

Einsatz der Uraniumisotope als Indikator geosphärischer
Stofftransport-, Stoffaustausch- und Stoffumwandlungs-
prozesse.

Anwendungen in der Hydrogeologie und Meeresforschung

Der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
des Wissenschaftlichen Rates der Bergakademie Frei-
berg eingereichten Dissertation zur Erlangung des
Grades eines Doktors des Wissenschaftszweiges

Dr. rer. nat.

Vorgelegt von: Rainer Gellermann

geboren am: 9. 2. 1951

in: Salzwedel

Vorwort

Diese Arbeit wurde im Tri-Car-Labor der Sektion Physik der Bergakademie Freiberg angefertigt. Für die Aufgabenstellung und intensive wissenschaftliche Betreuung insbesondere bei der Interpretation der Meßergebnisse danke ich dem Direktor der Sektion Physik und wissenschaftlichen Leiter des Tri-Car-Labors Herrn Prof. Dr. sc. nat. K. FRÖHLICH.

Die praktischen Laborarbeiten wurden vom Leiter des Tri-Car-Labors Herrn Dr. rer. nat. D. HEBERT nach Kräften unterstützt, wofür ich ihm danken möchte.

Für das förderliche Interesse am Fortgang der Arbeiten und seine Unterstützung bei der Probenahme danke ich dem Leiter des Wissenschaftsbereiches "Angewandte Physik" Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. W. STOLZ.

Mein Dank gilt weiterhin folgenden Mitarbeitern der Sektion Physik

Frau Chem.-Ing. I. BÖRNER für die Unterstützung bei der Erarbeitung der chemischen Analyse;

Herrn Dr. rer. nat. H. GAST für anregende Diskussionen; den Meistern LÖSCHER, HÄNTZE, EMMRICH und Ing. HENSCHEL für die sorgfältig und in hoher Qualität ausgeführten Werkstattarbeiten;

den Mitarbeiterinnen des Tri-Car-Labors Ch. BERGER, Ch. EHRKE, W. SCHIMMEL und I. STEIN für das gute Arbeitsklima und zahlreiche kleinere Hilfeleistungen, Frau W. SCHIMMEL darüberhinaus für die Übernahme von Zeichenarbeiten und Frau K. MORGENSTERN für die Ausführung der Schreibarbeiten.

Ohne die Unterstützung durch zahlreiche Kollegen aus anderen Institutionen wäre die vorliegende Arbeit sicher nicht in dieser Form zustande gekommen. Hierfür möchte ich mich bedanken bei Dipl.-Phys. A. BEUTMANN (SAAS Lohmen), Dipl.-Phys. M. DEUTSCHER (ZfK Rossendorf), Dipl.-Met. E. FRANCKE (Inst. f. Meereskunde Warnemünde), Dipl.-Chem. B. GLEISBERG (ZfK Rossendorf), Dr. J. GRABCZAK (AGH KRAKOW), Dr. W. GRUNER (SAAS

Lohmen), Dipl.-Hydr. U. KOCH (SAW, Außenstelle Bad Brambach), Dipl.-Geol. D. LANGE (Inst. f. Meereskunde Warnemünde), Dr. W. MICHLER (FI für Balneologie u. Kurortwissenschaft, Bad Elster), Prof. Dr. sc. nat. S. NIESE (ZfK Rosendorf), Prof. Dr. rer. nat. habil. H.-J. RÖSLER (BA Freiberg) und besonders bei Dipl.-Chem. D. TAUCHERT (Staatsbäder Bad Brambach/Bad Elster).

Last not least gilt mein Dank meiner Frau für ihre Geduld und meinen Eltern für die von ihnen geleistete Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Messung der Uraniumisotope in natürlichen Wässern	5
2.1. Anforderungen an das Meßverfahren	5
2.2. Probenchemie	5
2.2.1. Allgemeines	5
2.2.2. Probenahme	6
2.2.3. Abtrennung und Reinigung des Uraniums	6
2.2.4. Elektrolytische Ablagerung des Uraniums	7
2.2.5. Fluorimetrische Uraniumbestimmungen	8
2.3. Alphaspektrometer	9
2.3.1. Aufbau und Betriebsweise	9
2.3.2. Auswertung der Alphaspektren	10
2.4. Grundlagenuntersuchungen zum Meßverfahren	13
2.4.1. Kalibrierung des ^{232}U -Spikes	13
2.4.2. Probenchemische Ausbeuten	14
2.4.3. Reproduzierbarkeit der Messungen	15
2.4.4. Geometriefaktor der Meßkammer und Abschätzung der Nachweisgrenzen	16
2.4.5. Nulleffekt des Alphaspektrometers	17
3. Ursachen der Isotopenfraktionierung des Uraniums in der Natur	19
4. Experimentelle Ergebnisse	23
4.1. Untersuchungen zu hydraulischen Verbindungen und zur Genese der Mineralwässer von Bad Brambach	23
4.1.1. Problemstellung und hydrogeologische Übersicht	23
4.1.2. Meßergebnisse und allgemeine hydrogeologische Interpretation	24
4.1.3. Mischungsberechnungen und spezielle hydrogeologische Probleme im Untersuchungsgebiet Bad Brambach	30
4.2. Untersuchungen zur örtlichen und zeitlichen Variation des Uraniums in der Elbe	34

	Seite
4.3. Untersuchungen zur Geochemie und Isotopenchemie des Uraniums in der Ostsee	36
4.3.1. Problemstellung	36
4.3.2. Angaben zur Probenahme und Meßergebnisse	36
4.3.3. Uraniumkonzentration im Flußwasser	41
4.3.4. Uraniumbilanz der Ostsee	43
4.4. Uranium-Isotopenuntersuchungen an einem Buntsandstein-Grundwasserleiter	47
4.4.1. Problemstellung und Hydrogeologie des Untersuchungsgebietes	47
4.4.2. Meßergebnisse und hydrogeochemische Interpretation	51
4.4.3. Verteilung der Aktivitätsverhältnisse (qualitative Interpretation)	56
5. Theoretische Modelluntersuchungen zum geochemischen Verhalten der Uraniumisotope in Sandstein-Grundwasserleitern	58
5.1. Grundgleichungen	58
5.2. Entwicklung des Aktivitätsverhältnisses in einem homogenen Grundwasserleiter	61
5.3. Bestimmung von reaktionskinetischen Geschwindigkeitskonstanten des Uraniums in hydrogeochemisch homogenen Grundwasserleitern	68
5.4. Grundwasserdatierung mit Uraniumisotopen	71
6. Zusammenfassung	75
7. Literaturverzeichnis	80
8. Verzeichnis der wichtigsten benutzten Symbole und Indizes	87

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Uranium gehört mit einem Clarkegehalt von 2.5 ppm (RÖSLER und LANGE, 1975) zu den seltenen, keinesfalls jedoch zu den seltensten Elementen. Natürliches Uranium besteht aus den drei alphaaktiven Nukliden ^{238}U , ^{235}U und ^{234}U . ^{238}U und ^{235}U sind primordiale Nuklide, die Anfangsglieder einer radioaktiven Umwandlungsreihe bilden. Das Massenverhältnis $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ beträgt 0.71 % und ist in geologischen Objekten praktisch konstant. Präzisionsanalysen zeigen eine geringe Variation dieses Verhältnisses von 0.0002 % (COWAN und ADLER, 1976). Eine wichtige Ausnahme bilden die Uraniumerze von Oklo (Gabun), bei denen durch die prähistorische Existenz natürlicher Reaktoren das Massenverhältnis $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ stellenweise bis auf 0.29 % gesunken ist (MAURETTE, 1976).

^{234}U ist ein Tochternuklid in der Umwandlungsreihe des ^{238}U . Da die Halbwertszeit des ^{234}U mit 245 000 a klein gegen das Erdalter ist, befinden sich ^{234}U und ^{238}U global im Aktivitätsgleichgewicht. Es war deshalb eine Überraschung, als CHERDYNTSEV (1955) nachwies, daß dieses Aktivitätsgleichgewicht in einzelnen geologischen Objekten stark gestört sein kann. Wasser zeigt in der Regel einen ^{234}U Überschuß, während im ausgelaugten Gestein ^{234}U z. T. deutlich abgereichert ist.

Als Maß des Nichtgleichgewichtes wird das Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (AU) verwendet, das durch

$$AU = a_{U4} / a_{U8} \tag{1}$$

definiert ist. Hierbei sind: a - spezifische Aktivität; U4, U8 - Abkürzungen für ^{234}U bzw. ^{238}U .

CHERDYNTSEVS Entdeckung hatte bedeutende Konsequenzen für die damals bekannten Anwendungen der schweren natürlichen Radionuklide. Das Nichtgleichgewicht der Uraniumisotope erwies sich darüberhinaus als geeignetes Mittel zur Bearbeitung einer Vielzahl geowissenschaftlicher Probleme.

Versuche zur Datierung abflußloser Seen in Mittelasien wurden von CHALOV u. a. (1964) unternommen (zusammenfassend dargestellt von CHERDYNTSEV, 1969 sowie FERRONSKIJ, 1975).

OSMOND u. a. (1974) und DUBINCHUK u. a. (1974) ermittelten aus Uraniumanalysen Mischungsanteile von Grundwässern. Eine hydrogeologische Rayonierung israelischer Grundwasserleiter wurde von WAKSAL und YARON (1974) durchgeführt, SULTANCHODZHIEV u. a. (1970) konnten mit Hilfe des Aktivitätsverhältnisses das Taschkenter artesische Becken in Nährgebiet, Übergangszone und Zentralteil gliedern.

Grundwasserdatierungen mit Hilfe der Uraniumisotope wurden von KRONFELD (1971), COWART und OSMOND (1974) sowie BARR u. a. (1979) ^{Freigelegte (1970)} versucht. Die Ergebnisse waren bisher jedoch nur teilweise befriedigend.

Weitere Beispiele für die Anwendung der Uraniumisotope betreffen die Dynamik von Tiefenwässern bei Erdöllagerstätten (ALEKSEEV u. a., 1977; ZVEREV, 1977) und tiefen, marin beeinflussten Grundwasserleitern (COWART u. a., 1978), die Bestimmung von Grundwasseranteilen am Oberflächenabfluß (BOROLE u. a., 1979), die Uraniummigration in Tonschichten (SHIRVINGTON, 1979) sowie die Bestimmung von Verwitterungsraten (MOREIRA-NORDEMANN, 1980).

Untersuchungen mit dem Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ an Uraniumlagerstätten wurden von EVSEVA u. a. (1974) zusammenfassend dargestellt. Als neuere Arbeiten auf diesem Gebiet seien die von COWART und OSMOND (1977) sowie ANDREEV u. a. (1980) genannt.

Nach der Entdeckung von THURBER (1962), daß im Ozean ein konstantes Aktivitätsverhältnis von $AU = 1.15$ vorliegt, wurde das Nichtgleichgewicht des Uraniums zu einem wichtigen geochemischen Indikator in der Meeresforschung. Als einige ausgewählte Anwendungen aus diesem Bereich seien genannt: die Bestimmung von Sedimentationsraten und Uranium-Diffusionskoeffizienten an Tiefseeton (KU, 1965), die Datierung von

Korallen (VEEH, 1966; BENDER u. a., 1979) und von ozeanischen Phosphoriten (KOLODNY und KAFLAN, 1970; BURDERT und VEEH, 1977), sowie Untersuchungen zum Uraniumaustausch in Sedimenten und ozeanischen Krustengestein (RYDELL und BONATTE, 1973; MACDOUGALL u. a., 1979; KUPZOV und NAZAROVA, 1980). Mit Hilfe der ^{234}U -Bilanz konnte die Uraniumbilanz des Weltozeans präzisiert werden (OSMOND und COWART, 1976; BERESCH, 1976; KU u. a., 1977).

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, die im Tri-Gar-Labor der Sektion Physik der Bergakademie Freiberg durchgeführten Isotopenuntersuchungen (^3H , ^{14}C , ^{32}Si , ^{39}Ar , ^{222}Rn) durch Einbeziehung der Uraniumisotope ^{238}U , ^{234}U zu ergänzen und zu erweitern. Um dieses Ziel zu erreichen, mußten als erstes die Voraussetzungen für die genaue Messung der Uraniumisotope in natürlichen Wässern geschaffen werden. Zur Lösung dieses Arbeitsschrittes war eine Probenchemie zu entwickeln, die es ermöglicht, kleine Uraniummengen quantitativ von großen Mengen Begleitelementen zu trennen, sowie dünne, für die Alphaspktrometrie geeignete Präparate herzustellen. Da günstige gerätetechnische Voraussetzungen durch das Vorhandensein eines Vielkanalanalysators bestanden, sollten die Uraniumisotopenanalysen alphaspktrometrisch durchgeführt werden. Hierzu war eine für Langzeituntersuchungen geeignete Meßkammer mit variabler, aber gut reproduzierbarer Meßgeometrie aufzubauen.

Mit den durchgeführten Uraniumisotopenuntersuchungen sollte erstes Datenmaterial zur Variation und Verteilung des Uraniumaktivitätsverhältnisses unter den spezifischen geologischen und hydrologischen Bedingungen der DDR gewonnen werden. Dieses Datenmaterial war in Hinblick auf seine geowissenschaftlichen Aussagen, speziell seine Eignung zur Beschreibung geosphärischer Stofftransport-, Stoffaustausch- und Stoffumwandlungsprozesse, zu untersuchen. Dabei sollten

- aus der Literatur bekannte Interpretationsverfahren überprüft werden;

- die Möglichkeiten einer Komplexinterpretation (Uraniumisotope, andere Umweltnuklide, geochemische Daten, usw.) getestet werden, um daraus neue Informationen abzuleiten;
 - durch theoretische Untersuchungen zur Wechselwirkung Gestein - Wasser die Isotopengeochemie des Uraniums weiterentwickelt werden;
 - die Ergebnisse der Uraniumuntersuchungen mit den Resultaten anderer Verfahren (Umweltnuklidmessungen, klassische geochemische Analysen) verglichen werden.
- Aus diesem Grund wurde nicht ein einzelnes Gebiet intensiv untersucht, sondern mehrere repräsentative, mit klassischen und Isotopenmethoden größtenteils gut untersuchte Objekte beprobt. Folgende Probleme wurden ausgewählt:
- hydraulische Verbindungen und Genese der Mineralwässer im Raum Bad Brambach, als Testgebiet für bekannte Interpretationsverfahren und eine Komplexinterpretation;
 - die örtliche und zeitliche Variation der Uraniumisotope in der Elbe, als Grundlagenuntersuchung für spätere hydrologische oder hydrogeologische Anwendungen;
 - die Geochemie und Isotopengeochemie des Uraniums in der Ostsee als Testobjekt für die ozeanologische Anwendung von Uraniumisotopen sowie den Einsatz bekannter Interpretationsverfahren (Mischungsberechnungen);
 - die Verteilung der Uraniumisotope in einem Buntsandstein-Grundwasserleiter als Testobjekt für eine Komplexinterpretation sowie die Untersuchung des Isotopenverhaltens des Uraniums bei der Wechselwirkung zwischen Wasser und Gestein.

Die zur Beschreibung der Uraniumisotope im System Grundwasser - Gestein entwickelten Modellvorstellungen bilden den Abschluß der Arbeit.

2. Messung der Uraniumisotope in natürlichen Wässern

2.1. Anforderungen an das Meßverfahren

Die Uraniumgehalte (Massengehalte) natürlicher Wässer liegen größtenteils zwischen $10^{-2} \dots 10^2$ ppb. In diesem Bereich muß eine Bestimmung der Uraniumgehalte und des Aktivitätsverhältnisses möglich sein. Die erforderliche Genauigkeit hängt stark vom Ziel der Untersuchungen ab. Aktivitätsverhältnisse sollten gegebenenfalls mit statistischen Fehlern von 1...2 % bestimmbar sein, die Uraniumgehalte mit Fehlern von etwa 5 %. Bei vielen geowissenschaftlichen Anwendungen reicht jedoch eine Meßgenauigkeit von 10 % aus.

Für die Durchführung von Uranium-Isotopenanalysen hat sich in den letzten Jahren die Alphaspktrometrie allgemein durchgesetzt. Dieses Verfahren setzt die Herstellung kleiner, sehr dünner und radiochemisch reiner Uraniumpräparate voraus. Das zur Messung verwendete Alphaspktrometer muß folgende Anforderungen erfüllen:

- hohe Meßgeometrie aus Gründen der Zählstatistik;
- gute Reproduzierbarkeit der Meßgeometrie;
- Energieauflösung unter 100 keV bei $E_{\alpha} > 4$ MeV;
- Langzeitstabilität.

Um die geforderte Energieauflösung zu erreichen, muß zum einen die Massenbelogung des Präparates geringer als $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ sein, andererseits müssen sich Präparat und Detektor im Vakuum mit Drücken kleiner 10 Pa befinden.

2.2. Probenchemie

2.2.1. Allgemeines

Die Probenchemie besteht aus den Schritten Probenahme, Abtrennung und Reinigung des Uraniums sowie Herstellung des Präparates. Der Uraniumgehalt wird durch Isotopenverdünnungsanalyse mit Hilfe des künstlichen Uraniumisotops ^{232}U

bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung aller Schritte dieser Probenchemie wurde schon früher gegeben (GELLERMANN, 1980).

2.2.2. Probenahme

Die Proben wurden in 5 l, 10 l oder 30 l Plastikbehälter gesammelt, welche zuvor mit konzentrierter Salpetersäure gereinigt worden waren. Da die Proben bis zur weiteren Bearbeitung z. T. mehrere Monate lagerten, wurde jede Probe mit Salpetersäure auf pH 1 angesäuert.

Die Probenahme erfolgte unter Feldbedingungen. Brunnen wurden nur während des Routinebetriebes beprobt. Oberflächenwasser wurde filtriert (Filtrak Nr. 388), Grundwasser, sofern es klar und sauber war, unfiltriert verwendet. Nach Erfahrungen von OSMOND und COWART (1976) wirkt sich das nicht auf die Meßergebnisse aus.

Vor der Einlagerung wurden die Proben gewogen (außer bei 30 l Behältern) und mit ^{232}U -Spikelösung versetzt.

2.2.3. Abtrennung und Reinigung des Uraniums

Eine Voranreicherung des Uraniums erfolgte im Labor durch Mitfällung mit $\text{Al}(\text{PO}_4)$ bei pH 5...6. Zur Entfernung von gelösten CO_2 , das Uranium in der Lösung zurückhält, wurde die Probe zuvor gekocht.

Der zentrifugierte und gewaschene Niederschlag wurde in 9 M HCl aufgenommen und durch eine mit dem stark basischen Anionenaustauscher SBW(rein) gefüllte Säule gegeben. Hierbei wurde das Uranium von den meisten störenden Elementen, wie z. B. den Alkali- und Erdalkalimetallen (insbesondere Ra), aber auch vom Thorium und Protactinium getrennt. Das vom Ionenaustauscher adsorbierte Uranium und Eisen wurde mit 0.1 M HCl eluiert.

Die quantitative Separation des Eisens erfolgte durch flüssig-flüssig Extraktion. Dabei wurden drei Extraktionssysteme

untersucht (Tabelle 1). Im Extraktionssystem A und B waren zwei bis vier Extraktionsschritte zur vollständigen U/Fe-Trennung notwendig, im Extraktionssystem C genügte ein Schritt.

Tabelle 1: Untersuchte Extraktionssysteme

Extraktions-system	organ. Phase	wäßrige Phase	Lit.
A	10 ml Ethylacetat	6 ml 2.5 M HNO_3	1)
B	10 ml Ethylacetat	6 ml 1 M HNO_3 , stark ausgesalzen mit $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2) 3)
C	12 ml Trioctylamin (TOA)	6 ml 0.5 M H_2SO_4	4)

Lit.: 1) BLANCHARD (1965), 2) EDWARDS (1968), 3) WAKSHAL und YARON (1974), 4) VESELSKY (1974)

2.2.4. Elektrolytische Ablagerung des Uraniums

Das gereinigte Uranium wurde nach der Methode von TALVITIE (1972) aus schwach saurer 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung (pH 2...3) auf polierte Edelstahlscheiben abgelagert. Die Stromstärke betrug (1.0 ± 0.1) A, die Elektrolyse dauerte 60 Minuten. Eine Minute vor Ende der Elektrolyse wurde die Lösung durch Zugabe von 1 ml Ammoniaklösung alkalisch gemacht.

Einen Schnitt durch die verwendete Elektrolysezelle zeigt Bild 1.

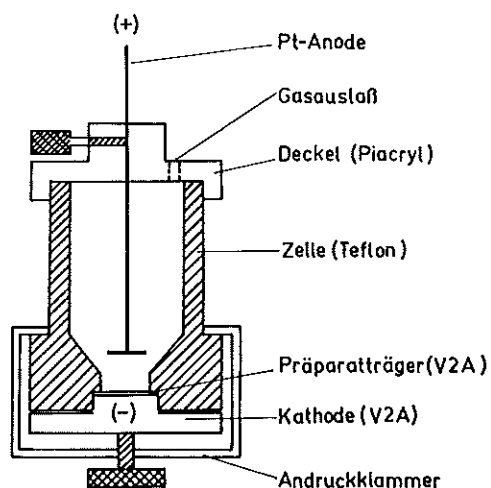


Bild 1:

Elektrolysezelle (ohne Ständer)

2.2.5. Fluorimetrische Uraniumbestimmungen

Bei einigen der Proben wurde der Uraniumgehalt fluorimetrisch ermittelt. Jeweils 1 ml der Probe wurde in zwei Platinschalen unter der IR-Lampe eingedampft, in eines der Schälchen wurde ein Uraniumstandard gegeben und nochmals eingedampft, anschließend wurden beide Schalen geglüht und mit 0.5 g Schmelzmischung (98 % NaF, 2 % LiF) drei Minuten im Muffelofen bei 1050...1100 °C geschmolzen. Nach Abkühlung der Schalen wurde die Fluoreszenzintensität in einem Fluorimeter nach SOMMER (1963) gemessen.

Die auf diese Art ermittelten Uraniumgehalte sind relativ ungenau. Der Fehler wurde zu etwa 20 % abgeschätzt.

2.3. Alphaspektrometer

2.3.1. Aufbau und Betriebsweise

Das Alphaspektrometer besteht aus einer Meßkammer mit Halbleiterdetektor (ZfK Rossendorf), einem ladungsempfindlichen Vorverstärker 20 027, einer Stromversorgung 20 028, einem Linearverstärker VA-V-100 (alles VEB Meßelektronik Dresden) sowie einem Vielkanalanalysator ICA-70 (KFKI Budapest). Die Meßkammer setzt sich aus dem Kammerkörper, einem Hohlzylinder mit unterschiedlichen Innendurchmessern, Kammerdockel und Kammerfuß zusammen. Einen Schnitt durch die Meßkammer zeigt Bild 2.

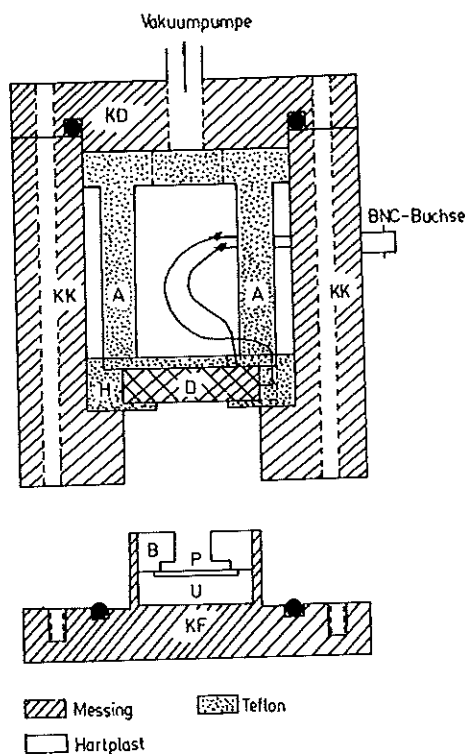


Bild 2:

Aufbau der Meßkammer

KK - Kammerkörper; KD - Kammerdockel; KF - Kammerfuß; A - Andruckvorrichtung; H - Detektorhülse; D - Detektor; U - Unterlegscheibe; P - Präparat; B - Blende

Der Kammerfuß ist detektorseitig als offener Hohlzylinder ausgebildet, welcher der im unteren Teil des Kammerkörpers befindlichen Öffnung genau angepaßt ist. Dadurch wird das Präparat einfach und sehr exakt justiert. Die Meßgeometrie kann durch Benutzung von Unterlegscheiben aus Hartplast und zugehörige Blendenaufsätze variiert werden.

Die Meßkammer ist über ein Zentralrohr mit einer Vorvakuum-pumpe und einer Absorptionspumpe ($\approx 50 \text{ cm}^3$ Zeosorb in flüssigem Stickstoff; Eigenbau) verbunden. Im Zentralrohr befindet sich ein Penning-Pirani-Vakuummeter, das eine ständige Kontrolle des Drucks in der Kammer erlaubt.

Da sich die Energieauflösung des Spektrometers bei Temperaturen über $18...20^\circ \text{C}$ deutlich verschlechtert, wird die Meßkammer durch Peltierelemente auf etwa $(15 \pm 1)^\circ \text{C}$ gekühlt.

Die Handhabung des Alphaspektrometers ist einfach. Der Wechsel eines Präparates dauert etwa eine Minute. Nach einer Pumpzeit von $2...3$ Minuten mit der Vorvakuum-pumpe kann die Absorptionspumpe zu - und die Vorvakuum-pumpe abgeschaltet werden. Die Absorptionspumpe reicht aus, um in der Meßkammer für die Dauer von $2...3$ Wochen ein treibmittelfreies Vakuum mit Drücken von etwa $3...4 \text{ Pa}$ zu gewährleisten.

Die Energieauflösung des Vielkanalanalysators wurde so gewählt, daß bei guter Auflösung des gesamten Spektrums eine ausreichende Zählstatistik in den einzelnen Kanälen gegeben war. Bei den meisten Messungen wurde mit etwa 11.5 keV/Kanal gearbeitet.

2.3.2. Auswertung der Alphaspektren

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die Alphaspektren der Uraniumisotope. Ein typisches gemessenes Spektrum zeigt Bild 3. Die gesuchten Größen ergeben sich zu:

- Aktivitätsverhältnis $AU = N_{U4} / N_{U8} \quad (2)$

Tabelle 2: Eigenschaften der natürlichen Uraniumisotope sowie von ^{232}U (aus WEAST, 1977).

SF - spontane Spaltung

Die Halbwertszeiten entsprechen den vom ASMW der DDR empfohlenen Werten (SCHÖNFELD, 1978)

Isotope	natürl. Häufigk. (%)	Umw.-art	HWZ (a)	E_{α} (MeV)/Häufigkeit (°/o)
^{238}U	99.29	α SF	$4.49 \cdot 10^9$	4.195/77; 4.147/23; 4.135/0.23
^{235}U	0.71	α SF	$7.04 \cdot 10^8$	4.597/4.6; 4.556/3.7; 4.502/1.2; 4.445/0.6; 4.415/4; 4.396/57; 4.366/18; 4.344/1.5; 4.323/3; 4.266/0.6; 4.216/5.7; 4.157/0.5
^{234}U	0.0056	α	$2.45 \cdot 10^5$	4.773/72; 4.722/28; 4.599/0.35
^{232}U	-	α SF	73,6	5.320/68.6; 5.263/31.2; 5.137/0.28

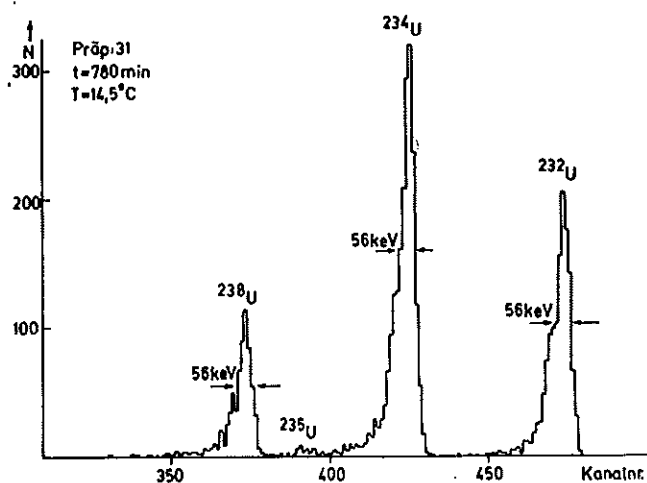


Bild 3: Gemessenes Alphaspektrum

- Uraniumgehalt
$$w_U = \frac{N_{U8}}{N_{U4}} \cdot \frac{C_{A,sp} \cdot V_{sp}}{a_0 \cdot m_{pr}} \quad (3)$$

- probenchemische Ausbeute
$$\eta_U = \frac{N_{U2}}{G \cdot t_M \cdot C_{A,sp} \cdot V_{sp}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Hierbei sind

N - Gesamtimpulszahl eines Alphapeaks, $C_{A,sp}$ - Aktivitätskonzentration des ^{232}U -Spikes, V_{sp} - Volumen der eingesetzten Spikelösung, m_{pr} - Probenmasse, t_M - Meßzeit, G - Geometriefaktor der Meßkammer, $a_0 = 12.38 \text{ mBq}/\mu\text{g}$.

Bei der Berechnung der Gesamtimpulszahl N ist zu berücksichtigen, daß

- die Alphapeaks asymmetrisch sind und im niedereenergetischen Bereich einen mehr oder weniger intensiven "Schweif" aufweisen, der zu Peaküberlappungen führen kann;
- es zu einer natürlichen Peaküberlappung von ^{235}U mit ^{238}U und ^{234}U , sowie ggf. von ^{228}Th und ^{232}U kommt (Tabelle 2).

Bei der Auswertung der gemessenen Alphaspektren wurde deshalb mit relativ weiten, aber jeweils gleich großen Summationsbereichen von etwa 500 keV je Peak gearbeitet. Natürliche Peaküberlappungen wurden rechnerisch eliminiert.

Der statistische Fehler der Impulszahl berechnet sich zu

$$\Delta N = \sqrt{N} \quad (5)$$

Der Fehler des Aktivitätsverhältnisses beträgt folglich

$$\frac{\Delta(AU)}{AU} = \sqrt{\frac{1}{N_{U8}} + \frac{1}{N_{U4}}} \quad (6)$$

und der statistische Fehler der Uraniumgehalte ist

$$\left. \frac{\Delta w_U}{w_U} \right|_{\text{Stat}} = \sqrt{\frac{1}{N_{U8}} + \frac{1}{N_{U2}}} \quad (7)$$

Der Gesamtfehler der Uraniumgehalte beinhaltet zusätzlich den Eichfehler der Spikelösung ($\approx 1\%$) sowie Volumen- und Massenfehler (je 0.5%). Damit gilt

$$\frac{\Delta w_U}{w_U} = \frac{\Delta w_U}{w_U} \Big|_{\text{Stat}} + 0.020 \quad (8)$$

Die Genauigkeit der Uraniumbestimmung beträgt bei praktischen Messungen etwa 5% .

2.4. Grundlagenuntersuchungen zum Meßverfahren

2.4.1. Kalibrierung des ^{232}U -Spikes

Ein Aliquot ^{232}U wurde vom Institut für Geochemie und Analytische Chemie V. I. Vernadskij der AdW der UdSSR bezogen. Die Reinheit der ^{232}U -Lösung wurde alphaspektrometrisch getestet. Dabei konnte kein ^{238}U nachgewiesen werden ($^{238}\text{U}/^{232}\text{U} < 3 \cdot 10^{-4}$).

Durch Verdünnen der ^{232}U -Lösung in 0.14 M HNO_3 wurde die verwendete Spikelösung hergestellt und bei $T = 20^\circ\text{C}$ gegen drei verschiedene Uraniumstandards geeicht. Eine Übersicht über die Standardlösungen gibt Tabelle 3. Die in dieser Tabelle aufgeführten Aktivitätsverhältnisse AU wurden bei den Eichmessungen ermittelt.

Die Ergebnisse der Spikekalibrierung sind in Tabelle 4 zusammengefaßt. Der Mittelwert, der auf den 10. 7. 1979 bezogenen Aktivitätskonzentration $C_{A,sp}$ beträgt (63.4 ± 0.5) mBq/ml. Das entspricht einem Uraniumäquivalent von (5.12 ± 0.04) $\mu\text{g/ml}$.

Die Aktivitätsabnahme der Spikelösung durch die radioaktive Umwandlung des ^{232}U ($T_{1/2} = 73.6\text{ a}$) wurde in Jahresabständen berücksichtigt.

Tabelle 3: Übersicht über die Uraniumstandardlösungen

Standard	Uranium	AU	Ausgangsmaterial
S1	131.18 $\mu\text{g/ml}$	1.00 \pm 0.01	natürl. U (Blech)
S2	89.1 $\mu\text{g/ml}$	0.335 \pm 0.004	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p. a.)
S3	23.137 mg/g	0.143 \pm 0.003	stark angereichertes U

Tabelle 4: Ergebnisse der Spikekalibrierung ($T = 20^\circ\text{C}$)

Datum	V_{sp} (ml)	m_{U} (μg)	$C_{\text{A,sp}}$ (mBq/ml)
9./10.7.79	10.00 \pm 0.05	131.2 \pm 0.7	63.6 \pm 0.9
11./12.7.79	20.00 \pm 0.10	131.2 \pm 0.7	63.5 \pm 0.6
16./18.2.81	5.00 \pm 0.02	131.2 \pm 0.7	62.1 \pm 1.0 (63.1) 2)
25./28.2.81	5.00 \pm 0.02	89.5 \pm 1.0 1)	61.6 \pm 0.7 (62.6) 2)
28.4./4.5.81	5.00 \pm 0.02	26.68 \pm 0.05 1)	63.1 \pm 0.7 (64.1) 2)

1) korregiert auf natürliches Uranium

2) korregiert auf 10. 7. 79

2.4.2. Probenchemische Ausbeuten

Die Ausbeute der vorn beschriebenen Probenchemie zeigte einen deutlichen Einfluß des Extraktionsschrittes. Im Extraktionssystem A lag die mittlere Ausbeute bei 40 %, im Extraktionssystem B und C zwischen 70 und 80 %, wobei Spitzenwerte von 90 % erreicht wurden. Die Ausbeute der Probenchemie kann damit als gut eingeschätzt werden. Die größten Uraniumverluste treten wahrscheinlich bei der Mitfällung und z. T. bei der elektrolytischen Präparatherstellung auf.

2.4.3. Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Reproduzierbarkeit des gesamten Meßverfahrens wurde durch die Analyse von fünf Duplikatproben getestet. Weiterhin wurden vier 30 l Proben in 15 l Portionen geteilt und analysiert (Überprüfung der Probenchemie ohne Probenahme). Die Ergebnisse dieser Messungen enthält Tabelle 5. Die dort angeführten Werte sind Verhältniszahlen und sollten theoretisch 1.00 sein. Die statistischen Fehler der Verhältniszahlen betragen etwa 3 %. In diesem Bereich liegen die meisten Werte.

Tabelle 5: Reproduzierbarkeit des Meßverfahrens

Probe	$w_U(2)/w_U(1)$	AU(2)/AU(1)	
ED 2	0.97	0.98	
ED 4	1.11	0.99	
ED 5	-	1.00	
UG 2	-	1.00	
KD 1	0.96	1.00	
F 18	0.99	1.04	} geteilte Proben
F 4	1.02	1.03	
T 4	1.01	1.01	
T 2	1.03	0.99	
Mittelwert	1.01 ± 0.05	1.00 ± 0.02	

Um die Reproduzierbarkeit der Alphaspektrometrie, insbesondere den Auswertalgorithmus zu überprüfen, wurden einige Präparate im Alphaspektrometer des SAAS Lohmen gemessen. Die Ergebnisse dieses Laborvergleichs sind in Tabelle 6 dargestellt. Die Meßwerte stimmen im Rahmen der statistischen Fehlergrenzen überein.

Tabelle 6: Laborvergleich zur Alphaspektrometrie

Präp.	$^{228}\text{Th}/^{232}\text{U}$	$^{228}\text{Th}/^{224}\text{Ra}$	Labor
8	0.150 ± 0.006	1.012 ± 0.052	Tri-Car
	0.154 ± 0.008	1.050 ± 0.072	SAAS
	$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	$^{238}\text{U}/^{232}\text{U}$	
11	2.01 ± 0.02	-	Tri-Car
	2.02 ± 0.02	-	SAAS
12	1.00 ± 0.01	0.391 ± 0.005	Tri-Car
	1.03 ± 0.01	0.396 ± 0.010	SAAS

2.4.4. Geometriefaktor der Meßkammer und Abschätzung der Nachweisgrenzen

Für die unterschiedlichen Präparat-Detektor-Abstände s wurden die Geometriefaktoren G der Meßkammer ermittelt (GELLERMANN u. a., 1981). Die Meßergebnisse enthält Tabelle 7. Zur Kontrolle der Messungen wurden die Geometriefaktoren nach der Polynomformel von BACHMANN und WEISS (KOMAREK, 1967) berechnet. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Werten ist sehr gut.

Nach einem Detektorwechsel erhöhten sich die Geometriefaktoren, wahrscheinlich infolge der größeren aktiven Detektorfläche, um 4 %.

Tabelle 7: Geometriefaktoren der Meßkammer

s (mm)	gemessen	G berechnet
2.5	0.222 ± 0.003	0.222
6.0	0.114 ± 0.002	0.115
8.0	0.081 ± 0.002	0.080

Mit Hilfe der Geometriefaktoren ist es möglich, die Nachweisgrenzen des Alphaspktrometers abzuschätzen. Soll ein beliebiges Aktivitätsverhältnis AU zweier etwa gleichaktiver Nuklide mit dem relativen statistischen Fehler f_{AU} bestimmt werden, so ist dazu eine Mindestaktivität des Präparates von

$$A_{\min} = \frac{2}{G \cdot t_M \cdot f_{AU}^2} \quad (9)$$

notwendig (GELLERMANN u. a., 1981). Bei einer Meßgenauigkeit von 10 % und einem Geometriefaktor $G = 0.22$ ergibt sich bei Meßzeiten von 10^5 s eine untere Nachweisgrenze von

$A_{\min} \approx 9$ mBq. Dieser Wert entspricht etwa $0.7 \mu\text{g}$ U bzw. $2.2 \mu\text{g}$ Th. Bei praktisch durchaus vertretbaren Meßzeiten von $4 \cdot 10^5$ s sinkt die Nachweisgrenze auf 2.3 mBq, das entspricht $0.18 \mu\text{g}$ U bzw. $0.55 \mu\text{g}$ Th. In 30 l Wasserproben, die mit einer chemischen Ausbeute von 70 % und mehr analysiert werden können, sind folglich $0.01 \mu\text{g/l}$ Uranium nachweisbar.

2.4.5. Nulleffekt des Alphaspktrometers

Langzeitmessungen des Nulleffektes Z_0 für drei wichtige Energiebereiche sind in Bild 4 dargestellt. Zur Überprüfung linearer Trends

$$Z_0 = a + b \cdot t_D \quad (10)$$

(t_D - Zeit seit Inbetriebnahme des Detektors; in Tagen) wurde eine Regressions- und Korrelationsanalyse (SACHS, 1972) dieser Daten durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 8 zusammengefaßt sind. Für beide Uraniumisotope ist der Nulleffekt stabil, während beim ^{228}Th ein leichtes Anwachsen mit der Zeit nachweisbar ist. Dieses Anwachsen wird von Rückstoß-

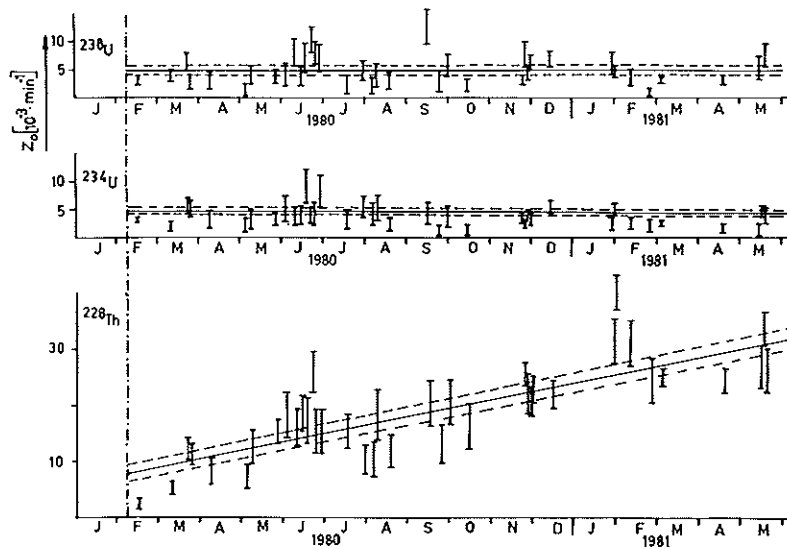


Bild 4: Langzeitmessungen des Nulleffektes in drei verschiedenen Energiebereichen

Tabelle 8: Regressions- und Korrelationsanalyse des Nulleffektes

r - Korrelationskoeffizient

v - Zahl der Meßwerte

Nuklid	E_{α} (MeV)	a (10^{-3} min^{-1})	b ($10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ d}^{-1}$)	r	v
^{238}U	3.65...4,22	4.8 ± 0.8	-0.001 ± 0.003	-0.046	38
^{234}U	4.41...4.78	4.3 ± 0.5	-0.003 ± 0.002	-0.258	38
^{228}Th	4.95...5.46	7.2 ± 1.5	0.052 ± 0.006	0.826	38

kernen, die sich auf der Detektoroberfläche absetzen, hervorgerufen. Da sich die Energiebereiche des ^{228}Th und ^{232}U überlappen, kommt es zu einem leichten Anstieg des ^{232}U -Nulleffektes.

Abgesehen von Messungen an der unteren Nachweisgrenze sind die

Nulleffekte gering. Aufgrund der guten Stabilität besonders im Energiebereich von ^{234}U und ^{238}U bereitet ihre Berücksichtigung bei der Meßauswertung keine Schwierigkeiten.

3. Ursachen der Isotopenfraktionierung des Uraniums in der Natur

Wie das konstante Massenverhältnis $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ zeigt, ist die natürliche Isotopenfraktionierung der Uraniumisotope aufgrund des Massenunterschiedes äußerst gering. Zur Erklärung der großen beobachteten Isotopenfraktionierung im System ^{238}U - ^{234}U mit einem maximal gemessenen Aktivitätsverhältnis im Grundwasser von mehr als 30 (GILKESON und COWART, 1980) müssen deshalb andere Mechanismen betrachtet werden. ^{234}U entsteht aus ^{238}U durch eine Alpha- und zwei Betaumwandlungen (Bild 5). Die bei diesen Umwandlungen auftretenden Rückstoßenergien sind die Hauptursache für das unterschiedliche Lösungsverhalten der Uraniumisotope. Tabelle 9 gibt einen Überblick über die wichtigsten Umwandlungen und die dabei auftretenden Rückstoßenergien. Die dominierende Rolle kommt der Alphaumwandlung des ^{238}U zu, aber auch die Rückstoßenergien der Beta- und Gammaumwandlung des ^{234m}Pa erreichen mit ca. 5 eV einen Wert, der in der Größenordnung der Gitterenergie liegt. Der Beitrag des Gammaquants ist, bedingt durch die geringe Übergangswahrscheinlichkeit von 0.59 %, von untergeordneter Bedeutung.

Tabelle 9: Rückstoßenergien bei radioaktiven Umwandlungen der Anfangsglieder der ^{238}U -Umwandlungsreihe
(† aus WEAIST, 1977)

Nuklid	Umwandlung	Max. Energie † (keV)	Rückstoßenergie (eV)
^{238}U	α	4195	$72 \cdot 10^3$
^{234}Th	β	191	0.45
^{234}Th	γ	93	0.04
^{234m}Pa	β	2290	5.37
^{234m}Pa	γ	1001	4.58

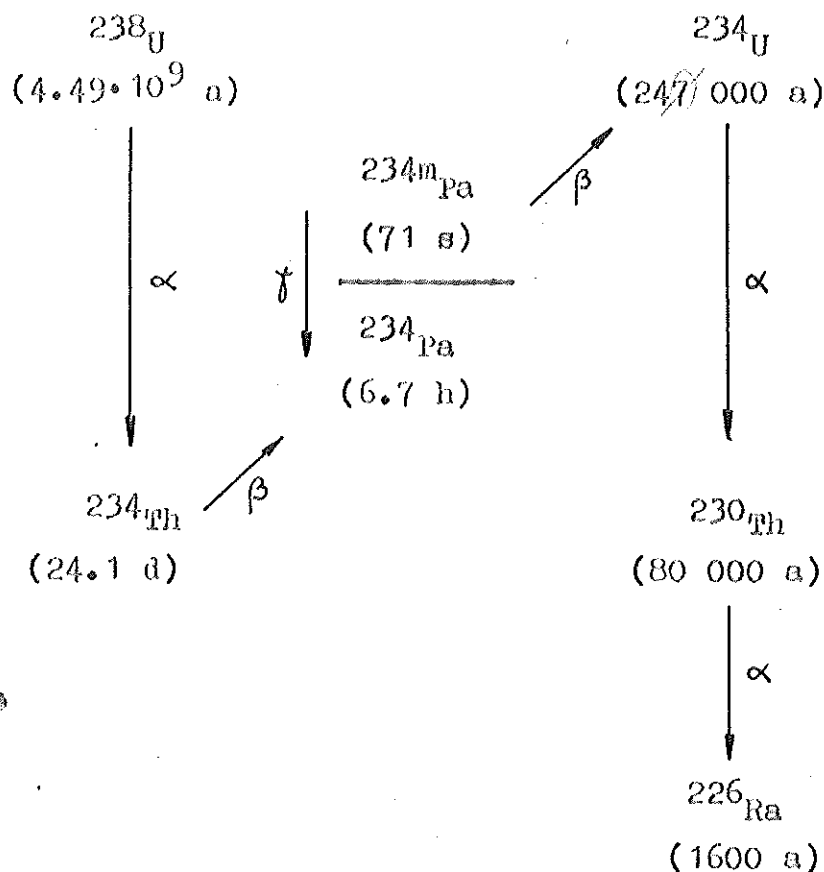


Bild 5: Anfangsglieder der ^{238}U -Umwandlungsreihe

In Tabelle 10 sind die bisher in der Literatur diskutierten Fraktionierungsmechanismen zusammengestellt. Während in den 60er Jahren ausschließlich der Mechanismus der bevorzugten Löslichkeit als Ursache der beobachteten Nichtgleichgewichte angesehen wurde, rückte nach Erscheinen der Arbeit von KIGOSHI (1971) der Ejektionsmechanismus immer mehr in den Vordergrund. Die Ätzung von Rückstoßspuren könnte in der Aerationzone zur Isotopenfraktionierung beitragen. Es ist noch weitgehend ungeklärt, welcher Mechanismus unter konkreten geochemischen Bedingungen überwiegt.

Bei der ursprünglichen Konzeption des Ejektionsmechanismus ging KIGOSHI davon aus, daß die Aufenthaltszeit des ^{234}Th im Wasser wesentlich größer als seine mittlere Lebensdauer von 35 d ist. Das Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U}$ im Grund-

wasser müßte folglich größer 1.0 sein; eine Annahme, die KIGOSHI mit späteren Messungen bestätigen konnte (KIGOSHI, 1973). Neuere Messungen von HUSSAIN und KRISHNASWAMI (1980) an indischen Grundwässern ergaben jedoch stets Aktivitätsverhältnisse $^{234}\text{Th}/^{238}\text{U} \ll 1.0$. Das bedeutet, daß ^{234}Th sehr schnell ausgefällt bzw. adsorbiert wird. Für die Isotopenfraktionierung des Uraniums ergeben sich hieraus zwei Konsequenzen:

1. Der Ejektionsmechanismus wirkt nur unter speziellen geochemischen Bedingungen bei denen Th löslich ist (sh. LANGMUIR und HERMAN, 1980);
2. Das in der sorbierten Phase aus ^{234}Th entstehende ^{234}U ist leicht löslich und trägt so zum ^{234}U -Überschuß im Wasser bei.

Beide genannten Punkte lassen sich im Prinzip durch Messungen überprüfen. Diese Messungen wurden im Rahmen der hier vorgelegten Arbeiten nicht ausgeführt, sollten jedoch in eine eventuelle Fortsetzung der Arbeiten einbezogen werden.

In gelöster Form unterscheiden sich die Uraniumisotope nur durch ihre Atommassen. Sie verhalten sich deshalb bei allen natürlichen Prozessen identisch.

Tabelle 10: $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ Fraktionierungsmechanismen

Fraktionierungsmechanismus	Besonderheit	Experimenteller Nachweis	Literatur
Bevorzugte Löslichkeit von U-234 gegenüber U-238	- infolge Gitterstörungen durch α -Rückstoß	Lösungsexperimente mit Pechblende ergaben: $\text{AU}_{\text{Lösung}} > 1.0$ vor Glühen $\text{AU}_{\text{Lösung}} = 1.0$ nach Glühen	CHALOV, 1969
	- infolge höheren Oxidationspotentials durch Versetzungen nach α -Rückstoß	Untersuchung d. Wertigkeitsfraktionen in Gesteinen/Sedimenten ergibt $\text{AU}_{\text{IV}} < 1.0 < \text{AU}_{\text{VI}}$	CHALOV und MERKULOVA, 1966; KOLODNY und KAPLAN, 1970;
	- durch Aufbrechen chemischer Bindungen		ROSHOLT u. a., 1964
	- wachsende Wertigkeit durch zweifache β^- -Umwandlung		KOLODNY und KAPLAN, 1970
Rückstoßejektion von Th-234 über die Phasengrenze fest/flüssig	Ejektionswahrscheinlichkeit nimmt mit abnehmendem Korndurchmesser zu	Anwachsen von Th-234 mit der Zeit in wässriger Lösung mit Zirkonsand	KIGOSHI, 1971
Ätzung von Rückstoßspuren	nur bei abwechselnder Luft- und Wasserfüllung der Porenräume	Modellexperimente mit Pu-239, U-235	FLEISCHER und RAABE, 1978
Chemische Fraktionierung durch Lösung von Th-234 oder Pa-234	praktisch auszuschließen	---	---

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1. Untersuchungen zu hydraulischen Verbindungen und zur Genese der Mineralwässer von Bad Brambach

4.1.1. Problemstellung und hydrogeologische Übersicht

Das im südlichen Vogtland gelegene Bad Brambach ist hydrogeologisch durch das Auftreten radioaktiver Mineralwässer charakterisiert, die z. T. in Quellen zutage treten und als Heilwässer genutzt werden. Untersuchungen zu hydraulischen Verbindungen und zur Genese der Mineralwässer von Bad Brambach sind notwendig, um zu genaueren Einsichten in das Quellregime dieses Territoriums zu gelangen und auf deren Grundlage eine fundierte Abgrenzung eines Quellschutzbezirktes vorzunehmen (BUCHHELM und WATZNAUER, 1976). Isotopenhydrogeologische Untersuchungen wurden zu diesem Zweck schon früher durchgeführt. Bisher wurden neben Messungen des in diesem Gebiet verstärkt auftretenden Radons (SCHIEFFNER und WEIDIG, 1912; LUDWIG und WITTE, 1925; HERRMANN, 1968) auch erste Analysen stabiler Isotope (MICHLER, 1972), Edelgasisotope (JORDAN u. a., 1979) und Tritiumanalysen (TAUCHERT u. a., 1974) publiziert. Messungen der Uranium- und Radiumkonzentrationen in den Quellwässern führten SCHEEL und HERRMANN (1965) aus (sh. auch SCHEEL, 1967).

Eine Lageskizze des Quellgebietes zeigt Bild 6. Im Untersuchungsgebiet treten zwei Grundwasserleiter auf. Der obere, unbedeckte Lockergesteinsgrundwasserleiter der Talaue besteht aus vergrustem Fichtelgebirgsgranit mit lokal unterschiedlicher Mächtigkeit und enthält Süßwasser. Im darunter befindlichen Kluftgrundwasserleiter des Fichtelgebirgsgranits ist die Wasserführung an ein NNW-SSO streichendes Spaltensystem ("Vogtsches Spaltensystem") gebunden. Dieser Grundwasserleiter enthält Mineralwässer. Als primäre Quelle des Uraniums ist der fichtelgebirgische Granitkörper anzusehen (BUCHHELM und WATZNAUER, 1976). Einem umfassenderen Überblick über die Hydrogeologie des Untersuchungsgebietes gab MICHLER (1973).

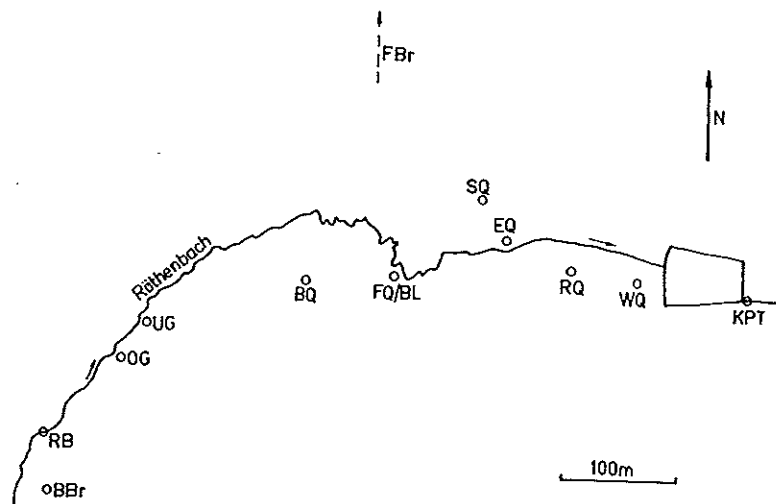


Bild 6: Lageskizze des Quellgebietes Bad Brambach. Bezeichnungen der Probenahmeorte entsprechen den Abkürzungen in Tabelle 11

4.1.2. Meßergebnisse und allgemeine hydrogeologische Interpretation

Im Untersuchungsgebiet Bad Brambach wurden zwischen Juli 1978 und Juni 1981 insgesamt 24 Wasserproben entnommen und analysiert. Um Anhaltspunkte über das Wasser in der Aerationzone zu erhalten, wurde darüberhinaus eine Grasprobe aus dem zentralen Kurparkgelände zwischen Radon- und Wiesenquelle untersucht.

In Tabelle 11 sind die untersuchten Wässer charakterisiert. Gleichzeitig werden neue Ergebnisse von Tritiumanalysen mitgeteilt. Die in Tabelle 11 eingeführten Abkürzungen werden im weiteren zur Kennzeichnung der Proben benutzt. Eine zusammenfassende Darstellung der Uraniumanalysen gibt Tabelle 12. Die Uraniumgehalte sind, besonders wenn man die teilweise hohe Radonaktivitätskonzentration der Mineralwässer (Radonquelle et-

wa 30 kBq/l) betrachtet, überraschend niedrig. Bei der Untersuchung finnischer Grundwässer mit ähnlich hohen Radonaktivitäten fanden ASIKAINEN und KALLOS (1979) Uraniumgehalte zwischen 1000 bis über 10 000 ppb. Während die ermittelten Uraniumgehalte der Oberen und Unteren Grenzquelle im Rahmen der Meßfehler mit den von SCHLÖL und HERRMANN (1965) erhaltenen Werten übereinstimmen, sind die Uraniumgehalte der Mineralwasserquellen deutlich geringer als die von den genannten Autoren angegebenen Werte.

Auf der Grundlage der Uraniumdaten lassen sich die Quellen bzw. Brunnen in Gruppen ähnlicher Zusammensetzung einteilen (GELLERMANN und FRÖHLICH, 1981).

Gruppe 1: Radonquelle, Eisenquelle, Schillerquelle sowie Bohrloch bei der Fischerquelle. Charakteristischer Uraniumgehalt 2.5 ppb, Aktivitätsverhältnis 2.8...2.9.

Gruppe 2: Obere und Untere Grenzquelle. Charakteristischer Uraniumgehalt 25 ppb, Aktivitätsverhältnis 2.0.

Gruppe 3: Wiesenquelle, Bosequelle, u. U. Bahnhofbrunnen. Bei unterschiedlichem Uraniumgehalt gleiches Aktivitätsverhältnis von 1,0. Ob der Bahnhofbrunnen wirklich in diese Gruppe gehört ($AU = 0.88 \pm 0.02$), kann aus den vorliegenden Daten noch nicht exakt entschieden werden.

Die restlichen beiden Grundwasserproben sind keiner dieser Gruppen eindeutig zuzuordnen und müssen gesondert betrachtet werden.

In Bild 7 ist die hier vorgenommene Klassifikation der untersuchten Grundwässer veranschaulicht.

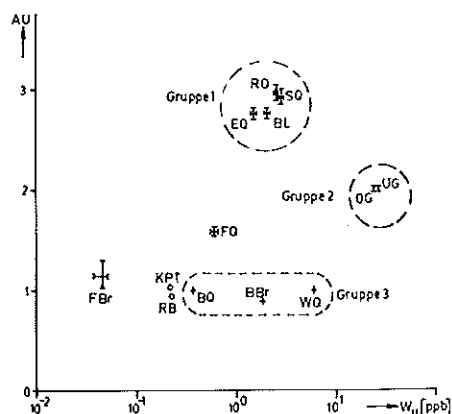


Bild 7:

Hydrogeochemische Klassifizierung der untersuchten Grundwässer nach U-Isotopenanalysen.

o - Oberflächenwasser

Tabelle 11: Charakteristik der untersuchten Wässer im Gebiet Bad Brambach sowie Ergebnisse von Tritiumanalysen (Messungen des Tri-Car-Labors der BA Freiberg)

	Art der Fassung ¹⁾	Teufe (m)	Mineralwassertyp ²⁾	Rn-Aktiv. konzentration (kBq/l)	TR ³⁾
Radonquelle (RQ)	QF	6	r-Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄ -S	29,64 ²⁾	17 ± 2
Eisenquelle (EQ)	QF	5	fe-r-Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄ -S	2,30 ²⁾	35 ± 3
Schillerquelle (SQ)	QF	6	r-Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄ -S	6,22 ²⁾	-
Wiesenquelle (WQ)	SB	5	r	2,43 ²⁾	75 ± 5
Fischerquelle (FQ)	SB	6		0,47 ⁵⁾	53 ± 4
Bohrloch b. d. FQ (BL)	TB	103		-	-
Bosequelle (BQ)	SB	5	r ⁴⁾	2,48 ⁴⁾	-
Obere Grenzquelle (OG)	TB	105	r-Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄ -S	7,64 ²⁾	25 ± 2
Untere Grenzquelle (UG)	TB	110	r-Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄	2,36 ²⁾	56 ± 4
Bahnhausbrunnen (BBr)	SB	5		0,88 ⁴⁾	-
Falklandbrunnen (FBr)	SB	5		0,21 ⁴⁾	-
Röthenbach (RB)		-			-
Kurparkteich (KPT)	OW	-			-

1) QF - Quellfassung; SB - Schürfburgen; TB - Tiefbrunnen; OW - Oberflächenwasser

2) fe - eisenhaltig; r - radioaktiv; S - Säuerling; Angaben nach EGBERTER (1978)

3) TR = Tritiumratio = $1 \cong 1 \cdot 10^{-18} \frac{\text{T-Atome}}{\text{H-Atome}}$

4) nach LUDEWIG und WITTE (1925)

5) nach MICHLER (1973) für das Jahr 1954

Tabelle 12: Meßergebnisse Bad Brambach

	Tag d. Probe- nahme	w_U (ppb)	ΔU	Leitfähig- keit ¹⁾ (mS/cm)
RQ	020778	2.5	3.03 ± 0.13	-
RQ	070679	2.5	2.77 ± 0.08	1.70 ²⁾
RQ	180679	2.41 ± 0.11	3.10 ± 0.06	1.72 ²⁾
BQ	070679	1.6	2.78 ± 0.12	1.11 ²⁾
BQ	120580	1.46 ± 0.07	2.72 ± 0.06	1.12
SQ	170679	-	2.84 ± 0.10	-
SQ	120580	2.58 ± 0.12	2.93 ± 0.07	1.79
WQ	130580	4.5 ± 1.0	1.02 ± 0.03	-
WQ	180980	6.04 ± 0.29	0.98 ± 0.02	0.34
FQ	130580	0.75 ± 0.25	1.49 ± 0.07	-
FQ	110681	0.61 ± 0.03	1.69 ± 0.04	0.18
BL	130580	2.6 ± 0.51	2.80 ± 0.11	-
BL	110681	2.05 ± 0.08	2.78 ± 0.05	0.51
BQ	180980	0.46 ± 0.02	0.98 ± 0.03	0.14
OG	180679	24.8 ± 1.3	2.05 ± 0.02	1.70 ²⁾
OG	120580	26.2 ± 1.4	1.96 ± 0.03	1.76
UG	070679	30	2.01 ± 0.02	0.86 ²⁾
UG	070679	28.6 ± 1.8	2.01 ± 0.02	0.86 ²⁾
MBr	170980	0.042 ± 0.005	1.15 ± 0.14	0.14
BBr	170980	1.93 ± 0.09	0.88 ± 0.02	0.32
RB	070679	-	0.98 ± 0.04	-
RE	120580	0.23 ± 0.02	0.93 ± 0.05	0.1
KPT	070679	-	1.13 ± 0.07	-
KPT	120580	0.20 ± 0.02	1.05 ± 0.04	-
Gras- probe	130580	(0.10 ± 0.01)	1.17 ± 0.08	w_U in ppm bezogen auf Trockenmasse

1) bei 20 °C

2) KAISER (1981)

Aus dieser Klassifikation können folgende hydrogeologisch relevante Schlußfolgerungen abgeleitet werden:

1. Die Mineralquellen fördern genetisch einheitliches Wasser. Der deutlich geringere Uraniumgehalt sowie das leicht reduzierte Aktivitätsverhältnis der Eisenquelle können durch Mischung des Mineralwassers mit Süßwässern aus dem Lockergesteinsbereich der Talaue erklärt werden.
2. Das Bohrloch bei der Fischerquelle und die Mineralquellen stehen - sofern die auffallende Übereinstimmung der Meßwerte nicht als zufällig interpretiert wird - in einer engen Beziehung. Dieses Ergebnis ist insofern Überraschend, da das Bohrloch seit langem nur noch Süßwasser fördert und aus diesem Grund eine Wechselwirkung mit den Mineralwässern meist vernachlässigt wurde. Hieraus resultierende hydrogeologischen Modellvorstellungen werden im nächsten Abschnitt genauer diskutiert.
3. Die Obere und Untere Grenzquelle fördern genetisch einheitliches Wasser, das sich signifikant vom Wasser der weiter östlich gelegenen Mineralquellen und auch vom etwa gleich-tiefen Bohrloch bei der Fischerquelle unterscheidet. Wahrscheinlich stammt das Wasser der Grenzquellen aus einem anderen Teil des NNE-SSW streichenden Vogtschen Spaltensystems, welcher nicht oder nur gering mit den weiter östlich gelegenen Spaltensystemen in Verbindung steht.
4. Die Wässer der Wiesenquelle, Bosequelle und vom Bahnhofbrunnen stammen aus dem oberen unbedeckten Lockergesteinsgrundwasserleiter der Talaue. Während die Wiesenquelle im zentralen Teil der Talaue liegt, befindet sich die Bosequelle am Rand der Talaue und faßt sicher auch aus südlicher Richtung zufließende Hangsickeranteile.
Die Messungen zeigen, daß im Lockergesteinsbereich der Uraniumgehalt des Grundwassers lokal schwankt, man jedoch mit einem einheitlichen Aktivitätsverhältnis von 1.0 rechnen kann. Inwieweit der auffällig hohe Uraniumgehalt mit der Vorgeschichte der Wiesenquelle als radioaktive Mineral-

quelle zusammenhängt, muß vorerst noch offenbleiben.

Der Falklandbrunnen befindet sich am Südhang des Hengstberges im Gneisgebiet und weist einen sehr niedrigen Uraniumgehalt auf. Er könnte repräsentativ für die aus nördlicher Richtung in die Talaue fließenden Wässer sein, für die folglich mit sehr niedrigem Uraniumgehalt und einem Aktivitätsverhältnis von etwa 1.0 gerechnet werden muß.

Das Wasser der Fischerquelle ist eine Mischung aus Mineralwässern (Gruppe 1) und oberflächennahem Süßwasser (Gruppe 3), wobei letzteres überwiegt.

Der Röthenbach als das beherrschende Oberflächengewässer des Untersuchungsgebietes wurde an zwei Stellen beprobt: zum einen etwa 150 m stromoberhalb der Grenzquellen zum anderen am Auslauf des Kurparkteiches. Zwischen diesen beiden, etwa 1 km entfernten Punkten befindet sich das Kurparkgelände mit den radioaktiven Quellen. Man beobachtet auf dieser Strecke eine geringe, aber statistisch signifikante Zunahme des Aktivitätsverhältnisses, die durch geringe Mineralwasserzuflüsse bedingt sein kann.

Der Uraniumgehalt des Röthenbaches ist niedrig, so daß Uferfiltratanteile, die in den Lockergesteinsgrundwasserleiter gelangen, den Uraniumgehalt des Wassers auf keinen Fall erhöhen.

Aus den Analysenergebnissen der Grasprobe kann abgeschätzt werden, daß der Uraniumgehalt im Sickerwasser der oberen Bodenschichten gering ist und das Aktivitätsverhältnis etwas über 1.0 liegt. Als Ort für die Entstehung von Uraniumanomalien kommt die obere Bodenzone somit nicht in Frage.

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, treten geringe zeitliche Variationen der Meßwerte auf. Diese Beobachtung ist nicht ungewöhnlich, da auch die anderen hydrochemischen Parameter der Quellen und Brunnen zeitlich etwas schwanken (MICHLER, 1974). Die grundlegenden hydrogeologischen Aussagen werden hiervon in keiner Weise beeinflusst.

Die hier aus der allgemeinen hydrogeologischen Situation und

den Uraniumdaten abgeleitete Klassifikation der Mineralwässer und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen stimmen weitgehend mit klassisch gewonnenen Ergebnissen überein. Diese gute Übereinstimmung weist auf die Brauchbarkeit der Uraniumisotope, insbesondere des Aktivitätsverhältnisses zur Klassifizierung von Grundwässern hin. Im nächsten Abschnitt wird gezeigt, daß aus den Uraniumanalysen weitere quantitative (Mischungsberechnungen) und qualitative Aussagen (hydraulische Verbindung zwischen Bohrloch bei der Fischerquelle und Mineralquellen) abgeleitet werden können, die mit klassischen geochemischen Untersuchungen bisher noch nicht in der Schärfe erhalten worden waren.

4.1.3. Mischungsberechnungen und spezielle hydrogeologische Probleme im Untersuchungsgebiet Bad Brambach

Von OSMOND u. a. (1974) sowie BRIEL (1976, zitiert nach OSMOND, 1980) wurde der Einsatz der Uraniumisotope als Indikator von Grundwassermischungsprozessen demonstriert. Die nachfolgenden Abschätzungen von Wassermischungen im Untersuchungsgebiet Bad Brambach basieren auf dem von BRIEL (1976) beschriebenen Ansatz.

Bei einer Zweikomponentenmischung gelten die Bilanzgleichungen

$$V_1 + V_2 = V \quad (\text{Volumenbilanz}) \quad (11)$$

$$w_1 \cdot V_1 + w_2 \cdot V_2 = w \cdot V \quad (\text{Uraniumbilanz}) \quad (12)$$

$$AU_1 \cdot w_1 \cdot V_1 + AU_2 \cdot w_2 \cdot V_2 = AU \cdot w \cdot V \quad (\text{U-234-Bilanz}) \quad (13)$$

Hieraus erhält man zwei unabhängige Gleichungen für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses:

$$\frac{V_1}{V} = \frac{w - w_2}{w_1 - w_2} \quad \text{und} \quad (14)$$

✓ Kaut. D. R. K.

10.10.1976

$$\frac{V_1}{V} = \frac{X_1 - X_2}{X_1 - X_2} \quad (15)$$

Die hier eingeführte Größe X berechnet sich zu

$$X = w_U (AU - 1) \quad (16)$$

Nach Definition ist X in der selben Maßeinheit wie der Uraniumgehalt anzugeben (ppb). Die in der Literatur verwendete Bezeichnung ^{234}U -Überschuß (excess) ist nicht günstig gewählt, da sie die Benutzung SI-fremder Einheiten (Äquivalentgehalte) verlangt. Es wird deshalb vorgeschlagen, X als ^{238}U -Defizit zu bezeichnen und zu interpretieren.

Aus Gl. (14) und (15) ist sofort ersichtlich, daß Wassermischungen im X(w)-Diagramm Geraden der Form

$$X(w) = X_2 + \frac{X_1 - X_2}{w_1 - w_2} (w - w_2) \quad (17)$$

ergeben. Diese Geradendarstellung ermöglicht eine Identifizierung geochemischer Prozesse, die die Mischungsbilanz verfälschen können (Bild 8a) oder gibt Hinweise auf Mehrkomponentenmischungen. Bei einfachen geochemischen Bilanzen sind solche Aussagen meist nicht möglich und werden hypothetisch vernachlässigt.

In Bild 8 sind die gemittelten Meßergebnisse der Mineralquellen, des Bohrlochs bei der Fischerquelle, der Fischerquelle und der Bosequelle im X(w)-Diagramm aufgetragen.

Die Meßpunkte liegen auf der eingezeichneten Mischungsgeraden, an deren Enden zum einen Radon- und Schillerquelle als Repräsentanten des unverdünnten Mineralwassers und zum anderen die Bosequelle als repräsentatives SUBwasser des Lockergesteinsgrundwasserleiters stehen. Die ohne Berücksichtigung der Einzelfehler berechnete Ausgleichsgerade (SACHS, 1972) lautet

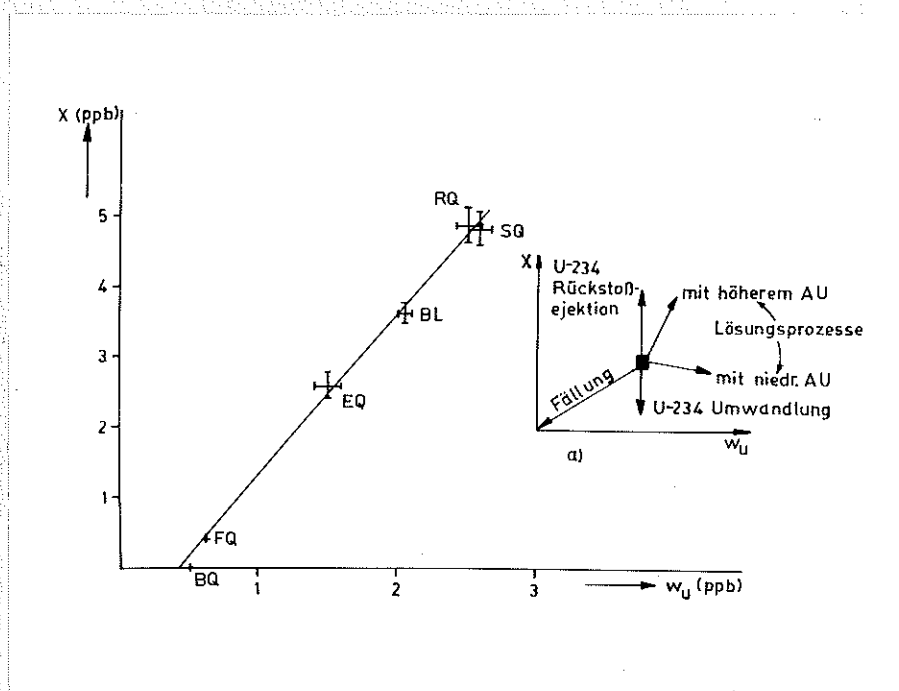


Bild 8: Mischungsdiagramm für Grundwasser im Gebiet Bad Brambach

a) Wirkung physikalischer und chemischer Prozesse auf das Mischungsdiagramm

$$X_{\text{ppb}_7} = (1.01 \pm 0.12) + (2.32 \pm 0.03) \cdot w_{\text{ppb}_7} \quad (18)$$

Sie ist statistisch signifikant (Korrelationskoeffizient $r = 0.9985 > r_{0.001}$).

Aus den Mischungsgleichungen können somit die Anteile des zuzusitzenden Süßwassers in den untersuchten Wässern bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnung enthält Tabelle 13.

Zum Vergleich wurden Mischungsbilanzen auf der Grundlage von Leitfähigkeits- und Tritiummessungen mit aufgeführt.

Im Bereich der Meßgenauigkeiten übereinstimmende Mischungsanteile ergeben sich für die Fischerquelle (mehr als 90 % Süßwasser) und die Eisenquelle (35...45 % Süßwasser). Die gegenüber der Leitfähigkeitsmischung etwas höheren Süßwasseranteile.

Tabelle 13: Anteile des zuzitzenden Süßwassers (V_1/V) an Wässern aus dem Untersuchungsgebiet Bad Brambach (Angaben in %)

	Indikator			
	X	w	Leitf.	Tritium
Bohrloch b. FQ	26 \pm 2	24 \pm 3	76	-
Eisenquelle	46 \pm 4	50 \pm 7	37	31...50
Fischerquelle	91 \pm 6	92 \pm $\frac{8}{11}$	97	62...100

aus dem Uraniummodell sind möglicherweise auf Fällungsreaktionen zurückzuführen. Korregiert man die gemessenen Uraniumwerte gegenüber Ausfällungen, so erhält man für die Eisenquelle einen Süßwasseranteil von (40 ± 5) %. Andererseits folgen aus Leitfähigkeitsmessungen, die im Rahmen der großen Heilwasseranalyse im Mai 1977 durchgeführt wurden (EGERTER, 1978), Süßwasseranteile in der Eisenquelle von 46...52 %, die sehr gut mit den ursprünglichen Uraniumabschätzungen übereinstimmen. Aus den bisherigen Meßergebnissen kann der Süßwasseranteil der Eisenquelle zusammenfassend zu (40 ± 10) % abgeschätzt werden.

Eine starke Diskrepanz besteht zwischen den mit verschiedenen Indikatoren berechneten Mischungsverhältnissen des Bohrlochs bei der Fischerquelle. Eine endgültige Klärung dieses Widerspruchs ist z. Z. nicht möglich. Zwei vorerst noch hypothetische Modellvorstellungen, die eine Erklärung der beobachteten Mischungsverhältnisse erlauben, sind in Bild 9 dargestellt.

Uraniumfällungen beim Aufsteigen des Mineralwassers (Bild 9b) könnten für die Bildung einer sekundären Uraniumakkumulation und damit auch für die hohen Radonaktivitäten im Mineralwasser verantwortlich sein.

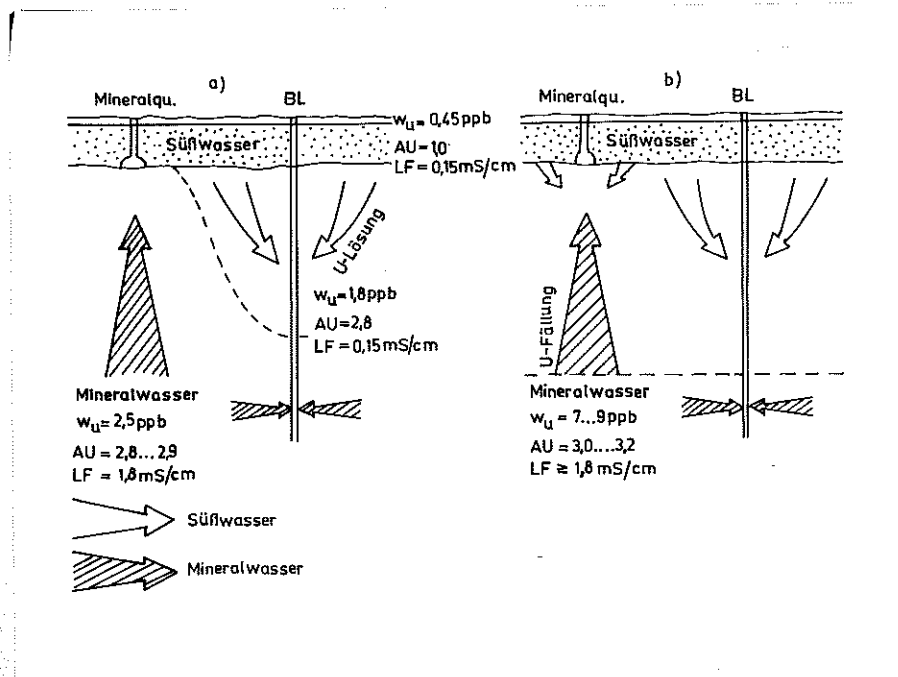


Bild 9: Hypothetische Modelle für Wasser-
mischungen im Quellgebiet Bad
Brambach

4.2. Untersuchungen zur örtlichen und zeitlichen Variation des Uraniums in der Elbe

Als größter Fluß besitzt die Elbe für die Wasserwirtschaft der DDR eine weitreichende Bedeutung. Sollen hydrogeologisch-wasserwirtschaftliche Probleme aus diesem Bereich mit Hilfe der Uraniumisotope bearbeitet werden, setzt das die Kenntnis des Uraniumgehaltes und der auftretenden Aktivitätsverhältnisse voraus.

Um erste Anhaltspunkte über die Größe, die örtliche und zeitliche Variation dieser Werte zu erhalten, wurden vier Elbproben analysiert. Die Meßwerte sind in Tabelle 14 zusammengestellt.

Auffällig ist die starke örtliche Variation der Uraniumgehalte zwischen Dresden und Magdeburg. Der Wert der Uraniumgehalte liegt in einem Bereich, der auch bei anderen mitteleuropäischen Flüssen gefunden wurde (Rhein: $2,48 \pm 0,12 \text{ ppb}$, MANGINI u. a.,

Tabelle 14: Analysenergebnisse Elbe

Ort	Probenahme	w_U (ppb)	AU	Abfluß ¹⁾ ($m^3 s^{-1}$)
Dresden	070579	1.7	1.43 ± 0.04	515
Dresden	200679	1.59 ± 0.03	1.32 ± 0.01	1037
Dresden	130979	1.75 ± 0.03	1.54 ± 0.03	176
Magdeburg	281080	3.60 ± 0.10	1.25 ± 0.02	345 ²⁾

1) nach Auskunft der WWD Dresden, 10. 12. 1980

2) Pegel Dresden

1979; Donau: bis 2.3 ppb, Saale: bis 4.27 ppb, WEDEFOHL, 1969). Die zeitliche Variation der Uraniumisotope zeigt, soweit sich das bisher erkennen läßt, eine Korrelation mit dem Abfluß (Bild 10). Ähnliche Beobachtungen machten BOROLE u. a. (1979) an Flußwässern in Indien. Sie führten diesen Effekt auf unterschiedlich starke Grundwasserzuflüsse zurück. Im vorliegenden Fall ist eine ähnliche Ursache denkbar.

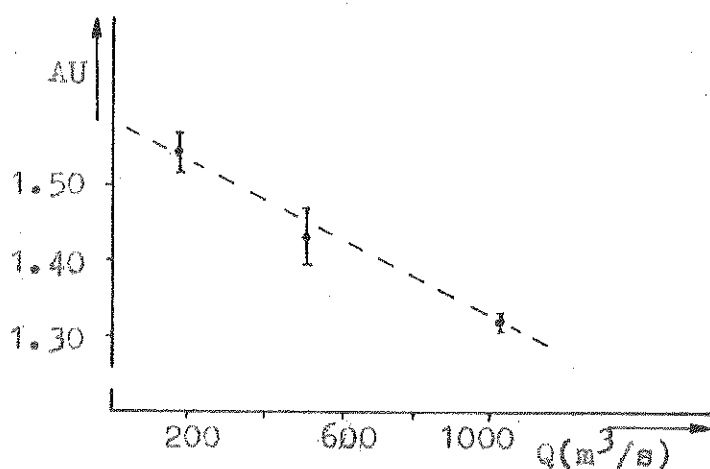


Bild 10:

Zusammenhang zwischen
AU-Wert und Abfluß
der Elbe
(Probenahmeort: Dresden)

4.3. Untersuchungen zur Geochemie und Isotopengeochemie des Uraniums in der Ostsee

4.3.1. Problemstellung

Die marine Geochemie des Uraniums wurde in den vergangenen Jahren ausführlich untersucht. Neueren Arbeiten zufolge (KU u. a., 1977) beträgt die mittlere Uraniumkonzentration im offenen Ozean $(3.3_5 \pm 0.2) \mu\text{g/l}$ und das Aktivitätsverhältnis 1.14 ± 0.03 (Fehlerangaben entsprechen 95 % Vertrauensbereich). Bei der Klärung der Massenbilanz des Uraniums im Weltozean konnten bedeutende Fortschritte erreicht werden (BLOCH, 1980), es sind jedoch bei weitem nicht alle Widersprüche beseitigt. Untersuchungen zum geochemischen Verhalten des Uraniums in Ästuarien sind u. a. für eine Präzisierung der Quellenbilanz und Untersuchungen in Schelfgebieten für die Senkenbilanz erforderlich. Das Studium beider Probleme ist in der Ostsee, einem flachen, brackwasserhaltigen Randmeer des Atlantischen Ozeans möglich.

Eine erste umfassende Arbeit zur Geochemie des Uraniums im Ostseebecken publizierten KOCZY u. a. (1957). Der Uraniumgehalt der Ostseesedimente wurde von BATURIN (1968) ausführlich untersucht.

Ziel der nachfolgend beschriebenen Messungen war es, die älteren Messungen zu ergänzen und ggf. zu präzisieren, sowie durch Bestimmung des Aktivitätsverhältnisses $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ erste Aussagen über die Isotopengeochemie des Uraniums in der Ostsee zu erhalten.

4.3.2. Angaben zur Probenahme und Meßergebnisse

Bis auf zwei Ausnahmen wurden die Proben während der Ostseefahrt des Forschungsschiffes der AdW der DDR "A. v. Humboldt" im Juli 1980 gesammelt. Eine Übersicht über hydrographische und hydrochemische Daten der Proben gibt Tabelle 15, die Probenahmeorte sind in Bild 11 dargestellt.

Tabelle 15: Angaben zur Probenahme Ostsee

Probe	Ort der Probenahme	Datum	Tiefe (m)	T (°C)	S (‰)
H80-1-UP	Gotlandmulde; N 56° 55.27'; E 20° 00.01'	060780	90	4,37	10.53
H80-2-UP		060780	13	11,95	7.69
H80-3-UP	Bornholmmulde; N 54° 52.08'; E 15° 42.69'	090780	65	4.14	15.26
H80-4-UP		090780	5	15.12	7.99
H80-5-UP	Arkonabecken; N 55° 00.26'; E 13° 26.85'	090780	41	5.62	16.56
H80-6-UP		090780	5	16.21	8.10
H80-7-UP	Nähe Insel Mon; N 55° 7.34'; E 12° 59.09'	130780	35	13.29	12.04
H80-8-UP		130780	5	15.83	7.99
H80-9-UP	Fehmarn Belt; N 54° 37.07'; E 10° 52.53'	160780	16	9.60	22.11
H80-10-UP	Arkonabecken; N 54° 50.03'; E 13° 27.35'	200780	41	11.44	15.72
P	Strand Poel;	080879	0	n.b.	(12.9)
GM	Strand Graal.Müritz;	080979	0	n.b.	(10.4)

Schwebstoff					
H80-S-UP	Arkonabecken; N 54° 50.03'; E 13° 27.35'	200780	41	-	-

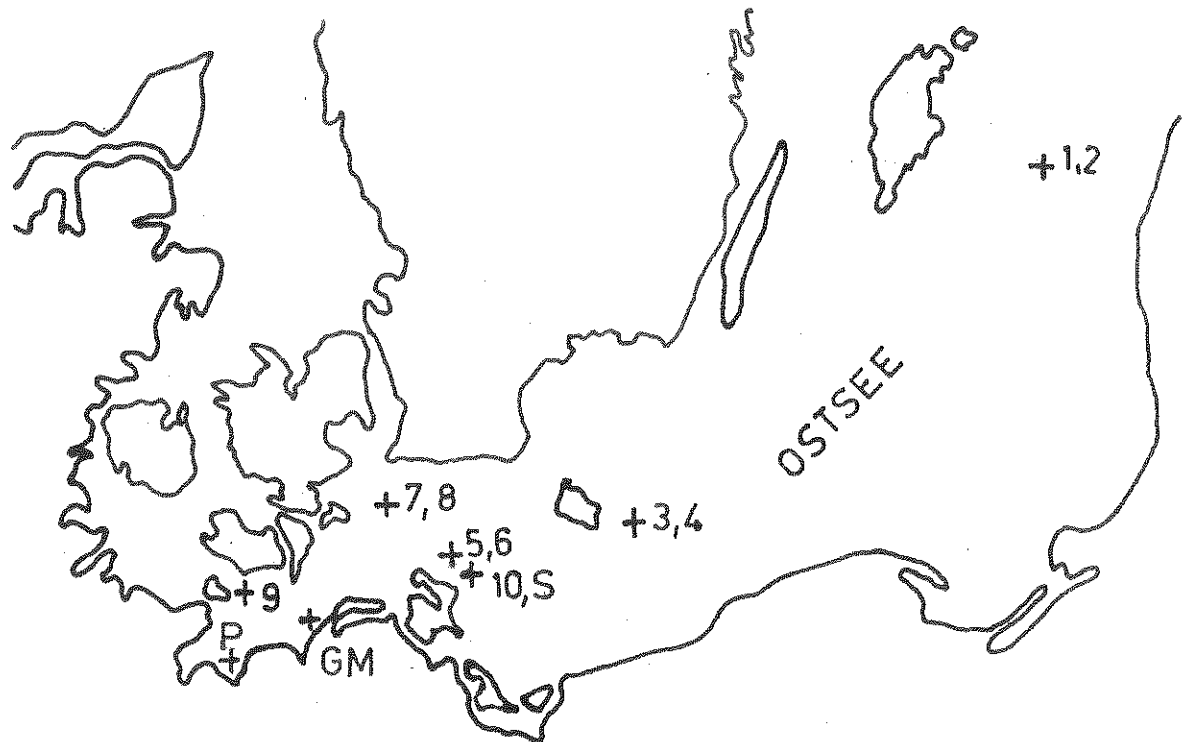


Bild 11: Lage der Probenahmeorte in der Ostsee

Um die, aus den unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften des einströmenden, ozeanisch geprägten Nordseewassers und des ausströmenden Brackwassers bedingte Schichtung der Ostsee zu erfassen, wurden die Proben H80-1-UP bis H80-8-UP am selben Ort ober- und unterhalb der thermohalinen Sprungschicht geschöpft.

Die Schwebstoffprobe wurde durch Filtrieren von 113 l Ostseewasser (Membranfilter 0.45 μm) gewonnen.

Aus den Meßergebnissen der Wasserproben (Tabelle 16 und Bild 12) ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit des Uraniumgehaltes und eine geringe Abhängigkeit des Aktivitätsverhältnisses vom Salzgehalt. Beziehungen der Meßwerte zur Entnahmetiefe und dem Gehalt an gelöstem O_2 sind nicht erkennbar.

Für die Uranium-Salzgehaltbeziehung folgt aus einer Regressionsanalyse der Zusammenhang

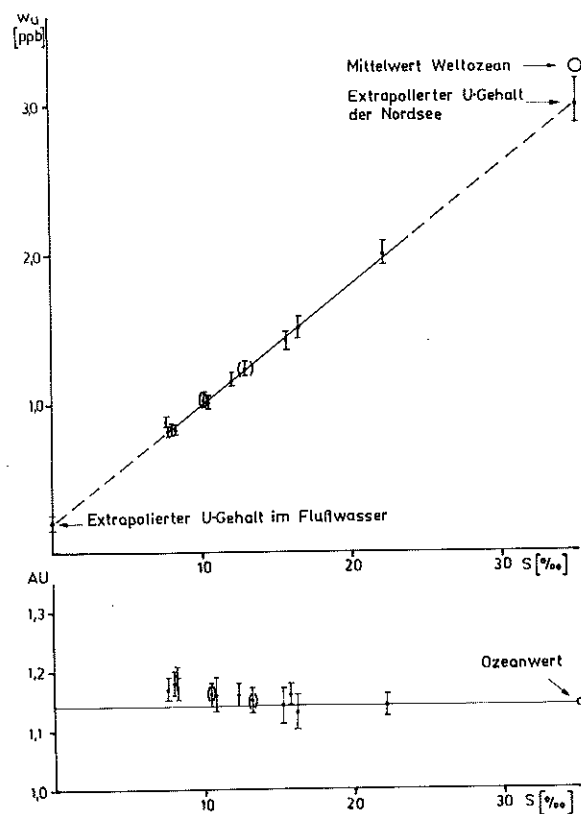


Bild 12:

Uraniungehalt der Ostsee in Abhängigkeit vom Salzgehalt

Bild 13:

Aktivitätsverhältnis der Ostsee in Abhängigkeit vom Salzgehalt

$$w_U = (0.20 \pm 0.04) + (0.080 \pm 0.003) \cdot S \quad (19)$$

wobei w_U in ppb und S in ‰ angegeben sind.

Der Zusammenhang ist statistisch signifikant; Korrelationskoeffizient $r = 0.9956 > r_{0.001} (\nu = 9)$.

Die angegebenen Fehler sind aufgerundete Standardabweichungen, die aus der Streuung der Einzelwerte berechnet wurden, ohne deren unterschiedliche Genauigkeit zu berücksichtigen. Aus Gl. (19) können die Salzgehalte der Proben Poel und Graal-Müritz nachträglich bestimmt werden. Diese Werte sind in Tabelle 15 in Klammern gesetzt.

Für Bilanzbetrachtungen in der Ostsee ist es günstig, statt des Uraniungehaltes die Uraniumkonzentration C_U zu verwenden. Die notwendige Dichtekorrektur führt auf eine quadratische Abhängigkeit $C_U(S)$, welche jedoch in guter Näherung durch

der Nordsee zurückzuführen ist, kann erst nach weiteren Messungen bei höheren Salzgehalten entschieden werden. Teilweise deutliche Abweichungen der Uraniumkonzentration in Küstennähe vom mittleren Ozeanwert wurden schon desöfteren gefunden (Fig. 26 in OSMOND und COWART, 1976; MARTIN u. a., 1979).

Die von KOCZY u. a. (1957) publizierten, stark schwankenden Uraniumkonzentrationen bei einer nur losen C_u -S-Korrelation konnten nicht bestätigt werden. Abweichungen von Gl. (19) bzw. (20) können möglicherweise in stagnierenden Becken mit reduzierendem Milieu auftreten.

Die Abhängigkeit des Aktivitätsverhältnisses AU vom Salzgehalt (Bild 12) ergibt sich mit Hilfe des X-Wertes zu

$$X = (0.078 \pm 0.012) + (0.0087 \pm 0.0009) \cdot S \quad (21)$$

X gemessen in ppb, $r = 0.9636 > r_{0.001} (\nu = 9)$.

Diese Ausgleichsgerade ist aufgrund der relativ großen Meßfehler der Einzelwerte nur als grobe Näherung anzusehen.

Wie vorn gezeigt, ist für Mischungsbetrachtungen die Beziehung $X(w_u)$ besonders geeignet. Aus den Meßergebnissen folgt für die Regressionsgerade

$$X = (0.056 \pm 0.012) + (0.109 \pm 0.010) \cdot w_u \quad (22)$$

X und w_u angegeben in ppb, $r = 0.9662 > r_{0.001} (\nu = 11)$.

Trotz zweier zusätzlich auswertbarer Meßpunkte (P, GM) ist auch Gl. (22) noch relativ unsicher. Zur Abschätzung des Aktivitätsverhältnisses im Bereich der gemessenen Uraniumgehalte kann Gl. (22) jedoch verwendet werden.

Das Aktivitätsverhältnis der salzarmen Oberflächenschicht ($S \approx 8 \text{ ‰}$) beträgt 1.17...1.18. Die Ostsee besitzt damit in großen Teilen ein für Meerwasser anomal hohes Aktivitätsverhältnis.

Die Analysenergebnisse der Schwebstoffprobe (Tabelle 17) zeigen, daß in der Ostsee mehr als 99 % des Uranium in gelöster

Tabelle 17: Analysenergebnisse der Schwebstoffprobe

	Meßwert
Schwebstoffkonzentration (mg/l)	2.35 ± 0.10
U-Gehalt im Schwebstoff (ppm)	1.15 ± 0.15
suspendiertes U im Wasser (µg/l)	0.0028 ± 0.0002
AU	0.93 ± 0.09
$^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$ (Aktivitätsverh.)	1.02 ± 0.12

Form vorliegen. Das Aktivitätsverhältnis der Schwebstoffe ist deutlich geringer als das Aktivitätsverhältnis im Wasser.

4.3.3. Uraniumkonzentration im Flußwasser

Die Aufstellung einer Uraniumbilanz für die Ostsee setzt die Kenntnis der Uraniumzufuhr voraus. Publizierte Uraniumkonzentrationen von in die Ostsee mündenden Flüssen sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Alle Werte sind als Repräsentativwerte der Ostseezuflüsse nur bedingt verwendbar. Die von KOCZY u. a. (1957) untersuchten Flüsse wurden zwar kurz vor der Mündung beprobt, die Genauigkeit der fluorimetrischen Analysen ist allerdings kritisch zu bewerten. Darüberhinaus zeigten Messungen zu unterschiedlichen Zeiten (Frühjahr, Sommer) stark schwankende Uraniumkonzentrationen (0.2...0.6 µg/l), aus denen man nur durch Mittelung über den jahreszeitlichen Abfluß verlässliche Repräsentativwerte erhalten könnte. In Tabelle 18 wurden solche Werte auf arithmetische Mittelwerte reduziert. Die von BATURIN und KOCENOV (1969) publizierten Uraniumkonzentrationen wurden einer Grafik entnommen und sind deshalb relativ ungenau. Angaben zur Probenahme fehlen völlig. Die selbst gemessene Wisla-Probe ist aufgrund des Probenahmeortes Kraków nur bedingt aussagekräftig. Da sich der Meßwert gut in die übrigen Werte einfügt, soll er vorläufig verwendet werden.

Tabelle 18: Uraniumkonzentrationen von Ostseezuflüssen

Fluß	C_u ($\mu\text{g/l}$)	Q (km^3/a)
Torne Älv	0.4 1)	11.0 3)
Lule Älv	0.5 1)	16.1 4)
Skellefte Älv	0.4 1)	5.0 3)
Indalsälven	0.3 1)	14.5 3)
Dalälven	0.6 1)	11.7 3)
Kemijoki	0.4 1)	16.6 4)
Kokemäenjoki	0.6 1)	6 5)
Kyminjoki	0.5 1)	6.3 6)
Motala Ström	0.5 1)	2.8 3)
Mörrumsån	12.9 1)	1 1)
Neva	0.3 2)	82.0 4)
Luga	0.5 2)	3 5)
Narva/Pljussa	0.4 2)	12 5)
Wisla 7)	0.34 ± 0.02	34.7 4)

- 1) KOCZY u. a. (1957); 2) BATURIN u. KOCE NOV (1969);
 3) KELLER (1962); 4) MACINEK (1976); 5) Schätzwert;
 6) MAAGARD u. RHEINHEIMER (1974); 7) bei Kraków (5. 9. 1980)

Aktivitätsverhältnisse der Ostseezuflüsse wurden bisher nicht publiziert. Bei der genannten Wisla-Probe wurde ein Wert von $AU = 1.75 \pm 0.05$ gemessen.

Der gewogene Mittelwert der Uraniumkonzentration im Flußwasser beträgt $0.42 \mu\text{g/l}$. Dabei wurden etwa 50 % des Gesamtzuflusses zur Ostsee berücksichtigt. Der Mörrumsån wirkt sich mit seiner hohen Uraniumkonzentration relativ stark auf den Mittelwert aus. Da bei einigen südfinnischen Flüssen mit ähnlichen Uraniumkonzentrationen zu rechnen ist (ASIKAINEN und KAHLOS, 1977), wurde der Mörrumsån in die Mittelwertbildung einbezogen.

Aus den bisher publizierten Daten kann somit unter Berücksichtigung der Meßfehler eine mittlere Uraniumkonzentration der Ostseezuflüsse von $C_R = (0.4 \pm 0.1) \mu\text{g/l}$ abgeschätzt werden. Dieser Wert liegt deutlich höher als die vorn aus den Meßergebnissen extrapolierte Uraniumkonzentration von $C_{R,0} = (0.20 \pm 0.04) \mu\text{g/l}$. Geht man davon aus, daß diese Differenz real ist und nicht durch Meßungenauigkeiten bedingt, so sind drei Ursachen denkbar:

1. BATURIN und KOČENOV (1969) stellten fest, daß durch Schwebstoffe in Flüssen etwa die gleiche Menge Uranium transportiert wird wie in gelöster Form. Wurde bei den publizierten Uraniumanalysen unfiltriertes Wasser verwendet (bei KOČZY u. a., 1957 war das der Fall), so kann die festgestellte Differenz hierauf zurückgeführt werden.
2. In der Ostsee wird Uranium ausgefällt oder von Sedimenten sorbiert. Dieser Fall wurde von KOČZY u. a. (1957) diskutiert. Allerdings müssen die dort mitgeteilten Abschätzungen aufgrund der neuen Daten stark revidiert werden. Die sich vorerst ergebende Differenz zwischen extrapolierter und abgeschätzter Uraniumkonzentration der Ostseezuflüsse von $0.2 \mu\text{g/l}$ sollte als obere Grenze angesehen werden.
3. Proben, die in der Nähe von Flußmündungen entnommen werden, können einen erhöhten Uraniumgehalt, der aus der Mischung mit Ostseewasser resultiert, aufweisen. Der aus Gl. (20) erhaltene extrapolierte Wert der mittleren Uraniumkonzentration der Ostsee-Flüsse repräsentiert den reinen Süßwasser-Uraniumeintrag.

4.3.4. Uraniumbilanz der Ostsee

Auf der Grundlage der erhaltenen Meßergebnisse und der Wasserhaushaltsgrößen der Ostsee kann die Uraniumbilanz abgeschätzt werden.

Im langjährigen Mittel lautet die Wasserhaushaltsgleichung

$$Q_{NB} + Q_R + Q_{AB} - Q_{BA} = Q_{BN} \quad (23)$$

(Q - Volumenstrom des Wassers; Indizes : B - Ostsee, N - Nordsee, R - Flüsse, A - Atmosphäre). Für Niederschlag und Verdunstung gilt in guter Näherung: $Q_{AB} = Q_{BA}$. Nach JACOBSEN (1980) beträgt die mittlere Flußwasserzufuhr $Q_R = 450 \text{ km}^3/\text{a}$.

Der Wasseraustausch zwischen Nord- und Ostsee kann aus Beobachtungen des Salzgehaltes abgeschätzt werden. Nach dem Hydrographischen Lehrsatz von KNUDSEN (1900) gilt

$$S_{NB} \cdot Q_{NB} = S_{BN} \cdot Q_{BN} \quad (24)$$

und hieraus folgt mit Gl. (23)

$$Q_{NB} = Q_R \frac{S_{BN}}{S_{NB} - S_{BN}} \quad (25)$$

$$Q_{BN} = Q_R \frac{S_{NB}}{S_{NB} - S_{BN}} \quad (26)$$

Diese Volumenströme wurden nach Salzgehaltsangaben von KNUDSEN (1900) und von BROGMUS (1952) berechnet (Tabelle 19).

Tabelle 19: Wasseraustausch zwischen Nord- und Ostsee für den Bereich der Darßer Schwelle (abgeschätzt nach dem Hydrographischen Lehrsatz)

S_{NB} (‰)	S_{BN} (‰)	Q_{NB} (km^3/a)	Q_{BN} (km^3/a)	Salzgehalt nach
17.4	8.7	450	900	KNUDSEN (1900)
16.5	10.0	690	1140	BROGMUS (1952)

Neuere Untersuchungen von JACOBSEN (1980), die auch Dispersionseffekte berücksichtigen, führen zu Ergebnissen, die mit den von KNUDSEN (1900) erhaltenen Werten näherungsweise übereinstimmen, allerdings unter Verwendung realistischer Salzgehalte von $S_{BN} = 11 \text{ ‰}$ und $S_{NB} = 15...18 \text{ ‰}$.

Da die Genauigkeit der bisherigen Berechnungen nicht sehr groß ist und in Einzeljahren beträchtliche Schwankungen in der Wasserbilanz auftreten können, werden den weiteren Betrachtungen die nach BROGMUS erhaltenen Resultate zugrunde gelegt.

Die Uranium-Massenströme können aus den entsprechenden Bilanzgleichungen abgeschätzt werden. Für ^{238}U gilt

$$\dot{m}_{NB}^{(8)} + \dot{m}_R^{(8)} - \dot{m}_{BN}^{(8)} - \dot{m}_S^{(8)} = 0 \quad (27)$$

und für ^{234}U

$$\delta \dot{m}_{NB}^{(8)} + \delta \dot{m}_R^{(8)} - \delta \dot{m}_{BN}^{(8)} - \delta \dot{m}_S^{(8)} = 0 \quad (28)$$

Hierbei sind: $\dot{m}^{(8)} = c_u \cdot Q$ ^{238}U -Massenstrom,

$$\delta \dot{m}^{(8)} = c_u (AU-1)Q \quad ^{238}\text{U}\text{-Defizit-Massenstrom;}$$

der Index S kennzeichnet das Sediment.

Die Gleichungen (27) und (28) gelten für den stationären Fall (Konstanz des Uraniumgehaltes der Ostsee). Die radioaktive Umwandlung der Uraniumisotope wurde vernachlässigt, da deren Halbwertszeiten groß gegen die mittlere Verweildauer des Wassers im Ostseebecken ($\Theta_W < 50 \text{ a}$) sind.

Die aus den Meßergebnissen (Gl. (20) und Gl. (22)) und den Wasserbilanzen (Tabelle 19) abgeschätzten Uranium-Massenströme enthält Tabelle 20. Die Massenströme sind geringer als die früher von KOCZY u. a. angegebenen Werte. Insbesondere die Uraniumzufuhr durch die Flüsse und die Sedimentation des Uraniums in der Ostsee ist nach diesen Ergebnissen wesentlich niedriger als bisher angenommen. Die aus den Messungen resultierende Uraniumkonzentration der Ostseezuflüsse stimmt gut mit neueren Abschätzungen der mittleren Uranium-

Tabelle 20: Uraniumbilanz der Ostsee
(Wasserbilanz nach BROGMUS, Tabelle 19)

	NB	BN	R	S
C_u ($\mu\text{g/l}$)	1.54	1.01	0.2...0.4	-
AU	1.14 ₅	1.16 ₅	1.40..1.28	(1.16) ¹⁾
$\dot{m}_m^{(8)}$ (10^3 kg/a)	1061	1151	90...180	0...90
$\delta \dot{m}_m^{(8)}$ (10^3 kg/a)	154	190	36...50	0...14

zum Vergleich: Angaben von KOCZY u. a. (1957)

$\dot{m}_m^{(8)}$ (10^3 kg/a)	1350	850...1350	600	150...800
----------------------------------	------	------------	-----	-----------

1) Annahme

konzentration im gesamten Ozeanzufluß von etwa $0.3 \mu\text{g/l}$ überein. (KU u. a., 1977; BERTSCH, 1976).

Für die Sedimentation des Uraniums folgt aus der Massenbilanz Gl. (27), der Salzbilanz Gl. (24), der Wasserhaushaltsgleichung Gl. (23) und der Gl. (20) die Beziehung

$$\dot{m}_S^{(8)} = (C_R - C_{R,0}) Q_R \quad (29)$$

Diese Relation erlaubt eine Abschätzung der Sedimentationsrate.

Das abgeschätzte Aktivitätsverhältnis der Ostseezuflüsse ist von der benutzten Wasserbilanz abhängig. Setzt man voraus, daß die Ostseezuflüsse ähnliche Aktivitätsverhältnisse aufweisen wie die gesamten Ozeanzuflüsse, so ist ein AU-Wert von 1.2...1.3 zu erwarten (KU u. a., 1977). Um AU-Werte in diesem Bereich zu erhalten, müßten bei Gültigkeit der Wasserbilanz nach BROGMUS Uraniumfällungen auftreten. Die Ermittlung der tatsächlich vorkommenden Werte setzt eine präzisere Wasserbilanz voraus. Andererseits wäre es bei genauerer Kenntnis der Uraniumkonzentration und des Aktivitätsverhältnisses in der Ostsee (einschließlich der Zuflüsse) möglich, Aussagen über die

Wasserbilanz zu gewinnen.

Nach den Werten von Tab. 20 wirkt die Ostsee für den Weltozean als Uraniumquelle mit einem U-Massenstrom von etwa $90 \cdot 10^3$ kg/a. Das entspricht näherungsweise dem U-Massenstrom des Rheins (BERTSCH, 1976). Die Ostsee enthält insgesamt $25 \cdot 10^6$ kg U mit einem mittleren Aktivitätsverhältnis von 1.16, wenn man einen mittleren Salzgehalt von 12 ‰ und ein Gesamtvolumen des Ostseewassers von $21\,000 \text{ km}^3$ zugrundelegt.

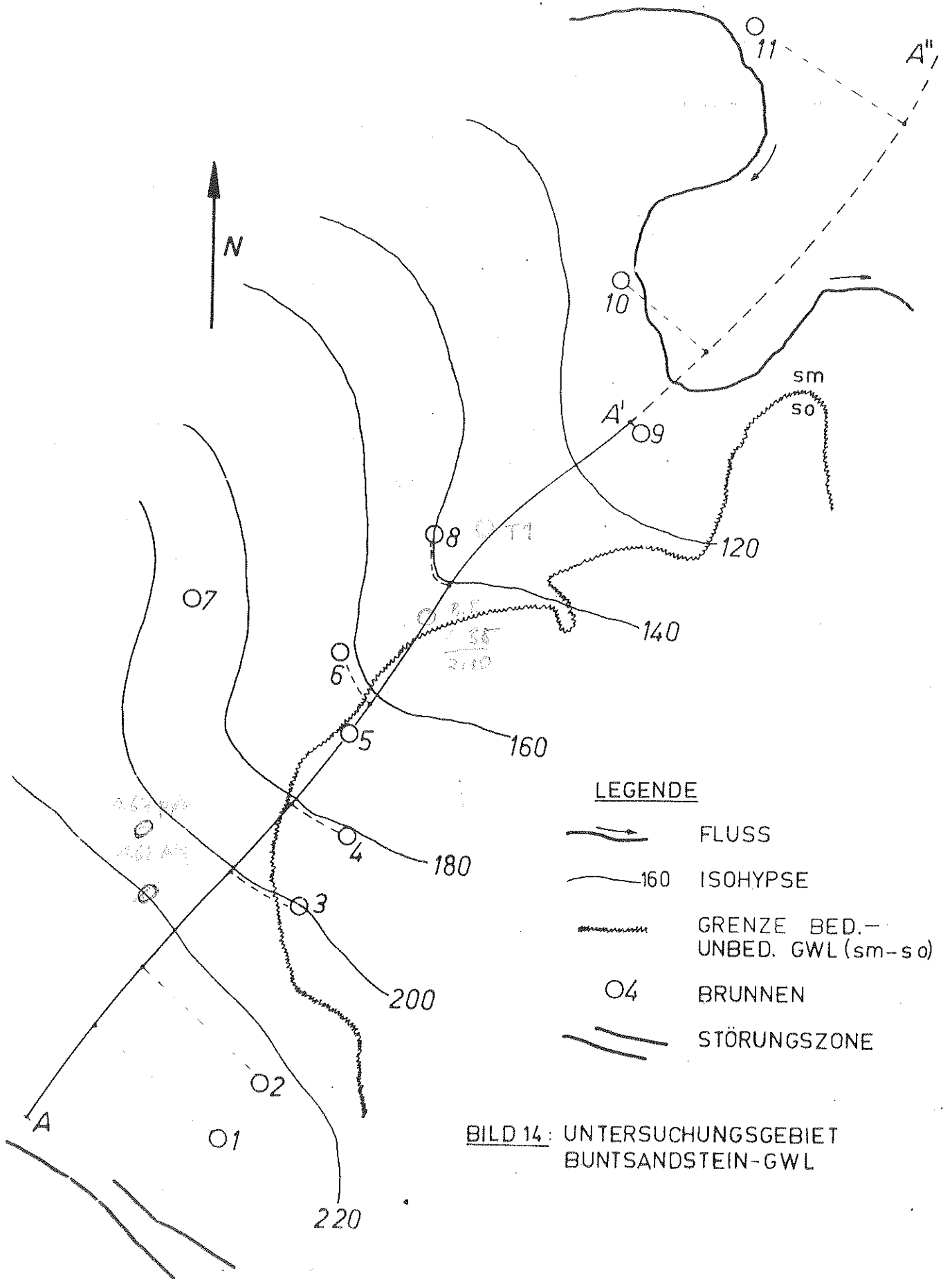
4.4. Uranium-Isotopenuntersuchungen an einem Buntsandstein-Grundwasserleiter

4.4.1. Problemstellung und Hydrogeologie des Untersuchungsgebietes

Sandstein-Grundwasserleiter gehören zu den bisher am intensivsten mit Uranium-Isotopen untersuchten Grundwasserleitern. Von KRONFELD (1971) sowie COWART und OSMOND (1974, 1977) konnten typische Trends der Entwicklung des Uraniumgehaltes und des Aktivitätsverhältnisses in Beziehung zur Grundwasserdynamik festgestellt werden. Bei der hydrogeologischen Interpretation dieser Messungen gibt es jedoch viele ungeklärte Probleme, die aus der geringen Kenntnis des Verhaltens der Uranium-Isotope bei der Wechselwirkung zwischen Gestein und Wasser resultieren.

Ein im Süden der DDR befindlicher Buntsandstein-Grundwasserleiter gehört zu den sowohl mit klassischen als auch mit Isotopenmethoden sehr intensiv untersuchten Gebieten der DDR. Dieses Gebiet wurde ausgewählt, um die isotopenhydrochemischen Eigenschaften des Uraniums zu studieren und daraus ggf. hydrogeologisch relevante Schlussfolgerungen abzuleiten. Nachfolgende Angaben zum Untersuchungsgebiet entstammen den zusammenfassenden Arbeiten von SCHMIDT (1977, klassische Hydrogeologie) und FRÖLICH (1978, Isotopenuntersuchungen).

Der untersuchte Grundwasserleiter (Bild 14) wird durch Gesteine des mittleren Buntsandsteins gebildet und ist bei voller



Ausbildung der Schichten ca. 210 m mächtig. Die liegenden Schichten des Unteren Buntsandsteins und bei Überdeckung auch die des Oberen Buntsandsteins (Salinarrötfolge) sind vorwiegend schluffig ausgebildet, so daß der mittlere Buntsandstein ein selbständiges Grundwasserstockwerk bildet. Neue Ergebnisse von Tracerexperimenten zeigen, daß die effektiv durchströmte Mächtigkeit des Grundwasserleiters gebietsweise geringer als 210 m ist und nur etwa 100 m beträgt (HEBERT, u. a., 1981).

Das Untersuchungsgebiet wird im Süden durch eine geologische Störungszone begrenzt, im Nordwesten und Südosten werden hydraulische Randbedingungen 2. Art (unterirdische Wasserscheiden) als Begrenzung angenommen. Art und Lage der nordöstlichen Randbedingung sind noch nicht exakt bekannt. Nach SCHMIDT (1977) wirkt der eingezeichnete Vorfluter als Entlastungszone. Möglicherweise fließt das Grundwasser (oder ein Teil davon) in NE-Richtung weiter und tritt erst in größerer Entfernung vom Untersuchungsgebiet wieder zutage.

Der Grundwasserleiter fällt von SW nach NE ein, diese Richtung entspricht auch der Hauptfließrichtung des Grundwassers. Die beprobten Brunnen (Bild 14), mit Ausnahme von Brunnen 10 Förderbrunnen von Wasserwerken, wurden so ausgewählt, daß sie das Strömungsfeld in der Hauptfließrichtung repräsentativ erfassen. Zur Auswertung der Messungen werden die Brunnen auf die Stromlinie A-A'-A'' projiziert (Bild 15), deren Teil A'-A'' als hypothetisch anzusehen ist. Brunnen 7 wurde ausgehend von der ^{14}C -Verweildauer θ in das Profil eingeordnet, ein Verfahren, dessen Berechtigung bei der Interpretation von Meßergebnissen in jedem Einzelfall zu überprüfen ist.

Hydrochemisch gehört das Grundwasser nach der Klassifikation von CHUKAREV zum Ca-Mg- HCO_3 -Typ und zeichnet sich durch geringe Chlorid- und Sulfatgehalte aus. Einige für die Hydrogeochemie des Uraniums wichtige Analysenergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Aus ^{14}C - und ^3H -Messungen wurden von FRÖHLICH (1978) mittlere Verweildauern θ und Jungwasseranteile α_1 des Grundwassers bestimmt (Tabelle 22), aus denen für das Profil A-A' eine mittlere Fließgeschwindigkeit von (3 ± 1) m/a abgeleitet werden kann.

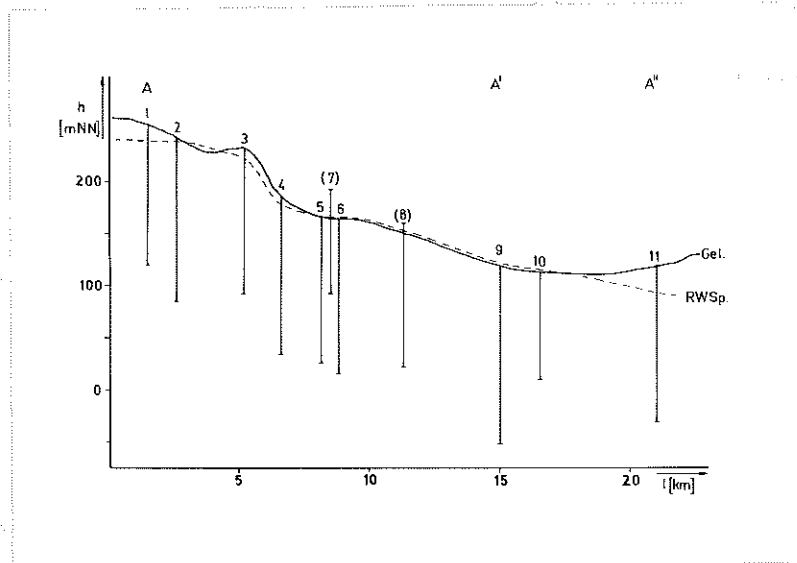


Bild 15: Schnitt durch das Untersuchungsgebiet in Grundwasser-Strömungsrichtung

Tabelle 21: Langzeitige Mittelwerte ausgewählter chemischer Analysenergebnisse
Berechnet aus Angaben von SCHMIDT (1977),
FRÖHLICH (1978) und unveröffentlichten Meßergebnissen

Br	pH	KH (°dH)	CO ₂ frei (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)
1	7.0	10.9	35	238	56	0.1	75
2	7.1	14.0	32	288	57	0.1	82
3	6.7	8.3	47	159 ¹⁾	30	0.2	50
4	6.9	13.1	48	-	24	2.3	80
5	7.0	11.8	65	256	67	2.3	74
6	6.9	14.6	59	310	18	3.8	68
7	7.3	17.0	57	365	47	0.2	78
8	6.9	16.0	49	345	22	0.6	71
9	7.2 ¹⁾	22.6 ¹⁾	55	450	31 ¹⁾	5.8 ¹⁾	93 ¹⁾
10	6.8	21.2	28	460	32	0.6	95
11	7.4	12.7	29	335	55	0.5	53

1) Einzelmeßwert

Tabelle 22: ^{14}C -Verweildauern θ und Jungwasseranteil α_1 für den untersuchten Grundwasserleiter
Angaben nach FRÖHLICH (1978)

Br	l (km)	θ (a)	α_1 (%)
1	1.5	1150	1.9
2	2.6	990	2.2
3	5.2	2000 ¹⁾	-
4	6.6	2400 ¹⁾	-
5	8.1	2350	3.9
6	8.8	3390	2.4
7	8.5 ²⁾	3230	3.6
8	11.3	2690	1.5
9	15.0	5160	0.7
10	(16.5)	-	-
11	(21.0)	20000	3.1

1) Werte aus mittlerer Fließgeschwindigkeit und Abstand rechnerisch ermittelt.

2) Abstand entsprechend der gemessenen Verweildauer zugeordnet.

4.4.2. Meßergebnisse und hydrogeochemische Interpretation

Die vorn angeführten 11 Brunnen wurden im Rahmen dieser Untersuchung beprobt. Die gemessenen Uraniumgehalte und Aktivitätsverhältnisse sind in Tabelle 23 zusammengefaßt. Zur Erhöhung der Aussagensicherheit wurden einige Proben geteilt und getrennt analysiert (Kennzeichen "D" in Tabelle 23). Die angegebenen Meßergebnisse sind in diesem Fall Mittelwerte der Einzelmessungen. Von zwei Brunnen liegen Wiederholungsmessungen vor, die gut mit den ersten Ergebnissen übereinstimmen.

Tabelle 23: Ergebnisse der Uraniumuntersuchungen im Buntsandstein-Grundwasserleiter

Brunnen	PN-Datum	w_U (ppb)	AU	
1	020780	1.68 ± 0.10	1.68 ± 0.06	
2	220879	1.67 ± 0.06	2.17 ± 0.03	D
3	080781	2.35 ± 0.10	1.12 ± 0.02	
4	080781	8.10 ± 0.40	1.11 ± 0.03	
5	010780	10.16 ± 0.42	1.09 ± 0.01	
6	220879	0.82 ± 0.03	1.38 ± 0.01	
7	220879	6.81 ± 0.25	1.51 ± 0.02	D
7	010780	6.70 ± 0.21	1.55 ± 0.03	
8	230879	5.79 ± 0.23	1.51 ± 0.01	D
9	230879	0.44 ± 0.02	2.84 ± 0.09	D
10	090781	1.14 ± 0.05	3.23 ± 0.05	
11	230879	1.31 ± 0.07	6.20 ± 0.12	D
11	090781	-	6.09 ± 0.46	

Parallel zur Probenahme wurden bei einigen Brunnen die spezifischen Radonaktivitäten des Wassers bestimmt. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 24 zusammengestellt.

Die Meßergebnisse können zum einen unter dem Aspekt des geochemischen Verhaltens des Uraniums, zum anderen unter spezieller Beachtung der Aktivitätsverhältnisse ausgewertet werden.

Tabelle 24: Ergebnisse von Radonmessungen im Buntsandstein-Grundwasserleiter

Brunnen	a_{Rn} ¹⁾ (Bq/kg)	a_{Rn} ²⁾ (Bq/kg)	
2	8.9	9.7	
4		77.7	
5		22.2	1) Datum der Messungen:
6	10.9		22.-24.8.79
7	14.9		GAST (1980)
8	26.1		2) Datum der Messungen:
9	13.3		7.-8.7.81

Die Löslichkeit des Uraniums hängt stark von der Wertigkeit ab: U(IV) ist praktisch unlöslich und fällt als $U(OH)_4$ aus. Unter natürlichen Bedingungen sind die zu erwartenden Uraniumgehalte bei Überwiegen von U(IV) < 0.01 ppb (LANGMUIR, 1978).

Sechswertiges Uranium bildet in Form des Uranylions lösliche Komplexe, von denen besonders die Karbonatkomplexe $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ und $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ wichtig sind (LARIONOV u. a., 1977). Die wichtigsten Faktoren, die den Uraniumgehalt im Grundwasser beeinflussen, sind deshalb neben dem Uraniumgehalt des Gesteins das Redoxpotential, der pH-Wert und der CO_2 -Partialdruck.

Beim untersuchten Grundwasserleiter sind keine signifikanten pH-Änderungen zu erkennen. Man kann im Mittel mit einem Wert $pH = 7.0$ rechnen.

Das Redoxpotential ist in situ schwierig zu bestimmen. Als ein qualitativer Indikator des Redoxpotentials kann das Fe^{2+} -Ion benutzt werden. Die Abhängigkeit w_U-Fe^{2+} für die untersuchten Brunnen ist in Bild 16 a dargestellt. Im Verlauf der Stromlinie A-A' nehmen zunächst Fe^{2+} und w_U parallel zu. Nach Brunnen 5 fällt der Uraniumgehalt stark ab, während die Eisenkon-

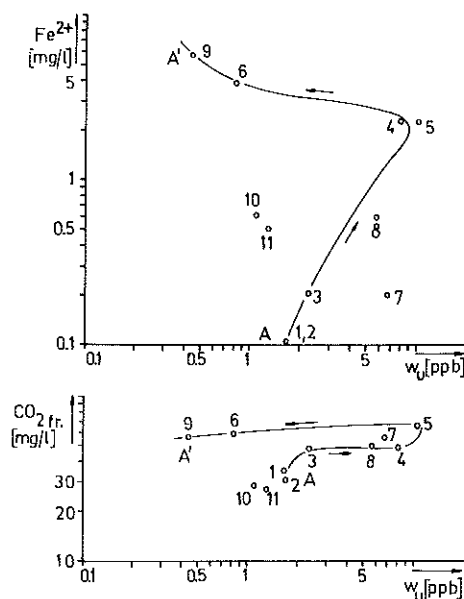


Bild 16:

w_U-Fe^{2+} - und w_U-CO_2 -Diagramm für den untersuchten Grundwasserleiter

zentration weiter ansteigt. Brunnen 7, 8 und 10, 11 fallen aus dieser Tendenz heraus. Beide Gruppen unterscheiden sich deutlich von den anderen beprobten Brunnen.

Aus diesem Verlauf des w_U - Fe^{2+} -Diagramms ergeben sich folgende qualitative Einschätzungen:

1. Die Brunnen 1 - 3 liegen in einem geochemisch oxidierenden Bereich. Ursache dieser Erscheinung sind wahrscheinlich die in diesem Gebiet günstigen Bedingungen für die Grundwasserneubildung.
2. Bei den Brunnen 4, 5 befindet sich eine Uraniumanomalie. In dieser Zone ist mit einem erhöhten Uraniumgehalt im Gestein zu rechnen (Maßstab dieser Aussage ist der hier untersuchte Grundwasserleiter. Die Akkumulation ist unter ökonomischen Aspekten unbedeutend!).
3. Im Gebiet der Brunnen 6 und 9 ist das geochemische Milieu des Grundwasserleiters deutlich stärker reduzierend als im Ernährungsgebiet (Brunnen 1 - 3). Die Bedingungen für die Grundwasserneubildung sind wahrscheinlich ungünstig.
4. Die Brunnen 7, 8 weisen bei relativ hohen Uraniumgehalten niedrige bis mittlere Konzentrationen an Fe^{2+} auf. Beide Brunnen fördern möglicherweise in einer Zone mit geringer Uraniumakkumulation im Gestein und geochemisch oxidierendem Milieu.
5. Das geochemische Milieu im Gebiet der Brunnen 10, 11 ist im Rahmen des untersuchten Grundwasserleiters als mäßig oxidierend einzuschätzen, der Uraniumgehalt des Gesteins als gering.

Die hier getroffenen Aussagen zum Uraniumgehalt des Gesteins werden durch die ^{222}Rn -Messungen gestützt. Die im "U-reichen" Bereich liegenden Brunnen ergaben spezifische ^{222}Rn -Aktivitäten von mehr als 20 Bq/kg bis über 70 Bq/kg (außer Brunnen 7). Insbesondere die Anomalie bei den Brunnen 4, 5 ist gut zu erkennen.

Die übrigen untersuchten Brunnen wiesen spezifische ^{222}Rn -Aktivitäten zwischen 9...13 Bq/kg auf.

Aus dem w_U - CO_2 -Diagramm (Bild 16 b) ergibt sich, daß die verringerten Uraniumgehalte im reduzierenden Bereich des Grundwasserleiters (Brunnen 6, 9) nicht aus einer Abnahme der CO_2 -Gehalte erklärt werden können.

Die weiteren in Tabelle 21 aufgeführten Analyseergebnisse zeigen keine signifikante Beziehung zum Uraniumgehalt des Grundwassers.

Die hier dargelegten Ergebnisse weisen darauf hin, daß der Brunnen 8 nicht uneingeschränkt der Stromlinie A-A' zugeordnet werden kann. Die Ursache dieser Abweichung kann sowohl geologisch begründet sein (Hauptgrundwasserleiter Detfurth-Folge (?) statt Hardeggen-Folge bei den meisten anderen Brunnen) als auch hydraulisch (Anströmung aus W statt SW). Bei einem entsprechend weiten Absenkungstrichter erhält Brunnen 8 trotzdem einen Teil des geförderten Wassers aus dem Bereich der Stromlinie A-A'. Die relativ geringe Verweilzeit zeigt aber an, daß dieser Brunnen zumindest teilweise ein eigenes Einzugsgebiet mit guter Grundwasserneubildung erschließt. Brunnen 6 läßt sich in die geochemischen Entwicklungstrends der Stromlinie A-A' relativ gut einfügen. Ob der Uraniumgehalt dieses Brunnen jedoch als repräsentativ angesehen werden darf, muß vorerst noch offenbleiben. Es ist möglich - und wird durch die von SCHMIDT (1977) angegebene Fe^{2+} -Anomalie im Gebiet westlich der Brunnen 5, 6 nahegelegt, daß hier quer zur Grundwasserfließrichtung beträchtliche geochemische Unterschiede auftreten.

Für die Uranium-Geochemie typische Bereiche sind im untersuchten Buntsandstein-Grundwasserleiter erkennbar (Bild 17 a): oxidierende Zone (Brunnen 1...3), Gebiete mit Uraniumakkumulation (Brunnen 4, 5 und wahrscheinlich auch Brunnen 7, 8), reduzierende Zone (Brunnen 6, 9). Über die flächenhafte Ausdehnung der Bereiche läßt sich augenblicklich noch keine sichere Aussage treffen. Ob diese Gliederung an spezielle stratigraphische Bedingungen oder die Bedeckung des Grundwasserleiters mit Schichten des Oberen Buntsandsteins gebunden ist, muß vorerst noch offenbleiben.

Faßt man die bisherigen Meßergebnisse zusammen, ergibt sich, daß der untersuchte Grundwasserleiter bzgl. des Uraniums hydrogeo-

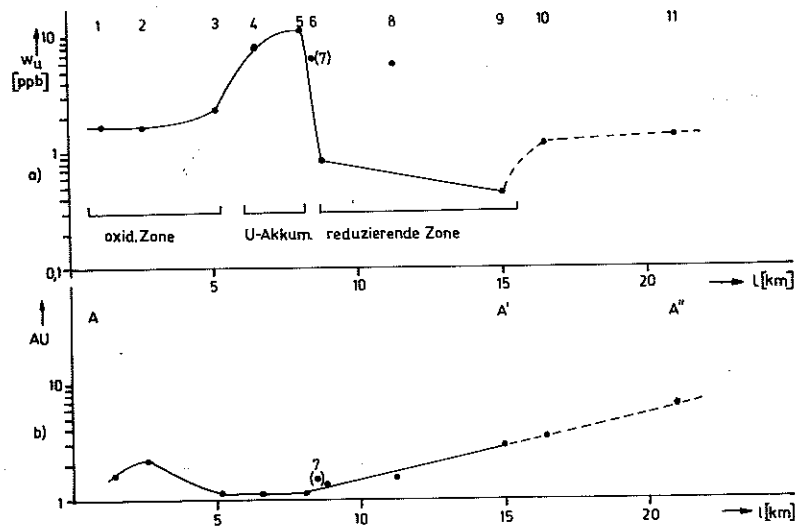


Bild 17: Uraniumgehalt und Aktivitätsverhältnis im untersuchten Buntsandstein-Grundwasserleiter

chemisch inhomogen ist. Großräumige Trends bei der Entwicklung des Uraniumgehaltes, wie sie an bedeckten Sandstein-Grundwasserleitern der USA festgestellt wurden, zeigen sich nicht. Als eine mögliche Ursache dieses Verhaltens ist die größtenteils fehlende oder nur in geringem Maße vorhandene Bedeckung des Grundwasserleiters anzusehen. Für detailliertere Aussagen zur Geochemie des Uraniums ist eine flächenhafte und ggf. auch eine teufenabhängige Beprobung notwendig.

4.4.3. Verteilung der Aktivitätsverhältnisse (qualitative Interpretation)

Da Uraniumisotope im gelösten Zustand praktisch keine Isotopieeffekte zeigen, werden sie vom unterschiedlichen geochemischen Milieu im Grundwasser gleichermaßen beeinflusst. Eine hydrogeochemisch relativ stabile Größe sollte folglich das Aktivitätsverhältnis sein. Die gemessenen AU-Werte (Tabelle 23) sind in Bild 17 b über der Fließstrecke l aufgetragen.

Bezüglich des Aktivitätsverhältnisses lassen sich im Untersuchungsgebiet drei Bereiche ausgliedern:

1. Das Haupternährungsgebiet (Brunnen 1, 2) weist unterschiedliche AU-Werte mittlerer Größe auf ($AU \approx 2$).
2. In der Übergangszone (Brunnen 3...5) zwischen Haupternährungsgebiet und dem unteren Teil des Strömungsfeldes ist das Aktivitätsverhältnis konstant und beträgt etwa 1.1.
3. Nach der Übergangszone (Brunnen 6...11) steigt das Aktivitätsverhältnis stetig an und erreicht im Brunnen 11 einen Wert von $AU = 6.2$.

Eine Charakterisierung des Grundwasserleiters mit den von OSMOND und COWART (1976) vorgeschlagenen Trendanalysen führt zu keinen einheitlichen Ergebnissen. Ebenfalls nicht nachweisbar sind Grundwassermischungen, obwohl der Isohypsenverlauf ein Zusammenfließen verschiedener Stromlinien im Gebiet der Brunnen 8 und 9 anzeigt. Durch die natürliche Veränderung des Aktivitätsverhältnisses im Strömungsfeld werden eventuelle Mischungen überdeckt.

Die gefundene Beziehung zwischen Aktivitätsverhältnis und Fließstrecke (Ort im Strömungsfeld) bleibt bestehen, wenn man das Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der ^{14}C -Verweildauer θ aufträgt (Bild 18).

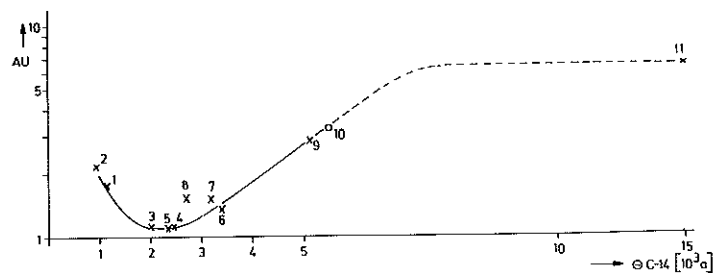


Bild 18: Aktivitätsverhältnis in Abhängigkeit von der ^{14}C -Verweildauer θ
 o keine ^{14}C -Datierung

Diese Darstellung ist für eine Interpretation vorteilhaft, da sie die Beschränkung auf eine Stromlinie zumindest teilweise aufhebt.

Setzt man voraus, daß alle Brunnen aus einem einheitlichen Grundwasserleiter fördern, so sollten in dieser Darstellung auch die Brunnen 7 und 11 ohne wesentliche Beschränkungen in die Interpretation einbezogen werden können.

Die Darstellung (Bild 18) zeigt, daß ab Brunnen 4, 5 ein scheinbar gesetzmäßiger Anstieg des Aktivitätsverhältnisses mit der Verweildauer Θ auftritt. Der AU-Wert von Brunnen 11 ist demnach als Sättigungswert zu interpretieren. Das Herausfallen von Brunnen 8 aus dem allgemeinen Entwicklungstrend kann auf eine Diskordanz von ^{14}C -Verweildauer Θ und der eigentlich repräsentativen U-Verweildauer Θ_U zurückzuführen sein.

Der Versuch einer weiteren, quantitativen Interpretation des hier beschriebenen Verhaltens wird im Abschnitt 5.2 ausgeführt.

5. Theoretische Modelluntersuchungen zum geochemischen Verhalten der Uraniumisotope in Sandstein-Grundwasserleitern

5.1. Grundgleichungen

Der Transport eines gelösten Radionuklids i im Grundwasser bei gleichzeitiger Wechselwirkung mit dem Gestein kann im eindimensionalen Fall durch folgende Dispersions-Advektionsgleichung beschrieben werden (FROHLICH u. a., 1981):

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w_i}{\partial x^2} - v \frac{\partial w_i}{\partial x} - \lambda_i w_i + \lambda_p \frac{M_i}{M_p} w_p + \left(\frac{\partial w_i}{\partial t} \right)_{s/l} \quad (30)$$

Hierbei sind: D - Dispersionskoeffizient, v - Grundwasser-Fließgeschwindigkeit (Porengeschwindigkeit), λ - Umwandlungskonstante, p - Index für den radioaktiven Vorgänger (parent). Der den Austausch Gestein (Index s , solid) - Wasser (Index l , liquid) beschreibende Term kann zusammengefaßt werden zu:

$$\left(\frac{\partial w_i}{\partial t} \right)_{s/l} = \lambda_{s/l} w_i \quad (M_i/M_p = 1)$$

$$\left(\frac{\partial w_i}{\partial t}\right)_{s/l} = - \frac{\rho_s}{\rho_l \cdot \varepsilon} r_{s/l}^{(i)} \quad (31)$$

wobei ρ - Dichte, ε - Porosität, $r_{s/l}^{(i)}$ - Austauschrate je Masseneinheit des Gesteins.

Der Stoffaustausch zwischen Wasser und Gestein $r_{s/l}^{(i)}$ hängt in seiner konkreten Form stark von der Migrationsform des untersuchten Wasserinhaltsstoffes ab (ТЮТТЮНОВА, 1980). Uranium und Thorium migrieren unter natürlichen Bedingungen bei $\text{pH} > 5$ in Form negativer oder neutraler Komplexe. Beim Uranium besitzen neben den Karbonat- die Fluorid- und Hydrogenphosphatkomplexe die größte Bedeutung (LANGMUIR, 1978), beim Thorium dominiert zwischen $\text{pH} 4.5$ und 7.5 $\text{Th}(\text{HPO}_4)_3^{2-}$ (LANGMUIR und HERMAN, 1980). Beide Elemente gehören damit nach ТЮТТЮНОВА (1980) zur Gruppe II der Migrationsformen, bei der der Stofftransport in erster Linie durch Fällungs- und Lösungsprozesse überlagert ist. Für die Kinetik dieser heterogenen Reaktion kann in erster Näherung der Ansatz

$$\frac{\rho_s}{\rho_l \cdot \varepsilon} r_{s/l}^{(i)} = - e_i w_i^{(s)} + R_i w_i^{(l)} \quad (32)$$

gemacht werden. Dabei ist e_i die Geschwindigkeitskonstante der Lösung und R_i die Geschwindigkeitskonstante der Fällung (removal rate). Die Größen

$$\tau_i^{(s)} = 1/e_i \quad \text{bzw.} \quad \tau_i^{(l)} = 1/R_i \quad (33)$$

können als mittlere Verweilzeit (mean residence time) des betreffenden Radionuklids in der festen Phase (Gestein) bzw. in der flüssigen Phase (Grundwasser) interpretiert werden.

Die bisher aus Felduntersuchungen erhaltenen Messergebnisse reichen nicht aus, um sämtliche Parameter der Gleichungen (30), (32) zu bestimmen. Deshalb werden zunächst stark vereinfachte Modelle untersucht. Folgende Annahmen liegen den weiteren Rechnungen zugrunde:

1. Stationäre Verhältnisse: $\partial w / \partial t = 0$;
2. Vernachlässigung der Dispersion: $D = 0$;
3. Gleiche Strömungsgeschwindigkeit: $v = \text{konst.}$

Damit ergibt sich für die drei langlebigen Anfangsisotope der ^{238}U -Umwandlungsreihe das Gleichungssystem (Index "1" für das Grundwasser wird im folgenden weggelassen):

$$\frac{dw_{\text{U8}}}{d\theta_{\text{U}}} = e_{\text{U8}}^{w_{\text{U8}}(s)} - (\lambda_{\text{U8}} + R_{\text{U}}) w_{\text{U8}} \quad (34)$$

$$\frac{dw_{\text{T4}}}{d\theta_{\text{U}}} = e_{\text{T4}}^{w_{\text{T4}}(s)} - (\lambda_{\text{T4}} + R_{\text{T}}) w_{\text{T4}} + \lambda_{\text{U8}} w_{\text{U8}} \quad (35)$$

$$\frac{dw_{\text{U4}}}{d\theta_{\text{U}}} = e_{\text{U4}}^{w_{\text{U4}}(s)} - (\lambda_{\text{U4}} + R_{\text{U}}) w_{\text{U4}} + \lambda_{\text{T4}} w_{\text{T4}} \quad (36)$$

Dieses Gleichungssystem wurde erstmalig von KIGOSHI (1973) angegeben und untersucht. Die eingeführte Größe $\theta_{\text{U}} = x/v$ kann als Uranium-Modellalter interpretiert werden.

Im gelösten Zustand treten keine Isotopieeffekte auf. Die Geschwindigkeitskonstanten der Fällung sind daher nur elementabhängig.

Bedingt durch die kurze Halbwertszeit von ^{234}Th gilt i. allg. $dw_{\text{T4}}/d\theta_{\text{U}} = 0$. Damit erhält man

$$\lambda_{\text{T4}} w_{\text{T4}} = \frac{1}{K_{\text{T4}}^i} (c_{\text{T4}}^{w_{\text{T4}}(s)} + \lambda_{\text{U8}} w_{\text{U8}}) \quad (37)$$

mit $K_{\text{T4}}^i = 1 + R_{\text{T}}/\lambda_{\text{T4}}$.

Messungen von ^{234}Th im Grundwasser wurden bisher selten publiziert. Aus Ergebnissen von KIGOSHI (1973) folgt $K_{\text{T4}}^i \approx 1$, d. h. $R_{\text{T}} \ll \lambda_{\text{T4}}$. Die Verweilzeit von ^{234}Th im Grundwasser sollte demnach wesentlich größer als 35 d sein. Untersuchungen von HOSSAIN und KRISHNASWAMI (1980) an Grundwässern in Indien ergaben jedoch eine Verweilzeit des ^{234}Th von ≤ 1.5 d und folglich $K_{\text{T4}}^i \gg 1$. In diesem Fall, der geochemisch plausibler ist, gilt $\lambda_{\text{T4}} w_{\text{T4}} \approx 0$ und die Gleichungen (34), (36) sind entkoppelt.

Nachfolgend wird, ausgehend von den hier abgeleiteten Grundgleichungen versucht, die isotopenhydrogeochemischen Eigenschaften des Uraniums quantitativ zu beschreiben. Die augenblicklich noch sehr geringe Zahl auswertbarer (d. h. den Voraussetzungen der Modelle genügender) Meßwerte, läßt vorerst nur grobe Abschätzungen zu. Die Hauptfunktion der Modelle ist deshalb im jetzigen Untersuchungsstadium die heuristische.

5.2. Entwicklung des Aktivitätsverhältnisses in einem homogenen Grundwasserleiter

Für die zeitliche Änderung des Aktivitätsverhältnisses AU (Gl. (1)) gilt im Bereich 1 eines halboffenen, gebietsweise homogenen Grundwasserleiters (Bild 19) die Beziehung

$$\frac{dAU}{d\theta_U} = AU \left(\frac{\dot{a}_{U4}}{a_{U4}} - \frac{\dot{a}_{U8}}{a_{U8}} \right) \quad (38)$$

Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Aktivität a und dem Gehalt des untersuchten Nuklids w ist durch

$$a = \lambda \cdot w \quad (39)$$

gegeben. Die Störung des Uranium-Aktivitätsgleichgewichtes in einem Volumenelement des Grundwasserleiters wird durch

$$\overline{AU} = \frac{a_{U4}^{(s)} + a_{U4}}{a_{U8}^{(s)} + a_{U8}} \quad (40)$$

beschrieben. Die zeitliche Abnahme der ^{238}U -Aktivität durch radioaktive Umwandlung kann bei den nachfolgend interessierenden Zeiten $\theta_U < 10^6$ a vernachlässigt werden.

Durch Umstellen von Gl. (34), (36) und Einsetzen in Gl. (38) erhält man unter Einbeziehung der Gl. (37), (39), (40) die Differentialgleichung

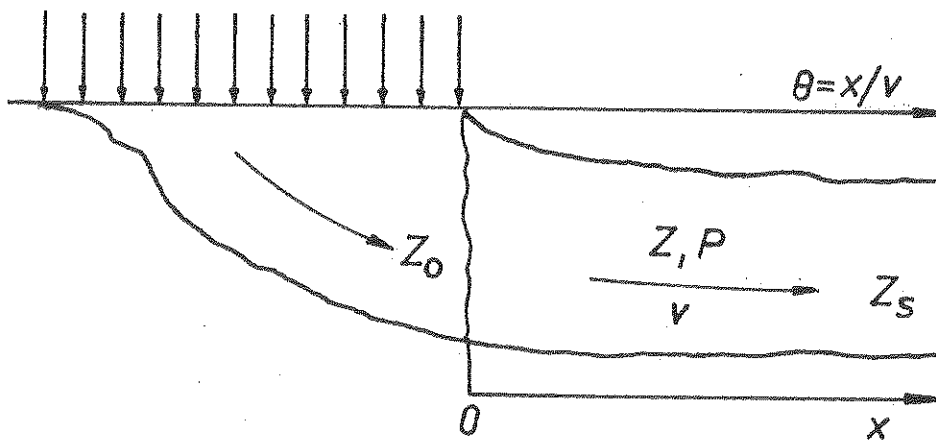


Bild 19: Halboffener, gebietsweise homogener Grundwasserleiter

Z - Zustandsgrößen ($w_U, AU, w_U^{(s)}, AU^{(s)}, \dots$)

P - Parameter ($\overline{AU}, e, R, \dots$)

$Z = Z(\theta, P, \lambda)$

$$\frac{dAU}{d\theta_U} = - \left(q_{U4} \cdot \overline{AU} + \frac{\lambda_{U4}}{\lambda_{T4}} \cdot q_{T4} \cdot \overline{AU} - \frac{\lambda_{U4}}{K_{T4}} \right) +$$

$$\left(q_{U8} \cdot \overline{AU} + q_{U4} + \frac{\lambda_{U4}}{\lambda_{T4}} \cdot q_{T4} - \lambda_{U4} \right) AU - q_{U8} \cdot AU^2$$

(41)

wobei

$$q_{U8} = \frac{e_{U8}}{\overline{AU} - AU^{(s)}} \quad (42)$$

$$q_{U4} = \frac{e_{U4}}{\overline{AU} - AU^{(s)}} \cdot AU^{(s)} \quad (43)$$

$$q_{T4} = \frac{e_{T4}}{\overline{AU} - AU^{(s)}} \cdot \frac{1}{K_{T4}} \quad (44)$$

Die Parameter q_{U4} , q_{U3} , q_{T4} werden bei den weiteren Rechnungen als im Grundwasserleiter gebietsweise konstant angenommen (gebietsweise homogener Grundwasserleiter). Diese Annahme ist vorerst hypothetisch. Für den Fall eines sich aufbauenden Aktivitätsnichtgleichgewichtes scheint sie jedoch – außer für **kleine** Zeiten Θ_U , bei denen $AU^{(s)} = \bar{AU}$ – plausibel: die Störung des Aktivitätsgleichgewichtes sollte demnach umso stärker sein, je größer die Geschwindigkeitskonstante der Lösung e ist. Der hier vorausgesetzte homogene Grundwasserleiter braucht also weder gleiche Geschwindigkeitskonstanten, noch einen gleichmäßigen Uraniumgehalt im Gestein aufzuweisen.

Aus Gl. (41) lassen sich einige für die Isotopengeochemie des Uraniums wichtige Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Änderung des Aktivitätsverhältnisses hängt nicht von der Geschwindigkeitskonstanten der Fällung R_U ab. Das ist wahrscheinlich ein wesentlicher Grund für die relative geochemische Stabilität des AU-Wertes.
2. Die Produktion von ^{234}U aus gelöstem ^{238}U (über ^{234}Th) wird vom Term λ_{U4}/K_{T4}^i beschrieben. Dieser Term kompensiert bestenfalls die radioaktive Umwandlung, trägt aber nicht zu einem ^{234}U -Aktivitätsüberschuß bei.
3. Der Beitrag der Rückstoßjektion nach KIGOSHI (1971) zur Isotopenfraktionierung des Uraniums kann aus dem Verhältnis

$$\eta_{Ej-M} = \frac{\lambda_{U4} q_{T4} / \lambda_{T4}}{q_{U4} + \lambda_{U4} q_{T4} / \lambda_{T4} - \lambda_{U4}} = \frac{\lambda_{U4} q_{T4}}{\lambda_{T4} \bar{q}_4} \quad (45)$$

abgeschätzt werden. Mit Gl. (37), (40) und (44) erhält man

$$\eta_{Ej-M} = \frac{\lambda_{U4}}{\bar{q}_4} \frac{a_{T4}}{a_{U3}} \cdot \frac{1}{(AU - \bar{AU})} \quad (46)$$

Gl. (46) ermöglicht nach Bestimmung von \bar{q}_4 und Messung von a_{T4}/a_{U3} eine quantitative Einschätzung des vorherrschenden Uranium-Fraktionierungsmechanismus anhand von Feldmessungen. Sofern die Änderung der AU-Werte wesentlich schneller als mit einer Zeitkonstanten von der Größenordnung der Lebens-

dauer des ^{234}U ($3.5 \cdot 10^5$ a) erfolgt, wie das in den meisten bisher beschriebenen Grundwasserleitern der Fall ist, sollte der Ejektionsmechanismus nur bei sehr kleinen Störungen des Aktivitätsgleichgewichtes ($AU \approx \overline{AU}$) von Interesse sein. Ansonsten müßten hohe Aktivitätsverhältnisse a_{T4}/a_{U8} auftreten. Eine Erklärung hoher AU-Werte über den Ejektionsmechanismus, wie sie von mehreren Autoren gegeben wurde (KRONFELD u. a., 1975) ist nach diesen Abschätzungen äußerst kritisch zu bewerten.

4. Aus Gl. (41) erhält man stationäre Zustände des Aktivitätsverhältnisses von

$$AU_{S,1} = \overline{AU} \quad (\lambda_{U4} \text{ vernachlässigt})$$

$$AU_{S,2} = AU_S - \frac{\lambda_{U4}}{q_{U8}} \frac{\overline{AU}}{(\overline{AU} - AU_S)} \quad (47)$$

Gl. (47) ist eine Näherungslösung, wobei

$$AU_S = \frac{q_{U4} + \lambda_{U4} \frac{q_{T4}}{\lambda_{T4}} - \lambda_{U4}}{q_{U8}} \approx \frac{e_{U4}}{e_{U8}} \cdot AU(S) \quad (48)$$

Gl. (48) beschreibt die Möglichkeit eines stationären Nichtgleichgewichtszustandes des Uranium-Aktivitätsverhältnisses im Grundwasser. Dieses Nichtgleichgewicht wird als eine Folge der unterschiedlichen Lösungskinetik der Uraniumisotope aufgefaßt.

Solange aus den Meßergebnissen nicht folgt, daß $q_{U8} \leq \lambda_{U4}$, kann Gl. (48) den Rechnungen zugrunde gelegt werden (λ_{U4} vernachlässigbar). Damit vereinfacht sich Gl. (41) zu

$$\frac{dAU}{d\theta} = + q_{U8} \left[-AU_S \cdot \overline{AU} + (\overline{AU} + AU_S) AU - AU^2 \right] \quad (49)$$

Für die laut Voraussetzungen ($q = \text{konst.}$) allein zulässige Anfangsbedingung

$$AU(\theta = 0) = AU_0 \leq AU \leq AU_S \neq \overline{AU} \quad (50)$$

erhält man als Lösung von Gl. (41)

$$AU(\theta_U) = \frac{1}{2} \left[(AU_S + \overline{AU}) + (AU_S - \overline{AU}) \tanh \left(K_0 + \frac{AU_S - \overline{AU}}{2} q_{UG} \cdot \theta_U \right) \right] \quad (51)$$

mit $K_0 = \operatorname{artanh} \left[2 \cdot \frac{AU_0 - \overline{AU}}{AU_S - \overline{AU}} - 1 \right]$.

Diese Lösung spiegelt in ihrem Verlauf die von COWART und OSMOND (1977) angegebenen allgemeinen Entwicklungstendenzen des Aktivitätsverhältnisses in Sandstein-Grundwasserleitern gut wider.

Eine Anwendung der Theorie auf den untersuchten Buntsandstein-Grundwasserleiter der DDR zeigt Bild 20. Das Modellalter θ_U wurde ausgehend von Brunnen 5 aus der ^{14}C -Verweildauer θ (Tabelle 22) berechnet. Es gilt

$$\theta_U = \theta - 2350 \text{ a}$$

Der ermittelte q_{UG} -Wert ist in Tabelle 25 aufgeführt. Ausgehend von diesem Wert erhält man für das Grundwasser im bisher nicht datierten Brunnen 10 ein Modellalter $\theta_U = 3100 \text{ a}$. Da Brunnen 10 und Brunnen 5 nicht auf einer Stromlinie liegen, kann die ^{14}C -Verweildauer damit nur abgeschätzt werden zu $\theta \geq \theta_U$.

Für einen weiteren Test von Gl. (51) ist der sehr intensiv mit Uraniumisotopen untersuchte Carrizo Sandstein-Grundwasserleiter in Texas geeignet (COWART und OSMOND, 1974, 1977; OSMOND und COWART, 1976). Im Übergangsbereich zwischen dem ausstreichenden, unbedeckten und dem tiefen, bedeckten Grundwasserleiter zeigt das Aktivitätsverhältnis ein charakteristisches Ansteigen, bei gleichzeitigem Abfall des Uraniumgehaltes (Verhältnisse einer reduzierenden Barriere). Eine Auswertung des Entwicklungstrends des Aktivitätsverhältnisses in verschiedenen Profilen dieses Gebietes zeigt Bild 21.

Die dieser Auswertung zugrunde gelegten Verweilzeiten θ wurden mit einer mittleren Fließgeschwindigkeit von 6 m/a ermittelt (PEARSON und WHITE, 1967).

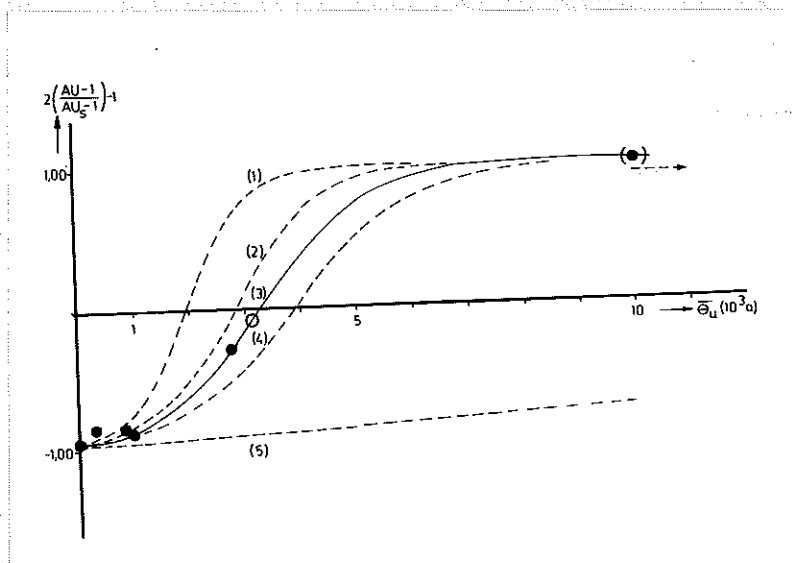


Bild 20: Aktivitätsverhältnis des Buntsandstein Grundwasserleiters (DDR) in Abhängigkeit vom Modellalter θ_U . Meßergebnisse und Kurven nach Gl. (51) in normierter Darstellung.

$$(1) \quad (AU_S - \overline{AU}) q_{UG}/2 = 10 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

$$(2) \quad (AU_S - \overline{AU}) q_{UG}/2 = 7 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

$$(3) \quad (AU_S - \overline{AU}) q_{UG}/2 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

$$(4) \quad (AU_S - \overline{AU}) q_{UG}/2 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

$$(5) \quad (AU_S - \overline{AU}) q_{UG}/2 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

o Brunnen nicht datiert

Tabelle 25: Auswertung der Entwicklungstrends des Aktivitätsverhältnisses AU in Sandstein-Grundwasserleitern (vgl. Bild 20, 21)

Grundwasserleiter	\overline{AU}	AU_o	AU_s	$q_{UG} (\text{a}^{-1})$	$1/q_{UG} (\text{a})$
Buntsandstein (DDR)	1.0	1.1	6.2	$0.23 \cdot 10^{-3}$	4300
Carrizo, Profil 1	0.5	0.52	8.7	$1.1 \cdot 10^{-3}$	910
Carrizo, Profil A-A'	1.0	1.0	4.5	$11 \cdot 10^{-3}$	91
Carrizo, Profil B-B'	0.5	0.56	8.7	$0.6 \cdot 10^{-3}$	1700
Carrizo, Profil C-C'	0.8	0.84	2.86	$3.2 \cdot 10^{-3}$	310

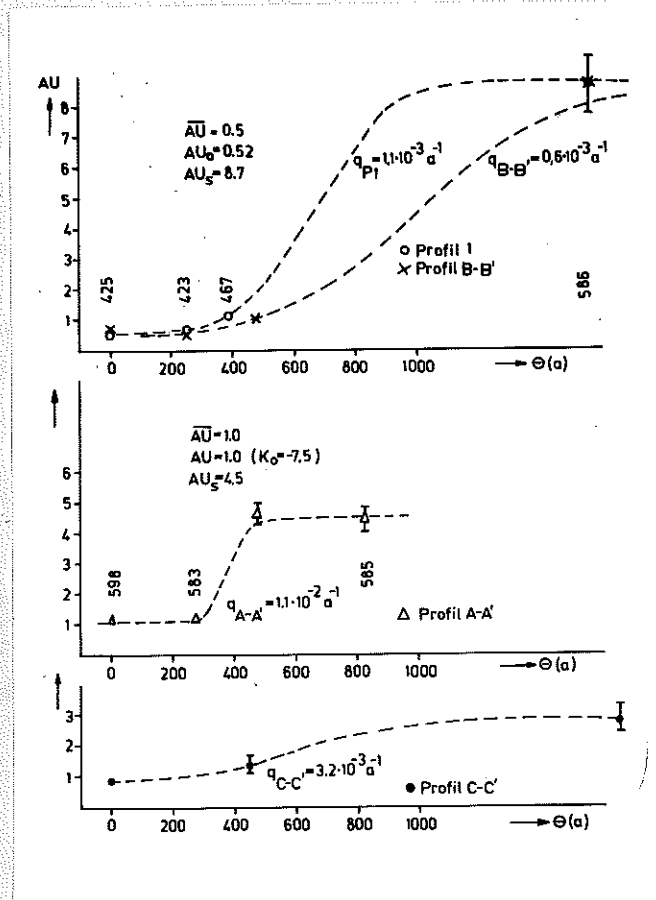


Bild 21:

Auswertung verschiedener Profile in Carrizo Grundwasserleiter (USA) mit Gl. (51). Vgl. Tabelle 25.

Meßwerte nach COWART und OSMOND (1977)

Die erhaltenen Parameter q_{U8} sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Da jedes Profil nur aus sehr wenigen auswertbaren Meßpunkten besteht, sind diese Werte grobe Näherungen. Mit den Ergebnissen von Tabelle 25 kann die Wirksamkeit des Ejektionsmechanismus in den untersuchten Grundwasserleitern abgeschätzt werden. Soll dieser Mechanismus den Hauptteil der Isotopenfraktionierung des Uraniums liefern ($\eta_{Ej-M} > 0.5$), so muß nach Gl. (46) und Gl. (48) gelten: $a_{T4}/a_{U8} > 200 \dots 2000$. Meßwerte dieser Größenordnung wurden bisher noch nicht gefunden und sind nach den Ergebnissen von HUSSAIN und KRISHNASWAMI (1980) praktisch auszuschließen. Die Rückstoßejektion spielt demnach in den untersuchten Grundwasserleitern keine Rolle.

5.3. Bestimmung von reaktionskinetischen Geschwindigkeitskonstanten des Uraniums in hydrogeochemisch homogenen Grundwasserleitern

Wichtige Parameter der Uraniummigration sind die Geschwindigkeitskonstanten der Fällung und Lösung. In Grundwasserleitern mit gebietsweise annähernd einheitlichem Uraniumgehalt im Gestein und ebenfalls relativ einheitlichen hydrogeochemischen Verhältnissen sind die Parameter der Differentialgleichungen (34), (36) sowie von Gl. (37) konstant.

Mit den Anfangsbedingungen $w_{U8}(\theta_U = 0) = w_{80}$, $w_{U4}(\theta = 0) = w_{40}$ und den stationären Zuständen $w_{U8}(\theta \rightarrow \infty) = w_{8s}$ und $w_{U4}(\theta \rightarrow \infty) = w_{4s}$ kann das Gleichungssystem (34), (36), (37) gelöst werden. Aus Gl. (34) folgt

$$w_{U8}(\theta_U) = w_{8s} + (w_{80} - w_{8s}) e^{-(\lambda_{U8} + R_U)\theta_U} \quad (52)$$

und die Gleichungen (36), (37) ergeben

$$w_{U4} = w_{4s} + \frac{1}{K_{T4}^i} \frac{\lambda_{U8}}{\lambda_{U4}} (w_{80} - w_{8s}) e^{-(\lambda_{U8} + R_U)\theta_U} + [w_{40} - w_{4s} - \frac{1}{K_{T4}^i} \frac{\lambda_{U8}}{\lambda_{U4}} (w_{80} - w_{8s})] e^{-(\lambda_{U4} + R_U)\theta_U} \quad (53)$$

$$w_{8s} = \frac{e_{U8} w_{U8}^{(s)}}{\lambda_{U8} + R_U} \approx \frac{e_{U8} w_{U8}^{(s)}}{R_U} \quad (54)$$

$$w_{4s} = \frac{e_{U4} w_{U4}^{(s)} + (e_{T4} w_{T4}^{(s)} + \lambda_{U8} w_{8s}) / K_{T4}^i}{\lambda_{U4} + R_U} \approx \frac{e_{U4} w_{U4}^{(s)}}{R_U} \quad (55)$$

Mit Gl. (52) und Einführen des Aktivitätsverhältnisses kann Gl. (53) vereinfacht werden zu

$$Y(\theta_U) = Y_S + (Y_0 - Y_S) e^{-(\lambda_{U4} + R_U)\theta_U} \quad (56)$$

wobei $Y = w_{U8} (AU - 1/K_{T4}')$

Sowohl der Uraniumgehalt als auch die Y-Werte sollten in hydrogeochemisch homogenen Grundwasserleitern exponentielle Entwicklungstrends zeigen, deren Steigung in erster Linie durch die Geschwindigkeitskonstante der Fällung bestimmt wird. Bei bekannten Verweildauern θ_U kann aus Gl. (52) und Gl. (56) R_U bestimmt werden. Dabei müssen sich für beide Uraniumisotope zumindest näherungsweise gleiche Geschwindigkeitskonstanten ergeben. Eine Anwendung der gefundenen Beziehungen ist für das von OSMOND und COWART (1976) publizierte Profil (Profil 1, Bild 22) und das im gleichen Teilgebiet des Grundwasserleiters gelegene Profil B-B' (COWART und OSMOND, 1977) möglich.

Mit Fließgeschwindigkeiten von 6 m/a im Übergangsbereich zwischen ausstreichendem und tiefliegendem Grundwasserleiter (Bereich 1 bzw. Profil B-B') und 1.5 m/a im tiefliegenden Grundwasserleiter (Bereich 2) erhält man die in Tabelle 26 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten der Fällung. Im Bereich 1 wurde dabei mit $K_{T4}' \gg 1$ gerechnet, im Bereich 2 mit den beiden Fällen $K_{T4}' = 1$ und $K_{T4}' \gg 1$.

Im Bereich 1 sind nur sehr wenig Meßpunkte vorhanden. Die ermittelten Werte stimmen hinreichend gut überein, so daß mit einer Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten von $R_U \approx 10^{-2} \text{ a}^{-1}$ gerechnet werden kann.

Tabelle 26: Geschwindigkeitskonstanten der Uraniumfällung im Carrizo Grundwasserleiter

	$R_{U8} \text{ (a}^{-1}\text{)}$	$R_{U4} \text{ (a}^{-1}\text{)}$	$\tau_{U8} \text{ (a)}$	$\tau_{U4} \text{ (a)}$
Profil B-B'	$8.5 \cdot 10^{-3}$	$10 \cdot 10^{-3}$	120	100
Profil 1, Bereich 1	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	270	105
Profil 1, Bereich 2	n. b.	$(3.6 \dots 4.0) \cdot 10^{-5}$	n. b.	25200...28000

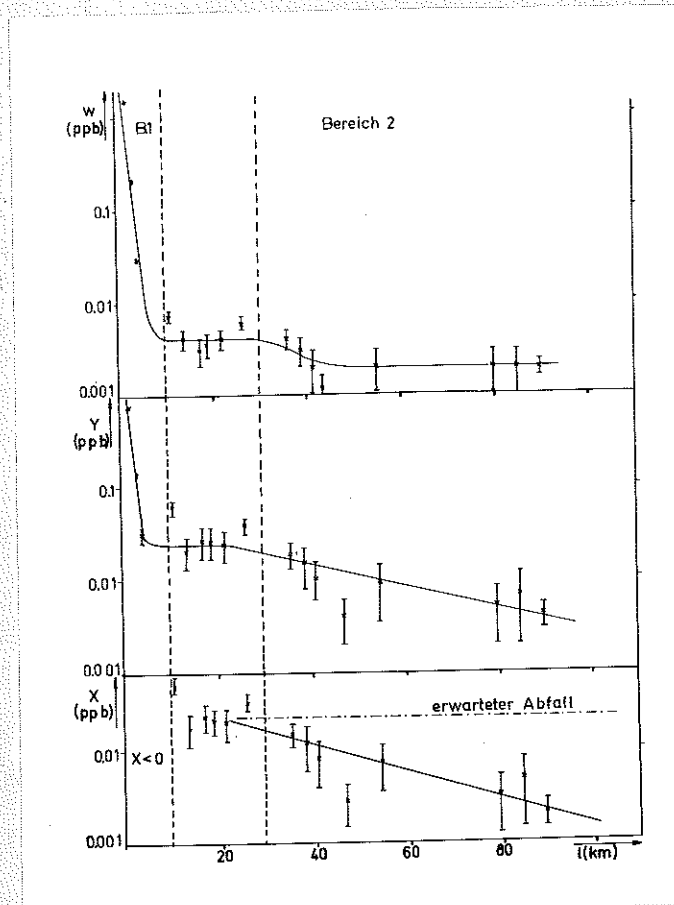


Bild 22:

Entwicklungstrends der Uraniumisotope im Carrizo Grundwasserleiter und Ausgleichskurven nach Gl. (52), (56).

$$Y = AU \cdot w_{U8}$$

Meßwerte nach COWART und OSMOND (1974) sowie OSMOND und COWART (1976).

Im tiefliegenden Grundwasserleiter ist die Geschwindigkeitskonstante etwa zwei Größenordnungen geringer.

Von FRÖHLICH u. a. (1981) wurde darüber hinaus gezeigt, daß die Auswertung der Meßwerte auf der Basis einer schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen (Adsorption als bestimmender Migrationsfaktor) zu Widersprüchen führt.

Die Geschwindigkeitskonstante der Lösung kann aus Gl. (54) abgeschätzt werden, wenn der Uraniumgehalt des Gesteins bekannt ist. Der mittlere Uraniumgehalt im Sandstein beträgt (0.45...3.2) ppm (RICH u. a., 1977). Mit $w_U = 1$ ppm erhält man für den Carrizo Sandstein Größenordnungen der e-Werte von $e_{U8} \approx 10^{-5} \text{ a}^{-1}$ (Bereich 1) und $e_{U8} \approx 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ (Bereich 2).

In hydrogeochemisch homogenen Grundwasserleitern gilt das im Abschnitt 5.2 dargestellte Modell des Aktivitätsverhältnisses ebenfalls. Damit ist es möglich, die Konsistenz der Berechnungsergebnisse zu überprüfen. Aus Gl. (42), (54) erhält man

$$R_U/q_{U8} = AU_S - \overline{AU} \quad (57)$$

Für den Carrizo Grundwasserleiter gilt mit den Werten aus den Tabellen 25, 26:

$$AU_s - \overline{AU} = 8.2$$

$$R_U/q_{U8} = 8...17$$

Die Übereinstimmung ist besonders für q_{U8} nach Profil 1 (Tabelle 25) sehr gut.

Insgesamt zeigt die hier durchgeführte Auswertung, daß es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, Felduntersuchungen mit Uraniumisotopen über einen linearen reaktionskinetischen Ansatz zu interpretieren und die charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten näherungsweise zu ermitteln. Mit Hilfe dieser Parameter kann die Uraniummigration quantitativ beurteilt werden. Die Anwendung des Modells auf praktische Probleme, wie z. B. die Lagerstättenbildung und die Sicherheitseinschätzung radioaktiver Deponien sollte im Prinzip möglich sein.

5.4. Grundwasserdatierung mit Uraniumisotopen

^{234}U sollte auf Grund seiner Halbwertszeit (Tabelle 2) für die Geochronologie im Altersbereich zwischen 50000...1 Mill. Jahre geeignet sein. Es wurde deshalb wiederholt versucht, Uraniumisotope zur Grundwasserdatierung zu benutzen (KRONFELD, 1971; KRONFELD und ADAMS, 1974; COWART und OSMOND, 1974; BARR u. a., 1979). Obwohl es teilweise gelang, hydrogeologisch vernünftige Ergebnisse zu erhalten, sind die bisherigen Ansätze sowohl methodisch als auch in ihren Ergebnissen als unbefriedigend einzuschätzen (vgl. OSMOND, 1980).

Aus den im Abschnitt 5.2 beschriebenen Modellvorstellungen ergibt sich jedoch für halboffene, homogene Grundwasserleiter eine Datierungsformel, die auf den Carrizo Grundwasserleiter angewendet, den von COWART und OSMOND (1974) festgestellten Widerspruch (Bild 22) zwischen erwarteten und gemessenen Werten zwanglos erklärt.

Eliminiert man aus Gl. (52) und Gl. (56) die R_U -Werte und löst nach Θ_U auf, so erhält man

$$\theta_U = \frac{1}{\lambda_{U4}} \ln \left[\frac{(w_{U8} - w_{8s})}{(Y - Y_s)} \frac{(Y_o - Y_s)}{(w_{80} - w_{8s})} \right] \quad (58)$$

Hierbei wurde λ_{U8} gegen λ_{U4} vernachlässigt.

Diese Gleichung enthält die bisher publizierten Datierungsformeln als Spezialfälle, wobei die nachfolgenden Bedingungen von den Autoren nicht angegeben wurden:

- KRONFELD (1971): $w_{8s} = 0$ ($Y_s = 0$);
- COWART und OSMOND (1974): $w_{U8} = \text{konst.}$, $K_{T4}^i = 1$ oder aus Gl. (56) unter der Annahme $\lambda_{U4} \gg R_U$ und $K_{T4}^i = 1$ ableitbar;
- BARR u. a. (1979): $w_{U8} = \text{konst.}$, $K_{T4}^i = 1$.

Insbesondere die Modelle von COWART und OSMOND sowie BARR u.a. sind demnach an Voraussetzungen geknüpft, die in realen Grundwasserleitern nicht erfüllt sind. Die Formel von KRONFELD lieferte trotz ihres unlogischen Aufbaus ($AU(\theta_U \rightarrow \infty) = 0!$) vernünftige Ergebnisse, da in dem von KRONFELD untersuchten Grundwasserleiter $AU_o \gg AU_s$ und zumindest näherungsweise $w_{80} \gg w_{8s}$ gilt.

Eine Anwendung von Gl. (58) auf den Carrizo Grundwasserleiter ergibt die in Bild 23 dargestellten Ergebnisse. Man erkennt, daß die erwartete Kurve durch die Meßwerte gut beschrieben wird (man vgl. Bild 22c!). Für eine exakte Datierung des Grundwassers sind die Meßfehler noch zu groß. Die in Bild 23 eingezeichneten Fehler wurden nur aus den Standardabweichungen von w_{U8} bzw. AU berechnet. Fehler der Anfangswerte und stationären Werte wurden nicht einbezogen.

Eine allgemeine Abschätzung des Datierungsfehlers führt mit der Annahme $dw_U = dY$ (Fehler des Aktivitätsverhältnisses vernachlässigt) auf

$$\frac{\Delta \theta}{\theta} = \left| \frac{\Delta w^*}{w^*} \right| \frac{e^{\lambda_{U4} \cdot \theta_U} + 1}{\lambda_{U4} \cdot \theta_U} \quad (59)$$

wobei $w^* = (w_{U8} - w_{84}) / (w_{80} - w_{84})$.

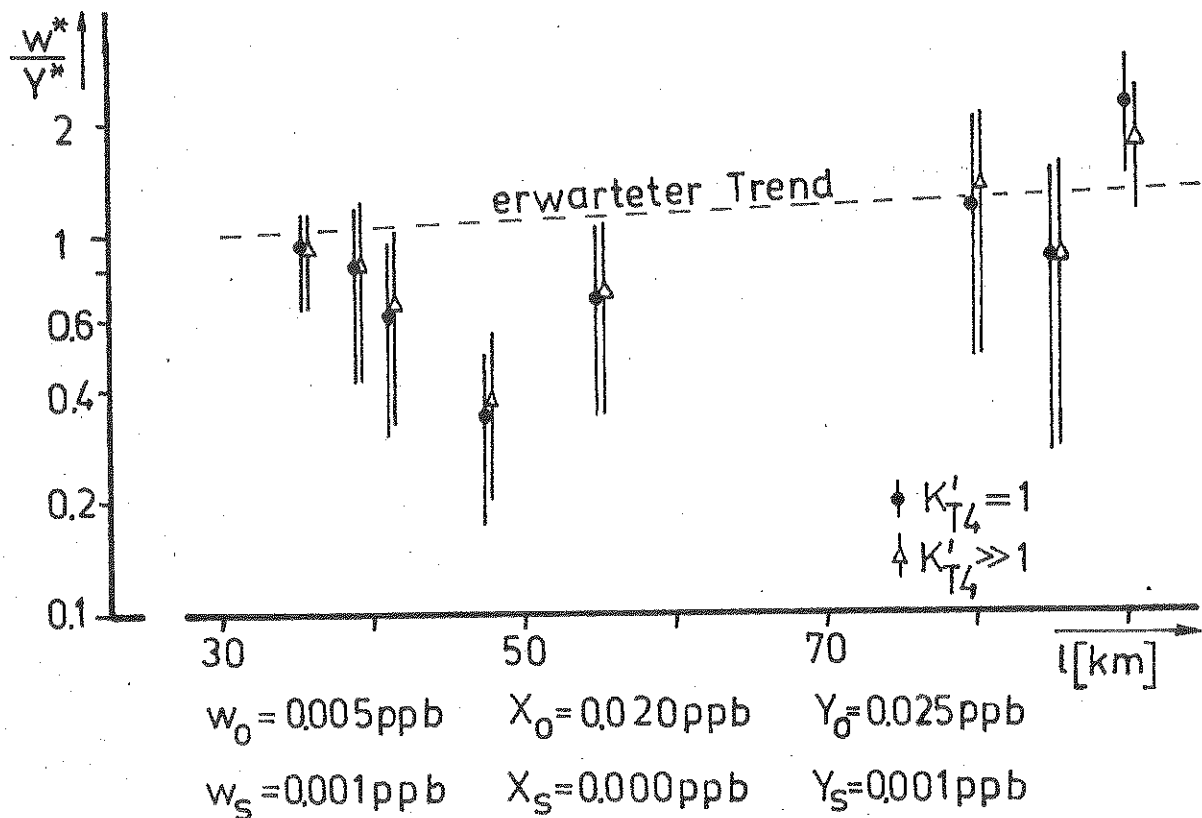


Bild 23: Auswertung der Meßergebnisse des Carrizo Grundwasserleiters mit Datierungsmodell Gl. (58), vgl. Bild 22c

Eine Darstellung der Datierungsfehler als Funktion des Modellalters θ_U für verschiedene Meßgenauigkeiten gibt Bild 24. Bei $\Delta w^*/w^* = 0.1$ sollte mit Gl. (58) eine Grundwasserdatierung im Bereich von $(2 \dots 8) \cdot 10^5$ a möglich sein.

Eine genaue Messung der Größe w^* ist jedoch nur realisierbar, wenn eine genügend große, zeitabhängige Differenz $(w_{U8} - w_{81})$ auftritt. Diese Forderung ist erfüllbar, wenn $(R_U + \lambda_{U4}) \cdot \theta_U = 0.1 \dots 2$.

Da andererseits Abschätzungen zeigen, daß häufig $R_U \gg \lambda_{U4}$ gilt, ist die Anwendbarkeit der Datierungsformel Gl. (58) wahrscheinlich auf spezielle Untersuchungsgebiete beschränkt.

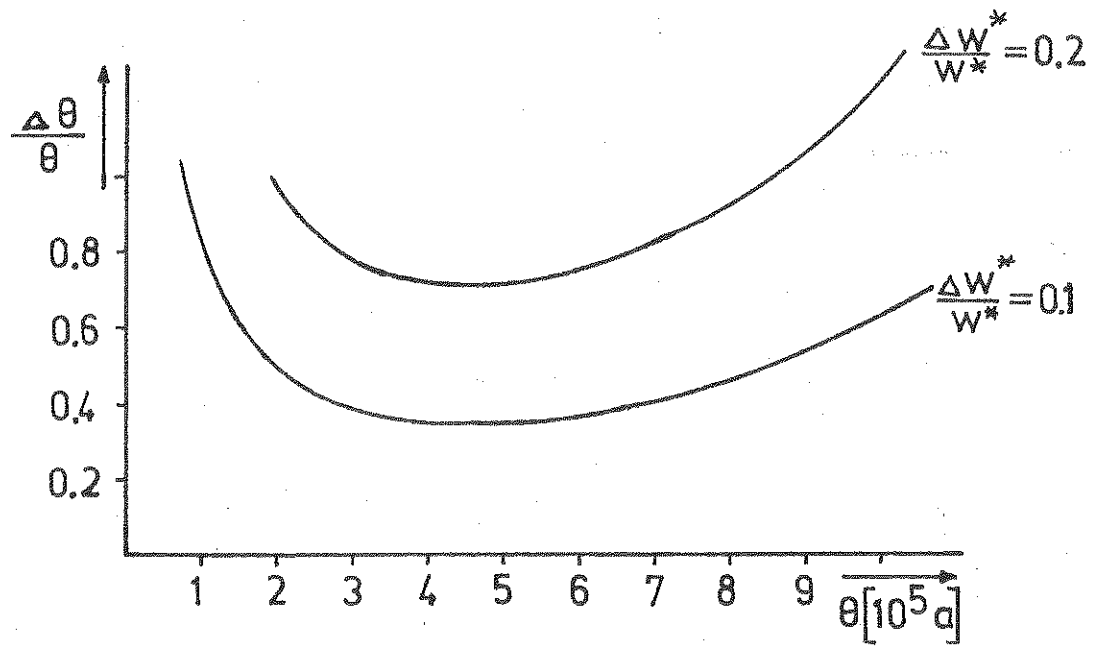


Bild 24: Fehler der U-Datierung von Grundwasser in Abhängigkeit von der Meßgenauigkeit.

6. Zusammenfassung

Das Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (AU) ist in geologischen Objekten häufig gestört und kann als geowissenschaftlicher Indikator benutzt werden.

Mit der vorliegenden Arbeit wurde das Ziel verfolgt, durch Messungen an verschiedenen, geowissenschaftlich relevanten Untersuchungsobjekten erstes Datenmaterial zur Variation und Verteilung der Uraniumisotope unter den spezifischen geologischen Bedingungen der DDR bereitzustellen. Der Einsatz der Uraniumisotope als Indikator geosphärischer Stofftransport-, Stoffaustausch und Stoffumwandlungsprozesse war zu überprüfen.

Die Uraniumisotope werden alphaspektrometrisch mit einem Halbleiterdetektor gemessen.

Die Herstellung dünner, radiochemisch reiner Uraniumpräparate erfolgt mit einer Probenchemie, die aus den Schritten Mitfällung mit AlPO_4 , Ionenaustausch an Anionenaustauscher SBW aus 9M HCl, flüssig-flüssig Extraktion in Ethylacetat bzw. TOA und elektrolytische Ablagerung des Uraniums auf Edelstahlträger besteht. Zur Ermittlung des Uraniumgehaltes werden die Proben mit einem ^{232}U -Spike versetzt.

- ① Die probenchemische Ausbeute liegt bei 70...80 %, die Meßergebnisse sind auf 5 % (Uraniumgehalt) und 2 % (Aktivitätsverhältnis) reproduzierbar.
- ② Die Alphaspektren werden in einer Meßkammer mit einem Halbleiterdetektor gemessen. Die Energieauflösung beträgt etwa 60 keV. Aus dem maximalen Geometriefaktor der Meßanordnung von 22 % resultiert eine minimal nachweisbare Uraniumkonzentration von 0.01 $\mu\text{g}/\text{l}$ (Probenvolumen 30 l, statistischer Fehler 10 %).

Es werden 56 Analyseergebnisse aus vier repräsentativen Untersuchungsobjekten mitgeteilt.

Untersuchungsobjekt 1: hydraulische Verbindungen und Genese der Mineralwässer im Raum Bad Brambach.

Auf der Grundlage der Uraniumdaten können die Grundwässer im Raum Bad Brambach in drei Gruppen gegliedert werden. Die Zugehörigkeit zu einer Gruppe weist auf einheitliche Genese der Wässer hin. Gruppe 1 umfaßt die Mineralquellen und das Bohrloch bei der Fischerquelle ($w_{\text{U}} \approx 2.5$ ppb, AU = 2.8...2.9),

Gruppe 2 die Obere und Untere Grenzquelle ($w_u = 25$ ppb, $AU = 2.0$) und Gruppe 3 die Süßwässer des Lockergesteingrundwasserleiters ($AU \approx 1.0$). Oberflächenwässer und aus nördlicher Richtung zufließendes Grundwasser sind uraniumarm und besitzen Aktivitätsverhältnisse im Bereich $0.9 \dots 1.1$.

Mischungsberechnungen mit Hilfe der Uraniumisotope ergeben für die Eisenquelle und Fischerquelle in Übereinstimmung mit anderen Indikatoren (Leitfähigkeit, Tritium) $(40 \pm 10) \%$ bzw. mehr als 90 % zuzitendes Süßwasser. Beim Bohrloch bei der Fischerquelle erhält man einen Süßwasseranteil von nur 25 %, der im Widerspruch zu anderen Messungen steht. Modelle, die dieses Ergebnis interpretieren, werden vorgeschlagen.

Untersuchungsobjekt 2: Örtliche und zeitliche Variation des Uraniums in der Elbe. Das Aktivitätsverhältnis des Elbwassers (Probenahmeort: Dresden) zeigt Beziehungen zum Abfluß. Der höchste Wert ($AU = 1.54 \pm 0.03$) wurde bei Niedrigwasser gemessen und ist wahrscheinlich durch Grundwasserzuflüsse bedingt. Das Aktivitätsverhältnis des Uraniums kann demnach genutzt werden, um den Wasseraustausch zwischen Fluß- und Grundwasser zu untersuchen.

Untersuchungsobjekt 3: Geochemie und Isotopengeochemie des Uraniums in der Ostsee. Zwischen Uraniumgehalt w_u (in ppb) und Salzgehalt des Wassers S (in ‰) besteht der lineare Zusammenhang

$$w_u = (0.20 \pm 0.04) + (0.080 \pm 0.003) S$$

Das Aktivitätsverhältnis AU ist schwach salzabhängig. In die Ostsee strömendes Nordseewasser hat $AU = 1.14$, die salzarme Oberflächenschicht hat bei $S = 8$ ‰ $AU = 1.17 \dots 1.18$. Die Erhöhung des Aktivitätsverhältnisses mit abnehmendem Salzgehalt ist durch die Flußwasserzufuhr bedingt.

Eine auf der Wasserbilanz von BROGMUS (1952) basierende Uraniumbilanz der Ostsee ergibt die U-Massenströme: $1061 \cdot 10^3$ kg/a (Nordsee-Ostsee), $1151 \cdot 10^3$ kg/a (Ostsee-Nordsee), $(90 \dots 180) \cdot 10^3$ kg/a Zufuhr durch Flüsse und $(0 \dots 90) \cdot 10^3$ kg/a Übergang in Sedimente.

Bei einem mittleren Salzgehalt von 12 ‰ enthält die Ostsee $25 \cdot 10^6$ kg gelöstes Uranium mit einem mittleren Aktivitätsverhältnis $AU = 1.16$.

Erste Untersuchungen zur Geochemie des Uraniums in der Ostsee von KOCZY u. a. (1957) konnten durch diese Ergebnisse präzisiert und hinsichtlich der Isotopenbilanz erweitert werden.

Untersuchungsobjekt 4: Uranium-Isotopenuntersuchungen an einem Buntsandstein-Grundwasserleiter.

11 Brunnen eines mit anderen Methoden gut untersuchten Buntsandstein-Grundwasserleiters im Süden der DDR wurden beprobt.

Die Resultate werden unter Hinzuziehen von Ergebnissen normaler Wasseranalysen interpretiert. Benutzt man das Fe^{2+} -Ion als qualitativen Indikator des Redoxpotentials, so kann man aus dem Fe^{2+} - w_u -Diagramm den Grundwasserleiter in oxidierende Zone, Gebiet mit Uraniumakkumulation im Gestein und reduzierende Zone gliedern. In der oxidierenden Zone ist mit guten, im reduzierenden Bereich mit ungünstigen Bedingungen für die Grundwasserneubildung zu rechnen.

Die Feststellung der Uraniumakkumulation wird durch Ergebnisse von Radonmessungen gestützt. (Der Begriff "Uraniumakkumulation" ist auf das untersuchte Gebiet bezogen. Die Akkumulation ist ökonomisch unbedeutend!)

Über die flächenhafte Verbreitung der ausgehaltenen Bereiche können keine eindeutigen Aussagen gemacht werden.

Hinsichtlich des Aktivitätsverhältnisses gliedert sich der Grundwasserleiter ebenfalls in drei Bereiche. Im Haupternährungsgebiet wurden AU-Werte mittlerer Größe gemessen ($\text{AU} \approx 2$). Im Bereich der Uraniumakkumulation beträgt das Aktivitätsverhältnis 1.1, es steigt von diesem Wert aus in Grundwasserströmungsrichtung stetig an und erreicht bei Brunnen 11 mit $\text{AU} = 6.2$ den höchsten gemessenen Wert. Diese Tendenz kann aus Modellbetrachtungen theoretisch erklärt werden.

Die den Abschluß der Arbeit bildenden theoretischen Modelluntersuchungen gehen von einer allgemeinen Transportgleichung aus. Die Wechselwirkung Gestein-Wasser wird durch einen linearen kinetischen Ansatz beschrieben.

In einem ersten Modell wird die zeitliche Entwicklung des Ak-

tivitätsverhältnisses in einem halboffenen, gebietsweise homogenen Grundwasserleiter untersucht. Stationäre Nichtgleichgewichtszustände des Aktivitätsverhältnisses werden als Folge der unterschiedlichen Lösungskinetik der Uraniumisotope interpretiert.

Die zeitliche Änderung des Aktivitätsverhältnisses wird durch den eingeführten Parameter q_{U8} beschrieben. Ermittelte q_{U8} -Werte für den untersuchten Buntsandstein-Grundwasserleiter und den Carrizo Grundwasserleiter (USA) liegen zwischen $(0.23...11) \cdot 10^{-3} \text{ a}^{-1}$. Mit Hilfe dieser Werte kann der Beitrag des Ejektionsmechanismus zur Isotopenfraktionierung des Uraniums quantitativ abgeschätzt werden. Es zeigt sich, daß in den untersuchten Grundwasserleitern die Rückstoßejektion keine Rolle spielt.

Mit einem zweiten Modell wird versucht, aus Feldmessungen reaktionskinetische Geschwindigkeitskonstanten des Uraniums zu bestimmen. Diese Parameter erlauben die quantitative Beurteilung der Uraniummigration. Die Anwendung des Modells auf praktische Probleme wie Lagerstättenbildung und Sicherheitseinschätzung radioaktiver Deponien sollte möglich sein.

Sowohl der Uraniumgehalt als auch die zur Beschreibung des ^{234}U eingeführten Y-Werte zeigen in hydrogeochemisch homogenen Grundwasserleitern exponentielle Entwicklungstrends, aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante der Fällung R_u bestimmt werden kann.

Eine Anwendung des Modells auf den Carrizo Grundwasserleiter ergibt $R_u \approx 10^{-2} \text{ a}^{-1}$ für das Übergangsgebiet zwischen ausstreichendem und tiefliegendem Grundwasserleiter, sowie $R_u = (3.6...4.0) \cdot 10^{-5} \text{ a}^{-1}$ im tiefliegendem Grundwasserleiter.

Für ein bisher nicht gelöstes Problem, die Grundwasserdatierung mit Uraniumisotopen, wird aus dem Modell des hydrogeochemisch homogenen Grundwasserleiters eine Datierungsformel abgeleitet. Diese Formel enthält die bisher vorgeschlagenen Formeln als Spezialfälle.

Eine Anwendung auf den Carrizo Grundwasserleiter erlaubt es, den von COWART und OSMOND (1974) festgestellten Widerspruch

zwischen erwarteten und gemessenen Werten zwanglos zu erklären.

Aus einer Abschätzung der Datierungsfehler folgt, daß, sofern die Bedingungen für die Anwendbarkeit erfüllt sind, bei entsprechender Meßgenauigkeit eine Grundwasserdatierung im Bereich von $(2...3) \cdot 10^5$ a möglich ist.

Die Ergebnisse der Arbeit zeigen, daß Uraniumisotope als *hydrogenetische* geosphärische Tracer einsetzbar sind. Es können Stoffaustauschprozesse, wie Wassermischungen in Grundwasserleitern, Austauschprozesse zwischen Flüssen und Grundwasser, Stofftransportprozesse, insbesondere der geosphärische Uraniumtransport, aber auch die Grundwasserbewegung sowie Stoffumwandlungsprozesse, hier vor allem das Lösungsverhalten des Uraniums untersucht werden. Darüber hinaus wurde die Eignung der Uraniumisotope zur hydrogenetischen Klassifikation demonstriert.

7. Literaturverzeichnis

1. ALEKSEEV, F. A.; V. L. ZVEREV; A. I. SPIRIDONOV und A. L. CHESHKO: *Geochimia* (1977) H. 3, 475-480.
2. ANDREEV, A. G.; V. S. KOMAROV und V. A. VYUSHIN: *Geochimia* (1980) H. 7, 1070-1080.
3. ASIKAINEN, M. und H. KAHLOS: Report STL-A24. Institut of Radiation Protection, Helsinki 1977.
4. ASIKAINEN, M. und H. KAHLOS: *Geochim. Cosmochim. Acta* 43 (1979) 1681-1686.
5. BARR, G. E.; S. J. LAMBERT und J. A. CARTER: in: *Isotope Hydrology 1978*, Vol. II, p. 645-660. IAEA, Vienna 1979.
6. BATURIN, G. N.: *Geochimia* (1968) H. 3, 377-381.
7. BATURIN, G. N. und A. V. KOZENOV: *Geochimia* (1969) H. 6, 715-723.
8. BENDER, M. L.; R. G. FAIRBANKS; F. W. TAYLOR; R. K. MATTEWS; J. G. GODDARD und W. S. BROECKER: *Geol. Soc. of Amer. Bull.*, Part I, 90 (1979) 577-594.
9. BERTSCH, G.: Diplomarbeit, Inst. für Umweltphysik, Universität Heidelberg 1976.
10. BLANCHARD, R. L.: *J. Geophys. Res.* 70 (1965) 4055-4061.
11. BLOCH, S.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 (1980) 373-377.
12. BOROLE, D. V.; S. K. GUPTA; S. KRISHNASWAMI; P. S. DATTA und B. I. DESOU: in: *Isotope Hydrology 1978*, Vol. I, p. 181-201. IAEA, Vienna 1979.
13. BRIEL, L. I.: Dissertation, Florida State University (1976).
14. BROGMUS, W.: *Kieler Meeresforschung* 9 (1952) H. 1, 15-42.
15. BUCHHEIM, W. und A. WATZNAUER: in: *SAW Jahrbuch 1973-1974*, S. 60-67. Akademie-Vorlag Berlin 1976.
16. BURNETT, W. C. und H. H. VEEH: *Geochim. Cosmochim. Acta* 41 (1977) 755-764.

17. CHALOV, P. I.: Atomnaja energija 27 (1969) 26-31.
18. CHALOV, P. I.; T. V. TUZOVA und Ya. A. MUSIN: Geochimia (1964) H. 5, 404-413.
19. CHALOV, P. I. und K. I. MERKULOVA: Dokl. Akad. Nauk SSSR 167 (1966) 669.
20. CHERDYNTSEV, V. V.: in: Abhandlungen der 3. Tagung der Kommission zur Bestimmung des absoluten Alters geologischer Formationen (25. - 27. März 1954) (in russ.), Izdatelstvo Akademij Nauk SSSR, Moskwa 1955.
21. CHERDYNTSEV, V. V.: Uran-234, Atomizdat Moskwa 1969, 308 Seiten.
22. COWAN, G. A. und H. H. ADLER: Geochim. Cosmochim. Acta 40 (1976) 1487-1490.
23. COWART, J. B. und J. K. OSMOND: in: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, Proc. Symp. IAEA, Vienna 1974, Vol. II, p. 131-149.
24. COWART, J. B. und J. K. OSMOND: J. Geochem. Explor. 8 (1977) 365-380.
25. COWART, J. B.; M. I. KAUFMAN und J. K. OSMOND: J. of Hydrology 36 (1978) 161-172.
26. DUBINCHUK, V. T.; V. A. POLJAKOV; V. M. KUPISOV; Yu. B. SELETZKIJ; B. V. KARASEV; V. I. NECAEV; V. I. BABUSHKIN und G. N. KASHKOVSKIJ: in: Isotopes in Groundwater Hydrology, Proc. Symp. IAEA, Vienna 1974, Vol. II, p. 399-429.
27. EDWARDS, K. W.: US Geol. Surv. Water-Supply Paper No. 1696-F (1968).
28. EGERTER, H. G.: Gutachten zu den großen Heilwasseranalysen der Heilquellen von Bad Brambach. Instit. für Kur- u. Bäderwesen u. für physikal. Therapie. Bad Elster 1978 (unveröff.).
29. EVSEVA, L. S.; A. I. PERLMAN und K. E. IVANOV: Geochemie des Uraniums in der Zone der Hypergenese (in russ.). 2. Aufl., Moskwa, Atomizdat 1974.

30. FERRONSKIJ, V. I.; V. T. DUBINCHUK; V. A. POLJAKOV; Yu. B. SELETZKIJ; V. M. KUPTSOV und A. V. JAKUBOVSKIJ: Natürliche Isotope der Hydrosphäre (in russ.), Moskwa, "Nedra" 1975, 278 Seiten.
31. FLEISCHER, R. L. und O. G. RAABE: Geochim. Cosmochim. Acta 42 (1978) 973-978.
32. FRÖHLICH, K.: Zur Geschütztheitsbewertung von Grundwasserlagerstätten, Bergakademie Freiberg 1978 (unveröffentl.).
33. FRÖHLICH, K.; R. GELLERMANN und K. RUNGE: On the Migration of Uranium Isotopes in Sandstone Aquifers. Intern. Symp. on Migration in the Terrestrial Environment of Long-lived Radionuclides from the Nuclear Fuel Cycle. Knoxville, Tennessee, USA, 27 - 31 July 1981. IAEA-SM-257/83 P.
34. GAST, H.: persönl. Mitteilung (1980).
35. GELLERMANN, R.: Messung der Uraniumisotope in natürlichen Wässern und geowissenschaftliche Anwendungsmöglichkeiten. Bergakademie Freiberg, Sektion Physik, April 1980 (unveröffentl.).
36. GELLERMANN, R. und K. FRÖHLICH: Z. Physiother. 33 (1981) 223-226.
37. GELLERMANN, R.; K. FRÖHLICH und M. DEUTSCHER: Isotopenpraxis 17 (1981) 206-210.
38. GILKESON, R. H. und J. B. COWART: EOS 61 (1980) 1192.
39. HEBERT, D.; H. JORDAN; J. HULLA; K. FRÖHLICH; R. RAVINGER; P. TURCEK (1981): Z. f. Angew. Geol. (in Vorber.).
40. HERRMANN, D. B.: Archiv Phys. Ther. 20 (1968) 29-32.
41. HUPFER, P.: Die Ostsee - kleines Meer mit großen Problemen. B.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1979, 152 Seiten.
42. HUSSAIN, N. und S. KRISHNASWAMI: Geochim. Cosmochim. Acta 44 (1980) 1287-1292.

43. JACOBSEN, T. S.: The belt project. National Agency of Environmental Protection, Denmark, Dec. 1980. 107. Seiten.
44. JORDAN, H.; J. PILOP, M. SCHÖPFE und H. SCHÜLLZ: Edelgasisotope in der Hydrogeologie, Freiburger Forsch.-hefte C 343. VEB Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig 1979, 85 Seiten.
45. KAISER: Briefliche Mitteilung (1981).
46. KELLER, R.: Gewässer und Wasserhaushalt des Festlandes. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig 1962, 520 Seiten.
47. KIGOSHI, K.: Science 173 (1971) 47.
48. KIGOSHI, K.: unveröffentl. Manuskript. IAEA Panel Meeting on Interpretation of Uranium Isotope Disequilibrium as a Hydrological Tracer. Vienna 1973.
49. KNUDSEN, M.: Ann. d. Hydrogr. u. marit. Meteor. 28 (1900) 316-320.
50. KOCZY, F. F.; E. TOMIC und F. HECHT: Geochim. Cosmochim. Acta 11 (1957) 86-102.
51. KOLODNY, I. und I. R. KAPLAN: Geochim. Cosmochim. Acta 34 (1970) 3-24.
52. KOMAREK, P.: ATKE 12 (1967) 331.
53. KRONFELD, J.: Thesis. Rice University Houston, Texas, 1971.
54. Kronfeld, J. und J. A. S. ADAMS: J. Hydrology 22 (1974) 77-88.
55. KRONFELD, J.; E. GRADSBTAIN; H. W. MÜLLER; J. RADIN; A. YANIV und R. ZACH: Earth Planet. Sci. Lett. 27 (1975) 342-345.
56. KU, T.-L.: J. Geophys. Res. 70 (1965) 3457-3474.
57. KU, T.-L.; K. G. KNAUSS; G. G. MATHIEU: Deep - Sea Research 24 (1977) 1005-1017.
58. KUFISOV, V. M. und S. N. NAZAROVA: Geochimia (1980) H. 1, S. 93.
59. LANGMUIR, D.: Geochim. Cosmochim. Acta 42 (1978) 547-569.

60. LANGMUIR, D. und J. S. HERMAN: *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 (1980) 1753-1766.
61. LARIONOV, E. G.; N. M. NIKOLAEVA und A. V. PIROSHKOV: *Geologija i geofizika* (1977) Nr. 2, 162-166.
62. LUDEWIG, P. und H. WITTE: *Z. f. Geophys.* 1 (1925) 242-250.
63. MAAGARD, L. und G. RHEINHEIMER (Herausg.): *Meereskunde der Ostsee*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg - New York 1974, 269 Seiten.
64. MACDOUGALL, J. D.; R. O. FINKEL; J. CARLSON und S. KRISHNASWAMI: *Earth Planet. Sci. Lett.* 42 (1979) 27-34.
65. MANGINI, A.; G. SONNTAG; G. BERTSCH und E. MÜLLER: *Nature* 278 (1979) 337-339.
66. MARCINEK, J.: *Das Wasser des Festlandes*. VEB Herrmann Haack, Gotha/Leipzig 1976, 224 Seiten.
67. MARTIN, J.-M.; M. MEYBECK und M. PUSSET: *Netherlands J. of Sea Research* 12 (1978) 338-344.
68. MAURETTE, M.: *Ann. Rev. Nuclear Sci.* 26 (1976) 319-350.
69. MICHLER, W.: *Proc. Intern. Symp. on Protection of Mineral Waters, Karlovy Vary 1972*, S. 277-281.
70. MICHLER, W.: *Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1973 (unveröffentl.)*.
71. MICHLER, W.: *Zschr. Physiother.* 26 (1974) 455-462.
72. MOREIRA-NORDEMAN, L. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 44 (1980) 103-108.
73. OSMOND, J. K.: in: *Handbook of Environmental Isotopes Geochemistry* Ed.: FONTES u. FRITZ, Elsevier 1980.
74. OSMOND, J. K. und J. B. COWART: *Atomic Energy Review* 14 (1976) 621-679.

75. OSMOND, J. K.; M. I. KAUFMAN und J. B. COWART: Geochim. Cosmochim. Acta 38 (1974) 1083-1100.
76. PEARSON, F. J. jr. und D. E. WHITE: Water Resources Res. 3 (1967) 251-162.
77. RICH, R. A.; H. D. HOLLAND und U. PETERSEN: Hydrothermal uranium deposits. Elsevier 1977, 264 Seiten.
78. ROSHOLT, J. N.; E. N. HARSHMAN; W. R. SHIELDS und E. L. GARNER: Econ. Geol. 59 (1964) 570-595.
79. RÖSLER, H. J. und H. LANGE: Geochemische Tabellen. 2. Aufl., VEB Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig 1975, 675 Seiten.
80. RYDELL, H. S. und E. BONATTI: Geochim. Cosmochim. Acta 37 (1973) 2557-2565.
81. SACHS, L.: Statistische Methoden. 2. Aufl., Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1972.
82. SCHEEL, H.: Zschr. f. d. ges. Hyg. u. ihre Grenzgebiete 13 (1967) 892-894.
83. SCHEEL, H. und D. B. HERRMANN: Radon-, Radium- und Urankonzentrationen der Brambacher Quellwässer sowie Radongehalte der Luft in den Kurseinrichtungen. Ber. des Staatl. Zentr. f. Strahlenschutz, 1965 (unveröffentl.).
84. SCHLEFFNER, C. und M. WEIDIG: Radioaktive Wässer in Sachsen, Teil I-IV, Verlag Craz u. Gerlach, Freiberg/Sa. 1912, 359 Seiten.
85. SCHMIDT, L.: Ergebnisbericht. VEB Hydrogeologie Nordhausen 1977 (unveröffentl.).
86. SCHÖNFELD, E.: Isotopenpraxis 14 (1978) 329-335.
87. SHIRVINGTON, P. J.: Intern. Symp. on the Underground Disposal of Radioactive Wastes. Otaniemi near Helsinki 1979. IAEA-SM-243/129.
88. SOMMER, J.: Chem. Techn. 15 (1963) 38-41.

89. SULTANCHODZHIEV, A. N.; A. I. SPIRIDONOV; V. G. TYMINSKIJ und R. N. TANBEV: Uzb. Geol. Zurnal 14 (1970) 75-77.
90. TALVIETE, N. A.: Anal. Chem. 44 (1972) 280-283.
91. TAUCHERT, D.; W. MICHLER und K. FRÖHLICH: Zschr. f. Physiother. 26 (1974) 267-273.
92. THURBER, D. L.: J. Geophys. Res. 67 (1962) 4518-4520.
93. TJUTJUNOVA, F. I.: Physiko-chemische Prozesse in Grundwässern. VEB Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie 1980.
94. VEEH, H. M.: J. Geophys. Res. 71 (1966) 3379-3386.
95. VESELSKY, J.: Radiochimica Acta 21 (1974) 151-154.
96. WAKSAL, E. und F. YARON: in: Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, Proc. Symp. IAEA, Vienna 1974, Vol. II, p 151-177.
97. WEAST, R. C. (ed.): Handbook of Chemistry and Physics, 57th Edition 1976-1977, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1977.
98. WEDEPHOHL, K. H. (ed.): Handbook of Geochemistry II-1. Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1969.
99. ZVEREV, V. L.: Priroda (1977) Nr. 8.

8. Verzeichnis der wichtigsten benutzten Symbole und Indizes

Symbole

A (Bq)	Aktivität
a (Bq/kg)	spezifische Aktivität
AU (-)	Aktivitätsverhältnis $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$
a (min^{-1})	} Regressionskoeffizienten
b ($\text{min}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$)	
C ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Konzentration
C_A (mBq/ml)	Aktivitätskonzentration
D (m^2/s)	Dispersionskoeffizient
E_α (MeV)	Energie der Alphateilchen
e (a^{-1})	Geschwindigkeitskonstante der Lösung
f (-)	relativer statistischer Fehler von N.
G (-)	Geometriefaktor der Meßkammer
K (-)	Retardationsfaktor
K' (-)	$= 1 + R/\lambda$
K_0 (-)	Integrationskonstante
l (km)	Fließstrecke
m ($\mu\text{g}; \text{kg}$)	Masse
\dot{m} (kg/a)	Massenstrom
N (-)	Impulszahl eines Alphapeaks
Q (km^3/a)	Volumenstrom
q (a^{-1})	Modellparameter zur Beschreibung der AU-Änderungen
R (a^{-1})	Geschwindigkeitskonstante der Fällung
r (-)	Korrelationskoeffizient
r (-)	Austauschrate
S ($^{\circ}/\text{oo}$)	Salzgehalt

s (mm)	Abstand Detektor - Präparat
T ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatur
t (s; a)	Zeit
V (m^3)	Volumen
v (m/a)	Fließgeschwindigkeit
w (ppb)	Gehalt (Massengehalt)
X (ppb)	^{238}U -Defizit
Y (ppb)	$= w_{\text{U}} (\text{AU}^{-1}/K_{\text{p4}})$
Z_0 (min^{-1})	Zählrate des Nulleffektes
Δ	Fehler einer Meßgröße
$\delta_{\text{m}}^{\cdot}(\text{g})$ (kg/a^{-1})	Massenstrom des ^{238}U -Defizits
ϵ (-)	Porosität
η (%)	probenchemische Ausbeute, Wirkungsgrad
θ (a)	Verweilzeit, Verweildauer des Wassers im Reservoir
λ (a^{-1})	Umwandlungskonstante
ν (-)	Zahl der Meßwerte bei der Regressionsanalyse
ρ (kg/m^3)	Dichte
τ (a)	Verweilzeit, Verweildauer im Wasser gelöster Bestandteile

Indizes

- A - Atmosphäre
 B - Ostsee
 D - Detektor (t_{D} = Zeit seit Inbetriebnahme des Detektors)

Ej.-M.- Ejektionsmechanismus

i - Radionuklid

l - flüssige Phase, Grundwasser (z. T. weggelassen)

M - Messung

N - Nordsee

pr - Probe

R - Flußwasser

S - Sediment

s - feste Phase, Gestein (hochgestellter Index)

s - stationärer Zustand (tiefgestellter Index)

sp - Spike

T4 - ^{234}Th

U - Uranium

U2 - ^{232}U

U4 - ^{234}U , z. T. nur (4)

U8 - ^{238}U , z. T. nur (8)

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß die vorliegende Arbeit von mir selbst angefertigt und keine anderen als die angegebenen bzw. üblichen Hilfsmittel benutzt wurden.

Rainer Gellmann

Freiberg, 1. März 1982