



Altersbestimmung an thermalen Tiefenwässern im Oberjura des Molassebeckens mittels Krypton-Isotopen

Michael Heidinger¹ · Florian Eichinger¹ · Roland Purtschert² · Peter Mueller³ · Jake Zappala³ · Gunther Wirsing⁴ · Tobias Geyer⁴ · Thomas Fritzer⁵ · Doris Groß⁶

Eingegangen: 8. Januar 2019 / Überarbeitet: 8. Juli 2019 / Online publiziert: 25. September 2019
© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2019

Zusammenfassung

⁸¹Kr (T_{1/2} 229.000 a) ist ein idealer Datierungstracer für alte Tiefengrundwässer. Die Oberjura-Formation im tiefen Teil des Molassebeckens stellt ein herausragendes Georeservoir für thermale Tiefenwässer (bis 140 °C) dar. Über die genutzten Thermalwässer mit zumeist kaltzeitlicher Bildungscharakteristik (Na-HCO₃-Cl-Typ) ist jedoch im Hinblick auf die Neubildungsprozesse, Herkunftsgebiete und Fließdynamik wenig bekannt. Für die Interpretation der Genese und Entwicklung (Ionen- und Isotopenaustausch, Gasflüsse, etc.) fehlen bislang verlässliche Altersinformationen.

Erstmals wurden nun neun thermale Tiefenwässer erfolgreich durch ⁸¹Kr/⁸⁵Kr-ATTA-Untersuchungen datiert. Die abgeleiteten Altersinformationen zeigen im westlichen und zentralen Molassebecken vorherrschend eine Bildung während der letzten Kaltzeit (Würm-Glazial), die sehr gut zur subglazialen Bildungshypothese über alpennahe, sehr mächtige Deck-schichten hinweg passt. Im Ostteil des Molassebeckens weisen die Tiefenwässer hingegen einheitlich deutlich höhere Alterscharakteristiken (Günz/Mindel Interglazial) bzw. ein langsames Strömungssystem auf, das allenfalls durch geringe Neubildungsanteile aus den jüngeren alpinen Vergletscherungen beeinflusst ist.

⁸¹Kr/⁸⁵Kr-Dating of thermal groundwaters in the Upper Jurassic (Molasse Basin)

Abstract

⁸¹Kr (half-life 229,000 years) is an ideal tracer for old groundwater. The Upper Jurassic rock in the deep Molasse Basin is an outstanding geothermal groundwater reservoir (with temperatures up to 140 °C). However, due to the complex groundwater evolution (ion and isotope exchange, gas flux, etc.), comprehensive hydrogeological studies completed to date, including ¹⁴C-DIC and He isotopes, could not resolve the recharge dynamics and residence times. Nine geothermal wells were therefore sampled for ⁸¹Kr/⁸⁵Kr employing the laser-based atom trap tracer analysis technique (ATTA). In the western and central basin, the results reveal predominant groundwater recharge during the last glacial period with one sample influenced by infiltration during the earlier glacial period. Recharge signatures and ⁸¹Kr-model-ages fit very well to subglacial recharge with cross-formational flow through the sedimentary cover (600 to >3000 m deep). In the eastern basin, the results point to the Cromerian complex, indicating a slower flow system with less influence from recharge during glacial periods.

Keywords Molasse basin · Old groundwater · Krypton · Isotope · Dating · Recharge · Cross-formational flow · ATTA · ⁸¹Kr · ⁸⁵Kr

✉ Michael Heidinger
mh@hydroisotop.de

¹ Hydroisotop GmbH, Woelkestr. 9, 85301 Schweitenkirchen, Deutschland

² Climate and Environmental Physics, Physics Institut, University of Bern, Sidlerstr. 5, 3012 Bern, Schweiz

³ Trace Radioisotope Analysis Center, Physics Division, Argonne National Laboratory, Lemont, IL 60439, USA

⁴ Abt. 9 – Landesamt f. Geologie, Rohstoffe und Bergbau, Regierungspräsidium Freiburg, Albertstr. 5, 79104 Freiburg i.Br., Deutschland

⁵ Bayerisches Landesamt für Umwelt, Bürgermeister-Ulrich-Str. 160, 86179 Augsburg, Deutschland

⁶ Department Applied Geosciences and Geophysics, Petroleum Geology, Montanuniversität, 8700 Leoben, Österreich

Einführung

Edelgasisotope besitzen nahezu ideale chemische und physikalische Tracereigenschaften für die Untersuchung von Grundwasserzirkulationsprozessen. In den letzten Jahren erzielte Fortschritte in der laserbasierten Messtechnik (Atom Trap Trace Analysis; ATTA) haben das vorhandene Einsatzspektrum auf langlebige Edelgasisotope mit sehr niedriger natürlicher Häufigkeit erweitert (Lu et al. 2014). Voraussetzung hierfür ist die Gewinnung von möglichst reinen Gasproben durch die im Unterdruck durchgeführte Entgasung von Grundwasser (z. B. Wirkungsgrad $\geq 70\%$, < 4001) mit anschließender Aufreinigung der Rohgasproben (Yokochi 2016). Mit vertretbarem Aufwand (Probennahme, Gaspräparation, ATTA-Messung) und hoher Präzision ist es heute weitgehend unabhängig von der absoluten Edelgaskonzentration im Probenwasser möglich, dieses insbesondere für radioaktive Krypton-Isotope (^{81}Kr , ^{85}Kr) optimierte Untersuchungsverfahren zur Alterscharakterisierung von Grundwasserproben anzuwenden.

Krypton-81 ist ein radioaktives Edelgasisotop (^{81}Kr , Halbwertszeit 229.000 ± 11.000 Jahre), welches beständig einer atmosphärischen Bildung (kosmische Strahlung und Spallation mit stabilen Krypton-Isotopen) unterliegt und hier zu einem Gleichgewicht aus Bildung und Zerfall führt ($^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ -Häufigkeit ca. $1 \cdot 10^{-12}$ bzw. $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ -Aktivität = 100 pmKr). Diese Gleichgewichtsaktivität wird bzw. wurde bei der Grundwasserneubildung in das gelöste Edelgas-Inventar (absolute Edelgaskonzentration abhängig von Druck und Temperatur bei der Neubildung) übernommen. Nach Abschluss von der Atmosphäre durch die tiefer reichende Grundwasserzirkulation, nimmt die ^{81}Kr -Aktivität im Grundwasser entsprechend dem radioaktiven Zerfall als Funktion der Aufenthaltszeit immer weiter ab.

Im Gegensatz zu Krypton-81 stammt das radioaktive Edelgasisotop Krypton-85 (^{85}Kr , Halbwertszeit 10,8 Jahre) nahezu ausschließlich aus den seit Mitte der 1950er Jahre weltweit betriebenen kerntechnischen Anlagen (Kernspaltung von Uran und Plutonium). Entsprechend ist der Krypton-85-Gehalt von atmosphärischer Luft seit dieser Zeit nahezu stetig steigend. Aktuell zeigt sich im Mittel der Nordhemisphäre eine spezifische ^{85}Kr -Aktivität von etwa 80 dpm/mL_{Kr}. Die Bestimmung der ^{85}Kr -Aktivität wird seit mehreren Jahrzehnten via Low Level Counting (LLC) erfolgreich bei der Datierung junger Grundwässer angewandt und dient bei Entgasungsproben alter Tiefenwässer der Bestimmung von Kontaminationsanteilen durch rezente atmosphärische Luft (Probennahme, Gaspräparation).

Über die parallele Isotopenbestimmung von Krypton-81 und Krypton-85 mit der ATTA-Methode können deshalb konkrete Altersangaben für Grundwässer tiefer Beckenstrukturen mit hohen Zirkulationszeiten getroffen werden.

Hinweise auf stattfindende ^{81}Kr -Produktion im Untergrund sind – nach dem aktuellen Stand der Forschung – auf Systeme mit extrem hoher natürlicher Radioaktivität (sehr hohe Urangelhalte im Gestein) beschränkt und deshalb im Zirkulationssystem eines Karbonatgestein-Aquifers nicht zu erwarten.

Ausgehend von der atmosphärischen ^{81}Kr -Aktivität von 100 pmKr ist die ATTA-Untersuchungsmethode aufgrund der hohen Halbwertszeit besonders für einheitlich (z. B. kaltzeitlich) gebildete Oberjura-Tiefenwässer des Molassebeckens geeignet, um hier Zirkulationszeiten/-alter von mehr als etwa 50.000 Jahren zu identifizieren und weiter zu diskretisieren.

Untersuchungsgebiet, Auswahl und Probennahme

Die grundwasserführenden Oberjura-Karbonate des Molassebeckens zwischen dem Bodensee im Westen, dem Alpenrand im Süden und der Donau als nördliche und östliche Vorflutbegrenzung, stellen durch das relativ steile nach Süd-Südosten gerichtete Abtauchen unter tertiäre Sedimente, ein wichtiges länderübergreifendes Reservoir für thermales Tiefenwasser dar.

Das geothermische Nutzungspotenzial wurde in den 1960er Jahren erkannt und führte rasch zu gezielten Erschließungen der Thermalwässer (therapeutisch/balneologische Nutzung). Parallel wurden zur Bearbeitung der geologisch-hydrogeologischen Grundlagen umfassende, regional- und überregional-vergleichende wissenschaftliche Studien (z. B. Goldbrunner 1988; BLFW und GLA Baden-Württemberg 1991) durchgeführt.

Eine besondere Weiterentwicklung der Nutzung hat in den letzten Jahren durch die Einrichtung von meist abgelenkten Geothermie-Dubletten in mehreren Schwerpunktgebieten (z. B. Münchner Raum, Oberbayern) stattgefunden, die ebenfalls die hochergiebigen Thermalwässer (80 bis 140 °C) angetroffen haben.

Trotz der herzynischen Untergliederung des Untergrundes (z. B. LNH, Landshut Neuöttinger Hoch), der deutlichen faziellen Wechsel in der flächigen Oberjura-Verbreitung (Mächtigkeiten von mehreren 100m), hohen tektonischen Beanspruchungen durch alpenparallele Dehnungsbrüche und unterschiedlich intensiver Verkarstung zeigen die Oberjura-Tiefenwässer relativ einheitlich eine moderate und für Karbonat-Aquifere untypische Mineralisation vom Na-HCO₃- bzw. Na-HCO₃-Cl-Typ bei gleichzeitiger Calcit-Sättigung. Neben dieser auf intensive Ionenauschprozesse hinweisende Charakteristik (z. B. Birner et al. 2009, 2011 bzw. Birner 2013) sind durch die vorherrschend niedrigen $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}$ -H₂O-Werte und hohen Gehalte an atmosphärischen Edelgasen (Ne, Ar, Kr, Xe) in weiten Be-

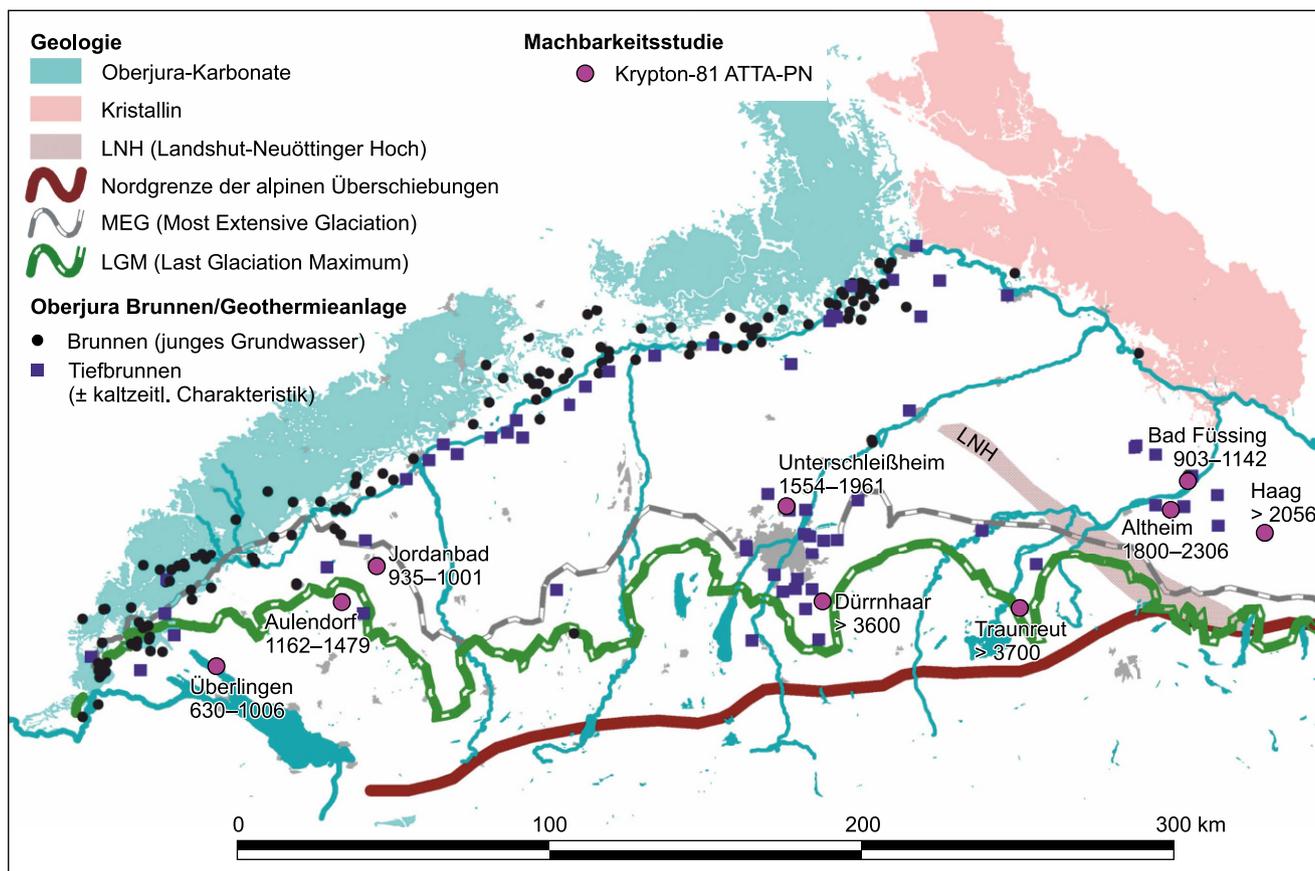


Abb. 1 Lageplan der untersuchten Oberjura-Thermalwasserbrunnen im Molassebecken

Fig. 1 Map of the Molasse Basin with sampled Upper Jurassic thermal wells

reichen kaltzeitliche Neubildungsbedingungen erkennbar, die im westlichen und zentralen Molassebecken ein Neubildungsszenario der Oberjura-Tiefenwässer aus glazialen Schmelzwässern möglich erscheinen lassen (Bertleff und Watzel 2002; Waber et al. 2014).

Auf Basis der zu Datierungszwecken seit den 1980er Jahren angewandten Untersuchungsmethoden (z. B. $\delta^{13}\text{C}$ - und ^{14}C -DIC, ^4He , ^3He , wenige Proben $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$) konnten jedoch bislang keine belastbaren Informationen zur Alterscharakteristik (z. B. ^{14}C -DIC < 2 pmC) der Oberjura-Tiefenwässer abgeleitet werden (Goldbrunner 1988; BLFW und GLA Baden-Württemberg 1991). Dies ist auf den vorherrschenden Ionenaustauschcharakter, intensive C-Isotopenaustauschprozesse mit den durchflossenen Karbonatgesteinen und die unterschiedlichen He-Akkumulationsquellen für die Thermalwässer bzw. Schwierigkeiten bei der Quantifizierung der He-Diffusion aus dem Aquifergestein, dem Unterlager aus älteren Sedimentgesteinen und Kristallin bzw. den Deckschichten (Kreide und Tertiär) zurückzuführen.

Vor diesem Hintergrund kooperierte ein internationales Team aus Wissenschaftlern der Universität Bern (CH), Argonne National Laboratory (USA), Hydroisotop

GmbH (D) und zuständigen Fachbehörden (Baden-Württemberg, Bayern, Österreich) zur Anwendung der ATTA-Methode an ausgewählten Thermalwassererschließungen, um die Kenntnislücken im Systemverständnis zu schließen. Nach eingehender Bewertung der Aussagekraft der Isotopenbestimmung von Krypton-81 und Krypton-85 zur Altersdiskriminierung und der Möglichkeit der Identifizierung von Neubildungsgebieten und Zirkulationsvorgängen im tieferen Teil des Molassebeckens wurden Forschungsmittel aus den verschiedenen Länderetats (z. B. „Deep groundwater systems in Upper Austria“ der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Montanuniversität Leoben) zur Verfügung gestellt, um die Untersuchungen im Rahmen einer Machbarkeitsstudie durchzuführen.

Basierend auf einer nach Datenlage durchgeführten Zusammenstellung der prinzipiell geeigneten Oberjura-Entnahmestellen im Molassebecken wurden aus den Teilbereichen West-Molasse (Baden-Württemberg), Zentral-Molasse (Bayern) und Ost-Molasse (Bayern – Oberösterreich) repräsentative Thermalwassererschließungen unter folgenden Kriterien ermittelt:

Tab. 1 Ergebnisse der analytischen Untersuchungen; *kursiv*: Analysenwerte aus früheren repräsentativen Untersuchungen übernommen
Table 1 Analytical results; *curstive*: Analysis values from previous representative studies taken

Entnahmestelle	Überlingen	Aulendorf	Jordanbad	Unterschleißheim	Traunreut	Dürrnhaar	Bad Füssing 1	Haag	Altheim
Filterbereich [m]	630–1006	1162–1479	935–1001	1554–1961	> 3700	> 3600	903–1142	> 2056	1800–2306
Probennahme T [°C]	19.10.2017 32,0	20.10.2017 44,2	20.10.2017 48,3	29.08.2017 78,0	19.09.2017 118,0	14.09.2017 141,0	22.09.2017 57,0	20.06.2018 86,0	20.06.2018 103,2
Hydrochemie [mg/l]									
Ca²⁺	12	20	23	30	23	13	18	9,5	7,4
Mg²⁺	4,4	8,6	10	11	4,0	1,8	3,3	1,9	1,4
Na⁺	170	92	71	108	110	110	290	424	279
K⁺	4,6	7,4	5,2	12	15	16	17	18	16
Cl⁻	54	30	23	76	72	79	150	241	153
HCO₃⁻	350	297	270	326	272	227	581	700	524
SO₄²⁻	44	2,3	1,0	2,9	2,5	5,6	5,5	456	6,4
NO₃⁻	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Gesamt	639	457	403	567	499	452	1065	1440	987
Typ	Na-HCO ₃	Na-HCO ₃	Na-Ca-HCO ₃	Na-Ca-HCO ₃ -Cl	Na-HCO ₃ -Cl				
Gase [Vol.-%, ⁴He Nml/g]									
He	0,16	< 0,05	0,09	–	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,12	0,08
Ar	2,2	0,85	1,5	0,65	0,55	0,67	0,52	0,51	0,56
O₂	< 0,05	0,75	< 0,05	0,22	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,1	0,12
N₂	89	31,7	56,7	21,2	21,3	25,2	17,0	26,3	34,1
CO₂	8,5	13	10,2	40,5	40,0	34,8	33,6	13,4	6,4
CH₄	0,1	53,4	31,3	36,3	35,0	36,6	49,0	58,2	56,9
N₂/Ar	40	37	38	33	38	39	33	52	61
⁴He	3,05E-05	3,01E-05	2,57E-05	2,24E-05	6,72E-06	1,42E-05	4,14E-05	9,67E-04	–
³He/⁴He	2,41E-07	2,50E-07	2,61E-07	4,06E-07	1,33E-07	1,03E-07	5,91E-08	5,31E-08	6E-08
Stabile und radioaktive Isotope [‰ bzw. mUr, TU, pmC, dpm/ml_{Kr}, pmKr]									
δ²H-H₂O	-82,8	-84,7	-90,4	-86,7	-86,6	-84,0	-80,0	-76,7	-80,5
δ¹⁸O-H₂O	-11,71	-11,82	-12,56	-12,15	-11,70	-11,99	-10,68	-10,02	-10,67
Excess	10,9	9,9	10,0	10,5	7,0	11,9	5,4	3,5	4,9
δ¹³C-DIC	-3,0	-2,1	-3,6	-4,0	-2,9	-3,4	-2,3	-5,0	-1,0
³H-H₂O	< 0,6	< 0,6	< 0,2	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,6
¹⁴C-DIC	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 2	< 4
⁸⁵Kr-ATTA	< 0,71	8,99±0,54	< 0,21	3,65±0,23	< 0,71	2,16±0,44	< 0,48	< 0,56	9,24±0,79
⁸¹Kr-ATTA	97±3	93±4	89±5	71±3	72±4	86±5	22±2	18±3	33±4

- Oberjura-Tiefbrunnen mit Dauernutzung
- Systemstabilität (Hydrochemie, Bildungsbedingungen, ³H < 0,6 TU, ¹⁴C-DIC < 2 pmC)
- Keine Hinweise auf Mischsystem (z. B. Überlagerungen von Zirkulationssystemen, Holozän/Pleistozän)
- Repräsentative Lage im Zirkulationssystem der Oberjura-Tiefenwässer im Molassebecken

Da sich zusätzlich ein Geothermie-Nutzer (GTU Geothermie Unterschleißheim AG) bereit erklärte, die ATTA-Untersuchungsmethode ebenfalls zeitnah anzuwenden und

die Ergebnisse zur Verfügung zu stellen, konnten schließlich alle Teilbereiche mit jeweils drei Proben-Lokalitäten abgedeckt werden (Abb. 1; Tab. 1).

Nach Rücksprache mit den Anlagenbetreibern wurden im Zeitraum August 2017 bis Juni 2018 Rohgasproben der ausgewählten Thermalwässer mittels Vor-Ort durchgeführter Unterdruck-Entgasung gewonnen. Parallel wurden Kontrolluntersuchungen der Vor-Ort-Parameter, der hydrochemischen Zusammensetzung (Labor des LGRB-Freiburg Fr. Dr. Dietze, Hydroisotop GmbH) sowie der δ¹⁸O- und δ²H-H₂O-Werte (Hydroisotop GmbH) vorgenommen.

Tab. 2 Kontaminationskorrektur und abgeleitete ^{81}Kr -Modellalter**Table 2** AIR-correction and ^{81}Kr -model age

Entnahmestelle	Überlingen	Aulendorf	Jordanbad	Unter- schleißheim	Traunreut	Dürrnhaar	Bad Füs- sing 1	Haag	Altheim
Filterbereich [m]	630–1006	1162–1479	935–1001	1554–1961	> 3700	> 3600	903–1142	> 2056	1800–2306
Datum	19.10.2017	20.10.2017	20.10.2017	29.08.2017	19.09.2017	14.09.2017	22.09.2017	20.06.2018	20.06.2018
Radioaktive Kryptonisotope [dpm/ml_{Kr}, pmKr]									
$^{85}\text{Kr-ATTA}$	< 0,71	8,99±0,54	< 0,21	3,65±0,23	< 0,71	2,16±0,44	< 0,48	< 0,56	9,24±0,44
$^{81}\text{Kr-ATTA}$	97±3	93±4	89±5	71±3	72±4	86±5	22±2	18±3	33±4
Abgeleitete Kontamination [%] und korrigierte ^{81}Kr-Gehalte [pmKr]									
Max. AIR-Konta- mination	–	11,9	–	4,9	–	3,3	–	–	12,5
$^{81}\text{Kr-corr}$	97±3	80,3±6,9	89±5	66,2±4,7	72±4	83,2±7,9	22±2	18±3	19,9±7,4
$^{81}\text{Kr-Modellalter}$ [a]	< 20.000	72.000	40.000	135.000	110.000	60.000	500.000	565.000	550.000

Probenpräparation, Messung und Ergebnisse

Die Tiefenwässer mit Temperaturen von 32 bis 141 °C wurden nach Abkühlung vor Ort mithilfe einer Vakuum-Entgasungsapparatur entgast und die gewonnenen Gase in Labor-Minicans (Aluminium, 1l; Druck < 10 bar) überführt.

Die aus der jeweils moderaten Gasführung der Thermalwässer gewonnenen Rohgasproben (jeweils ca. 30l) wurden im Labor vor der Gaspräparation auf ihre Zusammensetzung untersucht, um die notwendigen Präparationsschritte gezielt durchführen zu können. Nach einer Abklingzeit für enthaltenes Radon-222 wurden die ersten Reinigungsschritte zur Gewinnung eines Krypton-Messgases mittels gaschromatographischer Trennung und Kryofokussierung durchgeführt (Hydroisotop GmbH). Hierbei erfolgte schrittweise eine Aufkonzentration von Krypton und Rest-Methan (Trägergas). In einer letzten Präparationsstufe wurde im Labor der Universität Bern (Physikalisches Institut – Arbeitsgruppe Herr Dr. Purtschert) eine finale Aufbereitung in eine reine Kryptonfraktion vorgenommen.

Die Analyse der Krypton-85- und Krypton-81-Gehalte erfolgte nach Abschluss der Präparation am Argonne National Laboratory, USA (Laboratory for Radiokrypton Dating).

Zur Analyse wurde das „ATTA-3“ Instrument verwendet (Zappala et al. 2017), das auf extrem isotopenselektiven Einfang und empfindlichen Nachweis von neutralen Atomen in einer laserbasierten Atomfalle beruht. Dabei werden innerhalb einer Probenmessung die Laser zyklisch zwischen den isotopenspezifischen Einstellungen umgeschaltet und die jeweilige Atomzählrate in der Falle für Krypton-81, Krypton-85 und stabiles Krypton-83 (Referenzisotop) verglichen. Mittels täglicher Kalibration durch einen 100 pm-Kr Krypton-81-Laborstandard (mit einem durch LLC ka-

librierten Krypton-85-Gehalt) können die entsprechenden Aktivitätskonzentrationen von Krypton-85 und Krypton-81 in der Probe präzise ermittelt werden. Bei den durchgeführten Messungen an den hochreinen Krypton-Gasproben (jeweils ca. 5 Nl) waren keine technischen Probleme zu verzeichnen.

Alle aktuell gewonnen hydrochemischen, gas- und isotopenspezifischen Untersuchungsdaten stimmen gut mit früheren Ergebnissen überein und sind in Tab. 1 zusammengefasst. Daten zu ^3H , $\delta^{13}\text{C}$ - und ^{14}C -DIC bzw. ^4He und $^3\text{He}/^4\text{He}$ sind aus repräsentativen, vormaligen Untersuchungen übernommen (kursiv).

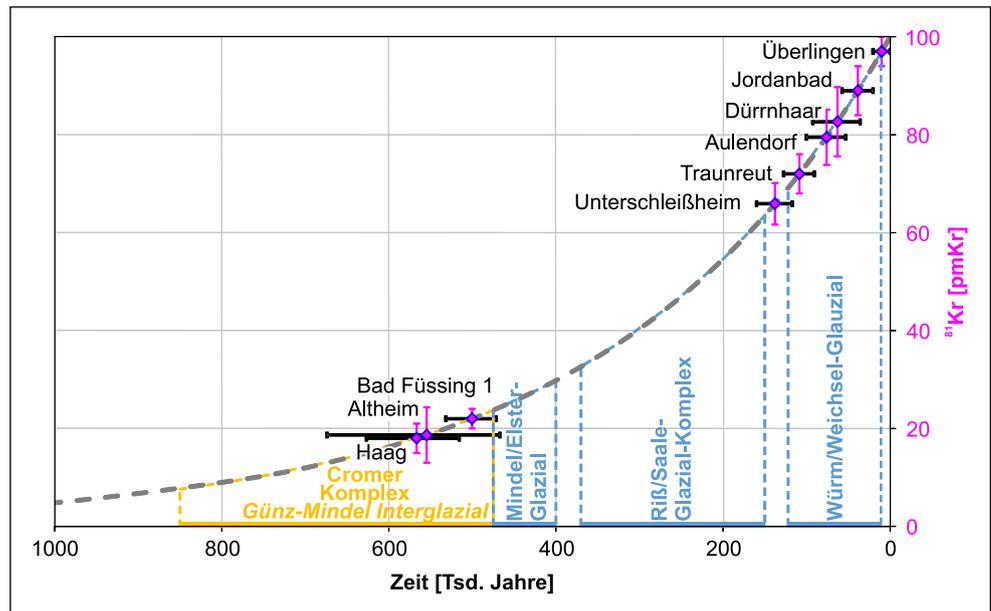
Kontaminationsabschätzung und Korrektur auf Basis der ^{85}Kr -Analysen

Die Rohgasuntersuchungen (nachweisbare Sauerstoffgehalte) und die parallel mittels ATTA-Verfahren durchgeführten ^{85}Kr -Analysen zeigen, dass in den präparierten Messgasen verschiedener Proben Kontaminationen durch Fremd-Gas nicht zu verhindern waren. Als Ursache der Kontaminationen ist der Beizug von atmosphärischer Luft bei der Probenahme mittels Unterdruck-Entgasung, Leckagen im Leitungssystem (mehrfach konnte wegen fehlendem Kühlwasser die Beprobung nicht direkt am Thermalwasserbrunnen durchgeführt werden) oder sekundär auftretende Undichtigkeiten bei der notwendigen Aufreinigung der Rohgase im Labor anzusehen.

Für diese Fälle bietet die ATTA-Methodik der parallel analysierten ^{85}Kr -Gehalte im Messgas eine belastbare Grundlage für die spezifische Kontaminationsabschätzung.

Krypton-85 wurde in den präparierten Messgasen mit Gehalten von < 0,21 bis max. 9,24±0,79 dpm/ml_{Kr} analysiert. Entsprechend den nachweisbaren Gehalten an ^{85}Kr

Abb. 2 Ergebnisse der ^{81}Kr -Untersuchungen (incl. AIR-Korrektur) und ^{81}Kr -Modellalter als Funktion der ^{81}Kr -Gehalte (pmKr)
Fig. 2 ^{81}Kr -results (including AIR-correction) and derived ^{81}Kr -model ages



sind bei diesen Proben die gemessenen $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ -Aktivitäten durch rezentes atmosphärisches Kryptongas (^{81}Kr -Gehalt 100 pmKr) beeinflusst.

Unter der Annahme, dass unkontaminiertes Probengas ^{85}Kr -frei ist, kann auf Basis des sehr gut bekannten aktuellen ^{85}Kr -Gehaltes von atmosphärischer Luft ($^{85}\text{Kr}_{\text{atm}}$ ca. 80 dpm/ml_{Kr} Messung kontinuierlicher „Wochenproben“, Bundesamt für Strahlenschutz, Freiburg i.Br.) dieser Luftbeitrag quantifiziert ($\alpha = ^{85}\text{Kr}_m / ^{85}\text{Kr}_{\text{atm}}$) und damit die gemessenen $^{81}\text{Kr}_m$ zu $^{81}\text{Kr}_{\text{corr}}$ (AIR-Korrektur) korrigiert werden.

$$^{81}\text{Kr}_{\text{corr}} = \frac{(^{81}\text{Kr}_m - \alpha \times 100)}{1 - \alpha} \quad (1)$$

Im Ergebnis der Kontaminationsbetrachtung zeigt sich, dass die präparierten Rohgase AIR-Kontaminationen von < 0,6 bis max. 12,5 % aufweisen. Dies führt in den signifikanten Fällen zu einer Abweichung des korrigierten $^{81}\text{Kr}_{\text{corr}}$ -Gehaltes zum eigentlichen ATTA-Messwert der Proben (Tab. 2).

^{81}Kr -Modellalter der untersuchten Thermalwässer

Die untersuchten Oberjurawässer des Molassebeckens umfassen mit kontaminationskorrigierten ^{81}Kr -Gehalten zwischen $19,9 \pm 7,4$ pmKr (Altheim nach AIR-Korrektur) und 97 ± 3 pmKr (Überlingen) einen großen Wertebereich. Unter Berücksichtigung der Halbwertszeit von 229.000 Jahren und der analytischen Genauigkeit ergeben sich hieraus

zwei deutlich unterschiedliche Niveaus von ^{81}Kr -Modellaltern (siehe Tab. 2).

Für die hydrochemisch sehr ähnlichen, gering mineralisierten Tiefenwässer der Geothermie-Erschließungen im Bereich der West- und Zentral-Molasse fallen die abgeleiteten ^{81}Kr -Modellalter (< 20.000 bis 110.000 Jahre) jeweils in das jüngste Pleistozän bzw. Würm/Weichsel-Glazial (siehe Abb. 2). Lediglich für die Probe *Unterschleißheim* weist das abgeleitete ^{81}Kr -Modellalter (135.000 Jahre) auf einen Beitrag von Tiefenwasser aus früheren warm- bzw. kaltzeitlichen Bildungsperioden (z. B. Rib/Saale-Glazial) hin.

Die Untersuchungsergebnisse im Bereich der West- und Zentral-Molasse stehen in guter Übereinstimmung mit den jeweils signifikant kaltzeitlich geprägten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ -Werten und zeigen für diese alpennahen Teilbereiche des Molassebeckens unter zum Teil sehr mächtiger Überdeckung (Tertiär und Kreide; 600 bis > 3000 m) relativ geringe Aufenthaltszeiten an.

Im Gegensatz dazu stehen die mit ca. 500.000 bis 565.000 Jahren deutlich höheren ^{81}Kr -Modellalter der Thermalwassererschließungen im östlichen Bereich des Molassebeckens (Bayern – Oberösterreich), welche in die Spätphase des Cromer-Komplexes (Wechsel aus Kalt- und Warmzeiten) verweisen.

Auch diese Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmungen mit den eher warmzeitlich geprägten $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ -Werten und den hier signifikant erhöhten ^4He -Gehalten in den Thermalwässern. Zudem sind hier – vor dem Hintergrund der langen Thermalwasser-Nutzung bei hoher Ergiebigkeit – Mischungsbezüge von jüngeren kaltzeitlich gebildeten Wässern mit hohen Anteilen an sehr alten, ^{81}Kr -freien Tiefenwässern (ggf. marin-brackische

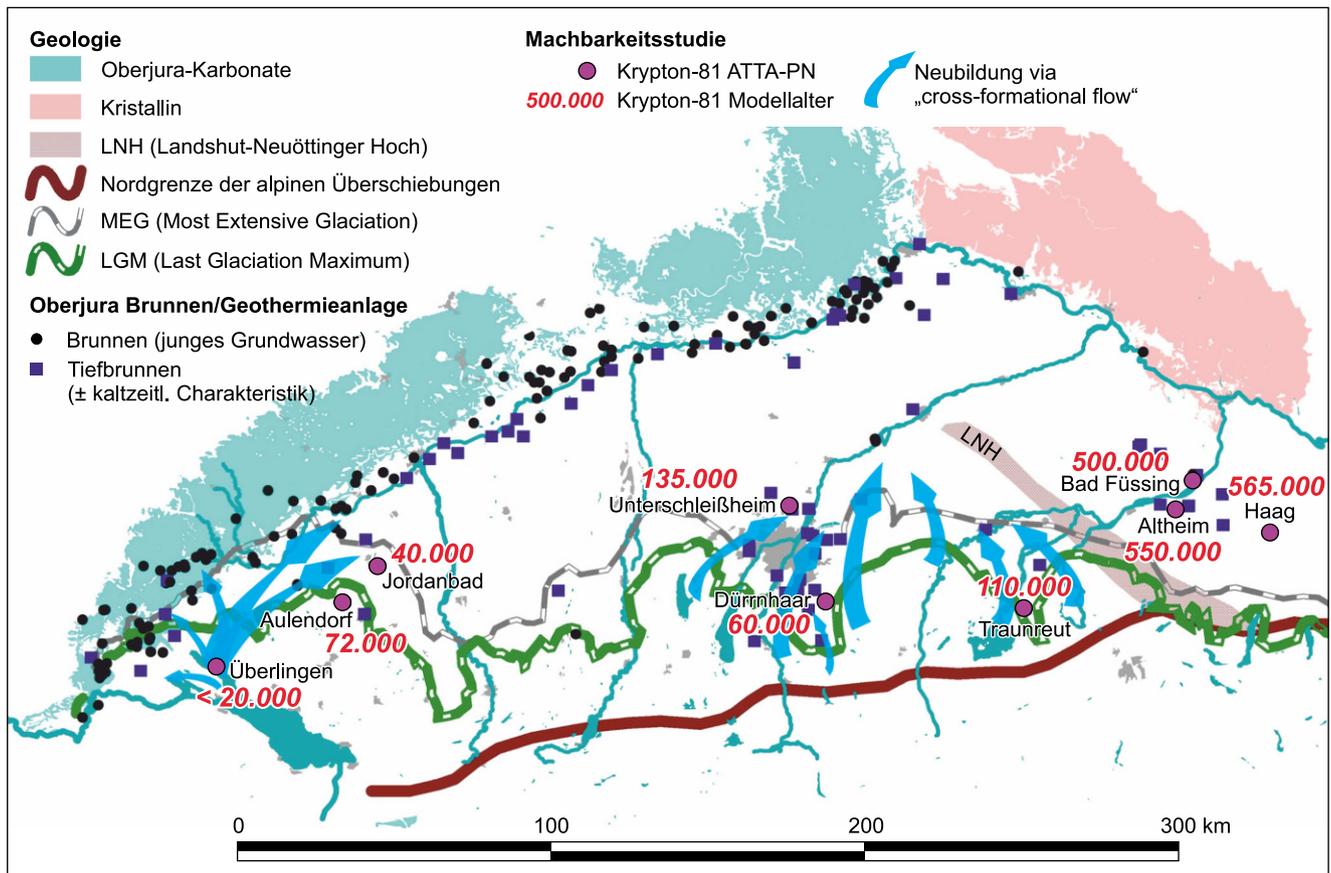


Abb. 3 Lageplan der untersuchten Oberjura-Thermalwasserbrunnen im Untersuchungsgebiet des Molassebeckens und aus den Ergebnissen der ATTA-Untersuchungen abgeleitete Krypton-81-Modellalter (Jahre)

Fig. 3 Map of the Molasse Basin with sampled Upper Jurassic thermal wells and derived ⁸¹Kr model age

Herkunft/„Erdölbegleitwässer“ weder deutlich erkennbar noch aus Umfeldaten plausibel abzuleiten.

Aussagen auf Grundlage der vorliegenden Analysedaten

Die im Kontext vorgenommenen Prüfungen der erhaltenen Ergebnisse der ⁸¹Kr-Untersuchungen belegen die hohe Plausibilität der abgeleiteten ⁸¹Kr-Modellalter. Die erkennbaren regionalen Altersdifferenzierungen sind damit auf deutlich unterschiedliche Tiefenwasser-Bildungsbedingungen in verschiedenen Teilbereichen zurückzuführen (siehe Abb. 3).

Bei ähnlichen Rahmenbedingungen (Erschließung, Charakteristik Hydrochemie und Isotopie) sind klare Übereinstimmungen der Ergebnisse im westlichen und zentralen Oberjura-Karbonataquifer mit seinen vorherrschend kaltzeitlich geprägten Tiefenwässern zu verzeichnen, die eine sehr hohe Zirkulationsdynamik belegen.

Ein zusammenhängendes Zirkulationssystem mit einheitlichen Neubildungsgebieten bis in den Bereich der

südöstlichen bayerischen Molasse (*Traunreut*) erscheint jedoch, aufgrund der geringen Unterschiede der ⁸¹Kr-Modellalter über große Entfernungen hinweg, als Erklärungsgrundlage in erster Näherung unzureichend.

Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Hypothese (Bertleff und Watzel 2002; Waber et al. 2014) der Neubildung der Oberjura-Tiefenwässer aus glazialen Schmelzwässern unter den „subglazial“ hohen hydrostatischen Druckbedingungen im Bereich der ausgreifenden Vorlandvergletscherungen (Last Glacial Maximum, LGM). Eine stetige Durchdringung der Deckschichten („cross-formational flow“) und ein jeweils zur Donau-Vorflut hin ausgerichtetes Fließsystem im Oberjura kann, aufgrund des im tertiären Schichtenverband vorhandenen Kationenaustauschpotenzials und typischer aus den tertiären Deckschichten abzuleitenden Signaturen (z. B. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr), den homogenen hydrochemischen und isotopengeochemischen Charakter der kaltzeitlichen Oberjura-Tiefenwässer gut begründen. Das sehr niedrige ⁸¹Kr-Modellalter der Probe *Überlingen* von unter 20.000 Jahren bildet demnach zeitlich die Schlussphase der kaltzeitlichen Infiltration in den oberschwäbischen Oberjura ab. Dies stimmt gut mit

den erkannten und zeitlich eingeordneten Rückzugsständen des Rheingletschers im Bodenseegebiet (Keller und Krays 2005a, 2005b) überein.

Die Ergebnisse der ^{81}Kr -Untersuchungen im östlichen Untersuchungsgebiet (Bayern – Oberösterreich) zeigen gegenüber dem westlich/zentralen Untersuchungsgebiet einheitlich ein deutlich älteres bzw. gering dynamisches Zirkulationssystem. Aus den vorliegenden analytischen Daten sind kaltzeitliche Bildungsbedingungen weniger klar erkennbar. Ein Einfluss der letzten Glazialperioden auf die ehemalige Neubildung ist demnach allenfalls untergeordnet vorhanden. Dies steht in Übereinstimmung mit den hier regional nur schwach ausgebildeten Vorlandvergletscherungen der jüngeren Glazialperioden (z. B. **LGM** und **MEG** – **Most Extensive Glaciation**).

Fazit der Machbarkeitsstudie

In dieser Machbarkeitsstudie wurden Krypton-Isotopenuntersuchungen an Thermalwässern mit Temperaturen bis $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt, ohne dass größere technisch bedingte Probleme aufgetreten sind.

Die Studie erbrachte für die $^{81}\text{Kr}/^{85}\text{Kr}$ -Methode via AT-TA durchweg überzeugende bzw. hoch plausible Ergebnisse. Für die Erkundung des Tiefenwasserzirkulationssystems konnten eindeutige Belegpunkte für Randbedingungen erbracht werden, die wichtige Ansätze für ein verbessertes Verständnis der Zusammenhänge liefern.

Literatur

- Bertleff, B., Watzel, R.: Tiefe Aquifersysteme im süddeutschen Molassebecken. Eine umfassende hydrogeologische Analyse als Grundlage eines zukünftigen Quantitäts- und Qualitätsmanagements. In: Hydrogeologische Untersuchungen in Baden-Württemberg. Abhandlungen des Landesamts für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg, Bd. 15, S. 75–90. Landesamt f. Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) Baden-Württemberg, Freiburg i. Br. (2002)
- Birner, J., Mayr, C., Thomas, L., Schneider, M., Baumann, T., Winkler, A.: Hydrochemie und Genese der tiefen Grundwässer des Malmquifers im bayerischen Teil des süddeutschen Molassebeckens. *Z. Geol. Wiss.* **39**, 291–308 (2011)
- Birner, J., Jodocy, M., Fritzer, T., Schneider, M., Stober, I.: Projektgebiet – Molassebecken. In: Schulz, R. (Hrsg.): Aufbau eines geothermischen Informationssystems für Deutschland (Endbericht – BMU Forschungsvorhaben 0327542), LIAG Archiv-Nr. 0128452, 44–60; Hannover (2009)
- Birner, J.: Hydrogeologisches Modell des Malmaquifers im Süddeutschen Molassebecken. Dissertation, Freie Universität Berlin (2013)
- BLFW & GLA Baden-Württemberg: Hydrogeothermische Energiebilanz und Grundwasserhaushalt des Malmkarstes im süddeutschen Molassebecken. Schlussbericht des Forschungsvorhabens 03 E 6240 A/B. Unpubl. Bericht, München (1991)
- Goldbrunner, J.E.: Tiefengrundwässer im Oberösterreichischen Molassebecken und im Steirischen Becken. *Steir. Beitr. Hydrogeol.* **1391**, 5–94 (1988)
- Keller, O., Krays, E.: Der Rhein-Linth-Gletscher im letzten Hochglazial. 1. Teil: Einleitung; Aufbau und Abschmelzen des Rhein-Linth-Gletschers im Oberen Würm. *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich* **150**(1/2), 19–32 (2005a)
- Keller, O., Krays, E.: Der Rhein-Linth-Gletscher im letzten Hochglazial. 2. Teil: Datierung und Modelle der Rhein-Linth-Vergletscherung. Klima-Rekonstruktion. *Vierteljahrsschr. Naturforsch. Ges. Zürich* **150**(3/4), 69–85 (2005b)
- Lu, Z.-T., Schlosser, P., Smethie Jr., W.M., Sturchio, N.C., Fischer, T.P., Kennedy, B.M., Purtschert, R., Severinghaus, J.P., Solomon, D.K., Tanhua, T., Yokochi, R.: Tracer applications of noble gas radionuclides in the geosciences. *Earth-Sci. Rev.* **138**, 196–214 (2014)
- Waber, H.N., Heidinger, M., Lorenz, G., Traber, D.: Hydrochemie und Isotopenhydrogeologie von Tiefengrundwässern in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland. *Nagra Arbeitsbericht NAB*, Bd. 13–63. Nagra, Wettingen (2014)
- Yokochi, R.: Recent developments on field gas extraction and sample preparation methods for radiokrypton dating of groundwater. *J. Hydrol.* **540**, 368–378 (2016)
- Zappala, J.C., Bailey, K., Wei, J., Micklich, B., Mueller, P., O'Connor, T.P., Purtschert, R.: Setting a limit on anthropogenic sources of atmospheric ^{81}Kr through atom trap trace analysis. *Chem. Geol.* **453**, 66–71 (2017)

Hinweis des Verlags Der Verlag bleibt in Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutsadressen neutral.