

## 2. Methodik

### 2.1 Auswahl der Probenpunkte

Die Zielstellung der Untersuchung im Rahmen des German-Israelian-Jordanian-Palestinian Joint Research Program (GIJP) bestand darin, submarine Zutritte in den See Genezareth zu charakterisieren. Als Arbeitshypothese wurde angenommen, dass diese Zutritte im Zusammenhang mit den oberirdisch austretenden salinaren Grundwässern, deren hydraulischen Systemen und hydrochemischen Charakteristika stehen. Daher wurden Wasserproben in allen zugängigen Grundwassermessstellen (Quellen und Bohrungen) in unmittelbarer Nähe des Sees, sowie in peripheren Bohrungen, welche Neubildungswässer repräsentieren, entnommen (Abb. 2-1). Analog zu landseitig gelegenen und bekannten salinaren Quellaustritten, die überwiegend an Störungen gebunden sind, wurden im See Genezareth im Bereich von (i) geophysikalisch belegten Störungsbahnen, (ii) Kreuzungspunkten von Störungen und (iii) bekannten ufernahen Wasserzutritten (Barbutim und Maga'an) Probenpunkte festgelegt. Gleichzeitig mussten die Probenpunkte aber auch über das gesamte Seebecken verteilt werden, um eine repräsentative räumliche Abdeckung zu erhalten (Abb. 2-1). Zur Erkennung von Wasserzutritten am Seeboden und zur Untersuchung der hydrochemischen Variabilität in der Wassersäule des Sees wurden an den Lokationen im See jeweils Proben aus definierten Wassertiefen entnommen. In Abhängigkeit von der Wassertiefe am betreffenden Probenpunkt waren das: 1) unmittelbar oberhalb des Bodens, 2) 0,5 m oberhalb des Bodens, 3) aus der unteren, 4) aus der oberen Wassersäule und 5) 1 m unterhalb des Seespiegels (Abb. 2-2).

Die Flüsse, welche die Hauptlieferanten des Seewassers darstellen, wurden in unmittelbarer Mündungsnähe beprobt.

### 2.2 Probenahme und Vor-Ort-Parameter

Die Probenahme-Kampagnen waren durch den Transport aus Deutschland nach Israel von notwendigen Probenahmegeräten und –materialien, sowie Chemikalien, die spezifischen Sicherheitsbestimmungen unterliegen, mit einem erheblichen logistischen Aufwand verbunden. Sie waren so ausgelegt, dass die gewonnenen Daten dennoch repräsentative und reproduzierbare Aussagen über das saisonal variierende hydrochemische System des Sees und der Grundwässer liefern. Eine erste Beprobung der Grund- und Oberflächenwässer, sowie eine Sondierung der Seechemie wurden im November 2000 (Möller et al. 2003) durchgeführt.

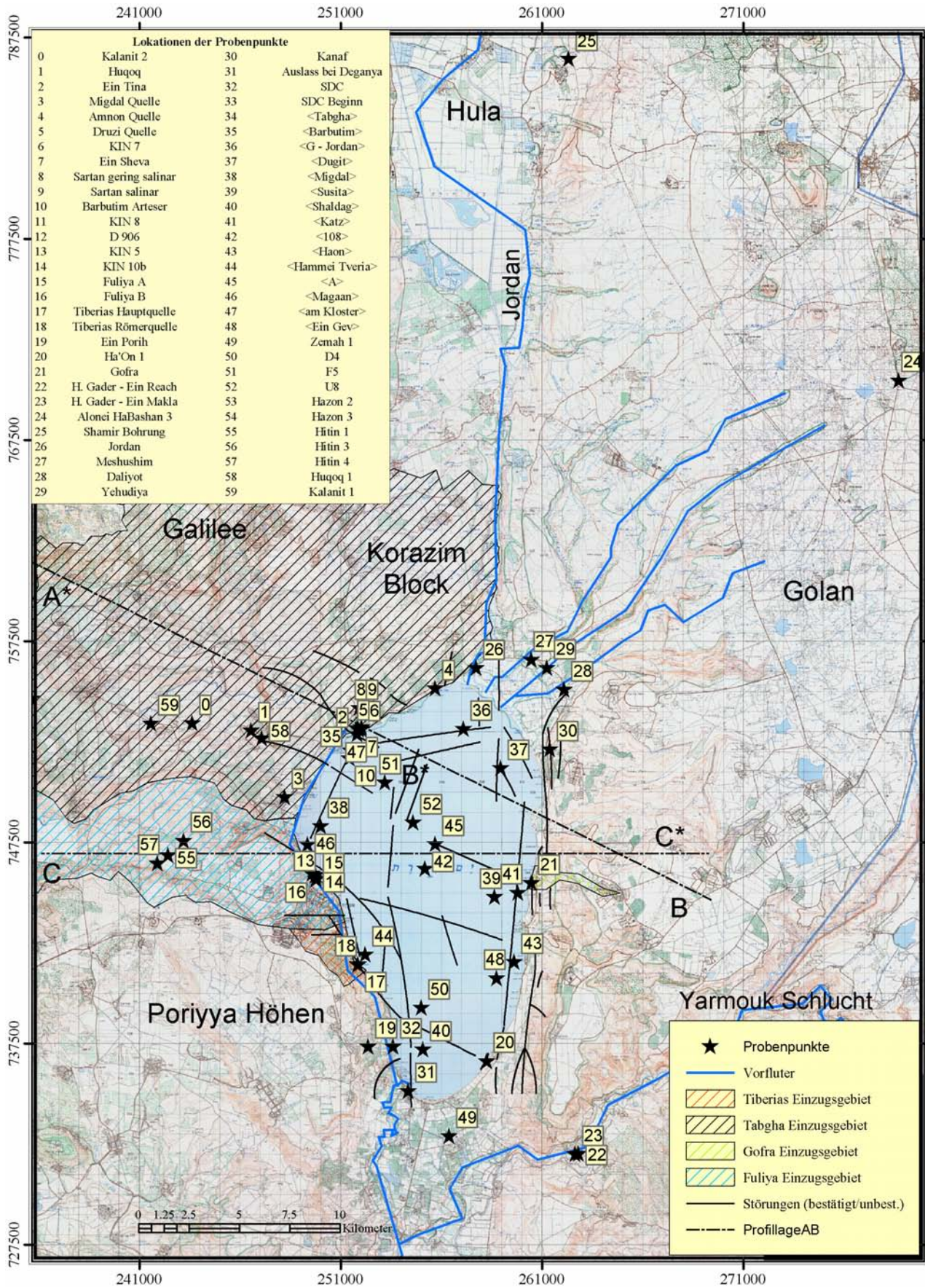


Abb. 2-1: Topographische Karte des Untersuchungsgebietes mit Lage der Probenpunkte und Einzugsgebiete der Quellgruppen.

Weitere Beprobungen fanden im Rahmen dieser Arbeit im Nov. 2002, Mai 2003, Nov. 2003 und März 2004 statt (Abb. 2-3). Die Grund- und Oberflächenwasserproben wurden in Über-

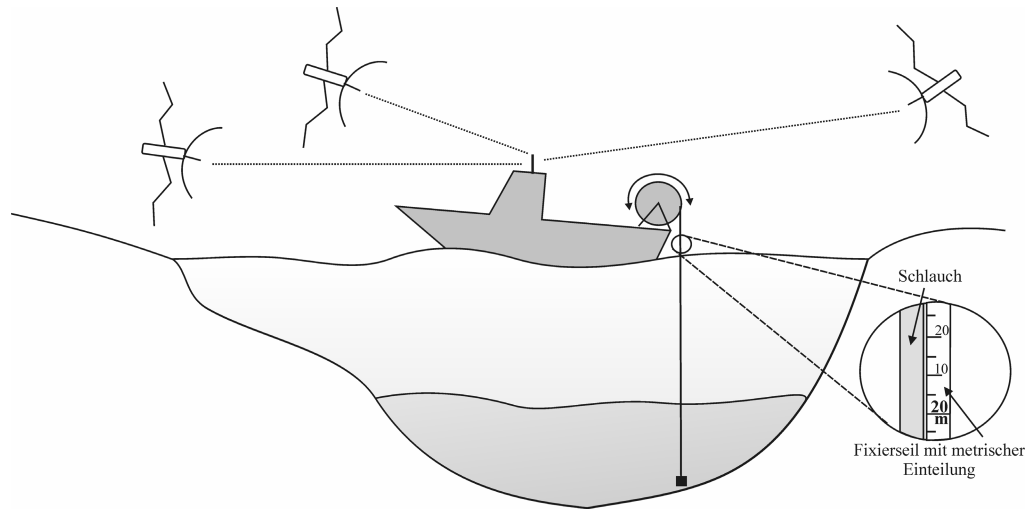


Abb. 2-2: Schematisierte Darstellung der Probenahme auf dem See Genezareth. Die genaue Position des Bootes wurde per GPS-Empfänger ermittelt, die Teufe mittels der metrischen Skala am Fixierseil des Pumpenschlauchs.

einstimmung mit DVWK (1992) nach dem Erreichen stabiler physiko-chemischer Parameter gewonnen. Sämtliche Wasserproben wurden auf Haupt-, Neben- und Spurenelemente, auf Stabile Isotope ( $^{18}\text{O}$ , D,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}$  ( $\text{SO}_4$ ),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$  ( $\text{CO}_2$ )), auf Tritium am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in den Departments Analytik und Isotopenhydrologie sowie auf Lanthaniden am GeoForschungszentrum Potsdam analysiert. Einen Überblick über die element- und methodenspezifischen Nachweisgrenzen ist in Tabelle 2-1 gegeben.

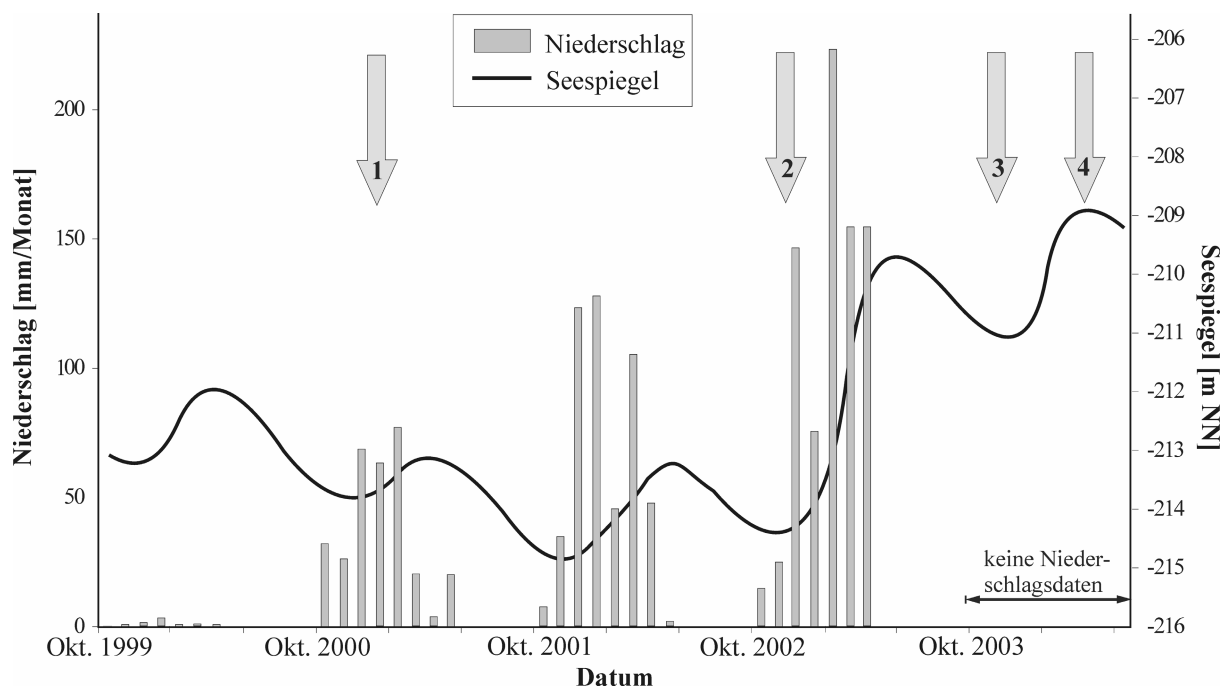


Abb. 2-3: Die Zeitpunkte der Probenahmen sind durch Pfeile dargestellt. Abgesehen von 2004 lagen diese immer zu Beginn der Wiederauffüllungsperiode.

### 2.2.1 Oberflächengewässer

Die besonderen klimatischen Bedingungen verursachen eine stabile Stratifizierung des Sees vom April bis in den Spätherbst. Während dieser Periode und unmittelbar vor der einsetzenden Regenzeit wurden im November 2002 und 2003 an 11 bzw. 10 Lokationen Seewasserproben entnommen. Im März 2004,



Abb. 2-4: Probenahme auf dem See Genezareth mittels 2-Kanal Schlauchpumpe.

am Ausklang der Regenzeit und während der See noch vollständig durchmischt war, wurden an 8 Lokationen Seeprofile beprobt. Sämtliche Seeproben wurden von einem Boot aus mit Hilfe einer 12V-Schlauchpumpe MASTERFLEX<sup>®</sup> gewonnen (Abb. 2-4). Die Zuflüsse in den See (Jordan, Meshushim, Daliyyot, Yehudiya, Kanaf) und der Auslass aus dem See (Unterer Jordan) bei Deganya wurden im Mai 2003, Nov 2003 sowie im März 2004 vom Ufer aus mit einer Schlauchpumpe beprobt.

### 2.2.2 Grundwasser

Grundwasserproben von Quellen und Bohrungen wurden stets mit einer Schlauchpumpe gewonnen (Abb. 2-5). Nur bei Entnahmetiefen größer ca. 9 m konnte die Schlauchpumpe prinzipbedingt nicht mehr eingesetzt werden und es wurden stattdessen eine KOMET<sup>®</sup> Kreiselpumpe oder ein Edelstahl-Brunnenschöpfer benutzt.



Abb. 2-5: Probenahme an einer Grundwassermessstelle.

Aufgrund verschiedener Umstände (z.B. Zuständigkeiten, Eigentums- und Sicherheitsfragen)

konnten Grundwasserproben nicht regelmäßig, sondern nur in unterschiedlichen Abständen entnommen werden. Im Nov 2000, Mai 2003, Nov 2003 sowie im März 2004 wurden Proben aus allen aussagekräftigen und zum jeweiligen Zeitpunkt zugängigen Grundwassermessstellen entnommen.

### **2.2.3 Physikochemische Vor-Ort-Parameter**

Die Feldparameter Wassertemperatur, pH-Wert, Redox-Potential und elektrische Leitfähigkeit wurden während der Probenahme in einer geschlossenen Durchflussmesszelle mit einer Multiparametersonde (Typ MultiLine P4, WTW Weilheim) und pH- bzw. Redoxpotentialmessgeräten (Typ Portamess 913pH, Knick Berlin) bestimmt. Teufenabhängige *in-situ* Messungen zur Bestimmung dieser Parameter des Seewassers wurden mittels einer Multiparametersonde (Typ MPS-D, SEBA Kaufbeuren) im Nov 2003 an den Profilpunkten A, Susita, Barbutim und im März 2004 an den Punkten: A, En Gev, Dugit, Maga'an und Barbutim aufgenommen

Das Redox-Potential wurde nach Quentin (1988) temperaturkorrigiert (25°C) und auf die Standard-Wasserstoffelektrode (SWE) nach der Gleichung (Gl. 2-1) umgerechnet.

$$E_{h(SWE)} = -0,7341 \times T + 224,87 + (E_{h_{gemessen}} - 0,198 \times (T - 25)) \quad \text{Gl. 2-1}$$

Die Bestimmung der Säurekapazität  $K_{s4,3}$  (m-Wert) wurde sofort nach Probenahme im Gelände mittels eines HACH-Digitaltitrators und  $H_2SO_4$  (1,6 n bzw. 0,16 n) titriert.

#### ***2.2.4 Haupt- und Nebenelemente***

Alle Proben zur Bestimmung der Kat- und Anionen sowie der Spurenelemente wurden mit  $0,45 + 0,2 \mu\text{m}$  Cellulose-Acetat-Filtern (Typ Sartobran, Sartorius Göttingen) filtriert und in 2x 60 ml HDPE-Flaschen (Kat- und Anionen) abgefüllt. Um die Kationen zu stabilisieren wurde 1 ml 6 mol/l HCl in die Probenlösung gegeben. Sämtliche Proben wurden bis zur Analytik lichtgeschützt und gekühlt aufbewahrt. Die Konzentrationen der Kationen wurden mittels Inductive Coupled Plasma – Atomemissionspektrometrie (ICP-AES) und die der Anionen mittels Ionenchromatographie (IC) am UFZ in Leipzig gemessen. Die Nachweisgrenzen der Haupt- Neben und Spurenelemente, sowie deren Analysenmethode sind in Tab. 2-1 dargestellt.

#### **Datenbasis**

Neben eigenen Daten wurden chemische Analysen von Grund- und Oberflächengewässern aus vorangegangenen Arbeiten verwendet (Bergelson et al., 1999; Dror et al., 1999; Moise et al., 2000; Nishri et al., 1999; Stiller, 1994; Stiller & Nissenbaum, 1996; Klein-BenDavid et al., 2004). Zudem wurden unveröffentlichte Daten von Grundwässern und Solen aus dem Jordangraben zur Vervollständigung verwendet (Rosenthal, 2004 pers. Komm.).

Die Plausibilität der nicht publizierten Fremddaten wurde mittels der Anionen-/Kationen-Bilanz  $[100(\text{Kat}-\text{An})/(\text{Kat}+\text{An})]$  überprüft und lediglich Analysen mit Abweichungen  $\leq 7\%$  eingebunden.

Tab. 2-1: Übersicht der analytischen Methoden, Messunsicherheiten und Nachweisgrenzen

Messgröße	Methode/Technik	RSA* [%]	Nachweisgrenzen [mg/l]
Ca <sup>2+</sup>	ICP-AES <sup>+</sup>	≤ 1	0,03
Mg <sup>2+</sup>	ICP-AES	≤ 1	0,04
K <sup>+</sup>	ICP-AES	≤ 1	0,3
Na <sup>+</sup>	ICP-AES	≤ 1	0,4
Mn	ICP-MS <sup>#</sup>	≤ 5	0,05
(II,IV,VI,VII)			
Fe (II,III)	ICP-AES	≤ 5	0,05
B <sup>3+</sup>	ICP-AES	≤ 1	0,04
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Photometrie	≤ 2	0,01
Ba <sup>2+</sup>	ICP-AES	≤ 1	0,01
Sr <sup>2+</sup>	ICP-AES	≤ 1	0,01
Si <sup>4+</sup>	ICP-AES	≤ 1	0,09
Cl <sup>-</sup>	IC <sup>§</sup>	≤ 2	0,07
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	IC	≤ 2	0,12
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Titration		
Br <sup>-</sup>	IC	≤ 2	0,18
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	IC	≤ 2	0,12
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	IC	≤ 2	0,05
PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Photometrie	≤ 1	0,05
Rb <sup>+</sup>	ICP-MS	≤ 4	6
Cs <sup>+</sup>	ICP-MS	≤ 4	1
Y <sup>3+</sup>	ICP-MS	≤ 4	0,9
U (IV,V,VI)	ICP-MS	≤ 4	0,6
REE <sup>3+</sup>	ICP-MS	≤ 4	
La	ICP-MS	≤ 4	1
Ce	ICP-MS	≤ 8,5	1
Pr	ICP-MS	≤ 4	0,7
Nd	ICP-MS	≤ 4	2
Sm	ICP-MS	≤ 5,9	2
Eu	ICP-MS	≤ 4	0,8
Gd	ICP-MS	≤ 4	1
Tb	ICP-MS	≤ 4,8	0,5
Dy	ICP-MS	≤ 4	0,8
Ho	ICP-MS	≤ 4	0,5
Er	ICP-MS	≤ 4	0,6
Tm	ICP-MS	≤ 4	0,4
Yb	ICP-MS	≤ 4	1
Lu	ICP-MS	≤ 4	0,5

<sup>+</sup>ICP-AES: Inductive-Coupled-AtomEmissionspektrometrie

<sup>#</sup>ICP-MS: Inductive-Coupled-Massenspektrometrie

<sup>§</sup>IC: Ionenchromatographie

\*RSA: relative Standardabweichung (Die RSA ist abhängig von der spezifischen Elementkonzentration in der Wasserprobe. Mit zunehmender Annäherung an die elementspezifische Nachweisgrenze (RSA>33%) wird die RSA geräteunabhängig mit <10% angegeben.)

ICP-AES: Insofern die Konzentration der Einzelemente oberhalb des mittleren Konzentrationsbereiches der ICP-AES liegt, wird die Probe soweit verdünnt, dass die Konzentration sich innerhalb dieses Bereiches befindet. Die RSA beträgt 0,5-1%.

ICP-MS: Element-spezifisch bis ± 8,5%

IC: RSA ≤ 2%.

[Quelle: persönliche Kommunikation mit Dr. Wennrich (2005): Departmentleiter Analytik UFZ Leipzig-Halle GmbH]

### 2.2.5 Seltenerd Elemente inkl. Y (zukünftig als REE+Y abgekürzt)

Die geringe Häufigkeit der REY und deren hohe Affinität an Oberflächen zu adsorbieren oder zu komplexieren macht einen Kontamination vermeidenden Umgang mit den Proben notwendig. Sämtliche Schläuche und Behältnisse, die in den Kontakt mit der Probe kamen, sind zuvor mehrfach mit Reinstwasser (18,2 M $\Omega$ ) aus einer Milli-Q-Reinstwasseranlage (Millipore, Deutschland) und 0,5-1 mol/l HNO<sub>3</sub> gespült und getrocknet worden. Sämtliche verwendete Säuren (HCl und HNO<sub>3</sub>) wurden mit dem analytischen Reinheitsgrad suprapur bei Fa. Merck (Deutschland) erworben und in einem PTFE-Destillierapparat (Berghof, Deutschland) noch einmal unterhalb des Siedepunktes (*subboiled*) gereinigt.

Zur Bestimmung der REY wurden mit Hilfe einer Schlauchpumpe 4,5 l Probe gefiltert (0,45 + 0,2  $\mu$ m Sartobran) und in eine PE-Flasche abgefüllt. Gleichzeitig wurde die Probe mit 1 ml eines 100 ng/ml Tm-spike versetzt um die analytische Wiederfindung quantitativ zu bestimmen. Um die REY zu stabilisieren wurden 5 ml HCl (6 mol/l) zugegeben. Gegen einen äolischen Staubeintrag wurde die Probenflasche während der Probenahme entweder mittels PARAFILM<sup>®</sup> oder eines Lochdeckels geschützt. Am Abend des Beprobungstages wurde die REY Proben mittels 6 mol/l HCl auf pH-Wert 2 eingestellt. Nur bei erwarteten Ca-Gehalten > 0,01 mol/l wurde der pH-Wert  $\geq$  3 eingestellt, da sonst ein systematischer Verlust von La und den leichten REE während der folgenden Anreicherung stattfindet (Dulski, in Pröp.).

Sämtliche Grund- und Oberflächenwässer der Region weisen geringe Konzentrationen an REY im Bereich von pmol/kg auf. Daher ist zur Bestimmung eine Anreicherung der REY notwendig. Eine am GFZ Potsdam verifizierte und verfeinerte Methode stellt die von Shabani et al. (1992) dar. Nach dieser Methode wird die Vorkonzentration mittels Sep Pak C<sub>18</sub>-Ionen-Austauscherkartuschen (Waters Corporation USA) durchgeführt, die zuvor mit ca. 0,375 ml (2-Ethylhexyl)-phosphat (45% Monoester/H<sub>2</sub>MEHP, 55% Diester/HDEHP) (Merck-Schuchardt, Deutschland) beladen und mit 10 ml 6 mol/l HCl und 100 ml Reinstwasser gespült wurden. Nachdem die Probe über die Austauscherkartuschen gelaufen sind, wurden diese mit 10 ml 0,01 mol/l HCl von Matrix-Elementen befreit und die aufkonzentrierten REE, Y und U mittels 40 ml 6 mol/l HCl eluiert. Die Eluate wurden bis zur Trockene eingeeengt, mit 2 ml 16 mol/l HNO<sub>3</sub> aufgenommen, erneut eingetrocknet und final mit 1 ml 8 mol/l HNO<sub>3</sub> aufgenommen. Um eine Drift-Korrektur während der ICP-MS Messung zu ermöglichen, wurde zusätzlich ein interner 1  $\mu$ g/ml Ru-Re-Bi-Standart zugesetzt (Dulski, 2001). Zur Messung wurde am GFZ Potsdam ein ELAN 5000A Quadrupol-ICP-Massenspektrometer (Perkin-Elmer/SCIEX, Kanada) verwendet. Der Messfehler ausgedrückt als relative Einzel-Standardabweichung beträgt  $\pm$  4%, mit Ausnahme von Ce ( $\pm$  8,5%), Sm ( $\pm$  5,9%) und Tb ( $\pm$  4,8%) (Dulski, 2001; Dulski & Richert, unpubl.). Die Wiederfindung der REY und U ist in Grundwässern > 95% und im Wasser des See Genezareth generell < 90%. Dieser Effekt zeigt die Schwächen der Anreicherungs-methode, die beispielsweise im Gegensatz zur Chelation Ionen Chromatographie (DIONEX), nicht die gesamte Probenmatrix abtrennt und daher für bestimmte natürliche Matrices schlecht geeignet ist. Eine umfassende Gegenüberstellung der verschiedenen Anreicherungs- und Analysemethoden ist in Glöer (2003) zu finden.



### 2.2.6 Isotope

Isotope sind Atomkerne (Nuklide) eines Elementes, die eine identische Anzahl Protonen haben, jedoch infolge unterschiedlicher Neutronenzahlen verschiedene Massen aufweisen. Solche Nuklide werden durch die Protonen- oder Ordnungszahl Z, die Neutronenzahl N und die Massenzahl (Nukleonenzahl) A definiert. Das Nuklid wird wie folgt dargestellt:

$${}^A_Z \text{Nuklid}_N, \quad \text{dabei gilt } A=Z+N$$

Isotope eines Elementes verhalten sich in chemischen Reaktionen gleichartig, da nur die Hüllenelektronen für das Reaktionsverhalten verantwortlich sind. Die variierenden Atommassen der Isotope führen jedoch zu verschiedenen physikalischen Eigenschaften die wiederum zur Isotopenfraktionierung führen.

*Stabile Isotope D,  $^{18}\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $^{34}\text{S}$ ,  $^{18}\text{O}$  ( $\text{SO}_4^{2-}$ ),  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ )*

Die benötigten Materialien und Reagenzien für die Beprobung und Stabilisierung der verschiedenen Isotope sind in Tab. 2-2 dargestellt. Alle Proben wurden unfiltriert entnommen und bis zur Analyse (Tab. 2-3) möglichst lichtgeschützt und gekühlt aufbewahrt. Die Messung der Isotope erfolgt massenspektrometrisch und die Angabe erfolgt nach Gleichung 2-1 als  $\delta$ -Wert relativ zu einem Isotopen-spezifischen, internationalen Standard.

$$\delta R_P [\text{‰}] = \frac{R_P - R_S}{R_S} * 1000 \quad \text{Gl.-2-1}$$

$R_P$  Isotopenverhältnis der Probe ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ )

$R_S$  Isotopenverhältnis des Standards

Tab. 2-2: Material und Reagenzien zur Probenahme der stabilen Isotope

Isotope	Materialien und Reagenzien
$^{16}\text{O}$ , $^{18}\text{O}$ , $^1\text{H}$ , D	60 ml Flaschen (PET)
$^{12}\text{C}$ , $^{13}\text{C}$	1500 ml Flasche (PET) pH-Wert Anhebung mit NaOH-Pellets bis zum basischen pH (=14) zur Überführung aller anorganischer C-Spezies in gelöstes Karbonat um Luft-CO <sub>2</sub> auszuschließen: rasche Befüllung nach dem Prinzip des überlaufenden Filters (Fresenius, 1988) und sofortige Fällung des CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mit BaCl <sub>2</sub> zu BaCO <sub>3</sub>
$^{32}\text{S}$ , $^{34}\text{S}$	1500 ml Flasche (PET) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mit BaCl <sub>2</sub> zu BaSO <sub>4</sub> gefällt, wenn organoleptisch H <sub>2</sub> S als Indikator für Sulfide festgestellt wurde, wurde zunächst die Oxidation der Sulfide mittels Zinkacetat (5 mg/l) unterbunden (Fällung zu ZnS) und durch die Zugabe von Chloroform (1 ml/l) wurde in diesen Fällen die bakterielle Sulfatreduktion unterbunden.

Tab. 2-3: Übersicht der Isotopenanalytischen Methoden

Messgröße	Präparations- und Messmethode	Standart	Messfehler
$\delta D$ ( $H_2O$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Reduktion bei 850°C über Cr zu <math>H_2</math> (Gehre et al., 1996)</li> <li>Messung des <math>H_2</math> im Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS) vom Typ delta S (Fa. Finnigan MAT, USA)</li> <li>Keine Korrektur für hochsalinare Wässer notwendig</li> </ul>	VSMOW	$\pm 0,8$ ‰
$\delta^{18}O$ ( $H_2O$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Einstellung pH auf 6-6.5</li> <li>4h Equilibrierung mit <math>CO_2</math> (Epstein &amp; Mayeda, 1953) (nach Gl.-2-3: <math>H_2^{18}O + C^{16}O_2 \leftrightarrow H_2^{16}O + C^{18}O_2</math>)</li> <li>Messung des <math>CO_2</math> im IRMS delta S</li> </ul>	VSMOW	$\pm 0.1$ ‰
$\delta^{34}S$ ( $SO_4^{2-}$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>BaSO_4</math>-Präzipitat abfiltrieren, waschen, trocknen, homogenisieren</li> <li>Umsetzung des <math>SO_4^{2-}</math> durch Flash-Verbrennung zu <math>SO_2</math>-Gas</li> <li>Online-Messung <math>SO_2</math> im IRMS delta S</li> </ul>	V-CDT	$\pm 0.3$ ‰
$\delta^{18}O$ ( $SO_4^{2-}$ )	<ul style="list-style-type: none"> <li>Umsetzung des <math>O_2</math> aus <math>SO_4^{2-}</math> mit Ni bei 1450°C in Carbornglas-Keramik-Reaktor zu CO (Kornexl et al., 1999)</li> <li>He als Trägergas des CO in die IRMS delta S</li> </ul>	VSMOW	$\pm 0.5$ ‰
$\delta^{34}S$ (gelöstes Sulfid)	<ul style="list-style-type: none"> <li>ZnS abfiltrieren und umfällen zu <math>Ag_2S</math></li> <li>Umsetzung des <math>Ag_2S</math> durch Flash-Verbrennung zu <math>SO_2</math>-Gas</li> <li>Online-Messung <math>SO_2</math> im IRMS delta S</li> </ul>	V-CDT	$\pm 0.3$ ‰
$\delta^{13}C$ (DIC)	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>BaCO_3</math>-Präzipitat abfiltrieren, waschen, trocknen, homogenisieren</li> <li>Zersetzen des <math>BaCO_3</math> mittels Phosphorsäure zu <math>CO_2</math></li> <li>Messung des <math>CO_2</math> im IRMS delta S</li> </ul>	V-PDB	$\pm 0.05$ ‰
Tritium	<ul style="list-style-type: none"> <li>Destillation Probe unter <math>N_2</math>-Atmosphäre, Zugabe von <math>Na_2O_2</math> in Elektrolysezellen mittels Batchprozess elektrolytisch zersetzt: Anreicherung (T etwa 15-18-fach) schwerer <math>H_2</math>-Isotope im Rückstand (D, T) (Taylor, 1976; Rozanski and Gröning, 2003)</li> <li>Zugabe <math>PbCl_2</math> zur Gewinnung NaOH aus Rückstand</li> <li>Destillation bis zur Trockene, Wasser nach Zugabe von Ultima Gold radiometrische Detektion über 1000 min in Flüssigszintillationsspektrometers Quantulus 1220 Canberra Packard 2770 TR/SL (EG&amp;G Wallac, Finnland)</li> </ul>	Kalibrierung Zählzählrohr beute mit SRM 4361 C (NIST)	0,3 TU

### Radioaktive Isotope ( $^3\text{H}$ )

Isotope, die instabil oder radioaktiv sind, zerfallen spontan mit Isotopen-spezifischen Halbwertszeiten nach Gl. 2-4:

$$N = N_0 * e^{-\lambda t} \quad \text{Gl. 2-4}$$

Wobei N die Anzahl der nach einer Zeit t vorhandenen radioaktiven Atome,  $N_0$  die Anzahl der zum Zeitpunkt  $t=0$  vorhandenen Atome und  $\lambda$  die Zerfallskonstante ist.

Beim radioaktiven Zerfall entstehen zumeist instabile Zwischenprodukte und schließlich stabile Endprodukte, die sich chemisch vom Ausgangsisotop unterscheiden. In der oberen Atmosphäre initiiert kosmische Strahlung und der damit verbundene Neutronenbeschuss eine nukleare Reaktion von Stickstoff-14 mit einem Neutron (Gl. 2-5) Daraus bildet sich das Wasserstoffisotop Tritium ( $^3\text{H}$ ) und zerfällt mit einer Halbwertszeit von  $4500 \pm 8$  Tagen, oder entsprechend 12,34 Jahren (Lucas & Unterweger, 2000) unter Abgabe von  $\beta$ -Strahlung (1 Neutron zerfällt zu 1 Proton, 1 Elektron und 1 Antineutrino) zu  $^3\text{He}$  (Gl. 2-6). Die Konzentrationsangabe erfolgt in Tritium-Einheiten TU (Tritium-Units) mit einer Nachweisgrenze von maximal 0,5 TU und einem Messfehler von  $\leq 10\%$  ( $2\sigma$ ). Eine TU entspricht einem Häufigkeitsverhältnis von  $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$  bzw. einem Zerfall von 0,1192 pro Sekunde und Kilogramm.



*Konstanten für Tritium sind:*

$$\text{Halbwertszeit: } T_{1/2} = 12,34 \text{ a} = 4500 \text{ d} = 3,888 \times 10^8 \text{ s}$$

$$\text{Zerfallskonstante: } \lambda = \ln 2 / T_{1/2} = 0,05576 \text{ a}^{-1} = 1,527 \times 10^{-4} \text{ d}^{-1} = 1,767 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$$

Die Präparations- und Messmethode für Tritium sowie der Messfehler und der internationale Standart sind in Tab. 2-3 angegeben.

### ***2.2.7 Porenwasser***

Ein 0,35 m langer Sedimentkern aus dem See Genezareth wurde von A. Nishri vom Kinneret Limnological Laboratory Tabgha (KLL) zur Verfügung gestellt. Die Proben wurden in 5 cm Abschnitten einzeln in Kunststoff-Röhrchen und mit dem Original-Porenwasser angeliefert. Mittels Zentrifugation wurde das enthaltende Porenwasser vom Sediment getrennt und am UFZ in Leipzig auf die Hauptbestandteile (Cl, SO<sub>4</sub>, Br, PO<sub>4</sub>, Ca, Mg, Na, K, NH<sub>4</sub>, Ba, B) hin analysiert. Der verbleibende Sedimentanteil wurde am GFZ in Potsdam getrocknet, mit einer Achatkugelmühle aufgemahlen und mittels HF und HClO<sub>4</sub> (HF/HClO<sub>4</sub>=1:1) für 16 h bei 180°C unter Druck vollständig aufgeschlossen, getrocknet und mit HCl erneut aufgenommen. Einer zweimaligen Aufnahme mit HCl und erneuten Einengung bei 130° nahe der Trockene folgte eine finite Zugabe von HCl und H<sub>2</sub>O (Reinstwasser) und die Analyse auf REE+Y mittels ICP-MS. Die exakten Schritte während der Lösungs- und REE+Y – Anreicherungsprozedur sind in Dulski (2001) angegeben.

### ***2.2.8 Gesteine***

Für die petrologische Charakterisierung Grundwasser-relevanter Gesteine mittels Dünnschliffen wurden Feststoffproben aus sämtlichen auftretenden und zugängigen post-triassischen Formationen entnommen. Die Präparation und Anfertigung der Dünnschliffe wurde im Sedimentlabor am Institut für Geowissenschaften (IGW) der FSU Jena durchgeführt.