



## DECKBLATT

EU 200	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
	9K	3521.32	-	HG	RB	0040	00

Titel der Unterlage: Isotopenuntersuchungen an tiefen Grundwässern aus der Schachtanlage Konrad	Seite: I.
	Stand: 13.09.88

Ersteller: Uni - HD	Textnummer:
------------------------	-------------

Stempelfeld:

PSP-Element TP... 9K/21285	zu Plan-Kapitel: 3.9
----------------------------	----------------------

	PL	PL

Diese Unterlage unterliegt samt Inhalt dem Schutz des Urheberrechts sowie der Pflicht zur vertraulichen Behandlung auch bei Beförderung und Vernichtung und darf vom Empfänger nur auftragsbezogen genutzt, vervielfältigt und Dritten zugänglich gemacht werden. Eine andere Verwendung und Weitergabe bedarf der ausdrücklichen Zustimmung der PTB.

# Revisionsblatt



EU 200	Projekt	PSP-Element	Obj. Kenn.	Aufgabe	UA	Lfd. Nr.	Rev.
	N A A N	N N N N N N N N N N	N N N N N N	X A A X X	A A	N N N N	N N
	9K	3521.32	-	HG	RB	0040	00

Titel der Unterlage: Isotopenuntersuchungen an tiefen Grundwässern aus der Schachtanlage Konrad	Seite: II.
	Stand: 13.09.88

Rev.	Revisionsst. Datum	verant. Stelle	Gegenzeichn. Name	rev. Seite	Kat. *)	Erläuterung der Revision

\*) Kategorie R = redaktionelle Korrektur  
 Kategorie V = verdeutlichende Verbesserung  
 Kategorie S = substantielle Änderung  
 Mindestens bei der Kategorie S müssen Erläuterungen angegeben werden.

Auftragnehmer:

Verfasser:

Thema des Berichts:

ISOTOPENUNTERSUCHUNGEN AN TIEFEN GRUNDWÄSSERN AUS DER  
SCHACHTANLAGE KONRAD / SALZGITTER

13. September 1988.

Der Bericht wurde im Auftrag der PHYSIKALISCH-TECHNISCHEN BUNDESANSTALT (PTB) erstellt. Die PTB behält sich alle Rechte vor. Insbesondere darf dieser Bericht nur mit Zustimmung der PTB zitiert, ganz oder teilweise vervielfältigt bzw. Dritten zugänglich gemacht werden.

ISOTOPENUNTERSUCHUNGEN AN TIEFEN GRUNDWÄSSERN AUS DER  
SCHACHTANLAGE KONRAD / SALZGITTER

Diffusion gelöster Stoffe in Wasser, Edelgase im Grundwasser,  
Isotopen- Grundwasserdatierung, radiogenes Helium

Zusammenfassung

In den tiefen Grundwässern aus der Schachtanlage Konrad wurde im Gegensatz zu früheren Untersuchungen weder Tritium (Nachweisgrenze  $\leq 0,02$  TU bzw.  $\leq 0,16$  TU entsprechend dem jeweils doppelten statistischen Meßfehler) noch  $^{14}\text{C}$  ( $\leq 0,5$  pmc) gefunden.

Hohe Gehalte an radiogenem Helium ( $^4\text{He}$ ) und signifikante Abweichungen von der üblichen isotopischen Zusammensetzung (Deuterium und  $^{18}\text{O}$ ) meteorischer Wasser sprechen für Grundwasser- Verweilzeiten in der Größenordnung von Millionen Jahren.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Hydrogeologische Situation	1 - 3
II. Frühere Isotopenuntersuchungen, "14C- Problematik"	4 - 7
III. Neue Isotopenuntersuchungen, insbesondere 14C	8 -
1. Probennahme	
14C- Probennahme und Probenvorbehandlung vorort	8 - 13
14C- Blankuntersuchungen	13 - 14
Methan im Wasser von Ort 300	15
Probennahme zur Bestimmung von Edelgasen in Grundwasser	15 - 16
Stabile Isotope D und 18O sowie Tritium	16
2. Meßergebnisse	17 -
Kohlenstoff-Isotope 14C und 13C	17 - 18
Tritium	18 - 19
Deuterium und 18O	19
Edelgase	19 - 20
IV. Diskussion	20 - 22
V. Nachtrag: Isotopenuntersuchungen an weiteren Tropfwässern aus Konrad	23 - 28
 Verwendete Symbole	 28
Literaturverzeichnis	29
 7 Abbildungen	
4 Tabellen	

## I. Hydrogeologische Situation

In den letzten Jahren sind vielfältige geowissenschaftliche Untersuchungen hinsichtlich der Eignung der Schachanlage Konrad/Salzgitter als Endlager für radioaktive Abfälle durchgeführt worden.

Im Hinblick auf den geforderten Nachweis, daß es auch beim Zutritt von Grundwasser in das verfüllte und verschlossene Endlager- Bergwerk und der anschließenden potentiellen Ausbreitung von Radionukliden über das Grundwasser in die Biosphäre nicht zur Überschreitung der Grenzwerte kommt, sind fundierte hydrogeologische Vorstellungen über die (Tiefen-) Grundwasserzirkulation am Standort entwickelt worden.

Das Untersuchungsgebiet liegt im Übergang vom Mittelgebirge zum Flachland. Es ist ein Nord-Süd gerichteter Geländestreifen von gut 40 km Länge und ca. 14 km Breite mit nordwärts leicht abfallender Gelände- und Grundwasseroberfläche, wodurch der regionale Grundwasserstrom nach Norden zur Aller- Niederung hin gerichtet ist. Als Wasserscheide wirkende Höhenzüge an der Südgrenze, die genannte Aller- Niederung als Haupt- Abflußgebiet im Norden und Salzstöcke als Grundwasser- Barrieren entlang seiner östlichen und westlichen Längsseiten lassen das Untersuchungsgebiet als selbständige Grundwasserprovinz erscheinen.

Der geologische Bau des Untersuchungsgebiets ist für die hydrogeologische Fragestellung hinreichend gut erfaßt [1]. Das gilt besonders für den Bereich des geologisch gut aufgeschlossenen Grubengebäudes, das im südlichen Teil des Gebiets liegt. Der geologische Bau läßt sich vereinfacht als eine ca. 2500 m tiefe "Zechstein- Salzwanne" auffassen, die (von unten nach oben) mit unterschiedlich mächtigen Gesteinsschichten aus Trias, Jura, Kreide bis hin zu den quartären Deckschichten angefüllt ist. Die trotz einiger markanter tektonischer Störungen durchgehende Schichtung von wasserdurchlässigen und praktisch -undurchlässigen Gesteinen bewirkt eine ausgeprägte

Stockwerksstruktur des Grundwassers. Auffälligstes Strukturelement ist eine durchgehende, bis über 500 m mächtige unterkretazische Tonsteinschicht. Diese praktisch wasserundurchlässige Schicht (Durchlässigkeitsbeiwert  $K_f = 10^{-10}$  bis  $10^{-13}$  m/s) reicht an die längsseitigen Salzstockflanken heran, z.T. darüber hinaus und streicht in den südlichen Höhenzügen (Salzgitter-Höhenzug) und im Norden noch vor der Aller-Niederung aus.

Die Oberfläche der unterkretazischen Tonsteinfolge taucht in der Südhälfte des Untersuchungsgebiets, wo das Grubengebäude liegt, bis ca. 600 m u.Gel. ab und ist dort von mäßig bis gering durchlässigen Sedimenten der Oberkreide (Plänerkalke mit  $K_f = 10^{-5}$  bis  $10^{-7}$  m/s), Emscher Mergel  $K_f = 10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  m/s) überlagert. In der Nordhälfte steigt die Tonsteinoberfläche bis zur Geländeoberfläche stetig an.

Die mächtige unterkretazische Tonsteinschicht bewirkt offenbar eine effektive Trennung zwischen den oberen und tiefen Grundwasser-Stockwerken, die sich am Verlauf des Salzgehaltes mit der Tiefe erkennen läßt. Demnach vollzieht sich der regionale Grundwasserumsatz im wesentlichen in den vergleichsweise geringmächtig ausgebildeten quartären und tertiären Deckschichten mit  $K_f$ -Werten von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$  m/s, im Südteil des Gebiets sind noch geklüftete oberkretazische Kalk- und Mergelsteine am Grundwassertransport beteiligt. Die Salzgehalte des oberen (süßen) Grundwassers sind meist kleiner als 2,2 g/l.

Das Grundwasser in den tiefen Stockwerken des Jura (Oxford mit  $K_f = 10^{-4}$  bis  $10^{-12}$  m/s, "Cornbrash"  $K_f = 10^{-5}$  bis  $10^{-11}$  m/s), Keuper (Rhät  $K_f = 10^{-6}$  bis  $10^{-7}$  m/s) und des oberen Muschelkalks ( $K_f = 10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  m/s) mit trennenden Tonschichten aus Dogger und Lias bzw. Keuper dazwischen ist demgegenüber hoch versalzen. Die im Jura angeschlagenen Wässer sind mit Salzgehalten um 200g/l jedoch keine gesättigten Solen. Damit stellt sich die wichtige Frage, ob diese Untersättigung ein Indiz für "Spülung" der tiefen Stockwerke durch tiefe Grundwasserzirkulation mit Infiltration in den südlichen Höhenzügen, wo die tiefen Aquifere ausbeissen,

und Grundwasser-Aufstieg in der Aller- Niederung ist. Zur Klärung dieser Frage wird Information über die Herkunft der gelösten Salze benötigt, und zwar ob das Salz aus den Zechstein-Schichten in 2500 m Tiefe und/oder von den Salzstockflanken her durch Konvektion und Diffusion im Porenwasser in die tiefen Grundwasserleiter gelangt ist oder Salzablagerungen im Gesteinspaket der "Wannenfüllung" entstammt.

Modellrechnungen hinsichtlich einer potentiellen Radionuklid-Ausbreitung aus dem Endlager-Bereich ergaben bei konservativ gewählten Zahlensätzen für die sensitiven Modellparameter (z.B. Durchlässigkeiten am oberen Ende des Variationsbereichs von  $K_f$  für die verschiedenen Gesteine und Porosität am unteren Ende der Bandbreite) drei mögliche Ausbreitungswege mit minimalen Laufzeiten vom Endlager bis ins oberflächennahe Grundwasser von 430 000 Jahren (a), 300 000 a und 1 100 000 a. Für das Alter des tiefen Grundwassers im Endlager-Bereich, also für die mittlere Laufzeit vom Infiltrationsgebiet bis zum Endlager in 1 000 m Tiefe ist eine größenordnungsmäßig ähnliche Zeitdauer zu erwarten.

Das ungewöhnlich trockene Grubengebäude spricht einerseits für äußerst geringe Gebirgsdurchlässigkeit, also für entsprechend geringen Grundwasserdurchsatz durch die aufgeschlossenen tiefen Stockwerke und damit auch für hohe Grundwasseralter. Andererseits sind aber dadurch der Isotopen- Grundwasserdatierung enge Grenzen gesetzt. Zwar wurden beim Auffahren der insgesamt ca. 36 km langen Strecken immer wieder kleinere, wassergefüllte Kluftsysteme angetroffen, die jedoch meist rasch "ausgeblutet" sind. Geblieben sind eine Reihe von Tropfstellen, die sich aber infolge Kontamination durch in der Bewetterungsluft enthaltener rezenter Feuchte als scheinbar ungeeignete Standorte für Isotopenuntersuchungen erwiesen hatten. Unverfälschte Proben von tiefen Grundwässern konnten bisher eigentlich nur an zwei Stellen gewonnen werden: Dem Ort 300 im Korallenoolith auf der 3. Sohle, wo an der Ortsbrust ein ergiebiges Kluftwassersystem angebohrt und mit einem Schieber abgedichtet ist, sowie dem Hilssandstein mit einer ebenfalls ergiebigen Wasserstelle am Stoß von Schacht 2.

## II. Frühere Isotopenuntersuchungen, "<sup>14</sup>C-Problematik"

Die im Grubengebäude Konrad angeschlagenen tiefen Grundwässer sind wiederholt für Isotopenmessungen (<sup>14</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>3</sup>H, <sup>2</sup>H, <sup>18</sup>O) beprobt worden [2]. Dabei ging es vor allem um <sup>14</sup>C-Grundwasserdatierungen. Aufgrund der hydrogeologischen Situation (siehe oben) wurde erwartet, daß unverfälschte Grundwasserproben eigentlich kein nachweisbares <sup>14</sup>C enthalten sollten. Bei einer <sup>14</sup>C-Nachweisgrenze von ca.  $\leq 0,5$  pmc\* (doppelter Meßfehler  $2\sigma$ ) gängiger low-level Zählapparaturen, das sind gegen die Umgebungsstrahlung abgeschirmte Proportionalzählrohre und Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer mit ausgesucht radioaktivitätsarmen Detektorbauteilen, sollten alle tiefen Wässer aus Konrad unkorrigierte <sup>14</sup>C-Modellalter (siehe Kapitel 3) von größer 42 000 Jahren zeigen. Diese obere Grenze für die mit der <sup>14</sup>C-Methode erreichbaren Grundwasseralter würde sich durch isotopen-geochemische Korrekturen der <sup>14</sup>C-Alter noch erheblich in Richtung kleinerer Alter verschieben, möglicherweise um zwei <sup>14</sup>C-Halbwertszeiten und damit auf  $\geq 30$  000 a entsprechend einer "Verdünnung" des <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C-Isotopenverhältnisses im Grundwasser durch den "Kalkhärte-Effekt" bei der ehemaligen Grundwasserbildung und vor allem durch Karbonatfällungs- und -lösungsvorgänge im Verlauf der weiteren Karbonatdiagenese des Grundwassers [3].

Überraschenderweise wurde in allen bis Ende 1987 untersuchten Tiefengrundwässern aus Konrad <sup>14</sup>C in gut nachweisbaren Konzentrationen gefunden [2]. Die von den Tropfstellen aufgefangenen Proben sind vermutlich durch rezentes CO<sub>2</sub> aus der Bewetterungsluft kontaminiert, wie die Proben von Ort 660 A mit <sup>14</sup>C-Gehalten von 38 bzw. 27 pmc. Für die eigentliche Überraschung sorgten die <sup>14</sup>C-Daten der Proben aus dem großen Kluftwassersystem am Ort

---

\* <sup>14</sup>C-Gehalte werden üblicherweise in Prozent des <sup>14</sup>C-Gehalts rezenten Kohlenstoffs angegeben (percent modern carbon = pmc).

300 in 1000 m Tiefe. Beprobte wurde kurz nach Anschlägen des Kluftsystems im Januar 1985, dann nach Auslaufen von 5000 m<sup>3</sup> Wasser im Zuge eines geohydraulischen Tests, während dessen sich der statische Wasserdruck von ursprünglich 70 bar auf den heutigen Wert von 30 bar verringert hat. Weitere Beprobungen erfolgten 1986 und 1987. Sämtliche Proben von dieser stark schüttenden Wasserstelle zeigten einen <sup>14</sup>C-Pegel zwischen 2,5 und 5,1 pmc. Daraus ergäben sich formal <sup>14</sup>C-Grundwasseralter zwischen 24 000 und 31 000 Jahren vor Heute (a B.P.), die sich nach hydrochemischer Korrektur [3] noch beträchtlich verringern könnten, vielleicht sogar bis auf 10 000 a B.P. Vergleichbare <sup>14</sup>C-Gehalte wurden in Proben aus dem Hilssandstein in 500 m Tiefe in Schacht 2 gefunden (5,3 pmc).

<sup>14</sup>C-Grundwasseralter zwischen 10 000 und 30 000 a B.P. für Ort 300 stehen allerdings im Widerspruch zu dem mit ca. 10<sup>-3</sup> Nml He/ml Wasser extrem hohen Gehalt an radiogenem Helium (<sup>4</sup>He). Wenn dieses Helium aus dem Uran- und Thorium-Zerfall in den vom Grundwasser durchströmten Gesteinsschichten stammt (in situ produziertes He), dann wäre unter Zugrundelegung von 3 ppm U und 12 ppm Th, einer Gesteinsdichte von 2 g/cm<sup>3</sup> und einem wassergefüllten Gesamtporenraum von 10 Prozent mit einer in situ Helium-Akkumulationsrate von  $1.4 \cdot 10^{-11}$  Nml He/ml Wasser/Jahr zu rechnen [4]. Es würde also ca. 70 Millionen Jahre gedauert haben bis Helium im Grundwasser auf den genannten Gehalt von 10<sup>-3</sup> Nml He/ml Wasser angewachsen ist. Ein derartig hohes mittleres Grundwasseralter würde die Entstehung der Tiefen Grundwässer aus Konrad in die Kreidezeit stellen. Handelt es sich demgegenüber um radiogenes Helium aus tieferen Schichten der Erdkruste, das durch Diffusion aus bis 20 km Tiefe aufdringt und das Grundwasser in den oberen ca. 2000m mächtigen Gesteinsschichten über dem Zechstein durchsetzt, so ergibt sich unter Zugrundelegung eines mittleren globalen Krustenhelium-Flusses von ca.  $1 \cdot 10^{-2}$  Nml He/m<sup>2</sup>/Jahr [4] und einer Grundwassermenge über dem Zechstein entsprechend einer 200 m mächtigen Wasserschicht eine He-Akkumulationszeit (mittleres Grundwasseralter) von ca. 20 Millionen Jahren.

Einen Hinweis auf Grundwasseralter in der Größenordnung Millionen Jahre vor Heute, also praktisch stagnierendes Grundwasser unter dem mächtigen unterkretazischen Tonstein, scheinen auch die stabilen Isotope Deuterium ( $\delta D$ ) und Sauerstoff-18 ( $\delta^{18}O$ ) zu geben, die in dem üblichen  $\delta D/\delta^{18}O$ -Diagramm deutlich rechts von der sog. Meteoric Water Line liegen (Abb. 6). Durch ihre lange unterirdische Verweilzeit haben die tiefen Wässer aus Konrad offenbar ihren ursprünglich meteorischen Charakter durch Wechselwirkung mit dem Matrixgestein teilweise verloren, vermutlich vor allem durch Sauerstoff-Austausch. Jedenfalls weichen die  $\delta D/\delta^{18}O$ -Datenpunkte der Konrad-Tiefenwässer ähnlich weit nach rechts von der Meteoric Water Line ab wie die Solen von der amerikanischen Golf-Küste sowie die Solen in den Sedimentbecken von Illinois, Michigan und Alberta [5].

Demgegenüber folgen die Isotopendaten der Formationswässer aus dem Schlesischen Kohlenrevier, dem Dnepr-Donetz-Becken und aus dem Sacramento-Valley in Kalifornien der Meteoric Water Line und lassen sich als Grundwässer aus örtlichen Paläo-Niederschlägen bzw. als Mischwässer aus lokal gebildetem Grundwasser und (konstatem) Meerwasser verstehen. Über die Geschwindigkeit des Isotopenaustauschs zwischen Wasser und Gestein bei mäßigen Temperaturen ist allerdings kaum etwas bekannt, sie scheint aber bei  $+50^{\circ}C$ , wie im Falle Konrad, derartig gering zu sein, daß merkliche Veränderungen von D und  $^{18}O$  im Grundwasser erst bei unterirdischen Verweilzeiten in der Größenordnung einer Million Jahre, bestenfalls vielleicht schon bei einigen hunderttausend Jahren eintreten. Diese Vermutung wird durch eigene Isotopenuntersuchungen an tiefen Saharawässern aus mesozoischen Sandsteinen genährt, die Temperaturen zwischen  $40$  und  $50^{\circ}C$  haben, aber nur einige zehntausend Jahre alt sind [6].

Demnach dürfte in den Tiefengrundwässern von Konrad kein nachweisbares  $^{14}C$  enthalten sein. Auch sind aus der bisherigen  $^{14}C$ -Datierungspraxis zahlreiche Tiefengrundwässer mit ähnlich geringem Karbonatgehalt wie die Konrad-Wässer bekannt, in denen

tatsächlich kein  $^{14}\text{C}$  gefunden wurde. Die Erfahrung spricht also gegen die Vermutung, daß es sich bei dem  $^{14}\text{C}$  von knapp 5 pmc im Wasser von Ort 300 um im Untergrund produzierten Radiokohlenstoff handeln könnte.

Atmosphärenbürtiges  $^{14}\text{C}$  in nachweisbaren Mengen im Tiefengrundwasser von Konrad ist hydrogeologisch nicht zu verstehen. Man kann natürlich den widersprüchlichen Isotopen- und Helium- Befund formal mit einem Zweikomponenten-Mischungsmodell erklären, indem etwa das Tiefengrundwasser am Ort 300 zu über 90 Prozent aus Millionen Jahre altem Wasser, wofür He, D und  $^{18}\text{O}$  sprechen, besteht. Den Restanteil würde  $^{14}\text{C}$ -haltiges, jüngeres Grundwasser bilden, das über durchgehende Klüfte bis in 1000 m Tiefe vorgedrungen sei, ohne sein  $^{14}\text{C}$  durch Austausch mit dem im Porenwasser gelösten (fossilen) Karbonat- Kohlenstoff in der näheren Umgebung solcher Klüfte ganz verloren zu haben. Diese Deutung wirkt aber konstruiert.

Das hat dazu bewogen, das bestehende  $^{14}\text{C}$ - Problem durch eigene  $^{14}\text{C}$ - Untersuchungen an Konrad- Wässern noch einmal neu anzugehen und das in der bisherigen Diskussion nie ganz ausgeschlossene Problem einer Kontamination der Proben durch rezente Kohlenstoff anhand sorgfältiger Blank- Untersuchungen (Blind- Proben) zu identifizieren, die bei den früheren Meßkampagnen offenbar unterblieben sind.

### III. Neue Isotopenuntersuchungen, insbesondere $^{14}\text{C}$

Die im folgenden beschriebenen neuen  $^{14}\text{C}$ - Untersuchungen an Tiefengrundwässern aus Konrad incl. des im Wasser vom Ort 300 gelösten Methans wurden vorsorglich durch wesentlich empfindlichere Tritium- Bestimmungen bis zu einer Nachweisgrenze von  $\leq 0,02$  TU (Nachweisgrenze der früheren Messungen nur  $\leq 1$  TU) sowie durch Deuterium- und Sauerstoff-18 - Analysen ergänzt. Außerdem wurden die im Wasser von Ort 300 sowie vom Hilssandstein gelösten Edelgase gemessen, und zwar außer He und Ne versuchsweise auch die schweren Edelgase Ar, Kr und Xe zur Bestimmung der Paläotemperatur bei der Entstehung dieser Tiefengrundwässer. Die gewonnenen Edelgasdaten werden hier jedoch lediglich mitgeteilt; ihre Interpretation ist einem späteren Gesamtbericht vorbehalten.

#### 1. Probennahme

##### $^{14}\text{C}$ - Probennahme und Probenvorbehandlung vorort

In Anbetracht der bei den früheren Isotopenuntersuchungen aufgekommenen  $^{14}\text{C}$ - Problematik wurden Probennahme und Probenvorbehandlung vom Verfasser selbst durchgeführt, und zwar auf zwei Reisen nach Salzgitter: Die erste Reise vom 31.1. bis 2.2.1988, die zweite vom 29.2. bis 3.3.88.

Bei der ersten Beprobung wurden nur die intensiv schüttenden Wasserstellen Ort 300 auf der 3. Sohle und Hilssandstein in Schacht 2 angefahren, wo aller Voraussicht nach große Wasserproben kontaminationsfrei abgefüllt werden können. Zur  $^{14}\text{C}$ - Messung in den Low-level  $\text{CO}_2$ -Proportionalzählrohren des Instituts für Umweltp Physik in Heidelberg werden Probenmengen von je 192 Millimol  $\text{CO}_2$  gebraucht. In Anbetracht der für hoch-mineralisierte Wässer außergewöhnlich geringen Gehalte an gelöstem anorganischem Kohlenstoff (total inorganic carbon = TIC)- im wesentlichen Bikarbonat und freie Kohlensäure- entsprechend einem Gesamtgehalt an  $\text{CO}_2$  von etwas mehr als 1 Millimol pro Liter wurden für die erste Ort 300- Probe drei 60 l- Polyäthylen-Fässer gefüllt. Beim Hilssandstein haben wir uns mit zweimal 60 l Wasser begnügt, wodurch die extrahierte  $\text{CO}_2$ - Menge etwas geringer als die genannte Standardmenge ausfiel. Der dadurch bewirkten Beeinträchtigung der Meßgenauigkeit wurde durch Verlängerung der Meßdauer begegnet. Am Ort 300 wurde außer-

dem das für die Aufbereitung der  $^{14}\text{C}$ - Blankprobe bestimmte 60 l Faß gefüllt und dann übertage mit reinem Stickstoff leer-gedrückt und so im Faß eine  $\text{CO}_2$ -freie  $\text{N}_2$ -Atmosphäre geschaffen, in die dann die eigentliche Blank-Wasserprobe eingelassen wurde (siehe unten).

Bei der ersten Probennahme wurden die Fässer durch Einführen des an den beiden Wasserstellen befindlichen Abfüllschlauchs bis zum Faßboden von unten her langsam gefüllt. Hierbei wurden vorsorglich jeweils 50 l Wasser einfach überlaufen gelassen, wodurch das zuerst eingefüllte Wasser, das möglicherweise rezentes  $\text{CO}_2$  durch Kontakt mit der aus dem Faß verdrängten Grubenluft via Gasaustausch aufgenommen hat, verworfen wurde und so allem Dafürhalten nach unverfälschte Wasserproben gewonnen wurden. Die großen  $^{14}\text{C}$ - Wasserproben wurden dann übertage vorbehandelt, wobei der in dreimal bzw. in zweimal 60 Litern enthaltene anorganische Kohlenstoff (TIC) zunächst durch Ansäuern auf  $\text{pH} = 3$  bis 2 in gelöstes  $\text{CO}_2$  umgesetzt wurde. Dieses  $\text{CO}_2$  wurde dann mittels eines durch die Wasserprobe perlenden, geschlossenen Stickstoff-Stroms quantitativ extrahiert und in einer Waschflasche mit ca. 150 ml viernormaler Natronlauge als Karbonat festgehalten. Dieses am Institut für Umweltphysik entwickelte  $\text{CO}_2$ - Austreibverfahren wurde für Konrad durch besondere Vorkehrungsmaßnahmen gegen Kontamination durch rezenten Kohlenstoff während des Austreibvorgangs ergänzt:

Auf das randvolle Probenfaß wurden anstelle der beiden kommerziellen Schraubverschlüsse zwei Verschlüsse mit je zwei äußeren Schlauchanschlüssen und je einem langen Innenschlauch geschraubt, dessen gewichtbeschwertes freies Ende bis zum Faßboden reicht (Abb. 1 a). Über den einen Schraubverschluß wurde das Probenfaß wie im üblichen Routineverfahren mit dem stickstoff-gespülten  $\text{CO}_2$ -Austreibaufsatz bestehend aus Membranpumpe,  $\text{NaOH}$ - Waschflasche, Tropfenfänger und Schläuchen verbunden (Abb. 1 b). Über den anderen, im Routineverfahren ungenutzten Verschluß wurden zunächst ca. 5 l Probenwasser über den Innenschlauch mit Flaschenstickstoff ausgedrückt und so eine reine  $\text{N}_2$ -Atmosphäre über der entstandenen freien Wasserfläche im Faß geschaffen. Dann wurden über den Innenschlauch und damit vom Faßboden her ca. 125 ml Salzsäure (25 %ig) in die Wasserprobe eingeleitet und mit 200 ml

VE- Wasser nachgespült (Abb. 1 c). Der hierfür außen aufgesteckte Einfüllschlauch wurde anschließend aufgerichtet (hochgehängt) und diente während des Austreibvorgangs als Überdruckmanometer. Hierzu wurde noch einmal Stickstoff in das Faß gedrückt bis zu einem Überdruck von ca. 1,5 m Wassersäule in diesem "Manometerschlauch" (Abb. 1 d). Nach diesen Vorbereitungen wurde der CO<sub>2</sub>-Austreibvorgang durch Einschalten der Membranpumpe und Öffnen verschiedener Schlauchklemmen in Gang gesetzt und 6 Stunden lang laufen gelassen. Der durch die 60 l Wasserprobe perlende Stickstoff-Strom sorgt zunächst für gute Vermischung der eingefüllten Säure, die das Bikarbonat in CO<sub>2</sub> umwandelt, das dann vom Stickstoff-Strom mitgenommen und von der Natronlauge chemisch absorbiert wird. Der Stickstoff-Überdruck verhindert ein Eindringen von Außenluft über kleinere Undichtigkeiten. Atmosphärisches CO<sub>2</sub> kann daher allenfalls durch molekulare Diffusion durch die Wandungen des Probenfasses und der Bauteile des Austreibaufsatzes in die Probe gelangen. Die so bewirkte Kontamination der Proben ist allerdings vernachlässigbar gering, wie diesbezügliche rechnerische Abschätzungen, die sich auf Laborexperimente zur CO<sub>2</sub>-Diffusion durch diverse Kunststoffe stützen, sowie langjährige praktische Erfahrung mit diesem Austreibverfahren gezeigt haben. Am Ende des 6-stündigen Austreibvorgangs wurde die Verbindung zwischen Austreibaufsatz und Probenfaß durch Schlauchklemmen unterbrochen und das salzsaure Probenwasser mit Stickstoff über den abgehängten "Manometerschlauch" aus dem Faß gedrückt. Dann wurde die nächste 60 l Probencharge über selbigen Schlauch eingefüllt (Abb. 2), wobei der aus dem Faß entweichende Stickstoff ein Eindringen von Außenluft wirksam verhinderte. Bei der ersten Probennahme erfolgte dieser Umfüllvorgang durch einfaches Überhebern von Boden des Nachfüllfasses her. Dabei stand allerdings der im Nachfüllfaß langsam sinkende Wasserspiegel in Kontakt mit entsprechend einströmender Außenluft (Abb. 2 a), so daß mit einer gewissen Kontamination des Probenwassers durch Gasaustausch über die freie Wasserfläche zu rechnen war. Während des etwa 20-minütigen Umfüllvorgangs kann Luft-CO<sub>2</sub> allerdings nur wenige cm unter die freie Wasserfläche eingedrungen sein durch Gasaustausch zwischen Luft und Wasser. Deshalb wurde das Nachfüllfaß nur bis ca. 5 cm Wasserhöhe über dem Boden auslaufen gelassen. Die restlichen, möglicherweise kontaminierten 5 l Probenwasser wurden verworfen.

Dann wurde wieder HCl eingespült, das (Austreib-) Probenfaß unter Stickstoff- Überdruck gesetzt und der 2. Austreibvorgang für weitere 6 Stunden gestartet, wobei das extrahierte CO<sub>2</sub> in dieselbe Natronlauge überführt wurde.

Schließlich wurde mit der 3. Probencharge ebenso verfahren, so daß im Endeffekt der TIC aus insgesamt 180 Litern Probenwasser in 150 ml Natronlauge konzentriert wurde.

Bei der 2. Probenkampagne hatten alle Probenfässer Schraubverschlüsse mit je zwei Schlauchanschlüssen und langem Innenschlauch, wodurch Umfüllen durch Überhebern vermieden werden konnte. Es ergaben sich aber noch weitere Vorteile. Diesmal wurden die Fässer wiederum zunächst randvoll gefüllt zur Verdrängung der Luft, dann untertage mit Stickstoff leergedrückt und dann über den langen Innenschlauch mit dem eigentlichen Probenwasser vom Faßboden her langsam gefüllt. Die Wasserfässer wurden also schon mit reiner N<sub>2</sub>- Atmosphäre über dem Wasserspiegel nach Übertage gebracht. Die weitere Behandlung der Proben verlief dann wie bereits beschrieben, nur wurde diesmal das Umfüllen der Probenchargen durch Überdrücken mit Stickstoff (Abb. 2 b) bewerkstelligt anstelle des unschönen Überhebers. Das neue Verfahren hat außerdem den Vorteil, daß die nach der CO<sub>2</sub>- Austreibung leeren Fässer alle mit reinem Stickstoff gefüllt waren und so gleich wieder mit neuem Probenwasser gefüllt werden konnten ohne vorheriges Füllen und Ausdrücken zur Verdrängung der anfänglichen Luft in den Fässern.

Wegen des äußerst zeitraubenden CO<sub>2</sub>- Austreibverfahrens von fast 24 Stunden für Proben von je 3 x 60 l Wasser (3 x 6 Stunden reine Austreibzeit plus einige Stunden für die Manipulation der drei Probenchargen) wurden rund um die Uhr zuerst zwei, dann drei Austreibapparaturen parallel betrieben, und zwar je eine für Ort 300, Hilssandstein und für die <sup>14</sup>C- Blank-Wasserprobe (siehe unten). Danach wurde die erste Charge einer zweiten Ort 300 - Probe (bei beiden Probenkampagnen wurden je zwei Proben vom Ort 300 genommen, aber nur eine vom Hilssandstein) bzw. der beiden Tropfwässer von den feuchten Streckenabschnitten nahe Ort 300 und am Ort 110 auf der ersten Sohle ausgetrieben, die bei der zweiten Reise nach Salzgitter erstmals beprobt wurden.

Die zweiten 60 l-Chargen wurden aus Zeitgründen nach Heidelberg transportiert und dort in dieselbe Natronlauge ausgetrieben. Auf die dritten Chargen wurde aus Transportgründen verzichtet.

Die großen Tropfwasserproben von je 2 x 60 Litern von den besagten feuchten Streckenabschnitten wurden an Ankerbohrungen gesammelt, wo vergleichsweise viel Gebirgswasser austrat. Zur Vermeidung von  $^{14}\text{C}$ - und Tritium-Kontamination durch die Bewetterungsluft wurden in diese Ankerbohrungen kurze Wasserleitungsrohre ca. 10 cm tief in das Gebirge einzementiert. Das mit einer Schlauchtülle versehene freie Rohrende wurde über einen Polyäthylenschlauch mit dem stickstoff-gefüllten Wasserfaß verbunden, so daß das aus dem Ankerloch austretende Tropfwasser ohne Luftkontakt im Faß aufgefangen wurde, wobei der verdrängte Stickstoff über einen ca. 1 Meter langen, dünnen Kunststoffschlauch am zweiten Schlauchanschluß des Faß-Schraubverschlusses entweichen konnte (Abb. 3). Die dem äußerst geringen Tropfwasserfluß von knapp 3 Litern pro Stunde entsprechende "Entlüftungsrate" bewirkte in dem dünnen Entlüftungsschlauch von 4 mm Innenweite eine mittlere Strömungsgeschwindigkeit von ca. 6 cm/s, der die ihr entgegen gerichtete Diffusion von Außenluft- $\text{CO}_2$  ins Faß wirkungsvoll unterbunden hat. Nicht nachweisbares Tritium und  $^{14}\text{C}$  in den so gewonnenen Tropfwasserproben hat im nachhinein die Güte dieses Sammelverfahrens bestätigt (siehe Tab. 1). Daß aus den einzementierten Rohren austretendes Tropfwasser offenbar nicht schon vorher mit Tritium und  $^{14}\text{C}$  aus der Bewetterungsluft kontaminiert war, läßt sich leicht überlegen: Tritiumhaltiger Luftwasserdampf bzw. rezentes Luft- $\text{CO}_2$  kann nur durch molekulare Diffusion in den wassergefüllten Gebirgshohlraum eindringen. Diesem Diffusionsstrom wirkt aber der an den feuchten Streckenabschnitten flächige Poren- und Kluftwasser-Austritt entgegen, der auch bei nur sichtbar feuchtem Stoß immer noch stark genug ist, um  $^{14}\text{C}$  und Tritium aus der Bewetterungsluft nur wenige Millimeter bis ca. 1 cm in das Gebirge eindringen zu lassen. Denn die Eindringtiefe  $\bar{z}$  eines solchen Diffusions/Advektions-Vorgangs entspricht dem Quotienten aus der molekularen Diffusionskonstanten D für  $\text{CO}_2$ - bzw. Wassermoleküle in Wasser, die in der Größenordnung einiger  $10^{25} \text{ cm}^2/\text{s}$  liegt, und der mittleren Austrittsgeschwindigkeit v des Gebirgswassers, also

$$\bar{z} = D/v \quad (1)$$

Diese Austrittsgeschwindigkeit läßt sich anhand der für die tropfnassen Streckenabschnitte zu erwartenden hohen Verdunstungsraten abschätzen, die infolge intensiver Bewetterung wohl sicher bei ca. 1000 mm Wasser pro Jahr liegen. Unter der Annahme eines mittleren Poren- und Kluftraums von 10 Volumen-Prozent wäre dann mit einer mittleren Gebirgswasser-Fließgeschwindigkeit (Distanzgeschwindigkeit!)  $v$  auf den Streckenstoß zu von mindestens  $10^4$  mm pro Jahr  $\cong 3 \cdot 10^{-5}$  cm/s zu rechnen. Die Eindringtiefen  $\bar{z}$  für Tritium und  $^{14}\text{C}$  aus der Bewetterungsluft wären demnach in der Größenordnung von 1 cm, d.h. kontaminationsfreie Tropfwasserproben lassen sich immer dann gewinnen, wenn ein direkter Kontakt mit der Bewetterungsluft vermieden wird wie im Falle des oben beschriebenen Probennahmeverfahrens.

#### $^{14}\text{C}$ - Blankuntersuchungen

Zur Klärung der Frage, ob es sich bei evt. positiven  $^{14}\text{C}$ - Befunden um "echtes"  $^{14}\text{C}$  in den tiefen Grundwässern von Konrad handelt oder um Kontamination der Proben durch rezente Kohlenstoff, wurden diesmal Blankmessungen mitgeföhren mit dem Ziel, bei den verschiedenen Arbeitsgängen von der Probennahme über die oben beschriebene  $\text{CO}_2$ - Extraktion aus großen Wassermengen bis zur Weiterverarbeitung im Labor und  $^{14}\text{C}$ - Messung im Zählrohr eventuell eingeschleppten rezenten Kohlenstoff zu identifizieren. Hierfür werden entsprechend große Mengen von nachweislich  $^{14}\text{C}$ - freiem Wasser gebraucht, dessen Karbonathärte (TIC) ähnlich gering ist wie bei den Konrad-Wässern. Da solches "Blankwasser" nicht zur Verfügung stand, wurden Lösungen von gut 1 Millimol Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pro Liter reines VE Wasser verwendet. Das hier verwendete  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hatte allerdings einen geringen  $^{14}\text{C}$ - Pegel von 0,74 pmc (Mittelwert aus 2 Messungen, siehe Tab. 2 oben), der dann als Untergrund von dem  $^{14}\text{C}$ - Meßwert der jeweiligen Blankprobe abgezogen wurde, wodurch die Meßgenauigkeit geringfügig beeinträchtigt wurde. Die Güte des VE-Wassers hinsichtlich  $\text{CO}_2$ - Freiheit wurde anhand dessen elektrischer Leitfähigkeit geprüft. Dem liegt folgende Überlegung zugrunde: Reines Wasser im Lösungsgleichgewicht mit Luft- $\text{CO}_2$  hat einen Kohlensäuregehalt von  $1.3 \cdot 10^{-2}$  mmol  $\text{CO}_2$ /l Wasser [7] und zeigt dementsprechend eine

elektrolytische Leitfähigkeit von  $0,8 \mu\text{S}/\text{cm}$  [8]. In  $3 \times 60$  Litern destilliertem Wasser im Gleichgewicht mit Luft sind demnach  $2,3 \text{ mMol}$  rezentes  $\text{CO}_2$  enthalten, das den  $^{14}\text{C}$ -Gehalt der gelösten Sodamenge von  $200 \text{ mMol}$  um ca.  $1,2 \text{ pmc}$  erhöhen würde. Für Soda-Lösungen wurde daher nachgereinigtes VE-Wasser verwendet, dessen Leitfähigkeit unmittelbar nach Abfüllung der Transportbehälter kleiner als  $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$  war, auf dem Transport nach Salzgitter allerdings auf bis  $0,3 \mu\text{S}/\text{cm}$  angestiegen ist (siehe Tab. 2, 3 Spalte). Bei dieser Verunreinigung kann es sich aber nur um Elektrolyt aus den Wänden der (vorher sorgfältig gereinigten) Kunststoff-Behälter handeln und nicht um atmosphärisches  $\text{CO}_2$ , d.h. der  $^{14}\text{C}$ -Blank-Anteil vom verwendeten VE-Wasser macht höchstens ein Achtel von  $1,2 \text{ pmc}$  aus, also  $0,15 \text{ pmc}$ .

Den beiden Probennahmen in Konrad gingen einige Blank-Untersuchungen im Labor voraus, die nach Abzug des  $^{14}\text{C}$ -Gehalts der Soda Blankwerte von weniger als  $0,5 \text{ pmc}$  ergaben; nur die erste Messung mit nicht nachgereinigtem VE-Wasser ergab einen höheren Wert von  $1,0 \text{ pmc}$  (siehe Tab. 2, letzte Spalte).

Die Behandlung der Blankproben vor Ort lief wie folgt ab: Das zunächst mit Ort 300 Wasser gefüllte Probenfaß wurde übertage mit Stickstoff leergedrückt und dann mit reinem VE Wasser gefüllt. Anschließend wurden erst  $7,4 \text{ g}$  Soda entsprechend  $70 \text{ mMol CO}_2$  über den "Manometerschlauch" eingespült, dann Salzsäure zur Umwandlung des gelösten  $\text{CO}_3^{--}$  in  $\text{CO}_2$ , das schließlich gemäß dem oben beschriebenen Verfahren in Natronlauge ausgetrieben wurde. Dann wurde die zweite 60l-VE-Wasser-Charge eingefüllt (durch Überhebern bzw. Überdrücken), wieder  $70 \text{ mMol}$  Soda und Salzsäure zugegeben und das freigesetzte  $\text{CO}_2$  in dieselbe Lauge ausgetrieben. Ebenso wurde mit der dritten VE-Wasser-Charge verfahren, so daß im Endeffekt 3 mal  $70 \text{ mMol}$  Soda- $\text{CO}_2$  in  $150 \text{ ml}$  Lauge ausgetrieben wurden wie im Falle des TIC der Wasserproben.

Die Weiterverarbeitung der in  $\text{NaOH}$  gelösten Kohlenstoff-Proben im Labor zur  $^{14}\text{C}$ -Messung im Zählrohr und  $^{13}\text{C}$ -Bestimmung im Massenspektrometer ist im Bericht über "Isotopenhydrologische Untersuchungen an Grundwässern aus Gorleben" [4] beschrieben.

### Methan im Wasser von Ort 300

Das am Ort 300 austretende Kluftwasser hat laut früheren Untersuchungen einen Gasgehalt von ca. 250 Nml Gas/l Wasser, das zu 70 % aus Methan, 20 % Stickstoff und zu je einigen Prozent aus CO<sub>2</sub> und Helium zusammengesetzt ist [2]. Zur Gewinnung von hinreichend großen Gasproben für <sup>14</sup>C- und <sup>13</sup>C-Analysen am Methan wurde Ort 300 Wasser von unten in eine kleine Wanne geleitet und das aufsteigende Gas in einem umgestülpten Wassereimer mit Schlauchanschluß im Boden aufgefangen (Abb. 4). Das aufgefangene Gas wurde dann über den Schlauch etappenweise in Säcke aus beiderseits kunststoffbeschichteter Aluminiumfolie mit Absperrventil gedrückt und so ca. 20 Liter Gas je Probenahme gewonnen.

Im Labor wurden die Gasproben aus den Säcken in eine Verbrennungsapparatur gepumpt, wo die Methankomponente quantitativ zu CO<sub>2</sub> verbrannt wurde, das anschließend über Aktivkohle gereinigt wurde. Das in der ursprünglichen Gasprobe enthaltene CO<sub>2</sub> incl. bei der Probennahme evt. eingeschlepptes atmosphärisches CO<sub>2</sub> wurde in einem der Verbrennung vorgeschalteten Raschigrohr mit Natronlauge-benetzten Füllkörpern quantitativ festgehalten.

### Probennahme zur Bestimmung von Edelgasen im Grundwasser

Eine Beschreibung der Beprobungs- und Meßtechnik zur Bestimmung der im Grundwasser gelösten Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe findet sich ebenfalls im Gorleben Bericht [4]. Dieses Verfahren wurde hier im Falle der unter hohem hydrostatischen Druck stehenden Wässer am Ort 300 und dem Hilssandstein zunächst einmal nur versuchsweise eingesetzt, da aufgrund der sichtbaren Entgasungserscheinungen mit technischen Schwierigkeiten bei der Probennahme zu rechnen war. Zur Probennahme unter hohem Wasserdruck wurden an den Schieberventilen der beiden Wasserstellen kommerzielle 1/2 Zoll Eckventile angebracht, die eine druckfeste Verbindung mit den 10 mm starken Kupferrohr-Probenbehältern mit den Edelstahlquetschen an beiden Enden ("Metall-Gasmaus") ermöglichten. Zur visuellen Kontrolle von Gasblasenbildungen

während der Probennahme wurde zwischen dem Absperr- bzw. Drosselventil am freien Ende des Probenbehälter-Rohres ein druckfestes Schauglas zwischengeschaltet. Bei geöffnetem Drosselventil war der Wasserstrom infolge starker Blasenbildung, also Druckabfall am Eckventil vor dem Probenbehälter, milchig trüb. Durch langsames Zudrehen des Drosselventils stieg der Druck im Probenbehälter bis auf den Gebirgs-Wasserdruck an. Dabei zogen sich die Gasblasen immer enger um die Rohrachse zusammen, bis sie schließlich bei schwachem Ausfluß völlig verschwanden. Nach Spülzeiten von einigen Minuten bei diesem schwachen Ausfluß unter Gebirgs-Wasserdruck wurden die Behälter geschlossen und ins Labor transportiert. Probenaufbereitungsmethode und massenspektrometrische Edelgas-Messungen sind im Gorleben-Bericht [4] beschrieben.

#### Stabile Isotope D und $^{18}\text{O}$ sowie Tritium

Zur massenspektrometrischen Bestimmung von Deuterium ( $\delta\text{D}$ ) und Sauerstoff-18 ( $\delta^{18}\text{O}$ ) sowie für radiometrische und massenspektrometrische Tritium-Messungen wurden Wasserproben einfach in 1 Liter- und 2 Liter- Gasflaschen abgefüllt. Die D- und  $^{18}\text{O}$ -Meßtechnik sowie die Tritiummessungen im Low-level Proportionalzählrohr mit vorheriger elektrolytischer Anreicherung ist ebenfalls im Gorlebenbericht [4] beschrieben.

Damit ist hier nur kurz der hochempfindliche Tritium-Nachweis im  $^3\text{He}$ -Massenspektrometer zu beschreiben. Dieses Verfahren stützt sich auf die massenspektrometrische Messung des beim radioaktiven Zerfall von Tritium ( $^3\text{H}$ ) entstehenden Heliumisotops  $^3\text{He}$ . Hierbei wird die Wasserprobe zunächst völlig entgast und in eine auch für Helium hinreichend dichte Glasampulle eingeschmolzen. Nach mehrmonatiger Lagerzeit wird die Probe erneut entgast und das zwischenzeitlich gebildete tritiogene Helium-3 in einem hochempfindliche Massenspektrometer gemessen. Mit dieser Methode können extrem geringe Tritiumgehalte von wenigen Hundertstel TU nachgewiesen werden. Diese hochempfindliche Tritium-Meßtechnik ist bisher nur in einem amerikanischen Labor und am hiesigen Institut für Umweltphysik etabliert.

## 2. Meßergebnisse

Die neuen Isotopendaten von tiefen Grundwässern aus Konrad sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der  $^{14}\text{C}$ -Blank-Messungen, Tab. 3 die im Grundwasser vom Ort 300 und vom Hilssandstein gelösten Edelgase.

### Kohlenstoffisotope $^{14}\text{C}$ und $^{13}\text{C}$

Die in der 6. Spalte von Tabelle 1 aufgeführten  $^{14}\text{C}$ -Meßwerte der Grundwasserproben vom Ort 300 sowie von den beiden Tropfstellen nahe Ort 300 und vom Ort 110 auf der 1. Sohle variieren zwischen 0,12 und 0,80 pmc und liegen damit weit unter den früheren Meßwerten von 2,5 bis 5 pmc für Ort 300 [2]. Diese nunmehr zwar äußerst geringen, aber dennoch durchweg positiven  $^{14}\text{C}$ -Meßwerte sind jedoch auf bei der Probennahme und Probenbehandlung bis zur Messung eingeschlepptes rezentes  $\text{CO}_2$  zurückzuführen, also als Kontamination der Proben und damit als "nicht echt" zu bewerten.

Das belegen die  $^{14}\text{C}$ -Blankmessungen an den oben beschriebenen Soda-Wässern, deren  $^{14}\text{C}$ -Gehalte (Tab. 2, Spalte 8) nach Abzug von 0,74 pmc für das nicht ganz  $^{14}\text{C}$ -freie Soda zwischen -0,55 pmc und +0,95 pmc streuen. Ohne Berücksichtigung der ersten Blankmessung, bei der nicht nachgereinigtes VE-Wasser verwendet wurde, liegt der Mittelwert aller Blanks bei +0,25 pmc. Da die  $^{14}\text{C}$ -Meßwerte für Ort 300 und für die beiden Tropfwässer im Streubereich der Blanks liegen, ist also davon auszugehen, daß besagte Grundwässer kein nachweisbares  $^{14}\text{C}$  enthalten. Ihr  $^{14}\text{C}$ -Gehalt liegt demnach mit 95-prozentiger Sicherheit unter 0,5 pmc entsprechend dem doppelten statistischen Meßfehler. Dieser Negativbefund ist in Abb. 5 noch einmal anschaulich dargestellt. Man sieht, daß die der Reihe nach von links nach rechts aufgetragenen  $^{14}\text{C}$ -Meßwerte nebst Fehlerbalken sämtlicher Wasserproben und der zwei Methanproben vom Ort 300 innerhalb des schraffierten Streubereichs der Blanks liegen bis auf die beiden Proben aus dem Hilssandstein, die signifikant aus diesem Bereich herausragen und damit einen "echten"  $^{14}\text{C}$ -Gehalt von gut 1 pmc aufweisen.

Die  $^{13}\text{C}$ -Daten von Hilssandstein, Ort 300 und dessen gelöstem Methan (Tab. 1, Spalte 7) stimmen mit den früheren Meßwerten praktisch überein.

### Tritium

Bei den in Spalte 10 von Tabelle 1 aufgeführten Tritium-Daten handelt es sich durchweg um obere Grenzen, die sich aus dem doppelten statistischen Meßfehler der verwendeten Nachweismethoden ergaben. Die Tritiumgehalte sämtlicher Wasserproben liegen also mit 95 prozentiger Sicherheit unter diesen Obergrenzen, d.h. in keinem Fall konnte Tritium nachgewiesen werden.

Daß die Proben vom Ort 300 und aus dem Hilssandstein mit 3 verschiedenen Verfahren unterschiedlicher Meßempfindlichkeit und nicht alle Proben mit höchster Empfindlichkeit gemessen wurden, hat Meßkapazitätsgründe. Bei dem weniger empfindlichen Zählrohr-Meßverfahren mit vorheriger elektrolytischer Tritium-Anreicherung (Nachweisgrenze ca. 0,5 TU) ist der Kapazitätsengpaß am geringsten, so daß die Konrad-Proben rasch bearbeitet werden konnten. Bei dem wesentlich empfindlicheren Zählrohrmeßverfahren mit elektrolytischer Anreicherung plus Anreicherung im Clusius'schen Trennrohr ist der Engpaß so groß, daß erst 4 Proben gemessen werden konnten. Ein ähnlicher Engpaß besteht bei der hochempfindlichen massenspektrometrischen Nachweismethode, wobei außerdem noch die methodisch bedingte mehrmonatige Wartezeit für das Anwachsen von  $^3\text{He}$  in den vorher entgasten Proben in Kauf genommen werden muß. Angesichts genereller Dringlichkeit und der immer wieder entstehenden Frage nach der Güte der gesammelten Proben erscheinen rasch, aber mit geringerer Empfindlichkeit durchgeführte Tritiummessungen vor den langwierigen Hochpräzisionsmessungen ökonomisch geboten zu sein. Umgekehrt werden besonders im Falle Konrad hochempfindliche Tritiummessungen gebraucht, wenn Tritium als empfindlicher Tracer für Beimischungen jungen (Bombentritium-haltigen) Grundwassers im tiefen Grundwasser genutzt werden soll.

Das erhellt folgendes Rechenbeispiel: Bei einem Bombentritium-Gehalt oberflächennaher Grundwässer von ca. 50 TU bzw. ca. 25 TU in der heutigen Bewetterungsluft von Konrad bedeutet eine Tritium-Nachweisgrenze von 0,02 TU, daß die Beimischung jungen Grundwassers mit einer Dynamik 1 zu 2500 bzw. 1 zu 1250, also bis zu Beimischungsanteilen unter 1 Promille mit Tritium nachgewiesen werden können. Mit einer Nachweisempfindlichkeit von nur 0,5 TU können hingegen nur Beimischungen bis 1 bzw. 2 Prozent identifiziert werden. Die mit 1,5 TU noch höheren Nachweisgrenzen der früheren Isotopenuntersuchungen in Konrad haben sich damit eigentlich als untaugliches Hilfsmittel für diese wichtige Fragestellung erwiesen.

#### Deuterium und Sauerstoff-18

Die  $\delta D$  und  $\delta^{18}O$ -Daten in den Spalten 8 und 9 von Tabelle 1 bestätigen die früheren Befunde und damit den sich in der Abweichung von der Meteoric Water Line erkennbaren Verlust des ursprünglich wohl sicher meteorischen Charakters der tiefen Konrad-Wässer (siehe Lage der Datenpunkte im üblichen  $\delta D/\delta^{18}O$ -Diagramm in Bezug auf die Meteoric Water Line, Abb. 6). Die Interpretation dieses Phänomens bleibt einem späteren zusammenfassenden Bericht vorbehalten.

#### Edelgase

Mit den Untersuchungen der tiefen, hoch versalzenen Grundwässer aus Konrad auf die gelösten Edelgase He, Ne, Ar, Kr und Xe wurde gewissermaßen wissenschaftliches Neuland betreten.

Die in Tab. 3 aufgeführten hohen Gehalte an radiogenem Helium ( $^4He$ ), die zwischen  $0,4 \cdot 10^{-3}$  und  $1,6 \cdot 10^{-3}$  Nml He/ml Wasser variieren, bestätigen frühere Messungen (mündl. Mittlg. von [REDACTED]/GSF Neuherberg) und sind eher noch höher zu veranschlagen, wenn die ungewöhnlich geringen Ne-Gehalte von unter 50 % des Wertes für Wasser im Gleichgewicht mit Luft auf Entgasungsverluste schon im Gebirge oder/und bei der Probennahme zurückzuführen wären. Für Entgasung sprächen die generell zu geringen

Ar-, Kr- und Xe- Gehalte, die je nach angenommenem Infiltrations-Szenario -Süßwasser, Salzsolen oder Mischungen aus beiden im Gleichgewicht mit Luft- inkonsistente Paläo- Temperaturwerte zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$  ergeben. Dann wäre aber Ar offenbar weniger von Entgasungsverlust beeinflusst als das schwere Xe entgegen aller Erfahrung.

Die Edelgasdaten sind also alles in allem, außer He, noch nicht zu verstehen, so daß deren Interpretation dem späteren Gesamtbericht vorbehalten bleiben muß. Das gilt auch für die beobachteten Anomalien in den Ar- und Xe- Isotopenverhältnissen (Tab. 3).

#### IV. Diskussion

Die tiefen, hochversalzten Grundwässer von dem stark schüttenden Kluftwasser-System am Ort 300 auf der 3. Sohle der Grube Konrad und der nahe gelegenen Tropfstelle sowie von dem feuchten Streckenabschnitt am Ort 110 auf der ersten Sohle haben kein nachweisbares  $^{14}\text{C}$ . Unter Zugrundelegung eines  $^{14}\text{C}$ -Anfangsgehalts von 85 pmc ergibt sich aus der  $^{14}\text{C}$ -Nachweisgrenze von  $\leq 0.5$  pmc (doppelter statistischer Meßfehler) formal eine untere Grenze für das Grundwasseralter von  $\geq 42\ 000$  Jahren. Trotz außergewöhnlich geringen TIC-Gehalts dieser Wässer von nur wenig über 1 mMol gelösten anorganischem Kohlenstoffs im Vergleich zu 7 mMol/l für oberflächennahes junges Grundwasser (siehe Probe Salzgitter-Osterlinde in Tabelle 1) kann nicht ausgeschlossen werden, daß diagenetische Veränderungen des Kalk/Kohlensäure-Systems im Grundwasser durch Kalkfällungs- und Lösungserscheinungen eine nicht radioaktiv bedingte Herabsetzung des  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisses bewirkt haben. Damit wäre die obige untere Altersgrenze niedriger anzusetzen. Wieviel niedriger, ob um 5000, 10 000 oder noch mehr Jahre geringer, läßt sich anhand der derzeitigen Datenlage noch nicht verbindlich sagen. Diese Frage muß dem späteren Gesamtbericht vorbehalten bleiben. Aber wo auch immer die  $^{14}\text{C}$ -Altersgrenze letztendlich zu liegen kommt, bedeutet nicht nachweisbares  $^{14}\text{C}$  in den genannten Wässern, daß diese Wässer mehrere hunderttausend oder sogar mehrere Millionen Jahre alt sein können. Für Alter in der Größenordnung von Millionen Jahren sprechen die

am Ort 300 und auch am Hilssandstein gefundenen hohen  $^4\text{He}$ -Gehalte (Tab. 3). Die Tropfstellen konnten bisher noch nicht für Edelgasmessungen beprobt werden.

Die Deutung der Tatsache, daß das durch Schacht 2 angeschlagene Grundwasser im Hilssandstein trotz hohen Heliumgehalts von  $0,4 \cdot 10^{-3}$  Nml He/ml Wasser und ähnlicher isotopischer Zusammensetzung wie das Wasser am Ort 300 (Tritium  $\leq 0,02$  TU,  $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ -Datenpunkt abweichend von Meteoric Water Line) einen "echten"  $^{14}\text{C}$ -Gehalt von gut 1 pmc aufweist, als Folge natürlicher Grundwasser-Zirkulation durch die gesamte Hilssandstein-Schicht hindurch (siehe hydrogeologischer Schnitt in [1]) ist zunächst nicht ganz von der Hand zu weisen. Jedenfalls würde eine Passagezeit von ca. 35 000 Jahren (unkorrigiertes  $^{14}\text{C}$ -Alter der Hilssandstein-Probe bezogen auf einen  $^{14}\text{C}$ -Anfangsgehalt von 85 pmc) für die unterirdische Fließstrecke vom Infiltrationsgebiet bis Schacht 2 durchaus ausreichen, um das Grundwasser in dem geringmächtigen Hilssandstein (unterstellte mittlere Mächtigkeit ca. 30 m, Schichtdicke des darin enthaltenen Grundwassers ca. 8 m bei 25 % Porosität) durch molekulare Diffusion von Salz und Wassermolekülen geochemisch veränderter Isotopen-Zusammensetzung aus dem Hangenden und Liegenden auf die in Schacht 2 gefundenen Gehalte aufzusalzen bzw. isotopisch zu verändern ( $\delta\text{D}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  auf mit Ort 300 vergleichbare Werte). Umgekehrt würde das Grundwasser aber auch einen beträchtlichen Anteil seines  $^{14}\text{C}$  durch Diffusion in die hangenden und liegenden Gesteinsschichten verlieren. Bei Berücksichtigung dieses nicht-radioaktiven  $^{14}\text{C}$ -Verlusts würde das  $^{14}\text{C}$ -Grundwasseralter am Schacht 2 wesentlich geringer als die genannten 35 000 Jahre ausfallen, wodurch die diffusiv zugeführte Salzmenge bzw. die Menge isotopisch anderen Wassers entsprechend geringer ausfallen würde als unter Zugrundelegung der obigen Passagezeit.

Hauptargument gegen diesen Deutungsversuch ist jedoch der hohe He-Gehalt des Hilssandstein-Wassers in Schacht 2. Um die im Hilssandstein enthaltene Wasserschicht von ca. 8 Metern Dicke mit dem genannten Krusten-Heliumfluß von  $1 \cdot 10^{-2}$  Nml He/m<sup>2</sup>/Jahr auf  $0,4 \cdot 10^{-3}$  Nml He/m<sup>3</sup> Wasser =  $0,4 \cdot 10^{-3}$  Nml He/ml Wasser zu beladen, wäre eine Akkumulationszeit von ca. 300 000 Jahren

nötig, d.h. ein um eine Größenordnung höheres Grundwasseralter am Ort Schacht 2. Dann dürfte aber auch die Hilssandstein-Probe kein nachweisbares  $^{14}\text{C}$  enthalten.

Nachweisbares  $^{14}\text{C}$  im Hilssandstein läßt sich daher am ehesten durch Zumischung jüngeren Grundwassers aus den oberen süßen Grundwasser-Stockwerken erklären. Aufgrund merklich geringeren Salzgehalts, aber nur geringfügig höherem TIC im Vergleich zu Ort 300 ist diese jüngere Grundwasser-Komponente vermutlich kleiner als ca. 20 Prozent. Ihr  $^{14}\text{C}$ -Gehalt müßte demnach größer als 20 pmc sein und ihr (natürliches) Tritium zwischen 0,4 TU und höchstens 2 TU liegen. Damit stellt sich lediglich die Frage, ob das jüngere Grundwasser schon vor dem Abteufen von Schacht 2, also durch natürliche Grundwasser-Zirkulation über Klüfte in den Hilssandstein gelangt ist oder erst danach infolge künstlich entstandener Klüfte in Schachtnähe und des durch den Schacht selbst entstandenen hydraulischen Potential-Sprungs.

V. Nachtrag: Isotopenuntersuchungen an weiteren Tropfwässern  
aus Konrad

Ermutigt durch das offensichtlich wirkungsvolle Verfahren zur Gewinnung großer Tropfwasserproben, das auf Seite 12 und 13 beschrieben (siehe auch Abb.3) und bei der Beprobung der Tropfwässer an den feuchten Streckenabschnitten nahe Ort 300 und am Ort 110 anlässlich der 2. Probennahme-Kampagne erstmals erfolgreich angewandt wurde, sind zwischenzeitlich weitere Feuchtstellen des Grubengebäudes durch Installation kurzer Rohrstücke mit Schlauchtülle in hinreichend stark tropfende Ankerlöcher zur Beprobung vorbereitet worden. Diese neuen Tropfwasser-Stellen (siehe Tab. 4) wurden auf der 3. Proben-Kampagne in der Zeit vom 13. bis 29. Juli 1988 für  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ , Tritium, Deuterium und  $^{18}\text{O}$  sowie für Edelgasanalysen (insbesondere radiogenes Helium) beprobt. Der Wasseraustritt aus den präparierten Ankerlöchern war jedoch wider Erwarten derartig gering, daß zur Gewinnung der für  $^{14}\text{C}$  benötigten großen Wassermengen Sammelzeiten über bis zu 17 Tagen in Kauf genommen werden mußten im Gegensatz zu nur je 2 Tagen für die früher beprobten Tropfwässer von Ort 110 und Ort 300. Die Befürchtung, daß diese neuen Wasserproben aus Konrad infolge extrem langer Sammelzeit diesmal doch merklich durch rezentes  $\text{CO}_2$  und Tritium aus der Grubenluft kontaminiert sein könnten, erwies sich aber nur in zwei Fällen, Proben Ort 101 S und Ort 601, als zutreffend (siehe unten). Daß sich die Probennahme zur Edelgasanalyse infolge äußerst geringen (Tropf-) Wasserdurchsatzes durch die vorher gut und blasenfrei durchzuspülenden Kupferrohr-Behälter als schwierig erweisen würde, war von vornherein zu erwarten. Die Edelgas-Probennahme verlief dann aber dem Augenschein nach doch besser als angenommen, was jedoch wenig besagt, so lange noch keine Edelgas-Meßergebnisse vorliegen.

Die Isotopen-Daten der neuen Tropfwässer liegen bis auf den hochempfindlichen Tritium-Nachweis mit dem massenspektrometrischen  $^3\text{He}$ -Verfahren bereits vor und sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Man sieht, daß sich  $\delta\text{D}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  erwartungsgemäß mit den Daten früher beprobter Konrad-Wässer vergleichen. Tritium von 0,5 TU in Probe 101 S ist sicher auf Kontamination durch Grubenluftfeuchte zurückzuführen. Diese Tropfstelle war derartig unergiebig, daß über eine Sammelzeit von 15 Tagen nur 12 Liter Wasser

gewonnen wurden, also nur weniger als ein Zehntel der für  $^{14}\text{C}$  benötigten Wassermenge. Das nachgewiesene Tritium kann allerdings praktisch nicht durch Permeation tritium-haltigen Grubenluft-Wasserdampfs durch die etwa 1 mm starke Wandung des hier verwendeten 30 l - Polyäthylen-Kanisters in die Tropfwasserprobe gelangt sein, sondern schon vorher durch Diffusion von Gruben-Luftfeuchte ins Gebirge. Hierfür spricht, daß die Gesteinsoberfläche auch unmittelbar um das präparierte Ankerloch herum infolge zu geringen Porenwasser- Austritts schon weitgehend abgetrocknet war, wodurch das diffusive Eindringen der tritium-haltigen Luftfeuchte bis zum freien Ende des installierten Rohres in ca. 10 cm Tiefe nicht mehr wirksam unterbunden wurde. Die Feuchtstelle 101 S hätte eigentlich garnicht beprobt werden sollen. Bei allen anderen Feuchtstellen war die Gesteinsoberfläche um die Wasserentnahmestelle herum stets gut naß, so daß auf diesem Wege weder  $^{14}\text{C}$ - noch Tritium- Kontamination der Proben zu befürchten war.

Das in Probe 410 N gefundene Tritium von  $0,22 \pm 0,08$  TU ist in Anbetracht des geringen  $^{14}\text{C}$ - Meßwerts von  $0,57 \pm 0,23$  pmc nicht zu verstehen. Das erhellt aus folgender Überlegung: Unter der Annahme von  $25^\circ\text{C}$  Lufttemperatur und 30 % relativer Luftfeuchte im Grubengebäude stehen bei Berücksichtigung des höheren Luftdrucks in 1000 m Tiefe  $\text{CO}_2$ - und Wasserdampf- Partialdruck und damit auch  $\text{CO}_2$ - und Wasserdampf- Gehalt der Grubenluft (z.B. in  $\text{mMol}/\text{cm}^3$  Luft) im Verhältnis  $p_{\text{CO}_2} : p_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{CO}_2] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 25$ . In der Wasserprobe stehen gelöster Karbonat- Kohlenstoff ( $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$ ) mit ca. 1  $\text{mMol}/\text{l}$  Wasser und das Wasser selbst demgegenüber im Mengenverhältnis  $1 : 5,6 \cdot 10^4$ . Bei einem  $^{14}\text{C}$ - Gehalt der Grubenluft von 120 pmc (Überhöhung durch Bomben- $^{14}\text{C}$ !) und einem Tritiumgehalt der Luftfeuchte von 10 bis 20 TU müßte bei größenordnungsmäßig vergleichbaren Diffusionskonstanten von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in Wasser ( $\sim 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ ) bzw. in Polyäthylen (hier Permeationskoeffizient  $\sim 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Tag}$ , siehe unten) infolge des großen Mengenverhältnisses der gelöste Kohlenstoff praktisch auf den  $^{14}\text{C}$ - Pegel atmosphärischen  $\text{CO}_2$ 's hochkontaminiert sein, bevor es überhaupt zu einer nachweisbaren Tritium-Kontamination kommen kann. Tatsächlich vergleicht sich aber der  $^{14}\text{C}$ - Meßwert der Probe 410 N mit den  $^{14}\text{C}$ - Daten der übrigen Konradwässer, die bis auf die beiden Hils-Proben als  $^{14}\text{C}$  unterhalb der Nachweisgrenze zu interpretieren sind, also kein nachweisbares  $^{14}\text{C}$

auch für Ort 410 N. Es muß daher zunächst abgewartet werden, ob die noch ausstehenden hochempfindlichen Tritium- Bestimmungen mit der  $^3\text{He}$ - Methode erwartungsgemäß kein nachweisbares Tritium ( $\leq 0,02$  TU) erbringen oder der heutige Befund bestätigt wird.

Die  $^{14}\text{C}$ - Gehalte der im Juli 1988 beprobten Tropfwässer sowie der beiden Grundwässer vom Ort 300 und aus dem Cornbrash/nahe Schacht 2 (siehe Tab. 4) liegen erwartungsgemäß um 0,5 pmc bzw. darunter und sind wie die  $^{14}\text{C}$ - Daten der früheren Untersuchungskampagnen als  $^{14}\text{C}$ - Blank zu bewerten, also wiederum kein nachweisbares  $^{14}\text{C}$  in den Tiefen Grundwässern von Konrad. Der  $^{14}\text{C}$ - Gehalt des nunmehr zum fünften Male beprobten Kluftwassers am Ort 300 liegt im Streubereich der früheren Meßwerte (Tab. 1) und steht hier für die früheren Blankmessungen mit Soda in nachgereinigtem VE- Wasser (siehe Kapitel III.1). Nur Probe 601 von der mit ca. 1300 m u. Gel. tiefsten Feuchtstelle des Grubengebäudes zeigt einen mit  $1,35 \pm 0,25$  pmc deutlich höheren  $^{14}\text{C}$ - Gehalt. Der um fast 1 pmc überhöhte  $^{14}\text{C}$ - Gehalt dieser Probe im Vergleich zu allen anderen Wässern (außer Hils!) ist jedoch auf Kontamination durch rezentes Grubenluft-  $\text{CO}_2$  über die hier extrem lange Sammelzeit zur Gewinnung der insgesamt 220 l Wasser zurückzuführen. Aufgrund des mit 0,67 mMol/l nur etwa halb so hohen Karbonat-Kohlenstoffgehalts dieses Wassers im Vergleich zu Ort 300 (1,14 mMol/l) hätten eigentlich sogar 300 l Wasser unter entsprechend längerer Sammelzeit verarbeitet werden müssen, um die für die  $^{14}\text{C}$ - Zählrohrmessung benötigte Standard- Probenmenge von 192 mMol  $\text{CO}_2$  zu gewinnen. Das war jedoch in Anbetracht der mit 17 Tagen ohnehin schon sehr langen Probenkampagne einfach nicht machbar. Vielmehr wurde dem bei kleinerer Probenmenge üblicherweise entstehenden größeren statistischen Meßfehler hier dadurch begegnet, daß die Probe 601 insgesamt 6 mal über je 24 Stunden anstatt nur 2 mal 24 Stunden gemessen wurde. Die Reproduzierbarkeit der 6 Tagesmeßwerte erlaubte es dann, diese zu einer Langzeitmessung mit einem entsprechend geringeren statistischen Meßfehler zusammenzufassen, wodurch der abträgliche Effekt einer zu kleinen Probe mehr als kompensiert wurde. Überhaupt wurden bei den  $^{14}\text{C}$ - Bestimmungen der Konrad- Wässer generell längere Meßzeiten als beim üblichen Routineverfahren angesetzt, meist 3 und 4 Tage anstelle von zwei.

Hinsichtlich des überhöhten  $^{14}\text{C}$ - Gehalts der Probe 601 gegenüber den anderen Proben drängte sich schon nach dem ersten Meßtag der Verdacht auf, daß über die lange Sammelzeit (incl. Probenvorbehandlung durch  $\text{CO}_2$ - Extraktion und Absorption in  $\text{NaOH}$ ) Grubenluft-  $\text{CO}_2$  per Diffusion durch die Wandung der 60l- Polyäthylen- Sammelfässer gelangt ist und die Probe um ca. 1 pmc kontaminiert hat. Dieser Effekt ist natürlich auch bei den anderen Proben vorhanden, nur wegen kürzerer Sammelzeiten dort entsprechend geringer und in Anbetracht der statistischen Meßfehler praktisch kaum zu erkennen. Wenn man jedoch, wie in Abb.7, die  $^{14}\text{C}$ -Meßwerte sämtlicher Konrad-Wässer gegen die jeweilige Proben- Sammel- plus -verarbeitungszeit aufträgt, zeigen auch die anderen Proben tendenziell einen linearen  $^{14}\text{C}$ -Anstieg mit der Zeit von etwa 0,25 pmc bei Null (Blank-Mittelwert, Abb.5) bis auf den Meßwert von Probe 601 (1,35 pmc) bei einer Sammel+ Verarbeitungszeit von 39 "Faß-Tagen". Bei der Angabe der Sammel- und Verarbeitungszeit in "Faß-Tagen" ist einerseits die Anzahl von 60l- Polyäthylen-Fässern berücksichtigt, die zur Gewinnung der  $^{14}\text{C}$ - Standard- Kohlenstoffmenge von 192 mMol  $\text{CO}_2$  aus Grundwasser abgefüllt und verarbeitet werden mußten, und andererseits die mittlere Abfüll- und Verarbeitungsdauer pro Faß unter den jeweiligen Beprobungsverhältnissen. Im Falle von Ort 601 hat das alles in allem 39 Faß-Tage gedauert. Lineare Korrelation der  $^{14}\text{C}$ - Daten ohne Probe 601 würde einen deutlich geringeren  $^{14}\text{C}$ - Anstieg mit der Sammel-plus Verarbeitungszeit ergeben, worin sich die geringe Signifikanz dieses Kontaminationseffekts in Anbetracht der Meßfehler zeigt. Aufgrund der extrem ungünstigen Probennahme- Bedingungen am Ort 601, und der Tatsache, daß das Tropfwasser an diesem tiefsten Punkt des Grubengebäudes allem Dafürhalten nach kein nachweisbares  $^{14}\text{C}$  enthalten kann, wenn alle anderen Konradwässer (bis auf Hils) kein  $^{14}\text{C}$  haben, ist das in Probe 601 gefundene  $^{14}\text{C}$  mit großer Sicherheit auf Kontamination zurückzuführen. Damit enthält lediglich das Hils-sandsteinwasser nachweisbares  $^{14}\text{C}$  von etwas über 1 pmc.

Theoretische Berechnungen der  $^{14}\text{C}$ - Kontamination der Konrad-Wässer durch Diffusion von rezentem Grubenluft-  $\text{CO}_2$  durch die Polyäthylen- Wandung der Probenfässer hindurch ergeben je nach Zahlenwert für die Permeationskonstante  $D$  für  $\text{CO}_2$  durch Polyäthylen die in Abb. 7 dargestellten Geraden. Die in Abb. 7 eingetragenen

Zahlen für D sind unveröffentlichte Meßwerte des Instituts für Umweltphysik in Heidelberg für zwei Polyäthylen- Proben verschiedener Hersteller bzw. Lieferanten. Der in den Meßwerten liegende Trend steigenden  $^{14}\text{C}$ 's mit der Sammel- und Verarbeitungszeit würde allerdings für einen höheren  $\text{CO}_2$ - Permeationskoeffizienten des Faßmaterials von  $D = 5,7 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Tag}$  sprechen. Ein solch größerer Zahlenwert wäre in Anbetracht der Tatsache, daß im Spritzguß hergestellte Polyäthylen- Behälterwände wesentlich inhomogener und damit durchlässiger ausfallen können als etwa Folien, durchaus plausibel.

Der in Abb.7 dargestellte, lineare Anstieg der  $^{14}\text{C}$ -Kontamination mit wachsender Probensammel- und -verarbeitungszeit wurde wie folgt berechnet: Atmosphärisches  $\text{CO}_2$  (rezentes  $\text{CO}_2$  mit einem  $^{14}\text{C}$ - Gehalt um 120 ppm) in der Grubenluft kann mit 330 ppm veranschlagt werden. Unter Berücksichtigung des um ca. 13 % höheren Luftdrucks in 1000 m Tiefe ergibt sich daraus ein volumetrischer  $\text{CO}_2$ - Gehalt der Grubenluft von  $c_0 = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ Millimol rezentes CO}_2/\text{cm}^3 \text{ Luft}$ . Die verwendeten 60l- Polyäthylenfässer haben eine Oberfläche F von ca.  $10\,000 \text{ cm}^2$  und eine mittlere Wandstärke von  $d = 2,5 \text{ mm}$ . Unter Verwendung des oben genannten Zahlenwertes für den Permeationskoeffizienten von  $D = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Tag}$  für  $\text{CO}_2$  durch Polyäthylen ergibt sich nach dem 1. Fick'schen Gesetz ein ständiger Diffusionsstrom  $^{14}\text{C}$ -trächtigen Grubenluft- $\text{CO}_2$ 's von

$$J = F \cdot D \cdot c_0 / d = 10^4 \cdot 2,2 \cdot 10^{-2} \cdot 1,66 \cdot 10^{-5} / 0,25 \quad (2)$$

$$= 1,46 \cdot 10^{-2} \text{ mMol rezentes CO}_2/\text{Faß-Tag}$$

Aufgrund seines  $^{14}\text{C}$ - Gehalts von 120 pmc bewirkt dieses eingetragene Grubenluft- $\text{CO}_2$  einen Anstieg von  $^{14}\text{C}$  im Karbonat-Kohlenstoff der Wasserprobe um

$$d^{14}\text{C}/dt = 120 \cdot 1,46 \cdot 10^{-2} / 192 = 9,1 \cdot 10^{-3} \text{ pmc/Faß-Tag} \quad (3)$$

bezogen auf die Standard-Kohlenstoff-Probenmenge von 192 mMol  $\text{CO}_2$  (siehe durchgezogene Gerade in Abb.7). Verwendung des kleineren Zahlenwerts für D ergibt eine entsprechend geringere tägliche  $^{14}\text{C}$ -Kontaminationsrate von  $(8,8 \cdot 10^{-3} / 2,2 \cdot 10^{-2}) \cdot 9,1 \cdot 10^{-3} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ pmc/Faß-Tag}$  (siehe gestrichelte Gerade in Abb.7).

Die obigen Ausführungen zeigen, daß mit den  $^{14}\text{C}$ - Untersuchungen der Tropfwässer aus Konrad die äußerste Grenze des beprobungs- und meßtechnisch überhaupt Machbaren erreicht worden ist. Diese Wässer wurden ursprünglich als ungeeignet für Isotopenuntersuchungen angesehen. Daß sie nunmehr doch noch untersucht worden sind, geschah unter dem Gesichtspunkt, eine breitere Datenbasis herzustellen. In Anbetracht des großen Grubengebäudes von insgesamt 36 km Streckenlänge wären Isotopendaten von nur 3 Wasserstellen (Ort 300, Cornbrash und Hilssandstein) recht wenig gewesen. Jetzt liegen Daten von immerhin 9 Wasseraustritten vor, die einen in sich konsistenten Befund ergeben.

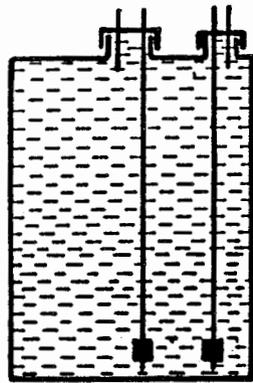
### Verwendete Symbole

Außer den gemeinhin bekannten Symbolen für die chemischen Elemente und deren Isotopen sowie für die chemischen Inhaltsstoffe des Wassers wurden zusätzlich folgende Symbole verwendet:

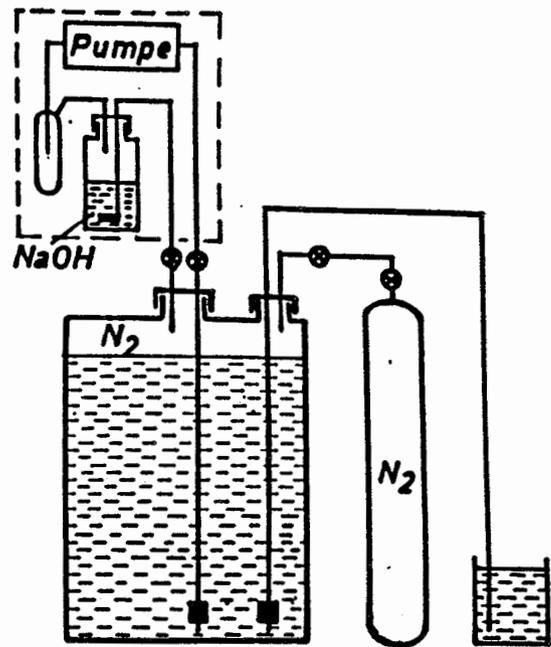
Symbol	Bedeutung	Maßeinheit
$c_o$	volumetrischer $\text{CO}_2$ -Gehalt der Grubenluft	$\text{mMol}/\text{cm}^3$
d	mittlere Wandstärke eines 60 l- Polyäthylen-Fasses	cm
D	molekulare Diffusionskonstante für in Wasser gelöste Stoffe	$\text{cm}^2/\text{s}$
F	Oberfläche eines 60 l- Polyäthylen-Fasses	$\text{cm}^2$
J	Diffusionsstrom rezenten Grubenluft- $\text{CO}_2$ 's durch Wandung eines 60 l- Polyäthylen-Fasses	$\text{mMol}/\text{Faß-Tag}$
$K_f$	Durchlässigkeitsbeiwert	m/s
TIC	anorganischer Kohlenstoff im Grundwasser ( <u>T</u> otal <u>I</u> norganic <u>C</u> arbon)	$\text{mMol}/\text{l}$
v	Grundwasser- Distanzgeschwindigkeit	m/s
$\bar{z}$	Eindringtiefe gelöster Stoffe infolge eines stationären Diffusions/ Advektions- Vorgangs	cm

Literaturverzeichnis

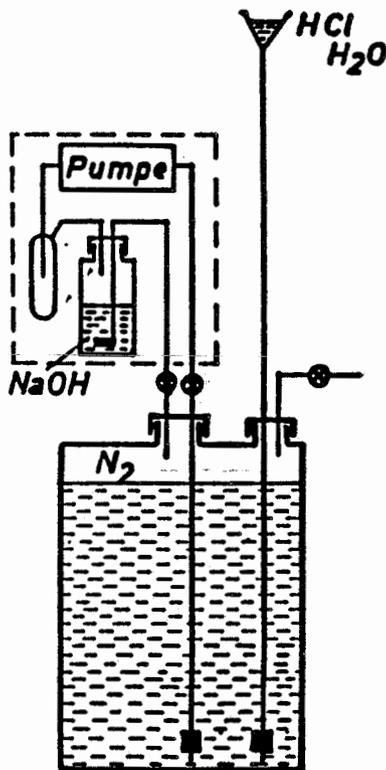
1. Physikalisch Technische Bundesanstalt (1986): "Plan Endlager für radioaktive Abfälle Schachtanlage Konrad / Salzgitter" (Kurzfassung), Braunschweig
2. Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung (1987): "Messungen von  $^{14}\text{C}$ - Gehalten aus der Schachtanlage Konrad" Institut f. Tieflagerung, Projektteilung Braunschweig, Bericht Stand 9/87
3. Wigley, T.L., Plummer, L.N., Pearson, F.J. (1978): "Mass Transfer and Carbon Isotope Evolution in Natural Water Systems" - Geochim. Cosmochim. Acta, 42, p. 1117-1139
4. Sonntag, C. (1987): "Isotopenhydrologische Untersuchungen an Grundwässern aus Gorleben" - Physikalisch Technische Bundesanstalt / Braunschweig
5. Kharaka, Y.K., Carothers, W.W. (1986): "Oxygen and Hydrogen Isotope Geochemistry of Deep Basin Brines" - in: Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, editors: P. Fritz and J. Ch. Fontes, Volume 2: The Terrestrial Environment, B, p. 305-360, Elsevier, Amsterdam 1986
6. Sonntag, C., et al. (1978): "Paleoclimatic information from deuterium and oxygen-18 in carbon-14-dated north Saharian groundwaters: Groundwater formation in the past"- Symp. on Isotope Hydrology 1978, Vol. II, p. 569-581, IAEA, Vienna 1979
7. Garrels, R.M. & Christ, C.L.: "Solutions, Minerals and Equilibria" - Harper & Row, New York 1965
8. Jähne, B. (1980): "Zur Parametrisierung des Gasaustauschs mit Hilfe von Laborexperimenten" - Dissertation, Fakultät f. Physik und Astronomie, Universität Heidelberg



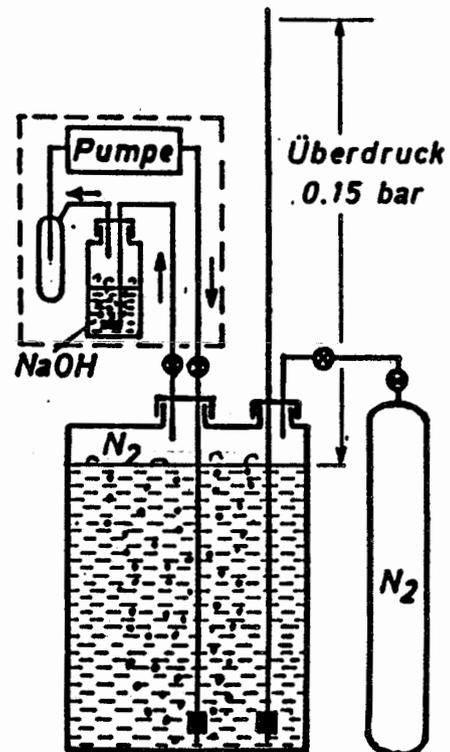
a)



b)



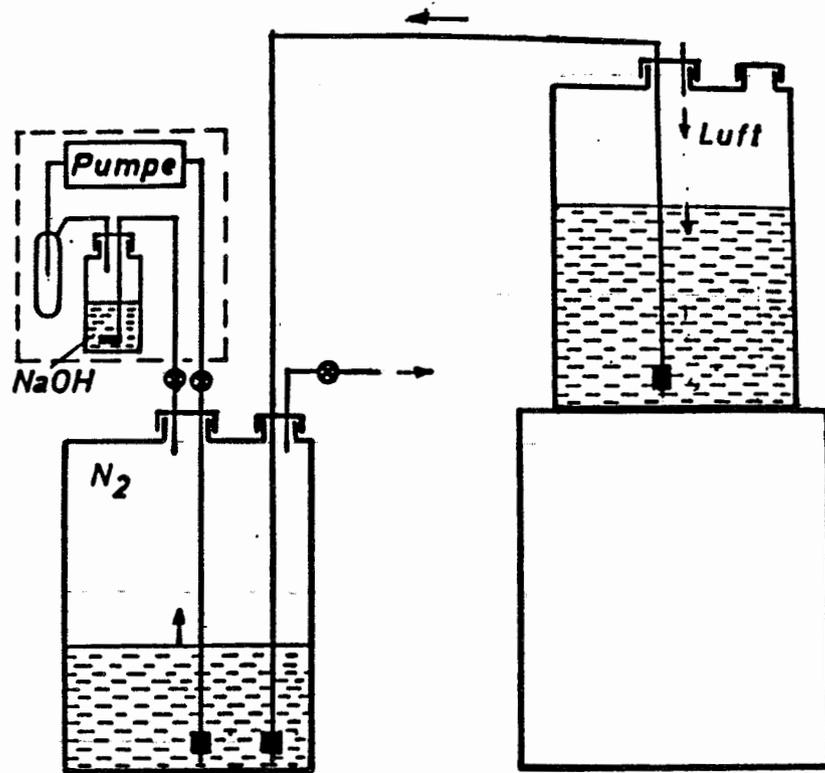
c)



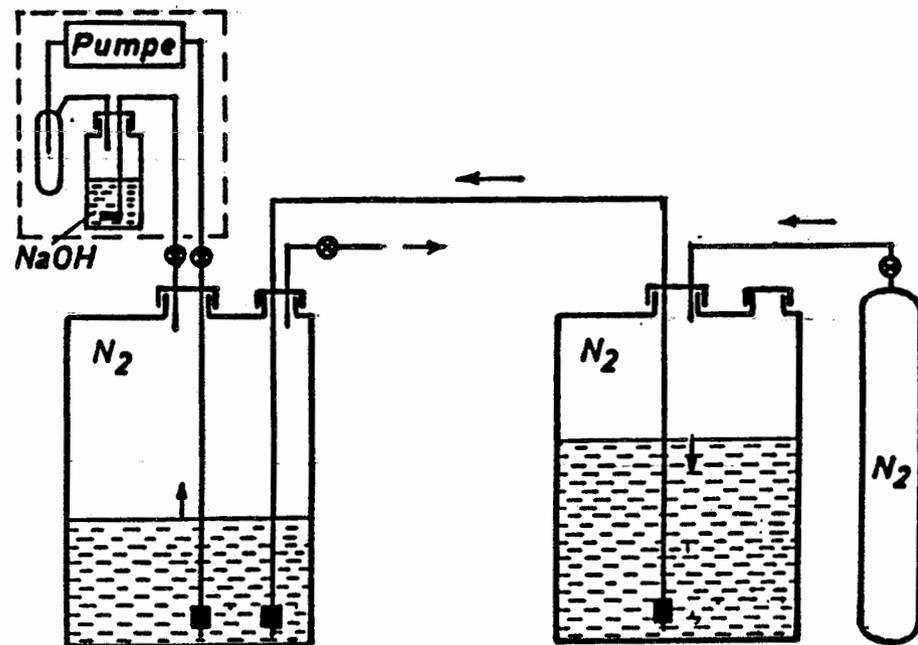
d)

Abb. 1:  $^{14}\text{C}$ - Proben- Vorbehandlung

- a) Randvolles Proben-Wasserfaß (65 l), -Schraubverschlüsse mit je 2 äußeren Schlauchanschlüssen und beschwertem Innenschlauch
- b) Wasserfaß mit  $\text{CO}_2$ -Austreibaufsatz und Stickstoff- Flasche zur Erzeugung einer feinen  $\text{N}_2$ - Atmosphäre
- c) Einfüllen von  $\text{HCl}$  zur Umwandlung des Proben- TIC in  $\text{CO}_2$
- d)  $\text{CO}_2$ - Austreibung in 150 ml  $\text{NaOH}$  (4 n) unter  $\text{N}_2$ - Überdruck



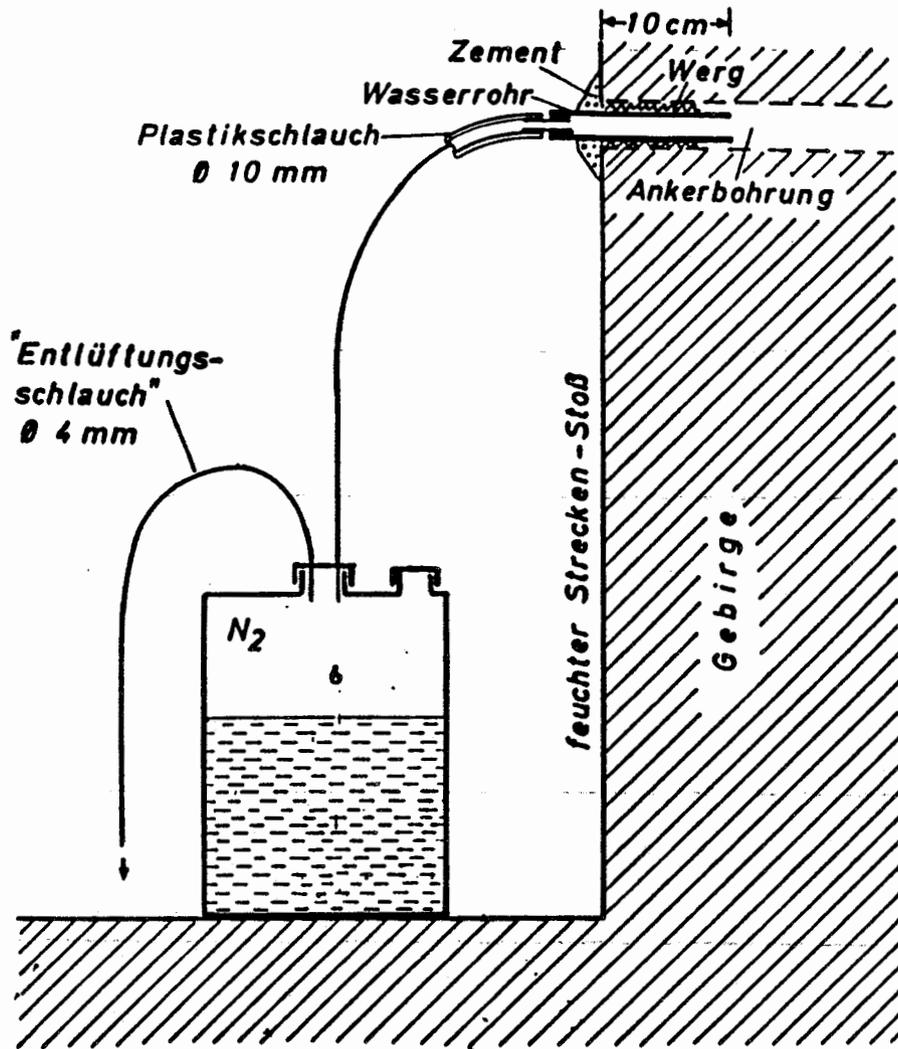
a)



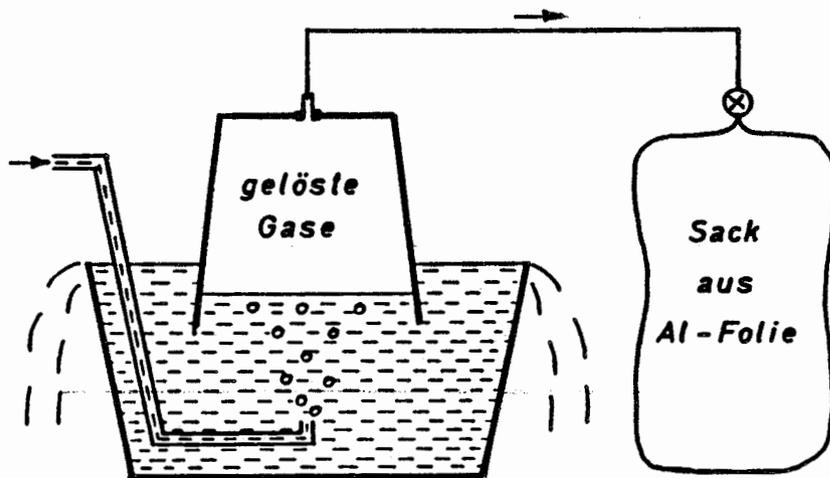
b)

**Abb. 2:** Umfüllen der 60l- Probenwasser- Chargen unter Vermeidung von Luft- Zutritt durch

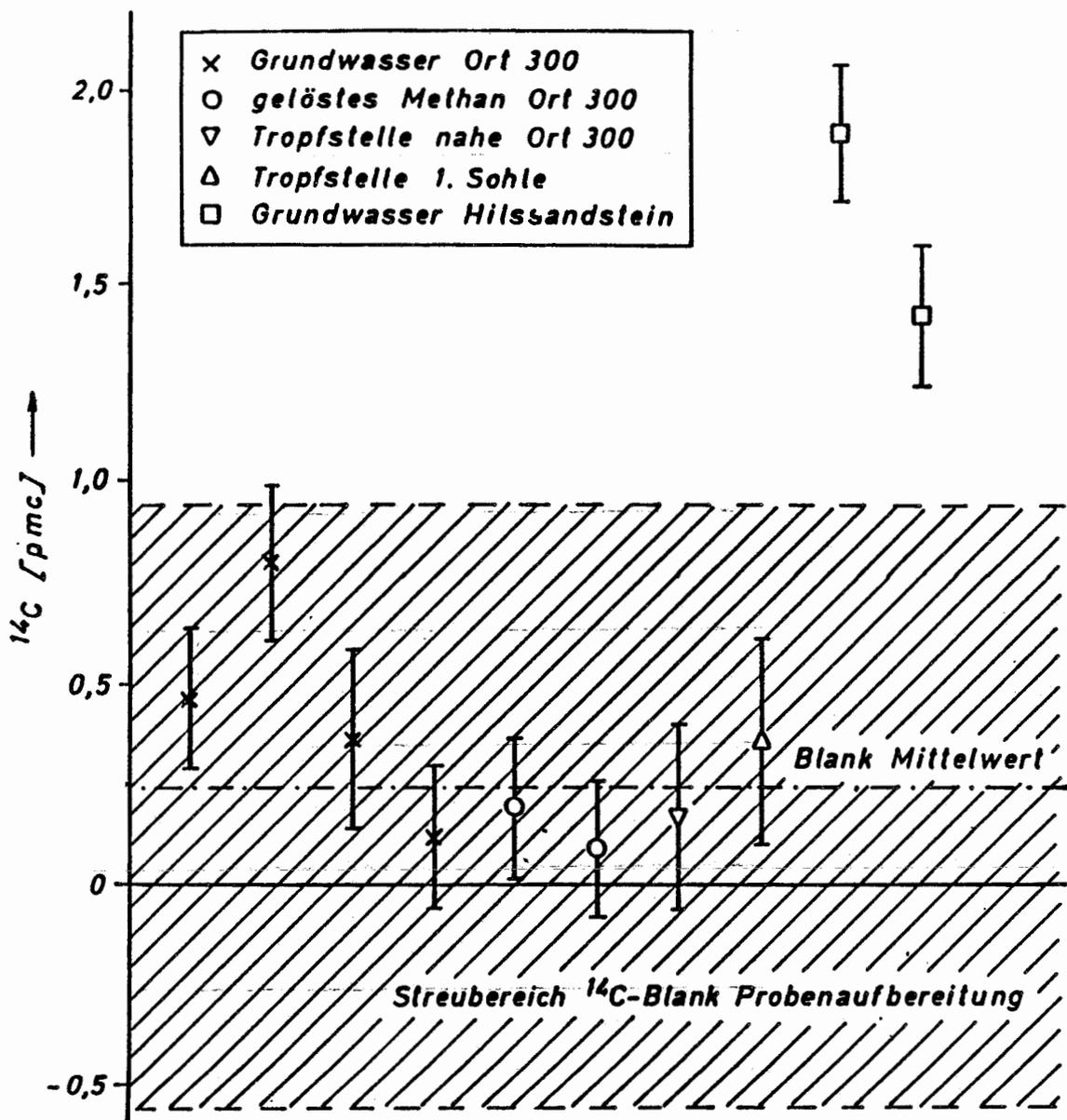
- a) Überhebern unter Verwerfen der restlichen 5l Wasser im Nachfüll- Faß
- b) Überdrücken mit Stickstoff



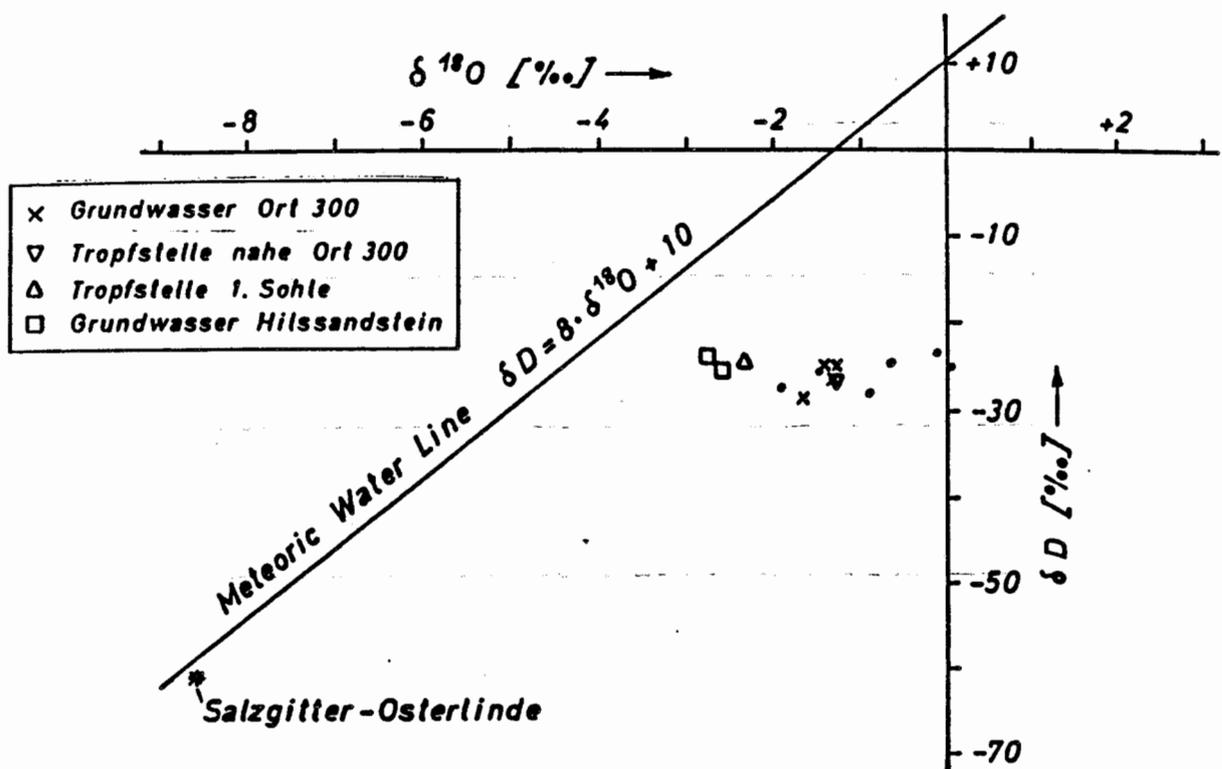
**Abb. 3:** Gewinnung großer Tropfwasser- Proben zur  $^{14}\text{C}$ - Bestimmung unter Vermeidung von Luft- Zutritt



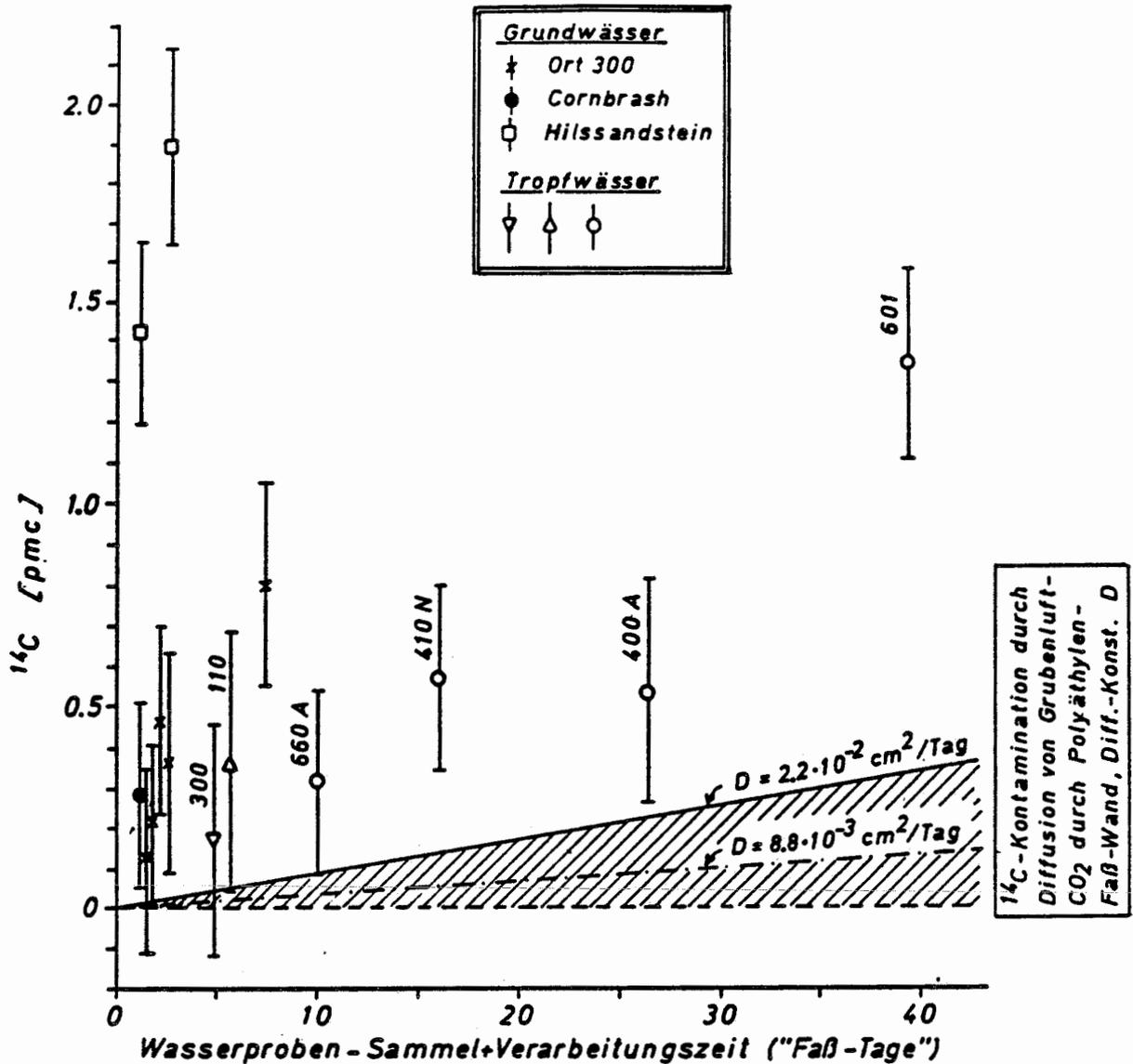
**Abb. 4:** Gewinnung von gelösten Gasen aus Grundwasser vom Ort 300



**Abb. 5:**  $^{14}\text{C}$ - Gehalt tiefer Grundwässer aus der Schachtanlage Konrad sowie des im Wasser von Ort 300 gelösten Methans. Die Datenpunkte liegen im Streubereich der mitgeführten  $^{14}\text{C}$ - Blankmessungen, wobei allerdings die erste Blankmessung (Analysen No. 4049 in Tab. 2) nicht berücksichtigt ist.



**Abb. 6:** Deuterium und  $^{18}\text{O}$  tiefer Grundwässer aus der Schachtanlage Konrad in der üblichen  $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$  - Darstellung. Der Datenpunkt Salzgitter-Osterlinde repräsentiert junges Grundwasser im Salzgitter-Höhenzug, wo die Infiltrationsgebiete der tiefen Grundwasserstockwerke liegen. Die kleinen, schwarzen Datenpunkte repräsentieren frühere Isotopenmessungen an Proben vom Ort 300 und von Tropfwässern [2].



**Abb. 7:**  $^{14}\text{C}$ - Meßwerte von Tiefengrundwässern aus Konrad in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Wasserproben- Gewinnung und der Proben- Vorbehandlung vorort. Diffusion von rezentem Grubenluft- $\text{CO}_2$  durch die Polyäthylen-Wandung der 60l- Probenfässer bewirkt eine mit der Zeit ansteigende Kontamination der Proben. Die durchgezogene und gestrichelte Gerade stellen berechnete Kontamination dar, die sich auf die angegebenen Zahlenwerte für den Permeationskoeffizienten für  $\text{CO}_2$  durch Polyäthylen stützt (Näheres siehe Text).

Tabelle 1: Umwelt-Isotope in tiefen Grundwässern aus der Grube Konrad

Analyse- No.	Probe	Beprob. Datum	Wasser- menge [l]	extrah. Kohlen- stoff [mMol]	$^{14}\text{C}$ [pmc]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰PDB]	$\delta\text{D}$ [‰SMOW]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰SMOW]	$^3\text{H}$ [TU]
4051	Ort 300 3. Sohle ca. 1000 m U.Gel.	1.2.88	180	208	$0,46 \pm 0,23$	-4,37	-28,9	-1,58	$\leq 0,48$ $\leq 0,02$
4054		2.2.88	120	141	$0,80 \pm 0,25$	-3,96	-25,3	-1,39	$\leq 0,50$
4059		29.2.88	180	203	$0,36 \pm 0,27$	-4,87	-26,4	-1,31	$\leq 0,52$ $-0,10 \pm 0,08$
4062		2.3.88	180	213	$0,12 \pm 0,23$	-4,31	-24,7	-1,30	$\leq 0,54$
4058	Methan Ort 300	2.2.88		246	$0,19 \pm 0,23$	-52,74			
4067	"	2.3.88		185	$0,09 \pm 0,19$				
4053	Hilssandstein Schacht 2 470 m u.Gel.	1.2.88	120	175	$1,89 \pm 0,25$	-25,12	-24,1	-2,73	$\leq 0,44$ $\leq 0,02$
4061		29.2.88	120	174	$1,42 \pm 0,23$	-25,49	-25,4	-2,54	$\leq 0,52$ $-0,06 \pm 0,08$
4063	Tropfstelle nahe Ort 300	3.3.88	120	157	$0,17 \pm 0,29$	-2,43	-26,6	-1,26	$\leq 0,50$ $-0,10 \pm 0,08$
4064	Tropfstelle 1.Sohle ca. 650 m u.Gel.	3.3.88	120	138	$0,36 \pm 0,32$	-1,57	-24,6	-2,29	$\leq 0,50$ $-0,06 \pm 0,08$
4056	Salzgitter- Höhenzug	2.2.88	60	428	$77,6 \pm 0,85$	-13,33	-60,8	-8,62	$24,5 \pm 1,9$

$^{14}\text{C}$ - und  $^3\text{H}$ - Gehalte mit einfachem statistischen Zählfehler, oberen Grenzen ( $\leq$ ) liegen doppelte Zählfehler zugrunde

$\delta\text{D}$ - Werte mit Genauigkeit von  $\pm 1$  ‰,  $\delta^{18}\text{O}$  mit  $\pm 0,1$  ‰ und  $\delta^{13}\text{C}$  mit  $\pm 0,1$  ‰

Zur Gewinnung des anorganisch gelösten Kohlenstoffs aus großen Wasserproben (180 l, 120 l) wurden nacheinander je 60 l angesäuert und das freigesetzte  $\text{CO}_2$  im geschlossenen (Überdruck)- Stickstoffstrom in 150 ml  $\text{C-14}$  freie  $\text{NaOH}$ - Lösung (4 normal) überführt, Extraktionsdauer 6 Stunden je 60 l

Tabelle 2:  $^{14}\text{C}$ - Blank bei Aufbereitung großer Wasserproben geringen Karbonatgehalts (ca. 1 nMol  $\text{CO}_2/\text{l}$ )

Analysen- No.	Datum	Blank - Probe	extrah. Kohlen- stoff [mMol]	Extrak- tions- Ausbeute [%]	$^{14}\text{C}$ - Meßwert [pmc]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰PDB]	$^{14}\text{C}$ - Blank Kohlenstoff- Extraktion [pmc]
4048	20.1.88	Soda $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 192 mMol	-	-	$0,54 \pm 0,27$	-6,48	
4068	10.4.88	Soda 192 mMol	-	-	$0,94 \pm 0,29$		
		Soda Mittelwert			$0,74 \pm 0,25$		
4065	14.3.88	50 mMol Soda in 430 ml NaOH (4 normal)	46,9	93,8	$\leq 0,45$		
4049	22.1.88	204 mMol Soda in 120 l VE Wasser (Leitfähigkeit ungeprüft)	197	96,8	$1,74 \pm 0,27$	-6,69	$1,00 \pm 0,37$
4050	28.1.88	216 mMol Soda in 240 l VE Wasser (Leitfähigkeit $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ )	208	96,5	$1,07 \pm 0,23$	-6,92	$0,33 \pm 0,34$
4052	1.2.88	213 mMol Soda in 180 l VE Wasser, aus- getrieben bei Konrad (Leitfähigkeit $0,3 \mu\text{S}/\text{cm}$ )	206	96,7	$1,34 \pm 0,23$	-6,64	$0,60 \pm 0,34$
4055	15.2.88	208 mMol Soda in 120 l VE Wasser (Leitfähigkeit $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ )	202	97,2	$0,68 \pm 0,23$	-6,61	$-0,06 \pm 0,34$
4057	18.2.88	208 mMol Soda in 60 l VE Wasser (Leitfähigkeit $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ )	145	69,8	$0,51 \pm 0,24$	-6,61	$-0,23 \pm 0,34$
4060	29.2.88	213 mMol Soda in 180 l VE Wasser, aus- getrieben bei Konrad (Leitfähigkeit $0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$ )	206	96,7	$1,29 \pm 0,23$	-6,61	$0,55 \pm 0,34$

**Tabelle 3: Gelöste Edelgase in Tiefengrundwässern aus Konrad**

Probe	Beprob. Datum	hydrostat. Druck [bar]	Salzgehalt [g/l]	Edelgasgehalte [Nml Gas/ml Wasser]					Isotopenverhältnisse			
				He $\times 10^3$	Ne $\times 10^7$	Ar $\times 10^4$	Kr $\times 10^8$	Xe $\times 10^9$	$\frac{40\text{Ar}}{36\text{Ar}}$	$\frac{4\text{He}}{40\text{Ar}}$	$\frac{132\text{Xe}}{136\text{Xe}}$	$\frac{132\text{Xe}}{134\text{Xe}}$
Ort 300	2.2.88	30	196	1,44	1,38	2,25	3,65	3,65	355	32	2,998	2,558
	2.2.88	30	196	0,77	0,59	1,23	2,37	2,72	366	27		
	1.3.88	30	196	1,56	0,64	1,91	3,20	3,21	372	32		
	1.3.88	30		Probenbehälter undicht								
	1.3.88	30		Probenbehälter undicht								
Hilssandstein	1.3.88	50	168	0,44	0,73	1,67	3,30	2,68	326	26	2,991	2,560
	1.3.88	50	168	0,44	0,70	1,69	3,32	2,68	327	25	3,004	2,565

He-Gehalte der Größenordnung  $10^{-3}$  Nml/ml  $\text{H}_2\text{O}$  liegen um 4 - 5 Größenordnungen über dem He-Gehalt von Wasser im Gleichgewicht mit Luft ( $4,5 \cdot 10^{-8}$  Nml/ml)

Aus Ar-, Kr- und Xe- Gehalten keine in sich konsistenten Temperaturen ableitbar; je nach angenommenem Infiltrations-Szenario -Süßwasser, Salzsolen oder Mischungen aus beidem im Gleichgewicht mit Luft- ergeben sich aus Ar, Kr und Xe inkonsistente Temperaturen zwischen  $0^\circ\text{C}$  und  $100^\circ\text{C}$ . Ne um mehr als 50 % geringer als Ne-Gehalt im Gleichgewicht mit Luft ( $2 \cdot 10^{-7}$  Nml/ml Wasser) deutet auf Entgasungsverluste hin, die auf Ar, Kr und Xe übertragen jedoch einen gegenläufigen Trend für Ar, Kr und Xe ergäben

$\frac{40\text{Ar}}{36\text{Ar}}$  und  $\frac{4\text{He}}{40\text{Ar}}$  liegen deutlich höher als in atmosphärischer Luft (296,5 bzw. 1 bis 10), was bei durchschnittlichen Uran- und Thorium- Gehalten der Gesteine von Konrad auf überhöhte Kalium-Gehalte hinweist

Tabelle 4: Umweltisotope in tiefen Grundwässern aus der Grube Konrad (Nachtrag Tab. 1, Beprobung Juli/88)

Analysen- No.	Probe	Beprob. Datum	Wasser- menge [l]	extrah. Kohlen- stoff [mMol]	$^{14}\text{C}$ [pmc]	$\delta^{13}\text{C}$ [‰PDB]	$\delta\text{D}$ [‰SMOW]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰SMOW]	$^3\text{H}$ [TU]
4095	Ort 601	13.-29. 7. 88	220	147	*) $1,35 \pm 0,25$	+1,26	-25,6	-0,90	$\leq 0,50$ $-0,02 \pm 0,08$
4096	Ort 660 A	14.-28. 7. 88	280	384	$0,31 \pm 0,23$	-0,99	-24,4	-0,91	$\leq 0,50$
4097	Cornbrash (nahe Schacht 2)	18.-19. 7. 88	110	209	$0,28 \pm 0,23$	-4,68	-24,8	-1,34	$\leq 0,50$ $-0,06 \pm 0,08$
4098	Ort 400 A	18.-29. 7. 88	100	110	$0,54 \pm 0,28$	-2,61	-23,7	-0,84	$\leq 0,48$ $-0,08 \pm 0,08$
4099	Ort 410 N (Bleckenstedter Sprung)	13.-29. 7. 88	100	205	$0,57 \pm 0,23$	-6,81	-23,8	-1,18	$\leq 0,52$ $0,22 \pm 0,08$
4100	Ort 300	27.-28. 7. 88	180	206	$0,21 \pm 0,20$	-4,14	-	-	-
4101	Ort 101 S	14.-29. 7. 88	12	-	-	-	-24,4	-1,71	**) $\leq 0,54$ $0,51 \pm 0,10$

Siehe Fußnote von Tabelle 1

\*) Bis auf Ort 300 und Cornbrash handelt es sich bei allen Proben um Tropfwässer, die zum Teil über extrem lange Zeit von bis zu 17 Tagen nach dem im Text beschriebenen Verfahren gesammelt wurden. Dadurch kam es zu geringfügiger C-14- Kontamination infolge von Diffusion rezenter  $\text{CO}_2$ 's aus der Grubenluft durch die Wandung der Polyäthylen- Probenfässer hindurch, worauf der vergleichsweise hohe C-14- Meßwert von Probe Ort 601 zurückzuführen ist.

\*\*) Das in Probe Ort 101 S nachweisbare Tritium ist Kontamination durch Tritium in der Gruben-Luftfeuchte