Zerfällen im Gestein oder aufgrund der kosmischen Strahlung in der Atmosphäre auf.

Trotz grosser kosmischer Häufigkeit und irdischer Produktion ist Helium auf der Erde sehr selten. Es trägt nur 5 Millionstel zur Erdatmosphäre bei. Die extreme Abreicherung des Heliums wie auch der anderen Edelgase bei der Bildung der Erde resultiert aus deren grosser chemischer Stabilität und Flüchtigkeit. Helium als leichtestes und flüchtigstes (Siedepunkt 4.2 K!) aller Edelgase ist sogar leicht genug, um thermisch aus der Erdatmosphäre zu entweichen. Deshalb widerspiegelt der Heliumgehalt der Atmosphäre ein Gleichgewicht zwischen Heliumfluss aus dem Erdinnern und Heliumverlust in den interplanetaren Raum und hat nichts mehr mit dem ursprünglichen Heliuminventar der Erde zu tun.

Das Verhältnis der beiden stabilen Heliumisotope, $^3\text{He}/^4\text{He}$, ist äusserst variabel. In irdischen Materialien variiert es um rund 5 Grössenordnungen ($\sim 10^{-9}$ bis 10^{-4}). In der Folge der starken Verarmung der Erde an ursprünglichem Helium konnte die Heliumproduktion durch Kernprozesse das Isotopenverhältnis entscheidend verändern. Die grosse relative Massendifferenz begünstigt die Veränderung des Isotopenverhältnisses durch massenfractionierende Prozesse.

Viele der genannten Besonderheiten von Helium machen dieses Element zu einem einzigartigen geochemischen Tracer:

- Als Edelgas unterliegt Helium keinen chemischen Reaktionen.
- Dank der hohen Flüchtigkeit und chemischen Inertheit lassen sich auch geringe Spuren von Helium leicht vom Trägermaterial separieren.
- Dank der geringen Hintergrundkonzentration führen auch schwache Prozesse zu messbaren Änderungen der Konzentration und des Isotopenverhältnisses. Die ^3H - ^3He -Methode wäre nicht möglich, wenn ^3He nicht ein derart seltenes Isotop eines an sich schon seltenen Elements wäre.
- Mit seiner hohen Mobilität eignet sich Helium als Tracer zum Studium von Migrationsprozessen in geologischen Systemen.
- Verschiedenene geochemische Reservoirs können aufgrund der grossen Unterschiede im $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis klar identifiziert werden. In den folgenden Abschnitten werden die wichtigsten Reservoirs betrachtet.

2.2.2. Helium in der Atmosphäre

Obwohl Helium aus dem Schwerefeld der Erde entweichen kann, stellt die Atmosphäre ein wichtiges Reservoir dar. Sie enthält 400 mal mehr Helium als in den Ozeanen gelöst ist. Die mittlere Aufenthaltszeit des Heliums in der Atmosphäre beträgt rund 1 Million Jahre (Lupton, 1983). Ohne den Verlust wäre der Heliumgehalt der Atmosphäre um mehrere Größenordnungen höher. Wir geben hier nochmals die in dieser Arbeit verwendeten atmosphärischen Werte von Helium an (vgl. Kap. 2.1.2):

^4He -Konzentration	$x_{\text{He}}^a = (5.24 \pm 0.05) \text{ ppmV}$	Ozima und Podosek, 1983
$^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis	$R_a = (1.384 \pm 0.006) \cdot 10^{-6}$	Clarke et al., 1976

Tab 2.1. Heliumgehalt und Isotopenverhältnis in der Atmosphäre.

Die atmosphärischen Werte von Helium müssen im Rahmen einer Bilanz von Produktionsprozessen im Erdinnern, Verlusten aus der Atmosphäre und Einfang aus dem interplanetaren Raum interpretiert werden. Es ist nicht klar, ob sich die gegenwärtigen Flüsse in und aus der Atmosphäre im Gleichgewicht befinden (z. B. Kockarts, 1973; Sano et al., 1989; Torgersen, 1989). Innerhalb der kurzen Zeitskalen der ^3H - ^3He -Methode sind jedoch keine grossen Veränderungen zu erwarten.

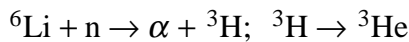
2.2.3. Helium in der Erdkruste

In der Erdkruste sind die lithophilen Elemente Uran und Thorium gegenüber solaren Häufigkeiten angereichert. Dieses Reservoir ist daher durch die Produktion von radiogenem Helium geprägt. Die ^4He -Produktionsrate beträgt $1.21 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3\text{STP g}^{-1} \text{ a}^{-1}$ für Uran und $2.87 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP g}^{-1} \text{ a}^{-1}$ für Thorium (Ozima und Podosek, 1983). Mit diesen Zahlen und einem Modell für den Aufbau der Kruste lässt sich die krustale Produktion abschätzen. Torgersen und Clarke (1985) unterscheiden eine obere Kruste mit 2.8 ppm Uran (Mächtigkeit 10 - 20 km, Dichte 2.6 g/cm^3) und eine weniger angereicherte untere Kruste (0.28 ppm U, 20 - 30 km, 3.3 g/cm^3). Ein für beide Bereiche typisches Th/U-Verhältnis ist 3.8. Damit ergibt sich in der oberen Kruste eine ^4He -Produktionsrate von $1.7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3\text{STP m}^{-3} \text{ a}^{-1}$ oder $1.4 \cdot 10^6 \text{ Atome m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. In der gesamten Kruste werden rund $3 \cdot 10^{10} \text{ Atome m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ produziert.

Die beim Uran- und Thoriumzerfall entstehende Wärme trägt etwa 75% zur gesamten radiogenen Wärmeproduktion in der Kruste bei, der Rest stammt überwiegend vom ^{40}K . Insgesamt werden ^4He und Wärme etwa im Verhältnis 10^{12} Atome/J produziert (Oxburgh und O'Nions, 1987). Die gesamte radiogene Wärmeproduktion in der kontinentalen Kruste beträgt mithin rund 30 mW/m^2 .

Als indirekte Folge des Zerfalles von Uran und Thorium entsteht auch ^3He . Ein kleiner Teil der freigesetzten α -Teilchen erzeugt durch (α, n) -Reaktionen mit den Kernen der

leichten gesteinsbildenden Elemente Neutronen. Zusammen mit den Neutronen aus der spontanen Kernspaltung von Uran entsteht ein zum Urangehalt proportionaler Neutronenfluss. Diese Neutronen produzieren in Kernreaktionen mit leichten Spurenelementen (v. a. Li, Be und B) ^3He , z. T. via ^3H . Als wichtigste Reaktion wurde die folgende (n, α)-Reaktion an ^6Li identifiziert (Morrison und Pine, 1955):



Das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des radiogenen Heliums hängt deswegen stark vom Lithiumgehalt des Gesteins ab. In gewöhnlichem krustalem Gestein liegen die berechneten Verhältnisse in der Nähe von $2 \cdot 10^{-8}$. In sehr lithiumreichen Mineralen kann Helium mit bis zu zwei Größenordnungen höherem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis produziert werden, wogegen Uranminerale Helium mit deutlich tieferem Isotopenverhältnis hervorbringen.

In den obersten Metern der Erdkruste wird Helium auch durch die kosmische Strahlung produziert (Lal, 1987). Obwohl wichtig für die ^3He -Bilanz in exponiertem Gestein, ist dieses kosmogene Helium für die ^3H - ^3He -Methode jedoch praktisch belanglos.

2.2.4. Helium im Erdmantel

1969 veröffentlichten Clarke et al. erste Messungen von ungewöhnlich hohem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnissen im Ozean. Als Quelle für den ^3He -Überschuss relativ zu allen bis dahin bekannten irdischen Heliumreservoirs identifizierten sie den Erdmantel. Sie interpretierten das ^3He im Mantel als Überbleibsel des ursprünglichen, "primordialen" Heliums der Erde. Diesem primordialen Helium wird ein $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von rund 10^{-4} zugewiesen.

Die Entdeckung einer Quelle mit hohem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis löste das Problem, wie sich in der Atmosphäre ein höheres Isotopenverhältnis als im radiogenen Helium herausbilden konnte. Die Existenz einer Komponente mit hohem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis im Erdmantel wurde in der Folge auch in ozeanischen Basalten, thermalen Fluiden, vulkanischen Gasen sowie verschiedenen Mantelmineralen nachgewiesen.

Eine genauere Analyse der Daten führte zu einer Zweiteilung des Mantelreservoirs in einen oberen, verarmten und einen unteren, weniger entgasten Mantel. Die Modellvorstellung ist, dass in beiden Kompartimenten das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis langsam durch radiogene Produktion erniedrigt wurde. Die Veränderung des Verhältnisses war im oberen Mantel, der weniger primordiales Helium zurückbehalten hat und gleichzeitig einen höheren U- und Th-Gehalt aufweist, ausgeprägter.

Typische Vertreter des verarmten Mantels sind die Basalte, die an den mittelozeanischen Rücken austreten und neue ozeanische Kruste bilden. Deshalb wird diese Komponente oft mit MORB (Mid-Ocean Ridge Basalts) bezeichnet. Die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse in MOR-Basalten liegen im Bereich von 8 bis $10 R_a$ (1.1 bis $1.4 \cdot 10^{-5}$).

Die zweite Mantelkomponente kommt an sogenannten "Hot Spots" (z. B. Yellowstone oder Loihi Seamount bei Hawaii) zum Vorschein. Man nimmt an, dass an diesen Orten Material aus dem unteren Mantel in Form von Plumes aufsteigt. Die Komponente wird oft mit Hot Spot-, Plume- oder Loihi-Komponente bezeichnet. Ihr $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis liegt in der Gegend von 15 bis 30 R_a (2 bis $4 \cdot 10^{-5}$).

Einen dritten Typ vulkanischer Aktivität findet man in den Subduktionszonen entlang kontinentaler Ränder und Inselbögen. Die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse liegen auch hier in einem recht gut definierten Bereich von 5 bis 8 R_a (7 bis $11 \cdot 10^{-6}$). Sie werden durch eine Mischung von Material aus der subduzierten ozeanischen Kruste und dem oberen Mantel erklärt.

Die Interpretation der Heliumisotope im Mantel mit zwei getrennten Mantelkompartimenten ist nicht unumstritten. Sie lässt sich schwer mit den isotopischen Charakteristiken der lithophilen Elemente wie Sr, Nd oder Pb vereinbaren. Eine neue, spekulative Theorie versucht das vermeintlich primordiale ^3He durch den Zufluss gasreicher kosmischer Staubpartikel auf die Erde und nachfolgende Subduktion zu erklären (Anderson, 1993; Allègre et al., 1993).

2.2.5. Heliumquellen im Überblick und in Schweizer Seen

Tab. 2.2 fasst die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse in den geochemischen Reservoirs zusammen:

Reservoir	$^3\text{He}/^4\text{He}$ [10^{-6}]	R/R_a
Atmosphäre	1.384	1
krustale Produktion	0.02	0.015
MORB	11 - 14	8 - 10
Hot Spots	20 - 40	15 - 30
Subduktionszonen	7 - 11	5 - 8

Tab 2.2. Heliumreservoirs und ihr Isotopenverhältnis.

Mit welchen Heliumquellen ist in Schweizer Seen zu rechnen? Oxburgh und O'Nions (1987) geben einen Überblick über die Heliumisotopenverhältnisse in krustalen Gasen Westeuropas. Typisch krustale Werte ($\sim 2 \cdot 10^{-8}$) finden sie in Gebieten mit alter, ungestörter Kruste, wo das ursprüngliche Helium im Laufe der Zeit vollständig radiogen überprägt wurde. In tektonisch aktiven Gebieten, insbesondere in Extensionszonen wie dem Rheingraben oder dem Pannonischen Becken, kommt dagegen Helium aus dem Erdmantel ins Spiel. Dies führt zu deutlich erhöhten $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnissen, die in vulkanischen Gebieten wie dem Massif Central bis zu 10^{-5} erreichen. Dagegen wurden weder im voralpinen Molassebecken noch im Engadin oder im Lago Maggiore signifikante Mantelspuren gefunden. Man darf daher in der ganzen Schweiz krustales Helium mit einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis deutlich unter 10^{-7} erwarten.

2.2.6. Neon in den terrestrischen Reservoirs

Bei der Anwendung der ^3H - ^3He -Methode wird Neon zur Kontrolle der Konzentration atmosphärischer Edelgase mitgemessen. Es wird also vorausgesetzt, dass alles gelöste Neon in einem See aus der Atmosphäre stammt. Diese Annahme ist gerechtfertigt, obwohl es auch Neonkomponenten aus Erdkruste und -mantel gibt. Diese sind jedoch in den allermeisten Fällen gegenüber dem atmosphärischen Neon vernachlässigbar.

Neon in der Atmosphäre

In dieser Arbeit werden die folgenden atmosphärischen Werte verwendet:

Ne-Gehalt x_{Ne}^a	(18.18 ± 0.04) ppmV	Ozima und Podosek, 1983
$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	9.80 ± 0.08	Eberhardt et al., 1965
$^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$	338.0 ± 2.5	"
$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	0.0290 ± 0.0003	"
$^{20}\text{Ne}/\text{Ne}_{\text{tot}}$	0.9050 ± 0.0007	"

Tab 2.3. Neongehalt und Isotopenverhältnisse in der Atmosphäre.

Neon in der Erdkruste

Wie ^3He werden auch die Neonisotope in der Kruste durch Kernprozesse in der Folge der α -Zerfälle von Uran und Thorium gebildet (nukleogenes Neon). Es besteht daher ein Zusammenhang zwischen der krustalen Produktion von Helium und Neon. Die wichtigsten Reaktionen und ihre Produktionsverhältnisse sind (Kyser und Rison, 1982; Eikenberg, 1988; Kennedy et al., 1990):

Produktionsreaktionen	Produktionsverhältnisse
$^{21}\text{Ne}: ^{18}\text{O}(\alpha, n)^{21}\text{Ne}; ^{24}\text{Mg}(n, \alpha)^{21}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^4\text{He} = (0.46 \pm 0.08) \cdot 10^{-7}$
$^{22}\text{Ne}: ^{19}\text{F}(\alpha, n)^{22}\text{Ne}; ^{25}\text{Mg}(n, \alpha)^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.47 \pm 0.01$

Tab 2.4. Neon-Produktionsraten und Produktionsverhältnisse in der Kruste.

Das Hauptisotop ^{20}Ne wird nur in geringen Mengen am seltensten Sauerstoffisotop ^{17}O produziert. Die krustale Neonproduktion ist viel kleiner als diejenige von ^4He .

Neon im Erdmantel

Über das schwierig nachzuweisende Mantelneon ist wesentlich weniger bekannt als über die entsprechende Heliumkomponente. Sarda et al.(1988) geben für MORB-Neon die folgenden approximativen Isotopenverhältnisse an:

$$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 13; \quad ^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0.07$$

Honda et al. (1991) interpretieren dieses MORB-Neon aufgrund ihrer Resultate von Basalten aus Hawaii als Mischung zwischen solarem und nukleogenem Neon. Die Herkunft und Zusammensetzung von Neon im Mantel ist zur Zeit Objekt wissenschaftlicher

Auseinandersetzungen (Patterson et al., 1990 und 1991; Staudacher et al., 1991, Farley und Poreda, 1993; Anderson, 1993; Allègre et al., 1993).

2.3. Helium-, Wärme- und Kohlenstofffluss aus dem Erdinnern

Helium aus dem Erdinnern gelangt durch die Sedimente in die Wassersäule von Seen und Meeren. Solches "terrigenes" Helium kann die Anwendung der ^3H - ^3He -Methode erschweren oder gar verunmöglichen, da die Auftrennung des ^3He in tritiogenen und terrigenen Anteil problematisch ist. Andererseits sind Seen geeignete Objekte zum Studium des Heliumflusses aus der Erde, da sie diesen zeitlich und räumlich integrieren. Es ist kein Zufall, dass das primordiale Helium zuerst im Ozean entdeckt wurde. Die bis heute zuverlässigsten Daten zum globalen Heliumfluss stammen aus Messungen des Heliumüberschusses in den Weltmeeren (Craig et al., 1975).

Wie wird Helium im Erdinnern transportiert? Trotz der hohen Mobilität von Helium ist die molekulare Diffusion ein äusserst langsamer Prozess. So wurde beispielsweise in basaltischen Gläsern ein Diffusionskoeffizient von $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ bestimmt (Kurz und Jenkins, 1981). Die charakteristische Diffusionslänge $l = \sqrt{2Dt}$ beträgt mithin selbst für Zeiten wie dem Alter der Erde ($4.5 \cdot 10^9 \text{ a}$) nur rund 100 m. Die molekulare Diffusion allein kann folglich nicht für den Heliumfluss aus der Erde verantwortlich sein.

Es scheint einen beschleunigten Transportmechanismus für Helium als Porenfluid zu geben. Dieser "konduktiv-diffusive" Transport kann durch einen Diffusionskoeffizienten für die Gesamtkruste zwischen 10^{-10} und $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ beschrieben werden (Torgersen und Clarke, 1985 und 1987). Die Folge ist eine räumlich und zeitlich gleichmässige Entgasung des in der oberen Kruste produzierten Heliums.

Helium aus tieferen Schichten muss entlang von Klüften und Störungszonen zusammen mit anderen Fluiden konvektiv transportiert werden. Es tritt daher eher an lokalisierten Quellen anstatt gleichmässig verteilt aus. Zu den wichtigsten Medien, in denen Helium als Spurengas enthalten ist, gehören Magma, Wasser, CO_2 und CH_4 . Diese Medien transportieren neben Helium auch Wärme und Kohlenstoff, so dass ein Zusammenhang zwischen diesen Grössen erwartet werden kann. Wir versuchen hier, einen kleinen Überblick über vorhandene Daten zu Helium-, Wärme- und Kohlenstoffflüssen aus der Erde zu geben.

2.3.1. Flüsse über ozeanischer Kruste

Der mittlere ozeanische Heliumfluss bezogen auf die gesamte Erdoberfläche wurde von Craig et al. (1975) auf $3 \cdot 10^9 \text{ } ^4\text{He}$ Atome $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ bzw. $4 \cdot 10^4 \text{ } ^3\text{He}$ Atome $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ geschätzt.

Der Hauptteil dieses Flusses stammt aus dem Mantel. Das Helium wird im Magma transportiert und an den mittelozeanischen Rücken freigesetzt.

In submarinen hydrothermalen Plumes konnten neben grossen Heliumüberschüssen auch Temperaturanomalien nachgewiesen werden. Jenkins et al. (1978) bestimmten nahe Galapagos ein Wärme/ ^3He -Verhältnis von $3.2 \cdot 10^{-7}$ J/Atom. Der entsprechende "konvektiv hydrothermale" Wärmefluss trägt rund einen Fünftel zum mittleren ozeanischen Wärmefluss von 100 mW/m^2 bei (O'Nions und Oxburgh, 1983). Der Rest dürfte aus der Abkühlung des an den Rücken neugebildeten Meeresbodens sowie aus Wärmeleitung durch die ozeanische Kruste stammen. Das Verhältnis des mittleren ozeanischen Wärme- zum entsprechenden ^3He -Fluss beträgt $1.7 \cdot 10^{-6}$ J/Atom. Neuere Arbeiten (Lupton et al., 1989; Baker und Lupton, 1990) haben allerdings gezeigt, dass das Wärme/ ^3He -Verhältnis in submarinen hydrothermalen Systemen je nach magmatisch-tektonischer Aktivität stark variieren kann.

Untersuchungen der in MORB-Gläsern eingeschlossenen Gase zeigen recht einheitliche C/ ^3He -Verhältnisse um $2 \cdot 10^9$ (Marty und Jambon, 1987; O'Nions und Oxburgh, 1988). Kombiniert mit dem auf die gesamte Erdoberfläche hochgerechneten ozeanischen ^3He -Fluss von 1000 mol/a ergibt sich ein Kohlenstofffluss aus dem Erdmantel von $2 \cdot 10^{12} \text{ mol/a}$ (vorwiegend in Form von CO_2).

2.3.2. Flüsse über kontinentaler Kruste

Im Vergleich zum Ozean ist es bedeutend schwieriger, einen mittleren Heliumfluss aus der kontinentalen Kruste anzugeben, da die lokalen Quellen in keinem geeigneten Reservoir vereint werden. Die vielleicht beste Schätzung lässt sich aus der Annahme eines Gleichgewichts zwischen der krustalen Produktion und dem Fluss von Helium gewinnen. Dies ergibt einen räumlich relativ uniformen Heliumfluss von rund $3 \cdot 10^{10} \text{ } ^4\text{He}$ Atomen $\text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ mit einem $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis von ca. $2 \cdot 10^{-8}$ (vgl. Kap. 2.2.3).

Grosse Seen und Aquifere sind am ehesten geeignet, diesen Heliumfluss auch mit experimentellen Daten zu belegen. Tatsächlich wurden in verschiedenen Aquiferen sehr ähnliche Werte gefunden (Torgersen und Clarke, 1985; Torgersen und Ivey, 1985). Auch einige Seen in Kanada lieferten vergleichbare Werte. Erheblich grössere Flüsse in gewissen Seen (z. B. im Teggau Lake, Torgersen und Clarke, 1978) sind wahrscheinlich auf Eintrag von heliumreichem Grundwasser zurückzuführen. Insgesamt scheint die Annahme des Gleichgewichts mit der krustalen Produktion gerechtfertigt.

Wärmeproduktion und -fluss befinden sich ebenfalls im Gleichgewicht, zumal der Transportkoeffizient für Wärme wesentlich grösser ist als für Helium ($\sim 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ gegenüber $\sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, Torgersen und Clarke, 1987). Der mittlere radiogene Wärmefluss von 33 mW/m^2 entspricht nur rund der Hälfte des mittleren kontinentalen Wärmeflusses von 63 mW/m^2 (O'Nions und Oxburgh, 1983). Der Rest wird der Wärmeleitung aus

dem Mantel zugerechnet. Dieser konduktive Wärmefluss durch die kontinentale Kruste wird nur von einem schwachen diffusiven Heliumfluss begleitet. Torgersen und Clarke (1987) schätzten als obere Grenze für den Heliumfluss über die Mantel-Kruste Grenze unter Australien einen Wert von rund $8 \cdot 10^7$ ^4He Atomen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ bzw. 1000 ^3He Atomen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. Dieser Fluss ist für ^4He gegenüber dem radiogenen Fluss vernachlässigbar, nicht aber für ^3He . Das "konduktiv-diffusive" Wärme/ ^3He -Verhältnis von ca. $3 \cdot 10^{-5}$ J/Atom ist zwei Größenordnungen höher als das "konvektiv-hydrothermale" Verhältnis aus den Ozeanen.

Nennenswerte Heliumflüsse aus dem Mantel treten auf den Kontinenten nur lokal in Gebieten mit vulkanischer oder tektonischer Aktivität auf. Während ozeanische Heliummessungen eine grossflächige Mittelung des Mantelflusses erlauben, können Seen zur Bestimmung lokaler Flüsse in Quellgebieten genutzt werden. So wurde im Mashu See (Japan) ein Fluss von $8.7 \cdot 10^6$ ^3He Atomen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ bestimmt (Igarashi et al., 1992), vergleichbar mit dem Resultat für den Crater Lake (Oregon, USA) von $5.4 \cdot 10^6$ ^3He Atomen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Collier et al., 1991). Obwohl bereits zwei Zehnerpotenzen grösser als der mittlere ozeanische Fluss, werden diese Werte vom Nyos See (Kamerun), mit einem ^3He -Fluss von $2.4 \cdot 10^9$ ^3He Atomen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Sano et al., 1990), bei weitem übertroffen. Der Beitrag solcher kontinentaler Quellen zum globalen Mantelheliumfluss ist wegen ihrer geringen Ausdehnung dennoch klein im Vergleich zum ozeanischen Fluss. Umgerechnet auf die Fläche der Erde trägt der Nyos See z. B. weniger als 0.2 ‰ zum globalen Mantelheliumfluss bei.

In allen genannten Seen wurden auch die Verhältnisse von Wärme/ ^3He und C/ ^3He bestimmt. Das Wärme/ ^3He -Verhältnis ist in den ersten beiden Seen mit rund 10^{-7} J/Atom vergleichbar mit den Werten von submarinen hydrothermalen Quellen. Im Nyos See dagegen liegt das Verhältnis mit rund $3 \cdot 10^{-10}$ J/Atom ausserhalb des ozeanischen Bereichs. Das C/ ^3He -Verhältnis ist in allen drei Seen um mehr als einen Faktor 10 höher als der typische MORB-Wert von $2 \cdot 10^9$. Die Werte liegen in dem grossen Bereich, der in kontinentalen Gasen und Subduktionszonen auftritt (Marty und Jambon, 1987; O'Nions und Oxburgh, 1988).

2.3.3. Zusammenfassung

Umfassende Diskussionen der Helium-, Kohlenstoff- und Wärmeflüsse wurden von O'Nions und Oxburgh (1983, 1988), Oxburgh und O'Nions (1987) sowie von Torgersen (1989) gegeben. Die folgende Tab. 2.5 stützt sich neben den bisher besprochenen Daten auf Angaben in diesen Arbeiten. Wir unterscheiden die folgenden Flüsse:

1. Ozeanische Flüsse: a) aus dem Mantel, b) aus der Kruste.
2. Kontinentale Flüsse: a) aus dem Mantel, b) aus der Kruste.
3. Punktförmige Mantelflüsse in kontinentalen Vulkanseen (Beispiele).

Prozess	F_{He} [at m ⁻² s ⁻¹]	³ He/ ⁴ He	F_{th} [mW/m ²]	$C^{3\text{He}}$ [-]
1a	$4 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	99	$2 \cdot 10^9$
1b	$1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{-8}$	1	?
1	$5 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-5}$	100	$2 \cdot 10^9$
2a	$< 8 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	30	$2 \cdot 10^9$
2b	$3 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{-8}$	33	$10^8 - 10^{14}$
2	$3 \cdot 10^{10}$	$(2 - 5) \cdot 10^{-8}$	63	$10^8 - 10^{14}$
3	$5 \cdot 10^{11} - 3 \cdot 10^{14}$	$(8 - 10) \cdot 10^{-6}$	700 - 1500	$(3 - 18) \cdot 10^{10}$
Total	$1.3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{-6}$	89	-

Bem.: Alle Flussangaben sind auf die Oberfläche der jeweiligen Quelle bezogen: unter 1 die Ozeane (70 % der Erde); unter 2 die Kontinente (30%); unter 3 die Beispielseen aus dem Text (Nyos, Mashu, Crater); unter Total die gesamte Erde (gew. Mittel aus 1 und 2).

Tab. 2.5. Helium- und Wärmeflüsse aus der Erde, sowie $C^{3\text{He}}$ -Verhältnisse.

2.4. Herkunft und Verteilung von Tritium auf der Erde

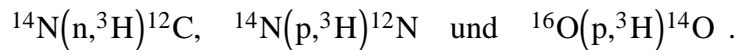
Mit seiner Halbwertszeit von 12.4 a kann Tritium auf der Erde nur vorkommen, wenn es fortwährend produziert wird. Dies geschieht hauptsächlich durch Spallationsreaktionen der kosmischen Strahlung an den Atomkernen in der Atmosphäre. Das entstehende Tritium wird zu überschwerem Wasser (HTO) oxidiert und gelangt via Niederschlag in die Oberflächengewässer der Erde.

Seit den 50er Jahren wird Tritium auch durch den Menschen produziert. Die bedeutendste Freisetzung von anthropogenem Tritium erfolgte durch thermonukleare Bombentests in der Atmosphäre zu Beginn der 60er Jahre. Dadurch wurde das natürliche Tritiumverteilungsmuster stark gestört und stellt sich heute allmählich wieder ein.

In den folgenden Abschnitten werden die Produktions- und Transportmechanismen von Tritium diskutiert. Dabei stützen wir uns weitgehend auf die umfassende Darstellung in "Environmental Isotopes in the Hydrosphere" von Ferronsky und Polyakov (1982). Im weiteren wird die Tritiumeintragsfunktion über die letzten 40 Jahre rekonstruiert.

2.4.1. Natürliches Tritium

Die kosmische Strahlung besteht vorwiegend aus Protonen, welche in Wechselwirkungen mit der Atmosphäre sekundäre Neutronen und Müonen erzeugen. Der grösste Teil der primären und sekundären Strahlung wird in der Atmosphäre bei Reaktionen mit Stickstoff- und Sauerstoffkernen absorbiert. Dabei entsteht unter anderem Tritium. Die wichtigsten Reaktionen zur Erzeugung von Tritium sind (Lal und Peters, 1967):



Die Produktionsrate von ^3H durch Kernreaktionen in der Erdkruste (Kap. 2.2.3) ist mit rund 200 Atomen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (bezogen auf die gesamte Erdoberfläche) eine Grössenordnung kleiner als die atmosphärische Produktionsrate von 2500 Atomen $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (Craig und Lal, 1961; Lal und Peters, 1967). Letztere führt zu einem globalen stationären Tritiuminventar von 3.6 kg. Ein Vergleich mit der Masse des Wasserstoffs in den Ozeanen (gut 10 % der $1.37 \cdot 10^{21}$ kg Wasser) zeigt, wie selten dieses Isotop ist.

Wäre das Tritium homogen im ganzen Ozean verteilt, so würde seine Konzentration nur 0.01 TU betragen. Wegen der im Vergleich zu den Zeitskalen der Ozeanzirkulation kurzen Lebensdauer dringt Tritium aber kaum ins Tiefenwasser ein. Daher ist die natürliche Konzentration an der Oberfläche der Ozeane und vor allem in kontinentalen Gewässern wesentlich höher. Leider gibt es nur wenige Messungen der Tritiumkonzentrationen vor Beginn der Bombentests, so dass die natürliche Verteilung des Tritiums nur indirekt erschlossen werden kann. Dies ist nicht einfach, da eine ganze Reihe von variablen Prozessen mitspielen:

- Die Produktion in der Atmosphäre variiert räumlich mit der geomagnetischen Breite (maximal an den Polen) und zeitlich infolge Schwankungen der Sonnenaktivität.
- Der Übergang aus der Stratosphäre in die Troposphäre ist räumlich und zeitlich variabel. Er erfolgt besonders während des saisonalen Anstiegs der Tropopause im Frühjahr in mittleren bis hohen Breiten. Dadurch entsteht ein ausgeprägter Jahresgang der Tritiumgehalte im Niederschlag (Saisoneffekt).
- Das Auswaschen aus der Troposphäre geschieht innert weniger Wochen. So kann in der Troposphäre kein grossräumiger Ausgleich des Tritiumgehaltes im Wasserdampf stattfinden. Eine Gebirgskette wie die Alpen wirkt als Barriere und kann zu grossen Gradienten der Tritiumkonzentrationen über die Berge hinweg führen (Reliefeffekt).
- Über den Ozeanen wird der Tritiumgehalt im Wasserdampf durch Austausch mit dem tritiumarmen Wasser erniedrigt. Deshalb ist der atmosphärische Tritiumgehalt über den Kontinenten höher als über den Ozeanen (Kontinentaleffekt).

Es ist schwierig, verlässliche Aussagen über den natürlichen Tritiumgehalt im lokalen Niederschlag für bestimmte Punkte auf der Erde zu machen. Craig und Lal (1961) sowie Lal und Peters (1962) geben neben theoretischen Berechnungen Zusammenfassungen der experimentellen Daten aus der Zeit vor 1954, als die Störung durch nuklearen Fallout noch gering war. Die Werte liegen im Bereich von 1 bis 10 TU. Die aussagekräftigsten Messungen stammen von Kaufman und Libby (1954). Regenmessungen in Chicago im Winter 52/53 ergaben im Mittel 5.5 TU. Der Mittelwert von Wasserproben aus dem Mississippi zu derselben Zeit beträgt 5.2 TU. Und Messungen an Weinen aus Frankreich und New York ergaben Werte von 3 bis 6.6 TU.

2.4.2. Anthropogenes Tritium

Zwischen 1952 und 1962 wurden bei atmosphärischen Nuklearbombentests ca. 600 kg Tritium in die Atmosphäre eingebracht, 75 % davon direkt in die Stratosphäre (Rozanski et al., 1991). Der maximale Eintrag fand in den letzten beiden Jahren vor dem Teststopp 1963 statt. In jenem Jahr erreichte der Tritiumgehalt im Niederschlag ein Maximum, das 2 bis 3 Grössenordnungen über dem natürlichen Niveau lag. Die allmähliche Rückmischung aus der Strato- in die Troposphäre führte zu einer exponentiellen Abnahme des Tritiumgehaltes im Niederschlag in den unmittelbar folgenden Jahren (vgl. Fig. 2.2). Aus der Rate dieser Abnahme konnte die Aufenthaltszeit in der Stratosphäre auf ca. 2 Jahre bestimmt werden (Rozanski et al., 1991). Spätere Bombentests durch China und Frankreich zwischen 1967 und 1980 waren mit ca. 20 kg freigesetztem Tritium relativ unbedeutend.

Da die Bombentests mehrheitlich auf der Nordhemisphäre stattfanden, führten sie zu einer ausgeprägten Nord-Süd Asymmetrie der Tritiumverteilung. Die Spitzenwerte der Tritiumkonzentration im Niederschlag lagen auf der Südhalbkugel um einen Faktor 10 tiefer und traten um 1 bis 2 Jahre verzögert auf (vgl. IAEA, 1992).

Heute ist der Einfluss des Bombentritiums auf die Konzentration im Niederschlag gering. Dagegen können bodennahe Quellen wie Kernkraftwerke, Wiederaufbereitungsanlagen oder tritiumverarbeitende Industrie lokal eine bedeutende Rolle spielen. So erreichten beispielsweise die Messwerte mitteleuropäischer Stationen 1975 ein ausgeprägtes Maximum, das auf die Freisetzung von Tritium aus nuklearen Anlagen zurückgeführt wurde (Weiss et al., 1979a). Die Schweiz ist bekannt für erhöhte Konzentrationen infolge industriellen Tritiumeinsatzes, vor allem in der Uhrenindustrie. So sind die Messwerte der Station Bern systematisch um rund einen Faktor drei höher als diejenigen anderer Schweizer Messstationen (KUeR, 1987 - 1993).

Durch solche lokalen Kontaminationen wird die Aufgabe der Rekonstruktion der Tritiumverteilung weiter erschwert. Glücklicherweise gibt es in der Schweiz und generell in Europa ein recht dichtes Netz von Messstationen, so dass die Eintragsfunktion für die in dieser Arbeit untersuchten Seen dennoch mit befriedigender Genauigkeit angegeben werden kann.

2.4.3. Rekonstruktion der Tritiumkonzentration im Niederschlag

Die ältesten regelmässigen Tritiummessungen im Niederschlag wurden ab 1953 in Ottawa durchgeführt (Brown, 1961). Seit 1960 gibt es ein weltweites Netzwerk von Stationen der IAEA (International Atomic Energy Agency). Die monatlichen Daten dieser Stationen wurden in mehreren Reports veröffentlicht (IAEA, 1969 - 1990). Neulich erschien eine sehr nützliche Zusammenfassung und Bearbeitung dieser Daten (IAEA,

1992). Das Werk enthält gewichtete Jahresmittelwerte von 180 Stationen auf der ganzen Welt bis ins Jahr 1987. Daneben wurden Korrelationen der Daten der einzelnen Stationen mit zwei Referenzstationen berechnet.

In der Schweiz betreibt die Kommission zur Ueberwachung der Radioaktivität (KUeR) ein Messnetz (KUeR, 1987 - 1993). Die Daten sind teilweise auch in den IAEA-Publikationen enthalten. KUeR-Daten liegen bis 1992 vor, womit auch die aktuelle Entwicklung der Tritiumkonzentration erfasst ist. Es existieren jedoch keine Datenreihen, welche die gesamte Geschichte der Tritiumkonzentration im Niederschlag seit Beginn der Bombenära umfassen.

Im folgenden wird beschrieben, wie ich aus den genannten Datenquellen Tritiumeintragsfunktionen rekonstruiert habe, die für Modelle über die langfristige Entwicklung des ^3H - ^3He -Systems in Seen benötigt werden. Generell ist anzumerken, dass trotz des Saisoneffekts (Kap. 2.4.1) nur mit Jahresmittelwerten der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag (zumeist berechnet aus Monatsmittelwerten, gewichtet mit der Niederschlagsmenge) gearbeitet wurde. Da auch die Mischung in Seen sowie meteorologische Parameter wie Verdunstung, Niederschlag und Luftfeuchtigkeit saisonal geprägt sind, wäre die Berücksichtigung des Jahresganges eine wichtige aber aufwendige Verbesserung.

1. Schritt: Rückwärtserweiterung der Referenzmessreihe von Wien bis 1953

Die IAEA-Referenzstation Wien ist erst seit 1961 in Betrieb. Aus Ottawa liegt eine bis ins Jahr 1953 zurückreichende Messreihe vor. Mit Hilfe der Korrelation der Logarithmen der Jahresmittelwerte (IAEA, 1992) wurde die Referenzdatenreihe erweitert:

$$\log\left[{}^3\text{H}\right]_{\text{Ottawa}} = 0.26 + 0.88 \log\left[{}^3\text{H}\right]_{\text{Wien}} \quad ([{}^3\text{H}] \text{ in TU}) \quad (2.9)$$

2. Schritt: Mittelung und Rückwärtserweiterung der Schweizer Messreihen

Die IAEA-Datensammlung enthält Daten von 4 Schweizer Stationen auf der Alpennordseite für die Jahre 1970 - 87: Meiringen, Guttannen, Grimsel und Bern. Da Bern lokal kontaminiert ist, wurden nur die übrigen drei Stationen für die Berechnung einer mittleren Datenreihe für die Nordschweiz ("CH-Nord") verwendet. Für die Erweiterung zurück bis 1953 wurde eine lineare Regression der Logarithmen von CH-Nord gegen Wien berechnet (s. Fig. 2.1):

$$\log\left[{}^3\text{H}\right]_{\text{CH-Nord}} = 0.14 + 0.95 \log\left[{}^3\text{H}\right]_{\text{Wien}} \quad ([{}^3\text{H}] \text{ in TU}) \quad (2.10)$$

Von der Alpensüdseite, die wegen des Reliefeffektes separat behandelt werden muss, liegt nur die Station Locarno vor. Für die Erweiterung kann daher direkt der von der IAEA angegebene Zusammenhang benutzt werden:

$$\log\left[{}^3\text{H}\right]_{\text{Locarno}} = 0.20 + 0.82 \log\left[{}^3\text{H}\right]_{\text{Wien}} \quad ([{}^3\text{H}] \text{ in TU}) \quad (2.11)$$

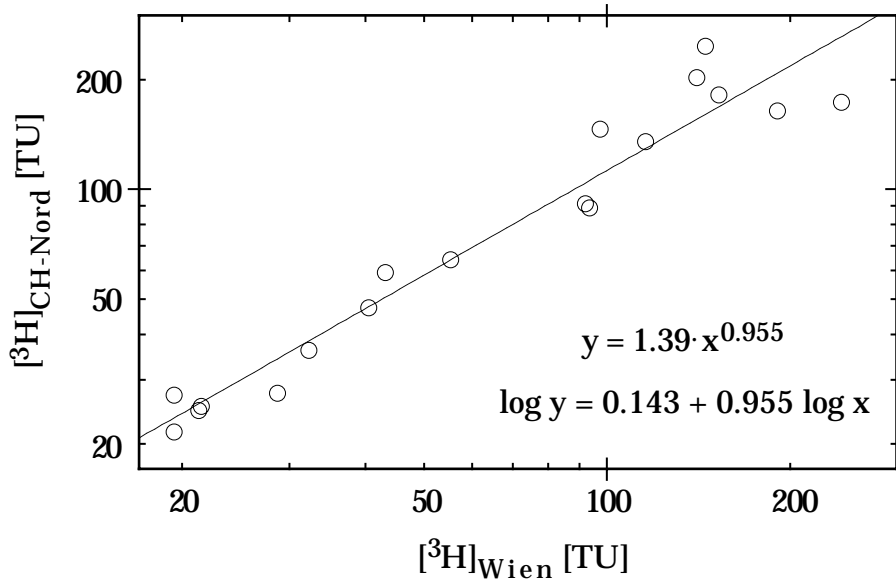


Fig. 2.1. Korrelation der Niederschlags-Tritiummessreihe von Wien (IAEA-Referenzstation) mit einem Mittelwert aus drei Schweizer Stationen auf der Alpennordseite.

3. Schritt: Vorwärtserweiterung der Schweizer Messreihen

Für die Jahre 1988 bis 92 liegen KUeR-Daten der Stationen Guttannen, Grindelwald, Säntis, Basel und Bern für die Nordschweiz sowie Locarno für die Alpensüdseite vor. Basel und Bern wurden wegen der lokalen Kontamination ausgeschlossen, die übrigen nördlichen Stationen gemittelt. Mit Hilfe von (2.10) kann daraus auch die Referenzreihe von Wien bis 1992 erweitert werden. Damit sind die drei Datenreihen Wien, CH-Nord und Locarno von 1953 bis 1992 komplett (Fig. 2.2 und Tab. im Anhang A).

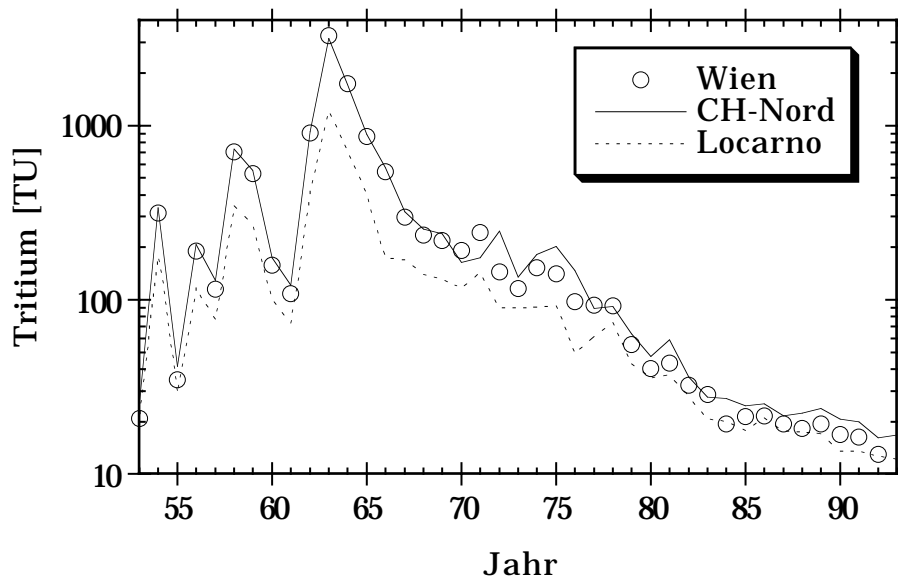


Fig. 2.2. Erweiterte Tritiummessreihen im Niederschlag von Wien, einem Mittelwert aus Schweizer Stationen auf der Alpennordseite (CH-Nord) und Locarno.

Die Zuverlässigkeit der so gewonnenen Tritiumdatenreihen ist nicht einfach abzuschätzen. Schon die Fehler der Originalmessdaten sind meist nicht bekannt (sie dürften mehrere Prozent betragen). Bei der Betrachtung der Fig. 2.1 lasse man sich nicht von den logarithmischen Skalen täuschen, die Messdaten einzelner Jahre können ohne weiteres um etliche zehn Prozent von der Regressionsgeraden abweichen. Weiter ist ungewiss, wie zuverlässig die Extrapolation der Korrelation auf frühere Jahre, insbesondere die Zeit des Bombenpeaks, ist. Bei der Anwendung dieser Daten als Tritiumeintragsfunktionen auf spezifische Seen kommen weitere Komplikationen hinzu, etwa die Nichtberücksichtigung der Jahrgänge der meteorologischen Parameter. Man sollte daher nicht erwarten, dass der effektive Tritiumeintrag damit besser als auf einige 10 % genau modelliert werden kann.

Eine genauere Betrachtung der Kurvenverläufe von Fig. 2.2 in jüngerer Zeit zeigt, dass nach einem kleinen Anstieg 1981, vermutlich infolge der letzten atmosphärischen Bombentests, seit 1983 ein linear abnehmender Trend besteht (Fig. 2.3). Eine lineare Regression über die Jahre 83 bis 92 ergibt einfache Eintragsfunktionen für numerische Simulationsmodelle. Die Regressionsgeraden lauten (mit $t = 0$ im Jahre 1983):

$$[{}^3\text{H}]_{CH-Nord}[\text{TU}] = 27.79 - 1.086 \cdot t[\text{a}] \quad (2.12a)$$

$$[{}^3\text{H}]_{Locarno}[\text{TU}] = 21.25 - 0.915 \cdot t[\text{a}] \quad (2.12b)$$

Diese Funktionen ergeben für 1993 und einige folgende Jahre eine plausible Extrapolation, aber langfristig kann die lineare Abnahme nicht korrekt sein. Eine physikalisch sinnvolleres Modell ist die exponentielle Annäherung an einen konstanten, natürlichen Wert. Man kann versuchen, diesen Wert als freien Fitparameter zu bestimmen, erhält jedoch keine guten Resultate. Deshalb wurde der natürliche Tritiumwert gemäss der Diskussion in Kap. 2.4.1 auf 5 TU geschätzt. Mit dieser Annahme wurden die folgenden exponentiellen Regressionskurven berechnet (vgl. Fig. 2.3):

$$[{}^3\text{H}][\text{TU}] = 5 + c \cdot e^{-kt[\text{a}]} \quad (2.13)$$

$$\text{CH-Nord:} \quad c = (23.1 \pm 1.0) \text{ TU} \quad k = (0.060 \pm 0.010) \text{ a}^{-1}$$

$$\text{Locarno:} \quad c = (16.4 \pm 1.0) \text{ TU} \quad k = (0.072 \pm 0.014) \text{ a}^{-1}$$

Es ist interessant, dass die Abbauraten k nur unwesentlich höher als die Tritiumzerfallskonstante $\lambda = 0.0558 \text{ a}^{-1}$ sind. Dies steht ganz im Gegensatz zu der Zeit unmittelbar nach dem Bombenpeak, als die Abbaurate, dominiert durch die Auswaschung aus der Stratosphäre, rund 10 mal grösser war (0.57 a^{-1} , Rozanski et al., 1991). Heute ist der dominante Prozess offenbar der radioaktive Zerfall. Vermutlich zirkuliert das Tritium in kontinentalen Gebieten in einem relativ geschlossenen Kreislauf von Verdunstung und Niederschlag.

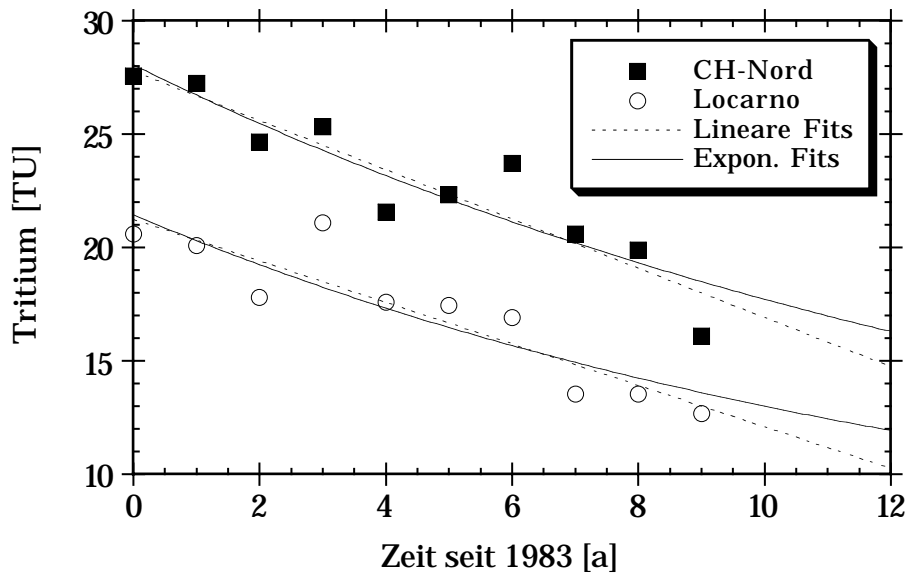


Fig. 2.3. Lineare und exponentielle Regressionen der Tritiumdaten im Niederschlag der letzten 10 Jahre in der Schweiz, Alpennord- und -südseite getrennt.

4. Schritt: Konstruktion einer Datenreihe für die Eifel (Laacher See, vgl. Kap. 8)

Die der Eifelregion am nächsten gelegene IAEA-Station ist Koblenz, nur rund 25 km vom Laacher See entfernt. Leider sind von dieser Station nur Daten von 1974 bis 87 vorhanden. Für die Zeit von 1961 bis 73 wurden daher die Messwerte von der rund 230 km entfernten Station Stuttgart übernommen. Für die restliche Zeit, d.h. von 1953 bis 60 und 88 bis 92, wurde die erweiterte Referenzkurve von Wien zusammen mit der von der IAEA (1992) angegebenen Korrelation zwischen den Stationen Koblenz und Wien verwendet (s. Tab. im Anhang A).

2.5. Helium und Neon im Wasser

2.5.1. Löslichkeit von Gasen in Wasser

Das Henry-Gesetz beschreibt, wie sich eine Substanz i im Gleichgewicht zwischen Wasser und Luft verteilt. Das Verhältnis der Konzentration in der Gasphase zu derjenigen in der Wasserphase heisst Henrykoeffizient H_i . Messen wir die Konzentrationen in der Gas- und Wasserphase in molaren Einheiten (mol/l), so erhalten wir den sogenannten dimensionslosen Henrykoeffizienten H'_i :

$$H'_i = \frac{C_{i,g}}{C_{i,w}} \quad [(\text{mol/l}_g)/(\text{mol/l}_w)] \quad (2.14)$$

wobei die Indizes g und w für die Gas- bzw. Wasserphase stehen.

Leichtflüchtige Substanzen wie die Edelgase haben grosse Henrykoeffizienten. Die Werte für Helium und Neon bei Standardbedingungen betragen 106 bzw. 80.3. Beide Gase befinden sich im Lösungsgleichgewicht zu rund 99 % in der Gasphase.

Üblicherweise werden Konzentrationen in der Gasphase als Partialdrücke p_i [atm] angegeben. Der Henrykoeffizient lautet dann (unter Verwendung des idealen Gasgesetzes):

$$H_i = \frac{p_i}{C_{i,w}} = RT \frac{C_{i,g}}{C_{i,w}} = RTH'_i \quad [\text{atm}/(\text{mol/l})] \quad (2.15)$$

Wir geben Konzentrationen im Wasser gewöhnlich in $\text{cm}^3\text{STP/g}$ an und schreiben sie als $[i]$. Aus (2.1), (2.2) und (2.15) folgt:

$$H_i \left[\frac{\text{atm}}{\text{cm}^3\text{STP/g}} \right] = \frac{p_i}{[i]_w} = \frac{RTC_{i,g}}{V_0 \rho_w^{-1} C_{i,w}} = \frac{\rho_w p_0 T}{T_0} \cdot H'_i \left[\frac{\text{mol/l}_g}{\text{mol/l}_w} \right] \quad (2.16)$$

Da die Dichte des Wassers $\rho_w \approx 1 \text{ g/cm}^3$ und $p_0 = 1 \text{ atm}$ ist, fällt bei Standardbedingungen der numerische Wert von H mit demjenigen von H' zusammen.

Der Henrykoeffizient ist ein Mass für die Flüchtigkeit einer Substanz. Da wir uns mehr für die Löslichkeit interessieren, definieren wir den Löslichkeitskoeffizienten Λ_i :

$$\Lambda_i = \frac{1}{H_i} = \frac{[i]_w}{p_i} \quad [(\text{cm}^3\text{STP/g})/\text{atm}] \quad (2.17)$$

In der Literatur wird mit Löslichkeit oft nicht Λ_i gemeint, sondern die Sättigungskonzentration im Wasser, das im Gleichgewicht mit feuchter Luft bei Normaldruck steht (vgl. Formel 2.3):

$$[i]_{eq} = \Lambda_i \cdot p_i = \Lambda_i \cdot x_i^a \cdot (p_0 - e_s) \quad [(\text{cm}^3\text{STP/g})] \quad (2.18)$$

worin e_s den Sättigungsdampfdruck in der Luft bezeichnet (100 % Luftfeuchtigkeit).

Manchmal wird die Löslichkeit als sogenannter Bunsenkoeffizient (oder Bunsenlöslichkeit) β_i angegeben. β_i wird gewöhnlich definiert als die in einer Volumeneinheit der Lösung gelöste Gasmenge im Gleichgewicht mit dem reinen Gas bei einem Druck von 1 atm. Es gilt:

$$\beta_i = \rho_w \cdot [i]_w \Big|_{p_i=p_0} = \rho_w \cdot \Lambda_i \cdot p_0 \quad [\text{cm}^3\text{STP/cm}^3] \quad (2.19)$$

2.5.2. Literaturdaten zu den Löslichkeiten von Helium und Neon

Für die Praxis der ^3H - ^3He -Methode benötigt man die Löslichkeiten $\Lambda_{\text{He}}(T,S)$ und $\Lambda_{\text{Ne}}(T,S)$ im relevanten Temperatur- und Salinitätsbereich. Die ersten umfassenden und zuverlässigen Daten veröffentlichte Weiss (1971). Er bestimmte die Löslichkeiten beider leichten Edelgase für Temperaturen von 0 - 40 °C und Salinitäten von 0 - 35 ‰. Seine Resultate werden bis heute allgemein verwendet.

Die Messungen erfolgten durch Äquilibrierung des reinen Gases mit zuvor entgastem Wasser. Somit wurden eigentlich die Bunsenkoeffizienten β_i ($i = \text{He}, \text{Ne}$) bestimmt. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser bei Äquilibrierung mit der Atmosphäre müssen die Partialdrücke p_i bzw. Volumenanteile x_i^a der beiden Edelgase in der Atmosphäre bekannt sein. In der Arbeit von Weiss sind neben den Bunsenkoeffizienten auch die Sättigungskonzentrationen für feuchte Luft und 1 atm Totaldruck angegeben, wobei für die Umrechnung die in Kap. 2.2 (Tab. 2.1 und 2.3) diskutierten Werte für die x_i^a verwendet werden. Die Genauigkeit wird mit $\pm 0.5 \%$ angegeben.

Benson und Krause (1976) führten präzise Messungen der Löslichkeiten aller Edelgase durch, allerdings nur für reines Wasser. Die Genauigkeit beträgt 0.1 bis 0.2 %. Die Ergebnisse für He und Ne sind signifikant höher als die Resultate von Weiss. Im Temperaturbereich von 0 bis 20 °C beträgt die mittlere Abweichung beim Helium 1.1 %, beim Neon 1.2 % (s. Fig. 2.4).

Top et al. (1987) bestimmten die Löslichkeiten von He und Ne indem sie – im Unterschied zu den vorangegangenen Arbeiten – das Wasser mit der Atmosphäre anstatt mit Reingasen äquilibrierten. Sie erhielten somit direkt die Sättigungskonzentrationen und nicht die Bunsenkoeffizienten. Die Genauigkeit der Messungen wird mit rund 0.25 % angegeben. Die Resultate für Süßwasser stimmen für He gut mit den Daten von Benson und Krause, für Ne dagegen mit denjenigen von Weiss überein. Im Temperaturbereich von 0 bis 20 °C beträgt die mittlere Abweichung relativ zu den Weiss'schen Werten 1.2 % für He und 0.03 % für Ne. Allerdings ist die Temperaturabhängigkeit beim Neon deutlich verschieden von derjenigen von Weiss (Abweichungen +1 % bei 0 und 24 °C, -0.4 % bei 12 °C). Auch die Abhängigkeit der Löslichkeiten vom Salzgehalt unterscheidet sich von den Weiss'schen Angaben, so dass die Differenzen zwischen den beiden Arbeiten mit der Salinität ansteigen (s. Fig. 2.4).

Es bestehen also beträchtliche Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Studien zu den Löslichkeiten von Helium und Neon. Sie müssen auf systematische Fehler zurückgeführt werden, da sie durch die Streuungen innerhalb der einzelnen Datensätze nicht erklärbar sind. Diese Situation ist vor allem für ozeanographische Anwendungen der ^3H - ^3He -Methode, wo die Sättigungsanomalien oft nur wenige Prozent betragen, unbefriedigend. In Bremen wurde daher kürzlich eine weitere Neubestimmung nach der Methode von Top et al. durchgeführt (Butzin, 1994). Die Resultate haben eine Genauigkeit von 0.3 bis 0.5 % für He und 0.4 bis 0.6 % für Ne. Für reines Wasser bestätigen sie die Löslichkeiten von Weiss (1971). Für Meerwasser liegen sie beim He 1 % und beim Ne 2 % höher als die Daten von Weiss.

Im Moment erscheint es am sinnvollsten, bei den allgemein verwendeten Weiss'schen Werten zu bleiben. In Fällen wo kleine Sättigungsanomalien eine Rolle spielen, ist jedoch Vorsicht angezeigt.

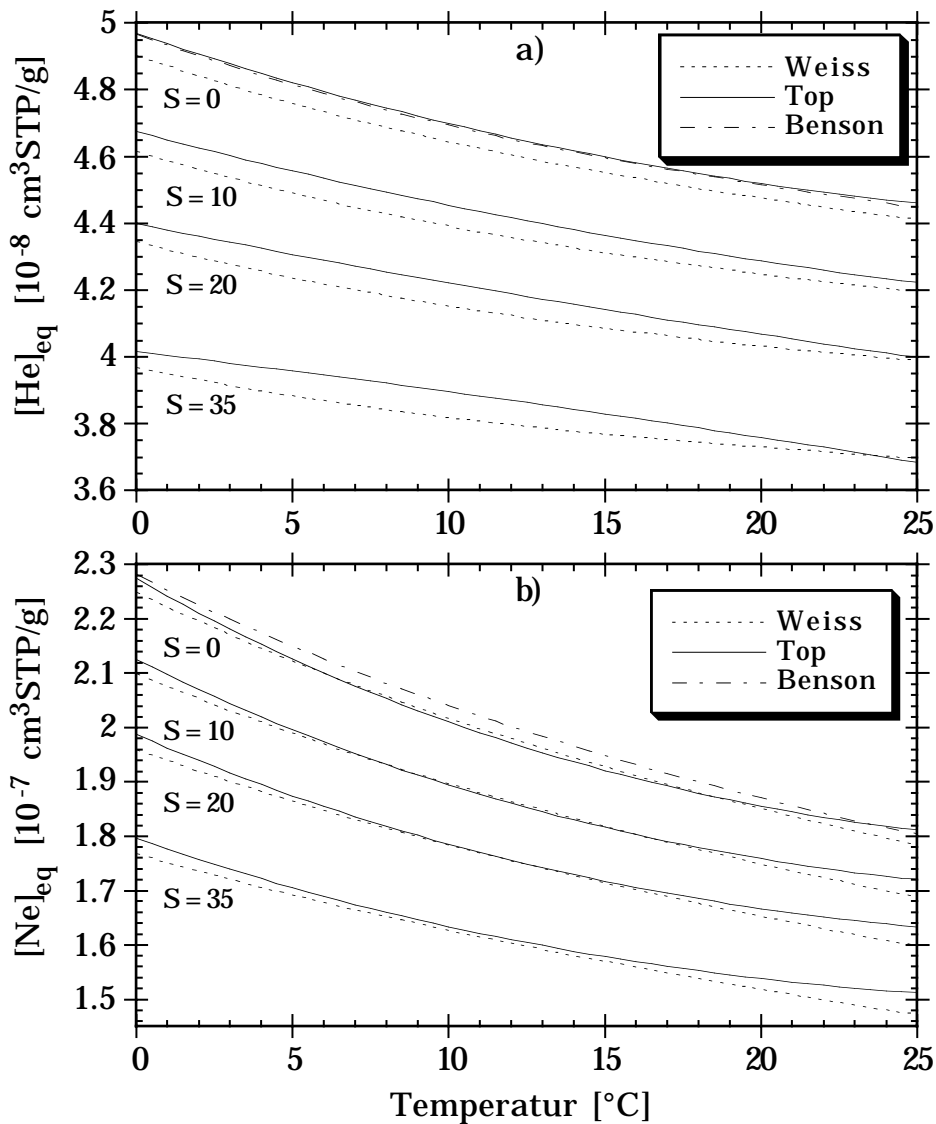


Fig. 2.4. Sättigungskonzentrationen im Wasser im Gleichgewicht mit feuchter Luft bei 1 atm für a) Helium und b) Neon, als Funktion der Temperatur und für verschiedene Salinitäten (in ‰). Daten von Weiss (1971), Top et al. (1987) sowie (nur für $S = 0$) Benson und Krause (1976).

Die Figuren 2.4a und 2.4b zeigen die Sättigungskonzentrationen aus der Literatur in Abhängigkeit von Temperatur und Salinität. Neben den Differenzen zwischen den Arbeiten kann man den Figuren zwei wichtige Tatsachen entnehmen:

- Die Löslichkeiten nehmen mit zunehmender Temperatur ab, wobei der Effekt für Ne etwa doppelt so gross ist wie für He. Die Gleichgewichtskonzentration von He nimmt zwischen 0 und 25 °C um rund 10 % ab. Das $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ -Verhältnis sinkt von 4.15 auf 3.66 (gemäss Weiss, 1971).
- Die Löslichkeiten nehmen mit zunehmender Salinität ab, wobei der Effekt für beide Elemente etwa gleich gross ist. Die Gleichgewichtskonzentrationen in Meerwasser

sind rund 20 % tiefer als in reinem Wasser. Für Süßwasserseen liegt der Effekt des Salzgehaltes auf die Löslichkeit typischerweise um 1 %.

2.5.3. Isotopenfraktionierung bei der Lösung

Die Löslichkeit der chemisch inerten Edelgase ist von ihren physikalischen Eigenschaften, insbesondere der Masse, abhängig. Die schwereren Isotope sind besser löslich als die leichteren. Der Effekt wurde für Helium in mehreren Arbeiten untersucht, nicht jedoch für Neon, wo er viel geringer ist (vgl. Kap. 4.2.3).

Die Fraktionierung bewirkt, dass das Isotopenverhältnis R_{eq} in der Lösung im Gleichgewicht vom atmosphärischen Wert R_a abweicht. Dies wird beschrieben durch den Fraktionierungsfaktor α (Benson und Krause, 1980):

$$\alpha = \frac{[{}^3\text{He}/{}^4\text{He}]_{eq}}{[{}^3\text{He}/{}^4\text{He}]_a} \equiv \frac{R_{eq}}{R_a} \quad [-] \quad (2.20)$$

Abweichungen des gemessenen ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnisses R vom atmosphärischen Wert R_a werden in $\delta^3\text{He}$ -Einheiten angegeben (Clarke et al., 1969):

$$\delta^3\text{He}(\%) = \left(\frac{R}{R_a} - 1 \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.21)$$

Somit gilt für Wasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre:

$$\delta^3\text{He}_{eq} = \left(\frac{R_{eq}}{R_a} - 1 \right) \cdot 100 = (\alpha - 1) \cdot 100 \quad [\%] \quad (2.22)$$

Die genaue Kenntnis von $\delta^3\text{He}_{eq}$ ist für die ${}^3\text{H}$ - ${}^3\text{He}$ -Methode von grosser Bedeutung, da dieser Wert den Nullpunkt der Altersskala festlegt (s. Kap. 4.3.3 und 5.6.2).

Die ersten Messungen der Heliumisotopenfraktionierung bei Lösung im Wasser führte Weiss (1970a) durch. Seine Werte wurden in früheren Arbeiten mit der ${}^3\text{H}$ - ${}^3\text{He}$ -Methode verwendet. Heute haben sich die mit Massenspektrometrie gewonnenen Resultate von Benson und Krause (1980) durchgesetzt, die auch wir benutzen. Ihr Fehler wird mit rund 0.003 % (absolut) angegebenen, hundertmal kleiner als bei Weiss. Die späteren Messungen von Top et al. (1987) und Butzin (1994) bestätigen im wesentlichen die Resultate von Benson und Krause, sind aber weniger genau (± 0.2 %).

Fig. 2.5 zeigt die Resultate der drei publizierten Arbeiten für $\delta^3\text{He}_{eq}$ als Funktion der Temperatur. Nur Benson und Krause konnten eine signifikante Salinitätsabhängigkeit feststellen, die in der Figur durch die Resultate für $S = 0$ und $S = 35$ ‰ dargestellt ist. Gemäss Benson und Krause zeigt $\delta^3\text{He}_{eq}$ zwischen 0 und 25 °C einen praktisch linearen Anstieg von -1.8 auf -1.6 %.

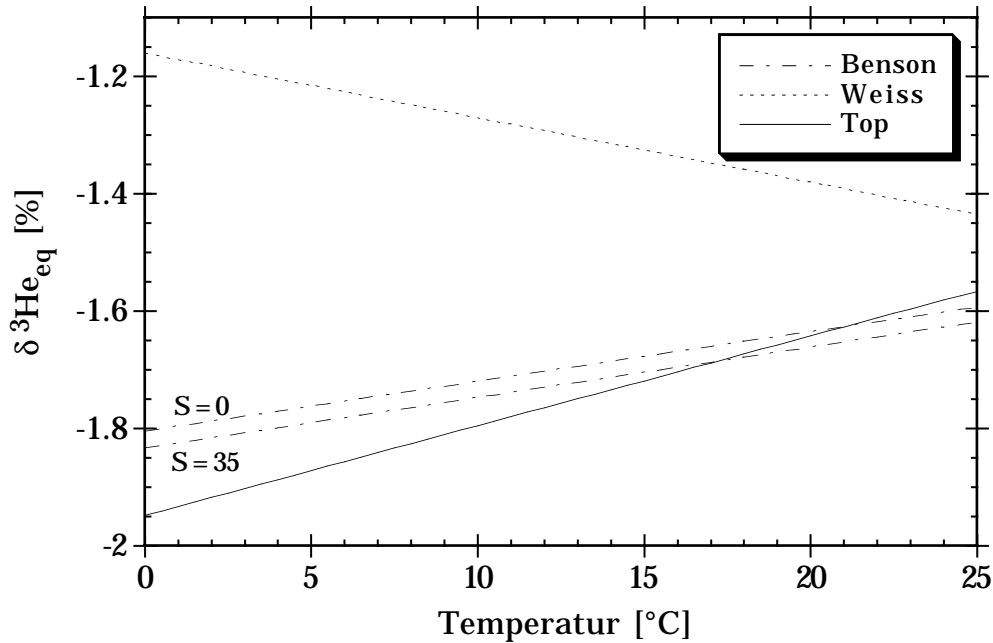


Fig. 2.5. Heliumisotopenfraktionierung bei der Lösung als Funktion der Temperatur, nach Weiss (1970a), Top et al. (1987) sowie (für verschiedene Salinitäten in ‰) Benson und Krause (1980).

2.6 Austausch von Helium und Tritium zwischen Wasser und Luft

2.6.1. Modelle des Gasaustausches

Der Gasaustausch ist der Prozess, welcher für die Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Atmosphäre und Wasser sorgt. Die Rate, mit der dieser Prozess abläuft, ist von grosser ökologischer Bedeutung, da sie die Erneuerung des im See gelösten Sauerstoffs reguliert. Für das ^3H - ^3He -System bestimmt sie letztlich den Grad der Abgeschlossenheit. Wir fassen hier kurz die wichtigsten Gasaustauschmodelle zusammen. Eine ausführlichere Darstellung findet man z. B. in Schwarzenbach et al. (1993).

"Stagnant film" Modell

Das Modell mit stagnierenden Filmen an der Grenzfläche der beiden Medien Wasser und Luft ist das älteste und konzeptionell einfachste Modell (Fig. 2.6).

Kernstücke dieses Modells sind die Grenzfilme, in denen der Stofftransport ausschliesslich durch molekulare Diffusion erfolgt. Sie trennen die turbulent durchmischten freien Phasen von der Grenzfläche, an der stets Gleichgewicht gemäss dem Henry-Gesetz gelten soll. Nach dem 1. Fick'schen Gesetz stellen sich in diesen Grenzschichten lineare Konzentrationsgradienten ein. Der Stofffluss beträgt:

$$F_a = -D_a \frac{dC_a}{dz} = -D_a \frac{C_a^\infty - C_a^{eq}}{z_a} = D_w \frac{C_w^\infty - C_w^{eq}}{z_w} = F_w \quad (2.23)$$

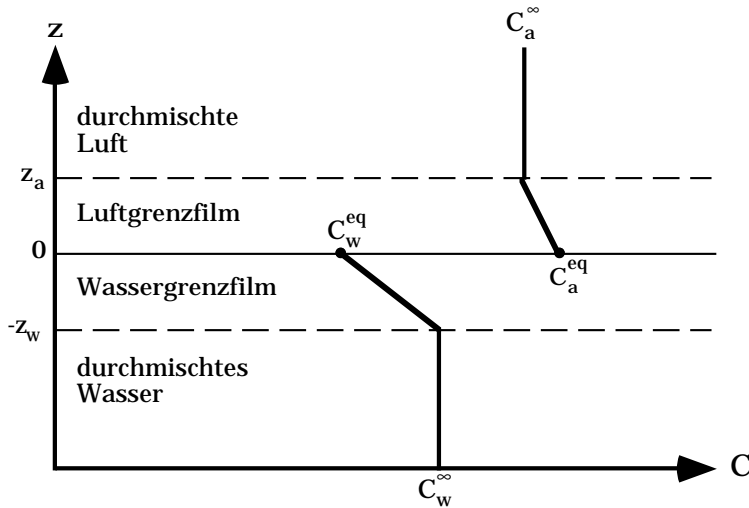


Fig. 2.6. Schema zum "stagnant film" Modell des Gasaustausches.

Für flüchtige Gase mit grossem Henrykoeffizienten, wie He, Ne oder O_2 , kann sich in der Luftgrenzschicht kein nennenswerter Gradient bilden. Die atmosphärische Konzentration diktiert die wasserseitige Gleichgewichtskonzentration gemäss dem Henry-Gesetz zu $C_w^{eq} = C_a^\infty / H'$. Der Fluss ist wasserfilmkontrolliert:

$$F = F_w = \frac{D_w}{z_w} \cdot (C_w^\infty - C_w^{eq}) \equiv v_g \cdot \left(C_w^\infty - \frac{C_a^\infty}{H} \right) \quad [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad (2.24)$$

Der Proportionalitätsfaktor v_g hat die Dimension einer Geschwindigkeit und wird daher als Gasaustauschgeschwindigkeit (im Englischen oft als "piston velocity") bezeichnet. Wichtig ist die Beziehung $v_g = D/z$. Im "stagnant film"-Modell ist v_g proportional zum molekularen Diffusionskoeffizienten D des Gases im Wasser und invers proportional zum Modellparameter z , der Dicke der stagnierenden Grenzschicht. D ist eine temperaturabhängige Materialeigenschaft des betrachteten Gases, während z eine Charakteristik des Umweltsystems ist, abhängig von der Windgeschwindigkeit, dem Wellenmuster und anderen Grössen.

"Surface renewal" Modell

Im Modell mit Erneuerung der Grenzschicht (Danckwerts, 1951) wird der Oberflächenfilm periodisch durch Wasser aus dem gemischten Bereich ersetzt. Der Modellparameter ist die Erneuerungsrate r [s^{-1}]. Die Oberflächenschicht steht jeweils für eine Zeitspanne $\tau = 1/r$ im Kontakt mit der Atmosphäre. Die Eindringtiefe der molekularen Diffusion ist proportional zu \sqrt{Dt} . Man erhält für den Stofffluss:

$$F = \sqrt{rD} \cdot (C_w^\infty - C_w^{eq}) \equiv v_g \cdot \left(C_w^\infty - \frac{C_a^\infty}{H} \right) \quad [\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}] \quad (2.25)$$

In diesem Modell gilt also $v_g \propto D^{1/2}$, im Gegensatz zu $v_g \propto D^1$ im "stagnant film" Modell. Der Modellparameter r spielt eine zu z im vorherigen Modell analoge Rolle.

"Boundary layer" Modell

Deacon (1977) benutzte theoretische Resultate aus der Untersuchung von Grenzschichten, um Gasaustauschgeschwindigkeiten vorherzusagen. Das für uns wesentlichste Resultat dieses Modells ist, dass $v_g \propto D^{2/3}$ sein sollte. Angesichts der Annahmen über die Natur der Grenzfläche (glatt, starr) im "boundary layer" Modell, dürfte diese Theorie am ehesten bei schwachen Windverhältnissen zutreffen.

Genaugenommen verwendete Deacon nicht den Diffusionskoeffizienten D , sondern die dimensionslose Schmidtzahl Sc , die als das Verhältnis der kinematischen Viskosität ν zur molekularen Diffusivität D definiert ist:

$$\text{Schmidt-Zahl: } Sc \equiv \frac{\nu}{D} \quad (2.26)$$

2.6.2. Abhängigkeit des Gasaustausches vom molekularen Diffusionskoeffizienten

Wenn es gelänge, experimentell zu bestimmen wie die Gasaustauschgeschwindigkeit v_g vom Diffusionskoeffizienten D bzw. der Schmidtzahl Sc abhängt, könnte man entscheiden, welches der drei vorgestellten Modelle der Realität am besten entspricht. Dieses Vorhaben scheiterte jedoch bisher, oft nicht nur an den Schwierigkeiten einer exakten Messung von v_g , sondern auch an der ungenügenden Genauigkeit von publizierten Werten für D . So bestimmten Torgersen et al. (1982) in einer Feldstudie in Seen mit Helium und Radon den Exponenten n in der Beziehung $v_g \propto D^n$ auf $n = 1.22$. Damit glaubten sie eindeutige Evidenz für die Richtigkeit des "stagnant film" Modells gefunden zu haben. Spätere Autoren (Ledwell, 1984; Holmén und Liss, 1984; Jähne et al., 1987b) bezweifelten diese Deutung jedoch stark und korrigierten das Resultat aufgrund anderer D -Werte auf $n = 0.73$ bis 0.85 (je nach Autor verschieden). Angesichts des statistischen Fehlers von ungefähr ± 0.3 lässt dieses Experiment also kein Urteil über die verschiedenen Modelle zu.

Neue experimentelle Bestimmungen von D für einige wichtige Tracergase (Edelgase, CO_2 , aber nicht O_2) wurden von Jähne et al. (1987a) durchgeführt. Eine Zusammenstellung von Regressionspolynomen 3. Grades für $Sc(T)$ für 13 wichtige Gase (Edelgase, O_2 , CO_2 , SF_6 , Freone) gibt Wanninkhof (1992), wobei er sich soweit vorhanden auf die Messungen von Jähne et al. (1987a) stützt. Die in der folgenden Tab. 2.6 angeführten Werte sind für He, Ne und CO_2 ebenfalls nach Jähne et al. berechnet, während wir für O_2 auf ältere Messungen von Himmelblau (1964) zurückgreifen.

T	He		Ne		O ₂		CO ₂	
	D	Sc	D	Sc	D	Sc	D	Sc
4	5.10	307	2.57	610	1.26	1412	1.06	1484
12	5.88	210	3.08	402	1.62	763	1.34	923
20	6.73	149	3.65	275	2.05	490	1.68	599

Tab. 2.6. Diffusionskoeffizienten D (in 10^{-9} m²/s) und Schmidtzahlen Sc (dimensionslos) einiger wichtiger Gase in Abhängigkeit von der Temperatur T (in °C).

Was ist nun der beste Wert für n in der Beziehung $v_g \propto D^n$? Klar scheint heute, dass nur Werte zwischen 1/2 und 2/3 in Frage kommen, das "stagnant film" Modell erscheint als unrealistisch. Oft wird für kleine Windgeschwindigkeiten $n = 2/3$, für grössere Windstärken $n = 1/2$ gesetzt (z. B. Liss und Merlivat, 1986; Jähne et al., 1984 und 1987b). Einen "Kompromisswert" von $n = (0.57 \pm 0.15)$ erhielten Holmén und Liss (1984) in Labortank-Experimenten. Der Einfachheit halber verwenden wir in dieser Arbeit $n = 1/2$.

Wegen der grossen Mobilität (grosses D) von Helium ist die Gasaustauschgeschwindigkeit, welche das ³H-³He-Alter beeinflusst, deutlich grösser als die ökologisch relevante Austauschgeschwindigkeit des Sauerstoffes. Mit $n = 1/2$ finden wir für das Verhältnis $v_{\text{He}}/v_{\text{O}_2}$ Werte von rund 1.8 (20 °C) bis 2 (4 °C). Oft werden die Gasaustauschgeschwindigkeiten auf $Sc = 600$ (CO₂ bei 20 °C) umgerechnet, um die mit verschiedenen Tracern erhaltenen Resultate vergleichen zu können. Bei 20 °C beträgt $v_{\text{He}}/v_{\text{CO}_2}$ genau 2. Auch die Temperaturabhängigkeit der Gasaustauschgeschwindigkeiten kann aus Tab. 2.6 berechnet werden. Zwischen 4 und 20 °C steigt v_{He} um gut 40 % an.

Isotopenfraktionierung

Der molekulare Diffusionskoeffizient D und damit auch v_g ist von der Molekülmasse m abhängig, so dass der Gasaustausch eine kinetische Isotopenfraktionierung bewirkt. Der Zusammenhang von D und m kann durch $D \propto m^{-1/2}$ angenähert werden (Schwarzenbach et al., 1993). Es folgt als Näherung für das Verhältnis der Gasaustauschgeschwindigkeiten der beiden Heliumisotope (Indizes 3 für ³He, 4 für ⁴He):

$$\frac{v_3}{v_4} = \left(\frac{D_3}{D_4} \right)^{1/2} = \left(\frac{m_4}{m_3} \right)^{1/4} = \left(\frac{4}{3} \right)^{1/4} = 1.075 \quad (2.27)$$

Dieser Wert ist in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten von Jähne et al. (1987a). Mit der ³H-³He-Methode misst man offensichtlich v_3 , um $v_4 = v_{\text{He}}$ zu erhalten muss daher mit (2.27) umgerechnet werden.

2.6.3. Abhängigkeit des Gasaustausches von der Windgeschwindigkeit

Die Windgeschwindigkeit u ist der wichtigste äussere Faktor, der die Gasaustauschgeschwindigkeit beeinflusst. In einer grossen Zahl von Labor- und Felduntersuchungen wurde versucht, die Funktion $v_g(u)$ festzulegen (z. B. Broecker und Peng, 1974; Jähne et al. 1984 und 1987b; Jähne 1990; Liss und Merlivat, 1986; Upstill-Goddard et al., 1990; Wanninkhof et al., 1985 und 1990; Wanninkhof, 1992). Die Resultate sind jedoch sehr unterschiedlich. Zur Illustration zeigt Fig. 2.7 einige $v_g(u)$ -Beziehungen aus der neueren Literatur. Die Windgeschwindigkeit wird jeweils ausgedrückt durch ihren Wert in 10 m Höhe über der Wasseroberfläche (u_{10}). Die Werte für die Gasaustauschgeschwindigkeit sind für eine Schmidtzahl von 600 berechnet.

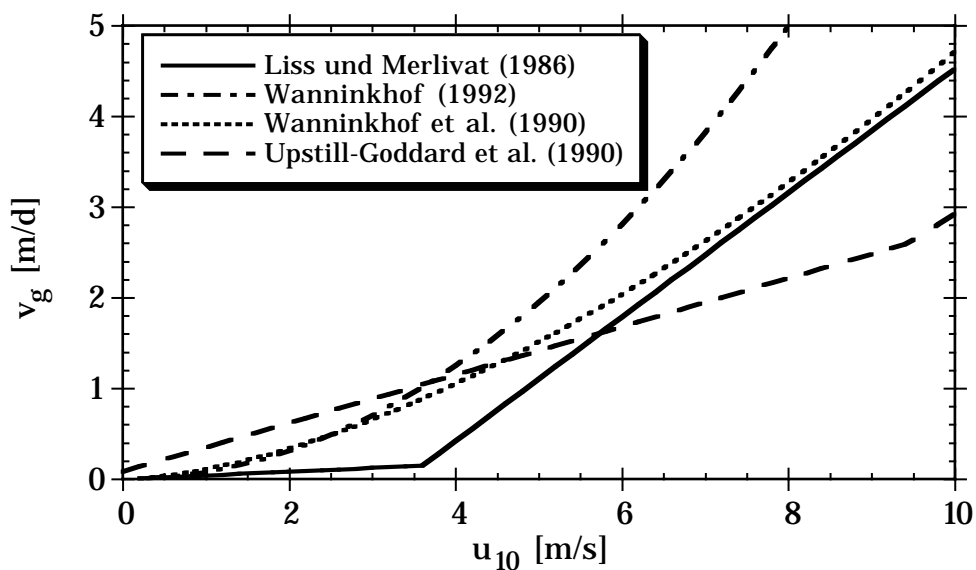


Fig. 2.7. Gasaustauschgeschwindigkeit (berechnet für $Sc = 600$) als Funktion der Windgeschwindigkeit in 10 m Höhe. Gezeigt sind vier verschiedene Modellkurven aus der neueren Literatur.

Oft wird eine von Liss und Merlivat (1986) eingeführte, aus drei linearen Teilstücken mit zunehmender Steigung bestehende Beziehung verwendet. Dieses Modell verdeutlicht die Existenz verschiedener Bereiche, in denen unterschiedliche physikalische Mechanismen auf den Gasaustausch wirken. Im Bereich geringer Winde ist die Oberfläche glatt, bei mittleren Windstärken treten Wellen auf, die bei starken Winden brechen und Luftblasen mitreissen. Die zunehmende Störung der Oberfläche erhöht den Gasaustausch. In Fig. 2.7 wird nur der Bereich kleiner und mittlerer Windgeschwindigkeiten gezeigt, da Starkwinde mit brechenden Wellen in Seen selten sind (vgl. Livingstone und Imboden, 1993).

Die quadratische $v_g(u)$ -Beziehung von Wanninkhof (1992) bezieht sich auf ozeanische Verhältnisse. Aus SF_6 -Experimenten an 5 amerikanischen Seen leiteten Wanninkhof et al. (1990) eine Beziehung der Form $v_g \propto u^{1.64}$ ab. Upstill-Goddard et al. (1990) passten

dagegen eine bilineare Beziehung an ihre experimentellen Daten aus 2 kleinen englischen Seen an.

In neueren Arbeiten (Wanninkhof, 1992; Livingstone und Imboden, 1993) wurde darauf hingewiesen, dass momentane $v_g(u)$ -Relationen infolge ihrer Nichtlinearität nicht direkt auf Mittelwerte unter wechselnden Feldbedingungen angewandt werden können. Nach Livingstone und Imboden (1993) führt das höhere Gewicht von Starkwindereignissen maximal zu einer Verdoppelung von v_g relativ zu den aus momentanen Beziehungen berechneten Werten. Formal ausgedrückt heisst das: $v_g(\bar{u}) \leq \overline{v_g(u)} \leq 2v_g(\bar{u})$.

Typische mittlere Windgeschwindigkeiten über Schweizer Seen liegen um 2 m/s (z. B. Livingstone und Imboden, 1993). Gemäss Fig. 2.7 sind für $Sc = 600$ Gasaustauschgeschwindigkeiten zwischen 0.1 und 0.6 m/d zu erwarten. Umgerechnet für Helium bei mittleren Temperaturen ($Sc \approx 200$) ergeben sich v_{He} -Werte zwischen 0.2 und 1 m/d. Der oben diskutierte Nichtlinearitätseffekt bei der Mittelung führt zu einer Erhöhung um maximal einen Faktor 2. Somit liegen die zu erwartenden Werte von v_{He} in Schweizer Seen im Bereich zwischen 0.2 und 2 m/d. Als Richtwert verwenden wir 1 m/d. Jähne et al. (1984) haben in mehreren Schweizer Seen mit der 3H - 3He -Methode zum Teil Gasaustauschgeschwindigkeiten über 2 m/d erhalten, allerdings auch bei höheren Windgeschwindigkeiten. Imboden et al. (1981) fanden im Baldeggersee v_{He} -Werte von 1.0 und 1.7 m/d (ohne Angabe der Windverhältnisse).

2.6.4. Austausch von Tritium zwischen Wasser und Dampf

Die offensichtliche Quelle von Tritium in Seen oder dem Ozean sind die Zuflüsse und Niederschläge. Die Tritiumkonzentration in den Zuflüssen kann derjenigen im Niederschlag gleichgesetzt werden. Im allgemeinen ist die Verzögerung zwischen dem Fall des Niederschlags und seinem Eintrag via Zuflüsse in den See so klein, dass die Abnahme durch den Zerfall vernachlässigbar ist (Herczeg und Imboden, 1988).

Es gibt aber noch einen weiteren, weniger offensichtlichen Eintragsmechanismus für Tritium: den Austausch von Wasserdampf zwischen See und Atmosphäre durch Verdunstung und Kondensation. Dieser Prozess spielt im Ozean die dominierende Rolle. Wir wollen versuchen, die quantitative Beschreibung dieses Austausches herzuleiten.

Im Grunde genommen ist der Wasserdampfaustausch nur ein Spezialfall des Gasaustausches. Wasserdampf ist der Prototyp eines luftfilmkontrollierten Gases. Der Nettofluss von Wasserdampf in die Atmosphäre, die Evaporation E , ist proportional zum Konzentrationsgradienten in der Luftgrenzschicht. Wasserdampfkonzentrationen in der Luft werden ausgedrückt durch den Wasserdampfpartialdruck e bzw. die relative Feuchte f . Die Konzentration in der ungestörten Atmosphäre (z. B. 10 m über der Wasseroberfläche) beträgt $e_\infty = f \cdot e_s(T_a)$, wobei $e_s(T_a)$ der Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur der Luft ist. Unmittelbar an der Grenzfläche herrscht Gleichgewicht, d. h. der Wasser-

dampfgehalt ist gleich dem Sättigungsdruck bei der Wassertemperatur, $e_{eq} = e_s(T_w)$. Die totale Verdunstung V ist proportional zu e_{eq} , die Kondensation K zu e_∞ . Die Netto-Evaporation E ist gleich der Differenz $V - K$. Diese Überlegung führt zur selben Gleichung wie man sie aus der Analogie zu (2.24) ableiten kann:

$$E = V - K = v_w(u)(e_s(T_w) - f \cdot e_s(T_a)) \quad [\text{m/a}] \quad (2.28)$$

Die "Wasserdampfaustauschgeschwindigkeit" v_w ist eine Funktion der Windgeschwindigkeit u . Mit Hilfe empirischer Formeln für $v_w(u)$ und $e_s(T)$ (z. B. Krause, 1980a; Kuhn, 1977) kann aus (2.28) die Verdunstung berechnet werden, wenn u , T_w , T_a und f bekannt sind. Aus meteorologischen Datensammlungen erhält man gewöhnlich die Werte von u , T_a und f , nicht aber T_w . Man muss daher T_w aufgrund von T_a abschätzen.

Krause (1980a) hat für 4 Maarseen in der Eifel den mittleren Jahresgang der Temperaturdifferenz Wasser - Luft berechnet. Dabei stütze er sich auf Untersuchungen zur Abhängigkeit dieser Differenz von den Dimensionen des Sees, insbesondere dem Verhältnis von Epilimnion- zu Hypolimnionvolumen. Er erhielt im Jahresmittel Temperaturdifferenzen zwischen 2.2 und 2.8 °C. Die tiefen Schweizer Seen sollten eher am unteren Rand dieses Bereichs liegen. Die Gültigkeit dieser Abschätzung wurde für den Zugersee überprüft. Aus den Jahren 1981, 83 und 85 liegen monatliche Messwerte der Oberflächentemperatur des Sees vor. Sie liegen im Mittel 2.3 °C höher als die mittleren Monatstemperaturen der Luft (SMA, 1981-1987).

Temperatur- und Verdunstung alpiner Seen untersuchte auch Kuhn (1977). Die Gleichgewichtstemperatur des Wassers liegt im Mittel rund 3 °C höher als die Lufttemperatur, kann aber nicht einfach der tatsächlichen Wassertemperatur gleichgesetzt werden.

Uns interessiert hier nicht in erster Linie der Wasserdampftransport, sondern der damit verbundene Transport von Tritium. Dieser Prozess wurde zum ersten Mal von Craig und Gordon (1965) untersucht. Weitere Darstellungen findet man z. B. in Imboden et al. (1977) und Weiss et al. (1979b). Wir definieren die normalisierte Feuchtigkeit h als das Verhältnis des Wasserdampfgehaltes der Luft zum Sättigungswert an der Wasseroberfläche:

$$h = \frac{e_\infty}{e_{eq}} = \frac{f \cdot e_s(T_a)}{e_s(T_w)} = \frac{K}{V} \quad (2.29)$$

Für die Berechnung der Grösse h benötigt man mit Ausnahme der Windgeschwindigkeit dieselben Daten wie zur Berechnung der Evaporation, insbesondere die Temperaturdifferenz zwischen Wasser und Luft. Typische Jahresmittelwerte für die Schweiz sind $T_a = 9$ °C, $T_w - T_a = 2.5$ °C und $f = 0.75$. Daraus folgt $h = 0.85f = 0.64$.

Einsetzen der Definition von h in (2.28) ergibt:

$$E = V \cdot (1 - h) = K \cdot \frac{1 - h}{h} \quad [\text{m/a}] \quad (2.30)$$

Beim Phasenübergang Wasser - Dampf findet eine Isotopenfraktionierung statt. Für die Tritiumkonzentration C_a des bei der Verdunstung des Oberflächenwassers (Konzentration C_s) entstehenden Dampfes gilt im Gleichgewicht: $C_a = \alpha^* C_s$, mit dem Fraktionierungsfaktor $\alpha^* = 0.89$ (Imboden et al., 1977; Weiss und Roether, 1980). Die kinetische Fraktionierung beim diffusiven Transport durch die Luftgrenzschicht kann vernachlässigt werden (Imboden et al., 1977; Weiss et al., 1979b). Damit sind die Tritiumflüsse durch die Grenzschicht ins Wasser:

$$F_T^{in} = C_a \cdot K = C_a \cdot E \cdot \frac{h}{1 - h} \quad [\text{TUm/a}] \quad (2.31a)$$

$$F_T^{out} = \alpha^* \cdot C_s \cdot V = \alpha^* \cdot C_s \cdot E \cdot \frac{1}{1 - h} \quad [\text{TUm/a}] \quad (2.31b)$$

Das lässt sich zusammenfassen zu einem zur Evaporation proportionalen Netto-Tritiumfluss, beschrieben durch eine scheinbare Konzentration C_e :

$$F_T = F_T^{in} - F_T^{out} = \frac{hC_a - \alpha^* C_s}{1 - h} E \equiv C_e E \quad [\text{TUm/a}] \quad (2.32)$$

In mehreren Arbeiten wurde gezeigt, dass sich die Tritiumkonzentration im atmosphärischen Wasserdampf (C_a) im Gleichgewicht mit derjenigen im Regen (C_p) befindet, sogar in Schiffshöhe über dem Ozean (Weiss et al., 1979b; Weiss und Roether, 1980; Herczeg und Imboden, 1988). Es gibt jedoch auch widersprechende Befunde, die möglicherweise mit lokalen Tritiumemissionen zusammenhängen (Schoch-Fischer et al., 1983). Im allgemeinen dürfte die Annahme $C_a = \alpha^* C_p$, gerechtfertigt sein. Dann gilt:

$$C_e = \frac{\alpha^* (hC_p - C_s)}{1 - h} \quad [\text{TU}] \quad (2.33)$$

Für schweizerische Verhältnisse gilt $h/(1-h) \approx 2$. Während des Bombenpeaks galt $C_p \gg C_s$ und somit $C_e \approx 2C_p$. Da die Evaporation ungefähr halb so gross ist wie der mittlere Niederschlag (~ 0.5 bzw. 1 m/a), war der Wasserdampfaustausch etwa gleich bedeutend wie der direkte Niederschlag auf den See. Bei den meisten Seen ist dies gegenüber dem Zufluss aus dem Einzugsgebiet ein kleiner Beitrag. Heute gilt meist $C_p \approx C_s$, so dass der Wasserdampfaustausch keinen grossen Nettotransport von Tritium mehr bewirkt. Dagegen spielt der Wasserdampfaustausch für den Ozean eine wichtige Rolle. Dort gilt auch heute noch $C_p \gg C_s$ und mit $h \approx 0.75$ folgt $C_e \approx 3C_p$. Je nach Verhältnis von Evaporation und Niederschlag (typisch ~ 1) wird daher der Tritiumtransport in den Ozean vom Wasserdampfaustausch dominiert (Craig und Gordon, 1965; Weiss und Roether, 1980).