

## 4. Von den Rohdaten zum Wasseralter

Als Resultat der He-Ne-Messung und  $^3\text{H}$ -Bestimmung erhält man Gasmengen pro Probe zum Zeitpunkt der Messung. Die eigentlich interessierenden Größen sind aber die Gaskonzentrationen, ihre Abweichungen vom Gleichgewicht mit der Atmosphäre, die Konzentrationen von  $^3\text{H}$  und tritiogenem  $^3\text{He}$  zur Zeit der Probenahme sowie schliesslich das  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Wasseralter. Die Berechnung dieser abgeleiteten Größen erfordert die Kenntnis des Probengewichts, des Zeitpunkts von Probenahme und Messungen, des Luftdruckes sowie der Temperatur und Salinität des Wassers. Zur Verwaltung dieser Daten sowie zur Berechnung abgeleiteter Größen wurde eine Datenbank entwickelt.

Dieses Kapitel behandelt die durchgeführten Berechnungen und die Genauigkeit der Resultate. Die Erfahrungswerte für die Sättigungskonzentrationen aus der Untersuchung diverser Seen werden mit Literaturdaten verglichen. Speziell eingegangen wird auf die Bestimmung des tritiogenen  $^3\text{He}$  bei Anwesenheit von Helium aus verschiedenen Quellen, weil darin das Hauptproblem bei der Berechnung der Wasseralter liegt.

Die Ausgangsdaten für die Berechnungen sind:

Symbol	Bezeichnung	Einheit
$t_{\text{Pn}}, t_{\text{He}}, t_{\text{Tr}}$	Datum Probenahme, He-, Tr-Messung	-
$m_{\text{He}}, m_{\text{Tr}}$	Probengewichte bei He-, Tr-Messung	g
$^4\text{He}, ^{20}\text{Ne}$	Gasmengen der Hauptisotope	$\text{cm}^3\text{STP}$
$^3\text{He}/^4\text{He}, ^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}, \dots$	Isotopenverhältnisse	-
$^3\text{He}_{\text{L}}$	Während Lagerung entstandenes $^3\text{He}$	$\text{cm}^3\text{STP}$
$\sigma_{\text{FAHe}}, \sigma_{\text{FANe}}$	FA-Streuung für He, Ne (s. Kap. 3.2.2)	%
T	Wassertemperatur	$^{\circ}\text{C}$
$\kappa_{20}$	Elektrische Leitfähigkeit	$\mu\text{S}/\text{cm}$
h, p	Höhe ü. Meer bzw. mittlerer Luftdruck	m, hPa

Tab. 4.1. Für die Berechnungen verwendete Ausgangsdaten.

### 4.1. Isotopenverhältnisse und Konzentrationen

#### 4.1.1. Tritiumkonzentration

Die Tritiumbestimmung ist eigentlich eine Heliummessung; gemessen werden die  $^3\text{He}$ -Atome, welche während der Lagerung durch den Tritiumzerfall entstanden sind, bezeichnet als  $^3\text{He}_{\text{L}}$ . Daraus muss die Tritiumkonzentration zur Zeit der Probenahme

berechnet werden. Es gelten folgende Zusammenhänge ( $[^3\text{He}]$  und  $[^3\text{H}]$  in gleichen Einheiten, z. B. TU oder  $\text{cm}^3\text{STP/g}$ ):

$$[^3\text{He}_L] = \frac{^3\text{He}_L}{m_{\text{Tr}}} = [^3\text{H}]_{t_{\text{He}}} - [^3\text{H}]_{t_{\text{Tr}}} = [^3\text{H}]_{t_{\text{He}}} \cdot (1 - e^{-\lambda t_L}) \quad (4.1)$$

mit der Lagerungszeit für Tritiumzerfall  $t_L = t_{\text{Tr}} - t_{\text{He}}$  [d], und

$$[^3\text{H}]_{t_{\text{Pn}}} = [^3\text{H}]_{t_{\text{He}}} \cdot e^{\lambda t_w} = [^3\text{He}_L] \cdot \frac{e^{\lambda t_w}}{1 - e^{-\lambda t_L}} \quad (4.2)$$

mit der Wartezeit vor der He-Ne-Messung  $t_w = t_{\text{He}} - t_{\text{Pn}}$  [d].

Als Messzeitpunkt wird nur das Datum festgehalten, so dass die Zeiten  $t_L$  und  $t_w$  im schlimmsten Fall um ca. 12 h (0.5 d) falsch sein können. Bei typischen Lagerzeiten  $t_L$  von 100 Tagen ergibt sich ein ähnlicher relativer Fehler wie bei  $\lambda$  ( $4 \cdot 10^{-3}$ , s. Kap. 2.1.2). Wegen  $\lambda t_L \ll 1$  folgt aber für die Exponentialfunktion  $e^{-\lambda t_L}$  ein vernachlässigbarer relativer Fehler ( $\sim 10^{-4}$ ). Die Ungenauigkeit der Tritiumkonzentration ist hauptsächlich durch den Fehler der gemessenen Gasmenge  $^3\text{He}_L$  gegeben (2 bis 3 % , s. Kap. 3.3).

#### 4.1.2. $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Isotopenverhältnis

Bei tritiumhaltigen Proben verschiebt sich das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis durch Zuwachs von  $^3\text{He}$  während der Wartezeit zwischen der Probenahme und der He-Messung. Die zusätzliche  $^3\text{He}$ -Konzentration  $[^3\text{He}_w]$  lässt sich wie folgt berechnen:

$$[^3\text{He}_w] = [^3\text{He}]_{t_{\text{He}}} - [^3\text{He}]_{t_{\text{Pn}}} = [^3\text{H}]_{t_{\text{Pn}}} \cdot (1 - e^{-\lambda t_w}) \quad (4.3)$$

Entsprechend wird das gemessene  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis wie folgt korrigiert:

$$\left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{t_{\text{Pn}}} = \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{t_{\text{He}}} - \frac{[^3\text{He}_w]}{[^4\text{He}]} = \left(\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}\right)_{t_{\text{He}}} - \left(\frac{^3\text{H}}{^4\text{He}}\right)_{t_{\text{Pn}}} \cdot (1 - e^{-\lambda t_w}) \quad (4.4)$$

Die Korrektur ist proportional zur Tritiumkonzentration und hat daher einen relativ grossen Fehler. Normalerweise ist sie jedoch so klein, dass sie die Genauigkeit des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses kaum beeinflusst. Bei Wartezeiten in der Grössenordnung von einem Jahr und genügend hohen Tritiumkonzentrationen kann der Fehler der Korrektur jedoch bedeutend werden (vgl. die Wasserstandards in Kap. 3.2.6).

#### 4.1.3. He- und Ne-Konzentrationen

Die Konzentrationen der Hauptisotope  $^4\text{He}$  und  $^{20}\text{Ne}$  erhält man einfach durch Division der Gasmengen mit dem Probengewicht. In diesem Schritt wird der durch die Instabilität der Messapparatur (Streuung der Fastcal-Amounts, s. Kap. 3.2.2) entstehende Fehler in die Fehlerrechnung einbezogen. Somit berechnet sich z.B. die  $^4\text{He}$ -Konzentration und ihr Fehler wie folgt:

$$[{}^4\text{He}] = \frac{{}^4\text{He}}{m_{\text{He}}} \quad [\text{cm}^3\text{STP/g}] \quad (4.5)$$

$$\delta[{}^4\text{He}] = [{}^4\text{He}] \cdot \sqrt{\left(\frac{\delta^4\text{He}}{[{}^4\text{He}]}\right)^2 + \left(\frac{\delta m_{\text{He}}}{m_{\text{He}}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{FA_{\text{He}}}}{100}\right)^2} \quad [\text{cm}^3\text{STP/g}] \quad (4.6)$$

Die Konzentrationen der übrigen Isotope werden aus den Verhältnissen zu den Hauptisotopen berechnet.

## 4.2. Abweichungen vom atmosphärischen Gleichgewicht

### 4.2.1. Definition der Sättigungsanomalien

Die Abweichungen der gemessenen Gaskonzentrationen relativ zum Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre (eq) sind wie folgt definiert (z.B. für  ${}^4\text{He}$ ):

$$\Delta^4\text{He} [\%] = \left( \frac{[{}^4\text{He}]}{[{}^4\text{He}]_{eq}} - 1 \right) \cdot 100 \quad [\%] \quad (4.7)$$

Der Fehler der Gleichgewichtskonzentrationen nach Weiss (1971) wurde mit 0.5 % angegeben. Die Diskussion in Kap. 2.5.2 hat aber gezeigt, dass systematische Abweichungen zwischen den Messresultaten verschiedener Autoren vorhanden sind. Die Bedeutung der statistischen Fehler der einzelnen Untersuchungen wird dadurch stark relativiert. Bei der Berechnung der Fehler der Sättigungsanomalien wird daher der unbekannte Fehler der Gleichgewichtskonzentrationen nicht berücksichtigt. Dafür behalten wir die Möglichkeit eines systematischen Fehlers im Auge.

### 4.2.2. Daten zur Berechnung der Sättigung

Zur Berechnung der Sättigung werden Temperatur, Salinität und Luftdruck benötigt. Die Temperatur wird bei jeder Probenahme mit hoher Genauigkeit mit einer CTD (conductivity, temperature, depth) -Sonde gemessen. Es gehen die in der Tiefe der Probenentnahme gemessenen Werte in die Berechnung ein. Die Salinität muss aus der mit der CTD-Sonde gemessenen elektrischen Leitfähigkeit berechnet werden. In der überwiegenden Mehrheit der Probenahmen wurde die sogenannte "OTS (oxygen, temperature, salinity) -Sonde" (Meereselektronik, Trappenkamp, BRD) verwendet. Ihre Genauigkeit und Auflösung (s. Wüest, 1987) ist mehr als ausreichend für die Berechnung der Sättigungskonzentrationen, wird jedoch zur Bestimmung von Dichteänderungen benötigt.

Der Luftdruck wird nur selten direkt gemessen. Er kann aus meteorologischen Daten entnommen oder aufgrund der Meereshöhe abgeschätzt werden. Die folgenden Abschnitte behandeln die Bestimmung von Salinität und Luftdruck im Detail.

#### *Salinität und Leitfähigkeit*

Die Salinität  $S$  [‰] ist definiert als kg Salz pro kg Lösung. Sie kann aus der elektrischen Leitfähigkeit  $\kappa_{20}$  [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ] berechnet werden, wenn man die genaue Zusammensetzung der gelösten Ionen kennt. Bei Süßwasserseen spielen die Salinitätskorrekturen eine geringe Rolle, so dass eine grobe Abschätzung der Salinität genügt. In den meisten Schweizer Seen sind  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{HCO}_3^-$  die dominierenden Ionen. Wo keine genaueren Angaben zur Verfügung stehen wird deshalb mit folgendem, für Calciumhydrogencarbonat bestimmten Faktor umgerechnet (Täsch, 1987):

$$S \text{ [‰]} = 0.87 \cdot 10^{-3} \kappa_{20} \text{ [}\mu\text{S/cm]} \quad (4.8)$$

#### *Bestimmung des Luftdrucks*

Die Konzentrationen der gelösten Gase im Gleichgewicht mit der Atmosphäre sind dem Luftdruck direkt proportional. Dieser wiederum ist in erster Linie von der Meereshöhe  $z$  abhängig, gemäss der barometrischen Höhenformel:

$$p = p_0 \cdot e^{-\frac{gz}{RT}} \equiv p_0 \cdot e^{-\frac{z}{H}} \quad [\text{hPa}] \quad (4.9)$$

Die Skalenhöhe  $H = RT/g$  ändert sich mit der Temperatur, welche wiederum von der Höhe abhängt. In der Praxis wird daher mit der mittleren Temperatur der betrachteten Luftschicht gerechnet. Zudem kann die Luftfeuchtigkeit durch Verwendung der virtuellen Temperatur  $T_v$  berücksichtigt werden (Malberg, 1985):

$$H \text{ [m]} = 7991 \cdot (1 + 0.00367 \cdot T_v \text{ [}^\circ\text{C]}) \quad (4.10)$$

Im schweizerischen Mittelland liegen die Jahresmittel der Temperatur um ca.  $9^\circ\text{C}$ .  $T_v$  ist typischerweise etwa  $1^\circ\text{C}$  höher, so dass die Skalenhöhe  $H$  rund 8300 m beträgt. Wenn keine genaueren Daten vorhanden sind, wird daher der Luftdruck auf der Höhe  $z$  aus dem Normaldruck auf Meereshöhe mit obigem Wert für  $H$  berechnet:

$$p \text{ [hPa]} = 1013 \cdot e^{-\frac{z \text{ [m]}}{8300}} \quad (4.11)$$

Diese Berechnung ergibt für Schweizer Seen einen systematischen Fehler, da der mittlere auf Meereshöhe reduzierte Luftdruck auf der Alpennordseite mit 1017.5 hPa gut 4 % über dem Normaldruck liegt (Schüepp, 1980). Um genauere Werte zu erhalten, wurden langjährige Mittelwerte des Luftdruckes an Stationen in der Nähe der untersuchten Seen auf die jeweiligen Pegelhöhen reduziert. Die Resultate weichen kaum von den Mittelwerten für die gesamte Alpennordseite gemäss Schüepp (1980) ab. Auf der Alpensüdseite liegt der mittlere Druck um ca. 1.4 hPa tiefer.

Die Sättigungskonzentrationen für Schweizer Seen können also mit zuverlässigen langfristigen Luftdruckmittelwerten berechnet werden. Sättigungsanomalien aufgrund von

kürzerfristigen Druckschwankungen, wie sie im folgenden beschrieben werden, sind aber denkbar.

- Schwankung der Jahresmittelwerte: Die Jahresmittelwerte streuen nur geringfügig um den langjährigen Mittelwert. Die Differenz zwischen maximalem und minimalem Jahresmittel betrug in der Periode 1901 - 1970 typischerweise rund 5 hPa oder ca. 0.5 % des Mittels (Schüepp, 1980).
- Jahreszeitliche Schwankungen (Jahresgang): Typisch für Mitteleuropa ist ein Luftdruckminimum im April und ein Maximum im September, wobei die Differenz im Mittel rund 4hPa beträgt (Malberg, 1985). In einzelnen Jahren können die Schwankungen der Monatsmittelwerte gut 1 % des Mittels erreichen. Die markanteste Veränderung der Monatsmittel findet im Winter statt, gerade zur Zeit der intensivsten vertikalen Zirkulation in den Seen.
- Kurzfristige Schwankungen: An einzelnen Tagen kann der Barometerstand erheblich vom Mittelwert abweichen. Beispielsweise betrug in Zürich in der Periode 1901-1970 der mittlere Luftdruck 950 hPa, das Minimum 910 hPa (-4.2 %) und das Maximum 976 hPa (+2.7 %) (Schüepp, 1980).

Die längerperiodischen Schwankungen des Luftdruckes sind maximal in derselben Grösse wie die Messungenauigkeit der Gaskonzentrationen. Ihre Auswirkungen auf die Sättigungskonzentrationen können daher nicht eindeutig nachgewiesen werden. Die kurzfristigen Schwankungen führen zwar zu messbaren Änderungen der theoretischen Sättigung, aber die tatsächlichen Konzentrationen im See schwanken weit weniger stark, da die Anpassungszeit an das neue Gleichgewicht zu gross ist (vgl. Kap. 2.6). Insgesamt dürften durch Luftdruckschwankungen hervorgerufene Veränderungen der Gaskonzentrationen in Seen nur selten nachweisbar sein.

#### 4.2.3. Vergleich der theoretischen Sättigungsdaten mit Felddaten

Für die Schweizer Seen sind alle zur Berechnung der Sättigungskonzentrationen nötigen Daten sehr genau bekannt. Wir können daher die gemessenen Konzentrationen und Isotopenverhältnisse mit der theoretischen Sättigung vergleichen.

##### *<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Verhältnis*

Messungen im Oberflächenwasser, das im Gleichgewicht mit der Atmosphäre steht, können mit Labormessungen zur Isotopenfraktionierung bei der Lösung (s. Kap. 2.5.3) verglichen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse Proben nahe an der Oberfläche von Seen genommen und analysiert. Das <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He-Verhältnis in diesen Proben wird durch in situ <sup>3</sup>H-Zerfall und Beimischung von tritiogenem <sup>3</sup>He aus grösserer Tiefe erhöht sein, so dass die Resultate nur als obere Grenze für  $R_{eq}$  bzw.  $\delta^3He_{eq}$  zu verstehen sind. Im gut durchmischten sommerlichen Epilimnion ist die Abweichung jedoch gering (vgl. z. B. Torgersen et al., 1977).

Eine analoge Untersuchung des  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisses im Oberflächenwasser des Ozeans wurde von Fuchs et al. (1987) durchgeführt. Diese Autoren postulieren, dass durch die Injektion von Luftblasen und die gegenüber  $^4\text{He}$  höhere Gasaustauschgeschwindigkeit von  $^3\text{He}$  ein dynamisches Lösungsgleichgewicht zustandekommt, mit rund 0.2 % tieferen  $\delta^3\text{He}$ -Werten als im statischen Gleichgewicht. Weiter zeigen sie, dass signifikante  $^3\text{He}$ -Überschüsse in der ozeanischen Oberflächenschicht vorwiegend im Spätwinter, zur Zeit saisonaler Absenkung der Thermokline, durch Einmischung von älterem Wasser entstehen. In Seen dürfte der dynamische Effekt von Blasen auf  $\delta^3\text{He}_{\text{eq}}$  vernachlässigbar sein, da wegen der kleineren Windgeschwindigkeiten brechende Wellen selten sind. Hingegen erwartet man einen ausgeprägten saisonalen Anstieg der  $\delta^3\text{He}$ -Werte an der Oberfläche während der Erosion der Thermokline.

Fig. 4.1 zeigt die gemessenen  $\delta^3\text{He}$ -Werte von Oberflächenproben aus verschiedenen Seen zusammen mit den Literaturkurven für  $\delta^3\text{He}_{\text{eq}}$  (vgl. die analoge Darstellung bei Fuchs et al., 1987 (Fig.2)). Da die Felddaten nur eine obere Grenze geben können, sollten keine Messpunkte unterhalb der theoretischen Kurven liegen, sofern man dynamische Effekt durch Blasen ausschliesst. Diese Bedingung ist für die Kurve nach Weiss (1970a) nicht erfüllt. Im Gegensatz dazu liegen nur 2 Messpunkte signifikant (auf  $1\sigma$ -Niveau) unterhalb der Erwartungen gemäss Benson und Krause (1980) bzw. Top et al. (1987), so dass die Felddaten eher für diese Resultate sprechen.

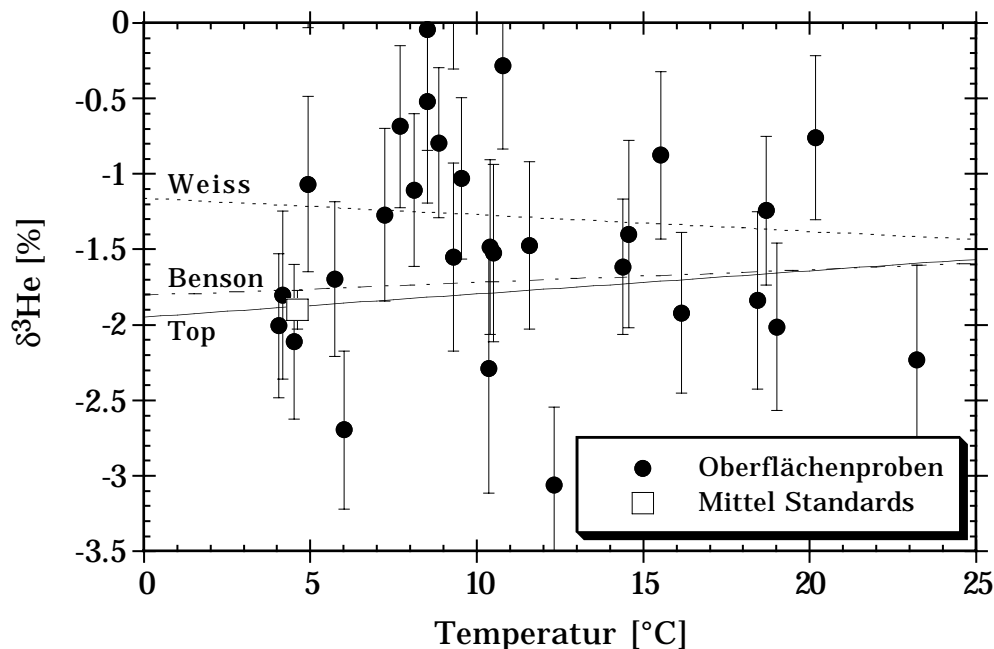


Fig. 4.1.  $\delta^3\text{He}$ -Werte von Oberflächenproben (Tiefe  $\leq 20\text{m}$ ) aus diversen Seen im Vergleich mit den Literaturdaten zum Lösungsgleichgewicht von Weiss (1970a), Benson und Krause (1980) sowie Top et al. (1987). Ebenfalls eingezeichnet ist das mittlere  $\delta^3\text{He}$  von 21 Standardproben (vgl. Fig. 3.7c). Die Felddaten sind wegen der möglichen Beeinflussung durch tritiogenes  $^3\text{He}$  als obere Grenze zu betrachten. Offensichtlich tritiogen beeinflusste Proben mit  $\delta^3\text{He} > 0$ , die vor allem während der Absenkung der Thermokline bei Temperaturen um 5 - 10 °C auftreten, sind nicht gezeigt.

Unser Standardwasser aus einem offenen Reservoir (Kap. 3.2.6) sollte sich im Gleichgewicht mit der Atmosphäre befinden. Der Mittelwert über 21  $\delta^3\text{He}$ -Werte von Standardproben ist genau genug, um zwischen den Literaturwerten zu unterscheiden. Er beträgt  $(-1.90 \pm 0.13) \%$  bei  $4.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , was ausgezeichnet zu den Messungen von Top et al. passt. Der Wert ist innerhalb des Fehlers auch mit den Resultaten von Benson und Krause konsistent. Dagegen liegt er weit unter den älteren Resultaten von Weiss. Umgekehrt kann die Übereinstimmung mit den Literaturwerten als deutliches Indiz dafür gewertet werden, dass sich das Standardwasser tatsächlich im Gleichgewicht befindet.

Die erwarteten hohen  $\delta^3\text{He}$ -Werte während der Zirkulationsphase im Winter und Frühjahr zeigen sich durch grosse Abweichungen vom Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen. In Seen mit verhältnismässig altem Tiefenwasser (z. B. Zugersee, Luganersee) findet man im Frühjahr an der Oberfläche positive  $\delta^3\text{He}$ -Werte von einigen Prozent, die in Fig. 4.1 nicht mehr dargestellt sind.

#### *$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnis*

Zur Fraktionierung der Neonisotope bei Lösung im Wasser sind mir keine Literaturwerte bekannt. Wie beim  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis bildet jedoch unsere Erfahrung aus der Messung von Seeproben eine Datenbasis, um die Isotopenfraktionierung abzuschätzen. Wir werden gleich anschliessend zeigen, dass die Neonkonzentrationen nur in Ausnahmefällen signifikant vom atmosphärischen Gleichgewicht abweichen. Jede Abweichung der gemessenen Isotopenverhältnisse von den im Eichstandard verkörperten atmosphärischen Werten kann daher als Fraktionierung bei der Lösung interpretiert werden. Der Mittelwert von 240  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Verhältnissen in Seeproben ist mit  $9.7903 \pm 0.0013$  tatsächlich 1 ‰ tiefer als der für den Luftstandard gesetzte atmosphärische Wert 9.80. Eine solche Fraktionierung ( $\delta^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = -1 \text{ ‰}$ ) erscheint plausibel im Vergleich zu dem für Sauerstoff ( $^{32}\text{O}_2 / ^{34}\text{O}_2$ ) gefundenen Wert von rund  $-0.8 \text{ ‰}$  (Benson und Krause, 1984). Natürlich handelt es sich hier nicht um ein kontrolliertes Laborexperiment. Die Signifikanz der Abweichung ist nur dank der grossen Probenzahl möglich, beträgt doch der Fehler einer Einzelmessung einige Promille.

#### *$^{20}\text{Ne}$ -Konzentration*

Fig. 4.2 zeigt die Häufigkeitsverteilung der gemessenen Neonsättigungsanomalien aus Vierwaldstätter-, Zuger-, Luganer-, Neuenburger- und Zürichsee. An die Verteilung der  $n = 235$  Messwerte wurde eine Gausskurve angepasst, wie man sie erwartet, wenn die Varianz der Messwerte allein durch den statistischen Messfehler erzeugt wird. Die Übereinstimmung mit der Normalverteilung ist gut. Die Standardabweichung  $\sigma$  der angepassten Gausskurve von 1.12 ‰ wird durch die Messfehler, die im Mittel 1.06 ‰ betragen, befriedigend erklärt. Zusätzliche Effekte, die zu einer Störung des Gleichgewichts mit der Atmosphäre führen, spielen mithin eine untergeordnete Rolle. Falls über-

haupt vorhanden, sind sie zu klein oder zu selten um die Varianz der Daten wesentlich zu erhöhen. Der Mittelwert der ziemlich symmetrischen Verteilung von  $\Delta^{20}\text{Ne}$  liegt mit  $-0.46\%$  zwar nahe bei null, ist aber wegen der grossen Probenzahl dennoch signifikant von null verschieden (Fehler des Mittelwertes =  $\sigma/\sqrt{n} = 0.08\%$ ). Es gibt also eine kleine systematische Abweichung unserer Felddaten vom Lösungsgleichgewicht nach Weiss (1971). Die Verwendung von Löslichkeitsdaten anderer Autoren (vgl. Kap. 2.5.2) würde die Abweichung eher noch erhöhen. Die mittlere Neonsättigungsanomalie ist ungefähr gleich gross wie der Fehler der Löslichkeitsdaten von Weiss und die Schwankung der Jahresmittelwerte des Luftdruckes. Es gibt also genügend plausible Erklärungen für diese Abweichung.

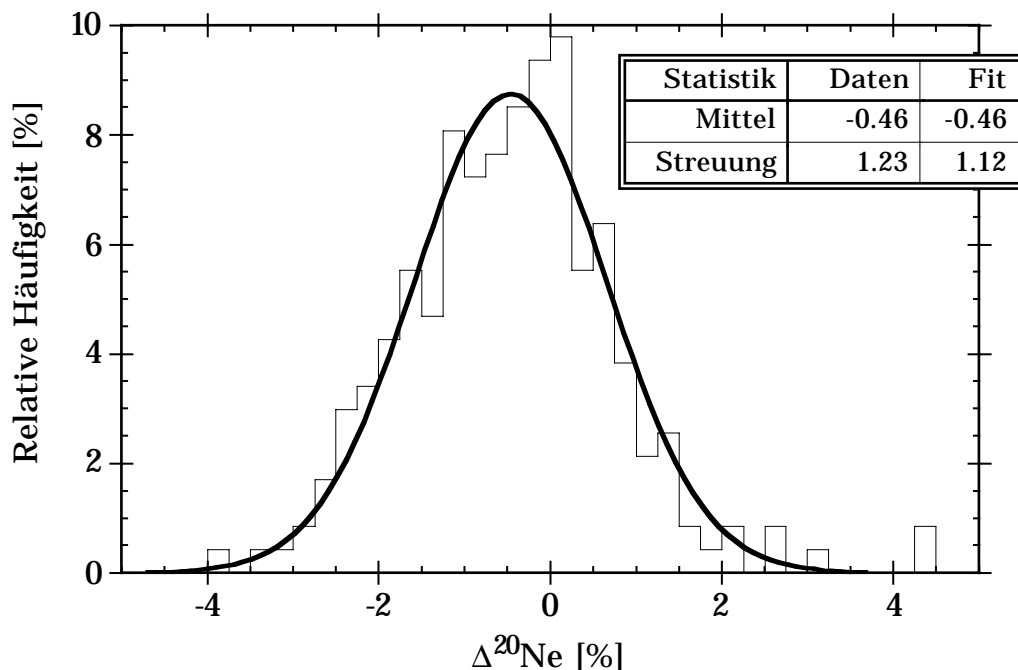


Fig. 4.2. Häufigkeitsverteilung der gemessenen Neonsättigungsanomalien von 235 Proben aus Schweizer Seen. Die Verteilung kann gut mit einer Normalverteilung angenähert werden.

#### *<sup>4</sup>He-Konzentration*

Fig. 4.3 stellt analog zu Fig. 4.2 die Häufigkeitsverteilung der gemessenen Heliumsättigungsanomalien dar. Der Mittelwert aller Daten liegt bei  $2.45\%$ , die Streuung beträgt  $3.06\%$  und ist somit deutlich grösser als der mittlere Messfehler von  $0.76\%$ . Dies ist die Folge des asymmetrischen "Schwanzes" der Verteilung zu positiven Werten hin. Im Bereich kleiner Anomalien ( $\Delta^4\text{He} < 5\%$ ) lassen sich die vorgefundenen Häufigkeiten dagegen durch eine Normalverteilung mit Streuung  $1.07\%$  und Mittelwert  $1.23\%$  befriedigend annähern. Eine genauere Betrachtung der Daten zeigt, dass alle  $\Delta^4\text{He}$ -Werte über  $5\%$  vom Luganer- und Urnersee stammen. Es muss demnach in diesen Seen eine zusätzliche Heliumkomponente vorhanden sein, die wegen der Neondaten nicht atmosphärischen Ursprungs sein kann.

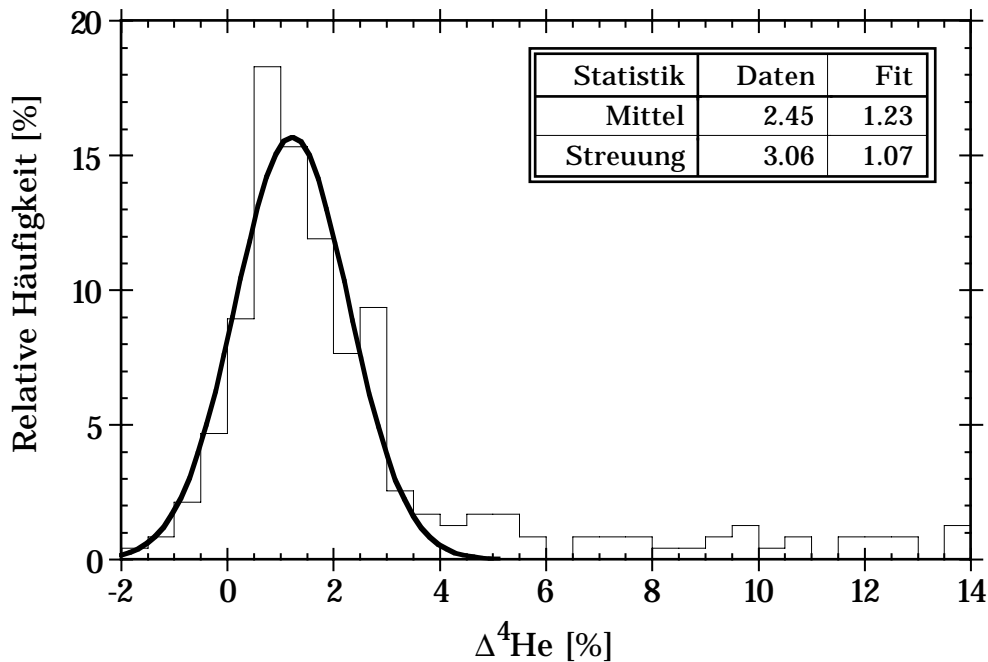


Fig. 4.3. Häufigkeitsverteilung der gemessenen Heliumsättigungsanomalien von 235 Proben aus Schweizer Seen. Die Verteilung ist stark asymmetrisch als Folge von nichtatmosphärischen Heliumüberschüssen in gewissen Seen. Der Grossteil der Daten kann jedoch befriedigend mit einer Normalverteilung angenähert werden.

Die Daten der übrigen Seen folgen der Normalverteilung in Fig. 4.3. Es liegt also eine systematische  $^4\text{He}$ -Übersättigung von gut 1 % vor, ganz im Gegensatz zu den 0.5 % Untersättigung beim Neon. Die einfachste Erklärung ist, dass in allen Seen kleine nichtatmosphärische Heliumbeiträge vorhanden sind. Bei Verwendung der Löslichkeiten von Benson und Krause (1976) oder Top et al. (1987) würde die mittlere Heliumanomalie jedoch verschwinden. Es stellt sich daher die Frage, ob die geringen positiven Heliumanomalien reales Überschusshelium oder systematische Fehler (entweder unserer Messungen oder der Weiss'schen Löslichkeiten) widerspiegeln. Zur Klärung dieser Frage wurden noch zwei weitere Teile des Datensatzes, bei denen Äquilibrierung mit der Atmosphäre vermutet werden kann, untersucht:

- *23 Oberflächenproben* aus Schweizer Seen mit  $\delta^3\text{He} < 0$  (vgl. Fig 4.1). Im Mittel ist  $\Delta^4\text{He} = (0.82 \pm 0.18) \%$  und  $\Delta^{20}\text{Ne} = (0.20 \pm 0.26) \%$ . Interessanterweise ist die mittlere Neonanomalie in den Oberflächenproben im Gegensatz zum Gesamtmittel (Fig. 4.2) nicht negativ. Dies deutet darauf hin, dass in manchen Proben ein Temperatureffekt (Erwärmung führt zu Neonübersättigung) vorliegen könnte.
- *21 Standardproben* (s. Kap. 3.2.6). Im Mittel ist  $\Delta^4\text{He} = (-0.99 \pm 0.13) \%$  und  $\Delta^{20}\text{Ne} = (-2.29 \pm 0.17) \%$ . Die generell negativen Anomalien im Wasserstandard sind rätselhaft, zumal wir weiter oben gezeigt haben, dass sich das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis der Standardproben im Gleichgewicht befindet (Fig. 4.1). Eine mögliche Ursache ist ein Druckeffekt. Das aus höheren Lagen stammende Wasser könnte noch nicht vollständig equilibriert haben. Auch ein Temperatureffekt ist denkbar. Die gemessene Tempe-

ratur betrug 4.6 °C. Die Edelgaskonzentrationen dagegen entsprechen dem atmosphärischen Gleichgewicht bei 6.5 °C (He) bzw. 6.8 °C (Ne). Da die Proben an einem kalten Wintertag genommen wurden, ist es denkbar, dass sich das Wasser in Abkühlung befand. Möglicherweise fand auch eine Abkühlung zwischen Entnahme- und Temperaturmessort statt. Sowohl ein Temperatur- als auch ein Druckeffekt würden das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis praktisch nicht beeinflussen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch in Proben bei denen kein nicht-atmosphärisches Helium erwartet wird, eine signifikante Differenz zwischen den gemessenen Anomalien von Helium und Neon auftritt. Diese beträgt im gewichteten Mittel  $(1.11 \pm 0.14) \%$ . Wir messen systematisch tiefere Ne/He-Verhältnisse als von Weiss (1971) angegeben. Die Werte sind jedoch konsistent mit den Löslichkeiten nach Top et al. (1987). Bei Verwendung der Top'schen Löslichkeiten würde die Inkonsistenz der Elementverhältnisse verschwinden, dafür würde generell eine leichte Untersättigung um ca. 0.5 % auftreten.

Mit den hier verwendeten Löslichkeiten von Weiss ergibt sich aus dem mittleren  $\Delta^{20}\text{Ne}$  von  $(-0.46 \pm 0.08) \%$  und der obengenannten Differenz der Anomalien ein Schätzwert für das in ungestörtem Gleichgewicht zu erwartende systematische  $\Delta^4\text{He}$  von  $(0.65 \pm 0.16) \%$ . Damit kann die Frage nach der Ursache der Heliumüberschüsse in den untersuchten Seen beantwortet werden. Von den im Mittel 1.23 % Überschuss (Fig. 4.3) kann je rund die Hälfte systematischen Fehlern bzw. nicht-atmosphärischem Helium zugeschrieben werden. Die Variation dieses letzten Teils dürfte die gegenüber den Messfehlern erhöhte Streuung der Daten erklären. Zur Verifikation dieser Aufteilung wäre eine systematische Untersuchung von äquilibriertem Wasser wünschenswert.

### 4.3. Tritiogenes $^3\text{He}$

Die grösste Schwierigkeit bei der Berechnung von Wasseraltern liegt in der Bestimmung des aus dem Tritiumzerfall stammenden (tritiogenen)  $^3\text{He}$  in der Gegenwart von anderen Heliumkomponenten. Wir behandeln zunächst die Charakteristika der verschiedenen Komponenten, anschliessend grafische Methoden zu ihrer Identifikation und zuletzt ihre rechnerische Trennung.

#### 4.3.1. Die Helium- und Neonkomponenten in Seen

Die verschiedenen Quellen von Helium und Neon sind durch ihre Isotopen- und Elementverhältnisse charakterisiert (vgl. Kap. 2). Anstelle des Elementverhältnisses  $\text{Ne}_{\text{tot}}/\text{He}_{\text{tot}}$  benutzen wir das Verhältnis der direkt gemessenen Hauptisotope, definiert als  $N = ^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ . Es gilt  $^{20}\text{Ne}/\text{Ne}_{\text{tot}} = 0.905$  und  $^4\text{He}/\text{He}_{\text{tot}} = 1.000$ .

Im Gleichgewicht mit der Atmosphäre (eq) erwartet man die folgenden Verhältnisse:

$$(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{eq}} = R_{\text{eq}} \approx 1.360 \cdot 10^{-6} \quad (1.3595 \cdot 10^{-6} \text{ bei } 4^\circ\text{C}, 1.3614 \cdot 10^{-6} \text{ bei } 20^\circ\text{C}).$$

$$(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_{\text{eq}} = N_{\text{eq}} \approx 4 \quad (4.06 \text{ bei } 4^\circ\text{C}, 3.74 \text{ bei } 20^\circ\text{C}).$$

$$\Delta^4\text{He}_{\text{eq}} = \Delta^{20}\text{Ne}_{\text{eq}} = 0.$$

Abweichungen der in Seen gemessenen Konzentrationen vom Gleichgewicht können mit den folgenden Beiträgen zum gelösten Helium und Neon erklärt werden (vgl. Kap. 2.2 und Craig und Weiss (1971)):

- Druckkomponente (p): Abweichungen des Luftdruckes vom langfristigen Mittelwert führen zu scheinbaren Sättigungsanomalien, die für Helium- und Neon gleich gross sind. Es gilt:

$$R_p = R_{\text{eq}}, N_p = N_{\text{eq}}, (\Delta^{20}\text{Ne}/\Delta^4\text{He})_p = 1.$$

- Luftkomponente (a): Die vollständige Auflösung eingeschlossener Luftblasen führt zu Gasüberschüssen mit Luftzusammensetzung. Dagegen kann der Effekt von nur teilweise aufgelösten Blasen durch die Druckkomponente approximiert werden (Craig und Weiss, 1971). Die Injektion von Luftblasen ist in Seen weniger bedeutend als im Ozean, da brechende Wellen selten sind. Es gelten die folgenden Verhältnisse:

$$R_a = 1.384 \cdot 10^{-6}, N_a = 3.14, (\Delta^{20}\text{Ne}/\Delta^4\text{He})_a = N_a/N_{\text{eq}} \approx 0.78$$

- Temperaturkomponente (T): Temperaturänderungen ohne gleichzeitige Äquilibrierung führen zu Abweichungen vom Gleichgewicht. Die Erwärmung im Frühjahr ergibt Übersättigung, während die herbstliche Abkühlung zu Untersättigung führen kann. Der Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn Wasserschichten unterhalb der Thermokline durch die direkte Sonneneinstrahlung erwärmt werden, da in diesem Fall der Gasaustausch stark eingeschränkt ist. Die Auswirkungen sind beim Neon etwa doppelt so gross wie beim Helium, so erzeugt z. B. eine Erwärmung von 4 auf 5 °C die folgenden Sättigungsanomalien:

$$\Delta^4\text{He}_T = 0.55 \%, \Delta^{20}\text{Ne}_T = 1.15 \%, (\Delta^{20}\text{Ne}/\Delta^4\text{He})_T = 2.1$$

- Mischungskomponente (mix): Da die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen nicht linear ist (Fig. 2.4), führt die Mischung zweier Wassermassen mit unterschiedlicher Temperatur zu einer Übersättigung. Der Effekt ist allerdings so klein, dass er vernachlässigt werden kann, wie die folgende Berechnung für den Fall einer 1:1 Mischung von Wasser mit 4 °C und 20 °C zeigt:

$$\Delta^4\text{He}_{\text{mix}} = 0.10 \%, \Delta^{20}\text{Ne}_{\text{mix}} = 0.19 \%, (\Delta^{20}\text{Ne}/\Delta^4\text{He})_{\text{mix}} = 1.9$$

- Radiogene Komponente (rad): Kleine Beiträge von radiogenem Helium aus der Erdkruste scheinen in Seen weitverbreitet zu sein. Prominent können sie im Falle subaquatischer Quellen werden (z. B. Torgersen et al., 1981). Die Heliumkonzentrationen

in alten Grundwässern sind oft um mehrere Grössenordnungen höher als die Löslichkeiten. Für radiogene Überschüsse gilt:

$$R_{\text{rad}} \approx 2 \cdot 10^{-8}, N_{\text{rad}} \approx 0, (\Delta^{20}\text{Ne}/\Delta^4\text{He})_{\text{rad}} \approx 0$$

- Mantelkomponente (man): Helium aus dem Erdmantel ist in Seen nur in tektonisch oder vulkanisch aktiven Gebieten zu erwarten. Dort kann die Mantelkomponente sehr dominant sein (z. B. Sano et al., 1990). Es gelten die folgenden Verhältnisse:

$$R_{\text{man}} \approx 1 \cdot 10^{-5}, N_{\text{man}} \approx 0, (\Delta^{20}\text{Ne}/\Delta^4\text{He})_{\text{man}} \approx 0$$

- Terrigene Komponente (ter): Dies ist ein Sammelbegriff für Helium aus der Kruste und dem Mantel, da man diese Komponenten oft nicht mit Sicherheit auftrennen kann. Das charakteristische Verhältnis  $R_{\text{ter}}$  liegt irgendwo zwischen  $R_{\text{rad}}$  und  $R_{\text{man}}$ .
- Tritogene Komponente (tri): Diese letzte Komponente ist diejenige, die wir für die Berechnung des  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Alters benötigen. Sie besteht aus reinem  $^3\text{He}$ :

$$R_{\text{tri}} = \infty, (\Delta^{20}\text{Ne}/\Delta^3\text{He})_{\text{tri}} = 0$$

#### 4.3.2. Identifikation der Komponenten mittels geeigneter Grafiken

Zur Identifikation der in einem See vorhandenen Komponenten eignen sich bestimmte grafische Darstellungen der gemessenen Konzentrationen und Verhältnisse.

##### *Konzentrationen (Anomalien) gegen Tiefe*

Die einfachsten Darstellungen sind Tiefenprofile der gemessenen Konzentrationen bzw. Sättigungsanomalien. Die Darstellung der Anomalien hat den Vorteil, dass Resultate verschiedener Seen direkt verglichen werden können. Die oben besprochenen Komponenten sind unterschiedlich mit der Tiefe verteilt: Terrigenes und tritogenes Helium reichern sich im Tiefenwasser an, Temperatur-, Druck- und Blaseneffekte spielen sich in Oberflächennähe ab.

Fig. 4.4a zeigt die Tiefenabhängigkeit sämtlicher  $\Delta^4\text{He}$ -Messwerte aus drei tiefen Schweizer Seen. Es wurde eine Regressionsgerade für jeden See berechnet, um allfällige Trends mit der Tiefe zu verdeutlichen. Im Luganersee ist die Zunahme der Heliumanomalie mit der Tiefe eindeutig, was die Interpretation als terrigene Komponente (vgl. Kap. 4.2.3, Fig. 4.3) stützt. Auch im Zugersee ist eine leichte Zunahme zu erkennen. Dagegen ist im Urnersee sogar eine leichte Abnahme der Anomalien mit der Tiefe zu verzeichnen. Die Interpretation dieses Trends als Folge atmosphärischer Überschüsse wird aber nicht gestützt durch die  $\Delta^{20}\text{Ne}$ -Resultate in Fig. 4.4b. Für Erklärungen der Überschüsse im Urnersee wird auf Kap. 7 verwiesen. In allen drei Seen streuen die Neonanomalien unabhängig von der Tiefe um einen leicht negativen Mittelwert.

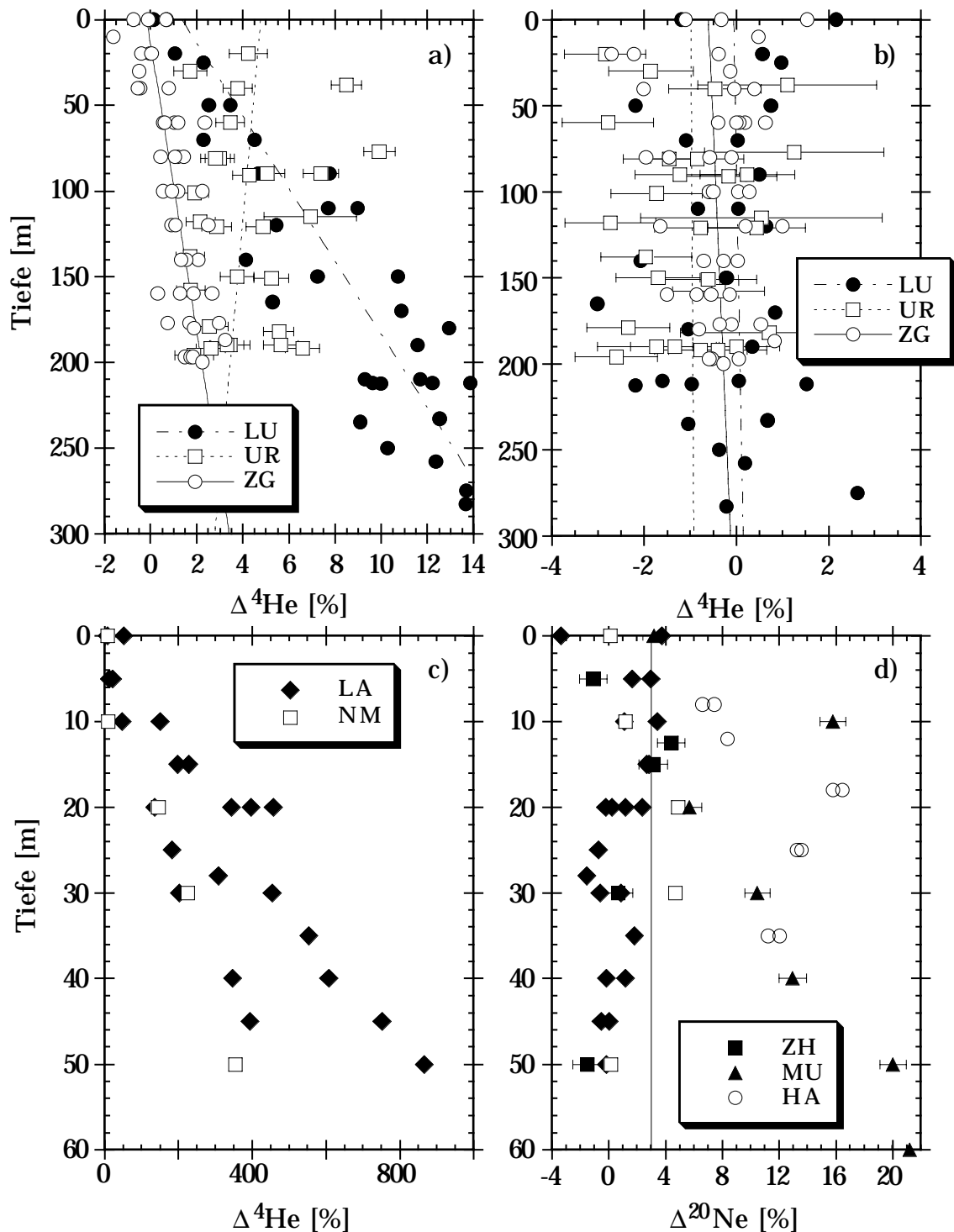


Fig. 4.4. Helium- und Neonsättigungsanomalien als Funktion der Tiefe. a)  $\Delta^4\text{He}$  im Luganersee (LU), Umersee (UR) und Zugersee (ZG), jeweils mit einer Regressionsgeraden. b)  $\Delta^{20}\text{Ne}$  in denselben Seen und derselben Darstellung. c)  $\Delta^4\text{He}$  im Laacher See (LA) und Nemrutsee (NM). Man beachte die Grösse der  $\Delta^4\text{He}$ -Skala im Vergleich zu a). d)  $\Delta^{20}\text{Ne}$  in denselben Seen wie in c), dazu Daten aus dem Zürichsee (ZH), Muttsee (MU) und Hallwilersee (HA). Die vertikale Linie bei  $\Delta^{20}\text{Ne} = 3\%$  verdeutlicht die 99.9 % ( $3\sigma$ ) Signifikanzgrenze für Neonanomalien gemäss Fig. 4.2. Fehlerbalken sind hier wie auch in den folgenden Grafiken der Übersichtlichkeit zuliebe nur exemplarisch für einzelne Seen gezeigt, sofern sie überhaupt grösser als die Symbole sind.

Die Figuren 4.4c und d zeigen weitere interessante Beispiele von tiefenabhängigen Sättigungsanomalien. In Fig. 4.4c sind die massiven Heliumüberschüsse im Laacher See und im Nemrutsee gezeigt, die mehr oder weniger linear mit der Tiefe zunehmen. Hier ist die Präsenz einer terrigenen Komponente offensichtlich. Fig. 4.4d zeigt Neonsättigungsanomalien aus denselben Seen sowie einigen Schweizer Seen. Aus der Statistik der Neonresultate (Fig. 4.2) geht hervor, dass Neonübersättigungen grösser als 3 % hochsignifikant von Null verschieden sind. Solche Werte treten jedoch im Hallwiler- und Mutensee in allen Tiefen auf. Auch im Nemrut- und Zürichsee finden wir in Tiefen um 20 m auffällig hohe Neonanomalien. Nicht ganz so klar ist die Situation im Laacher See oberhalb 20 m Tiefe.

In allen Seen aus Fig. 4.4d besteht also der Verdacht auf atmosphärische Überschüsse. Allein aufgrund der Tiefenprofile können die vorhandenen Komponenten jedoch nicht eindeutig identifiziert werden. Wir betrachten daher einige weitere Darstellungsformen.

### *$^3\text{He}$ gegen $^4\text{He}$*

Auch bei der Darstellung der beiden Heliumisotope gegeneinander trägt man mit Vorteil die Sättigungsanomalien anstelle der Konzentrationen auf, um verschiedene Seen vergleichen zu können. Im entstehenden Diagramm liegt luftgesättigtes Wasser (LgW) im Ursprung. Die zusätzlichen Komponenten sind charakterisiert durch ihr  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis  $R$  und führen zu vom Ursprung ausgehenden Mischungsgeraden mit der Steigung  $R/R_{\text{eq}}$ . Liegen die Datenpunkte eines Sees auf einer solchen Geraden, so kann von einer 2-Komponenten-Mischung zwischen LgW und der Komponente mit dem entsprechenden  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis ausgegangen werden. Punktwolken deuten dagegen auf den Einfluss weiterer Komponenten hin.

Das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis  $R$  ist für die atmosphärischen Komponenten (p, T, a) fast identisch, weshalb sich diese in der Darstellung  $\Delta^3\text{He}$  gegen  $\Delta^4\text{He}$  kaum unterscheiden lassen. Dafür variieren die  $R$ -Werte der übrigen Komponenten (rad, man, tri) von  $10^{-8}$  bis unendlich. Die entsprechenden Mischungsgeraden sind in den Figuren 4.5a-c eingezeichnet.

Fig. 4.5a zeigt Daten aus den Seen mit den grössten Heliumanomalien (Nemrutsee, Laacher See, vgl. Fig. 4.4c) sowie von einigen Grundwasserproben aus Belgien. Die Datenpunkte beider Seen liegen mit hoher Korrelation auf Geraden mit Steigungen im Bereich der Mantelwerte (s. Kap. 2.2.4). Die Grundwasserproben enthalten krustales Helium in einem Ausmass, wie es in keinem See gefunden wurde. In allen drei Fällen liegt im wesentlichen eine 2-Komponenten-Mischung vor.

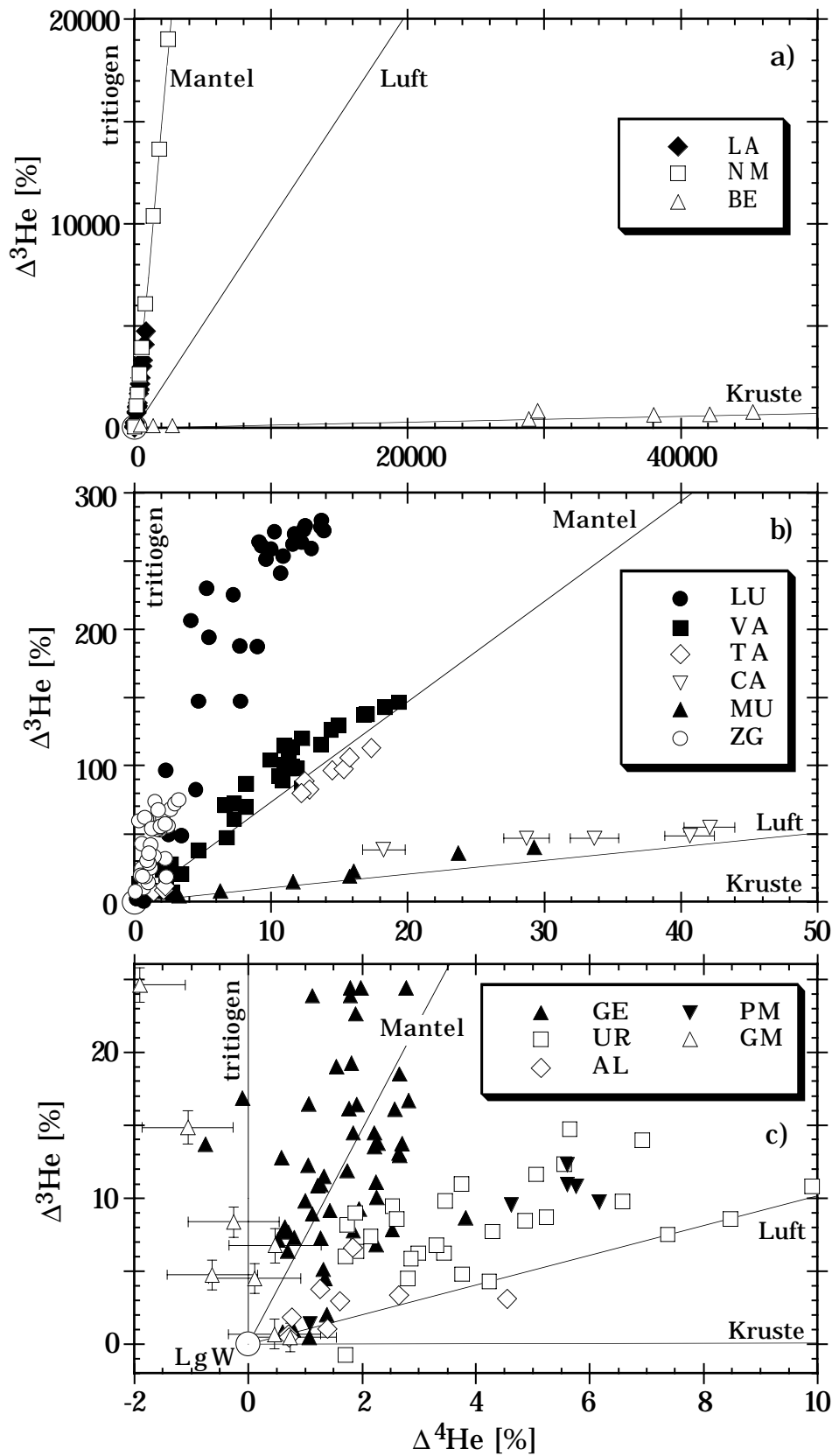


Fig. 4.5.  $\Delta^3\text{He}$  gegen  $\Delta^4\text{He}$ : a) Laacher See (LA), Nemrutsee (NM) und Belgisches Grundwasser (BE). b) Luganersee (LU), Van See (VA), Lake Taupo (TA), Lago Cadagno (CA), Muttsee (MU) und Zugersee (ZG). c) Gersauersee (GE), Urnersee (UR), Alpnachersee (AL), Pulvermaar (PM) und Gemündenener Maar (GM). In allen drei Darstellungen sind Mischungsgeraden zwischen dem Punkt für luftgesättigtes Wasser (LgW, Ursprung) und möglichen Überschusskomponenten eingezeichnet.

Auch in Fig. 4.5b arrangieren sich die Datenpunkte der verschiedenen Seen mehr oder weniger linear. Die Daten vom Vansee und vom Lake Taupo folgen der Mantellinie, während die Punkte vom Muttsee und vom Lago di Cadagno nahe bei der Mischungslinie für Luftinjektion liegen. Die Abweichungen von der Mischgeraden sind hier aber signifikant. Die Interpretation als 2-Komponenten-Mischung kann nur noch als erste Näherung dienen.

Eine weitere Komponente, die mit Sicherheit in allen Seen vorhanden ist, ist das tritiogene Helium. Dieses ist im Luganer- und Zugersee offenbar die dominante, aber nicht einzige Komponente, wie die systematisch von der Senkrechten abweichenden Punkte zeigen. Wegen der Neondaten (Fig. 4.4b) kommt als Begründung nur eine terrigene Komponente in Frage. In Kap. 6.5.3 wird am Beispiel des Luganersees gezeigt, wie aus dieser Darstellung weitere Hinweise auf die genaue Herkunft der terrigenen Komponente gewonnen werden können.

Fig. 4.5c schliesslich zeigt Daten weiterer Seen in einem vergrösserten Ausschnitt um den Nullpunkt. Hier sind die linearen Korrelationen noch weniger ausgeprägt, was zum Teil auf die Messfehler zurückgeführt werden kann. Es ist daher Vorsicht bei der Interpretation geboten, der erste Eindruck kann täuschen. Da ein Alter von einem Jahr je nach Tritiumkonzentration einem  $\Delta^3\text{He}$  von 5 bis 10 % entspricht, spielt die tritiogene Komponente mit Sicherheit in allen hier gezeigten Seen eine Rolle. Deshalb sind die Punkte vom Gersauer- und Urnersee kaum durch Mantel- bzw. Lufthelium zu erklären, sondern eher als Mischung zwischen tritiogenem und krustalem Beitrag. Es ist erstaunlich, dass praktisch keine Datenpunkte auf der senkrechten Mischungslinie LgW - tritiogenes Helium liegen. Am besten passen noch die Daten des Gemündener Maars, deren scheinbare Trend zu negativen  $\Delta^4\text{He}$ -Werten schwerlich anders als durch Messfehler zu erklären ist.

#### *$^{20}\text{Ne}$ gegen $^4\text{He}$*

Diese Darstellung fasst die Messwerte von Neon und Helium zusammen. Es bestehen viele Analogien zu der zuvor besprochenen Darstellung. Wiederum ermöglicht die Verwendung der Sättigungsanomalien den direkten Vergleich verschiedener Seen. Der Punkt für luftgesättigtes Wasser liegt im Ursprung. Von dort aus laufen Mischungsgeraden zu den verschiedenen Überschusskomponenten, deren Steigungen  $(\Delta^{20}\text{Ne}/\Delta^4\text{He})_i = N_i/N_{\text{eq}}$  im Kap. 4.3.1 angeführt wurden. Sie variieren für die atmosphärischen Komponenten zwischen 0.78 und 2.1, während sie für die terrigenen Komponenten null sind. Die Darstellung von  $\Delta^{20}\text{Ne}$  gegen  $\Delta^4\text{He}$  ermöglicht somit komplementär zu derjenigen von  $\Delta^3\text{He}$  gegen  $\Delta^4\text{He}$  die Unterscheidung der atmosphärischen Komponenten, nicht aber der terrigenen. Ein weitere nützliche Eigenschaft dieses Graphen ist, dass die tritiogene Komponente vollständig ausgeblendet wird.

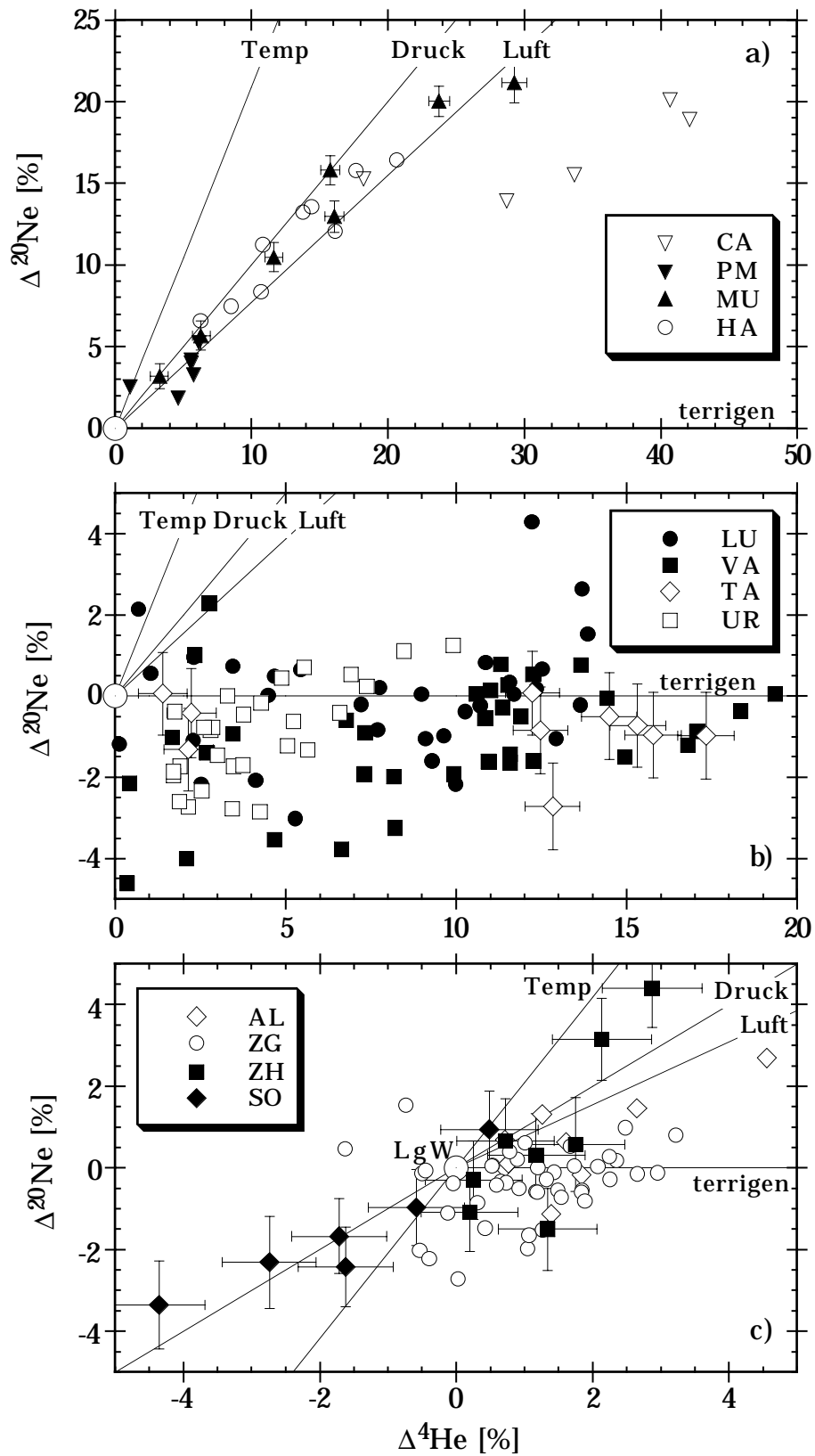


Fig. 4.6.  $\Delta^{20}\text{Ne}$  gegen  $\Delta^4\text{He}$ : a) Lago Cadagno (CA), Pulvermaar (PM), Mutsee (MU) und Hallwilersee (HA). b) Luganersee (LU), Van See (VA), Lake Taupo (TA) und Urnersee (UR). c) Alpnachersee (AL), Zugersee (ZG), Zürichsee (ZH) und Soppensee (SO).

Fig. 4.6a zeigt die Daten einiger Seen, in denen aufgrund der Fig. 4.4d, 4.5b und 4.5c atmosphärische Überschüsse vermutet werden können. Tatsächlich liegen die meisten Datenpunkte zwischen den durch Luftinjektion bzw. Lösung unter erhöhtem Druck erzeugten Geraden. Eine eindeutige Unterscheidung zwischen Druck- und Blaseneffekt ist angesichts der Messfehler nicht möglich. Die Daten vom Lago Cadagno weichen signifikant von den atmosphärischen Linien ab. Sie müssen durch Mischung einer atmosphärischen mit einer terrigenen Komponente erzeugt worden sein. In diesem See sind mindestens drei Überschussskomponenten (atmosphärisch, terrigen und tritiogen) vorhanden.

Wie sind die atmosphärischen Überschüsse zu erklären? Für den Hallwilersee und das Pulvermaar ist die Antwort einfach: Diese Seen werden zu Sanierungszwecken künstlich belüftet. Die Proben vom Hallwilersee wurden gezielt während einer Phase von Lufteintrag genommen. Beim Pulvermaar war die Belüftungsanlage zur Zeit der Probenahme nicht mehr in Betrieb.

Der Lago Cadagno und der Muttsee sind hochgelegene Bergseen. Bei beiden sind unterseeische Grundwasserquellen bekannt. Luftüberschüsse sind im Grundwasser ein weitverbreitetes Phänomen, das auf den Einschluss kleiner Luftblasen während der Infiltration durch die ungesättigte Zone zurückgeführt wird (Heaton und Vogel, 1981). Solche Blasen lösen sich in grösserer Tiefe unter dem hydrostatischen Druck vollständig auf (a-Komponente). Offenbar besitzen die in die beiden Bergseen eintretenden Quellwässer beträchtliche Luftüberschüsse, die im ganzen Wasserkörper zu Übersättigungen führen.

Die in Fig. 4.6b gezeigten Seen weisen deutliche Heliumanomalien bis zu 20 % auf. Diese Überschüsse sind aber nicht begleitet von vergleichbaren Neonanomalien, was eindeutig auf eine terrigene Heliumkomponente schliessen lässt. Gemäss den Fig. 4.5b und c kann diese Komponente für den Vansee und den Lake Taupo als Mantelhelium, für den Urnersee als krustales Helium identifiziert werden. Im Falle des Luganersees ist eine eindeutige Klassifikation nicht möglich.

Die Fig. 4.6c zeigt Datenpunkte nahe bei luftgesättigtem Wasser (LgW). Die Streuung der Resultate vom Zugersee ist zu einem grossen Teil durch die Messfehler erklärbar. Dennoch scheint eine Tendenz entlang der terrigenen Mischungslinie vorzuliegen. Die Bandbreite der  $\Delta^4\text{He}$ -Werte ist im Verhältnis zum Messfehler etwas grösser als bei den  $\Delta^{20}\text{Ne}$ -Werten. Einige Werte aus dem Alpachersee liegen in der Nähe der Luftinjektionslinie, andere deuten eher auf eine terrigene Komponente hin.

Klar signifikante Neonüberschüsse weisen nur zwei Proben aus dem Zürichsee auf. Die zugehörigen Punkte liegen im Bereich zwischen Temperatur- und Druckeffekt. Der Vergleich mit Fig. 4.4d zeigt, dass es sich um Proben aus 12.5 und 15 m Tiefe im Be-

reich der Thermokline handelt. Daher ist ein Temperatureffekt infolge direkter Erwärmung durch Sonneneinstrahlung plausibel.

Rätselhaft sind die deutlich negativen Anomalien im Soppensee. Genauere Untersuchung der Daten zeigt, dass die Anomalien mit der Tiefe zunehmen (d. h. stärker negativ werden). Eine denkbare Erklärung wäre ein sehr niedriger Luftdruck zum Zeitpunkt der letzten Tiefenwassererneuerung. Eventuell handelt es sich jedoch um ein Artefakt, da die Quetschen bei der Probenahme nicht genügend geschlossen wurden. Dies könnte vor allem bei den Proben mit kaltem Tiefenwasser zu einem Gasverlust geführt haben.

### $^3\text{He}/^4\text{He}$ gegen $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$

Die letzte grafische Darstellung, die wir behandeln, ist eine Synthese der beiden vorangegangenen. Die charakteristischen Größen der Komponenten,  $R = ^3\text{He}/^4\text{He}$  und  $N = ^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ , werden direkt miteinander verglichen. Statt als Geraden mit verschiedenen Steigungen werden die Komponenten als Punkte abgebildet. Mischungen zweier Komponenten liegen auf der Verbindungsstrecke zwischen den beiden "Endgliedern". Diese Tatsache ist aus der Isotopengeologie bekannt, wo derartige Diagramme häufig verwendet werden.

Fig. 4.7a zeigt den ganzen Wertebereich des He-Ne-3-Isotopendiagrammes mitsamt den Endgliedern. Da die Verhältnisse  $R_{\text{eq}}$  und besonders  $N_{\text{eq}}$  temperaturabhängig sind, geht der Punkt für die Gleichgewichtskomponente (LgW) in ein Band von möglichen Werten über. Dieses wird hier beispielhaft durch zwei Punkte für 4 °C und 20 °C dargestellt. Da die Temperaturen im Tiefenwasser gewöhnlich in der Nähe von 4 °C liegen, wurden die Mischungsgeraden ausgehend von diesem Punkt gezeichnet.

Die Datenpunkte aus dem Laacher See und dem Nemrut See ordnen sich wie schon in Fig. 4.5a linear in Richtung Mantelhelium an. Das  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis des zugehörigen Mantelendglieders ist durch den Schnittpunkt der entsprechenden Regressionsgeraden (nicht eingezeichnet) mit der y-Achse gegeben. Die Proben von belgischem Grundwasser liegen auf einer Mischungslinie LgW - Kruste, wobei die meisten Punkte im gezeigten Massstab praktisch mit dem krustalen Endglied zusammenfallen. Die Punkte vom Lago Cadagno ordnen sich nahe der Mischungslinie zwischen LgW und dem Luftpunkt an, aber die Punkte der Proben von den unterseeischen Quellen liegen jenseits des Luftpunktes in Richtung krustaler Werte. Diese Proben zeigen, dass die terrigene Komponente im Lago Cadagno krustalen Ursprungs ist.

Die Datenpunkte aus dem Luganersee verlaufen zunächst fast parallel zur tritiogenen Mischungslinie. Bei den höchsten  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Werten, entsprechend der grössten Probenahmetiefe, knicken sie in Richtung der terrigenen Komponenten ab. Offenbar liegt eine 3-Komponenten-Mischung vor (eq, tri und ter).

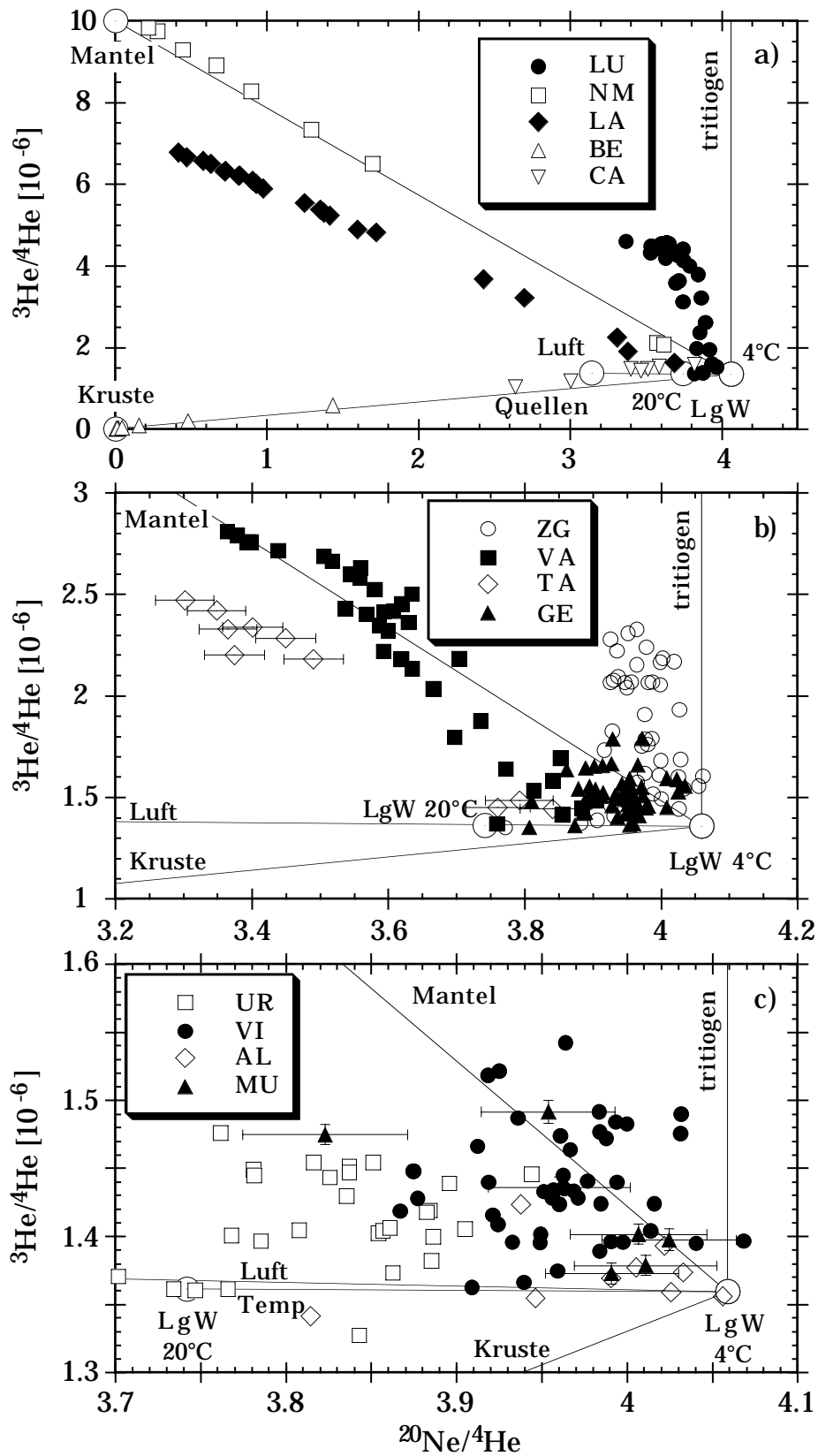


Fig. 4.7.  $^3\text{He}/^4\text{He}$  gegen  $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ : a) Luganersee (LU), Nemrut See (NM), Laacher See (LA), Grundwasser aus Belgien (BE) und Lago Cadagno (CA) mit unterseeischen Quellen. b) Zugersee (ZG), Van See (VA), Lake Taupo (TA) und Gersauersee (GE). c) Urnersee (UR), Vitznauersee (VI), Alpnachersee (AL) und Mutzsee (MU).

In Fig. 4.7b sind Daten aus Seen mit mittelgrossen Abweichungen von den Gleichgewichtswerten im 3-Isotopendiagramm abgebildet. Die Punkte vom Van See liegen in der Nähe der eingezeichneten Mischungskurve LgW - Mantel. Diese Mischungslinie ist für den salinen Van See nicht ganz korrekt, da das  $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ -Verhältnis im Lösungsgleichgewicht mit der Salinität leicht abnimmt und für Van See Verhältnisse rund 4.0 beträgt. Die Daten zeigen aber auch sonst gewisse Abweichungen von der idealen Mischungslinie, die auf die Präsenz einer tritiogenen Komponente zurückgeführt werden können (Kipfer, 1991; Kipfer et al., 1994).

Die Punkte vom Lake Taupo liegen auf einer zur eingezeichneten Mantellinie ungefähr parallelen Geraden. Die Verschiebung ist in diesem Fall ein Temperatureffekt, da der subtropische See ganzjährig in allen Tiefen über  $10\text{ }^\circ\text{C}$  warm ist.

Die Datenpunkte vom Zugersee folgen der Linie für tritiogenes Helium, sind aber ebenfalls zu Temperaturen über  $4\text{ }^\circ\text{C}$  hin verschoben, wie schon beim Luganersee ersichtlich (Fig. 4.7a). Diese Verschiebung ist nur zum kleinsten Teil ein Temperatureffekt, denn die Tiefenwassertemperaturen liegen nur wenig über  $4\text{ }^\circ\text{C}$ . Sie kommt vielmehr durch die systematischen Differenzen zwischen unseren Ne/He-Messwerten und den berechneten Löslichkeiten zustande (vgl. Kap. 4.2.3). Anstelle eines  $(^{20}\text{Ne}/^4\text{He})_{\text{eq}}$  von 4.06 (nach Weiss, 1971) messen wir bei  $4\text{ }^\circ\text{C}$  rund 4.02, in Übereinstimmung mit den Löslichkeiten von Top et al. (1987). Weiter dürfte ein kleiner terrigener Beitrag zum  $^4\text{He}$  im Zugersee dafür verantwortlich sein, dass die  $^{20}\text{Ne}/^4\text{He}$ -Werte im Tiefenwasser unter 4 liegen. Ähnliche Überlegungen gelten für den Gersauersee, nur dass hier die tritiogene Komponente aufgrund kleinerer Alter und Tritiumkonzentrationen weniger ausgeprägt ist.

Fig. 4.7c schliesslich zeigt einen weiter vergrösserten Ausschnitt des Bereiches um luftgesättigtes Wasser. In diesem Massstab ist eine sinnvolle Interpretation kaum mehr möglich. Temperaturunterschiede, terrigenes und tritiogenes Helium führen zur Bildung unscharfer Punktwolken. So wäre es sicherlich falsch, die Punkte vom Vitznauersee als mantelbeeinflusst zu interpretieren. Interessant ist dagegen die fast vollständige Trennung der Datenwolken von Vitznauer- und Urnersee. Als Ursache für den Unterschied zwischen den beiden Becken kommt wegen Fig. 4.6b weder ein Temperatureffekt noch Luftinjektion in Frage. Als einzige Erklärung bleibt die Zufuhr von krustalem Helium in den Urnersee. Beim Muttsee hat Fig. 4.6a klar die Existenz eines atmosphärischen Überschusses gezeigt. Dies wird hier durch die tritiogene Komponente verschleiert.

### *Zusammenfassung*

Die diskutierten grafischen Darstellungen haben unterschiedliche Vor- und Nachteile bezüglich der Identifikation der einzelnen Überschusskomponenten. Aus den Profilen von  $\Delta^4\text{He}$  bzw.  $\Delta^{20}\text{Ne}$  lässt sich auf das Vorhandensein einer terrigenen bzw. atmosphärischen Komponente schliessen, nicht jedoch auf deren genauen Ursprung. Die Darstel-

lung von  $\Delta^3\text{He}$  gegen  $\Delta^4\text{He}$  eignet sich zur Aufspaltung der terrigenen Beiträge aus Kruste und Mantel, während im Diagramm von  $\Delta^{20}\text{Ne}$  gegen  $\Delta^4\text{He}$  die atmosphärischen Beiträge voneinander getrennt werden können. Das 3-Isotopendiagramm vereint teilweise die Möglichkeiten der beiden letztgenannten Darstellungen.

### 4.3.3. Berechnung des tritiogenen $^3\text{He}$

Nachdem es weitgehend gelungen ist, die vorhandenen Überschusskomponenten zu identifizieren, kann der tritiogene Anteil berechnet werden. Eine Vorbemerkung ist aber angebracht. Im folgenden werden die verschiedenen Überschusskomponenten als unabhängig betrachtet, wie dies in der Literatur üblich ist. Es wird angenommen, dass die verschiedenen Beiträge im See ihre charakteristischen Isotopen- und Elementverhältnisse bewahren. In Wirklichkeit vermischen sich die Komponenten zu Gesamtüberschüssen der untersuchten Isotope, welche der turbulenten Diffusion unterliegen. Gemäss dem 1. Fick'schen Gesetz ist deren Wirkung proportional zum Konzentrationsgradienten des jeweiligen Isotops. Da die einzelnen Isotope unterschiedliche Quellen haben (Atmosphäre, Tritium, Sediment), können sie sehr verschiedene vertikale Gradienten aufweisen. Dann verwischt die Diffusion den ursprünglichen Zusammenhang zwischen ihnen. Nur numerische Modelle, welche die Isotope einzeln behandeln, führen zu einem korrekten Verständnis der gefundenen Überschüsse (vgl. Kipfer et al., 1994).

Im allgemeinen liegt eine Mischung verschiedener Beiträge zum gemessenen  $^3\text{He}_m$  vor (vgl. Kap. 4.3.1, sowie Torgersen et al., 1979; Schlosser et al., 1989):

$$^3\text{He}_m = ^3\text{He}_{eq} + ^3\text{He}_a + ^3\text{He}_p + ^3\text{He}_T + ^3\text{He}_{rad} + ^3\text{He}_{man} + ^3\text{He}_{tri} \quad (4.12)$$

Analoge Gleichungen gelten für  $^4\text{He}$  und  $^{20}\text{Ne}$ . Mit den charakteristischen Grössen R und N können wir eine Verbindung zwischen den drei Gleichungen herstellen:

$$^3\text{He}_i = R_i \cdot ^4\text{He}_i = (R_i/N_i) \cdot ^{20}\text{Ne}_i \quad (i = eq, a, p, T, rad, man, tri) \quad (4.13)$$

Neben der gemessenen Gasmenge kann auch die Gleichgewichtskomponente als bekannt angesehen werden. Es bleiben 6 unbekannte Beiträge (a, p, T, rad, man, tri), die mit den zur Verfügung stehenden 3 Gleichungen nicht bestimmt werden können. Die Diskussion in Kap. 4.3.2 hat aber gezeigt, dass meist nur wenige Überschusskomponenten tatsächlich vorhanden sind. Wir unterscheiden im folgenden vier Fälle.

#### 1. Fall: atmosphärisches, terrigenes und tritiogenes $^3\text{He}$

Im allgemeinsten für uns lösbaren Fall liegt eine atmosphärische Komponente (atm = a, p oder T), eine terrigene (ter = rad oder man), sowie die tritiogene Komponente vor. Neon weist nur den atmosphärischen Beitrag auf,  $^4\text{He}$  auch den terrigenen und  $^3\text{He}$  enthält alle Beiträge. Daraus ergibt sich eine zweckmässige Schreibweise des Gleichungssystems unter Benutzung von (4.13):

$$^{20}\text{Ne}_m = ^{20}\text{Ne}_{eq} + ^{20}\text{Ne}_{atm} \quad (4.14a)$$

$$^4\text{He}_m = ^4\text{He}_{eq} + (1/N_{atm}) \cdot ^{20}\text{Ne}_{atm} + ^4\text{He}_{ter} \quad (4.14b)$$

$$^3\text{He}_m = R_{eq} \cdot ^4\text{He}_{eq} + (R_{atm}/N_{atm}) \cdot ^{20}\text{Ne}_{atm} + R_{ter} \cdot ^4\text{He}_{ter} + ^3\text{He}_{tri} \quad (4.14c)$$

Aus (4.14a) bestimmen wir  $^{20}\text{Ne}_{atm}$ , aus (4.14b)  $^4\text{He}_{ter}$  und schliesslich aus (4.14c) das gesuchte  $^3\text{He}_{tri}$ . Dazu benötigen wir Annahmen über  $N_{atm}$ ,  $R_{atm}$  und  $R_{ter}$ , d. h. wir müssen die genaue Herkunft der atmosphärischen und terrigenen Komponente kennen. Aus den im vorherigen Kapitel diskutierten grafischen Darstellungen können die gesuchten Parameter oft nicht eindeutig bestimmt, aber auf plausible Wertebereiche eingeschränkt werden. Besonders kritisch ist der Wert von  $R_{ter}$  im Fall einer Mantelkomponente, da die entsprechende  $^3\text{He}$ -Korrektur sehr gross sein kann. Die Lösung von (4.14) für  $^3\text{He}_{tri}$  lautet (vgl. Schlosser et al., 1989):

$$\begin{aligned} ^3\text{He}_{tri} &= ^3\text{He}_m - R_{eq} \cdot ^4\text{He}_{eq} - (R_{atm}/N_{atm}) \cdot ^{20}\text{Ne}_{atm} - R_{ter} \cdot ^4\text{He}_{ter} \\ &= R_m \cdot ^4\text{He}_m - R_{eq} \cdot ^4\text{He}_{eq} - (R_{atm}/N_{atm}) \cdot (^{20}\text{Ne}_m - ^{20}\text{Ne}_{eq}) \\ &\quad - R_{ter} \cdot \left[ ^4\text{He}_m - ^4\text{He}_{eq} - (1/N_{atm}) \cdot (^{20}\text{Ne}_m - ^{20}\text{Ne}_{eq}) \right] \\ &= ^4\text{He}_m \cdot (R_m - R_{ter}) - ^4\text{He}_{eq} \cdot (R_{eq} - R_{ter}) \\ &\quad - (1/N_{atm}) \cdot (^{20}\text{Ne}_m - ^{20}\text{Ne}_{eq}) \cdot (R_{atm} - R_{ter}) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Der Fehler von  $^3\text{He}_{tri}$  gemäss (4.15) ergibt sich aus einer ziemlich umfangreichen Fehlerfortpflanzungsrechnung (vgl. Solomon et al., 1993):

$$\begin{aligned} \delta^3\text{He}_{tri}^2 &= \sum_i \left( \frac{\partial^3\text{He}_{tri}}{\partial x_i} \cdot \delta x_i \right)^2 = (R_m - R_{ter})^2 \cdot \delta^4\text{He}_m^2 + (R_{eq} - R_{ter})^2 \cdot \delta^4\text{He}_{eq}^2 \\ &\quad + \left[ \frac{1}{N_{atm}} \cdot (R_{atm} - R_{ter}) \right]^2 \cdot (\delta^{20}\text{Ne}_m^2 + \delta^{20}\text{Ne}_{eq}^2) + ^4\text{He}_m^2 \cdot \delta R_m^2 \\ &\quad + ^4\text{He}_{eq}^2 \cdot \delta R_{eq}^2 + \left[ ^4\text{He}_m - ^4\text{He}_{eq} - \frac{1}{N_{atm}} \cdot (^{20}\text{Ne}_m - ^{20}\text{Ne}_{eq}) \right]^2 \cdot \delta R_{ter}^2 \\ &\quad + \frac{1}{N_{atm}^2} \cdot (^{20}\text{Ne}_m - ^{20}\text{Ne}_{eq})^2 \cdot (R_{atm} - R_{ter})^2 \cdot \delta N_{atm}^2 \\ &\quad + \left[ \frac{1}{N_{atm}} \cdot (^{20}\text{Ne}_m - ^{20}\text{Ne}_{eq}) \right]^2 \cdot \delta R_{atm}^2 \end{aligned} \quad (4.16)$$

Der grösste Beitrag zum Fehler stammt meist von den gemessenen Konzentrationen von  $^4\text{He}$  und  $^{20}\text{Ne}$  ( $\sim 0.6 - 1\%$  Fehler, vgl. Kap. 3.2). Die allgemeine Formel (4.15) wird nur dann zur Berechnung des tritiogenen  $^3\text{He}$  angewandt, wenn wirklich Hinweise auf das Vorliegen aller drei Überschusskomponenten vorhanden sind (z. B. Lago Cadagno, vgl. Kap. 4.3.2). Sonst geht man zu den im folgenden diskutierten einfacheren Fällen über.

### 2. Fall: terrigenes und tritiogenes $^3\text{He}$

Wie Fig. 4.2 gezeigt hat, sind signifikante Neonanomalien selten. Das bedeutet, dass die Berechnung der atmosphärischen Komponente aus (4.14a) nur statistisches Rauschen wiedergibt. Mit der in vielen Fällen sinnvollen Annahme, dass keine atmosphärischen Überschüsse vorkommen, können die Berechnungen durch Verzicht auf die Neommesswerte vereinfacht werden. Zudem wird der Effekt von möglichen systematischen Differenzen zwischen den gemessenen Anomalien von Helium und Neon ausgeschaltet (s. Kap. 4.2.3). Das Gleichungssystem (4.14) reduziert sich auf:

$${}^4\text{He}_m = {}^4\text{He}_{eq} + {}^4\text{He}_{ter} \quad (4.17a)$$

$${}^3\text{He}_m = R_m \cdot {}^4\text{He}_m = R_{eq} \cdot {}^4\text{He}_{eq} + R_{ter} \cdot {}^4\text{He}_{ter} + {}^3\text{He}_{tri} \quad (4.17b)$$

Der Parameter  $R_{ter}$  muss wiederum bekannt sein oder aus Grafiken wie in Kap. 4.3.2 abgeschätzt werden. Die Lösung für  ${}^3\text{He}_{tri}$  lautet:

$$\begin{aligned} {}^3\text{He}_{tri} &= R_m \cdot {}^4\text{He}_m - R_{eq} \cdot {}^4\text{He}_{eq} - R_{ter} \cdot ({}^4\text{He}_m - {}^4\text{He}_{eq}) \\ &= {}^4\text{He}_m \cdot (R_m - R_{ter}) - {}^4\text{He}_{eq} \cdot (R_{eq} - R_{ter}) \end{aligned} \quad (4.18)$$

Der Fehler von  ${}^3\text{He}_{tri}$  gemäss (4.18) ergibt sich einfach durch Weglassen der neonabhängigen Terme in (4.16). Gleichung (4.18) wird überall dort angewandt, wo eine signifikante terrigene, aber keine atmosphärische Komponente vorhanden ist. Das ist mit Sicherheit im Luganersee, Laacher See, Nemrut See, Van See und Lake Taupo der Fall (vgl. Kap. 4.3.2). In anderen Fällen ist die Klassifikation schwieriger, denn wie in Kap. 4.2.3 gezeigt wurde, können kleinere Heliumüberschüsse nicht mit Gewissheit als Folge einer terrigenen Komponente interpretiert werden, selbst wenn sie systematisch auftreten. Wenn das mittlere  $\Delta^4\text{He}$  in einem See 1 % nicht übersteigt und keine signifikante Zunahme mit der Tiefe zu verzeichnen ist, wird angenommen, dass kein terrigenes Helium vorhanden ist. Solche Seen sind der Neuenburgersee, der Soppensee, der Zürichsee, das Gemündener und das Weinfelder Maar. In allen anderen untersuchten Seen, insbesondere im Zuger- und Vierwaldstättersee, sind gemäss diesen Kriterien signifikante Heliumüberschüsse vorhanden.

### 3. Fall: atmosphärisches und tritiogenes $^3\text{He}$

Der zum zweiten komplementäre Fall wird durch die Seen in Fig. 4.6a verkörpert: Im Muttsee, Hallwilersee und Pulvermaar dominiert eine atmosphärische Komponente, die wahrscheinlich mit Luftinjektion zu erklären ist. Die Grösse des atmosphärischen Überschusses lässt sich sowohl aus den Neon- als auch aus den Heliumdaten berechnen. Die Verwendung des Heliums ist einfacher und reduziert systematische Fehler. Die Lösung für  ${}^3\text{He}_{tri}$  ergibt sich in Analogie zu (4.18):

$${}^3\text{He}_{tri} = {}^4\text{He}_m \cdot (R_m - R_{atm}) - {}^4\text{He}_{eq} \cdot (R_{eq} - R_{atm}) \quad (4.19)$$

Der vorzugebende Parameter ist hier  $R_{\text{atm}}$ . Im Falle von Luftinjektion ist der zweite Term auf der rechten Seite in (4.19) klein ( $R_{\text{eq}} - R_{\text{atm}} \approx -2 \cdot 10^{-8}$ ), bei Druck- oder Temperatureffekt verschwindet er gar völlig.

#### 4. Fall: nur tritiogenes $^3\text{He}$

Im letzten und einfachsten Fall treten weder beim  $^{20}\text{Ne}$  noch beim  $^4\text{He}$  signifikante Anomalien auf. Für die Berechnung des tritiogenen  $^3\text{He}$  könnte man in diesem Fall die gemessene Heliumkonzentration durch die theoretische Gleichgewichtskonzentration ersetzen. Dadurch würde der statistische Fehler der Heliummessung wegfallen. Wie erwähnt sind jedoch kleine positive Heliumanomalien möglicherweise systematischer Natur. Deshalb wird die gemessene  $^4\text{He}$ -Konzentration als bester Schätzwert der Lösungskomponente betrachtet und für die Berechnung von  $^3\text{He}_{\text{tri}}$  verwendet. Das Gleichungssystem (4.17) reduziert sich weiter auf:

$$^4\text{He}_m = ^4\text{He}_{\text{eq}} \quad (4.20a)$$

$$^3\text{He}_m = R_m \cdot ^4\text{He}_m = R_{\text{eq}} \cdot ^4\text{He}_m + ^3\text{He}_{\text{tri}} \quad (4.20b)$$

Die Lösung für  $^3\text{He}_{\text{tri}}$  lautet:

$$^3\text{He}_{\text{tri}} = ^4\text{He}_m \cdot (R_m - R_{\text{eq}}) \quad (4.21)$$

mit einem Fehler von (unter Vernachlässigung des sehr kleinen Fehlers von  $R_{\text{eq}}$ ):

$$\delta^3\text{He}_{\text{tri}} = \sqrt{(R_m - R_{\text{eq}})^2 \cdot \delta^4\text{He}_m^2 + ^4\text{He}_m^2 \cdot \delta R_m^2} \quad (4.22)$$

Diese einfachste Formel für  $^3\text{He}_{\text{tri}}$  gilt auch für den Fall einer druckbedingten Abweichung von der Sättigung, denn für  $R_{\text{atm}} = R_{\text{eq}}$  geht (4.19) in (4.21) über. Die entscheidende Grösse für die Berechnung von  $^3\text{He}_{\text{tri}}$  ist die Abweichung des gemessenen  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis  $R_m$  vom Gleichgewichtswert  $R_{\text{eq}}$ . Daher ist es naheliegend, (4.21) in der  $\delta^3\text{He}$ -Notation zu schreiben:

$$^3\text{He}_{\text{tri}} = ^4\text{He}_m \cdot R_a \cdot (\delta^3\text{He}_m - \delta^3\text{He}_{\text{eq}}) / 100 \quad (4.23)$$

Der Gleichgewichtswert  $\delta^3\text{He}_{\text{eq}}$  legt den Nullpunkt des  $^3\text{He}_{\text{tri}}$  und damit des Alters fest, weshalb seiner exakten Kenntnis grosse Bedeutung zukommt. In den älteren Arbeiten mit der  $^3\text{H}$ - $^3\text{He}$ -Methode wurden Gleichgewichtswerte nach Weiss (1970a) verwendet, zumeist angenähert durch die Konstante  $\delta^3\text{He}_{\text{eq}} = -1.4\%$  (z. B. Torgersen et al., 1977, 1979, 1982). Dieser Wert weicht deutlich von den genaueren Resultaten von Benson und Krause (1980) ab, welche  $\delta^3\text{He}_{\text{eq}} \approx -1.7\%$  ergeben (Fig. 4.1). Dies hat einen systematischen Fehler zur Folge, der oft grösser als die angegebenen Messfehler ist. Die Folgen dieses Fehlers bei der Bestimmung der Gasaustauschgeschwindigkeit werden in Kap 5.6.2 diskutiert.

#### 4.4. Wasseralter

Für die Herleitung des Wasseralters nehmen wir an, dass das untersuchte Wasser zu einem zu bestimmenden Zeitpunkt  $t_0$  kein tritiogenes  $^3\text{He}$  enthalten habe und seit jener Zeit völlig abgeschlossen gewesen sei. Es ist klar, dass diese Annahmen für Wasserproben aus Seen nicht exakt erfüllt sein können. Das so definierte Wasseralter ist daher eine theoretische Grösse, deren Bedeutung später diskutiert wird (Kap. 5). Es gilt:

$$[{}^3\text{He}_{tri}] = [{}^3\text{H}](t_0) - [{}^3\text{H}](t_{Pn}) = [{}^3\text{H}](t_{Pn}) \cdot (e^{\lambda\tau} - 1) \quad (4.24)$$

Dabei ist  $\tau = t_{Pn} - t_0$  das Alter. Aufgelöst nach  $\tau$  folgt:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left( 1 + \frac{[{}^3\text{He}_{tri}]}{[{}^3\text{H}]} \right) \quad [\text{a}] \quad (4.25)$$

Solange erst ein kleiner Teil des ursprünglichen Tritiums zerfallen ist, also für  $\tau \ll T_{1/2}$ , kann der Logarithmus linearisiert werden:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{[{}^3\text{He}_{tri}]}{[{}^3\text{H}]} \quad [\text{a}] \quad (4.26)$$

Im einfachsten Fall ist das tritiogene  $^3\text{He}$  gegeben durch Gleichung (4.21). Das Alter ist demnach in der linearen Näherung

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{[{}^4\text{He}] \cdot (R - R_{eq})}{[{}^3\text{H}]} \quad [\text{a}] \quad (4.27)$$

##### 4.4.1. Genauigkeit und Auflösung der Altersbestimmung

Der relative Fehler  $\delta\tau/\tau$  des Alters ist nach (4.27) einfach die quadratische Summe der relativen Fehler von  $\lambda$ ,  $[{}^3\text{H}]$ ,  $[{}^4\text{He}]$  und  $(R - R_{eq})$ . Diese Fehler betragen 0.4 % für  $\lambda$  (s. Kap. 2.1), 2 bis 3 % für  $[{}^3\text{H}]$  (Kap. 3.3) sowie 0.6 bis 1 % für  $[{}^4\text{He}]$  (Kap. 3.2). Der relative Fehler  $\gamma = \delta R/R$  der  $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnismessung beträgt zwar nur rund 0.5 % (Kap. 3.2) und derjenige von  $R_{eq}$  ist vernachlässigbar (Kap. 2.5.3), aber die Differenz  $(R - R_{eq})$  kann beliebig klein werden. Dann wird der relative Fehler des Alters durch  $\gamma$  bestimmt.

Das kleinste von null unterscheidbare Alter wird erreicht, wenn  $(R - R_{eq})$  gleich gross wie der experimentelle Fehler  $\delta R = \gamma R$  ist. Somit ist die Nachweisgrenze des Alters:

$$\tau_{\min} = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{[{}^4\text{He}]}{[{}^3\text{H}]} (R - R_{eq}) = \frac{\gamma}{\lambda} \cdot \frac{R \cdot [{}^4\text{He}]}{[{}^3\text{H}]} = \frac{\gamma}{\lambda} \cdot \frac{[{}^3\text{He}]}{[{}^3\text{H}]} \approx \frac{\gamma}{\lambda} \cdot \frac{[{}^3\text{He}]_{eq}}{[{}^3\text{H}]} \quad (4.28)$$

Analog ist die Auflösung der Altersmessung gegeben durch die kleinste messbare Verhältnisdifferenz  $R_1 - R_0 = \gamma R_0$ . Bei konstantem  $[{}^3\text{H}]$  und  $[{}^4\text{He}]$  folgt für die Auflösung des Alters:

$$\Delta\tau = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{[{}^4\text{He}]}{[{}^3\text{H}]} (R_1 - R_0) = \frac{\gamma}{\lambda} \cdot \frac{R_0 \cdot [{}^4\text{He}]}{[{}^3\text{H}]} = \frac{\gamma}{\lambda} \cdot \frac{[{}^3\text{He}]_0}{[{}^3\text{H}]} \quad (4.29)$$

Bei  $T = 4\text{ °C}$  und  $p = 1\text{ atm}$  entspricht die  ${}^3\text{He}$ -Sättigungskonzentration  $[{}^3\text{He}]_{\text{eq}}$  ungefähr 26 TU. Dies liegt gerade im Bereich heutiger Tritiumkonzentrationen in vielen Seen. Die Änderungsrate des  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnisses ist somit vergleichbar mit der Zerfallsrate des Tritiums (5.6 % pro Jahr). Nachweisgrenze bzw. Auflösung des Alters können abgeschätzt werden als:

$$\tau_{\text{min}} \approx \Delta\tau \approx \frac{\gamma}{\lambda} = \frac{0.005}{0.056\text{ a}^{-1}} = 0.09\text{ a} \approx 1\text{ Monat} \quad (4.30)$$

Die Auflösung lässt sich durch Erhöhung der Messgenauigkeit des  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ -Verhältnisses verbessern. Der Fehler der Verhältnismessung ist vorwiegend durch die  ${}^3\text{He}$ -Zählstatistik dominiert (vgl. Kap. 3.2), d. h. es gilt  $\gamma = 1/\sqrt{n}$  wobei  $n$  die Anzahl gezählter  ${}^3\text{He}$ -Ionen ist. Um die minimale auflösbare Altersdifferenz zu halbieren müsste man  $n$  vervierfachen. Bei der derzeitigen Apparatur wäre dies durch längere Messzeiten, grössere Proben oder erhöhte Empfindlichkeit erreichbar. Alle diese Möglichkeiten haben jedoch ihre Nachteile. Die gegenwärtige Genauigkeit  $\gamma \approx 0.5\%$  ist für die meisten Fragestellungen in Seen ausreichend. Für Untersuchungen in sehr jungen Seen oder in der Oberflächenschicht (z. B. Gasaustausch) wäre jedoch eine Verbesserung wünschbar. Mit der in der Ozeanographie üblichen Genauigkeit von 0.2 % würde die Auflösung des Alters rund 12 Tage betragen.

Die Auflösung ist invers proportional zur Tritiumkonzentration. Zur Zeit gehen die Tritiumkonzentrationen im Niederschlag exponentiell mit ungefähr der radioaktiven Zerfallsrate zurück (s. Kap. 2.4.3). Die Abbaurate in den Seen ist eher noch etwas grösser, da eine Verdünnung des gespeicherten Bombentritiums stattfindet. Wenn sich dieser Trend weiter fortsetzt, wird es zunehmend schwieriger werden, kurzfristige Prozesse in Seen mit der  ${}^3\text{H}$ - ${}^3\text{He}$ -Methode zu untersuchen.