

**Das Radionuklid Tritium im Ozean:
Meßverfahren und Verteilung von Tritium
im Südatlantik und im Weddellmeer**

**The radionuclide Tritium in the ocean:
measurement and distribution of Tritium
in the South Atlantic and the Weddell Sea**

Jürgen Sültenfuß

Jürgen Sültenfuß
FG Tracer-Ozeanographie
Institut für Umweltphysik
Kufsteiner Straße
D-28359 Bremen

*Diese Arbeit wurde dem Fachbereich Physik der Universität Bremen
unter dem Titel "Tritium-Untersuchungen im Südatlantik" im Juni
1997 als Dissertation vorgelegt*

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	V
Abstract	VII
1 Einleitung	1
1.1 Das Isotop Tritium	2
1.2 Anthropogenes Tritium	4
1.3 Tritium als Tracer in der Hydrosphäre	8
I Tritium Meßtechnik	15
2 Meßtechnik	17
2.1 Probennahme	18
2.2 Probenaufbewahrung	23
2.3 Gasextraktion	25
2.4 Lagerung der entgasten Proben	28
2.5 Meßsystem	31
2.5.1 Probenanschußeinheit	31
2.5.2 Luftstandardeinheit	35
2.5.3 Probenaufbereitung	38
2.5.4 Sektorfeld-Massenspektrometer (SMS)	39
2.5.5 Umstellung des Spektrometers auf Tritium-Modus	41
3 Auswertung	42
3.1 Datenaufnahme	42
3.1.1 Signaländerung während der Messung	45
3.1.2 Spektrometerscans	49
3.2 Kalibrierung	53
3.2.1 Zeitliche Variation der Empfindlichkeit	53
3.2.2 Mengenabhängige Empfindlichkeit	56

3.3	Stoffmengenbestimmung	58
3.3.1	Heliummengen	58
3.3.2	Fehler der Messung	60
3.4	Umrechnung der Heliummengen in Tritiumkonzentrationen	63
3.4.1	Fehler der Umrechnung	64
4	Kontaminationen	68
4.1	Helium-Kontaminationen	68
4.2	Tritium-Kontaminationen	71
4.3	in-situ-Produktion von Helium und Tritium	73
5	Datenqualität	79
5.1	Mehrfachproben	79
5.2	Interkalibrationsmessungen	80
5.3	Übersicht und Qualität der ozeanischen Tritium-Datensätze	84
5.4	Bewertung des Meßverfahrens	86
II	Tritium Verteilung im Südatlantik	89
6	Hydrographie des Südatlantiks	91
7	Tracer Methodik	99
7.1	Tritium-Helium-Alter	99
7.2	Freon-Tritium-Verhältnisse	104
7.3	Der Einfluß von Mischung auf das F11-Tritium-Alter	108
8	Schnitte im Südatlantik	111
8.1	Meteor 15/3	112
8.2	Cither 3 (A14)	119
8.3	Cither 3 (A13)	120
8.4	M22 und M28	123
8.5	Horizontale Verteilungen	124
9	Schnitte im Bereich des Antarktischen Zirkumpolarstroms	132
9.1	Drake Passage (M11/5)	132
9.2	Östliche Scotia-See/Argentinisches Becken 30°W (A23, JCR 10)	136
9.3	Greenwich Meridian (ANT X/4, M11/5)	139
9.4	Vergleich von drei Schnitten durch den Antarktischen Zirkumpolarstrom (ACC)	144

10 Weddellmeer	150
10.1 Tritium- und F11-Schnitte im westlichen Weddellmeer	152
10.2 Ausbreitung des frisch ventilierten Wasser des Weddellmeeres	161
10.2.1 Horizontale F11-Verteilung im WSDW und WSBW	161
10.2.2 F11-Verteilungen am Nordrand des Weddellmeeres	165
10.2.3 Zeitreihe der F11-Konzentrationen im Weddellmeer	171
11 Ausblick	175
A Konstanten und Umrechnungsfaktoren	179
Tabellenverzeichnis	180
Abbildungsverzeichnis	181
Literaturverzeichnis	185
Danksagung	200

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Parameter des Verfahrens zur routinemäßigen Messung von ozeanischen Tritiumproben mittels der ^3He -Anwachsmethode untersucht und das Potential der mit diesem Verfahren gewonnenen Daten wird im Hinblick auf ozeanische Fragestellungen systematisch aufgezeigt.

Pro Jahr können über 1000 Tritiumproben bei voll befriedigender Stabilität und Auflösung des Systems gemessen werden. Die Null-Werte der massenspektrometrischen ^3He -Messungen erlauben eine Nachweisgrenze von 2 mTU^1 . Große Schwierigkeiten bereiten Tritiumkontaminationen bei der Probennahme, der Lagerung und der Aufbereitung. Bekannte Kontaminationsquellen wurden untersucht und abgeschätzt. Die in-situ-Produktion von ^3He in den entgaste Tritiumproben wurde für die vorhandenen Laborbedingungen auf maximal 4 mTU abgeschätzt. Andere Heliumquellen können bei sorgfältiger Probenaufbereitung auf ein vernachlässigbares Maß verringert werden. Die Nachweisgrenze erhöht sich durch die Fehlerquellen auf 5 mTU . Der absolute Fehler beträgt 3% oder 5 mTU .

Umfassende Datensätze von über 3000 Proben aus dem Südatlantik und dem Weddellmeer werden diskutiert. Tritiumverteilungen sowie auch deren Vergleich mit Verteilungen des FCKWs F11 geben Informationen über die Ventilation des Zentral- und des Zwischenwassers. Die Oberflächenverteilung zeigt eine starke Breitenabhängigkeit mit maximalen Konzentrationen im Subtropischen Wirbel. In der Agulhas-Region wird mit dem Oberflächenwasser Tritium aus dem Indischen Ozean importiert. Die Tritiumverteilungen im Antarktischen Zirkumpolarstrom (ACC) zeigen, daß der ACC wenig Tritium durch die Drake-Passage in den Südatlantik importiert.

Für einen zonalen Schnitt bei 19°S wurde das Tritium- ^3He -Alter berechnet. Die Tritiumverteilungen im Südatlantik erlauben bei bekannten Randbedingungen eine Berechnung von sog. F11-Tritium-Altern. Diese wurden bei 19°S mit den Tritium- ^3He -Altern verglichen. Die Differenzen können einer diapkyknischen Mischung zugeschrieben werden.

Exemplarisch wurde das F11-Tritium-Alter für den Dichtehorizont $\sigma_0 = 27.0$ im Südatlantik berechnet. Aus der Altersverteilung erhält man eine Strömungsgeschwindigkeit von $0.4 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Eine Methode wurde entwickelt, die es erlaubt die Abweichung des F11-Tritium-Alters vom "wahren" Ventilationsalter festzustellen.

Die F11/Tritium-Verhältnisse wurden im Weddellmeer dazu verwendet, zwei verschiedene Typen von ventilertem Bodenwasser am Nordrand des Weddellmeeres zu separieren. Wie aus F11-Verteilungen ersichtlich ist, hat Zirkumpolares Tiefenwasser im Weddellmeer seine geringen Tritiummengen durch den Kontakt mit ventilertem Wasser aus der Scotia See, das sich mit der Weddell-Scotia-Konfluenzzone nach Osten ausbreitet, erhalten. Für das Weddellmeer wird die Ventilation anhand der besser aufgelösten F11-Daten beschrieben und diskutiert. Demnach wird Weddellmeer Tiefenwasser aus dem Osten belüftet und die Mischung mit Weddellmeer Bodenwasser ist klein. Deutlich wird auch, wie das Bodenwasser der Scotia See durch ventiliertes Wasser aus dem Weddellmeer erneuert wird. Dieses ventilierte Wasser stammt nicht von Filchner-Ronne Eisschelf.

$^1 1\text{ TU} \equiv \frac{[T]}{[H]} = 10^{-18}$

Abstract

In this thesis the parameter of a system for routine measurements of oceanic tritium samples by the ^3He -ingrowth-method are described and the potential of the so obtained data for oceanographic purposes is systematically shown.

More than 1000 samples can be measured per year by the system with fully satisfying stability and resolution. Blank values of the mass spectrometric measurements permit a detection limit of 2 mTU^2 . Problems arise during sampling, storage and sample preparation by contamination with tritium. Known sources of tritium have been analysed and estimated. The in-situ production of ^3He in degassed samples for our storage conditions has been estimated to be about 4 mTU . Other source of helium can be neglected if sample preparation is carried out with care. The detection limit is increased by these sources of error up to 5 mTU , the absolute error is 3% oder 5 mTU .

An extensive dataset with more than 3000 samples from the South Atlantic and the Weddell Sea ist presented and discussed. Tritium distribution and the comparrison with the distribution of CFC F11 provide informations on the ventilation of Central Water and Intermediate Water. The surface distribution shows strong meridional gradients with maximum concentrations in the center of the Subtropical Gyre. In the Agulhas Current region Tritium is imported by surface water from the Indian Ocean. The tritium distribution in the Antarctic Circumpolar Current shows that the ACC does not contribute significant components of tritium to the South Atlantic via Drake-Passage.

For data of a zonal section along 19°S tritium- ^3He -ages have been calculated. The tritium distributions in the South Atlantic permit an evaluation of F11/tritium-ratio ages if the boundary conditions are known. For data from 19°S these ages have been compared to tritium- ^3He -ages. The differences show the influence of diapycnal mixing. As an example the F11/tritium-ratio age was calculated for the isopycnal $\sigma_0 = 27.0$ for the South Atlantic. From this age distrubtion one obtains an isopycnal advection velocity of $0.4\frac{\text{cm}}{\text{s}}$. A methode was developed to make a qualified statement on the deviation of the F11/tritium-ratio age from the "true" ventilation age.

In the Weddell Sea the F11/tritium-ratios serve to separate two different types of ventilated bottom water in the northwestern corner of the Weddell Sea. From F11-distributions it is obvious that Circumpolar Deep Water gains little tritium by contact of ventilated water component from the Scotia Sea, which has been advected with the Weddell-Scotia-Confluence to the east. For the Weddell Sea the ventilation is discribed and discussed on the basis of better resolved F11-data. The data show that Weddell Sea Deep Water is ventilated from the east and mixing with Weddell Sea Bottom Water is small. Replacement of bottom water in the Scotia Sea by ventilated water from the Weddell Sea is clearly pronounced. The source of this ventilated water is not the Filchner-Ronne ice shelf.

$$^2_1\text{ TU} \equiv \frac{[T]}{[H]} = 10^{-18}$$

Kapitel 1

Einleitung

Oberirdische Wasserstoffbombenversuche haben vor etwa drei Jahrzehnten einige hundert Kilogramm des Radionuklids Tritium in die Atmosphäre emittiert und damit das natürliche Inventar um den Faktor 100 erhöht (s. z.B. [WeRo80]). Tritium wird durch Niederschlag und Dampfaustausch in den Ozean eingetragen. Man kann durch die Analyse von Wasserproben den Weg dieses Nuklids in und durch den Ozean verfolgen, weshalb man Tritium als einen anthropogenen *Tracer* bezeichnet. Durch Beobachtungen des Tracers gewinnt man eine Möglichkeit, die verschiedenen Mechanismen zu studieren, mit denen der Ozean Material transportiert. Solche Informationen erlauben es auch Schlüsse über die physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse im Ozean zu ziehen. Die Analyse der Verteilung von anthropogenen Tracern im Ozean eignet sich besonders zur Untersuchung der Ozeanventilation. Die Wahl der Untersuchungsmethode hängt von der Qualität der Daten, deren Auflösung in Zeit und Raum, den Randbedingungen für den betrachteten Tracer und den Skalen der zu untersuchenden Prozesse ab. Messungen von Tritium und des Zerfallsprodukts von Tritium (stabiles $^3\text{Helium}$) haben ihr Potential für Untersuchungen der Zirkulation des Nordatlantiks bewiesen (z.B. [Jenk87]). Der Vergleich von Tritium mit anderen anthropogenen Stoffen (z.B. FCKWs [Roet97], industrielles CO_2 [Broe95]) liefert weitere Informationen über Prozesse im Ozean.

Die vorliegende Arbeit geht im wesentlichen der Frage nach, ob die mit dem im BREMER TRITIUM-LABOR verwendeten Verfahren zur Tritiummessung gewonnenen Tritiumdaten wertvolle, nicht redundante Informationen über die Zirkulation im Südatlantik liefern. In der Einleitung werden die natürlichen und anthropogenen Tritiumquellen beschrieben und es wird auf die Bedeutung von Tritium als Werkzeug für das Studium des Transports von Wasser in Ozean und Atmosphäre hingewiesen.

Anschließend ist diese Arbeit in zwei Teile gliedert. Im ersten Teil wird die Probenahme, die Probenaufbereitung und die Messung beschrieben. Die bei diesem Meßverfahren relevanten Kontaminations- und Fehlerquellen werden analysiert und diskutiert. Es wird die Kontrolle der Betriebsparameter des Meßsystems im Routinebetrieb erläutert und gezeigt, welchen Bedingungen die Parameter genügen müssen, um Daten möglichst hoher Qualität zu erhalten. Wegen der niedrigen Nachweisgrenze dieses Verfahrens schließt sich eine quantitative Analyse verschiedener Kontaminationsquellen an. Der erste Teil schließt mit einer Analyse der Datenqualität und einer Bewertung des Bremer Tritium-Meßsystems.

Im zweiten Teil werden die im BREMER TRITIUM-LABOR gewonnenen Daten aus dem

Südatlantik und dem Weddellmeer dargestellt und interpretiert. Bisher ist kein ähnlich umfangreicher Tritium-Datensatz für den Südatlantik publiziert worden. Dieser Teil beginnt mit einer kurzen Übersicht der Hydrographie des Südatlantiks. Auf die Besonderheiten bei einer Interpretation der Tritiumkonzentrationen im Südatlantik wird in Kap.7 eingegangen. Die Diskussion der Tritiumdaten ist zonal in drei Regionen gegliedert. Dabei wird jeweils auf das Potential der Tritiumuntersuchungen in jeder Region besonders eingegangen. Soweit möglich werden die Tritiumdaten mit FCKW-Daten verglichen. Korrelationen von Tritium mit stationären Charakteristika einiger Wassermassen werden erläutert. Der zweite Teil schließt mit einer Studie über die Ventilation des Weddellmeeres, die vorwiegend auf FCKW-Daten basiert.

1.1 Das Isotop Tritium

Das Wasserstoffisotop mit der Masse 3 wird Tritium (griechisch: dritter) oder auch überschwerer Wasserstoff genannt¹. In einem Experiment 1934 einer Gruppe um Lord Rutherford wurde zum erstenmal auf die Existenz von Tritium geschlossen [Olip34]. In diesem Experiment wurden hochenergetische Deuterium-Kerne auf ein Deuterium-Target geschossen. 1939 konnte nachgewiesen werden, daß Tritium radioaktiv ist und zu ^3He zerfällt [AlCo39]. Bis 1980 konnte kein Wasserstoffisotop mit mehr als zwei Neutronen nachgewiesen werden [Kell80].

Anfang der 40er Jahre fand man große Differenzen zwischen den $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnissen in der Atmosphäre und in Erdgasquellen. Da ^4He durch den α -Zerfall von Uran und Thorium entsteht und aufgrund seiner verglichen mit der Erdgeschichte kurzen Verweildauer in der Atmosphäre nicht ein Rest der irdischen Uratmosphäre sein kann, suchte man nach einem adäquaten Prozeß für das ^3He . Hill [41] schlug 1941 vor, ^3He als Zerfallsprodukt von Tritium aufzufassen, das in der Lithosphäre durch die Reaktion $^6\text{Li} + n \rightarrow T + ^4\text{He}$ entsteht. Libby schloss jedoch 1946 [Libb46] aus kernphysikalischen Daten auf die Produktion von Tritium in der Atmosphäre. Neutronen die durch Reaktionen der Kosmischen Strahlung mit Luftmolekülen in der Stratosphäre erzeugt werden, sollten mittels der Reaktion $^{14}\text{N} + n \rightarrow T + ^{12}\text{C}$ zur Produktion von Tritium führen.

1950 wiesen Falting und Harteck [FaHa50] Tritium in atmosphärischem Wasserstoff als HT mit einem T/H-Verhältnis von $3.8 \pm 1.2 \cdot 10^{-15}$ nach. Kurze Zeit später konnte Tritium auch im Niederschlag als HTO nachgewiesen werden [Gros51]. 1961 haben Bishop et al. [Bish61] Tritium in atmosphärischem Methan nachgewiesen.

Hochenergetische Kosmische Strahlung, im wesentlichen Protonen und α -Teilchen mit Energien zwischen 10^6 und 10^{20} eV [Kath84], führt in den obersten Schichten der Atmosphäre durch Spallationsreaktion mit ^{14}N und ^{16}O zur Erzeugung von Tritium. Ebenfalls wird ein breites Spektrum von Sekundärneutronen erzeugt. Diese führen auch noch in tieferen Schichten der Atmosphäre durch $^{16}\text{O} + n \rightarrow ^{14}\text{N} + T$ und der von Libby genannten Reaktion zur Produktion von Tritium. Tritiumatome reagieren in der oberen Atmosphäre zu HT. Mit einer Zeitkonstante von 6.5 Jahren [MaÖs79] findet in der Stratosphäre über eine Kette von photochemischen Reaktionen der Austausch von molekularem Wasserstoff mit dem Wasserdampf statt. Als Wassermolekül nimmt HTO

¹Als chemische Zeichen werden T und ^3H synonym verwendet

am Wasserkreislauf teil [Bege61]. Tritiumkonzentrationen werden als T/H-Verhältnisse angegeben, wobei $1 \text{ TU} \equiv \frac{[T]}{[H]} = 10^{-18}$ bezeichnet wird².

In der unteren Troposphäre nimmt der Fluß der Sekundärneutronen sehr stark ab, so daß die atmosphärische Tritiumproduktion dort ohne Bedeutung ist. Etwa 2/3 des Tritiums wird in der Stratosphäre erzeugt [Bege61]. Craig und Lal [CrLa61] finden eine geringe Tritiumproduktion durch Spallationsreaktionen von Neutronen mit verschiedenen Isotopen der Atmosphäre. Es konnte auch eine Tritiumproduktion in stark Lithium-haltigen Gesteinen nachgewiesen werden³, jedoch tragen diese Produktionsraten zum Gesamttritiuminventar nur unwesentlich bei [Bege59]. Ähnliches gilt für (n,T)-Reaktionen mit bor- und deuteriumhaltigen Materialien⁴. (μ ,T)- oder (γ ,T)-Reaktionen mit verschiedenen Isotopen der Atmosphäre sind in der Troposphäre ohne Bedeutung [KaLi54], [Gile58]. Die Kosmische Strahlung und der Fluß der Sekundärneutronen zeigen eine starke Variation mit der geomagnetischen Breite, aber nur wenig zeitliche Varianz ($< 10\%$ auch während erhöhter Sonnenfleckenaktivität).

In den 50er und 60er Jahren wurden verschiedene Abschätzungen über die Produktionsrate von "natürlichem"⁵ Tritium publiziert. Die Angaben basieren auf zwei verschiedenen Verfahren:

1. Budgetbetrachtungen mit Annahmen über die Verweildauer von Tritium als HTO in den verschiedenen Reservoirs und deren Austauschraten untereinander lassen auf eine atmosphärische Produktionsrate schließen. Das Tritiuminventar befindet sich zu 99% in oberflächennahen Schichten des Ozean [Bege59]. Kritische Größen in diesen Budgetierungen sind die Oberflächenkonzentration, die Dicke und der Austausch der durchmischten Oberflächenschicht des Ozeans und die Verweildauer von Tritium in den verschiedenen Schichten der Atmosphäre. Das natürliche Gesamtinventar des Tritium wurde von Libby 1954 [Libb54] auf 900 g entsprechend $3.3 \cdot 10^{17}$ Bq abgeschätzt. Andere Autoren nehmen 3.7 kg [Kath84], 10 kg [Gile58] oder auch 20 kg [Crai57] an. Die ermittelten Produktionsraten variieren von 0.12 Atome/cm²/s [KaLi54] bis 2 Atome/cm²/s [BeLi57].
2. Andere Abschätzungen basieren auf der Kenntnis der kernphysikalischen Parameter, die in die Tritiumproduktion durch kosmische Strahlung involviert sind. Die Produktionsrate und die Energieverteilung der Sekundärneutronen und die energieabhängigen Wirkungsquerschnitte verschiedener Reaktionen sind mit großen Unsicherheiten behaftet. Ebenso variieren die Angaben über die mittlere Verweilzeit des Tritiums in verschiedenen Höhen der Atmosphäre [Bege61]. Zu berücksichtigen ist auch die Änderung der Kosmischen Strahlung mit der geomagnetischen Breite. Die so ermittelten Produktionsraten variieren zwischen 0.01 und 0.3 Atome/cm²/s. In der neueren Literatur gelten die Abschätzungen von Lal und Peters [LaPe67] mit 0.25 ± 0.05 Atome/cm²/s als die zuverlässigsten.

Überlegungen die Diskrepanz zwischen den beiden Verfahren zu lösen, führten zu der Annahme, daß solare Protonen während starker Sonnenfleckenaktivitäten zu einer

²Tritium Unit; die äquivalente Bezeichnung TR (Tritium Ratio) hat sich nicht durchgesetzt.

³Die Reaktion ${}^6\text{Li} + n \rightarrow T + {}^4\text{He}$ hat für thermische Neutronen einen hohen Wirkungsquerschnitt von 940barn [Gerl71].

⁴dies sind (n,T)-Reaktionen mit hohen Wirkungsquerschnitten

⁵Der Begriff "natürlich" wird verwendet, um von der anthropogenen Produktion zu unterscheiden.

erhöhten Tritiumproduktionsrate führen [Simp61]. Craig und Lal [CrLa61] konnten diese Korrelation nicht bestätigen. Nir et al. [Nir66] schätzten den Anteil des durch solare Teilchen produzierten Tritiums auf etwa 3% der atmosphärischen Produktion ab.

Andere Überlegungen sahen Tritium als Bestandteil der solaren Strahlung, die in beträchtlichem Maße in die obere Atmosphäre eintritt [Crai57], [Lupt73]. Fireman et al. [Fire61] haben als Nachweis dafür die hohen Konzentrationen auf der Hülle eines geborgenen Satelliten angeführt. Nir et al. stellten einige widerprüchliche Publikationen zu dieser Hypothese zusammen [Nir66].

Tritium nimmt als Wasserstoffisotop am Wasserkreislauf teil und ist auch als Bestandteil von organischen Verbindungen an biochemischen Reaktionen beteiligt. Die Bedeutung von Tritium als Werkzeug in der Hydrologie und Ozeanographie, sowie anderen Wissenschaftsbereichen hängt selbstverständlich von der Kenntnis der Ausgangsverteilung und den Austauschprozessen ab, — wichtig ist aber auch das detaillierte Wissen der physikalischen und chemischen Parameter von Tritium. Tritium ist radioaktiv und zerfällt nach der Reaktion ${}^3\text{H} \rightarrow {}^3\text{He} + \beta^- + \bar{\nu}_e + E$ zu dem Heliumisotop ${}^3\text{He}$. Man findet auch in der aktuellen Literatur noch verschiedene Angaben zur Halbwertszeit: in kerntechnischen Publikationen wird diese Größe mit 12.35 Jahren angegeben⁶, in der Ozeanographie und von der *International Atomic Energy Agency* (IAEA) wird nach einem Vorschlag zur einheitlichen Skalierung der Daten [TaRo82] der vom *U.S. National Bureau of Standards* publizierte Wert von 12.43 Jahren verwendet [Unte80]. Eine Aufstellung verschiedener Messungen zur Halbwertszeit und zur Bestimmung der Energie der β -Strahlung findet man bei Evans [Evan74]. Die Maximalenergie beträgt nach seinen Angaben 18.6 keV, die mittlere Energie 5.66 keV. Die mittlere Reichweite der β -Strahlung beträgt somit in Luft 5 mm, in Wasser 6 μm .

1.2 Anthropogenes Tritium

Für Tritium als radioaktives Tracerisotop wurden schon in den 50er Jahren breite Anwendungsbereiche in der Biologie, Medizin, Chemie und Hydrologie entwickelt. Wegen der Schwierigkeit des Nachweises der niederenergetischen, beim Zerfall emittierten β -Teilchen entwickelten sich die Einsatzgebiete anfangs noch zögerlich. Ab 1957 setzte dann aber mit der Markierung wasserstoffhaltiger Substanzen und der Entwicklung der Flüssig-Szintillation-Zähler zum Nachweis der β -Teilchen ein wahrer Boom in vielen Anwendungsgebieten ein. Als billiges Radioisotop⁷ mit sehr geringer Toxizität, kurzer Halbwertszeit und entsprechend hoher Aktivität ist es heute für viele biologische und medizinische Anwendungen unentbehrlich⁸.

Ein bedeutendes Anwendungsspektrum hat Tritium auch bei der Herstellung von luminisierenden Materialien gefunden. Anfang der 70er Jahre hatte Tritium Radium-226 und Promethium-147 als Erreger der Lumineszenz in für den Konsum bestimmten Produkten völlig verdrängt. So wurden Anfang der 70er Jahre in der Schweiz, den USA

⁶Alle Publikationen vom Los Alamos National Laboratory [LANL96], von der PTB [ScSc93], vom FZK [Fieg92] beziehen sich letztlich auf einen NCRP Report Nr.58 [NCRP85].

⁷1989 kostet 1g Tritium 20.000DM [GaSp89].

⁸Eine ausgedehnte Bibliographie dazu und zu verschiedenen Separations- und Nachweismethoden findet man bei Evans [Evan74].

und der BRD einige tausend TBq Tritium pro Jahr zur Herstellung luminiszierender Farben für den Einsatz in Uhren verwendet. Gegen Ende der 70er Jahre erhöhte sich der Bedarf an Tritium durch den Einsatz für Gaslichtquellen in LCD-Armbanduhrer erheblich. Die Summe der Tritiumemissionen dieser Produkte liegt in der gleichen Größenordnung wie die natürliche Tritiumproduktionsrate und die Tritiumemissionen von Kernenergieanlagen [Atom96], [ScPo95].

In elektronischen Bauteilen wird Tritium mit seiner weichen β -Strahlung zur Verringerung statischer Aufladungen verwendet. In Detektoren für Gaschromatographen⁹ werden kleine, aber hoch mit Tritium dotierte Titan- oder Zirkoniumfolien verwendet [AURPO92].

Tritium läßt sich durch verschiedene kernphysikalische Reaktionen erzeugen. Der Beschuß von Kupfer, Bor, Beryllium oder Fluor mit Deuterium erzeugt Tritium. Reaktionen von Neutronen mit Stickstoff, Deuterium, Bor, Beryllium, Lithium und weiteren Elementen führen ebenfalls zur Tritiumproduktion [KoKo93], [DöAt92], [QaWö78]. Zur Erzeugung größerer Mengen (\approx TBq)¹⁰ werden mit ^6Li angereicherte Targets mit Neutronen beschossen. Wegen der Bedeutung des Tritiums bei der Herstellung von Fusionsbomben wurden Details zur Produktion von sehr großen Mengen aus militärischen Gründen nicht publiziert.

In Kernenergieanlagen wird während des Routinebetriebes Tritium in gasförmigen Komponenten als HT, HTO, CH_3T und anderen organischen Verbindungen emittiert. Tritium gelangt aber auch mit dem Abwasser als HTO aus den Kernenergieanlagen. In Kernkraftwerken wird während des Betriebs Tritium als Spaltprodukt von ^{235}U und durch Reaktionen der Spaltneutronen mit verschiedenen Materialien der Brennelemente erzeugt. Bei Schwerwasserreaktoren erhöht sich die Produktion durch den Neutroneneinfang von Deuterium erheblich. Die Emmissionsraten variieren zwischen 8 TBq für Siedewasserreaktoren und 4000 TBq für Schwerwasserreaktoren pro Jahr und 1000 MW elektrischer Leistung [Bonk80]. Projektierte Wiederaufbereitungsanlagen für den Abbrand von 40 KKWs könnten 20.000 TBq pro Jahr emittieren. Sollten Fusionsreaktoren in Betrieb gehen, ist mit einem Inventar von etwa 10 kg Tritium pro 1000 MW elektrischer Leistung zu rechnen. Verschiedene Verarbeitungseinheiten im Brennstoffzyklus könnten dann beträchtliche Tritiummengen in die Umwelt emittieren [GaSp89]. Emissionen von militärischen kerntechnischen Anlagen sind schwer zu quantifizieren. Mark et al. [Mark88] schätzen den Bestand von Tritium in den Sprengköpfen der US-Bomben auf 100 kg (4 g/Sprengkopf) ab. Wegen des radioaktiven Zerfalls von Tritium müssen 5.5% pro Jahr nachgeliefert werden. Eine Anlage zur Tritiumproduktion am Savannah River¹¹, die für diesen Zweck ausgelegt ist, emittierte im July 1987 bei einem Störfall 6400 TBq, wodurch sich im Südwesten der USA die Tritiumkonzentrationen im Niederschlag erheblich erhöhten [Murp93].

Sehr große Mengen anthropogenen Tritium wurden durch Tests von Kernwaffen erzeugt. Bei Fissionsbomben wird in der Atmosphäre Tritium durch die Reaktion der Spaltneutronen mit Stickstoff $^{14}\text{N}(n,^3\text{H})^{12}\text{C}$ erzeugt. Die Produktion beträgt $\sim 4 \cdot 10^{15}$ Bq pro 1 Mt Sprengkraft TNT¹² [Bonk80].

⁹Elektron-Capture-Detector

¹⁰1 Bq = $2.7 \cdot 10^{-11}$ Ci \equiv 1 Zerfall/s; 1 g Tritium $\cong 3.6 \cdot 10^{14}$ Bq

¹¹Savannah River Plant, South Carolina/Georgia USA

¹²1 Mt TNT entspricht $\sim 1.15 \cdot 10^9$ kWh; ein Kraftwerk mit einer Leistung 1000 MW_{elektrisch} wandelt etwa $2.7 \cdot 10^{10}$ MWh/Jahr um

Bei Fusionsbomben wird mit den Neutronen einer Kernspaltbombe Tritium aus ${}^6\text{Li}$ erzeugt und damit die Deuterium–Tritium–Fusionsreaktion eingeleitet. Das nicht verbrauchte Tritium wird bei oberirdischer Zündung in die Atmosphäre freigesetzt. Weiteres Tritium entsteht durch Reaktion der freigesetzten Neutronen mit verschiedenen Nukliden der Luft. Abschätzungen über die Produktion von Tritium bei oberirdisch gezündeten Fusionsbomben variieren zwischen $2.5 \cdot 10^{17}$ Bq [Mart63], $5.2 \cdot 10^{17}$ Bq [Bonk80] und $7.4 \cdot 10^{17}$ Bq [Kath84] pro Mt Sprengkraft TNT. Etwa 60% der Sprengkraft der atmosphärischen Tests wurde durch Fusionsbomben erzeugt. Wegen der verglichen mit Fissionsbomben weitaus höheren Tritiumproduktion ist aber fast sämtliches anthropogenes Tritium auf Fusionsbombentests zurückzuführen (99.5%). Unterirdisch gezündete Fusionsbomben gaben nur geringen Mengen Tritium an die Atmosphäre ab [Kath84].

Erste thermonukleare Experimente wurden im Mai 1951 durchgeführt. Sie werden als zu gering angesehen, um das natürliche Tritiuminventar signifikant zu beeinflussen. Am 31. Oktober 1952 wurde die erste Fusionsbombe mit einer Sprengkraft von 5 Mt gezündet (Ivy-Test). Knapp ein Jahr später fand der erste Sowjetische Test statt. Die US-amerikanischen Castle-Tests 1954 im Pazifik führten dann zu einer deutlichen Erhöhung der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag auf der Nordhemisphäre, die je nach geographischer Lage einige TU bis einige hundert TU betrug. Einige Tage nach den Castle-Tests wurde in Palisades (New York) und Chicago eine Erhöhung der Tritiumkonzentration im Regenwasser um den Faktor 100 nachgewiesen. Auch in Bremen wies die Weser einen eindeutigen Anstieg der Tritiumkonzentration von 1.76 TU in Jahre 1953 [Butt55] auf 9.9 TU nach den Castle-Tests auf [Gile58]. Hingegen konnte in Chile 1954 noch keine Tritiumkontamination durch Bombentest nachgewiesen werden. In der Zeit des Test-Moratoriums vom August 1958 bis September 1961 studierten mehrere Wissenschaftler [Libb63] die Verteilung und die Transportprozesse für Tritium. In dem darauffolgenden Jahr haben die UDSSR und die USA viele oberirdische Tests mit enormer Sprengkraft (mit 50% bzw. 25% der jeweiligen gesamten oberirdischen Emission) durchgeführt¹³. Im Sommer 1962 war ein extremer Anstieg der Tritiumkonzentration in den Niederschlägen auf der Nordhalbkugel zu verzeichnen [IAEA67]. Das Maximum war im Sommer 1963 mit Konzentrationen über 1000 TU in kontinentalen Regionen der Nordhemisphäre zu verzeichnen [IAEA91]. Ein Test-Stop-Abkommen hatte zur Folge, daß die Niederschlagskonzentrationen in den darauffolgenden Jahren sanken. In dem Zeitraum 1967 – 1980 führten Frankreich, China und Indien oberirdische Fusionsbombentests mit einer Freisetzung von etwa 20 kg Tritium durch. Bis 1980 wurden nach Angaben der *United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation* (UNSC93) 423 atmosphärischen Kernwaffenversuche mit einer Sprengkraft von 545 Mt durchgeführt, die zu 60% auf Fusionsbomben zurückzuführen ist. Seit Oktober 1980 sind keine weiteren oberirdischen Tests durchgeführt worden. Abb.1.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Quellen für atmosphärisches Tritium.

¹³Bis zu diesem Zeitpunkt sind etwa 600 kg Tritium in die Atmosphäre emittiert worden.

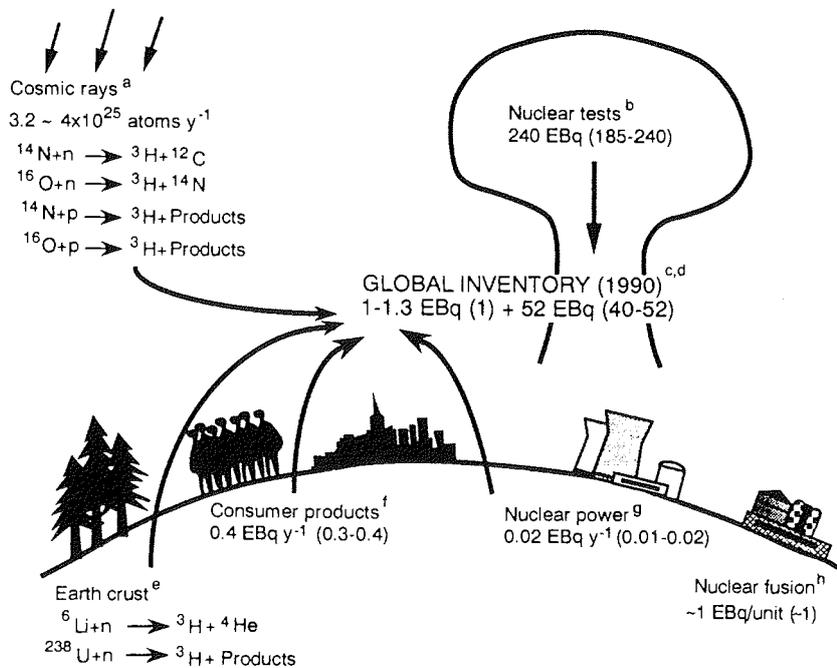


Abbildung 1.1: Globales Tritium Inventar für 1990 (aus [OkMo93])

- (a) natürliche Tritiumproduktion $1 \cdot 10^{18}$ Bq/Jahr
- (b) gesamtes Tritium aus Wasserstoffbomben
- (c) natürliches Tritiumbudget
- (d) Tritium aus Wasserstoffbombenversuchen zerfallskorrigiert auf 1990
- (e) Tritiumproduktion in Gesteinen (kleiner Anteil)
- (f) Verbrauch von Tritium in der Konsumgüterindustrie (Uhren u.ä.)
- (g) Emissionen von Kernenergieanlagen im Routinebetrieb
- (h) geschätztes Inventar eines Fusionsreaktors (1 GW Leistung)

1.3 Tritium als Tracer in der Hydrosphäre

Die massive Freisetzung von Tritium in die Atmosphäre durch Fusionsbomben in einem relativ kurzen Zeitraum hat Tritium in der Form von HTO zu einem geeigneten Tracer für das Studium der Wasserflüsse in Atmosphäre und Hydrosphäre gemacht. Die Kernwaffentests könnte man in diesem Sinne als ein Super-Tracer-Experiment für den Wasserkreislauf bezeichnen. Seit 1953 wurden Tritiumkonzentrationen im Niederschlag, in Flüssen und Seen und im Ozean gemessen. Für die Zeit von 1953 – 1960 wurden die regelmäßigen Messungen der Niederschlagskonzentrationen in Ottawa (Kanada) als Referenz benutzt. Seit 1961 unterhält die IAEA ein weltweites Netz mit über 300 Meßstationen zur Erfassung der monatlichen Niederschlagskonzentrationen. Diese Datenbasis hilft die saisonale und horizontale Variabilität zu erfassen und den Austausch von atmosphärischem HTO mit den Wasserreservoirs der Kontinente und den Ozeanen zu studieren.

Kernwaffentests mit einer Stärke im Kt-Bereich injizierten den Großteil ihrer Radioaktivität in die Troposphäre. Die weitaus größere Anzahl der stärkeren Explosionen emittierten ihre Produkte in die Stratosphäre. Die Stratosphäre gilt somit als das größte Reservoir von Bomben-Tritium. Verschiedene Prozesse transportieren Tritium aus der Stratosphäre in die Troposphäre [Tay165], [Roza91]:

- turbulenter Austausch durch die Tropopause findet gleichmäßig verteilt über die gesamte Erdoberfläche statt
- Injektionen aus der Stratosphäre erfolgen durch die JET-STREAMS
- während der Wintermonate dehnt sich in tropischen Regionen die Hadley-Zelle in die Stratosphäre aus
- über der Antarktis gibt es während der Wintermonate eine Bildung von stratosphärischen Wolken und direktem Austausch mit der Troposphäre
- sogenannte Troposphärenbrüche führen im Frühjahr (*spring-leak*) zu einer starken Durchmischung von Stratosphäre und Troposphäre.

Die mittlere Verweildauer von HTO in der Stratosphäre wird auf 1–10 Jahre geschätzt [Maso77]. Der Austausch zwischen den stratosphärischen Hemisphären liegt auf der gleichen Zeitskala. Die mittlere Transferzeit von HTO von der oberen Troposphäre zur Erdoberfläche beträgt etwa 30 Tage. Hingegen beträgt die mittlere Aufenthaltsdauer von Wasser in der Troposphäre 10 Tage [Roza91]. Die atmosphärische HTO-Verteilung wird durch Niederschlag und Wiederverdampfung zonal etwas homogenisiert. Die **gesamte** Troposphäre ist aber vertikal und meridional bezüglich des Tritiums im Wasserdampf kein gut gemischtes Reservoir.

In Abb.1.2 sind die Niederschlagskonzentrationen einiger ausgewählter Stationen für den Zeitraum von 1954 – 1987 dargestellt. Einen extremen Anstieg der Niederschlagskonzentrationen findet man in den Sommermonaten nach den größten atmosphärischen Tests 1962 in der Nordhemisphäre. Erhebliche saisonale Variationen zeigen sich besonders für Werte der kontinentalen Meßstationen [Roet67]. In den unteren zwei Kilometern hat man während der Sommermonate erhöhte Konzentrationen im Wasserdampf

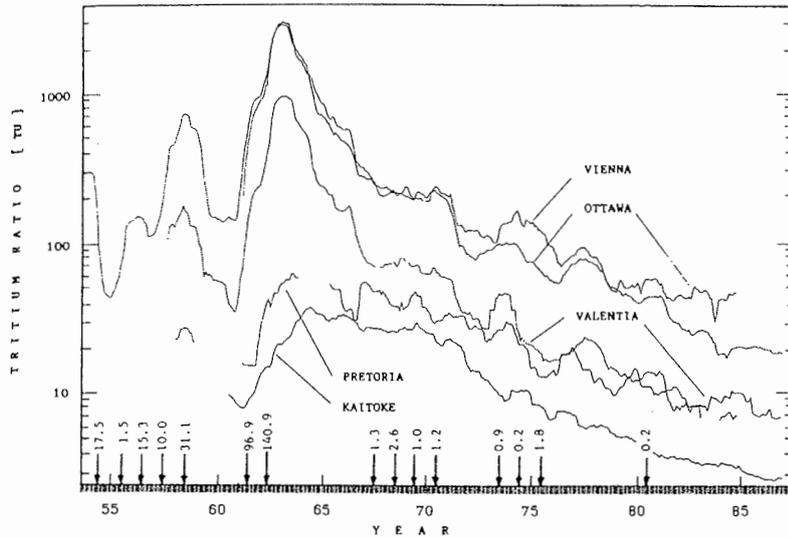


Abbildung 1.2: Langzeitrend der monatlichen Tritiumkonzentrationen im Niederschlag im 12-Monatsmittel aus IAEA-Daten. Thermonukleare Tests sind mit einem Pfeil markiert. Die Zahlen an den Pfeilen geben jeweils die Sprengkraft in Mt TNT an (aus [Roza91]). Küstennahe Orte (Valentia/Irland und Kaitoke/Neuseeland) zeigen geringere Tritiumkonzentrationen im Niederschlag als kontinentale Orte.

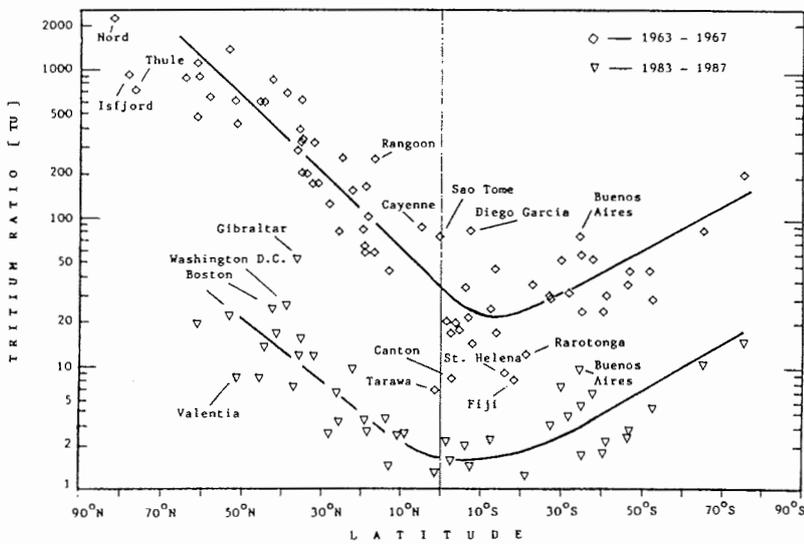


Abbildung 1.3: breitenabhängige Verteilung der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag aus IAEA-Daten für die Zeiträume 1963 – 1967 und 1983 – 1987 (aus [Roza91]). Die Struktur der Verteilung blieb über die letzten Dekaden nahezu unverändert (s.a. [Hebe90])

nachgewiesen, die auf Wiederverdampfung der Frühjahrsniederschläge zurückzuführen sind [Gat80].

Weil etwa 75% des Bomben-Tritiums in die Nordhemisphäre emittiert wurden¹⁴ [Kath84] und die Wasserdampfkonzentration auf der Südhemisphäre stärker durch die relativ zur Landmasse großen Ozeane mit geringen Tritiumkonzentrationen an der Oberfläche beeinflusst wird, findet man große Unterschiede in den Niederschlagskonzentrationen zwischen Nord- und Südhemisphäre (Abb.1.3). Die Struktur der latitudinalen Tritiumverteilung blieb im wesentlichen zeitlich unverändert und entspricht in etwa der natürlichen Tritiumverteilung [Butt54]. Dies könnte sich ändern, wenn sich der Tritiumeinsatz und die Emissionen in den oben angeführten Anwendungsbereichen erhöhen und zeitlich sowie regional stark variieren. Die atmosphärischen Tritiumkonzentrationen (von lokalen Variationen abgesehen) haben sich in den letzten Jahren annähernd auf das natürliche Niveau verringert [Roza91].

Die Bedeutung von Tritium als ein Werkzeug für das Studium der Hydrologie wurde früh erkannt [BeLi57], [Libb59]. In den 60er Jahre fand eine starke Entwicklung dieses Feldes statt [IAEA67], [IAEA67a], [IAEA68].

Tritium stellt als HTO wegen seiner chemischen Eigenschaften einen geeigneten Tracer dar, um verschiedene dynamische Prozesse im Ozean zu studieren. Es ist ein idealer Marker für den Wassermassentransport, da es an keinem partikulären Transport beteiligt ist. In die Oberflächenschicht des Ozeans wird atmosphärisches Tritium in Form von HTO durch Niederschlag und Wasserdampfaustausch eingetragen, wobei in warmen Regionen der Wasserdampfaustausch der überwiegende Prozess ist [WeRo80]. Für atmosphärisches HTO stellt der Ozean wegen der geringen Tritiumkonzentration an der Oberfläche eine fast ideale Senke dar.

Um die Bedeutung von Tritium für die Ozeanographie bei weiter abklingenden Eintragsraten zu beurteilen, sollen an dieser Stelle andere Tritiumquellen für den Ozean zusammengefaßt werden.

Die in-situ Produktion von Tritium durch ²³⁸U-Spaltung und (n,T)-Reaktionen von ⁶Li sind im Ozean zu vernachlässigen. Der Urangehalt im Ozeanwasser beträgt 3.2 µg/l. Je 1–2·10⁴ Umwandlungen wird ein Tritiumkern produziert [Albe59]. Damit ergibt sich im Gleichgewicht eine Tritiumkonzentration von 1100 T-Atome/l \cong 0.02 - 0.04 mTU¹⁵

Durch die α -Teilchen aus der U-Zerfallsreihe¹⁶ kann durch (α ,T)-Reaktionen Tritium erzeugt werden. Da die Tritium-Produktion für die meisten Isotope je einfallenden α -Teilchens nur einige 10⁻⁵ beträgt [GoWa60], werden, wenn man davon ausgeht, daß jedes erzeugte α -Teilchen auch eine (α ,T)-Kernreaktion auslöst, etwa gleichviel Tritiumkerne erzeugt, wie bei der Uran-Spaltung selbst. Diese Abschätzung gilt analog für (n,T)-Reaktionen der Uran-Spaltneutronen. Relative hohe Tritiumkonzentration (bis 2.5 TU) hat man jedoch im Wasser von Grundwasserleitern gefunden, die stark uran- und lithiumhaltige Gesteine enthalten [AnKa82].

¹⁴Tests in der Nordhemisphäre: USA, UdSSR, China, Frankreich, Indien

Tests in der Südhemisphäre: USA, Groß-Britanien, Frankreich

¹⁵Tritiumproduktionsrate: $A_T = A \cdot (5 - 10) \cdot 10^{-5} = N_{0U,uran} \cdot \lambda_U \cdot (5 - 10) \cdot 10^{-5} = (2 - 4) \cdot 10^{-6}$ T-Atome/l/s. Im Gleichgewicht ist $\frac{dC}{dt} = A_T - C \cdot \lambda_T = 0$, also $C = \frac{A_T}{\lambda_T}$

¹⁶Thorium-Zerfälle bleiben unberücksichtigt, weil Thorium eine um den Faktor 3 höhere Halbwertszeit hat und die Thorium Konzentration in Ozeanwasser 4–5 Größenordnungen kleiner als die von Uran ist.

	${}^6\text{Li}(n,T)\alpha$	$\cdot \text{D}(n,\gamma)\text{T}$	${}^3\text{He}(n,p)$
Konzentration des Elements im Ozean	180 $\mu\text{g}/\text{l}$	110 g/l	7.5 ng/l
relatives Vorkommen des Isotops	7.5%	0.015%	1.38 ppm
Teilchen des Isotops pro Liter	$1.15 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{19}$	$1.5 \cdot 10^9$
Wirkungsquerschnitt	900 barn	0.46 mbarn	5000 barn
T-Produktion durch thermische Neutronen in einer Wassersäule von 100 cm^2 pro s	$1.33 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-12}$
T-Produktion durch Müonen-induzierte thermische Neutronen pro l und s	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$8.5 \cdot 10^{-11}$	$1.4 \cdot 10^{-13}$

Tabelle 1.1: Produktionsrate von Tritium im Ozean

In den oberen Zentimetern der Wassersäule kann Tritium durch Kernreaktionen von sekundär erzeugten kosmischen Neutronen produziert werden. Der Neutronenfluß variiert zwischen äquatorialen und polaren Breiten um einen Faktor 1.5 [LaPe67]. Eine Variation mit den Sonnenzyklen beträgt auf Meereshöhe weniger als 4% [Lal91]. Das Neutronenspektrum besteht in allen Breiten im wesentlichen aus niederenergetischen Neutronen. Für fast alle Nuklide aber liegt die Schwellenenergie der (n,T)-Reaktion bei einigen MeV. Nur Deuterium ($\text{D}(n,\gamma)\text{T}$), Helium (${}^3\text{He}(n,p)\text{T}$) und Lithium (${}^6\text{Li}(n,T)\alpha$) weisen für thermische Neutronen signifikante Wirkungsquerschnitte auf. Die Absorptionslänge von thermischen Neutronen im Wasser beträgt ab einer Wassertiefe von 30 cm etwa 30 cm [Koma79]. Bethe [Beth40] hat abgeschätzt, daß in den ersten Zentimetern der Wassersäule die Dichte thermischer Neutronen gegenüber der Dichte an der Atmosphäre-Wasser Grenzfläche erhöht ist. Hochenergetische Sekundärneutronen, die in der Atmosphäre produziert werden, diffundieren in das Wasser und werden schnell thermalisiert. Messungen von Swetnick [Swet54] bestätigen diese Überlegungen. Yamashita et al. [Yama66] geben einen thermischen Neutronenfluß von $1.07 \cdot 10^{-3} \text{ n}/\text{cm}^2/\text{s}$ auf Meereshöhe an. Nimmt man in den oberen 30 cm den doppelten thermischen Neutronenfluß und danach einen exponentiellen Abfall mit einer Abklinglänge von 30 cm an, so kann man die oberen 60 cm als effektive Schicht betrachten, in der (n,T)-Reaktionen von Bedeutung sind. Weitere thermische Neutronen werden durch energiereiche μ -Mesonen (μ,n) erzeugt. Yamashita et al. [Yama66] geben für den obersten Meter der Wassersäule eine Produktionsrate an, die einem Fluß von $1.85 \cdot 10^{-5} \text{ Neutronen}/\text{cm}^2/\text{s}$ entspricht und langsam mit der Tiefe abnimmt ($l \approx 3\text{m}$). Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die relevanten Reaktionen: Schätzt man, daß die Müonen-induzierten Prozesse nur in oberen 5 Metern relevant sind und die durchmischte Ozeanschicht 50 m beträgt, so ist die gesamte Tritium-Produktionsrate in dieser Wassersäule $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ Atome}/\text{l}/\text{s}$. Das entspricht im Zerfallsgleichgewicht 2000 Tritiumatomen/l oder einer Tritiumkonzentration von 0.03 mTU. Eine nicht näher erläuterte Angabe von Jacobs [Jaco68] beziffert die Tritium-Produktionsrate durch die Reaktion von durch thermischen Neutronen mit ${}^6\text{Li}$ im Ozean auf $10^{-6} \text{ Tritiumatome}/\text{cm}^2/\text{s}$. Dies entspräche in einer 50 m tiefen durchmischten Wassersäule $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ mTU}$.

Tritium wird auch durch Spallationsreaktionen von schnellen Neutronen ($\sim 1 \text{ MeV}$) mit leichten Isotopen erzeugt (z.B. O_2 , s.Kap.4.3). Aus den ${}^3\text{He}$ -Produktionsraten für Gestein (Kurz [Kurz86]: 135 T-Atome/g/y, Abklinglänge $\sim 150 \text{ g}/\text{cm}^2$) kann man für Tri-

tium im Oberflächenwasser eine Produktionsrate von $2 \cdot 10^{-3}$ T-Atome/l/s abschätzen. In einer 50 m mächtigen, gut durchmischten Oberflächenschicht werden im Mittel etwa $7 \cdot 10^{-5}$ T-Atome/l/s erzeugt. Im Zerfallsgleichgewicht enthält dann 1 Liter Wasser $3.5 \cdot 10^4$ T-Atome, was einer Tritiumkonzentration von 0.6 mTU entspricht.

Geringe Mengen Tritium können durch Gasaustausch von atmosphärischem Methan und molekularem Wasserstoff, die zwei weitere signifikante Reservoirs für Tritium in der Atmosphäre darstellen, mit dem Oberflächenwassers in den Ozean eingetragen werden.

Tritiogener atmosphärischer Wasserstoff zeigt nur wenig Variation mit der geographischen Breite [Maso79] und wird mit einer Halbwertszeit von 6.5 Jahren im wesentlichen im Erdboden zu HTO oxidiert. Aufgrund der höheren Konzentration in Bodennähe nimmt man an, daß die bedeutendste Quelle des tritiogenen Wasserstoffs die kerntechnische Industrie sei [Östl73]. Die Quelle tritiogenen Methans ist unklar [Burg79]. Die Tritiumkonzentrationen im molekularen Wasserstoff haben sich durch die Fusionsbombenversuche vergleichsweise mäßig erhöht und liegen heute bei etwa 10^6 TU. Methan weist Konzentrationen von $4 \cdot 10^4$ TU auf [OkMo93]. Die atmosphärischen Wasserstoff- und Methankonzentrationen betragen 0.55 ppm bzw. 1.35 ppm [Burg79]. Bei einer Löslichkeit von 2% für Wasserstoff in Wasser erhöht sich die Tritiumkonzentration um nur 0.01 mTU. Ein rascher Austausch von im Wasser gelöstem HT und H_2O und ein ständiger Gasaustausch zwischen atmosphärischem Wasserstoff und im Wasser gelöstem Wasserstoff könnte zu einem steten Tritiumfluß in den Ozean führen. In der Atmosphäre liegt die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $HT + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HTO$ mit 3.5 bei $20^\circ C$ auf der Seite des HTO. Im Erdboden konvertieren Mikroorganismen HT mittels des Enzyms Hydrogenase rasch zu HTO. Wasserstoff ist in den Oberflächenwässern arktischer Regionen untersättigt [Herr84]. Sonst findet man eine Übersättigung, die bis zu 500% betragen kann [HeBa78]. Global stellt der Ozean eine Quelle für molekularen Wasserstoff dar [CoSe86]. Man kann davon ausgehen, daß HT nur durch Diffusion in die Ozeanoberfläche eingetragen wird, und ausgast bevor es zu HTO reagiert.

Auch für Methan stellt der Ozean eine Quelle dar, die räumlich und zeitlich sehr variabel ist [Owen91], [CyYa92], [Broo81], [Liss83]. Wegen der geringeren Tritiumkonzentration des Methans und seiner höheren Löslichkeit im Wasser, verglichen mit H_2 , dürfte die Erhöhung der Tritiumkonzentration im Wasser durch tritiogenes atmosphärisches Methan in der gleichen Größenordnung wie die durch Wasserstoff liegen.

Mason [Maso77] zeigt für Daten aus den Jahren 1974/75 und 1975/76 zweier Schiffsreisen eine Verdoppelung der atmosphärischen HT-Konzentration zwischen $10^\circ N$ und $30^\circ N$. In ferner Zukunft könnte die Verwendung von Tritium in Fusionsreaktoren zur Erhöhung der atmosphärischen HT-Konzentration führen, jedoch wären diese Quellen sehr lokal und würden global kaum zu einer nennenswerten Erhöhung der ozeanischen Tritiumkonzentration führen.

Auch wenn sich der Anteil des durch Fusionsbomben erzeugten Tritiums am anthropogenen Inventar weiter verringern wird, so wird er doch auch weiterhin die wesentliche anthropogene Tritiumquelle für den Ozean darstellen. Aus den obigen Abschätzungen kann man ableiten, daß die in-situ-Produktion von Tritium und der Eintrag von tritiogenen Wasserstoff und Methan für die Oberflächenkonzentration und den Tritiumeintrag ohne Bedeutung sind. In der Nähe des Antarktischen Kontinents ist jedoch schon heute der Anteil des anthropogenen Tritium am Gesamteintrag unter dem Beitrag des natürlichen Tritiums gesunken [Mens97].

In verschiedenen Publikationen wurden für unterschiedliche Regionen der Tritiumeintrag durch HTO in das Oberflächenwasser quantifiziert [DrRo78], [WeRo80], [Broe86], [Kost89], [Hebe90], [Done92], [Mens96], [Butz97]. Koster et al. weisen auf die Bedeutung von ozeanischen Tritiummessungen für eine korrekte Simulation des atmosphärischen Wasserdampftransports in globalen Zirkulationsmodellen (GCM) hin [Koster89]. Ist der Eintrag von Tritium in den Ozean richtig parametrisiert, so sollten sich mit den Globalen Zirkulationsmodellen die Tritiumoberflächenkonzentrationen beschreiben lassen.

Erste ozeanische Tritiumproben stammen aus dem Ozeanoberflächenwassers der Sargasso See (Nordatlantik) aus der Zeit vor den Fusionsbombentests und zeigen Konzentrationen von 0.2 – 1 TU [KaLi54], [BuLi55], wobei jedoch die Werte von 0.2 TU am verlässlichsten erscheinen [DrRo78]. Diese Messungen dienten in erster Linie der Abschätzung der natürlichen Tritiumproduktionsrate durch kosmische Strahlung. In den 60er Jahren wurde an der Verbesserung der Nachweisgrenze und des Probendurchsatzes gearbeitet, so daß in den folgenden Jahren ozeanographische Programme zur Untersuchung der Tritiumverteilung in Ozean begannen. Für den Nordpazifik wurde der erste umfassendere Datensatz von Bainbridge [Bain63] publiziert. Eine erste Serie von Tritiumprofilen im Nordatlantik bis in Tiefen von 1000 m wurde 1967 von Münnich und Roether [MüRo67] im Rahmen des IQSY-Programms und weiteren Fahrten mit dem Forschungsschiff Meteor veröffentlicht. Im Rahmen des GEOSECS-Programms¹⁷ (1972 – 1973) wurden auf weltweit mehreren Dutzend Stationen Tritiumproben der ganzen Wassersäule gewonnen. Das TTO-Programm¹⁸ (1980 – 1982) beschäftigte sich mit der Tritiumverteilung im Nordatlantik und tropischen Südatlantik. Im Rahmen des SAVE-Programms¹⁹ (1987 – 1989) wurde ein umfangreicher Satz von Tritiumproben genommen, dessen Daten aber noch nicht verfügbar sind. Das WOCE-Programm²⁰ (seit 1992) sieht für Tritium eine hohe Probendichte für den globalen Ozean vor. Zur Zeit werden diese Proben in den Tritiumlaboren gemessen und die Daten ausgewertet. Weitere Tritiumdaten aus dem Südatlantik und dem Weddellmeer wurden von verschiedenen Autoren publiziert [Mich78], [Weis79], [Fost80], [Jenk83], [BaSc91], [Schl91], [Mens97].

Die Konzentrationen des Nuklidpaares Tritium und seinen Zerfallsprodukt ³He in einer Probe kann man als Zeitmarken einer *radioaktive* Uhr nutzen. Auf diese Möglichkeit der Bestimmung des Alters eines Weines wurde durch Kaufmann und Libby 1954 hingewiesen [KaLi54]. Zur Bestimmung des Alters von Grundwasser wurde diese Methode 1969 verwendet [ToKa69]. Craig und Clarke diskutierten 1970 die Anreicherung von ³He durch den Zerfall von kosmogen erzeugtem Tritium im Ozean. Jenkins et al. haben 1972 Tritium-³He-Alter für Proben aus dem Nordatlantik bestimmt [Jenk72]. Für die oberflächennahen Wassermassen des Nordatlantiks wurde mittels der Bestimmung des sog. Tritium-³He-Alters die Ventilation untersucht [RoFu88], [Jenk88]. Aus der Tritium- und ³He-Altersstruktur des Nordatlantiks konnten Sauerstoffzehrungsraten ermittelt werden [Jenk87]. Generelle Aussagen über das Konzept der Tritiumuntersuchungen im Ozean findet man bei Roether [Roet89], [Roet93]. Vergleiche von Tritium mit anderen anthropogenen Tracern wurden bisher nur in geringem Maße diskutiert. So haben Broecker et al. anthropogenes Tritium und anthropogenes ¹⁴C im Ozean mitein-

¹⁷Geochemical Ocean Section Studies

¹⁸Transient Tracers in the Ocean

¹⁹South Atlantic Ventilation Experiment

²⁰World Ocean Circulation Experiment mit dem WOCE Hydrographic Program

ander verglichen [Broe95]. Dreisigacker und Roether verglichen "Bomben"-Tritium mit "Bomben-Strontium90" [DrRo78]. In wenigen Publikationen ist Tritium mit Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) im Ozean verglichen worden [Mens96], [Roet97].

Die oben genannten Publikationen und noch Dutzende anderer der letzten zwei Jahrzehnte zeigen das Potential von Traceruntersuchungen im Ozean im Hinblick auf das Verständnis der Zirkulation. Da das Tritium über die Oberfläche in den Ozean eingetragen wird (dies wird als "Einfärben" oder *dyeing* bezeichnet), stellt die Untersuchung von Tritiumverteilungen eine gut geeignete Methode dar, um die Ventilation des Ozeans zu untersuchen. Die Erneuerungsraten verschiedener Wassermassen des Ozeans sind einige der für Klimamodelle relevanten Parameter. In vielen Fällen werden sich die aus den Tracerverteilungen bestimmten Strömungsgeschwindigkeiten von Geschwindigkeiten, die mit Flößen und Strömungsmessern oder aus Dichtegradienten ermittelt wurden, unterscheiden. Der Tracertransport findet eben auch durch Mischung statt, die mit den anderen Methoden schlecht erfaßt werden kann.

Die klassische Methode zur Messung von Tritium besteht im direkten Nachweis des radioaktive Zerfalls, d.h. über die Detektion der β -Teilchen. Einen Vergleich verschiedener Nachweismethoden findet man bei Wood et al. [Wood93]. Zahlreiche Publikationen zu technischen Details sind u.a. in den Tagungsbänden der IAEA publiziert [IAEA81a], [IAEA81b]. Neuste Entwicklungen in der Methode der Tritiumanreicherung und der Flüssig-Szintillationszähler erlauben bei Meßzeiten von 2500 min eine Auflösung von 15–20 mTU [Tayl94].

1976 wurde von Clarke et al. [Clar76] erstmalig eine Methode zur Messung von Tritium publiziert, die man als integrale Methode bezeichnen kann. Sie basiert auf der Messung des akkumulierten Tritium-Zerfallsprodukts ^3He . Dazu wird tritiumhaltiges Wasser entgast und in abgeschlossenen Behältnissen für einige Wochen oder Monate gelagert. ^3He wird anschließend massenspektrometrisch gemessen. Der wesentliche Vorteil gegenüber dem Nachweis der β -Zerfälle ist die niedrige Nachweisgrenze, die abhängig von der Probenmenge und der Anwachszeit für tritiogenes ^3He unter 5 mTU reicht. In den letzten Jahren sind einige Meßsysteme nach diesem Prinzip gebaut worden [Baye89], [Sura92], [Jean92], [Sült92], [Ludi97]. Die aktuellen Tritiumkonzentrationen, besonders im Ozean der Südhemisphäre sind so gering, daß diese Methode bei hohem Durchsatz den Vorzug gegenüber der "klassischen" Nachweismethode erhält.

Für das Studium der Tritiumverteilung im Ozean wünscht man sich möglichst viele Messungen mit hoher Genauigkeit und niedriger Nachweisgrenze. Deshalb hat sich die Forschungsgruppe TRACER-OZEANOGRAPHIE am Institut für Umweltphysik, Bremen für den Tritiumnachweis mit der ^3He -Anwachsmethode entschieden. Nach der Gründung 1987 fanden 1990 die ersten massenspektrometrischen Neon- und Heliumisotopenmessungen an ozeanischen Wasserproben statt. 1992 wurden die ersten Tritiumproben gemessen. Seit dem sind über 4000 Tritiumproben aus dem Südatlantik analysiert worden. Im weiteren wird deshalb auch die Frage behandelt, welche Bedingungen an ein Verfahren zur Tritiummessung gestellt werden müssen, um aus der Tritiumverteilung im Südatlantik qualitative und quantitative Aussagen über die Zirkulation des Südatlantiks machen zu können.

Teil I
Tritium Meßtechnik

Kapitel 2

Meßtechnik

In diesem Kapitel wird die Herstellung und Messung von Tritiumproben aus dem Ozean beschrieben. Die Vorgaben der am *Institut für Umweltphysik, FG Tracer-Ozeanographie* verwendeten Meßtechnik sind: hoher Probendurchsatz (mehr als 1000 Proben/Jahr), hohe Nachweisempfindlichkeit, hohe Zuverlässigkeit, einfache routinemäßige Handhabung und geringe Betriebskosten. Bei der Konzeption des Systems fanden diese Vorgaben besondere Berücksichtigung.

Im ersten Teil dieser Arbeit werden alle Informationen und Erkenntnisse über das Bremer Meßverfahren zusammengestellt, die sich aus den routinemäßigen Messungen von über 4000 ozeanischen Tritiummessungen ergaben. Sie soll die Grundlage für weitere Messungen darstellen und noch offene Fragen benennen.

Überblick über das Meßverfahren

Der Nachweis von Tritium als HTO-Molekül in ozeanischen Wasserproben geschieht mittels der massenspektrometrischen Messung des Tritium-Zerfallsprodukts ^3He . Dazu akkumuliert man in einer gasfreien Wasserprobe das ^3He für einige Monate. Das Meßverfahren besteht im wesentlichen aus vier Schritten (Abb. 2.1):

1. Probennahme auf dem Forschungsschiff

Auf dem Forschungsschiff werden aus Wasserschöpfern Proben in wasserdampfdichte 1 Liter-Glasflaschen gefüllt. Diese werden bis zur Entgasung des Wassers im Lager aufbewahrt.

2. Entgasung der Probe

Im Labor wird der Heliumgehalt der Proben in einer Entgasungsanlage um den Faktor 10^6 verringert. 500 ml der Probe werden dazu in spezielle, vorbehandelte Glaskolben transferiert. Diese werden nach 30-minütiger Entgasung zugeschmolzen.

3. Lagerung der Probe

Zum Anwachsen des ^3He -Gehalts werden die Proben in den Glaskolben etwa ein halbes Jahr in Gefriertruhen gelagert. Tiefe Temperaturen dienen dazu, die Diffusion von Helium aus der Glaswand zu verringern.

4. Massenspektrometrische Messung des ^3He

Das in der Probe akkumulierte Helium wird mittels eines Wasserdampfstroms aus dem Glaskolben in eine Gas-Separationseinheit geleitet. Dort wird das Wasser

abgetrennt. ^3He wird in einem hochauflösenden Sektorfeld-Massenspektrometer mit einem Multiplier bzw. Channeltron nachgewiesen. ^4He wird mit einem Faraday-Cup gemessen. Diese Messung dient zur Identifizierung von Helium-Kontaminationen. Zur Eichung und zur Kontrolle der Stabilität werden zwischen den Proben definierte Mengen atmosphärischer Luft gemessen.

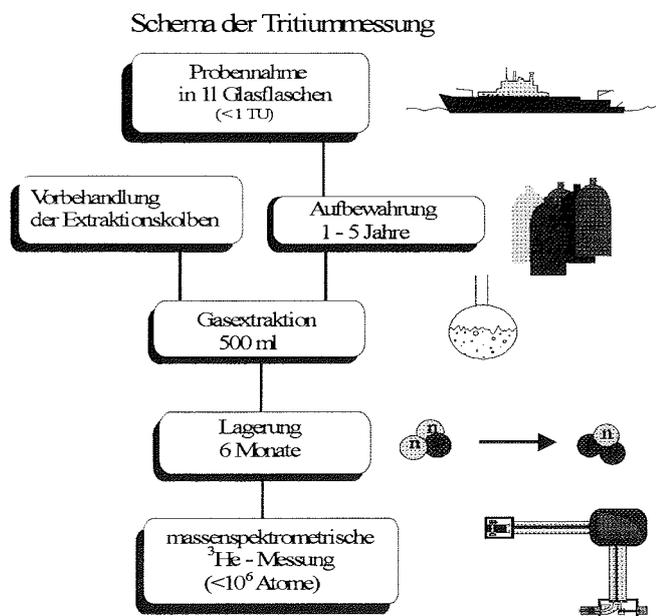


Abbildung 2.1: Schematischer Ablauf des Meßverfahrens

2.1 Probennahme

Hier wird das Verfahren der Probennahme beschrieben, und mögliche Tritium-Kontaminationsquellen werden diskutiert.

Zur Wasserprobennahme auf dem Schiff werden Wasserschöpfergeräte eingesetzt, die mit 24 zehn-Liter-Plastikschröpfern und einer CTD-Sonde¹ ausgestattet sind. Auf Expeditionen, auf denen ein hochaufgelöster Datensatz erstellt werden soll, wie z.B. im WOCE-WHP-Programm, werden auf bis zu 100 Stationen jeweils 24 oder 36 Wasserproben zur Verfügung gestellt. Aus Kapazitätsgründen wird zur Zeit typischerweise eine Auswahl von etwa einem Viertel aller verfügbaren Wasserproben zur Tritiumanalyse verwendet. Die Auswahl erfolgt nach vorheriger Kenntnis der Ozeandynamik und der Interpretation der Salz- und Temperatur-Daten, die von der CDT-Sonde bereits während des Fierens an den Bordrechner geliefert werden.

Die Tritiumprobennahme an dem Wasserschöpfergerät erfolgt nach dem WOCE-Probennahmeplan [WCRP88], der mittlerweile auch für andere Expeditionsprogramme

¹Conductivity, Depth Temperature Sensor für hochgenaue Messungen von Temperatur, Druck und elektrischer Leitfähigkeit (letzteres zur Salzgehaltsbestimmung)

als Standard verwendet wird und die Tritiumprobennahme an letzter Stelle der Spurenstoffprobennahme vorsieht. Die Tritiumprobennahme erfolgt durch einfaches Befüllen einer 1 Liter-Glasflasche mit Wasser aus dem Wasserschöpfer. Während dieses Vorgangs kann das Probenwasser mit dem Wasserdampf der Umgebungsluft am Ort der Probennahme in Kontakt kommen. Es ist auch möglich, daß ein Wasseradsorbat an der Flascheninnenseite die Probe kontaminiert. Um diese Effekte zu bewerten, ist es jeweils notwendig, die Tritiumkonzentrationen der Kontaminationsquellen zu kennen.

- Wasserdampf im Schöpfer:

Durch die Entnahme von Probenwasser dringt Umgebungsluft in den Schöpfer ein. Der Wasserdampf der Umgebungsluft steht dann mit der Wasseroberfläche in Kontakt und tauscht mit dem verbliebenen Probenwasser aus. Es kann bis zu zwei Stunden nach dem ersten Öffnen des Schöpfers dauern, bis die Tritiumproben genommen werden. Man kann annehmen, daß das verbleibende Wasser wegen der Schiffsbewegung und den Turbulenzen, die durch die Entnahme des Probenwassers im Schöpfer entstehen, gut durchmischt ist. Wir konnten nicht explizit nachweisen, daß die eingedrungene Luft eine Kontamination der Probe verursacht. Jedoch dürfte diese Kontaminationsquelle für hohe Tritiumkonzentrationen (> 100 TU) im Wasserdampf der Umgebungsluft nicht zu vernachlässigen sein². Eine Änderung in der Reihenfolge der Probennahme könnte diese Kontamination verringern.

- Wasserdampf in der Flasche:

Die Tritiummenge in der zu befüllenden Flasche ist von seiner Vorgeschichte abhängig. Die Glasflaschen werden nach der Anlieferung durch den Hersteller i.d.R. für mehrere Monate in unserem Lager aufbewahrt. Zur Vorbereitung für die Probennahme auf See werden die Flaschen im Labor mit Etiketten und einem Verschuß zur Verringerung des Wasserdampfaustausches der späteren Probe mit ihrer Umgebungsluft versehen. Bis zu diesem Zeitpunkt hatten die Flaschen Kontakt zur Laborluft. Geht man davon aus, daß das im Glas gebundene Wasser³ mit der Umgebungsluft equilibriert ist, so kann man bei gegebener Lufttemperatur und -feuchte und ermittelter Tritiumkonzentration des Wasserdampfes im Labor die Menge des tritiogenen Wasserdampfs in der Flasche abschätzen. Bei einer Oberfläche der Flascheninnenwand von etwa 600 cm^2 und einer Schichtdicke von 100 nm [Dore73] beträgt die Wassermenge auf der Glaswand $10 \mu\text{l}$. Die im Gasraum der Flasche vorhandenen Wasserdampfmenge beträgt je nach Luftfeuchte und Temperatur $10 - 20 \mu\text{l}$. Bei Kontrollen der Wasserdampfkonzentration im Labor wurden Werte zwischen 17 und 29 TU gemessen (in einem angrenzenden Raum wurden konstant Konzentrationen von 70 TU nachgewiesen). Bei einer angenommenen Wasserdampfkonzentration von 30 TU beträgt der Gesamttritiumgehalt maximal $0.6 \text{ mTU} \cdot \text{Liter}$.

Holland [Holl66] schätzt aus einem Experiment von McHaffie und Lenher die scheinbare Dicke eines adsorbierten Wasseroberflächenfilms bei $T=27^\circ\text{C}$ und einer Luftfeuchte von 90% auf 180 Monolagen ab. Die adsorbierte Wassermenge beträgt bei einer Oberfläche der Flasche von 600 cm^2 und einem Moleküldurchmesser von 3 \AA etwa 3 mg. Bei einer Tritiumkonzentration von 30 TU würde die 1-Liter-Probe somit um $0.1 \text{ mTU} \cdot \text{Liter}$ kontaminiert werden.

²Nimmt man eine Tritiumkonzentration im Wasserdampf der Umgebungsluft von 100 TU bei 20°C und 50% Luftfeuchte an, und geht davon aus, daß der in den Wasserschöpfer eingedrungene Wasserdampf mit dem Probenwasser vollständig ausgetauscht ist, dann erhöht sich die Tritiumkonzentration im Probenwasser bei halb entleertem Schöpfer um 1 mTU.

³zum Austausch von OH-Gruppen s. Kap.2.2

Diese Kontaminationsquellen sind zu vernachlässigen, wenn sichergestellt werden kann, daß die Tritiumkonzentration im Wasserdampf der Laborluft weniger als 100 TU beträgt. In regelmäßigen Abständen sollten die Tritiumkonzentrationen im Wasserdampf ermittelt werden. Weiterhin ist besonders während der Vorbereitung der Glasflaschen für die Probenahme auf eine gute Frischluftzufuhr im Labor zu achten. Die atmosphärische Tritiumkonzentration im Wasserdampf beträgt in Norddeutschland etwa 15 TU (s.a. Abb.4.2, [IAEA94]).

- Dampfaustausch beim Befüllen der Flasche:

Bei dem Abfüllen des Wassers aus dem Schöpfer kann das ausfließende Wasser mit dem Wasserdampf der Umgebungsluft austauschen. Um eine Kontamination des Probenwassers abschätzen zu können, ist es notwendig die Tritiumkonzentration des Wasserdampfes der Umgebungsluft zu kennen.

Auf Expeditionen, die in warmen Regionen stattfinden, kann man davon ausgehen, daß die Probenahme vorwiegend auf dem offenen Deck durchgeführt wird. Eine Kontaminationsgefahr für die Proben besteht dann wegen der geringen heutigen Tritiumkonzentrationen des atmosphärischen Wasserdampfs nicht (<20 TU [IAEA94]). Wenn jedoch die Probenahme in geschlossenen Räumen stattfindet, muß die Wasserdampfkonzentration ermittelt werden. Dies ist in befriedigendem Maße lediglich auf den Expeditionen ANT X/4 und ANT XIII/4 (mit *FS Polarstern*) durchgeführt worden. Für die Expedition ANT X/4 war die Bestimmung der Wasserdampfkonzentration nach dem unten angeführten Verfahren aufgrund der großen Unsicherheit bei der Bestimmung der Luftfeuchte problematisch. Je nach Gewichtung des Fehlers der Luftfeuchte ergab sich für die Wasserdampfkonzentration im Abfüllraum ein Wert zwischen 50 und 100 TU. Die Bestimmungen der Tritiumkonzentrationen des Wasserdampfs auf der Expedition ANT XIII/4 ergaben für den Abfüllraum, den Maschinenraum und die Brücke des *FS Polarstern* Konzentrationen zwischen 12 und 20 TU. Für den Hubschrauberhangar ergaben die Untersuchungen Tritiumkonzentrationen von 3000 TU.

Schätzt man das bei der Befüllung einer Flasche ausgetauschte Gasvolumen auf 1.5 Liter ab und nimmt man an, daß sich der gesamte darin enthaltene Wasserdampf mit dem Probenwasser austauscht, kann die Kontamination der Proben bei einer Tritiumkonzentration im Wasserdampf von 100 TU maximal 2.5 mTU·Liter betragen⁴. Der Austausch von molekularem HT mit der Probe ist schlecht abzuschätzen. Die atmosphärischen Tritiumkonzentration für HTO und HT in Tritium-Atome/g Luft liegen in der gleichen Größenordnung [Östl85], [OkMo93]. Nimmt man an, daß dies auch für HT und HTO aus anderen Quellen gilt, und berücksichtigt man die geringe Löslichkeit von H₂ in Wasser (2%), so ist die Erhöhung die Tritiumkonzentration, auch bei vollständigem Austausch des gelösten H₂, in der Probe vernachlässigbar. Bei einer HT-Konzentration, die zu einer Tritiumkonzentration im Wasserdampf von 100 TU äquivalent ist, erhöht sich die Tritiumkonzentration in der Probe um 0.05 mTU·Liter.

Eine Aussage, ob das Spülen der Flasche mit Probenwasser vor einer Befüllung ratsam ist, hängt von den Tritiumkonzentrationen im Wasserdampf des Labor im Institut und des Abfüllraumes auf den Schiff ab. Auf der Expedition ANT X/4 wurden Proben erstellt, mit denen es möglich war, die Kontamination des Probenwassers beim Befüllen der Flasche zu quantifizieren. Dazu wurden in mehrere Flaschen jeweils etwa 100 ml tritiumfreies Wasser eingefüllt. Um verwertbare Probenmassen zu erhalten, wurden die Inhalte von jeweils drei Flaschen zusammengeführt. Die Messungen ergaben eine

⁴ $\rho_{H_2O \text{ Dampf}} = 17 \frac{m^3}{l}$ im Sättigungszustand von 293 K

mittlere Tritiumkontamination von $12 \text{ mTU} \cdot \text{Liter}$ je Flasche. Aussagen über die Breite der Streuung dieser Daten lassen sich nicht machen. Analysen von Proben anderer Expeditionen zeigen deutlich geringere Kontaminationen (s.Kap.4.3).

Die Expeditionsteilnehmer müssen auf jeder Fahrt dazu angehalten werden, auf mögliche Tritiumquellen zu achten und im Abfüllraum routinemäßig in Zyklen von Tagen bis Wochen Proben zur Bestimmung der Tritiumkonzentration im Luftwasserdampf herzustellen. Auch im Labor und im Flaschenlager sollte regelmäßig die Tritiumkonzentration im Luftwasserdampf überprüft werden. Die dafür benötigten Proben können mit dem folgenden einfachen Verfahren auf dem Schiff und im Labor hinreichend genau hergestellt werden:

In ein offenes Gefäß werden einige Liter vermutlich tritiumarmen Wassers gefüllt⁵. Nachdem etwa $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ des Wassers verdunstet ist, wird das verbleibende Wasser in herkömmliche Flaschen abgefüllt. Die Tritium-Teilchenzahländerung $\frac{dN}{dt}$ kann bei konstanter Konzentration des Wasserdampfes der Umgebungsluft C_0 und Vernachlässigung des Tritiums im Probenwasser nach Beginn des Experiments folgendermaßen beschrieben werden:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{1}{\alpha} \frac{Q_{out} \cdot N}{V_0 - (Q_{out} - Q_{in}) \cdot t} + C_0 \cdot Q_{in} \quad (2.1)$$

- α ... Isotopenfraktionierungsfaktor für HTO – H₂O zwischen gasförmiger und flüssiger Phase: 1.13 [WeRo80]
- Q_{out} ... Volumenstrom aus dem Behälter
- Q_{in} ... Volumenstrom in den Behälter
- V_0 ... Wassermenge zum Zeitpunkt $t = 0$

Der rechte Summand beschreibt den Tritiumtransport durch Wasserdampf in das Gefäß, der linke Summand den Tritiumtransport durch Verdunstung aus dem Gefäß. An der Wasser-Luft-Grenzschicht besteht für den Wasserdampf die Beziehung: $Q_{in} = h \cdot Q_{out}$ (h : relative Feuchte). Mit dem Anfangswert $N(t = 0) = 0$ (für $h > \frac{\alpha-1}{\alpha}$) erhält man als Lösung für Gl.2.1:

$$N(t) = C_0 \cdot V_0 \cdot \frac{\alpha \cdot h}{\alpha(h-1) + 1} \underbrace{\left(\left(1 - \frac{Q_{out} \cdot (1-h) \cdot t}{V_0} \right) - \left(1 - \frac{Q_{out} \cdot (1-h) \cdot t}{V_0} \right)^{\frac{1}{\alpha(1-h)}} \right)}_{A(t)} \quad (2.2)$$

Wenn zum Zeitpunkt $t = t_f$ die verbleibende Wassermenge abgefüllt wird und die Konzentration $C(t_f) = \frac{N(t_f)}{V(t_f)}$ gemessen wird, ergibt sich die Konzentration der Umgebungsluft:

$$C_0 = \frac{\alpha \cdot h}{\alpha(h-1) + 1} \frac{C(t_f) \cdot V(t_f)}{V_0 \cdot A(t_f)} \quad (2.3)$$

Abb. 2.2(b) stellt die Änderung der Konzentration im Gefäß C_0 gegen Zeit für verschiedene Luftfeuchten h dar (Atmosphärenkonzentration, Volumen und Verdunstungsrate sind normiert). Führt man dieses Verfahren bei ungenauer Bestimmung der Feuchte und nach relativ geringer verdampfter Wassermenge ($\sim 20\%$) durch, so ergeben sich

⁵Dieses Wasser kann auf dem Schiff aus Schöpfern vorhergehender Stationen großer Tiefen erhalten werden. Im Labor benutzt man Wasser von bereits gemessenen Proben mit niedrigen Konzentrationen

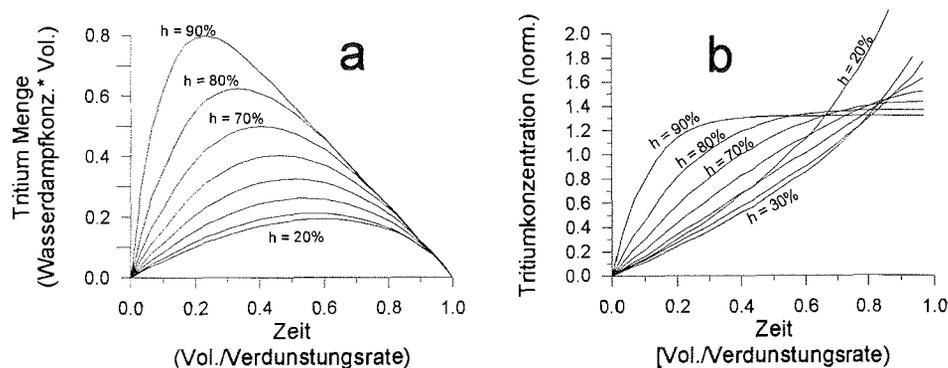


Abbildung 2.2: (a) Tritiummenge im Akkumulationsgefäß (normiert auf die Tritiumkonzentration im atmosphärischen Wasserdampf · Wassermenge zum Zeitpunkt $t = 0$) gegen die Zeit (Wassermenge zum Zeitpunkt $t = 0$ /Verdunstungsrate) für Luftfeuchten von $h=20\%$ bis $h = 90\%$

(b) Tritiumkonzentration im Akkumulatongefäß (normiert auf die Tritiumkonzentration im atmosphärischen Wasserdampf) gegen Zeit

erhebliche Unsicherheiten (Faktor 8). Wartet man bis $\frac{3}{4}$ des Wassers verdunstet ist, so beträgt die Unsicherheit nur noch einige $10\%^6$.

Ergebnisse:

Die Kontaminationen bei der Probennahme sind vernachlässigbar, wenn sichergestellt werden kann, daß die Tritiumkonzentration im Wasserdampf etwa den atmosphärischen Werten entspricht (< 20 TU). Daten von Expeditionen, auf denen die Probennahme in geschlossenen Räumen durchgeführt wurde, zeigen hohe Kontaminationen und weisen somit auf das Kontaminationspotential dieses Probennahmeverfahrens hin. Eine Kontrolle der Tritiumkonzentration im Wasserdampf sollte routinemäßig erfolgen. Um die verschiedenen Austauschprozesse zwischen Probenwasser und Wasserdampf besser quantifizieren zu können, sollten Experimente unter erhöhter Tritiumkonzentration im Wasserdampf durchgeführt werden. In einer Versuchsreihe sollten wasserfreie (mit Argon gefüllte) Flaschen verwendet werden.

⁶Das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Wassermenge bestimmt u.a. die Verdunstungsrate.

2.2 Probenaufbewahrung

Die auf dem Schiff befüllten Glasflaschen werden in der Regel im Container auf dem Seeweg in das Institut transportiert. Es dauert einige Wochen bis Monate, bis die Flaschen im Bremer Lager verstaut werden. Bis zum Zeitpunkt der weiteren Probenverarbeitung kann Wasserdampf durch den Flaschenverschluß eindringen. Eine mögliche Kontaminationsquelle durch den Austausch von Probenwasser mit im Glas gelöstem HT und HTO wird diskutiert. Schwer abzuschätzen ist die in-situ Produktion von Tritium durch Reaktionen der Sekundärprodukte der kosmischen Strahlung mit dem Probenwasser (s.Kap.4.3).

Weiss et al. [Weis76] haben gezeigt, daß Polyäthylen-Kappen den Wasserdampfaustausch durch den Flaschenverschluß minimieren. Die Autoren schätzen die Kontamination (M) durch den Verschluß folgendermaßen ab:

$$M = B \cdot \rho_{H_2O} \cdot h \cdot T \cdot t \quad [M] = g_{H_2O} \cdot TU \quad (2.4)$$

B	...	Transpirationskoeffizient = $12 \frac{ml}{Tag}$
ρ_{H_2O}	...	Wasserdampfdichte (bei $T=20^\circ C$) = $17 \frac{mg}{l}$
h	...	relative Luftfeuchte
T	...	Tritiumkonzentration der Umgebungsluft
t	...	Lagerzeit

Bei einer Wasserdampf-Tritiumkonzentration von 30 TU im Lagerraum (s. S.19) läßt sich eine maximale Kontamination (für $h = 100\%$) durch den Flaschenverschluß auf 2mTU·Liter/Jahr abschätzen. Da verschiedene Serien von Flaschen und Verschlüssen verwendet werden, ist es ratsam, ein Maß für die Variation des Wasserdampfaustausches des Probenwassers mit der Laborluft zu erhalten. Dazu sollte nach jeder Reise ein Satz Tritiumprobenflaschen ausgewogen werden. Zusätzlich muß an der Aufbewahrungsstätte kontinuierlich Luftfeuchte und -temperatur protokolliert werden. Vor der Gasextraktion müssen die Proben erneut ausgewogen werden, um mittels des Probenmassenverlustes den Wasserdampfaustausch bestimmen zu können. Um diese Kontaminationsquelle gut zu kontrollieren, müssen in den Lagerräumen regelmäßige Messungen der Tritiumkonzentration des Wasserdampfes durchgeführt werden. Die Probenahme kann mit dem auf S.21 beschriebenen Verfahren durchgeführt werden.

Ein Austausch von atmosphärischem Wasserstoff, der über den Flaschenverschluß eindringt, mit dem Probenwasser ist zu vernachlässigen (s. S.20).

Eine Abschätzung des Austausches der Probe mit Tritium im Wasser und Wasserstoff, welches im Glas gelöst ist, ist mit einigen Unsicherheiten behaftet. Für Mehrkomponenten-Gläser kann man einen Wasseranteil von 0.03% der Glasmasse annehmen [Volf84]. Bei einem Flaschengewicht von etwa 600 g und einer Tritiumkonzentration von 30 TU⁷ können die Proben maximal mit 5.5 mTU·Liter kontaminiert werden. Wasser ist aber in Form von OH-Gruppen stark im Si-O-Netz gebunden. Unterhalb von 1000 °C kann man eine Diffusion von Wasser im Glas vernachlässigen [Dore73]. Somit wird dieser Austausch vernachlässigbar gering sein.

Für verschiedene Gläser kann man eine Ostwald'sche Löslichkeit für molekularen Wasserstoff von 3% annehmen [Dore73]. Bei hohen Tritiumkonzentrationen im Wasserstoff von 10⁶ TU, aber einem geringen atmosphärischem Partialdruck von $0.55 \cdot 10^{-3}$ mbar.

⁷Wir nehmen eine Äquilibration mit der Laborluft an (s. S.19).

enthält das Glas einer Flasche etwa 220 Tritium Atome. Die Diffusion von Wasserstoff in Glas ist außerdem bei Raumtemperatur 3 Größenordnungen kleiner als die von Helium [Dore73]. Somit kann ein diffusiver Wasserstoffaustausch ausgeschlossen werden.

Die Permeationsrate für Wasserstoff $\vec{j}_P = F \cdot P \cdot \frac{\Delta p}{d}$ (mit $P = D \cdot S$, wobei F = Oberfläche, P =Permeationskonstante, Δp =Druckdifferenz, d =Glaswanddicke, D =Diffusionskonstante, S =Löslichkeit) kann man aus den Daten für die Helium-Permeation abschätzen. Für Helium beträgt die Permeationsrate in dem hier verwendeten GW-Glas bei Raumtemperatur etwa $10^{-13} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$ [Suck89]. Zur folgenden Abschätzung wird für Wasserstoff eine um den Faktor 1000 geringere Diffusion und eine um den Faktor 4 höhere Löslichkeit als für Helium angenommen [Dore73]. Bei einer Glaswanddicke von etwa 4 mm und einer Flaschenoberfläche von 600 cm^2 beträgt die Permeationsrate $3 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Nml}}{\text{s}}$, so daß $1 \cdot 10^{-11}$ Nml Wasserstoff pro Jahr in die Flasche permeieren kann. Bei dem oben angegebenen atmosphärischen Wasserdampfpartialdruck und der Tritiumkonzentration kann diese Kontaminationsquelle vernachlässigt werden. Man kann außerdem annehmen, daß der H_2 -Partialdruck im Probenwasser mit der Atmosphäre annähernd im Gleichgewicht steht ($\Delta p \cong 0$). Wasserstoff wird dann nicht in die Flasche permeieren.

Eine schwer abschätzbare Kontaminationsquelle stellt die in-situ Produktion von Tritium durch Sekundärprodukte der kosmischen Strahlung dar (s. Kap.4.3).

Ergebnisse:

Die obigen Abschätzungen zeigen, daß der Austausch von Tritium, das in Form von Wasser an der Glasoberfläche adsorbiert oder im Glas gelöst ist, vernachlässigt werden kann. Dies gilt ebenso für die Permeation von HT durch Glas.

Eine signifikante Tritiumkontaminationsquelle stellt jedoch der Wasserdampfaustausch durch den Flaschenverschluß dar. Im Flaschenlager sollte routinemäßig das auf S.21 beschriebene Verfahren zur Herstellung von Proben für die Kontrolle der Tritiumkonzentration im Wasserdampf angewendet werden.

2.3 Gasextraktion

Die Tritiumkonzentration von Wasserproben wird bei der hier verwendeten Meßtechnik über die Messung des Zerfallsprodukts ^3He bestimmt. In einer ozeanischen Wasserprobe entsteht in einem Zeitraum von einem halben Jahr durch Tritiumzerfall etwa $7 \cdot 10^{-14}$ Nml ^3He ($\cong 10^6$ Atome) je TU und Liter. Die Löslichkeit für Helium im Wasser ist zwar klein (0.8%), jedoch enthält ein Liter Wasser im Lösungsgleichgewicht mit der Atmosphäre etwa $6 \cdot 10^{-11}$ Nml ^3He ⁸. Für eine gewünschte Nachweisgrenze von wenigen mTU-Liter nach einem halben Jahr Anwachszeit muß der Heliumgehalt der Proben mindestens um den Faktor 10^6 reduziert werden. Die Zeitkonstante des Entgasungsprozesses beträgt mit einer am *Institut für Umweltphysik* konstruierten Gasextraktionsanlage 90 s [Sült92], so daß bei einer Extraktionsdauer von 30 Minuten die obige Forderung erfüllt wird.

An dieser Anlage kann das Bedienungspersonal im 3-Stunden Zyklus mit wenigen standardisierten Handgriffen jeweils 8 Seewasserproben entgasen und für eine Lagerung zum Anwachsen des ^3He vorbereiten. 500 ml Probenwasser werden unter Laboratmosphäre in einen evakuierten 1 Liter-Glaskolben transferiert. Der Kolben wird dann 30 Minuten geschüttelt, während das aus dem Wasser ausgasende Helium mit einem definierten Wasserdampfstrom über eine Kapillare aus dem Glaskolben abgeführt wird. Der Glaskolben wird danach an einer Verengung des 10 mm Durchmesser messenden Kolbenhalses abgeschmolzen. Eine detaillierte Beschreibung dieser Gasextraktionsanlage und deren Parameter findet man bei Sültenfuß [Sült92]. Seit 1992 sind mehr als 5000 Proben bearbeitet worden.

Die Effizienz des Entgasungsprozesses und mögliche Kontaminationsquellen bestimmen ganz wesentlich die Qualität der Proben.

Bei der routinemäßigen Arbeit mit der Anlage durch verschiedene Personen müssen einige Eigenschaften immer wieder überprüft und in Erinnerung gerufen werden. Besondere Sorgfalt erfordert die Bestimmung der Probenmasse. Ablesefehler können nicht identifiziert und korrigiert werden. Das Extraktionsdatum wird auf ± 0.2 Tage protokolliert. Wird für Proben ein ^3He -Anwachszeit von deutlich unter 6 Monaten vorgesehen, muß der Extraktionszeitpunkt genauer protokolliert werden.

Folgende Faktoren bestimmen die Reduzierung des ^3He -Gehalts in dem Glaskolben:

- Helium-Transfer aus dem Wasser in den Gasraum des Kolbens
Die Entgasungszeit ist für eine turbulente Wasseroberfläche während des Schüttelns festgelegt worden. Ein zu weit befüllter Kolben (Wassereinwaage \gg 500 ml) zeigt eine weniger turbulente Wasseroberfläche, was die Entgasungsgeschwindigkeit deutlich herabsetzt [Sült92].
- Lecks im Glaskolben
Der Glaskolbenhals ist mit einem Anschlußrohr (10 mm \varnothing) verbunden, daß mit einer Engstelle zum Abschmelzen versehen ist. Diese Verbindung muß auf mögliche Risse oder Einschlüsse gesichtet werden. In nicht einwandfreien Kolben würde während der ^3He -Anwachszeit die Probe extrem hoch kontaminiert werden.

⁸Die Ostwald'sche Löslichkeit von Helium im Meerwasser (Salzgehalt 3.5%, $T = 20^\circ\text{C}$) beträgt ca. 0.8% [Weis71]. Heliumkonzentration in Luft ($T=273.15$ K, $P=1013.25$ mbar): 5.24 ppm [Glüc46]
 $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis: $1.384 \cdot 10^{-6}$ [Clar76]

- Volumenstrom aus dem Gasraum des Kolbens
Um die Pumpe nicht zu sehr zu belasten, wird der Wasserdampfstrom durch eine Kapillare reduziert. Ein zu stark verminderter Strom führt aber zu einem unzureichenden Transfer von Helium aus dem Glaskolben. Bei verringertem Wasserdampfstrom kann Helium auch aus möglichen Lecks am Kolbenanschluß stärker über die Abschmelzstelle zurück in den Glaskolben diffundieren. Der Fluß durch die Kapillare muß daher regelmäßig überprüft und protokolliert werden⁹.
- Diffusion von Helium in den Kolben
Die Engstelle am Kolbenhals soll eine Diffusion von Helium gegen den Wasserdampfstrom in den Kolben verhindern. Voraussetzung dafür ist das Einhalten der Konstruktionsmaße der Engstelle [Sült92], ein unverminderter Wasserdampfstrom und eine geringe Leckrate der Viton-O-Ringe¹⁰ am Kolbenanschluß. Die Leckrate der O-Ringe variiert von $1.5 \cdot 10^{-18}$ bis $7 \cdot 10^{-18}$ Nml/s ^3He mit einem $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis von $1.49 \cdot 10^{-6}$.
- Abschmelzblank
Bei dem Abschmelzvorgang wird das Glas auf einer Oberfläche von etwa 2 cm^2 für 10 bis 15 s auf ca. $800 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und danach für etwa 30 s bei geringerer Temperatur getempert. Bei diesen hohen Temperaturen erhöht sich die Permeationsrate für Helium durch Glas um ca. 5 Größenordnungen. Da sich die Dauer des Abschmelzvorgangs nur wenig variieren ließ, konnten keine Proben hergestellt werden, deren Signale signifikant über den Blankwerten des Meßsystems lagen und mit der Dauer des Abschmelzens oder der Glastemperatur korrelierten. Somit ist davon auszugehen, daß dieser Vorgang zu keiner wesentlichen Heliumkontamination führt¹¹.

Bei dem Aufbereitungsprozeß werden die Proben kurzzeitig der Umgebungsluft ausgesetzt. Dieser und andere Vorgänge, die die Proben mit Tritium kontaminieren könnten, werden folgendermaßen unterteilt:

- Kontakt zur Laborluft
Während des Transfers von 500 ml Probenwasser aus dem unteren Teil der 1 Liter-Flasche in den Glaskolben gerät die Wasseroberfläche in Kontakt mit der Laborluft. Für den ungünstigsten Fall geht man davon aus, daß der gesamte in die Flasche eindringende Wasserdampf vollständig mit dem Probenwasser austauscht. Herrschen keine starken Luftbewegungen in dem Labor, so beträgt die maximale ausgetauschte Wassermenge 20 mg [Sült92]. Geht man von denen in unserem Labor gemessenen Tritiumkonzentration im Wasserdampf ($< 30 \text{ TU}$) aus und nimmt keine vorübergehenden Tritiumquellen an, so bleibt diese Kontamination unter $1 \text{ mTU}\cdot\text{l}$. Aus dem Probenwasser einiger Flaschen wurden zwei Proben hergestellt. Andere Proben wurden nach einem Bruch des Glaskolbens und Kontakt mit Laborluft ein zweites Mal entgast. Diese Proben wiesen keine

⁹Dies geschieht durch Messung des pumpseitigen Druckes gegen den Atmosphärendruck auf der anderen Kapillareseite. Die Druckmessung erfolgt dynamisch, d.h. bei direkter Verbindung zur Pumpe und unbesetztem Probenanschluß.

¹⁰Gottwald, Bremen

¹¹Möglicherweise läßt sich bei diesem Experiment unter Verwendung von DURAN-Glas, das eine höhere Diffusionskonstante aufweist, aber auch eine höhere Schmelztemperatur hat, eine Variation der Heliumsignale erreichen.

erhöhten Konzentrationen gegenüber den Proben mit nur einmaligen Kontakt des Wassers mit der Laborluft auf.

- Restwasser in der Transferleitung
Das Volumen der Transferleitung beträgt etwa 0.15 ml. Bei der routinemäßigen Handhabung wird diese Leitung vor einer erneuten Benutzung trocken geblasen, so daß nur noch mit einer geringen Wassermenge zu rechnen ist, die an Salzverunreinigungen in der Transferleitung gebunden ist. Diese Mengen betragen maximal einige μg , so daß Kontaminationen unter 0.5 mTU/l bleiben. Die Kontamination der Probe durch Wasserreste in der Transferleitung ist somit vernachlässigbar.
- Tritiumanreicherung im Probenwasser
Beim Abpumpen des Wasserdampfes über dem Probenwasser wird Wasser mit verschiedenen Isotopen fraktioniert. Für dieses 2-Phasensystem im Nicht-Gleichgewicht geben Clarke et al. [Clar76] einen Fraktionierungsfaktor von 1.15 ± 0.02 an. Während der Extraktionsdauer von 30 Minuten wird der Probe etwa 1.5 g Wasser entzogen, so daß die Anreicherung von Tritium etwa 0.4‰ beträgt. Messungen von Baumgärtner und Kim [BaKi90] konnten für den Eis-Gas Übergang unter Nicht-Gleichgewicht-Bedingungen keinen Isotopeneffekt nachweisen. Für $T > 0^\circ\text{C}$ waren die Experimentparameter unsicher.

Ergebnisse:

Die Messungen zeigen, daß eine ausreichende Entgasung des Probenwassers mit dieser Anlage erreicht werden kann. Die oben genannten Faktoren sind dabei besonders zu berücksichtigen. Alle oben genannten Faktoren wiesen in Tests sehr variable Streuungen auf und beeinflussen die Qualität der Proben. Sie sind im Routinebetrieb regelmäßig zu überprüfen. Es konnte aber auch nachgewiesen werden, daß jeder einzelne Faktor bei fehlerfreier Handhabung der Anlage keinen Beitrag zur ^3He -Kontamination der Probe liefert. Eine längere Extraktionsdauer als 30 Minuten ist nicht zu empfehlen, da bei der ermittelten Zeitkonstante das Probenwasser bereits nach 20 Minuten heliumfrei ist, und somit genügend Zeitreserve verbleibt.

Die Kontamination der Proben durch Tritium ist bisher nur durch die obigen Abschätzungen quantifiziert. Bisherige Messungen einiger Proben, die ein zweites mal in Kontakt zur Laborluft standen, ergaben keine signifikante Erhöhung der Tritiumkonzentrationen. Mit aufwendigen Versuchen ließe sich der Wasserdampfaustausch für verschiedene Konzentrationen der Umgebungsluft untersuchen. Eine quantitative Aussage ließe eine Beurteilung dieser Kontaminationsquelle zu.

Um den Gültigkeitsbereich der obigen Abschätzungen nicht zu überschreiten, muß auf eine ausreichende Frischluftzufuhr (zur Verringerung des Einflusses möglicher Tritiumquellen durch erhöhten Gasaustausch der Laborluft) und auf die Vermeidung möglicher Tritiumquellen (besonders Uhren mit Leuchtzifferblättern, s.Kap.4.2) im Labor geachtet werden.

2.4 Lagerung der entgasten Proben

Die entgasten Wasserproben werden in den abgeschmolzenen Glaskolben für einen Zeitraum von 1–10 Monate zur Akkumulation von tritiogenen ^3He gelagert. Für die Lagerzeit sind Heliumquellen mit verschiedenen $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnissen zu quantifizieren.

Bei einer verschwindenden Heliumkonzentration im Inneren des Kolbens kann im Glas gelöstes Helium in den Kolbeninnenraum diffundieren. Im folgenden wird das Verfahren beschrieben, mit dem wir diese Heliumquelle verringern.

Die Diffusion von Helium hängt von der Glaszusammensetzung und Temperatur ab. Sie erhöht sich mit den Anteilen an sauren Komponenten wie B_2O_3 und P_2O_5 und verringert sich bei Zugabe von Alkali- und Erdalkalimetalloxiden [Holl66]. Eine Zusammenstellung der Helium-Diffusionskonstanten für verschiedene Gläser ist bei Suckow [Suck89] zu finden. Wir haben Kolben aus AR-Glas¹² mit einer geringen Diffusionskonstante für Helium als Probenbehälter gewählt. In einem von uns verwendeten Glaskolben sind im equilibrierten Zustand unter Normalbedingungen etwa $7.7 \cdot 10^{-13}$ Nml ^3He gelöst¹³. Im sechs Monaten können davon bei 20°C etwa $4 \cdot 10^{-14}$ Nml, bei -25°C etwa $7 \cdot 10^{-15}$ Nml in das Kolbeninnere gelangen [Sült92]. Eine Wasserprobe von 500 g enthält nach einer Anwachszeit von 6 Monaten $3.4 \cdot 10^{-14}$ Nml je TU. Man macht sich die starke Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten zunutze und verringert die Heliummenge im Glas durch Ausheizen der Kolben in einem Vakuumofen, bevor die Kolben an die Extraktionsanlage angeschlossen werden. Geschieht das Eliminieren nicht vollständig, kann das verbleibende Helium ausdiffundieren. Dieser Betrag kann durch die Lagerung bei niedrigen Temperaturen wesentlich verringert werden. Hierzu werden die Kolben in handelsüblichen Gefriertruhen bei einer Temperatur von -25°C gelagert. Die Permeationsrate von Helium durch heliumfreies Glas kann für eine Lagerdauer bei den von uns verwendeten Kolben auch bei einer Temperatur von 20°C bis zu 2.5 Jahren vernachlässigt werden [Sült92].

Für eine Reihe von nicht behandelten Kolben der bei uns verwendeten Glassorte wurde die ausgegaste ^3He -Menge bei einer Lagerdauer von 6 Monaten auf $4.9 \pm 0.7 \cdot 10^{-15}$ Nml bestimmt. Das $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis betrug $1.00 \pm 0.07 \cdot 10^{-6}$. Dies weicht erheblich vom $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Luft-Verhältnis von $1.384 \cdot 10^{-6}$ ab und mag für verschiedene Kolbenlieferungen je nach Verarbeitungstechnik stark variieren. So werden die Glasschmelzen zum Teil mit fossilen Gasen erhitzt, die Heliumkonzentrationen von 0.1% – 0.8% [Zart61], [Oliv84] enthalten und $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisse um $3 \cdot 10^{-8}$ aufweisen. Insofern sind Korrekturen bezüglich des aus dem Glas entgasten Heliums schwierig.

Der Probendurchsatz unseres Verfahrens hängt wesentlich vom logistisch optimierten Einsatz der Entgasungsanlage und des Vakuumofens ab. Zu Beginn des Routinebetriebs wurden 8 Kolben täglich 18 Stunden bei einer Temperatur vom 300°C ¹⁴ ausgeheizt. Es stellte sich heraus, daß dieser Zyklus wegen einer beträchtlichen Abkühldauer des Ofens nicht eingehalten wurde. Vom Bedienungspersonal wurden etliche Kolben bei relativ hohen Temperaturen der Laboratmosphäre ausgesetzt, was zu einem erneu-

¹²Zusammensetzung der zur Zeit verwendeten Kolben:

69% SiO_2 , 1% B_2O_3 , 13% Na_2O , 3% K_2O , 4% Al_2O_3 , 2% BaO , 5% CaO , 3% MgO

Zusammensetzung weiterer zur Verwendung vorgesehener Kolben:

70.3% SiO_2 , 1% B_2O_3 , 13% Na_2O , 5% K_2O , 2% Al_2O_3 , 5% CaO

¹³Kolbenoberfläche $\sim 1000 \text{ cm}^2$, Wandstärke 1 – 3 mm

¹⁴Vakuumofen: Heraeus VT5042EKP

ten Eindringen von Helium in die Glaswand führte. Im Zeitraum vom 10.4.1992 bis

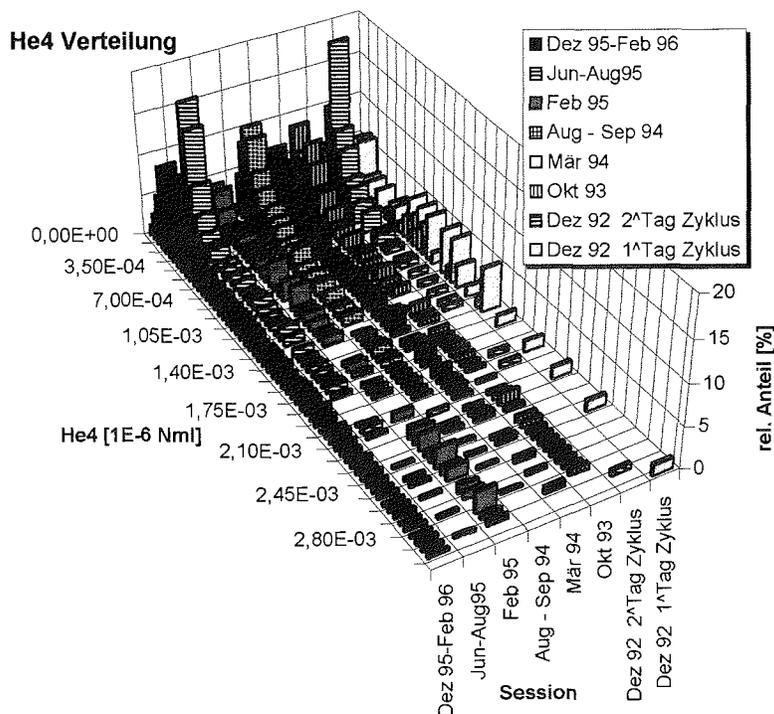


Abbildung 2.3: Verteilung der ⁴He-Kontaminationen von Proben aus verschiedenen Meß- und Extraktionszeiträumen.

Verteilung 1 (rechts außen) zeigt die ⁴He-Mengen für die Extraktionen vor dem 10.4.1992. Die Kolben wurden im 1-Tag-Zyklus ausgeheizt und gelangten im warmen (50 – 100°C) Zustand mit der Atmosphäre in Kontakt. Verteilung 2 (2. v.rechts): gleiche Meßperiode, aber die Kolben wurden im 2-Tag-Zyklus ausgeheizt.

15.11.1993 wurde die Abkühldauer auf einen Tag erhöht, wodurch sich der Probenumsatz auf maximal 24 Proben pro Woche verringerte. Ab dem 15.11.1993 wurde ein neuer Vakuumofen mit höherer Kapazität in Betrieb genommen¹⁵. Mit dem neuen Ofen werden alle zwei Tage 24 Kolben bei einer Temperatur von 400°C 24 Stunden ausgeheizt. Auch der neue Ofen verlangt eine Abkühlzeit von einem Tag. Die höhere Temperatur vergrößert die Diffusion von Helium in Glas um den Faktor 10 [Suck89]. Damit gelingt es, auch Glaskolben mit größerer Wandstärke nahezu heliumfrei zu machen. Neuere Messungen zeigen für vorbehandelte Kolben auch bei einer Lagertemperatur von 20°C und einer Lagerdauer von 6 Monaten kein signifikantes Heliumsignal. Auch Kolben aus Natron-Kalk Gläsern mit ähnlichen Diffusionskonstanten für Helium [Suck89] könnten nach einer Vorbehandlung und bei entsprechend großen Wandstärken als Lagerbehälter verwendet werden. Abb.2.3 zeigt die ⁴He-Verteilungen verschiedener Meßperioden. Das ³He-Äquivalent (bei ³He/⁴He-Verhältnis der Luft) von 1 · 10⁻⁹Nml ⁴He entspricht der ³He-Menge einer Probe mit einer Tritiumkonzentration von 40 mTU

¹⁵Vakuumofen: Elektro-Wärme Aachen VETK60-400

nach einer Lagerzeit von 6 Monaten und mit einer Probenmasse von 500 g. Heliumkontaminationen werden im Kap.4.1 diskutiert.

Die Diffusion von molekularem Wasserstoff durch Glas ist bei Raumtemperatur 3 Größenordnungen kleiner als die von Helium [Dore73]. Somit kann eine Kontamination der Probe durch tritiogenen Wasserstoff bei vorbehandelten Kolben ausgeschlossen werden.

Während der Lagerung des entgasten Wassers in den Glaskolben kann durch kernphysikalisch Prozesse der Sekundärstrahlung der Kosmischen Strahlung mit verschiedenen im Seewasser enthaltenen Isotopen Helium und Tritium entstehen. Diese Prozesse werden in Kap.4.3 beschrieben.

Ergebnisse:

Die Ergebnisse der letzten Meßperioden (November 1996 – Februar 1997) zeigen, daß eine Lagerung der Kolben, wenn sie 24 Stunden bei 400°C im Vakuumofen ausgeheizt wurden, für einen Zeitraum von 9 Monaten auch bei Raumtemperatur zu keiner signifikanten Erhöhung der Heliumkontaminationen führt. Für längere Lagerzeiten sollte diese Untersuchung wiederholt werden. Die Wandstärke der Glaskolben ist nicht konstant. So muß man damit rechnen, daß nach längerer Zeit Helium zuerst durch die Regionen des Glaskolbens mit geringerer Wandstärke permeiert.

2.5 Meßsystem

Zur Messung des tritiogenen ^3He wird ein Edelgasmassenspektrometer mit vorgeschalteter Probenaufbereitungseinheit verwendet. Das Meßsystem wird auch zur Messung von Neon und Heliumisotopen in Seewasser benutzt. Die Messungen an den Wasserproben werden durch Messungen von definierten Mengen atmosphärischer Luft kalibriert, sog. Luft-Standardmessungen. Zur Zeit können aufeinanderfolgend die Messungen von 16 Tritiumproben und die notwendigen Kalibrations- und Blankmessungen automatisch durchgeführt werden.

Die Parameter des Meßsystems sind für die Tritiummessungen von ozeanischen Wasserproben mit geringen Konzentrationen, wie sie in der Südhemisphäre zu finden sind, optimiert. Das System soll mit möglichst geringen Personalaufwand einen hohen Probandurchsatz erzielen. In den letzten Jahren konnten mehr als 1000 Proben pro Jahr gemessen werden.

Verschiedene Komponenten und die Steuerung des Systems werden bei Glandorf [Glan91] und Rau [Rau94] beschrieben. Bautechnische Besonderheiten für den Betrieb bei Tritiummessungen wurden von Sültenfuß [Sült92] beschrieben. Deshalb werden hier außer einem kurzen Überblick nur Neuerungen im Hinblick auf die Bedeutung für die Messung von Tritiumproben dargestellt.

Das Massenspektrometrische Edelgasmeßsystem ist in einem klimatisierten Raum untergebracht. Das gesamte System besteht aus HV- bzw UHV-Bauteilen. Alle Ventile und Peltier-Kühlelemente des Systems werden mittels einer Speicherprogrammierbaren-Steuerung (SPS) betätigt. Die Steuerung des Systems über einen PC erlaubt eine exakte Reproduzierbarkeit aller Steuerzeiten. Das Meßsystem läßt sich in folgende Einheiten gliedern (Abb.2.4):

- Probenanschlusseinheit (PE)
- Luftstandardeinheit (LS)
- Probenaufbereitungseinheit 1 (A1)
- Probenaufbereitungseinheit 2 (A2)
- Quadrupol-Massenspektrometer (QMS)
- Sektorfeld-Massenspektrometer (SMS)

2.5.1 Probenanschlusseinheit

Die Probenanschlusseinheit besteht zur Zeit aus zwei separat bepumpbaren Einheiten (Probenpacks), die jeweils die Möglichkeit zum Anschluß von 8 Probenkolben bieten (detaillierte Abbildungen bei [Sült92] oder [Rau93]). Die Glaskolben werden an ihrem Hals mittels sog. Ultra-Torr-Adapter (\varnothing 10mm) mit Viton-O-Ringen angeschlossen¹⁶.

¹⁶Zwischenzeitlich wurden die Anschlüsse auf sog. Swagelok-Verbindungen mit Nylon-Dichtringen umgerüstet, weil diese gegenüber Viton-O-Ringen eine um den Faktor 10 geringere Leckrate für Helium aufwiesen. Dies macht das Meßsystem gegen Kontaminationen der Laborluft mit Helium

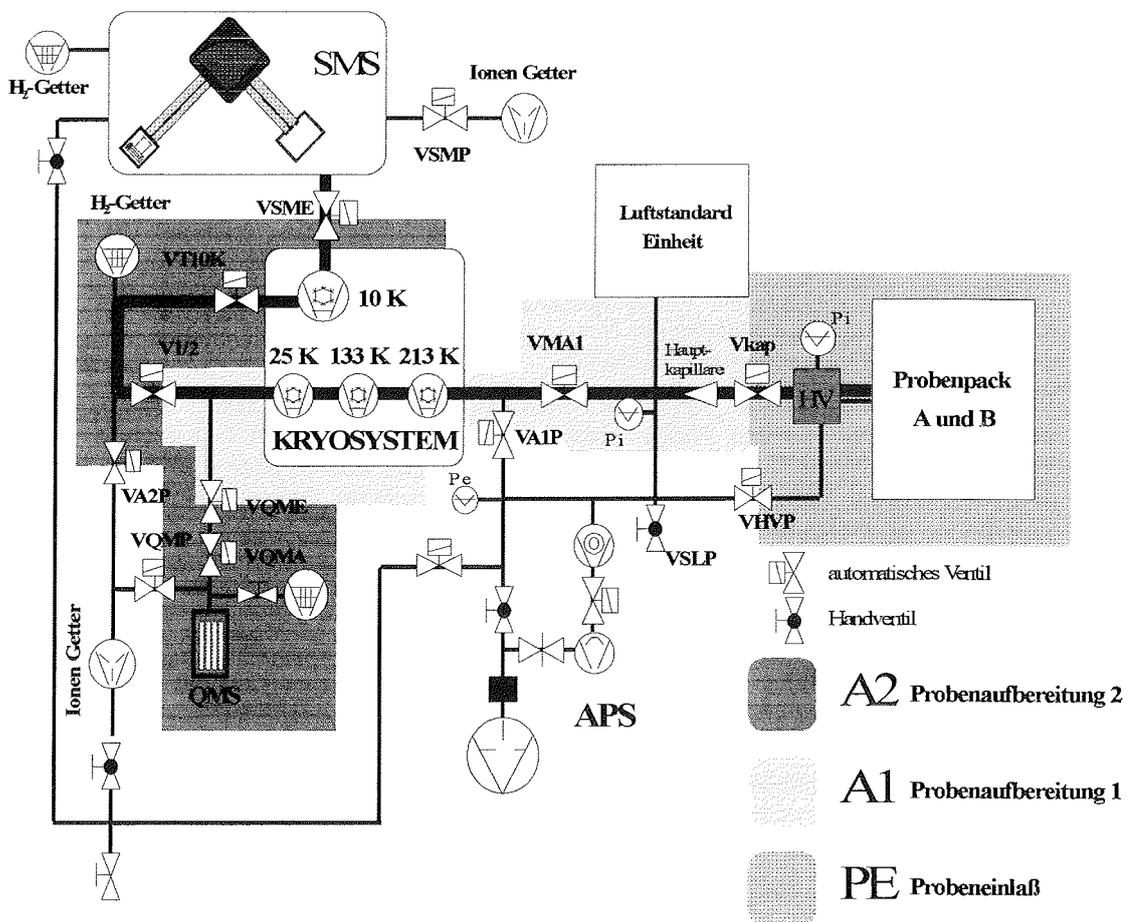


Abbildung 2.4: Probenaufbereitungseinheit; die dicke Linie gibt den Weg einer Tritiumprobe an

Nachdem die Proben einige Monate (je nach zu erwartender Tritiumkonzentration) in den Gefriertruhen lagerten und ^3He akkumulierten, werden sie aufgetaut. Die Löslichkeit für Helium in Eis beträgt etwa 2% [Kaha69], was etwa dem doppelten der Löslichkeit in Wasser entspricht [Weis71]. Nach der langen Lagerzeit kann man davon ausgehen, daß sich das Helium im Lösungsgleichgewicht mit dem Eis befindet. Wird das Eis getaut und anschließend die Wasseroberfläche nicht bewegt, so muß man mit langen Equilibrationszeiten rechnen¹⁷. Um die Äquilibration zu beschleunigen, können die Kolben leicht geschüttelt werden. Bei starkem Schütteln besteht jedoch die Gefahr, daß das Gas wieder in das Wasser eingeschlagen werden kann¹⁸. Für eine Korrektur nehme ich an, daß das Wasser die Hälfte des Kolbenvolumens einnimmt und daß die im Wasser gelöste Heliummenge 120% des Gleichgewichtswertes der Helium-Löslichkeit beträgt. Für das im Wasser verbliebene Helium nehme ich das atmosphärische $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis an¹⁹.

Vor dem Anschließen der Kolben an das Meßsystem können stark mit Luft verunreinigte Proben identifiziert werden. Wird der Kolben so gehalten, daß der Kolbenhals wasserfrei ist, und wird dann der Kolben zügig auf den "Kopf" gekippt, ist bei einwandfreien Kolben ein hartes Schlagen des Wassers gegen die Kolbenabschmelzstelle zu hören, das etwas metallisch klingt. Bei nicht einwandfreien Proben kann man dann auch eine leichte Gischtbildung erkennen. So kann festgestellt werden, ob Luft durch ungenügende Gasextraktion im Wasser verblieben ist, oder durch unvollständiges Verschmelzen des Kolbenhalses mit dem Rundkolben oder durch feine Risse in der Abschmelzstelle eingedrungen ist. Proben, die diesen Test nicht bestehen, können zweifelsfrei verworfen werden.

Nach der Bestückung eines Packs mit Proben wird von einem Pumpstand (PEP)²⁰ der Druck auf den Kolbenhals auf $< 10^{-5}$ mbar verringert. Vor der Messung der ersten Probe eines Packs wird die Bepumpung mit PEP für das gesamte Pack abgeschaltet. Nach diesem Zeitpunkt kann an allen Anschlußstellen Helium akkumulieren, das durch Lecks der O-Ringe an den Anschlußstellen eingetragen wird. Kurz vor dem Öffnen eines Kolbens wird dieser Anschluß von einem UHV-Pumpsystem (APS)²¹ bepumpt. Dann wird der Glaskolben an seiner Spitze von einem umgebauten Ventil aufgebrochen. Danach wird 120 s lang mittels eines Wasserdampfstroms das im Gasraum des Kolbens (etwa 500 ml) befindliche Helium in die Probenvorbereitungseinheit-1 (A1) transferiert. Ein Peltier-Kühlelement und eine Kapillare an jedem Probenanschluß verringern die transferierte Wassermenge um 80%. Die Kapillare ist so dimensio-

unempfindlicher. Beispielsweise wurde Mitte 1992 eine Heliumkontamination der Laborluft festgestellt, deren $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis unbekannt blieb. Das Helium drang von einem benachbarten Labor über die Klimaanlage ein (siehe auch [Rau93]). Mechanische Probleme aber führten häufiger zu Glasbruch, weshalb zur Zeit wieder Ultra-Torr-Adapter verwendet werden.

¹⁷Die Diffusionskonstante für Helium in Wasser beträgt $5.8 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ [DAns92]. Die mittlere Wassertiefe in einem Glaskolben kann man auf 3 cm abschätzen. Somit beträgt die Zeitkonstante für diffusives Ausgasen von Helium aus dem Wasser ($\langle t \rangle = \frac{z^2}{D}$) etwa 2 Tage.

¹⁸Bei starkem Schütteln werden Gasblasen aus dem Wasserdampf des *headspace* in das Wasser eingeschlagen und gelöst. Damit findet auch ein Gastransport für Helium in das Wasser statt. Ich gehe davon aus, daß während des Schüttelns das System nicht im Lösungsgleichgewicht ist und nach Beendigung des Schüttelvorgangs eine geringe Heliumübersättigung verbleibt, die sich langsam abbaut (s. obige Fußnote). Bisher konnte dieser Effekt nicht quantifiziert werden.

¹⁹Das $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis im Wasser im Lösungsgleichgewicht ist gegenüber dem atmosphärischen $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis um 1.8% verringert [BeKr80]. Diese Abweichung wird nicht weiter berücksichtigt.

²⁰bestehend aus Öldiffusionspumpe und Vorpumpe

²¹bestehend aus Turbomolekular-, Öldiffusions- und Vorpumpe

niert, daß der Fluß etwa 90 ml/s beträgt. Aus Messungen wurde die Zeitkonstante des Transfers auf etwa 16 s bestimmt, womit die benutzte Transferzeit von 120 s ausreichend ist, um 99.9% der im Gasraum des Kolbens vorhandenen Probenmenge in die Probenvorbereitungseinheit-1 zu transferieren. Probleme an dieser Einheit entstehen im Routinebetrieb durch Verschmutzungen der Kapillaren mit Glassplittern und Salzablagerungen. Das führt zu einer verringerten Pumpleistung auf die Kolben (kurz bevor sie aufgebrochen werden) und zu einem verringertem Dampfstrom (nach dem Aufbrechen) und damit zu einem unvollständigem Probentransfer. Mindestens einmal wöchentlich wird deshalb an jeder Anschlußstelle der Fluß über die Kapillare bei be-pumptem Anschluß und offenem Eingang über die Druckdifferenz zum Laborluftdruck ermittelt und protokolliert.

Die einzelnen Probenanschlüsse sind durch Ventile (sog. VU) von dem Hauptstrang, über den die Gase nach A1 transferiert werden, getrennt. Die Leckraten der Ventile VU spielen eine Rolle für den Fall, daß eine oder mehrere Anschlüsse leck sind, oder ein bereits geknackter Glaskolben einen Riß aufweist und somit Atmosphäre in diesen Kolben eindringen kann. Da diese Ventile besonderen Belastungen durch Verschmutzungen ausgesetzt sind, werden auch deren Leckraten regelmäßig untersucht.

Kurz nach Beginn des Einlaßvorgangs wird der Druck in der Einlaßleitung kontrolliert. Wird ein gewisser Wert überschritten, gilt die Probe als (mit Luft) kontaminiert und wird abgepumpt.

In mehreren Experimenten wurde versucht, die Transfereffizienz zu bestimmen. So wurden für den Meßmodus von Heliumproben bei [Glan91] und [Rau93] und für den Meßmodus von Tritiumproben bei [Sült92] Experimente beschrieben, die die Mengen der verbliebenen Gase im Kolben und in der Probeneinlaßeinheit im Hinblick auf eine Änderung der Einlaßparameter auswerteten. Diese Messungen zeigten lediglich, daß für die bestimmten Transferzeiten (90 s für den Helium-Meßmodus, 120 s für den Tritium-Meßmodus) keine Gasreste im Probenbehälter oder dem Rohrleitungssystem verbleiben. Bei zwei anderen Untersuchungsreihen wurden definierte Gasmengen mit einem Wasserdampfstrom (Aufbau s. [Rau93]) zum einen über die Probeneinlaßeinheit und zum zweiten über einen direkten Anschluß (VSLP, s. Abb.2.4) in die Probenaufbereitungseinheit geleitet. Ein Experiment wurde im Mai 1995 mit den Parametern für den Heliumproben-Meßmodus durchgeführt. Hier zeigte der direkte Einlaß $1.7 \pm 1.05\%$ höhere Mengen als der Einlaß über das Proben-Pack. Die $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisse aller Messungen waren von dem atmosphärischen nicht unterscheidbar. Bei einer Meßreihe im Tritiumproben-Meßmodus im März 1996 streuten die Ensembles für der jeweiligen Einlaßprozeduren so stark, daß keine signifikante Aussage zu treffen war. Die Bedeutung der Einlaßparameter: Peltierbetrieb, Ventilöffnungszeiten oder Kapillarenfluß konnte nur in vagen Tendenzen erkannt werden. Diese Messungen erforderten eine zeitintensive Bedienung per Hand. Verschiedene Lecks und die Schwierigkeit Ventilöffnungszeiten per Hand exakt zu wiederholen, erschwerten reproduzierbare Messungen. Mit dieser Erfahrung sind auch die Ergebnisse aus dem Mai 1995 zu relativieren. Da es bisher keine direkte Verifikation des vollständigen Transfers gibt, werden die Messungen von Glandorf, Sültenfuß und Rau folgendermaßen interpretiert: Wenn das Einlaßsystem keine Lecks aufweist und keine Probenreste in den Kolben und dem Rohrleitungssystem verbleiben, ist der Probentransfer im Rahmen der Meßgenauigkeit vollständig. In diesem Zusammenhang wird auf die Interpretation von Messungen sog. *nasser Luftstandards* hingewiesen (s. Kap. 3.2.1).

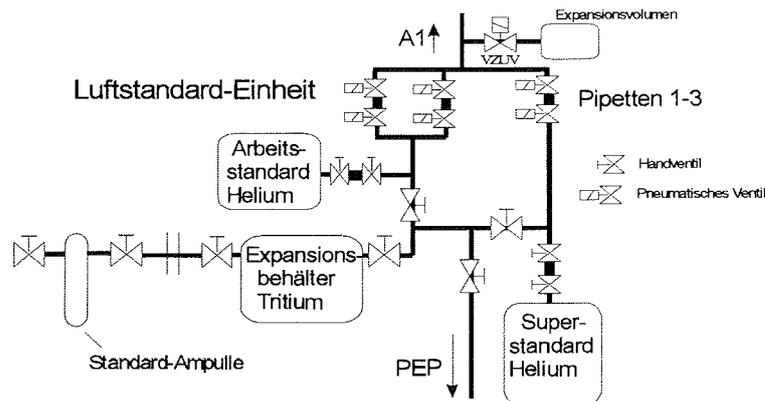


Abbildung 2.5: Luftstandardeinheit

Es sollten Meßreihen wiederholt werden, die beide Einlaßwege miteinander vergleichen und den Einfluß der oben genannten Parameter untersuchen. Die Ventile dieser Transfervorrichtung zur Bereitstellung definierter Luftmengen sollten dazu elektronisch gesteuert werden können. Außerdem muß die Dichtigkeit des Aufbaus sichergestellt sein.

2.5.2 Luftstandardeinheit

Zur Kalibrierung der Messungen des tritiogenen ^3He dienen definierte Mengen atmosphärischer Luft. Wegen des konstanten $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisses ist trockene Luft als Standard für Helium-Isotopenmessungen gut geeignet. Annahmen, daß sich besonders der ^4He -Gehalt durch den Abbau fossiler Gase erhöhen würde [Sano89] konnten nicht bestätigt werden [LuGa91]. In Mamyrin und Tolstikhin [MaTo84] S.203 findet man eine Aufstellung der Messungen des atmosphärischen $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisses aus verschiedenen Jahren. Neuere Messungen bestätigen die alten Werte [DaEm90]. Der Zerfall von anthropogenem Tritium führt nur zu einer unwesentlichen Erhöhung der atmosphärischen ^3He -Konzentration ($< 0.01\%$) [LeLi68].

Zur Bereitstellung definierter Luftmengen dient eine Behältereinheit (im folgenden mit Luftstandardeinheit bezeichnet), die aus drei Edelstahlbehältern, drei Pipetten und einigen Ventilen besteht (Abb.2.5). Die sog. Standardbehälter, ein 12l-Edelstahlzylinder für den Helium-Meßmodus und eine 97 ml-Edelstahlampulle für den Tritium-Meßmodus, müssen fernab künstlicher Heliumquellen bei bekannter Lufttemperatur, -druck, und -feuchte gefüllt werden. Durch Volumenteilung werden die Pipetten mit Luft aus den Standardbehältern gefüllt. Für die Kalibration der Heliummengen im Tritium-Meßmodus werden Luftmengen benötigt, die 2 bis 3 Größenordnungen kleiner sind als die, die zur Bestimmung des Heliumgehalts im Wasser verwendet werden. Deshalb wird die Luft aus der 97 ml-Ampulle in einen Expansionsbehälter mit einem Volumen von 11.5l transferiert. So erhält man eine Verdünnung um den Faktor 120. Ebenfalls ist es möglich eine 32 ml-Ampulle an den Expansionsbehälter anzuschließen. Es wurden drei Pipetten gebaut und geeicht (Volumina etwa 0.14, 0.38 und 0.39 ml²²).

²²genaue Volumina im Anhang

mit denen definierte Mengen der Standard-Luft abgeteilt werden können. Auch das Rohrleitungssystem der Behältereinheit wurde volumetrisch vermessen [Rau93].

Mit den Pipetten werden im Tritium-Meßmodus adäquate, definierte Mengen atmosphärischer Luft aus dem Tritium-Standardbehälter entnommen und in einen Leitungsstrang von etwa 66 ml expandiert. Durch wiederholtes Ausführen des Befüllens und des Expandierens der Pipette lassen sich so verschiedene Mengen Luft für eine Kalibration des Systems über einen großen Bereich herstellen. Die in den Leitungsstrang eingelassene Luft wird in einem Vorgang in die erste Probenaufbereitungseinheit (A1) expandiert. Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß ein zusätzliches Volumen an dem Leitungsstrang angebracht ist, mit dem sich die Einlaßmengen um 15% nach oben oder unten variieren lassen. Der Steuerrechner protokolliert alle Volumenteilungen und berechnet die entsprechenden Einlaßmengen.

Zur Kontrolle der zeitlichen Variabilität des System ist es notwendig, Signale auszuwerten, die deutlich über den Leermessungen liegen und nur geringe, durch die Zählstatistik bedingte Schwankungen für ^3He aufweisen. Andererseits soll die Anzahl der Betätigungen der Ventile an den Pipetten minimiert werden. Aus diesen Gründen wird der Expansionskolben mit dem Inhalt der 97 ml-Ampulle gefüllt. Die ^3He -Menge eines Pipetteninhalts zur Kalibrationsmessung liegt dann bei $2.2 \cdot 10^{-14}$ Nml $^3\text{He}^{23}$.

Besondere Sorgfalt ist bei der Befüllung der Ampulle anzuwenden. Vor der Befüllungsprozedur wird die Ampulle etwa eine Stunde mit der Außenluft thermisch äquilibriert. Dazu wählt man einen windgeschützten Standort ohne direkte Sonneneinstrahlung fern von feuchten Flächen und Gasquellen irgendwelcher Art. Die Feuchte, der Luftdruck, die Lufttemperatur und die Temperatur der Ampulle werden während dieser Phase mehrmals kontrolliert. Die Daten bei der Befüllung dienen dann zur Mengenerrechnung. Der relative Fehler ist variabel und hängt stark von der Bestimmung des Wasserdampfpartialdrucks ab, die bei hoher Lufttemperatur kritischer ist (s. Kap.3.4.1). In der Regel brauchen leichte Luftbewegungen, die einen Staudruck an den Ventilöffnungen verursachen, während des Befüllungsvorgangs nicht beachtet werden [Rau93].

Nachdem die Ampulle an die Behältereinheit angeschlossen wurde, ist ein Lecktest durchzuführen. Dazu wird die gesamte Luftstandardeinheit mit dem PEP-Pumpsystem auf $P < 10^{-5}$ mbar bepumpt. Für etwa 16 Stunden läßt man dann die Gase im Rohrleitungssystem und im Expansionsbehälter anwachsen. Anschließend transferiert man den gesamten Inhalt durch beidseitiges Öffnen einer Pipette in die Probenaufbereitungseinheit. So kann man ein Leck erkennen, das zu einem Anstieg von 0.1% der Heliummenge in dem Tritiumstandardbehälter während der Dauer einer Meßperiode von 60 Tagen führen würde²⁴. Ein Leck an einem Ventil zum Pumpsystem, daß zu einer Verringerung der Gasmenge in der Luftstandardeinheit führen würde, kann nur durch einen Vergleich mit einem neu befüllten Tritium-Standardbehälter festgestellt werden.

Zeitlich variierende Temperaturgradienten an der Luftstandardeinheit haben einen Einfluß auf die Berechnung der Standardluftmenge. Die Klimaanlage des Meßlabors erzeugt je nach Wärmeeinstrahlung von außen eine unterschiedlich starke Durchlüftung im Labor. Der untere Teil des Tritiumstandardbehälter befindet sich im Abstand von

²³das entspricht etwa einer Tritiumkonzentration von 0.6 TU einer Wasserprobe von 500 g nach einer Anwachzeit von 1/2 Jahr.

²⁴Dieses Signal entspricht etwa 1/3 des Signals einer Standardmessung. Die Leckrate beträgt dann etwa $2 \cdot 10^{-6}$ NmlLuft/s.

einigen Zentimetern zwischen zwei Vorpumpen. Die Wärmestrahlung der Pumpen erhöht die Temperatur der Zylinderwand um $2.3 - 3^\circ\text{C}$ gegenüber der Temperatur am oberen Zylinderteil und an den Pipetten. Geht man davon aus, daß sich ein linearer Temperaturgradient entlang der Zylinderachse ausbildet, das Temperaturfeld im Zylinderinnern stationär ist (keine Turbulenzen) und sich im Gleichgewicht mit der Zylinderwand befindet, kann man die Verringerung des effektiven Volumens des Tritiumstandardbehälters folgendermaßen ausdrücken:

$$dn = \frac{P \cdot A \cdot dx}{R \cdot T(x)} \quad \text{mit} \quad T(x) = \frac{T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}}{h} \cdot x \quad 0 \leq x \leq h \quad (2.5)$$

und h : Zylinderhöhe und A : Grundfläche. Die Intergration über den Zylinder ergibt:

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot (T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}})} \cdot \ln \left(1 + \frac{T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}}{T_{\text{oben}}} \right) \quad (2.6)$$

$$\text{mit} \quad \frac{T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}}{T_{\text{oben}}} \ll 1 \quad \rightsquigarrow n \simeq \frac{P \cdot V}{R \cdot T_{\text{oben}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}}{T_{\text{oben}}} \right) \quad (2.7)$$

Damit verringert sich das effektive Volumen des zylindrischen Behälters V_{eff} auf:

$$V_{\text{eff}} = V_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{T_{\text{unten}} - T_{\text{oben}}}{T_{\text{oben}}} \right) \quad (2.8)$$

wobei V_0 das volumetrisch bestimmte Behältervolumen ist.

Wenn man davon ausgeht, daß thermische Konvektion den Temperaturgradienten der Luft im Kolbeninnern abbaut und die Luft eine mittlere Temperatur annimmt ($\frac{1}{2} \cdot (T_{\text{unten}} + T_{\text{oben}})$), verringert sich das effektive Volumen des Behälters auf $V_{\text{eff}} = V_0 \cdot \frac{2 \cdot T_{\text{oben}}}{T_{\text{unten}} + T_{\text{oben}}}$. Für beide Betrachtungen beträgt die Korrektur bei einer Temperaturdifferenz von 2.5°C etwa 4‰ . Bei der Expansion der unverdünnten atmosphärischen Luft aus der Ampulle in den Behälter ist die Korrektur zu vernachlässigen ($\approx 3 \cdot 10^{-5}$), während der Pipetteninhalt für eine Luftstandardmessung um 4‰ gegenüber dem nominellen Wert erhöht ist.

Ist eine Neubefüllung des Tritiumstandardbehälter vorgenommen worden, sollte die korrekte Durchführung überprüft werden. Vor dem Fluten des Rohrleitungssystems kann Luft mit einer Hand-Pipette aus dem Helium-Arbeitstandardbehälter entnommen und in das Rohrleitungssystem expandiert werden. Der Luftdruck im Rohrleitungssystem weist dann einen ähnlichen Wert auf wie die Luft im Tritiumstandardbehälter. So wird es möglich, Signale der Messungen von Luft aus dem Helium-Standardbehälter und der aus dem Tritiumstandardbehälter zu vergleichen. Die Luftmenge in der Handpipette läßt sich aus den Protokollen der Standardmessungen des Helium-Meßmodus berechnen. Das Volumen des Rohrleitungssystem ist mit einem relativ großen Fehler behaftet [Rau93], so daß dieser Vergleich keine genaue quantitative Aussage erlaubt, aber einen Hinweis auf eine nicht korrekte Durchführung geben kann. Hier würde ein Vergleich mit einer nicht erneuerbaren Gasmenge aus einem dauerhaft installierten Reservoir ein Kriterium zur internen Reproduzierbarkeit liefern²⁵.

Nach dem Ende einer Tritiummeßphase gibt es die Möglichkeit, die Luftmenge für Tritium-Standardmessungen durch wiederholtes Abteilen in einen möglichst großen

²⁵Für den Heliumproben-Meßmodus existiert ein solches Luftreservoir.

Behälter²⁶ stark zu verringern. So sind dann Kalibrationsmessungen des Systems auch für sehr kleine Heliummengen möglich, die die Extrapolation der üblichen Kalibrationsmessungen in den Bereich sehr kleiner Einlaßmengen verifizieren können (s. Kap. 3.2.2).

Ergebnisse:

Die Befüllung der Tritium-Ampulle mit atmosphärischer Luft ist bei sorgfältiger Durchführung unkritisch. Die Luftstandardeinheit muß vor der Expansion der Luft aus der Ampulle auf Lecks getestet werden. Es ist ratsam, am Ende einer Tritium-Meßphase erneut eine Befüllung des Tritium-Behälters durchzuführen. Es sollte für eine interne Kalibration ein Reservoir mit Luft mit etwa $\frac{1}{120}$ Atmosphärendruck dauerhaft installiert werden. Außerdem wäre es sehr nützlich, ein weiteres Expansionsgefäß anzubringen, so daß der Druck im routinemäßig verwendeten Behälter um einen Faktor (möglichst ~ 2 , dann auch 2^n) verringert werden. So könnten für Kalibrationsmeßreihen im Tritium-Meßmodus kleinere Mengen atmosphärischer Luft zur Verfügung gestellt werden.

2.5.3 Probenaufbereitung

Die Probenaufbereitungseinheit enthält mehrere Pumpsysteme und zwei Gifford-McMahon-Kryogeneratoren, die eine Endtemperatur von 12K erreichen können. In der ersten Stufe dieser Einheit (A1) werden alle Gase bis auf Wasserstoff, Neon und Helium ausgefroren. Dies geschieht sukzessiv an drei Kaltflächen (213K, 133K, 25K), die an einem Kryogenerator zur Verfügung gestellt werden. Die Temperaturen werden elektronisch auf $\pm 0.05K$ geregelt. Die dreistufige Anordnung wurde so gewählt, daß der Wasserdampfstrom zwischen den Kaltflächen minimiert und ein Verstopfen des Systems verhindert wird [Glan91], [Rau93]. Da der Gastransport aus den Probenkolben in die erste Stufe mittels eines Wasserdampfstromes geschieht, akkumuliert sich dort das Wasser mehrerer Messungen. Um das Zufrieren der Kaltflächen zu verhindern, werden sie in der Regel am Wochenende auf Raumtemperatur erwärmt und bepumpt. Ein Sorptionsgetter hinter der 25K-Kryofalle verringert die Restmengen der Nichtedegase, insbesondere des Wasserstoffs. Für Wasserproben- und Luftstandardmessungen zeigt dieses Gastrennverfahren identische Eigenschaften²⁷.

Ein Teil der nicht in der Kryofalle adsorbierten Gase ($\sim 3\%$) wird mittels einer Pipette in ein Quadrupol-Massenspektrometer überführt und dort gemessen. Im Tritium-Meßmodus ist nur das ^4He -Signal von Interesse und dient zur Identifizierung kontaminierter Proben, die sich durch hohe ^4He -Konzentrationen auszeichnen. Ist ein gesetzter Wert überschritten, so wird die Probe nicht weiter bearbeitet und abgepumpt. Große Heliummengen würden bei nachfolgenden Messungen in dem Sektorfeldmassenspektrometer zu einer Erhöhung des Untergrunds führen (s. Kap.3.1.1).

In der zweiten Aufbereitungseinheit (A2) wird der wesentliche Teil des Neons (im Heliumproben-Meßmodus $> 99\%$) abgetrennt. Dazu wird das Gasgemisch über die Ventile V1/2 und VT10K (Abb.2.4) in eine zweite Kryofalle transferiert und bei einer Temperatur von 14K auf eine Aktivkohle vollständig überfrozen. Nach 35 s ist dieser Vorgang quantitativ beendet [Glan91]. Danach wird das Ventil VT10K geschlossen

²⁶Hier bietet sich der 12 Liter-Helium-Arbeitsstandardbehälter vor einer anstehenden Neubefüllung an.

²⁷siehe Messung von "nassen" Luftstandards Kap.3.2.1

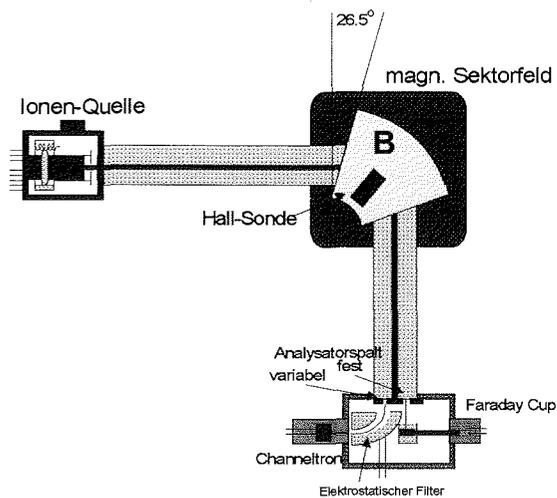


Abbildung 2.6: Sektorfeld-Massenspektrometer

und die Kryofalle auf 45K geheizt, um Helium zu desorbieren. Das Helium wird dann nach dem Öffnen des Ventils VSME in das Sektorfeld-Massenspektrometer (SMS) eingelassen. Nach dem Einlaßvorgang in das SMS wird die Aktivkohle auf 75K geheizt, um Restgase (Neon, sofern vorhanden) zu desorbieren. Die Gase werden von einer Ionen-Getter-Pumpe abgepumpt.

2.5.4 Sektorfeld-Massenspektrometer (SMS)

Das Massenspektrometer ist konstruiert und gebaut von der Firma MAP²⁸ und besteht im wesentlichen aus vier Einheiten (Abb. 2.6), die hier kurz beschrieben werden.

- Ionenquelle
Die Ionen werden innerhalb des Ionisationsraumes durch Stöße mit Elektronen ($E \approx 100 \text{ eV}$) erzeugt. Entscheidend für die Empfindlichkeit des gesamten Systems ist der Emissionsstrom²⁹, die Beschleunigungsspannung und die Fokussierung des Ionenstrahls. Letzteres wird von den elektrischen Feldern der *Repeller*-Platte, den *Halb*-Platten und dem Feld zweier äußerer Permanentmagneten bestimmt. Außerdem hängt die Ionisationsrate von der Teilchendichte in der Ionenquelle ab. Die Ionenquelle ist vom Nier-Typ. Eine Beschreibung der Ionenoptik findet man bei Wallington [Wall71].
- magnetisches Sektorfeld
Ein magnetisches Sektorfeld ist ein homogenes Magnetfeld innerhalb einer begrenzten Region bzw. eines Sektors. Die Ionen bewegen sich in diesem Sektor auf Kreisbahnen mit dem Radius:

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2m}{q} \cdot U_b} \quad (2.9)$$

²⁸Mass Analyser Products Ltd Großbritannien

²⁹Emissionsstrom $\sim 2 \text{ mA}$, Trap-Strom $500 \mu\text{A}$

Hier ist die Beschleunigungsspannung U_b , die Ionenladung q , die Ionenmasse m und die Magnetfeldstärke B so gewählt, daß der Radius 15 cm beträgt. Eine temperaturstabilisierte Halbleiter-Hallsonde ist fest im homogenen Bereich des Magneten angebracht und mißt das Magnetfeld³⁰. Dieses Signal wird zur Steuerung des Magnetstromes benutzt. Die optische Achse liegt im Winkel von 26.5° zur Normalen der Einschubebene des Magneten (*extended geometry*). Dies dient der Fokussierung des Ionenstrahls und verbessert die Auflösung.

- ⁴He-Messung

Die ⁴He-Ionen werden mit einem Faraday-Cup als Spannungsabfall an einem $10^{10} \Omega$ -Widerstand gemessen. Ein vor dem Faraday-Cup eingebauter Analysatorspalt definiert die Auflösung, die für ⁴He 0.023 amu beträgt. An einem vor dem Cup eingebauten sog. Suppressor wird eine Gegenspannung von etwa -100 V angelegt, um zu verhindern, daß Sekundärelektronen, die durch die Ionen (~ 4 KeV) aus den Metallwände herausgeschlagen werden, das Ergebnis verfälschen. Der noch nachweisbare Ionenstrom beträgt ca. 10^{-15} A. Bei Luftstandardmessungen im Tritium-Meßmodus beträgt die ⁴He-Teilchenzahl im Spektrometer etwa $4.3 \cdot 10^{11}$, der gemessene Ionenstrom ca. $1.3 \cdot 10^{-12}$ A $\cong 8 \cdot 10^6$ ⁴He-Ionen/s.

- ³He-Messung

Die ³He-Ionen wurden bis zum Juni 1996 mit einem Gittermultiplier nachgewiesen. Eine Multiplierspannung von 3.7 KV verstärkte die auf der ersten Dynode ausgelösten 1 - 3 Elektronen um den Faktor 10^6 . Dieser Stromstoß wurde mit einem Vorverstärker verstärkt und von einer Zähl Elektronik registriert. Ab Juni 1996 wurde der Multiplier durch ein Channeltron ersetzt, welches bei einer Spannung von 2 KV betrieben wird. Ein elektrostatischer Filter vor dem Multiplier bzw. Channeltron dient der Elimination von Streuionen. Ein Diskriminator ist dem Vorverstärker nachgeschaltet, um thermisches Rauschen und Ereignisse, die durch weiche Röntgenstrahlung ausgelöst werden können, zu unterdrücken. Bei geeigneter Einstellung werden keine Ereignisse registriert, die auf thermisches Rauschen zurückzuführen sind. Ein Vergleich der Zählraten mit den Ionenströmen am Faraday-Cup bei Luftstandardmessungen zeigt, daß jedes am Detektor eintreffende Teilchen auch registriert wird. Die Einstellung des Diskriminators ist auch entscheidend für die Nachweisgrenze der ³He-Ionen. Sie liegt zur Zeit bei $1.2 \cdot 10^{-16}$ Nml ³He im Spektrometervolumen, entsprechend etwa 0.05 cps³¹. Ein variabler Analysatorspalt wird so justiert, daß für die Masse 3 der Peak vom Wasserstoff (HD und H₃) vom ³He-Peak vollständig separiert ist. Das Auflösungsvermögen beträgt dann etwa 1/200amu [MAP87] (s. auch Kap.3.1.2)

Das Volumen des Spektrometers beträgt 1.6 Liter und wird zwischen den Messungen über das Ventil VSMP mit einer Ionen-Getter-Pumpe (Varian 30 L/S) bepumpt. Zusätzlich ist ein H₂-Sorptionsgetter (Saes GP50) installiert, der auch während der Messung den H₂-Untergrund reduziert. Das System kann nach Kontakt mit der Atmosphäre ausgeheizt und mit dem Pumpsystem APS bepumpt werden.

³⁰Drift < 1 μ V/K

³¹counts per second

2.5.5 Umstellung des Spektrometers auf Tritium-Modus

Das Meßsystem wird alternierend zur Messung von Helium und Neon in Seewasserproben und zur Messung von Tritiumproben benutzt.

Das Spektrometer hat hinsichtlich der geringen ^3He -Mengen im Tritium-Meßmodus andere Anforderungen bezüglich der Nachweisempfindlichkeit zu erfüllen als bei Messungen im Helium-Meßmodus. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang eine neue Justierung der Ionenoptik. Wie die Parameter im einzelnen variiert werden müssen, hängt vom Gesamtzustand der Ionenquelle ab, z.B. von Verschmutzungsgrad der Isolatoren, Alter des Heizfadens, etc. Zu Beginn jeder Tritium-Meßphase hat diese Justierung erneut zu erfolgen.

Im Spektrometer muß zusätzlich eine Reduzierung des Untergrunds erfolgen. Im direkten Anschluß an Messungen im Helium-Meßmodus desorbieren erhebliche Mengen von implantiertem Helium aus den Metallwänden (Memory-Effekt). Nach etwa einer Woche Pumpzeit ist die Helium-Desorptionsrate auf einen akzeptablen Wert gesunken. In Laufe der Tritium-Meßphase verringert sich die Desorptionsrate langsam weiter (s. auch Kap.3.1.1 u. Abb.3.4). Die Diskriminatorwerte für die Multipliersignale werden gegenüber dem Betrieb im Helium-Meßmodus geringfügig erhöht, um thermisches Rauschen und Ereignisse, die nicht von ^3He -Ionen auslöst werden, auf ein Minimum zu reduzieren. Dabei müssen nur sehr geringe Verluste in der Empfindlichkeit in Kauf genommen werden.

In den anderen Einheiten des Meßsystems konnte kein *Memory*-Effekt aufgrund vorheriger Heliumprobenmessungen nachgewiesen werden. Vor dem Beginn eines Tritium-Meßmodus sollte jedoch ein Lecktest des gesamten Systems und besonders der Luftstandardeinheit durchgeführt werden.

Kapitel 3

Auswertung

In diesem Kapitel wird beschrieben, wie wir aus den Signalen der ^3He - und ^4He -Messungen Stoffmengen erhalten, die sich in Tritiumkonzentrationen der Wasserproben umrechnen lassen. Dazu wurde insbesondere die Stabilität im Routinebetrieb und das Verhalten des Systems für kleine Heliummengen untersucht. Im weiteren werden Fehlerquellen und Korrekturen beschrieben.

3.1 Datenaufnahme

Im Routinebetrieb erfolgen in einer Woche im günstigen Fall etwa 100 Tritiumprobenmessungen. Es hat sich gezeigt, daß es notwendig ist, eine ständige Kontrolle der Betriebsparameter durchzuführen. So werden zusätzlich wöchentlich etwa 100 weitere Messungen zur Kalibration und zur Erfassung von Kontaminationen des Systems durchgeführt. Die folgende Tabelle bezeichnet die verschiedenen Meßmodi und gibt deren Verwendungszweck an:

Bezeichnung Abkürzung	Anzahl pro Meßtag	Meßmodus	Aufgabe
Luftstandard LStd	6 – 8	definierte Luftmenge wird mittels Pipetten in die Probenaufbereitungseinheit und das Meßsystem eingelassen	Kontrolle der zeitlich variierenden Empfindlichkeitsänderung
nasser Luftstandard nLStd	1 – 2	definierte Luftmenge wird in das Probenpack expandiert und mit Wasserdampf in die Probenaufbereitungseinheit und das Meßsystem transferiert	Kontrolle des Transferverhaltens der Probeneinlaßeinheit und der ersten Probenaufbereitungseinheit
Gas-Blank GBlk	4 – 6	Leer-Messung, identisch zur Luftstandardmessung ohne jedoch Luft in das System einzulassen	Überprüfen der Leckraten in der Probenaufbereitungseinheit und Erfassung der Variation des Ausgasungsverhaltens der Spektrometerbauteile
Wasser-Blank WBlk	3 – 4	identisch zur Wasserprobenmessung, wobei der Inhalt eines bereits entgasten Kolbens vermessen wird	Überprüfen der Leckraten der Probeneinlaßeinheit

Abb.3.1 zeigt einen schematischen Überblick vom Ablauf einer Messung. Die Steuerzeiten sind für alle Meßmodi identisch¹. Es sind zwei Verfahren implementiert, die es erlauben, Proben mit hohen Heliumkontaminationen meßtechnisch zu identifizieren:

¹Abweichungen von diesem Ablauf sind nur für Wasserproben oder nasse Blanks vorgesehen, die hoch mit atmosphärischer Luft kontaminiert sind.

Meßsystem: Ablauf und Parameter der Routinemessung im Tritium-Modus

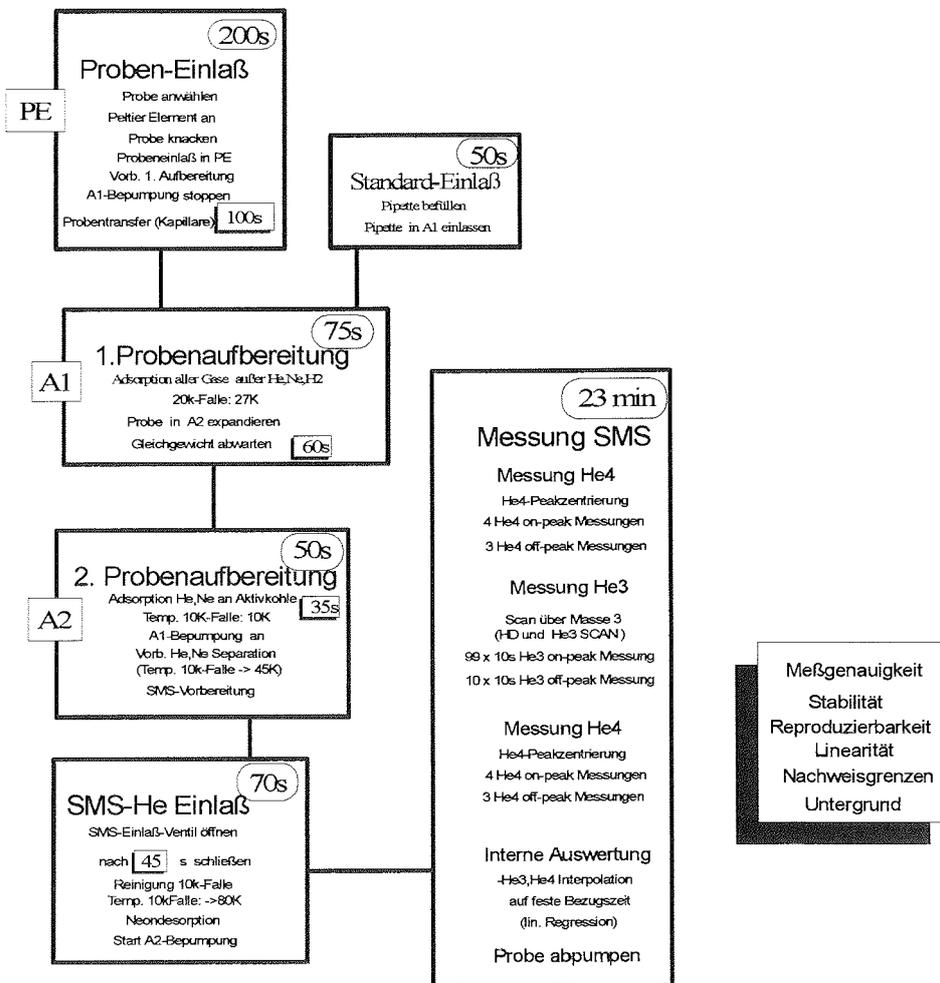


Abbildung 3.1: Schematischer Überblick vom Meßablauf;
 Die Funktionen der einzelnen Einheiten sind aufgelistet, rechts oben ist die ungefähre Dauer für den Ablauf dieser Operationen eingetragen.

1. Zu Beginn des Probeneinlasses² wird der Druck vor der Probenaufbereitungseinheit A1 kontrolliert. Wird ein Druck von etwa 30 mbar³ überschritten, so wird die Probe nicht weiter transferiert und sofort abgepumpt.
2. Eine weitere Kontaminationskontrolle wird durch die Messung eines Teils der Probengase im QMS durchgeführt. Liegt das Signal der ⁴He-Messung etwa über dem 50-fachen von dem einer Luftstandardmessung, so wird diese Probe ebenfalls abgepumpt. Im Anschluß an eine kontaminierte Probe wird automatisch ein Gas-Blank gemessen.

Das rechtzeitige Erkennen und Abpumpen von hoch kontaminierten Proben hat den Vorteil, daß diese Proben das weitere System nicht mehr verschmutzen. Besonders kritisch sind große Heliummengen im SMS, die noch mehrere Stunden nach einer Kontamination zu hohen Ausgasungsraten für implantiertes Helium führen (s. auch Kap.3.1.1).

Nachdem die Probengase auf die Aktivkohle der Probenaufbereitungseinheit A2 adsorbiert sind, beginnt das Heizen der Kryofalle auf 45K und das Schließen des Pumpventils VSMP im SMS. Ist die Desorbitionstemperatur erreicht, wird das Ventil VSME geöffnet und die Gase expandieren in das SMS. Nach 45 s ist eine Äquilibration der Gase erreicht. Dann wird das Ventil VSME geschlossen und die Messungen im SMS beginnen. Die SMS-Messung für Helium läuft im wesentlichen in folgenden Schritten ab:

- ⁴He-Peakjustierung
Ein voreingestelltes Intervall um die Masse 4 wird abgescannt. Der Peak ist gefunden, wenn die Halbwertshöhen des Peaksignals an beiden Peakflanken bis auf kleine Abweichungen übereinstimmen.
- 4 Messungen ⁴He-*on-peak*
- 3 Messungen ⁴He-*off-peak*
Die *off-peak* Position hat einen $\frac{e}{m}$ -Abstand zur Peakmitte, der durch eine feste Hallspannungsdifferenz vorgegeben ist.
- ³He-Peakjustierung
Es wird ein Scan über die Massen von ³He und HD/H₃ durchgeführt. Das Scan-Intervall um die Masse 3 ist ebenfalls voreingestellt. Es werden je Magnetfeldstärke-einstellung die Ereignisse für ein Zeitintervall von 1 s aufsummiert. In der Routine wird der HD/H₃-Peak ohne Schwierigkeiten identifiziert. Die Zählraten für ³He sind bei Tritium-Messungen zu gering, um darauf eine sinnvolle Justierung vorzunehmen. Aus der Summe vieler Untersuchungen wurde eine Hallspannungsdifferenz zwischen dem HD/H₃- und dem ³He-Peak ermittelt, die bei allen Messungen nach Identifizierung des HD/H₃-Peak zur Justierung des ³He-Peaks dient.
- 99 Messungen ³He *on-peak* mit je 10 s Integrationszeit.
- 10 Messungen ³He *off-peak* mit je 10 s Integrationszeit.
Die *off-peak* Position liegt zwischen dem ³He und dem ¹²C⁴⁺ Peak.

²nach dem Aufbrechen des Kolbens und vor dem Öffnen des Ventils VKAP

³Der Wasserdampfdruck bei Betrieb des Peltier-Elements beträgt hier etwa 8 mbar. Der Schwellenwert von 30 mbar muß je nach Kalibration des Drucksensors gewählt werden (hier wird eine Pirani-Meßzelle verwendet).

- Wiederholung der ^4He -Messungen

Die folgende Tabelle gibt den zeitlichen Ablauf wieder:

Zeit nach Einlaß [s]	Operation
0	Einlaßzeitpunkt
44	Beginn ^{20}Ne -Scan
53	Beginn 4 ^{20}Ne -on-peak-Messungen
69	Beginn 3 ^{20}Ne -off-peak-Messungen
87	Beginn ^4He -Scan
93	Beginn 4 ^4He -on-peak-Messungen
109	Beginn 3 ^4He -off-peak-Messungen
118	Beginn ^3He und H_3 -Scan
158	Beginn 99 ^3He -on-peak-Messungen à 10s
1192	Beginn 10 ^3He -off-peak-Messungen à 10s
1303	Beginn 4 ^4He -on-peak-Messungen
1319	Beginn 3 ^4He -off-peak-Messungen
1334	Beginn ^{20}Ne -Scan
1340	Beginn 4 ^{20}Ne -on-peak-Messungen
1356	Beginn 3 ^{20}Ne -off-peak-Messungen
1364	Ende

Die Neon-Signale werden nicht weiter ausgewertet, da sie auch für Luftstandard-Messungen nicht signifikant vom Untergrund verschieden sind.

Die ^3He -Ionen werden als einzelne unabhängige Ereignisse im Multiplier bzw. Channeltron nachgewiesen. Somit unterliegen die Signale der Binominalverteilung. Wir nehmen hier zur Vereinfachung der Analyse eine Poisson-Verteilung an⁴:

$$P(x, \bar{x}) = \frac{1}{x!} (\bar{x})^x e^{-\bar{x}} \quad (3.1)$$

$P(x, \bar{x})$ gibt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten des Wertes x bei dem Mittelwert \bar{x} an. Diese Kenntnis machen wir uns zunutze, um einzelne 10s-Signalintervalle mit extrem hohen Summen von Ereignissen (sog. *Spikes*) zu eliminieren⁵. Für die 10s-Intervalle mit hohen Zählraten wird die Wahrscheinlichkeit des Auffindens $P(x_{hoch}, \bar{x})$ berechnet. Ist diese Wahrscheinlichkeit kleiner als ein gesetzter Wert, so wird x_{hoch} eliminiert. Dann wird \bar{x} neu berechnet und die Prozedur erneut angewandt. Dieses Verfahren hat sich als sehr effektiv erwiesen, da sich nach unserer Erfahrung die *Spikes* deutlich von den Zählraten von Messungen im Kalibrationsbereich unterscheiden. Es besteht deshalb nur eine sehr geringe Wahrscheinlichkeit, daß bei Messungen mit geringen Zählraten *Spikes* erkannt werden, während die gleichen *Spikes* bei hohen Zählraten unerkant blieben. Eine Verlängerung der einzelnen Meßintervalle würde die Identifikation von *Spikes* erschweren und ist daher nicht ratsam.

3.1.1 Signaländerung während der Messung

Die ^3He - und ^4He -Signale werden bei der Auswertung in Relation gesetzt. Somit ist eine zeitliche Symmetrie der Messungen um einen Zeitpunkt wünschenswert. Für

⁴Die Summe der Ereignisse ist immer größer als 100

⁵Diese können durch hochfrequente elektromagnetische Pulse verursacht werden (z.B. Startvorgang in Leuchtstofflampen)

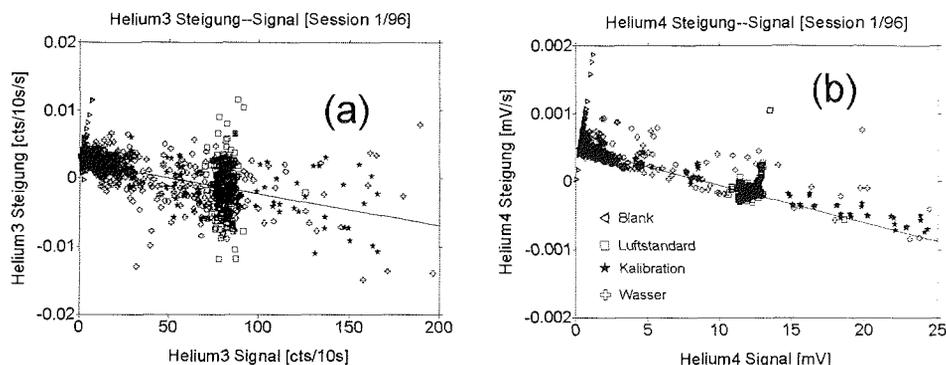


Abbildung 3.2: Signaländerung im SMS während einer Messung aus Daten einer repräsentativen Meßperiode

(a) zeitliche Änderung der ^3He -Signale während einer Messung gegen mittleres ^3He -Signal der Messung (Januar 1996)

(b) zeitliche Änderung der ^4He -Signale während einer Messung gegen mittleres ^4He -Signal der Messung (Januar 1996)

die *on-peak*-Signale wird eine lineare Regression durchgeführt und die zeitliche Signaländerung berechnet. Als Ergebnis einer Messung werden alle Auslesungen auf einen mittleren Meßzeitpunkt (620 s nach Einlaß) bezogen. Für die *off-peak*-Signale gehen wir davon aus, daß sie keiner zeitlichen Drift unterliegen. Das Nettosignal errechnet sich als Differenz des *on-peak*-Signals, das auf die Bezugszeit bezogen wird, und dem gemittelten *off-peak*-Signal.

Abb.3.2 zeigt die Änderung der SMS-He-Signale in Signal/s während einer Messung für verschiedene Meßmodi als Funktion der mittleren Signalthöhen. Die Messungen der gewählten Meßperiode sind repräsentativ für andere Meßperioden. Man erkennt für niedrige Signale eine positive Signaländerung (Anwachsen des Signals) während der Messung und für hohe Signale eine negative Signaländerung mit der Zeit. In Abb.3.2(b) kann man für alle Meßmodi und für unterschiedliche Signalthöhen eine untere Grenze der Signaländerung erkennen. Eine lineare Regression für Werte aus einem schmalen Intervall oberhalb dieser unteren Grenze, ergibt einen Abfall von $5.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, d.h. während einer 23-minütigen Messung nimmt das ^4He -Signal um 8% ab. Bei den ^3He -Messungen ist die Signaländerung nicht so deutlich mit der Signalthöhe korreliert. Eine untere Grenze ist nicht eindeutig zu identifizieren. Eine lineare Regression über eine Auswahl von Daten ohne extreme Ausreißer liefert für ^3He eine Signaländerung von $4.8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Im Rahmen der Fehler nimmt die Signalthöhe für bei Isotope in gleichem Maße ab.

Abb.3.3 zeigt die ^3He - und ^4He -Daten der Blank-Messungen aus Abb.3.2. Für ^4He -Blank-Messungen zeigt sich eine hohe Korrelation zwischen der zeitlichen Signaländerung und dem Signal, das auf 620 s nach dem Einlaß bezogen ist ($t=620\text{s}$). Daraus kann man schließen, daß bei Blank-Messungen alle detektierten ^4He -Ionen während der Messung in das Spektrometervolumen eingedrungen sind. Für ^3He ist aus den Signalen der Gesamtheit aller ^3He -Blank-Messungen eine ähnliche Korrelation erkenn-

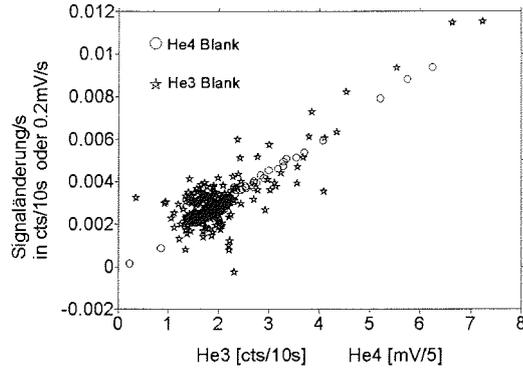


Abbildung 3.3: zeitliche Änderung der ^3He - und ^4He -Signale während einzelner Blank-Messungen gegen mittleres ^3He - bzw. ^4He -Signal der jeweiligen Messung (Meßperiode Januar 1996)

bar, so daß man auch hier annehmen kann, daß im langfristigen Mittel die detektierten ^3He -Ionen in das Spektrometer eindringen. Aus den Daten einer einzelnen ^3He -Blank-Messung kann keine Aussage über die Prozesse gemacht werden, welche die Änderung der Ionenkonzentration im Verlauf einer Messung bestimmen.

Geht man davon aus, daß die Empfindlichkeit für diese Betrachtungen während einer Messung konstant ist, d.h. also das Verhältnis von Signaländerung zu Signal konstant ist, kann man die Signale direkt Teilchenmengen zuordnen. So läßt sich schließen, daß sich während der Messung die Teilchenkonzentration in der Ionenquelle ändert. Ionen werden in Metalloberflächen implantiert, so daß sie für weitere Ionisierungsvorgänge nicht mehr zu Verfügung stehen (Zehrung). Diese Prozesse sind, wie aus Abb. 3.2(b) ersichtlich, in guter Näherung proportional zur Teilchenmenge: $\frac{dn}{dt} \propto n$. Zusätzlich gasen Heliumatome aus den Oberflächen aus (Abb. 3.3). Man kann also folgendermaßen die Teilchenzahländerung beschreiben:

$$\frac{dn}{dt} = -\gamma n + \kappa \quad (3.2)$$

Mit der Teilchenmenge zum Zeitpunkt des Einlaßes $n(t=0) = n_0$ ist:

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-\gamma t} + \frac{\kappa}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) \quad (3.3)$$

Wie aus den Abb.3.2(b) und Abb.3.3 zu erkennen ist, ließe sich für ^4He eine Korrektur auf den Einlaßzeitpunkt durchführen. Die mit einer linearen Regression berechnete zeitlichen Signaländerung aus den 99 Meßintervallen für ^3He weist besonders für kleine Signale hohe Fehler auf (bis zu 100% für Blank-Messungen). Eine Korrektur der Signale auf den Einlaßzeitpunkt erhöht den Fehler der ^3He -Messung. In Abb.3.4 sind ^3He - und ^4He -Signale von Blank- und Standardmessungen für die Meßperiode Januar 1/96 mit Bezug auf den Einlaßzeitpunkt ($t=0$) und Bezug auf einen mittleren Meßzeitpunkt ($t=620\text{s}$) dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, daß sich entsprechend der Korrelation von Signal-Signaländerung aus Abb.3.2(b) die ^4He -Signale mit Bezug auf den Einlaßzeitpunkt gegenüber den ^4He -Signalen mit Bezug auf $t=620\text{s}$ für Blankmessungen erheblich verringern und für Standardmessungen leicht erhöhen. Auch für

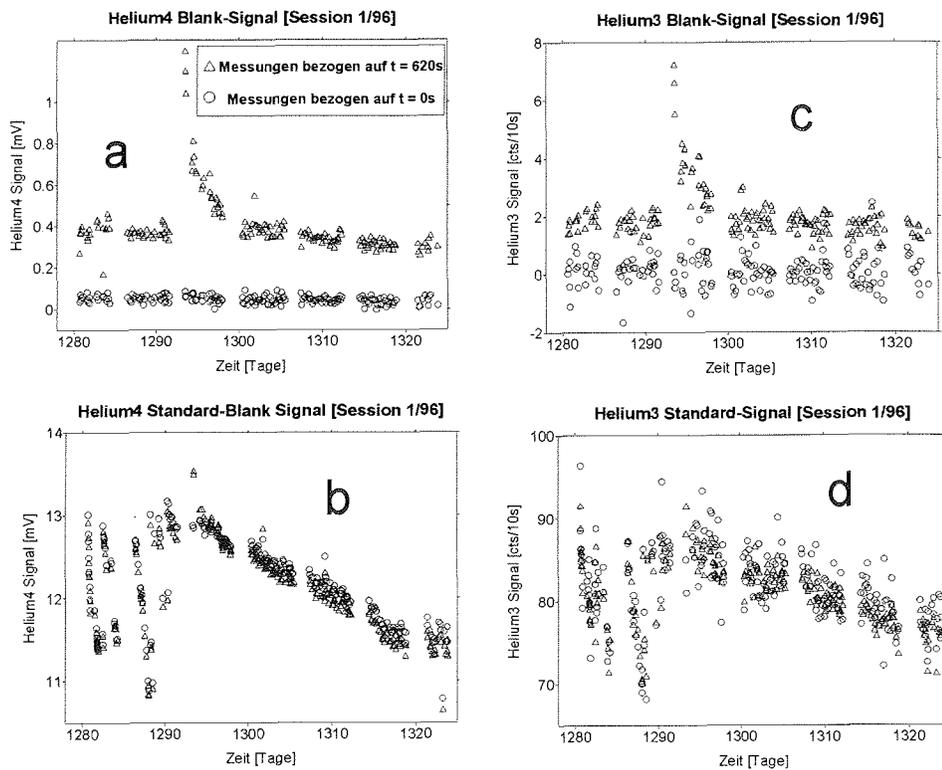


Abbildung 3.4: Vergleich der Signale bezogen auf den Einlaßzeitpunkt ($t = 0$ s, Dreiecke) und bezogen auf den mittleren Zeitpunkt der Messungen ($t = 620$ s, Kreise) für eine repräsentative Meßperiode im Januar/Februar 1996

- (a) ^4He Signale von Blankmessungen mit Bezug auf $t=0$ und $t=620$ s
- (b) ^4He Signale von Standardmessungen mit Bezug auf $t=0$ und $t=620$ s
- (c) ^3He Signale von Blankmessungen mit Bezug auf $t=0$ und $t=620$ s
- (d) ^3He Signale von Standardmessungen mit Bezug auf $t=0$ und $t=620$ s

^3He ist bei einem Bezug der Signale auf den Einlaßzeitpunkt eine Verringerung der Blanksignale zu erkennen. Dies erwartet man für die hier relevanten physikalischen Prozesse wegen ähnlicher Eigenschaften für beide Isotope. Jedoch muß man für ^3He eine Verdoppelung der Streuung verzeichnen. Wenn man die Tage 1292 – 1300 ausgrenzt, beträgt die Standardabweichung der Signale (Bezugszeit $t=620\text{s}$) der Blankmessungen von einem zeitlichen Trend, der durch ein Polynom höherer Ordnung angefitet wird⁶. $0.25\text{ counts}/10\text{ s}$. Bezieht man die Signale derselben Messungen auf den Einlaßzeitpunkt, erhöht sich die Standardabweichung auf $0.5\text{ counts}/10\text{ s}$. Auch für die ^3He -Signale der Luftstandardmessungen erhöht sich die Streuung bei Bezug der Auslesungen auf den Einlaßzeitpunkt. Da diese Messungen im wesentlichen verwendet werden, um die Stabilität des Systems zu beschreiben, werden die Signale auf den Zeitpunkt $t=620\text{ s}$ nach dem Einlaß bezogen.

Das Spektrometer zeigt nach langem Einschluß oder großen Mengen von Helium ein hohes *Memory*. Nach einem Einschluß eines Luftstandards im Spektrometer für 14 Stunden⁷ findet man für die ersten drei Tage eine Zeitkonstante für das Abklingen der Ausgasung von etwa 3 Tagen. Danach nimmt die Ausgasungsrate um etwa 1% pro Tag ab (Abb.3.4). Es sind Mechanismen eingerichtet worden, um große Heliummengen, wie sie z.B. bei unvollständiger Entgasung des Probenwassers in der Probe verbleiben, zu detektieren und sie nicht in das SMS einzulassen (s. S.42). Wegen des *Memory* sollte nach Beendigung der Messungen im Heliummodus etwa eine Woche vergehen, bis mit der Messung von Tritiumproben begonnen wird. Es ist auch ratsam, Proben mit geringen Tritiumkonzentrationen wegen der anfangs höheren Ausgasungsrate nicht zu Beginn einer Meßphase zu messen.

Ein Anteil von etwa $1.7 \cdot 10^{-5}$ der ^3He -Atome und $1.9 \cdot 10^{-5}$ der ^4He -Atome werden pro Sekunde mit den Detektoren nachgewiesen. Nimmt man an, daß **alle** Ionen, die während einer Messung erzeugt werden, auch implantiert werden und somit für eine erneute Ionisierung nicht mehr zur Verfügung stehen, dann beträgt der Anteil der nachgewiesenen Ionen $\frac{1}{3}$ der implantierten Ionen (s.S.46) und damit an den erzeugten Ionen. Mit diesen Annahmen erhält man eine Transmission von etwa 33%.

3.1.2 Spektrometerscans

Die Scans für ^3He und ^4He werden jeweils um ein Intervall der jeweiligen Massen durchgeführt, das durch vorherige Messungen festgelegt wurde. Wird ein Peak nicht gefunden, kann der Scan ausgedehnt werden⁸.

Abb.3.5 stellt die zeitliche Variation der Peak-Positionen dar. Die Variationen zeigen einen langfristigen Trend, so daß wir davon ausgehen, daß die Peak-Position während einer Messung nicht variiert. Korrelationen zwischen der Peak-Position und der Signalthöhe sind nicht festzustellen. Beginnen nach längeren Unterbrechungen die Routinemessungen mit einer Blank-Messung, ist es jedoch möglich, daß der ^4He -Peak nicht identifiziert wird und somit auch die Messung unbrauchbar ist.

Im Tritium-Meßmodus sind die ^3He -Mengen im Spektrometer sehr klein, so daß eine direkte Identifizierung des ^3He -Peaks nur durch lange Integrationszeiten möglich

⁶hier Polynom 5.ter Ordnung

⁷s. Abb.3.4 Tag 1292

⁸Dies ist teilweise nach längeren Standzeiten, Umbauten an der Quelle, starken Temperaturschwankungen oder nach dem Ausheizen des SMS nötig.

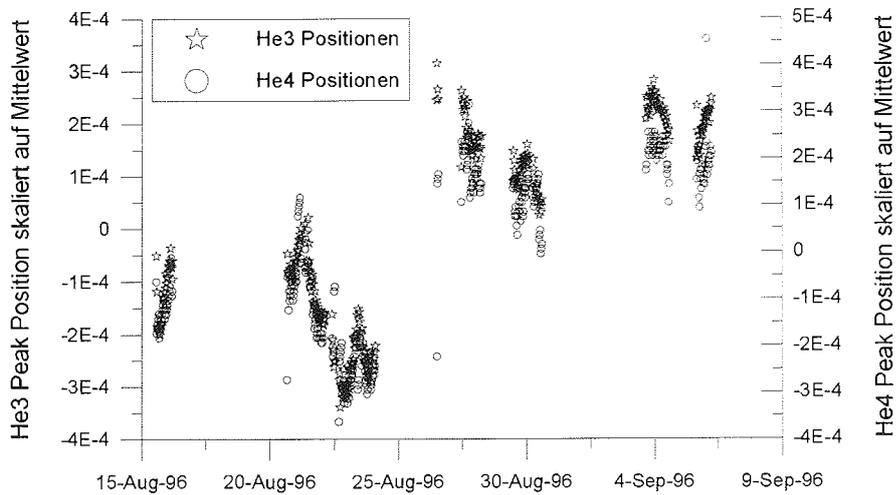


Abbildung 3.5: zeitliche Variation der ^3He - und ^4He -Peak-Positionen über $3\frac{1}{2}$ Wochen

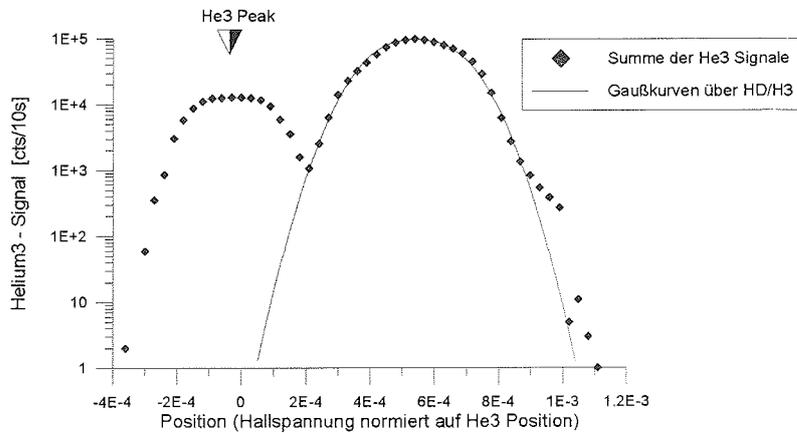


Abbildung 3.6: Summe der Signale von 330 Scans über Masse 3. Die durchgezogene Linie stellt eine Approximation des HD/ H_3 -Peaks durch Überlagerung zweier Gaußkurven dar. x-Achse: Die Hallspannungsdifferenz ist auf den ^3He -peak normiert.

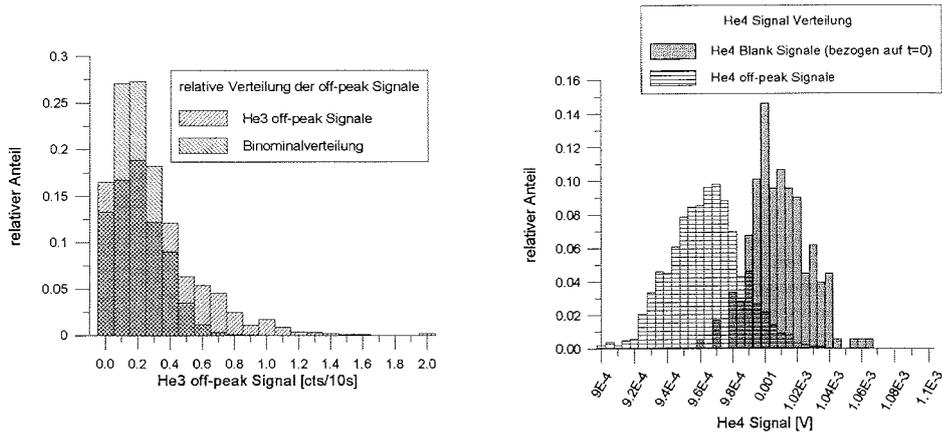


Abbildung 3.7:

- (a) relative Verteilung der ^3He -*off-peak*-Signale von 1019 Messungen
 (b) relative Verteilung der Signale von 1019 ^4He -*off-peak*-Messungen und relative Verteilung der Signale von 178 Blank-Messungen (Bezug auf $t=0$)

wäre. Wir benutzen deshalb den HD/ H_3 -Peak, um die ^3He -Position indirekt zu bestimmen. Zur ^3He -Messung wird das Magnetfeld von der HD/ H_3 -Peak-Position um einen voreingestellten Betrag der Hallspannung geändert. Die Differenz beträgt $\Delta(HD^+ - ^3\text{He}^+) = 5.9 \cdot 10^{-3}$ amu. Dabei gehen wir davon aus, daß die Differenz der Magnetfeldstärke zwischen dem ^3He -Peak und dem HD/ H_3 -Peak durch eine hinreichend konstante Sensitivität der Hallsonde gegeben ist. Der HD- und H_3 -Peak können nicht voneinander aufgelöst werden ($\Delta(\text{H}_3^+ - HD^+) = 1.55 \cdot 10^{-3}$ amu). Eine konstante Differenz der Magnetfeldstärke impliziert ein konstantes HD/ H_3 -Verhältnis, da sich sonst der HD/ H_3 -Peak zur einen oder anderen Verbindung verschieben würde. Das könnte bedeuten, daß die ^3He -Messung nicht mehr auf dem Peak-Maximum erfolgen würde. Ein H_2 -Getter reduziert auch während der Messung den Wasserstoff, so daß wir für alle Wasserstoffisotope von einem stationären Gleichgewicht ausgehen.

Die Summen der Signale von 330 Scans über die Masse 3 werden in Abb.3.6 dargestellt. Deutlich kann der ^3He -Peak von HD/ H_3 getrennt werden (log. Skala!). Geht man davon aus, daß der HD/ H_3 -Peak durch die Überlagerung zweier Gaußkurven beschrieben werden kann, so sind auf dem ^3He -Peak keine HD-Ionen zu erwarten. Auch andere getreute Ionen sind auf der ^3He -Masse nicht nachzuweisen. Dies wird auch durch Blankmessungen bestätigt, die bei einem Bezug der Signale auf den Einlaßzeitpunkt Zählraten ergeben, die von denen der *off-peak*-Signale nicht zu unterscheiden sind.

Abb.3.7(a) zeigt die relative Verteilung der ^3He -*off-peak*-Signale im Vergleich mit der Binominalverteilung aus den Daten dieser Messungen. Die Diskrepanz deutet darauf hin, daß nicht nur die Zählstatistik die Verteilung der ^3He -*off-peak*-Signale bestimmt. Eine langfristige Drift der *off-peak*-Signale ist nicht festzustellen. Wir gehen davon aus, daß kurzzeitige Störungen während der Messungen die *off-peak*-Zählraten erhöhen und die Verteilung der Signale verbreitert. Wir nehmen an, daß diese Störungen in gleichen Maße bei der Erfassung der *on-peak*-Signale bestehen. Aus diesem Grund wird als weiter verwertbares Signal für eine ^3He - und ^4He -Messung das Netto-

Signal, nämlich die Differenz von *on-peak*-Signal und *off-peak*-Signal verwendet.

Der ^4He -Peak ist eindeutig zu identifizieren. Da die Spaltbreite vor dem Faraday-Cup größer ist als die Streubreite der ^4He -Ionen, findet man ein ausgeprägtes Plateau. Bei Blank-Messungen ist dieses Plateau nicht ausgebildet. Deshalb wird bei Blankmessungen als ^4He -Peak-Position die Position der vorherigen Messung benutzt.

Abb.3.7(b) zeigt die relative Verteilung der Signale von 1019 ^4He -*off-peak*-Messungen und die relative Verteilung der Signale von 178 Blank-Messungen bei Bezug auf den Einlaßzeitpunkt. Bezieht man die Signale der ^4He -Blankmessungen auf den Einlaßzeitpunkt, so liegen sie konstant 0.05 mV über den jeweiligen Signalen der *off-peak*-Messungen. Da die Massendifferenz $\Delta(^4\text{He}^+ - ^{12}\text{C}^{3+}) = 2.6 \cdot 10^{-3}$ amu beträgt und hier nicht aufgelöst wird, kann ein unbestimmter Anteil der detektierten Ionen aus $^{12}\text{C}^{3+}$ -Ionen bestehen. Möglicherweise ist auch eine lineare Extrapolation der Signale auf den Einlaßzeitpunkt wegen Gl. 3.3 nicht ausreichend.

Ergebnisse:

- Ein Bezug der Signale auf den Einlaßzeitpunkt würde besonders für ^3He den Fehler der Einzelmessung erhöhen. Deshalb ist der Bezug der ausgelesenen Signale auf einen Zeitpunkt, der für alle Messungen etwa den zeitlichen Schwerpunkt darstellt, vorzuziehen.
- Für jede Messung müssen die *off-peak*-Signale ermittelt werden.
- Die Auflösung des ^3He -peaks ist voll ausreichend. Die Identifizierung der ^3He - und ^4He -peaks gelingt ohne Schwierigkeiten. Die zeitliche Drift der Peaks während einer Messung ist nicht nachweisbar und wird als vernachlässigbar betrachtet.

3.2 Kalibrierung

Zur Auswertung der Messungen werden nur die ^3He - und ^4He -Signale des SMS berücksichtigt. Die atmosphärische Neonkonzentration beträgt etwa das dreifache der Heliumkonzentration. Da jedoch nur etwa 1% des Neons von der 10K-Falle bei einer Desorptionstemperatur von 45K in das SMS eingelassen wird, sind die Neon-Signale sehr klein und bleiben daher ohne Bedeutung. Außerdem schwanken die Neon-Mengen im SMS sehr, da die desorbierte Neonmenge sehr stark von der Desorptionstemperatur abhängt [Glan91], und diese nur auf 0.05K genau gehalten werden kann. Die Signale der Neon- und Helium-Messungen im QMS sind ebenfalls sehr klein⁹ und unterliegen starken Schwankungen.

Um aus den Signalen die Stoffmengen der Proben zu erhalten, muß das System regelmäßig kalibriert werden. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Berechnung der Stoffmenge eines Isotops n^i aus den Meßsignalen S folgendermaßen beschrieben werden kann:

$$n^i = f(t, S_{mode}^i, S_{mode}^j) \quad (3.4)$$

mit i, j für ^3He und ^4He und $mode$ für alle in Tab.3.1 aufgelisteten Meßmodi.

3.2.1 Zeitliche Variation der Empfindlichkeit

Pro Tag werden bis zu zehn Luftstandards gleicher Größe gemessen, so daß nach einer einen Monat dauernden Meßphase etwa 150 Messungen zur Verfügung stehen. Somit läßt sich sehr detailliert jede Veränderung der Empfindlichkeit E erfassen: $E(t) = \frac{S(t)}{n_0}$ ¹⁰. Die Gasmenge n der dazu benutzten Luftstandards wird durch Einlassen von einer großen Pipette Luft in die Aufbereitungseinheit zur Verfügung gestellt und beträgt etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ Nm}^{11}$. Das Signal, mit dem die Empfindlichkeitsbestimmung durchgeführt wird, ist auf den Zeitpunkt $t=620\text{s}$ nach dem Einlaß bezogen. Von diesem Signal wird das Signal der Blankmessungen subtrahiert, welches sich durch Interpolation der Blankmessungen auf den mittleren Zeitpunkt der LSg-Messung ergibt. Abb.3.8 zeigt die für eine Meßperiode repräsentative zeitliche Änderungen der ^3He - und ^4He -Empfindlichkeiten für Luftstandardmessungen. Außerdem ist die Variation des Verhältnisses der $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Empfindlichkeiten dargestellt. Die angegebenen Fehler sind die Standardabweichungen der Differenzen der Signale von dem interpolierten Trend¹². In Abb.3.9 erkennt man eine hohe Korrelation zwischen der Variation der $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Signal-Verhältnisse und der ^3He -Signale, während zu den ^4He -Signalen keine Korrelation zu erkennen ist. Das heißt, daß die $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Signal-Verhältnisse durch die ^3He -Zählraten variiert werden. Die Verteilung der ^3He -Zählraten können durch die Poisson-Verteilung beschrieben werden. Für die hier verwendeten Messungen berechnet man aus der Poisson-Verteilung einen Fehler für die Einzelmessung von 1.0%. Der mittlere relative Fehler der Einzelmessungen, der sich aus der Standardabweichung der Daten des gewählten Ensembles berechnen läßt, beträgt hingegen 1.43%. Eine Ursache für die höhere Streubreite könnten geringe Änderungen der Empfindlichkeit des Channeltron während einer Messung sein.

⁹nur etwa 3% der Probengase werden in das QMS abgeteilt

¹⁰ n_0 : normierte Menge

¹¹im folgenden werden Bezeichnungen, die sich auf diese Messungen beziehen, mit LSg indiziert

¹²Interpolation durch Polynome; Ordnung: $^3\text{He}:7$ $^4\text{He}:10$

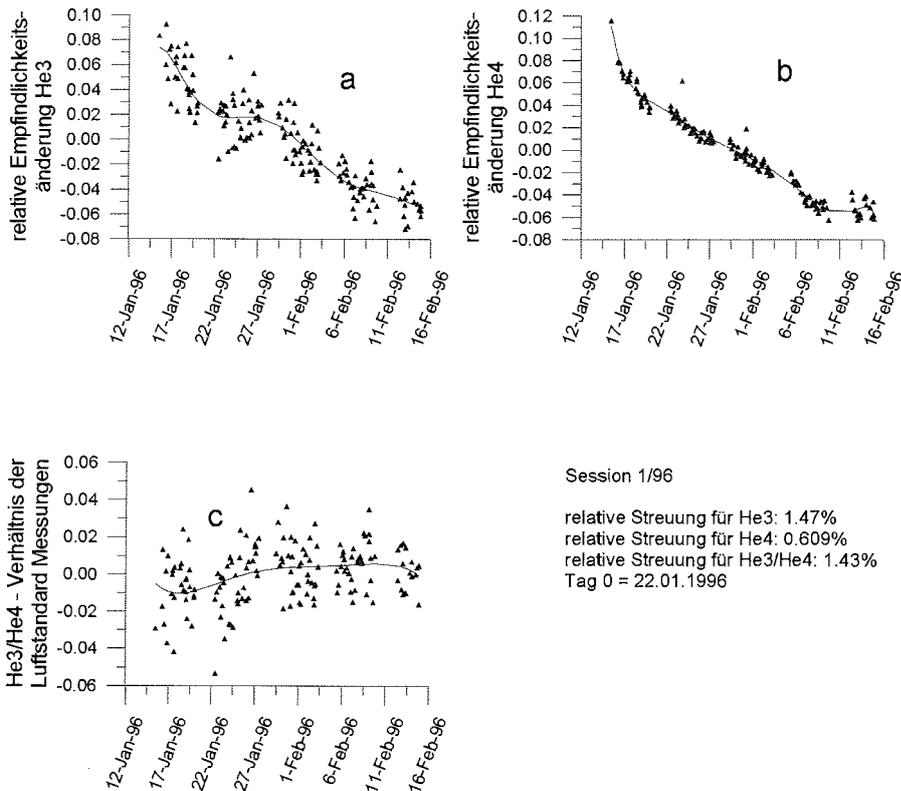


Abbildung 3.8: relative zeitliche Empfindlichkeitsänderung der Meßperiode 1/96 (normiert auf den 22.1.1996) (a) ^3He (b) ^4He (c) $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse

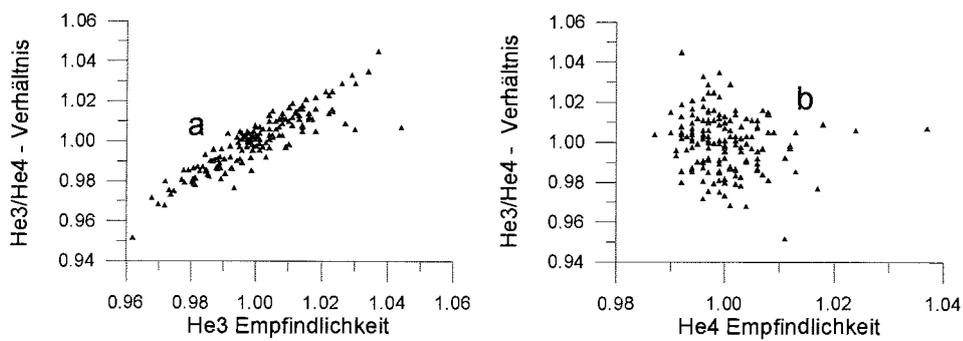


Abbildung 3.9: (a) Änderung der $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Signal-Verhältnisse gegen ^3He -Empfindlichkeit (Daten normiert auf den 22.1.1996)
(b) Änderung der $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Signal-Verhältnisse gegen ^4He -Empfindlichkeit

Im Routinebetrieb werden pro Tag ein bis zwei sog. *nasse Luftstandards* gemessen. Dabei wird die Gasmenge einer grossen Pipette (LSg) in die Probeneinlaßeinheit und einen daran angeschlossenen Glaskolben expandiert. Der Kolben wurde bei einer vorangegangenen Messung bereits aufgebrochen, und sein Inhalt wurde gemessen. Der Transfer der Gase in die Probenaufbereitungseinheit geschieht anschließend mittels des Wasserdampf aus dem Glaskolben. Diese Messungen dienen dazu den vollständigen Transfer der Probengase aus den Glaskolben zu verifizieren. Die Signale dieser Messungen bilden im wesentlichen drei Häufungen.

1. Signale, die etwa halb so groß sind wie die üblicher LSg-Signale: Die Ursache dafür ist, daß der Gastransfer in die Probenaufbereitungseinheit wegen des Fehlen von Wasserdampf unvollständig bleibt.
2. Signale, die geringfügig gegenüber LSg-Signalen erhöht sind: Der Gastransfer erfolgte vollständig; das ^4He -Signal ist wegen einer Akkumulation von Helium, das möglicherweise durch Lecks an den O-Ringen in den Glaskolben gelangt, bei einigen Messungen gering erhöht. Für ^3He ist diese Erhöhung nicht signifikant.
3. Signale, die vielfach höher sind als LSg-Signale: Der Glaskolben oder die Probenanschlußeinheit weist große Lecks an den O-Ringen oder an den Ventilen VU zu anderen Probenanschlüssen auf.

Da es keine Messungen von nassen Standards gibt, deren Signale nur gering unterhalb von denen der Luftstandardmessungen liegen, gehe ich davon aus, daß die Gase, die in den Glaskolben expandiert werden, vollständig im Rahmen der Meßgenauigkeit in die Probeneinlaßeinheit transferiert werden. Somit verifizieren diese Messungen einen vollständigen Transfer der Gase einer Probe in die Probeneinlaßeinheit bei Probenmessungen.

Pro Meßtag werden etwa 4–6 Gas-Blankmessungen durchgeführt. Wie in Kap.3.1.1 beschrieben, zeigen sie im wesentlichen das Ausgasungsverhalten des Spektrometers. Andererseits dienen sie auch dazu, Lecks im System zu detektieren.

Etwa 3–4 Wasser-Blankmessungen werden pro Meßtag durchgeführt. Der Meßablauf ist identisch mit dem einer Wasserprobe: Es wird eine bereits gemessene Wasserprobe nochmals gemessen. Diese Messungen dienen dazu, Lecks an der Probeneinlaßeinheit zu identifizieren. In der weiteren Auswertung werden die zu diesen Signalen gehörenden Heliumstoffmengen von den Heliummengen der Wasserproben subtrahiert. Die Gas-

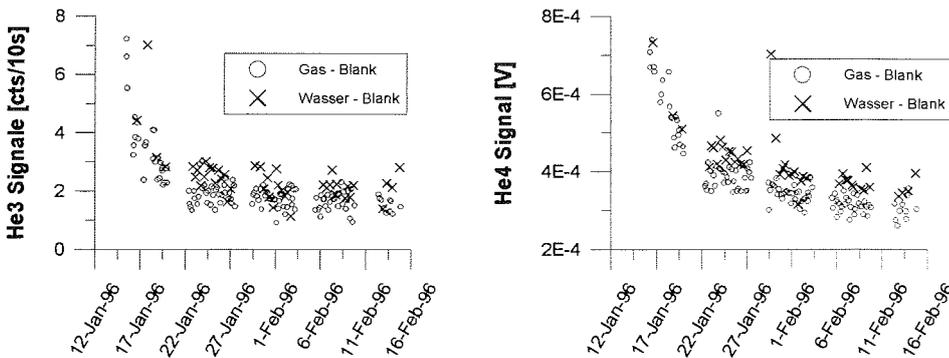


Abbildung 3.10: ^3He - und ^4He -Signale der Gas- und Wasser-Blankmessungen der Meßperiode 1/96

und Wasser-Blankmessungen der Meßperiode 1/96 in Abb.3.10 sind repräsentativ für andere Meßperioden. Die $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Signalverhältnisse der Wasser-Blankmessungen unterscheiden sich nicht von denen der Gas-Blankmessungen.

3.2.2 Mengenabhängige Empfindlichkeit

Um die Empfindlichkeit des SMS in Abhängigkeit von der Gasmenge im Spektrometer-volumen angeben zu können, wird im Routinebetrieb einmal wöchentlich eine Meßreihe von Luftstandards verschiedener Größe aufgenommen^{13 14}. Die eingelassenen Gasmen-gen betragen etwa 1 bis $6 \cdot 10^{-3}$ Nml Luft abgestuft in $1 \cdot 10^{-3}$ Nml. In einer solchen Meßreihe werden für jede Gasmenge mindestens drei Messungen durchgeführt. Abb.

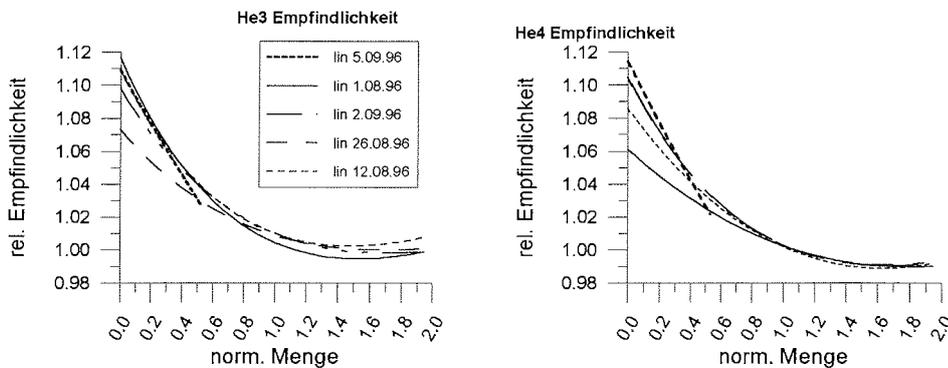


Abbildung 3.11: Dargestellt sind repräsentative relative Empfindlichkeiten gegen ^3He - und ^4He -Mengen von verschiedenen Kalibrationskurven (August – September 1996). Die Empfindlichkeiten sind auf Einlaßmengen von $3 \cdot 10^{-3}$ Nml Luft-Äquivalent normiert.

3.11 zeigt die Empfindlichkeitsänderung für ^3He und ^4He von verschiedenen Kalibrationskurven in Abhängigkeit von der Einlaßmenge. Der Verlauf der dargestellten Kurven ist für fast alle Kalibrationsmessungen repräsentativ. Für kleine Einlaßmengen findet man höhere Empfindlichkeiten als für große. Dies mag mit dem Ionisationsverhalten aufgrund unterschiedlicher Raumladungsdichten in der Ionenquelle zusammenhängen. Die Gesamtteilchenzahl im Spektrometer wird durch die ^4He -Menge bestimmt¹⁵. Wir gehen deshalb davon aus, daß die ^4He -Menge die Empfindlichkeit für ^3He determiniert. Bei der Messung der Tritiumproben liegt das $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnis je nach Qualität der Probe 1 – 2 Größenordnungen über dem der Luftstandards. Verschiedene Meßreihen konnten bestätigen, daß auch bei relativ hohen ^3He -Mengen im Spektrometer die ^4He -Menge die Empfindlichkeit für ^3He bestimmt:

- Tritium-Probe + Luftstandard

Nach durchgeführter Messung einer Tritiumprobe¹⁶ wurde zum Helium dieser

¹³im folgenden als Kalibrationskurve bezeichnet

¹⁴In den letzten Meßperioden wurden die Messungen für eine Kalibrationskurve in mehreren Nächten aufgenommen.

¹⁵bei Luftstandardmessungen $7 \cdot 10^5$ mal größer als ^3He -Mengen

¹⁶ausgewählt wurden Proben mit relative hohen ^3He - und geringen ^4He -Gehalten

Probe im SMS die Heliummenge eines Luftstandards hinzugefügt. Dieses Gasgemisch wurde anschließend gemessen.

Beim Hinzufügen eines Luftstandards über die 10K-Falle mußte das Ventil VSME zum SMS geöffnet werden, so daß ein Teil des Heliums der Tritiumprobe in das Rohrleitungssystem zu der 10K-Falle expandiert wurde. Die Volumina des Rohrleitungssystems und des Spektrometers sind nicht genau bekannt. Somit ist der abgeteilte Anteil der Tritiumprobe mit einem großen Fehler behaftet. Da ein Teil des Heliums im Spektrometer gezehrt wird, muß um diese Menge korrigiert werden. Die ^3He -Signaländerung für eine Messung ist mit einem großen Fehler behaftet (s. Kap.3.1.1). Im Rahmen dieser Unsicherheiten bestätigte sich die Annahme, daß die ^4He -Menge die ^3He -Empfindlichkeit bestimmt.

- Luftstandardmessungen mit 10-fach erhöhtem $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis
In Zusammenarbeit mit dem *IUP Heidelberg* und der *ETH Zürich* wurde ein Helium-Gasgemisch mit dem 10-fachen $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis atmosphärischer Luft hergestellt. Über den Luftprobeneinlaß wurden mittels einer Pipette definierte Heliummengen in die Probeneinlaßeinheit eingelassen. Das $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis dieses Gasgemisches konnte durch Hinzufügen verschiedener Mengen atmosphärischer Luft aus der Luftstandardeinheit zusätzlich variiert werden. Lecks an der Einlaßeinheit verhinderten Meßergebnisse mit der gewünschten Reproduzierbarkeit. Die Annahme über die Empfindlichkeitsabhängigkeit konnte zwar bestätigt werden, jedoch steht eine Untersuchung über den funktionellen Zusammenhang der ^3He -Empfindlichkeit von der ^4He -Menge noch aus.
- Doppelproben mit hohen ^3He -Mengen und unterschiedlichen ^4He -Mengen
Die Meßdaten dieser Proben wurden auf zwei Weisen ausgewertet: Zum einen wurde die ^3He -Empfindlichkeit in Abhängigkeit der ^3He -Menge bestimmt, im anderen Fall in Abhängigkeit von der ^4He -Menge. Die Ergebnisse der Doppelproben mit unterschiedlichem ^4He -Gehalt lagen bei Berücksichtigung der Empfindlichkeitsabhängigkeit von der ^4He -Menge näher beieinander.

Im Hinblick auf Kalibrationskurven, die für dieses Meßsystem mit dem von uns gewählten Modus aufgenommen werden, muß hier auf zwei Probleme hingewiesen werden:

1. Die in einer Woche durchgeführten Luftstandardmessungen mit verschiedenen Einlaßmengen bilden die Basis für **eine** Kalibrationskurve. Wir nehmen an, daß eine Kalibrationskurve die stoffmengenabhängige Empfindlichkeit für ein gewähltes Zeitintervall repräsentiert. Änderungen der Empfindlichkeitsabhängigkeit von der Einlaßmenge zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kalibrationsmeßreihen sind nicht erfaßbar. Es hat sich aber im Rahmen langer Meßperioden gezeigt, daß die Änderung des Verlaufs der Kalibrationskurven gering ist (s. Abb. 3.11).
Der Operateur des Systems hat jedoch auf eventuelle Besonderheiten zu achten: ändern sich die Signale der Gas-Blank- oder Luftstandardmessungen in einem Zeitraum von einem Tag stark ($> 2\%$), ist auch die Kalibration zu prüfen. Dies gilt ebenso nach längeren Standzeiten des Systems.
2. Die Variationsbreite der Einlaßmengen zur Messung einer Kalibrationskurve ist für den Tritium-Meßmodus relativ gering. So entspricht die ^3He -Menge des kleinsten Luftstandards in der Routinekalibration etwa einer Tritiummenge von 0.1 TU-l

(nach $\frac{1}{2}$ Jahr Anwachsduer). Die ^4He -Menge entspricht etwa dem 10-fachen einer gut vorbereiteten, qualitativ hochwertigen Tritiumprobe. Die Extrapolation auf diese kleinen Mengen ist schwierig. Wir nehmen an, daß der Verlauf einer Kalibrationskurve (der sich i.d.R. durch ein Polynom erster oder zweiter Ordnung anfitzen läßt), dem durch Messungen der großen Mengen dargestellten Trend folgt. Zwei Verfahren erlauben es, diese Annahme durch Messungen vor oder nach Beendigung einer Meßperiode zu stützen:

- Die Einlaßmengen können durch Neubefüllung des Tritium-Standardbehälters mit Luft aus einer kleineren Ampulle (32 ml, d.h Faktor 3 kleiner) verringert werden.
- Eine andere Möglichkeit ist, die Gasmenge im Tritium-Standardbehälter durch mehrmaliges Expandieren in einen anderen Behälter¹⁷ auf beliebig kleine Mengen zu verringern.

So können Kalibrationskurven auch mit kleinen Einlaßmengen aufgenommen werden. Die Signale dieser Meßreihen werden mit Hilfe von Kalibrationskurven, die mit den üblichen Einlaßmengen gewonnen wurden, in Heliummengen umgerechnet. Die berechneten Heliummengen werden mit den vorgegeben Einlaßmengen der jeweiligen Messungen verglichen. Die bisher durchgeführten Untersuchungen ergaben, daß im Rahmen der Fehler eine Übereinstimmung zwischen den aus den Signalen berechneten und den vorgegebenen Heliummengen festzustellen ist.

3.3 Stoffmengenbestimmung

Im folgenden wird beschrieben, wie wir aus den Meßsignalen die Heliummengen und aus dem tritiogenen ^3He die Tritiumkonzentrationen der Wasserproben berechnen.

3.3.1 Heliummengen

Die Messungen einer Tritiummeßperiode werden in mehrere Zeitintervalle aufgeteilt, die sich i.d.R. von einer Abschaltphase¹⁸ zur nächsten erstrecken, oder von einer extremen Änderung des Langzeitverhalten der Empfindlichkeit begrenzt werden müssen. In diesem Zeitintervall wird eine Kalibrationskurve für beide Isotope aufgenommen. Für jedes der gewählten Intervalle gehen wir davon aus, daß sich die Empfindlichkeit faktorisieren läßt:

$$E(t, n) = E(t_0, n_0) \cdot a(t) \cdot b(n) \quad (3.5)$$

wobei das Polynom $a(t)$ die zeitlichen Veränderung und das Polynom $b(n)$ die stoffmengenabhängige Empfindlichkeitsänderung beschreibt.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die inverse Empfindlichkeit ε als Bestimmungsgröße zu wählen und ein Funktional in Abhängigkeit der Signale (${}^iS, {}^jS$ $i, j \dots {}^4\text{He}, {}^3\text{He}$) zu betrachten, so daß die Stoffmenge des Isotops ${}^i n$ folgendermaßen berechnet wird:

$${}^i n = \varepsilon({}^iS, {}^jS) \cdot \alpha(t) \cdot {}^i S \quad \text{wobei } \varepsilon({}^iS, {}^jS) = \varepsilon({}^iS_0, {}^jS_0, t_0) \cdot \beta({}^iS, {}^jS) \quad (3.6)$$

¹⁷Es bietet sich der Helium-Standardbehälter von einer anstehenden Neubefüllung an.

¹⁸Die Kryofallen werden i.d.R. am Wochenende abgetaut.

Für eine Kalibrationskurve werden in l (meistens drei) Zyklen wiederholend verschiedene Stoffmengen n_k $k=1\dots 6$ gemessen. Diese Prozedur dauert etwa 16 Stunden und ist zeitweise auf mehrere Tage verteilt. Die folgenden Schritte werden für ^3He und ^4He getrennt durchgeführt. Für jedes Meßsignal S_{kl} wird die relative zeitliche Empfindlichkeitsänderung aus dem Term $S_{kl}^0 := \frac{S_{kl}}{\frac{1}{3} \sum_{l=1\dots 3} S_{kl}}$ bestimmt. Die relative Änderung der S_{kl}^0 wird durch ein Polynom beschrieben¹⁹. Die Signalhöhen S_{kl} werden anschließend mittels der interpolierten Empfindlichkeitsänderung auf den zeitlichen Schwerpunkt der Kalibrationsmeßreihe t_0 umgerechnet.

Im nächsten Schritt wird der Zusammenhang zwischen der im Spektrometer vorhandenen Stoffmenge (n) und dem Meßsignal ermittelt, also $S = f(n) = E(n) \cdot n$. die nach n aufgelöst $n = \varepsilon(S) \cdot S$ gibt. Die Stoffmenge im Spektrometer setzt sich aus der über die Pipetten der Luftstandardeinheit vorgegebene Menge n_{pip} und einer unbekanntes Stoffmenge zusammen n_{bl} , die aus dem Signal der Gas-Blankmessungen abgeleitet werden muß: $n^* = n_{pip} + n_{bl}$. Die Signale der Gas-Blankmessungen werden auf den zeitlichen Schwerpunkt der Kalibrationsmessungen t_0 interpoliert. Aus dem Blanksignal $S_{bl}(t_0)$ wird iterativ mit Hilfe der aus den Kalibrationsmessungen gewonnenen inversen Empfindlichkeit ε eine Stoffmenge ermittelt. In null-ter Näherung wird die Blank-Stoffmenge $n_{bl} \equiv 0$ gesetzt, so daß $n^* = n_{pip}$. Damit wird anschließend die Empfindlichkeit berechnet. Mit dieser Empfindlichkeit wird im 1. Iterationsschritt aus dem Gas-Blank-Signal eine Stoffmenge n_{bl} errechnet und zu den Einlaßmengen hinzugeaddiert. In drei Iterationsschritten wird so die Empfindlichkeit in Bezug auf die neu bestimmten Stoffmengen (n^*) ermittelt. Auch bei großen Empfindlichkeitsänderungen ($\approx 10\%$) trägt eine weitere Iteration weniger als 10^{-6} zur relativen Empfindlichkeit bei. Die inverse Empfindlichkeit $\varepsilon(S_{pip})$ kann in den meisten Fällen durch ein Polynom 2.ter Ordnung in $\frac{n^*}{S_{LS}}$ hinreichend gut approximiert werden.

$$\varepsilon(S) = \varepsilon_0 + c_1 \cdot S^{-1} + c_2 \cdot S^{-2} + O^3(S^{-1}) \quad (3.7)$$

Die Empfindlichkeit für ^3He wird über die Signalhöhe der ^4He -Messungen bestimmt, so daß:

$${}^3n = {}^3\varepsilon({}^4S) \cdot {}^3S \quad (3.8)$$

Im nächsten Schritt wird die zeitliche Veränderung der Empfindlichkeit $\alpha(t)$ für jedes der beiden Isotope ermittelt. Dazu werden die Signale der Gas-Blankmessungen in Stoffmengen (n_{bl}) umgerechnet und auf die Zeitpunkte der Luftstandardmessungen interpoliert (t_{LS}). Die Signale der Luftstandardmessungen werden ebenfalls mit Hilfe der Kalibrationskurve in Stoffmengen umgerechnet (n_{LSg}). Ein Maß für die zeitliche Veränderung der Empfindlichkeit stellen die Ausdrücke $\frac{n_{pip}}{n_{LSg}(t_{LS}) - n_{bl}(t_{LS})}$ dar. Diese Größe wird für jede Probenmessung durch ein Polynom höherer Ordnung auf den Probenmeßzeitpunkt t_p interpoliert und auf den Zeitpunkt einer Kalibrationsmeßreihe normiert, so daß sich für eine Probe, gemessen zum Zeitpunkt t_p die Menge des Isotops i ergibt:

$${}^i n_p = {}^i \varepsilon({}^4S) \cdot \alpha(t_p) \cdot {}^i S(t_p) \quad (3.9)$$

Bei Tritiummessungen ist die Kalibrationskurve besonders für kleine ^4He -Mengen von Bedeutung. Auf diesem Hintergrund soll der Einfluß der Signaländerung während einer Messung beschrieben werden. Wie Abb.3.2 darstellt, findet man für ^4He -Mengen

¹⁹Für die meisten Fälle ist eine lineare Interpolation ausreichend.

unterhalb einer Luftstandardmenge von $3 \cdot 10^{-3}$ Nml einen Anstieg des Signals während der Messung. Berechnet man die ^4He -Mengen n^* für kleine Luftstandards jeweils aus den Signalen, die auf den Einlaßzeitpunkt und auf $t=620$ s nach dem Einlaß bezogen sind, so zeigt ein Vergleich, daß sie im Rahmen des Fehlers identisch sind. Die ^3He -Stoffmengen n^* streuen bei einer Berechnung mit Signalen, die auf die Einlaßzeiten bezogen sind, stärker.

Interpretiert man die Signale der Gas-Blankmessungen als reines Ausgasen von Helium aus den Spektrometerwänden, so könnte man die auf den Einlaßzeitpunkt bezogenen Meßsignale der Luftstandard- und Probenmessungen als *blankfreie* Signale interpretieren. Jede Messung enthielte dann ihre individuelle Blankmessung, die besonders für ^3He eine große Unsicherheit aufweist. Serien von Blank-Messungen, wie sie zur Zeit durchgeführt werden und die das Ausgasen explizit erfassen, erlauben hingegen eine gute Bestimmung der zeitlichen Veränderungen des Ausgasungsverhaltens.

Im Hinblick auf die zeitlich variierende Empfindlichkeit in einem Auswertintervall ist die Wahl des Bezugszeitpunktes von geringer Bedeutung. Die Differenz der relativen Empfindlichkeit ist bei der Berechnung mit den ^4He -Signalen der Standardmessungen bei Bezug auf den Einlaßzeitpunkt und bei Bezug auf $t=620$ s nach dem Einlaßzeitpunkt klein, und beträgt auch bei großen Empfindlichkeitsänderungen in einem Auswertintervall von $\approx 10\%$ weniger als 1‰ . Für die ^3He -Signale zeigen diese Untersuchungen, daß sich die Streuung der Signale durch die große Unsicherheit bei der Bestimmung der Signaländerung erhöht und damit die Bestimmung der zeitlichen Änderung der Empfindlichkeit unsicherer wird.

Zur Bestimmung der Stoffmenge von Probenmessungen werden die Signale der Wasser-Blankmessungen herangezogen. Die Signale der Wasser-Blankmessungen (S_{wbl}) werden in Stoffmengen umgerechnet:

$${}^i n_{wbl} = {}^i \varepsilon({}^4 S_{wbl}) \cdot \alpha(t_{wbl}) \cdot {}^i S_{wbl}(t_{wbl}) \quad (3.10)$$

Die ${}^i n_{wbl}$ werden mit einem Polynom (meistens erster oder zweiter Ordnung) auf die Zeitpunkte der Probenmessungen interpoliert $n_{wbl}(t_p)$ und von den berechneten Stoffmengen der Wasserprobenmessungen subtrahiert:

$${}^i n = {}^i n_p - {}^i n_{wbl} \quad (3.11)$$

Über die ^4He -Messungen werden Quellen von nicht tritiogenem Helium identifiziert (s. Kap.4.1). Zur Bestimmung der tritiogenen ^3He -Menge wird von der ^3He -Probenmenge die ^4He -Menge mit dem $\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}$ -Luftverhältnis multipliziert und subtrahiert:

$$n_{tri} = {}^3 n - {}^4 n \cdot 1.384 \cdot 10^{-6} \quad (3.12)$$

Bei allen Interpolationen müssen Ausreißer gesondert untersucht werden. Möglicherweise sind Messungen falsch bezeichnet worden oder es lag eine Störung des Meßsystems vor. Je nach Befund können sie korrigiert oder eliminiert werden.

3.3.2 Fehler der Messung

Eine Betrachtung erfolgt zum einen über die Streuung der Differenzen der Signale von den interpolierenden Polynomen, zum zweiten über einen Vergleich der berechneten

	Blank	Standard	Kalibrierung
^3He	10 – 20%	0.8 – 1.5%	0.8 – 2%
^4He	5 – 10%	0.1 – 0.5%	0.3 – 1%

Tabelle 3.1: Standardabweichungen der Signale verschiedener Meßmodi von den interpolierten Polynomen

		Blank	Standard	Kalibrierung
^3He	σ	< 0.5% ^a	0.8 – 1.5%	0.8 – 2%
^4He	σ	< 0.2% ^a	0.1 – 0.5%	0.3 – 0.8%

(a) Standardabweichungen der Differenzen normiert auf die Menge LSg

Tabelle 3.2: Standardabweichung der als Proben berechneten Mengen verschiedener Meßmodi von den vorgegebenen, bestimmten Einlaßmengen

Mengen der Blank-, Luftstandard- und Kalibrationsmessungen mit den vorgegebenen, bestimmten Einlaßmengen.

In dem ersten Verfahren wird dem Bediener das Aussortieren zweifelhafter Messungen überlassen. Mit dieser Freiheit und mit der Wahl der Ordnung der Fit-Polynome lassen sich die Fehler variieren. Bei der Interpolation versucht man, den Signalverlauf durch ein Polynom möglichst geringer Ordnung anzufitten. Die Interpolation gilt dann als zufriedenstellend, wenn sich die Standardabweichung der Differenzen der Signale von den interpolierten Werten bei einer Erhöhung der Polynomordnung nicht wesentlich verringert. Tabelle 3.1 gibt die Standardabweichung der Differenzen der Signale von den interpolierten Werten an. Je nach Meßperiode variieren die Standardabweichungen.

Wertet man die Daten der Blank-, Luftstandard- und Kalibrationsmessungen als Proben unbekannter Menge aus und vergleicht sie dann mit den vorgegebenen Einlaßmengen, so lassen sich auch systematische Abweichungen erkennen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß so Fehler des Bedieners bei der Auswertung erkannt werden können, und der Einfluß der Streuungen der Signale verschiedener zur Auswertung verwendeter Messungen in deren Kombination erfaßt wird. Tabelle 3.2 gibt die Standardabweichungen der Differenzen der als Proben berechneten Stoffmengen von den vorgegebenen Einlaßmengen an. Die Werte schwanken je nach Meßperiode.

Die Streuungen der Differenzen zwischen berechneten und vorgegebenen Einlaßmengen sind ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Blank-, Luftstandard- und Kalibrationsmessungen. Der Mittelwert der Differenzen sollte bei korrekter Durchführung der Auswertung nahe 0 sein (typischerweise < 0.2‰). Für ^4He -Messungen zeigt die Analyse, daß die durchgeführten Blank-, Luftstandard- und Kalibrationsmessungen ausreichen, um das Verhalten des Meßsystems mit der gewünschten Genauigkeit zu beschreiben.

Für eine ^3He -Messung kann man aus der Poisson-Verteilung der gezählten Ereignisse den Fehler dieser Einzelmessung berechnen. Vergleicht man diese Fehler mit der Standardabweichung der Differenzen in der Mengenberechnung, so erkennt man, daß die Abweichungen zwischen berechneter und vorgegebener Einlaßmenge im wesentli-

chen durch die Zählstatistik bestimmt sind. Für die ^3He -Bestimmung halte ich die Blank-, Luftstandard- und Kalibrationsmessungen für ausreichend. Da man anhand der Blank-, Luftstandard- und Kalibrationsmessungen erkennt, daß für ^3He die aus der Zählstatistik berechneten Streuungen die Fehler der Einzelmessungen bestimmen, wird auch der Fehler jeder einzelnen Wasserproben-Messung aus der Verteilung der gemessenen Ereignisse der jeweiligen Probe bestimmt.

Die Stoffmenge der Wasser-Blankmessungen ergibt sich aus der Interpolation einer Reihe von Messungen. Für den Fehler der Wasser-Blankmessungen nehme ich an, daß er aus der Verteilung einer Wasser-Blank Einzelmessung bestimmt werden kann, die auf dem Zeitpunkt einer Wassermessung interpoliert ist. Der relative Fehler bei der ^3He -Mengenberechnung einer Wasserprobe läßt sich somit folgendermaßen ausdrücken:

$$\frac{\Delta {}^3n}{{}^3n} = \frac{\sqrt{(\Delta {}^3n_p)^2 + (\Delta {}^3n_{wblk})^2}}{{}^3n_p - {}^3n_{wbl}} = \frac{\sqrt{(c_1 \cdot \Delta {}^3S_p)^2 + (c_2 \cdot \Delta {}^3S_{wblk})^2}}{c_1 \cdot {}^3S_p - c_2 \cdot {}^3S_{wbl}} \quad (3.13)$$

Die Proportionalitätsfaktoren c_1 und c_2 ergeben sich aus dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen dem Signal (S) und der Stoffmenge (n) und liegen zwischen 1–1.1 und können im folgenden vernachlässigt werden.

Mit $\Delta {}^3S = \sqrt{{}^3S}$ beträgt der statistische Fehler

$$\frac{\Delta {}^3n}{{}^3n} \approx \frac{\sqrt{{}^3S_p + {}^3S_{wblk}}}{{}^3S_p - {}^3S_{wbl}} \quad (3.14)$$

Für Proben mit großen Tritiumkonzentrationen ($> 0.5 \text{ TU}$) beträgt der Fehler etwa 1%, für Proben mit kleinsten Konzentrationen ($\approx 2 \text{ mTU}$) bis zu 50%. Die Unsicherheiten bei der Bestimmung der zeitlichen und der mengenabhängigen Empfindlichkeit betragen jeweils $\approx 1\%$. Diese müssen aber für alle Meßphasen gesondert ermittelt werden (s. Tab.3.2).

Der Fehler einer Messung kann somit mit $\frac{\Delta {}^3n}{{}^3n} \approx \frac{\sqrt{{}^3S_p + {}^3S_{wblk}}}{{}^3S_p - {}^3S_{wbl}} + 1.4\%$ angegeben werden

Errechnet man die theoretische Nachweisgrenze mit typischen Empfindlichkeiten und niedrigen Gas-Blankwerten und Wasser-Blankwerten, so erhält man mit einem $1-\sigma$ -Kriterium eine meßtechnisch bedingte

Auflösung von $7 \cdot 10^{-17} \text{ Nml}$

Dies entspricht bei einer Wasserprobe von 500 g nach einem halben Jahr Anwachszeit einer

Auflösung von 2 mTU

Bei der Bestimmung der ^4He -Stoffmengen von Wasserproben bleiben die Fehler unberücksichtigt. Sie sind zum einen deutlich geringer. Zum zweiten werden die ^4He -Mengen zur Quantifizierung von Heliumkontaminationen der Proben verwendet. Die $\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}$ -Verhältnisse der Kontaminationsquellen lassen sich nur sehr ungenau bestimmen (s. Kap.4.1) und überwiegen die meßtechnisch bedingten Fehler für ^4He bei der Quantifizierung der Kontaminationen deutlich.

3.4 Umrechnung der Heliummengen in Tritiumkonzentrationen

Die berechneten tritiogenen ${}^3\text{He}$ -Mengen n_{tri} sind in Äquivalenten von Luft angegeben. Diese werden in Tritiumkonzentrationen der Wasserproben zu einem Zeitpunkt t_0 umgerechnet. Folgende Faktoren finden dabei Berücksichtigung:

- Die Tritiummenge (T) zum Zeitpunkt der Gasextraktion (t_e) berechnet sich aus der tritiogenen ${}^3\text{He}$ -Menge (${}^3\text{He}$) zum Zeitpunkt der Messung (t_m):

$$T(t_e) = {}^3\text{He}(t_m) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot (t_m - t_e)})^{-1} \quad (3.15)$$

$$\text{Zerfallskonstante } \lambda = 5.5764 \cdot 10^{-2} / \text{Jahr}$$

Ein Bezug der Tritiummenge auf einen Zeitpunkt t_0 , der i.d.R. der Probenahmezeitpunkt ist, muß die in dem Zeitraum $t_e - t_0$ zerfallene Tritiummenge berücksichtigen:

$$T(t_0) = T(t_e) \cdot e^{\lambda \cdot (t_e - t_0)} \quad (3.16)$$

- Bei dem Transfer der Gase aus dem Kolben in die Probenaufbereitung bleibt ein Teil des Heliums im Wasser gelöst (Löslichkeit a_0). Da das Gasraumvolumen V_G und das Wasservolumen V_W im Kolben etwa gleich groß sind, verbleiben im Wasser im Gleichgewicht $\frac{a_0 \cdot V_W}{V_M + a_0 \cdot V_W} \cong \frac{a_0}{1 + a_0}$. Im Gleichgewicht beträgt die Löslichkeit bei 20°C je nach Salzgehalt 0.75 – 0.85% [Weis71]. Wir nehmen an, daß das Wasser etwas übersättigt ist (s. Kap.2.5.1), und führen für alle Proben eine Korrektur für die im Wasser verbliebene Restgasmenge unabhängig von der Temperatur und dem Salzgehalt des Probenwassers beim Gastransfer mit $a_0 = 1\%$ durch. Wird dieser Effekt überschätzt, beträgt die Unsicherheit dieser Korrektur maximal 0.25%. Die ${}^3\text{He}$ -Menge wird um den Faktor $1 + a_0$ korrigiert.
- Zur Konzentrationsberechnung wird die Menge der Wasserstoffkerne in der Wasserprobe ermittelt. Das Molgewicht von H_2O beträgt $18.0153 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ [CRC]. Die Wassereinwaage (m^*) wird als Massendifferenz zwischen dem Probenkolben unter Atmosphärendruck und dem mit Wasser befüllten, aber atmosphärenfreien Kolben nach der Extraktion ermittelt. Die Wassermasse m^* ergibt sich aus der Einwaage $m_{\text{H}_2\text{O}}$ plus der Masse der atmosphärischen Gase:
 $m^* = m_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Kolben}} \cdot \rho_{\text{Luft}} \quad \rho_{\text{Luft}} = 1.28 \text{g/l}$
 Das Kolbenvolumen wird auf einen Liter geschätzt und kann um einige cl variieren. Der daraus resultierende Fehler beträgt $\frac{\delta m}{m} < 0.2\%$. Für alle Proben wird die Masse um 1.28g erhöht.
 Bei ozeanischen Proben muß die Wassermasse um den Anteil des Salzes (Salzgehalt: S) korrigiert werden: $(1 - S)$ (In dem ersten Auswertungsschritt wird der Salzgehalt auf 35‰ gesetzt.).
- Während der Gasextraktion wird Wasserdampf abgepumpt und die Wassermasse verringert ($\Delta m_{\text{H}_2\text{O}} \approx 2\text{g}$)²⁰. HTO wird dabei angereichert. Das Isotopenverhältnis α der HTO-Konzentration im Wasser zu der im Wasserdampf beträgt im

²⁰Die Änderung des Salzgehalts der Wasserproben wird vernachlässigt

Gleichgewicht 1.108, bei dem dynamischen Prozeß des Abpumpen von Wasserdampf aber 1.15 [Clar76]. Mit Gl. 2.1 ($Q_{in} = 0$) ist die Teilchenmenge vor Beginn der Extraktion: $n_{tri_0} = n_{tri_{ex}} \cdot (1 + \frac{\Delta m}{m})^{\frac{1}{\alpha}}$. Dies führt für die Tritiumkonzentration mit $\frac{\Delta m}{m} \ll 1$ auf den Korrekturfaktor: $\frac{m}{m + \Delta m} \cdot (1 + \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta m}{m})$. Für eine abgepumpte Wassermenge von 2 g beträgt die Korrektur etwa 0.5‰, d.h. daß die Variation in der abgepumpten Wassermenge nicht berücksichtigt werden muß.

Somit ergibt sich zur Berechnung der Tritiumkonzentration zum Zeitpunkt t_0 ($C(t_0)$ in [TU]) folgende Umrechnungsformel:

$$C(t_0) = \frac{n_{tri} \cdot 10^{18} [\text{mol}]}{0.111 \frac{\text{mol H}}{\text{g H}_2\text{O}}} \cdot \frac{e^{\lambda(t_e - t_0)}}{1 - e^{-\lambda(t_m - t_e)}} \cdot \frac{1}{m_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Kolben}} \cdot \rho_{\text{Luft}}} \cdot \frac{1}{1 - S} \cdot (1 + a_o) \cdot \frac{m_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Kolben}} \cdot \rho_{\text{Luft}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Kolben}} \cdot \rho_{\text{Luft}} + \Delta m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot (1 + \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{Kolben}} \cdot \rho_{\text{Luft}}}) \quad (3.17)$$

$n_{tri} \equiv$ tritiogenes ^3He in [mol]

3.4.1 Fehler der Umrechnung

Die Korrekturen die die Isotopendiskriminierung und den Auftrieb des atmosphärenfreien Kolbens betreffen sind klein. Eine Variation dieser Korrekturfaktoren wird im Routinebetrieb nicht erfaßt, jedoch zeigen Untersuchungen, daß die Variationen klein sind und es deshalb erlauben mit konstanten Faktoren zu rechnen.

Eine Korrektur der Tritiumkonzentration, die auf der Berücksichtigung des korrekten Salzgehaltes basiert, muß beim Verbinden mit anderen ozeanographischen Daten erfolgen.

Die nach dem Gastransfer im Wasser der Probe verbliebene Gasmenge liegt nach unserer Schätzung nicht deutlich über 1% der Gesamtgasmenge. Für den Fehler dieser Schätzung nehme ich 2‰ an (s. Kap.2.5.1).

Die Berechnung der zur Kalibration verwendeten Luftmenge enthält mehrere Unsicherheiten (s. Kap.2.5.2):

- Die Menge der trockenen Luft in der Ampulle n_A wird mit der Zustandsgleichung des IDEALEN GASES berechnet:

$$n_A = (P_L - h \cdot P_W(T)) \cdot \frac{V_A}{R \cdot T} \quad (3.18)$$

Berechnet man die Gasmenge mit der *van-der-Waals* Gleichung für 100% Stickstoff bei Normalbedingungen, so muß man den Wert der Menge um 0.7‰ nach oben korrigieren [Rau93], [Well95].

Der Temperaturgradient im Tritiumstandardbehälter führt zu einer Erhöhung der mittels der Pipetten eingelassenen Gasmenge um 4‰. Die Temperatur im Labor wird auf $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten, so daß die Variation der Einlaßmenge $\pm 1.5‰$ betragen kann (s. Kap.2.5.2).

- Die Gas-Standardmengen werden durch ein System von Leitungen und Behältern mit fehlerbehafteten Volumina zur Verfügung gestellt.

Das Gas aus der Tritium-Ampulle wird in mehrere Volumina expandiert. In einem

ersten Schritt wird das Gas über ein Verbindungstück mit dem Volumen $V_V = 2.0$ ml in den Tritiumstandardbehälter mit dem Volumen V_{SB} expandiert:

$$n_{SB} = n_A \cdot \frac{V_{BS}}{V_A + V_V + V_{SB}}$$

Im zweiten Schritt wird die Luft aus dem Tritiumstandardbehälter und einem Rohrleitungssystem mit dem Volumen V_{RL} , das die Verbindung zu den Pipetten herstellt, in die Pipetten abgeteilt:

$$n_{Pip} = n_{SB} \cdot \frac{V_{Pip}}{\underbrace{V_{SB} + V_{RL} + V_{Pip}}_{\alpha}}$$

Im dritten Schritt werden die Gase aus den Pipetten in ein weiteres sog. Mischvolumen (V_M) expandiert, aus dem sie vollständig in die erste Stufe der Probenaufbereitung transferiert werden. Die Einlaßmenge beträgt dann:

$$n^* = n_{Pip} \cdot \frac{V_M}{\underbrace{V_M + V_{Pip}}_{\beta}}$$

Nach i Pipettenbefüllungen reduziert sich die Gasmenge n_{SB} und die Einlaßmenge n^* beträgt:

$$n^{*(i)} = n_{SB}^{(0)} \cdot \alpha \beta (1 - \alpha \beta)^{i-1}$$

Größe		Wert	Fehler	relativer Anteil am Gesamtfehler ^(a)
		x_i	Δx_i	$\frac{1}{n} \cdot \frac{\partial n}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i$
Lufttemperatur	T	$\sim 0 - 25^\circ\text{C}$	0.1°C	0.2% ^(b)
Luftdruck	P_L	~ 1000 mbar	1 mbar	0.1%
rel. Feuchte	h	50 – 100%	5%	0.1%
Wasserdampfpartialdruck ^(c)	P_W	20 mbar	0.2%	$4 \cdot 10^{-5}$
Ampullenvolumen	V_A	97.49 ml	0.02 ml	0.02%
Behältervolumen	V_{SB} ^(d)	11511 ml	14 ml	0.12%
Volumen Rohrleitungssystem	V_{RL}	39.29 ml	0.85 ml	$7 \cdot 10^{-5}$
Pipettenvolumen	V_{Pip} ^(e)	392.1 μl	1 μl	0.25%
Mischvolumen	V_M	66.3 ml	1.8 ml	$9 \cdot 10^{-5}$

(a) Die Fehler wurden berechnet für $i = 500, T = 20^\circ\text{C}$

(b) wegen des Einflusses auf den Wasserdampfpartialdruck

(c) bei $T = 18^\circ\text{C}$ aus [Gill82]

(d) Volumen der Verbindung Ampulle – Behälter $V_V = 2$ ml, d.h. eine Fehlerbetrachtung ist vernachlässigbar

(e) beim Einsatz der kleinen Pipette $V_{Pip} = 124.4 \pm 0.2 \mu\text{l}$ beträgt Einfluß auf den relativen Fehler in n etwa 1.6%

Tabelle 3.3: relativer Beitrag verschiedener Faktoren zum Gesamtfehler der Luftstandardmenge

Tabelle 3.3 gibt den Einfluß der fehlerbehafteten Größen auf die Berechnung der zur Kalibration verwendeten Gasmengen an.

	Komponente	rel. Fehler
a	verbliebenes Helium im Wasser	< 0.2%
b	Auftrieb	~ 0.02%
c	Abgepumpte Wassermenge	< 0.2%
d	Wiegefehler	~ 0.02%
e	Isotopenfraktionierung	~ 0.02%
f	Lagerdauer ($t_m - t_e$) ^(a)	~ 0.2%
g	Temperaturvariation am Luftstandardbehälter	~ 0.15%
h	Luftstandardmenge	~ 0.25%
i	Behältervolumen	~ 0.3%
j	van-der-Waals-Korrektur	~ 0.1%
k	atmosphärisches ^4He -Konzentration	0.08%
l	atmosphärisches $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis	0.4%
m	Halbwertszeit	0.4%

(a) bei einer Lagerdauer von 180 Tagen

Tabelle 3.4: Fehler der Tritiumbestimmung

Es soll darauf hingewiesen sein, daß die Fehler der Volumina auf Aussagen zur Reproduzierbarkeit keinen Einfluß haben, da bisher immer mit den gleichen Behältnissen gearbeitet wurde²¹. Bei einem Vergleich von Messungen aus verschiedenen Meßperioden mit unterschiedlichen Befüllungen der Ampulle sind die Fehler für Temperatur, Luftdruck und Feuchte zu berücksichtigen.

Eine Zusammenstellung aller Faktoren, die Einfluß auf den Fehler bei einer absoluten Bestimmung der Tritiumkonzentration einer Wasserprobe haben, gibt Tab. 3.4 an.

Die Fehlerquellen lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

- a – g: Die Fehler beeinflussen jede Probe in unterschiedlichem Maße und wirken sich in der Untersuchung der Reproduzierbarkeit aus.
- h: Diese Fehlerquelle ist nur relevant bei dem Vergleich von Messungen aus Meßperioden mit verschiedenen Befüllungen des Luftstandardbehälters
- i – j: Diese Fehler betreffen nur das von uns verwendete Verfahren und die Geometrie unserer Anordnung zur Kalibrierung der Heliummessungen.
- k – l: Die verwendeten Größen sind konstant. Sie sind aber mit den obigen Fehlern behaftet. Bei einem Vergleich von Tritiumkonzentrationen, die mit einer anderen Meßmethode ermittelt wurden, sind die Fehler jedoch zu berücksichtigen.
- m: Benutzen alle mit Tritiummessungen betreten Wissenschaftler den gleichen Wert, ist der Fehler dieser Größe für einen Vergleich der Ergebnisse ohne Bedeutung

²¹Das Volumen der ständig benutzten Pipetten wird mit dem einer Pipette verglichen, die selten verwendet wird (sog. *Super-Pipette*). Über einen Zeitraum von 5 Jahren konnte keine Volumenänderung nachgewiesen werden [Well95].

Für einen Vergleich unserer Daten mit denen anderer Labore sollen hier einige Anmerkungen zu den von uns verwendeten Konstanten gemacht werden.

Vergleicht man Tritiumkonzentration die mittels der ^3He -Anwachsmethode ermittelt wurden mit radiometrisch gemessenen Konzentrationen, so sind die Unsicherheiten des atmosphärischen Heliumgehalts und des $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisses (R_A) zu berücksichtigen. Wir verwenden für den Heliumgehalt den Wert von Glückauf [Glüc46] ($[^4\text{He}] = 5.239 \pm 0.004\text{ppm}$). Neuere Messungen von Holland und Emerson [Holl87] determinieren den Heliumgehalt auf $[^4\text{He}] = 5.2204 \pm 0.0041\text{ppm}$. Für das $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis benutzen wir den Wert von Clarke et al. [Clar76] $R_A = 1.384 \pm 0.0055$. Davidson und Emerson [DaEm90] ermittelten später $R_A = 1.393 \pm 0.038$.

Für die Halbwertszeit werden auch in jüngeren Publikationen im wesentlichen zwei verschiedene Werte verwendet. Für ozeanographische Tritiumuntersuchungen wird der Wert von Unterweger et al. [Unte82] ($\tau_{\frac{1}{2}} = 12.43 \pm 0.05\text{ a}$) verwendet. In hydrologischen und kerntechnischen Publikationen ist durchgängig der Wert $\tau_{\frac{1}{2}} = 12.35\text{ a}$ zu finden [Krau95], [Schö93], [Fieg92]. Dieser Wert basiert schließlich auf Angaben der NCRP Reports No.58 [NCRP85], der aber keine Messung zitiert. Neuere Untersuchungen von Oliver et al. ergaben $12.38 \pm 0.03\text{ y}$ [Oliv87] und $12.38 \pm 0.04\text{ y}$ [Oliv89].

Wir verwenden die Werte von [Unte82], [Glüc46] und [Clar76], die auch von anderen Arbeitsgruppen verwendet werden, die Tritium mit der ^3He -Anwachsmethode messen. So vereinfacht sich die Kompatibilität der Daten.

Die von uns angegebenen Fehler beinhalten die Quellen a – j aus Tabelle 3.4.

Für Berechnung der ^3He -Menge und die Umrechnung in die Tritiumkonzentration einer Wasserprobe beträgt der Fehler $\leq 0.6\%$ ^a

Die ^3He -Menge von Proben mit hohen Tritiumkonzentrationen und geringen Kontaminationen kann auf etwa 1.8% genau bestimmt werden (s. S.62). Für Proben mit geringen Tritiumkonzentrationen wird die Genauigkeit durch die Zählstatistik der Ereignisse im Channeltron/Multiplier, durch das Ausgasungsverhalten des Spektrometers und durch Lecks am Probenanschluß bestimmt.

^aBerücksichtigt man die Unsicherheiten der Zerfallskonstante und der atmosphärischen Heliumkonzentration erhöht sich der Fehler um 0.6%

Kapitel 4

Kontaminationen

Um den Tritiumgehalt einer Wasserprobe aus der gemessenen ^3He -Menge zu ermitteln, müssen die Quellen von nicht tritiogenem ^3He und Quellen von Tritium, die die Wasserprobe kontaminieren können, analysiert werden. Aufgrund der niedrigen Nachweisgrenze der hier verwendeten Methode sind differenzierte Untersuchungen notwendig. Zwei grundsätzlich verschiedene Prozesse für Kontaminationen der Proben lassen sich unterscheiden:

- Kontaminationen durch Heliumquellen

Diese Quelle wird erst nach der Entgasung des Probenwassers relevant.

- Kontaminationen durch Tritiumquellen

Tritium aus der Umgebung kann als HT0 oder HT mit dem Probenwasser austauschen.

Diese Quelle ist vor der Entgasung des Wassers von Bedeutung.

4.1 Helium-Kontaminationen

Die Entgasungsapparatur und das gesamte Meßsystem sind so konzipiert, daß möglichst wenig Helium in den Probenbehälter und das Meßsystem gelangt. Zusätzlich wird der Heliumgehalt in den zur Lagerung verwendeten Glaskolben auf ein Minimum verringert. Messungen zeigen, daß der nicht tritiogene Heliumgehalt der Proben von null verschieden und variabel ist.

Zur Quantifizierung von Kontaminationen der Proben durch Helium dient die Messung des ^4He im SMS. Bei bekannten $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnissen und den relativen Anteilen verschiedener Kontaminationsquellen kann so nach Bestimmung der ^4He -Menge die nicht tritiogene ^3He -Menge ermittelt werden.

Für verschiedene Prozesse, die die Proben mit Helium kontaminieren können, wurden die $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisse untersucht. Dabei wurden nur Messungen berücksichtigt, deren Signale im Kalibrationsbereich lagen. Die Heliumquellen lassen sich folgendermaßen klassifizieren:

- Leckraten der O-Ringe an der Probeneinlaßeinheit:

In einer Versuchsreihe wurden Wasserproben in Glaskolben entgast und blieben ohne weitere Bepumpung einige Stunden an der Extraktionsanlage mit O-Ringen angeschlossen. Das während dieser Zeit akkumulierte Helium wurde anschließend gemessen. Das $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis betrug für diese Meßreihe $1.49 \pm 0.03 \cdot 10^{-6}$. Das

Verhältnis deutet auf diffusive Lecks hin¹. Benutzt man die aus diesem Versuch ermittelten Leckraten von $1.5 - 7 \cdot 10^{-18}$ Nml/s, um das Leck während des 120 Sekunden dauernden Einlaßvorgangs zu quantifizieren, so erhält man etwa $2 - 8 \cdot 10^{-16}$ Nml ^3He . Die Wasser-Blankmessungen hingegen liefern ^3He -Mengen um $1 \cdot 10^{-16}$ Nml und stark variierende $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisse. Ich gehe deshalb davon aus, daß bei der oben genannten Versuchssreihe weitere Lecks an der Extraktionsanlage eine bedeutende Rolle spielten. Insofern ist das ermittelte $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis dieses Experiments für Lecks an den O-Ringen ohne Relevanz und kann zur Quantifizierung der nicht tritiogenen ^3He -Menge beim Einlaßvorgang nicht verwendet werden.

Die Leckraten der O-Ringe für ^3He und ^4He sollten sich an einem Hoch-Vakuum-System besser bestimmen lassen².

- unvollständig entgaste Proben:

In einer Versuchsreihe wurden Wasserproben nur 2 - 10 min entgast, so daß ein Gasrest im Wasser verblieb. Die Proben wurden anschließend gemessen. Für diese teilentgasteten Proben wurde ein $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis von $1.45 \pm 0.04 \cdot 10^{-6}$ ermittelt. Für ^3He wird aufgrund der geringeren Masse ein schnelleres Ausgasen als für ^4He erwartet. Die Messungen konnten das nicht bestätigen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß die Proben gegen Ende oder unmittelbar nach dem Entgasungsprozeß mit Helium durch große Lecks an der Anlage kontaminiert wurden, nur würde man dann ein $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis erwarten, das näher bei dem atmosphärischen $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis liegt. Ein verringerter Wasserdampfstrom aus dem Glaskolben kann zu einer höheren Rückdiffusion über die Engstelle in den Kolben führen. Dies wäre mit einem $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis vereinbar, das über dem atmosphärischen liegt.

Wiederholt man dieses Experiment in einer Umgebung mit erhöhter Heliumkonzentration (mit bekanntem $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis), sollte sich die Auswirkung eines verringerten Wasserdampfstromes auf die Rückdiffusion von Helium in den entgasten Kolben untersuchen lassen.

- Abschmelzen der Glaskolben:

In mehreren Experimenten wurde versucht, den Einfluß der Abschmelzdauer und -temperatur auf eine Heliumkontamination zu ermitteln. Die beiden Parameter ließen sich nicht weit genug variieren, um einen Einfluß auf den Heliumgehalt der Proben zu quantifizieren. Die Signale dieser Proben lagen nicht signifikant über den Blankwerten des Meßsystems. Ein $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis konnte nicht ermittelt werden.

Möglicherweise läßt sich der Heliumfluß durch das Glas beim Abschmelzen bei einer Verwendung von Glas mit einer höheren Diffusionskonstante (z.B. DURAN) besser untersuchen.

- Heliumfluß aus dem Glas während der Anwachszeit:

Es wurden Proben hergestellt, die sechs Monate in nicht vorbehandelten Glaskolben gelagert wurden. Das aus den Kolben diffundierte Helium wies ein $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis von $1.00 \pm 0.07 \cdot 10^{-6}$ auf. Wäre das im Glas eingeschlossene Helium

¹Die Diffusion ist abhängig von der Teilchenmasse: $D \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$

²Hier bietet sich die Entgasungsanlage am *IUP Bremen* zur Aufbereitung von Wasserproben für die Bestimmung des Heliumgehalts an.

mit der Atmosphäre equilibriert, würde man aufgrund der höheren Diffusionsrate von ^3He ein $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis erwarten, das über dem atmosphärischen liegt. Diese Messungen legen die Annahme nahe, daß in den Glaskolben der ^4He -Anteil überhöht war. Da nicht alle Kolben, die für Tritiumproben verwendet wurden, unter gleichen Bedingungen hergestellt worden sind oder die gleiche Behandlung erfahren haben, ist dieses $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis mit Vorbehalt zu verwenden. Eine notwendige Voraussetzung für Proben hoher Qualität ist deshalb eine vollständige Elimination von Helium aus dem Glas. Diese wird durch Ausheizen der Kolben erreicht (s. Kap.2.4).

- in-situ Heliumproduktion:

Reaktionen von kosmogen erzeugten Sekundärneutronen können mit verschiedenen Isotopen des Wassers und der darin gelösten Salze ^3He und ^4He erzeugen. Der Zerfall von ^{238}U im Wasser produziert ebenfalls geringe Mengen der beiden Heliumisotope. (siehe dazu Kap. 4.3)

Einen weiteren Befund erhielten wir aus der routinemäßigen Messung von Wasserproben mit angenommener geringer Tritiumkonzentrationen. Einige dieser Proben wiesen hohe ^4He -Signale auf. Bestimmt man nach Verringerung der ^3He -Menge um den vermuteten tritiogenen Anteil ($< 2\%$) das $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis, so erhält man den Wert $1.41 \pm 0.09 \cdot 10^{-6}$. Das Verhältnis liegt nahe am atmosphärischen $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis.

Die untersuchten möglichen Kontaminationsquellen wiesen $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisse auf, die um den atmosphärischen Wert $R_a = 1.384 \cdot 10^{-6}$ schwankten. Es gibt kein Verfahren, die verschiedenen relativen Anteile der Kontaminationsquellen zu quantifizieren. Möglicherweise kann es weitere nicht identifizierte Quellen mit unbekanntem $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnissen geben. Deshalb ist es von großer Bedeutung, die bekannten Kontaminationsquellen gering zu halten. Der Fehler der ^3He -Mengenkorrektur auf nicht-tritiogenes ^3He wird wegen der großen Variabilität mit 20% nach oben abgeschätzt. Der relative Fehler der tritiogenen ^3He -Probenmenge berechnet sich dann folgendermaßen:

$$\frac{\Delta ^3n_{tri}}{^3n_{tri}} = \frac{\sqrt{(\Delta ^3n)^2 + (^4n \cdot R_a \cdot 0.2)^2}}{^3n - ^4n \cdot R_a} \quad (4.1)$$

atmosphärisches $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis: $R_a = 1.384 \cdot 10^{-6}$

3n : ^3He -Menge der Probe

4n : ^4He -Menge der Probe

$^3n_{tri}$: tritiogene ^3He -Menge der Probe

Das diese Fehlerberechnung ein hinreichend gutes Kriterium zur Quantifizierung des Fehlers einer Probenmessung mit geringer Tritiumkonzentration darstellt, zeigen die Daten aus Tab.4.1. Der Mittelwert der mit Gl.3.14 und Gl.4.1 berechneten Fehler der Einzelmessungen deckt sich mit der Streuung aus den Daten der dort untersuchten Wassermasse. Für Proben mit hohen Konzentrationen zeigt die Abb.5.1 eine zufriedenstellende Beziehung zwischen den ermittelten Einzelfehlern der Messungen und den Standardabweichungen der entsprechenden Ensembles von Mehrfachmessungen.

Abb. 4.1 links illustriert die Verteilung der relativen nicht-tritiogenen ^3He -Anteile von über 3000 ozeanischen Tritiumproben. Abb. 4.1 rechts zeigt die Verteilung der absoluten Fehler von über 3000 Tritiumproben. Die Fehler wurden mit Gl.3.14 und Gl.4.1 berechnet.

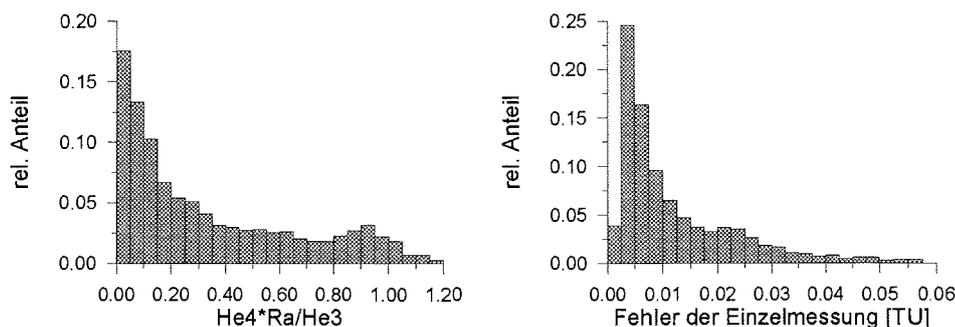


Abbildung 4.1: links: Verteilung der relativen Anteile des nicht-tritogenen ^3He in Einheiten der ermittelten ^3He -Menge der Probe. Die nicht-tritogenen ^3He -Mengen wurden mit $^4\text{He} \cdot R_a$ bestimmt.

rechts: Verteilung der absoluten Fehler der Tritiumproben

4.2 Tritium-Kontaminationen

Bei der Probennahme und der Probenaufbereitung gab es mehrere Arbeitsgänge, bei denen das Probenwasser mit Umgebungsluft oder mit Oberflächen, die der Umgebungsluft ausgesetzt waren, in Verbindung gelangte. Dort bestand eine erhöhte Gefahr der Kontamination mit Tritium. Die Probenbehälter sollen für einen Zeitraum von mehreren Jahren den Austausch von Tritium mit der Umgebung auf ein Minimum reduzieren.

Bevor die verschiedenen Kontaminationsquellen erläutert und quantifiziert werden, soll eine Beschreibung von tritiumhalten Gegenständen und deren Kontaminationspotential erfolgen.

Tritiumquellen:

In den letzten Jahrzehnten wurde Tritium wegen seiner verglichen mit Radium-228 oder Promethium-147 geringeren Toxizität in luminiszierenden Anzeigen verwendet. Tritiierte Polymere (Polystyrene) können in Verbindung mit einer geeigneten fluoreszierenden Substanz auf Zeiger und Zifferblatt aufgebracht werden. Von tritiierten Polystyrenen ist bekannt, daß sie etwa 5% des Tritiums pro Jahr freisetzen [Krej79]. Die Freisetzungsraten von Tritium aus verschiedenen Armbanduhren mit tritiierten Polystyrenen wurden von Schönhofer und Pock [ScPo95] untersucht. Die Emissionen lagen für verschiedene Fabrikate zwischen 5000 und 34000 Bq/Tag. Für alte Uhren muß mit noch höheren Emissionsraten gerechnet werden. Ikeda et al. [Ikeda66] fanden 1965 Tritiumemissionen von 100000 Bq/Tag und Uhr.

In Gaslichtquellen wird gasförmiges Tritium zusammen mit einer fluoreszierenden Substanz auf der Innenwand von kleinen Glasröhrchen verwendet. Uhren mit Gaslichtquellen (erste Digitalarmbanduhren) sind in vielen Ländern verboten, da bei einem Bruch sehr hohe Tritiummengen freigesetzt werden können. Von tritiierten Gaslichtquellen ist bekannt, daß Tritium durch Glas permeiert [AURP82].

Daß Tritium noch Anwendung in luminiszierenden Produkten findet, spiegelt sich in den konstanten Umsätzen von Tritium in der Schweiz für der Herstellung von Leucht-

farbe wieder. Pro Jahr werden dort etwa $1 \cdot 10^{16}$ Bq Tritium für Leuchtfarbe und Gaslichtquellen verwendet [Atom96].

Die Tritiummengen betragen für Armbanduhren mit Leuchtzifferblättern $3-75 \cdot 10^7$ Bq, für Armbanduhren mit Flüssig-Kristall-Anzeigen sogar $2 \cdot 10^{10}$ Bq. Kompass sind mit bis zu $5 \cdot 10^9$ Bq Tritium dotiert, AUSGANG-Zeichen sogar bis zu $8 \cdot 10^{11}$ Bq.

In Gaschromatographen werden teilweise Detektoren mit einer hoch Tritium-dotierten Titan- oder Zirkoniumfolie (bis zu einigen 10^{10} Bq) eingesetzt, deren Tritiumemissionen eventuell direkt an die Umgebungsluft abgegeben werden. Auch in Rauchdetektoren und elektronischen Bauteilen werden tritiierte Substanzen verwendet. Über deren Emissionsraten und Kontaminationspotential kann hier keine Aussage gemacht werden.

An einem Beispiel soll die Problematik der Kontamination einer Wasserprobe illustriert werden: Die Wasserdampfmenge in einem Raum von 1000 m^3 beträgt bei 20°C und 50% Luftfeuchte etwa 10 kg^3 . Die Tritiumemissionen einer Uhr, die pro Tag 10000 Bq freisetzt, kontaminiert den gesamten Wasserdampf in diesem Raum im Zeitraum eines Tages mit $80000 \text{ TU} \cdot \text{l}^4$. Die Tritiumkonzentration im Wasserdampf beträgt dann 8000 TU . Tauscht das Wasser einer 1-Liter-Probe mit dem Wasserdampf von einem Liter Luft ($\sim 10 \text{ mg}$) aus, so erhöht sich die Konzentration in dieser Probe um 80 mTU .

Über die Problematik der Kontaminationen, besonders durch Armbanduhren, muß das Personal und Personen, die die Labore betreten oder auf dem Schiff arbeiten, informiert werden. Alle radiogenen Leuchtzifferanzeigen müssen erfaßt werden. Leuchtzifferanzeigen, die nicht durch radiogene Substanzen angeregt werden, verlieren ihre Luminiszenz nach spätestens einer Stunde. Im Zweifel muß dies überprüft werden.

Zusammenfassung der Kontaminationen durch Tritium

Die in den Kap. 2.1, 2.2 und 2.4 angeführten Kontaminationsquellen werden hier zusammenfassend aufgelistet. Die Kontamination einer Wasserprobe ist für eine Tritiumkonzentration der Kontaminationsquelle von 100 TU abgeschätzt.

- Wasserdampfaustausch im Schöpfer
Wir konnten nicht explizit eine Kontamination des Wasser im Schöpfer nach dem Öffnen des Schöpfers und einem Kontakt mit der Laborluft nachweisen.
- Wasserdampf in der vorbereiteten Flasche
Die im Wasserdampf der Flasche enthaltene Tritiummenge kann bis zu $2 \text{ mTU} \cdot \text{l}$ betragen (je nach Luftfeuchte).
- Wasserdampfaustausch beim Befüllen der Flasche
Für einen Austausch von Wasserdampf beim Befüllen der Flasche kann man die maximale Tritiummenge auf $2.5 \text{ mTU} \cdot \text{l}$ abschätzen.
- Wasseradsorbat auf der Innenseite der Flasche
Die Tritiummenge im adsorbierten Wasserfilm an der Flascheninnenseite beträgt maximal $0.3 \text{ mTU} \cdot \text{l}$.
- Wasserdampfaustausch über den Flaschenverschluß
Die Tritiummenge in einer Flasche erhöht sich durch Dampfaustausch um etwa

³Bedingungen für den Probenabfüllraum von FS POLARSTERN

⁴Angenommen ist, daß alles Tritium in HTO überführt wird.

6 mTU-Liter/Jahr. Diese Menge beinhaltet den Austausch von atmosphärischem tritiierten Wasserstoff.

- Diffusiver Austausch der OH-Gruppen und des H₂ im Glas
Diese Austauschprozesse sind trotz hoher Wasseranteile im Glas zu vernachlässigen.
- HTO/HT-Permeation durch die Glaswand
Die Permeationsrate ist für die hier gewählten Flaschenmaße vernachlässigbar klein.
- Wasserdampfaustausch beim Transfer in die Extraktionsanlage
Eine Abschätzung ergibt für den Fall eines starken Wasserdampfaustausches eine obere Kontamination von 2 mTU-Liter.
- in-situ-Produktion von Tritium
Sie wird weiter unten behandelt.

Die obige Auflistung gibt lediglich das Kontaminationspotential verschiedener Quellen mit der gleichen Tritiumkonzentration wieder. Dabei ist festzustellen, daß der Wasserdampfaustausch über den Flaschenverschluß für lange Lagerzeiten (sie können einige Jahre betragen) die dominierende Rolle spielt. Eine Aussage, in welchem Maß die einzelnen Proben beeinflusst wurden, konnte bisher nicht gemacht werden, da zu viele Parameter der Handhabung und der Lagerbedingungen nicht protokolliert wurden. Eine Abschätzung läßt sich durchführen, wenn man die Wasserdampfkonzentration für verschiedene Expeditionen auf den Schiffen und in den Laboren protokolliert und die Messungen von Proben mit vermutlich tritiumfreien Wasser damit korreliert. In Kap.5 wird darauf verwiesen, daß die Tritiumkonzentration im Wasserdampf auf dem Schiff einen entscheidenden Einfluß auf die Datenqualität hat.

4.3 in-situ-Produktion von Helium und Tritium

Eine schwer abschätzbare Kontaminationsquelle stellt die in-situ-Produktion von Tritium und ³He durch Sekundärprodukte der kosmischen Strahlung dar. Wegen der niedrigen Nachweisgrenze dieses Meßverfahrens ist es notwendig, diese Quelle zu betrachten.

Für die folgende Abschätzung wurden Daten von Messungen gewählt, von denen angenommen werden kann, daß sie von Proben mit tritiumfreiem Wasser stammen. Die gewählten Proben wiesen eine gute Verarbeitungsqualität auf, die durch sehr geringe ⁴He-Kontaminationen nachgewiesen wurde. Da für diese Messungen Tritiumkontaminationen auf dem Schiff ausgeschlossen werden sollten, wurden nur Proben verwendet, die in niedrigen Breiten genommen wurden. Auf diesen Expeditionen fand die Probenahme auf dem offenen Deck statt. Weiterhin wurden die Proben, soweit vorhanden, mit FCKW-Daten unseres Labors korreliert, um eine anthropogene Komponente ausschließen zu können. Für Proben, für die diese Korrelation nicht zur Verfügung stand, wurden mit Hilfe der hydrographischen Daten die zugehörigen Wassermassen identifiziert. Es wurden nur Proben aus solchen Wassermassen verwendet, von denen aus ³⁹Ar- oder ¹⁴C-Messungen bekannt ist, daß diese Wässer keine Anteile von anthropogenen

Expedition	M15/3 (A9)	M15/3 (A9)	Cither 3 (A13)	Cither3 (A14)
Route	19°S Brasil-Becken	19°S Angola-Becken	~ 5°O	~ 9°W
Expeditionszeitraum	März 1991	März 1991	März 1995	Feb. 1995
Extraktionszeitraum	Mai - Juni 1995	Juni - Juli 1995	März 1996	April 1996
Anzahl der Proben	28	40	50	26
mittl. T-Konz [mTU]	11.0	10.4	6.0	6.2
σ [mTU]	4.6	5.9	1.9	1.7
mittl. Fehler der Einzelmessungen [mTU]	4.2	5.1	2.7	2.4
Fehler des Mittelwerts [mTU]	0.9	0.9	0.3	0.3

Tabelle 4.1: Tritiumkonzentrationen von Proben mit tritiumfreiem Wasser von verschiedenen Probensätzen aus dem Südatlantik

Tritium enthalten können [Broe79], [Rodr93]⁵. Weiterhin wurden von der Expedition M15/3 einige Proben mit hohen Tritiumkonzentrationen verworfen, die außerhalb des Ensembles lagen (Abweichung $> 2\sigma$). Die in der Tab.4.1 angegebenen Datensätze aus dem Südatlantik wurden zu dieser Analyse verwendet.

Der Mittelwert der errechneten Fehler aller Einzelmessungen eines Ensembles deckt sich mit der Standardabweichung des gewählten Ensembles. Die Mittelwertfehler erlauben folgende Klassifizierung der Datensätze:

Die Proben der Expedition M15/3 zeigen deutlich höhere Konzentrationen als die Proben der CITHER-Expeditionen. Diesen Unterschied führe ich auf die längere Lagerzeit der M15/3-Proben im Flaschenlager zurück. Für die oben gewählten Proben berechnete ich eine mittlere Kontaminationsrate von 1.6 ± 0.3 mTU/Jahr⁶. Entsprechend der Auflistung auf den vorherigen Seiten gibt es zwei signifikante Quellen, die die Tritiumkonzentration der Probe mit der Lagerzeit erhöhen.

• Wasserdampfaustausch durch den Flaschenverschluß

Ich nehme an, daß die Tritiumkonzentration im Wasserdampf des Flaschenlagers im Mittel dem langfristigen Trend der Tritiumkonzentration im Niederschlag folgt (siehe Abb. 4.2), jedoch durch eine zusätzliche konstante Quelle um etwa 10 TU erhöht ist. Die Luftfeuchte im Lager wurde nicht ständig überwacht. Messungen ergaben Feuchten zwischen 40 – 55%. Nimmt man eine konstante Tritiumkonzentration von 30 TU an, so gelangen durch den Flaschenverschluß je nach Feuchte etwa 0.8 – 1.1 mTU·Liter/Jahr. Für einige Proben der Expedition M15/3 zeigten sich deutlich höhere Tritiumkonzentrationen. Man kann davon ausgehen, daß hier eine hohe Leckrate Ursache der hohen Kontamination ist.

• in-situ Tritiumproduktion

Die verbleibenden 0.65 ± 0.35 mTU/Jahr ($\cong 100 \pm 60$ T-Atome/Tag/Liter⁷) können durch Reaktionen der Kosmischen Strahlung und deren Sekundärprodukten mit verschiedenen Isotopen des Wassers und der darin gelösten Salze erzeugt werden⁸.

⁵Proben aus AABW und NADW im westl. Brasil-Becken wurden nicht verwendet (zur Charakterisierung s. Kap.6)

⁶Probenmenge ~ 1 Liter

⁷Weil die Lagerzeit $\ll \tau_{\frac{1}{2}}$ wird der Zerfall der produzierten T-Atome vernachlässigt.

⁸Die Tritiumproduktion durch ²³⁸U-Zerfall kann im Wasser vernachlässigt werden (s. Kap.1.3).

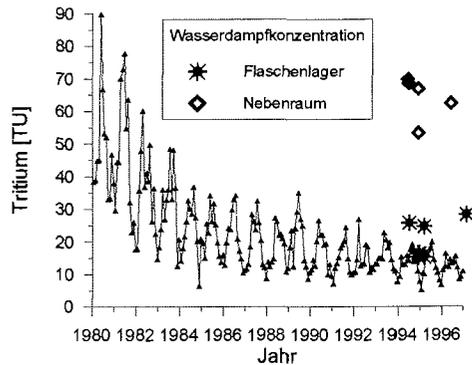


Abbildung 4.2: Tritiumkonzentration im Wasserdampf im Flaschenlager (Symbole) Tritiumkonzentration im Niederschlag vom Tritium-Labor Hof (Linie, Fehler 5% oder 1.5 TU). Die Niederschlagskonzentrationen sind in Norddeutschland etwa 20% geringer [IAEA94].

Der einzige nennenswerte Partikelfluß auf Meereshöhe besteht aus Sekundärneutronen [LaPe62]. Diese Neutronen werden in der Atmosphäre durch Spallationsreaktionen hochenergetischer Teilchen mit den Isotopen der Atmosphäre gebildet oder als Verdampfungsneutronen angeregter Kerne emittiert. Die Neutronenenergien zeigen eine Maxwell-Verteilung mit dem Peak bei 1 MeV. Diese Neutronen werden durch Stöße mit leichten Kernen der atmosphärischen Gase schnell thermalisiert [Swet54]. Der Fluß der Sekundärneutronen hängt von der geomagnetischen Breite (Variation $\sim 50\%$) und von Sonnenfleckenzyklus ab (Variation $< 4\%$). Frühere Untersuchungen über die ${}^3\text{He}$ -Produktion durch Kosmische Strahlung in Gestein sahen die Reaktion von thermischen Neutronen mit ${}^6\text{Li}$ (${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T} \xrightarrow{\beta^-} {}^3\text{He}$) als einzige signifikante Reaktion an⁹ [MoP155], [Gerl71], [Andr82]. Kurz [Kurz86] erklärt die Analysen seiner Gesteinsproben jedoch mit einer um den Faktor 20 höheren Produktionsrate durch Spallationsprozesse der Sekundärneutronen mit verschiedenen Isotopen in den oberen Gesteinsschichten, die über den Zerfall $\text{T} \xrightarrow{\beta^-} {}^3\text{He}$ und direkt zu ${}^3\text{He}$ führen. Das Verhältnis der T/ ${}^3\text{He}$ -Produktion wird für Spallationsreaktionen auf etwa 1 geschätzt [Lal67], [Krug68], [BaMo95]. Ich benutze hier einen Wert für das Verhältnis der ${}^3\text{He}/\text{T}$ -Produktion von 1.25 ± 0.05 , den Jenkins [Jenk96] aus Messungen bestimmt hat.

Während die ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$ -Produktion vom Lithiumgehalt des Gesteins abhängt, ist die ${}^3\text{He}$ - und T-Produktion durch Spallationsreaktionen näherungsweise unabhängig von der Gesteinszusammensetzung, da die Reaktionen im wesentlichen mit den leichten Isotopen ($\sim 70 - 80\% \text{O}_2$; $\sim 20\% \text{Si}$) vollzogen werden [Kurz90]. Ich nehme deshalb für Wasser eine 10% höhere Produktionsrate als für Gestein an.

Für die geomagnetische Breite von Hawaii 38°N gibt Kurz [Kurz86] eine über einen langen Zeitraum gemittelte Produktionsrate von 135 ± 30 (${}^3\text{He} + \text{T}$)-Atome/g/Jahr auf Meereshöhe an. Diese Produktionsraten sind mit einer früheren Abschätzung von Lal und Peters [LaPe67] verträglich, die Spallationsraten aus photographischen Emulsionen bestimmten. Lal [Lal91] gelangte aus theoretischen Berechnungen auf eine ${}^3\text{He}$ -Produktionsrate von 83 (${}^3\text{He} + \text{T}$)-Atome/g/Jahr auf Meereshöhe in Breiten von 60° . Insgesamt sind die Produktionsraten doch sehr unsicher.

⁹Wirkungsquerschnitt: 940 barn [KuSc69]

Die Abklinglänge in Gestein beträgt etwa 150 g/cm^2 [Lal87] und ist mit großen Unsicherheiten behaftet [Lal91]. Unserere Tritiumproben werden im Erdgeschoß eines fünfstöckigen Gebäudes gelagert. Die Geschoßdecken bestehen aus Beton, für den man eine gesteinsartige Zusammensetzung annehmen kann. Die Geschoßdeckendicke beträgt 20 cm^{10} , die Dichte beträgt etwa 2.0 g/cm^3 [Numa90]. So sind nach Kurz immer noch die Spallationsreaktionen die bedeutendsten¹¹. Die durch Neutronen induzierte Tritiumproduktion liegt für unsere Tritiumproben bei etwa 55 T-Atome/Liter/Tag. Diese entspricht etwa 0.3 mTU/Jahr . Dabei ist keine Änderung der Abschirmung für verschiedene Einfallswinkel der Neutronen in das Gebäude berücksichtigt¹². Außerdem bleibt die Abschirmung der Proben durch sie umgebende andere Proben im Lager unberücksichtigt. Wird man diese Effekte mit betrachten, so sollte sich die Produktionsrate verringern.

Diese Abschätzung zeigt, daß die Produktion von sehr geringen Tritiummengen in den Proben möglich und mit unseren Untersuchungen im Rahmen der Unsicherheiten verträglich ist.

• in-situ Heliumproduktion

Wir stellen fest, daß für die oben erwähnten Probensätze ein konstantes Signal von 4.5 mTU verbleibt. Bei dieser Auswahl der Proben sollten die Kontaminationsquellen an Bord des Schiffes vernachlässigt werden können und es verbleiben folgende Erklärungen:

- Eine Kontamination bei der Extraktion der Probe kann bei einer Wasserdampfkonzentration von 30 TU die Tritiumkonzentration der Probe um maximal 0.6 mTU erhöhen (s. Kap.4.2).
- Ein Austausch von dem in der Flasche vorhandenem Wasserdampf kann beim Befüllen der Flasche die Konzentration in der Probe um etwa 0.7 mTU erhöhen (s. Kap.4.2).
- Das Wasser aus mittleren Tiefen des Südatlantiks¹³ kann noch geringe Tritiummengen enthalten, die dem Oberflächwasser des Nordatlantiks vor den ersten Wasserstoffbombenversuchen aufgeprägt wurde. Die Oberflächenkonzentrationen lagen zwischen 0.2 und 1 TU^{14} . Die Komponente des Antarktischen Wassers ist in mittleren Tiefen vernachlässigbar [Broe79]. Ist nur ein Zehntel des Wassers jünger als 70 Jahre, liegt die verbliebene Tritiumkonzentration in der Größenordnung von 1 mTU . Da das Wasser im Brasilianischen Becken jünger ist, sollte die Tritiumkonzentration dort etwas höher sein. Dies ist jedoch nicht eindeutig festzustellen.
- Wird in der entgasten Probe Helium mit einem $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis produziert, das weit über dem atmosphärischen $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis liegt, führt das bei der Auswertung zu einer scheinbar höheren Tritiumkonzentration der Probe.

¹⁰Bremer Hochbau Management

¹¹Erst in größeren Tiefen $d > 600\text{ g/cm}^2$ beginnen müoneninduzierte Neutronen eine Rolle zu spielen

¹² $Q_n \propto \cos^{3.5 \pm 1.2}(\theta)$ Q_n : Neutronenfluß, θ : Zenitwinkel [Heid71]

¹³charakterisiert als Nordatlantisches Tiefenwasser

¹⁴ $0.2 - 0.55\text{ TU}$ [BuLi55]; 0.5 TU [KaLi54]; 1 TU [Gile58], [BeLi57]; 0.2 TU [DrRo78]

Die ^{238}U -Aktivität im Meerwasser beträgt 0.04 Bq/kg. Schätzt man, daß ^3He mit der gleichen Rate wie Tritium entsteht [Albe59], so ist das resultierende $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis der Zerfallsprodukte etwa $5 - 10 \cdot 10^{-4}$. Da die ^3He -Produktion nur 0.17 - 0.34 Atome/Tag/l beträgt, kann dieser Einfluß auf die Proben vernachlässigt werden.

Spallationsreaktionen von Neutronen mit leichten Isotopen produzieren $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisse von 0.1 [Kurz86]. Eine Erhöhung von 1 mTU ist gleichbedeutend mit einer ^3He -Produktion von 5 Atomen/Probe/Tag¹⁵. Mit der oben genannten Produktionsrate (135 Atome/g/y) und der Abschirmung durch die Gebäudedecken erhält man etwa 20 Tritiumatome/Probe/Tag¹⁶. Die entgasten Proben lagern dicht gepackt in Gefriertruhen. Die Lage, und damit auch die Abschirmung der Proben, bleibt unberücksichtigt. Mit dieser Abschätzung erhält man als obere Grenze eine kosmogene ^3He -Produktionsrate, die einer Tritiumkonzentration von 4 mTU entspricht. $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T} \xrightarrow{\beta^-} ^3\text{He}$ -Reaktionen können vernachlässigt werden, da sie nicht direkt zur ^3He -Produktion beitragen. Reaktionen von niederenergetischen Neutronen, die zur Produktion von ^3He führen, wurden nicht publiziert [KuSc65], [AjLa59], [BaMo95], [LANL97].

Mehrere Versuche, den Fluß der kosmogen erzeugten Sekundärneutronen auf dem Gebäude und in verschiedenen Lagen des Flaschenlager zu messen, scheiterten aus technischen Gründen. Die oberen Probenlagen könnten für eine starke Abschirmung der Proben in den unteren Lagen sorgen. Dieses gilt für die nicht entgasten Proben in den Glasflaschen im Regal des Flaschenlagers ebenso wie für die entgasten Proben in den Gefriertruhen. Der Fluß der thermischen Neutronen nimmt in den ersten Dezimetern der Abschirmung wegen einer Thermalisierung der schnellen Neutronen stark zu [Liu94]. Könnte man den Neutronenfluß für ~ 1 MeV und thermische Neutronen getrennt aufnehmen, so wäre die Bedeutung der $^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T} \xrightarrow{\beta^-} ^3\text{He}$ -Reaktionen besser einzuschätzen.

Die Betrachtungen zur in-situ-Tritium-Produktion und ^3He -Produktion durch kosmogene Strahlung zeigen, daß hier ein Kontaminationspotential vorliegt. Die Abschätzungen sind im Rahmen der Unsicherheiten mit unseren Daten verträglich. Die oben errechneten kosmogenen Helium- und Tritiumkontaminationen müssen bei der Auswertung berücksichtigt werden. Es zeigt sich aber, daß unsere Proben durch diese Prozesse nicht so stark kontaminiert wurden, wie die anderer Labore¹⁷. Eine mögliche Ursache kann die relativ gute Abschirmung durch die Geschößdecken sein (200 g/cm^2). Zu beachten ist, daß die Tritiumkonzentration in den Proben mit der Lagerdauer des nicht entgasten Wassers im Flaschenlager zunimmt ($1.6 \pm 0.3 \text{ mTU/Jahr}$) und für die entgasten Proben vernachlässigbar ist. Die kosmogene Produktion von ^3He wirkt sich jedoch nur auf die entgasten Proben aus. Für eine Berechnung der Tritiumkonzentration ist diese Kontamination in 1.ter Ordnung unabhängig von der Lagerzeit. Sie kann, abgesehen von Schwankungen der Intensität der Kosmischen Strahlung, als konstant angenommen werden (4 mTU). Für beide Produktionsprozesse ist jedoch die Abschirmung der einzelnen Probe durch die sie umgebenden Proben schlecht zu erfassen.

¹⁵Probenmasse etwa 500 g

¹⁶hier ist die ^3He -Produktion durch den Zerfall von kosmogen-erzeugtem Tritium nicht berücksichtigt ($< 2.5\%$ für Lagerzeiten von 6 Monaten)

¹⁷IUP Heidelberg: 10 mTU [Mens96], L-DEO: 15 mTU [Schl96]

sen. Die Tritium- bzw. ^3He - Produktionsrate wird also im Mittel deutlich kleiner als der jeweilige oben angegebene Wert sein.

Zur genaueren Analyse müssen hochwertige Probensätze mit tritiumfreien Wasser unter unterschiedlichen Abschirmungsbedingungen und langer Lagerzeit hergestellt werden. Hierfür bieten sich Proben an, die jüngst aus großen Tiefen des Pazifik in äquatorialen Breiten von unserer Arbeitsgruppe genommen wurden. Diese Wässer enthalten wegen ihres hohen Alters sicher kein Tritium mehr. Die Neutronen-Abschirmung sollte für verschiedene Positionen der Proben im Flaschenlager und in den Gefriertruhen durch Messungen des Neutronenflusses erfaßt werden.

Wichtig ist es, Informationen über die Variation der Leckrate der Flaschenverschlüsse zu erhalten. Unserem Institut stehen Proben aus großen Tiefen des östlichen subtropischen Nordatlantiks zur Verfügung, die Mitte der 80er Jahre genommen wurden. Sie waren lange der Umgebungsluft ausgesetzt und eignen sich daher als Testreihe. Die Tritiumkonzentration im Wasserdampf über diesen langen Zeitraum ist jedoch nicht bekannt. Mit den oben genannten Proben aus dem Pazifik kann eine neue Meßreihe begonnen werden, bei der man die Flaschen einer künstlich erhöhten oder verringerten Tritiumatmosphäre aussetzt.

Kapitel 5

Datenqualität

In diesem Kapitel soll ein Überblick über die Qualität der im folgenden verwendeten Datensätze gegeben werden. Zusätzlich werden einige Meßreihen behandelt, die zur internen Kalibration und zur Kalibration mit anderen Tritium-Meßlaboren durchgeführt wurden.

5.1 Mehrfachproben

In Kap.2.4 gibt die Abb.2.3 eine Verteilung der ^4He -Kontaminationen für verschiedene Meßperioden an. In Kap.3.3.2 und Kap.4.1 wurde gezeigt, wie aus den ^3He -Zählraten und den ^4He -Mengen der Proben die Fehler der Einzelmessungen berechnet werden (s. Abb.4.1). Im folgenden werden Messungen beschrieben, die das Verfahren der Fehlerberechnung stützen. Dazu werden die Streuungen von Daten¹, die wir aus Doppel- oder Mehrfachmessungen des gleichen Probenwassers erhielten, berechnet. Abb.5.1(a)

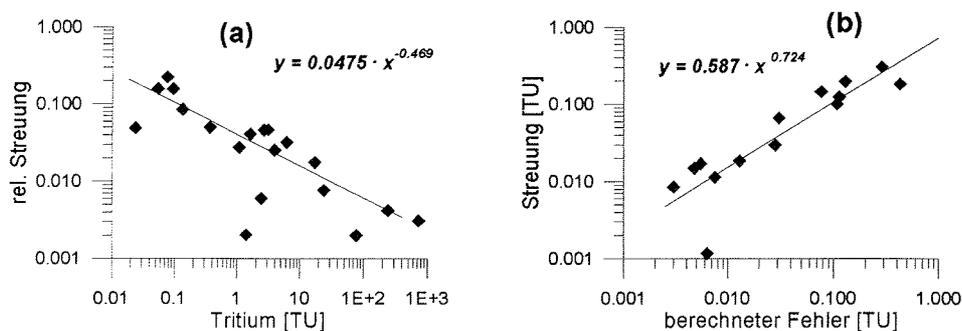


Abbildung 5.1: (a) relative Streuung aus Daten von Mehrfachmessungen verschiedener Tritiumproben

(b) Streuung von Mehrfachmessungen gegen die Mittelwerte der errechneten Einzelfehler verschiedener Tritiumproben

¹Hier wurde das 1σ -Kriterium verwendet.

zeigt für diese Daten einen Anstieg der relativen Streuung für Proben mit kleinen Tritiumkonzentrationen². In Abb.5.1(b) ist für verschiedene Datensätze von Doppel- oder Mehrfachmessungen die Streuung eines Datensatzes gegen den Mittelwert der errechneten Fehler von Einzelmessungen dieses Datensatzes aufgetragen. Aus einer Extrapolation der Daten der Mehrfachmessungen kann man ableiten, daß der errechnete Fehler der Einzelmessungen für Proben mit geringer Tritiumkonzentrationen zu klein ist. Da die Berechnung des Fehlers der Einzelmessungen nur aus den Daten der Spektrometermessung erfolgt, muß man annehmen, daß die Streuung bei Mehrfachmessungen durch eine Variationen der Kontamination bei der Probenvorbehandlung verursacht wird. Dies gilt jedoch nicht für alle Datensätze. Hier sei besonders auf die hochwertigen Datensätze der Expeditionen M15/3 und CITHER3 hingewiesen (s. Tab.4.1).

In den letzten Meßperioden wurden pro Woche meistens zwei Proben gemessen, die aus demselben Wasser hergestellt wurden. Zwei bis drei dieser Proben wurden pro Woche zusammen mit Proben aus dem Ozean extrahiert. So gibt eine solche Meßreihe Informationen über zeitlich variierende Extraktionsbedingungen oder über Lecks im Meßsystem. Besonders schwierig ist es, mögliche Lecks in der Luftstandardeinheit während einer Meßphase zu erfassen. Für die Extraktions- und Meßperioden, in denen diese Proben hergestellt und eingesetzt wurden, konnten keine Veränderungen verzeichnet werden. Die Konzentration beträgt 3.009 ± 0.051 mTU. Ein relativer Fehler von 1.7% ist mit den Aussagen über die Stabilität des Meßsystems kompatibel (s. Kap.3.3.2). Es ist ratsam, zwei Serien solcher Proben kontinuierlich herzustellen. Eine Serie sollte Proben mit einer hohen Konzentrationen um einige TU enthalten. Sie dient dann vorwiegend dazu, Fehler in der Kalibrierung zu erkennen. Eine andere Serie sollte Proben mit geringer Tritiumkonzentration enthalten, um Variationen des Kontaminationspotential verschiedener Quellen zu untersuchen.

5.2 Interkalibrationsmessungen

In den vergangenen Jahren nahm das Bremer Tritium-Labor an verschiedenen Meßreihen zur Kalibration der Labore untereinander teil. Für einen Teil dieser Meßserien sind noch keine Daten anderer Labore erhältlich.

Abbildung5.2 zeigt die Abweichungen der Bremer Daten von den verfügbaren Angaben der anderen Labore³. Tabelle5.1 stellt die verschiedenen Meßreihen zusammen. Bis auf den IAEA-Datensatz sind die Messungen des Bremer Tritium-Labors im Rahmen der Meßfehler mit den Daten der verschiedenen Programme verträglich. Jedoch muß festgestellt werden, daß die berechneten Konzentrationen der Bremer Messungen eindeutig über denen der anderen Labore liegen. Die Differenzen sind für den Probensatz *Heidelberg1*, bei dem die Konzentrationen auch mit der ³He-Anwachsmethode bestimmt wurden, am kleinsten. Während der Phase, in der die Proben aus *Heidelberg1* in Bremen extrahiert und gemessen wurden, wiesen auch andere Proben eine hohe Qualität auf. Während der Meßphase der IAEA-Proben gab es ein Leck in der Luftstandardeinheit, das sich scheinbar nicht vollständig korrigieren ließ. Mögliche Ursachen für eine

²Die Abhängigkeit der Streuung von der Anwachszeit und der Probenmasse wurde hier nicht berücksichtigt.

³Differenzen des benutzten Wertes für die Tritium-Halbwertszeit wurden in Abb.5.2 nicht berücksichtigt.

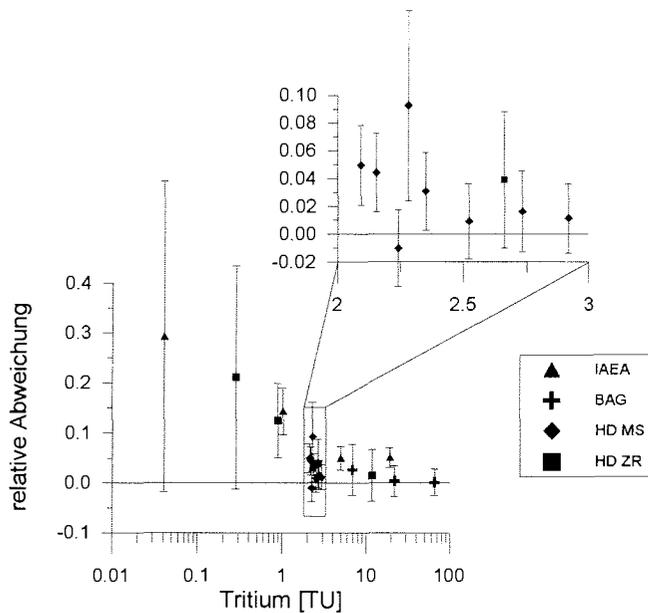


Abbildung 5.2: relative Abweichungen der Daten von Tritiummessungen des Bremer Tritium-Labors von vorhandenen Daten anderer Programme
Die Fehlerbalken wurden aus der Wurzel der Summe der Quadrate der relativen Fehler berechnet.

Programm	Meßtechnik	verwendete Halbwertszeit [y]	Anzahl der Proben	Fehler	Kompatibilität der Bremer Messungen
BAG94 ^a	β^- -Zähler	12.35	3	Mittelwertfehler ^b	verträglich
IAEA95 ^c	β^- -Zähler	(12.43?)	4	Mittelwertfehler ^d	zu hoch
Heidelberg1 MS	^3He -Anwachsmethode	12.43	8	Einzelfehler	verträglich
Heidelberg2 ZR	β^- -Zähler	12.43	4	Einzelfehler	verträglich
Jenkins ^e	β^- -Zähler	?	1	?	verträglich

^a Bundesamt für Gewässerkunde

^b nach Ausreißertest [Krau95]

^c International Atomic Energy Agency

^d [Tay195]

^e nur Zählrohr-Daten des Labors von Göte Östlund verfügbar [Jenk96]

Tabelle 5.1: Überblick der Interkalibrationsmeßprogramme

Differenz zwischen Messungen mit β^- -Zählern und der ^3He -Anwachsmethode könnten systematische Fehler der Eichung sein⁴. Bei der ^3He -Anwachsmethode wird das triotogene ^3He durch Vergleich mit atmosphärischer Luft bestimmt. Eine lokale, zeitlich begrenzte Änderung des atmosphärischen Heliumgehalts und des $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisses durch technogene Quellen ist nicht vollständig auszuschließen. Sieben Messungen von atmosphärischer Luft aus der näheren Umgebung des Bremer Labors gegen eine Normmenge [Well95] zeigten aber in den letzten Jahren nur vernachlässigbare Änderungen der Heliumkonzentration (0.26%) oder des $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisses [Rüth97].

In diesem Zusammenhang muß auf die Bedeutung von Lecks an der Luftstandardeinheit verwiesen werden (s. Kap.2.5.2). Das Eindringen von Luft in die Luftstandardeinheit führt bei der Auswertung auf zu geringe Konzentrationen. Eine Verringerung der Luftmenge durch ein mögliches Leck am Ventil zum Pumpsystem (Abb.2.5) führt hingegen zu einer höheren Konzentration. Nimmt man an, daß ein kontinuierliches Leck an diesem Ventil die Ursache für die Differenzen zu den Daten der anderen Labore ist, so sollten die Differenzen nach einer Neubefüllung des Tritium-Standardbehälters linear mit der Zeit anwachsen. Dies konnte nicht nachgewiesen werden, da in den entsprechenden Meßzeiträumen zu wenig Interkalibrationsproben, und die meistens zeitlich gehäuft, gemessen wurden. Für die letzten Meßperioden konnten mit Hilfe der in unseren Labor hergestellten Mehrfachproben keine Lecks an der Luftstandardeinheit festgestellt werden⁵ (s. Kap.5.1).

Die Abweichungen zu den Konzentrationen der verschiedenen Interkalibrationsprogramme konnten nicht in befriedigendem Maße erklärt werden. Besonderes Augenmerk verdient auch in Zukunft die Kalibration mit atmosphärischer Luft. Kleine Lecks an der Luftstandardeinheit lassen sich schwer identifizieren. Es sollte ein Verfahren zur Detektion einer Verringerung der Gasmenge in der Luftstandardeinheit entwickelt und in das Routineverfahren implantiert werden.

- Hierzu bietet sich ein periodischer Vergleich zwischen einer Normmenge (unbekannt, aber unveränderlich) und den Gasmengen in der Luftstandardeinheit an⁶.
- Die in Kap.5.1 beschriebenen Tritiumproben gleicher Konzentration müssen kontinuierlich hergestellt und gemessen werden.
- Es sollten auch weiterhin alle Möglichkeiten wahrgenommen werden, die dem Bremer Tritium-Labor eine Teilnahme an Interkalibrationsmeßreihen erlauben.

⁴Vergleiche von Zählrohrmessungen und Messungen mit der ^3He -Anwachsmethode aus dem *IUP Heidelberg* wiesen geringe systematische Differenzen auf [Baye96].

⁵Das in Frage kommende Pumpventil wurde bisher nicht ausgetauscht, so daß auch für frühere Zeiten eine vernachlässigbare Leckrate angenommen werden kann.

⁶Ein solches Verfahren existiert bereits für die massenspektrometrische Messung von Helium- und Neonisotopen [Well95].

Tabelle 5.2: Übersicht der Datensätze

Expedition	Gebiet	Expeditions- zeitraum Monat/Jahr	Extraktions- zeitraum Monat/Jahr	Meß- zeitraum Monat/Jahr	Proben der Expedition	extra- lierte Proben	gemes- sene Proben	Proben ohne Be- anstand- ungen	Proben mit He4- Kontami- nationen	nicht geknackte Proben	Proben mit Tritium Kontami- nationen	zu geringe Tritium- werte
M11/5		1/90 - 2/90			886	975	893	597	52	38	193	13
	Drake Passage		4/92 - 8/92 12/94	12/92 7/94 7/95	196	285	259	147	21	15	73	3
	südl. Süd-Sandwich- Rücken		1/93 - 11/93	4/94 7/94	139	1139	131	116	2	0	13	0
	nördl. Weddell-Rücken		1/93 - 11/93	10/93 8/94	210	210	197	136	12	4	43	2
	Kap-Becken		8/92 1/93 - 11/93	10/93 8/94	341	341	306	198	17	19	64	8
ANT IX/2	Weddellmeer	12/90	12/93, 2/94	9/94	186	186	176	168	2	2	4	0
M15/3	Südatlantik 19°S	1/91	5/93 - 6/93 2/95 - 8/95	3/94 12/95 - 2/96	757	775	685	607	44	18	3	13
ANT X/4					612	616	586	508	56	6	13	3
	Kap-Becken, Weddellmeer (0°Länge)	5/92 - 6/92	10/94 - 1/95	6/95 - 7/95	317	318	311	242	50	5	11	3
	Weddellmeer	6/92 - 7/92	2/94 - 4/94	9/94	210	213	195	186	6	2	2	0
	Powell-Becken	8/92	4/94 - 5/94	2/95	85	85	80	80	0	0	0	0
ANT XII/3	Filchner-Eisschelf	3/95	10/95	2/96	130	130	127	125	2	0	0	0
JCR 10	Weddellmeer, Argentinisches Becken	3/95 - 4/95 4/95 - 5/95	9/95 - 1/96	1/96 - 2/96 8/96 - 9/96	332	334	323	289	14	7	5	8
Cither 3 (A14)	Angola Becken 7°W	2/95 - 3/95	3/96	1/97	277	277	260	249	8	2	1	0
Cither 3 (A13)	Angola Becken 5°O	3/95 - 4/95	2/96	12/96	237	239	221	214	5	1	0	1
Summe					3417	3532	3271	2757	183	74	219	38

5.3 Übersicht und Qualität der ozeanischen Tritium-Datensätze

Tabelle 5.2 gibt einen Überblick über den Durchsatz und die Verwendbarkeit der ozeanischen Tritiumproben aus den Südatlantik und des Weddellmeeres. Von 3417 auf Expeditionen gewonnenen Proben wurden 3532 Gasextraktionen durchgeführt. Für 115 Proben wurden zwei Extraktionen durchgeführt. 91% (3271) der extrahierten Proben konnten mit dem Spektrometer gemessen werden. Die verbliebenen extrahierten Proben wurden entweder zerbrochen oder wegen hoher Restgasmengen im Glaskolben nicht zur Messung weitergeführt. 78% der gemessenen Proben konnten für die Interpretation von ozeanischen Tritiumverteilungen verwendet werden. Dabei wurde für Proben an der Ozeanoberfläche ein höherer absoluter Fehler toleriert als für Proben aus größeren Tiefen. Bei 183 Proben waren die ^4He -Kontaminationen so hoch, daß die errechneten Einzelfehler für Proben mit geringer Konzentrationen 5 mTU oder für oberflächennahe Proben 10% überstiegen. 74 Proben konnten nicht gemessen werden, da sich die Spitze des Glaskolbens nicht öffnen ließ. Die Daten von 219 Messungen wurden verworfen, weil die Proben entweder hoch mit Tritium kontaminiert wurden, die Proben verwechselt wurden oder Extraktionsdaten fehlerhaft protokolliert wurden. Weitere 38 Messungen wiesen deutlich zu geringe Konzentrationen auf. Hier bleiben nur Verwechslungen von Proben als mögliche Ursache.

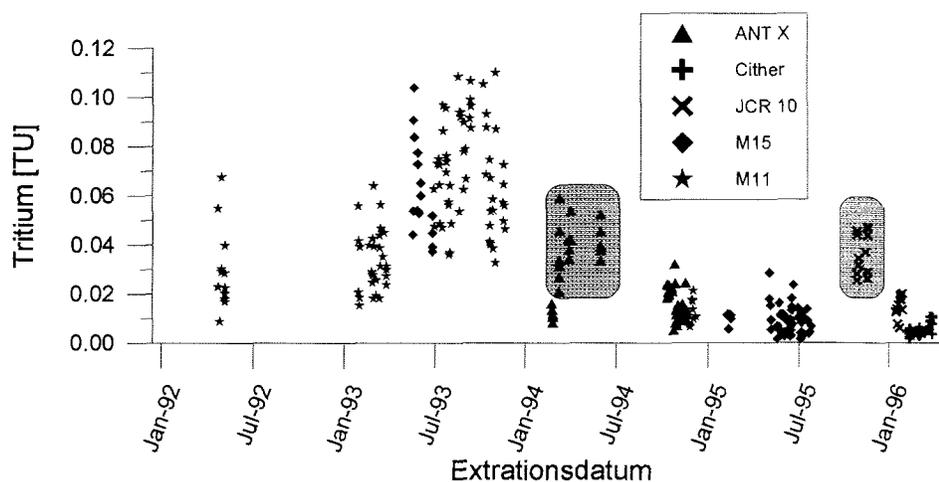


Abbildung 5.3: kleinste Tritiumkonzentrationen der verschiedenen Expeditionen

Abb. 5.3 stellt für verschiedene Expeditionen die Tritiumkonzentrationen in Tiefen von unter 1500 m dar. Ausgewählt wurden nur Proben, die ohne technische Beanstandungen durchgeführt werden konnten und geringe ^4He -Kontaminationen aufwiesen. Teilschnitte der Expeditionen JCR 10 und ANT X/4 fanden im Weddellmeer statt, wo die Tritiumkonzentrationen in der gesamten Wassersäule deutlich von Null verschieden sind (dunkel unterlegt, s. Kap. 10). Für alle anderen Proben erwartet man Konzentrationen, die bis auf Ausnahmen kleiner sind als 20 mTU. Besonders hoch sind die Konzentrationen der Proben, die vom Frühjahr 1993 bis Ende 1993 extrahiert wurden

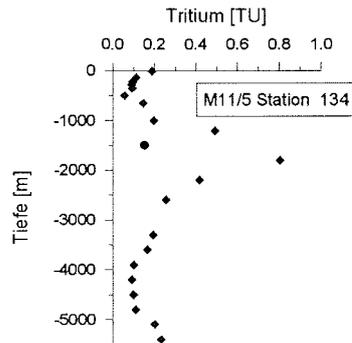


Abbildung 5.4: Tritium Profil, Expedition M11/5 Station 134

(M11/5 und wenige Proben von M15/3). Unerwartet hoch sind auch die Konzentrationen der Proben, die bis zum Frühjahr 1993 extrahiert wurden. Zusätzlich weisen die Daten eine hohe Streuung auf. Die Proben der Expedition M11/5 Drake Passage wurden im Frühjahr 1992 extrahiert. Ende des Jahres 1994 wurde für einen Teil dieser Proben eine zweite Gasextraktion durchgeführt. Die Messungen der später extrahierten Proben wiesen deutliche geringere Konzentrationen auf. Auch später extrahierte Proben von Stationen der Expedition M15/3 aus der räumlichen Nähe der im Juli 1993 extrahierten Proben zeigen geringere Konzentrationen.

Da die Konzentrationen der Oberflächenproben der Expedition M15/3 für beide Extraktionszeiträume nur gering voneinander abweichen, kann die Ursache nicht in einer falschen Kalibrierung zu finden sein.

Auszuschließen ist auch eine starke Kontamination der Proben durch einen Wasserdampfaustausch bei geöffneter Probenflasche während der Extraktion, da sonst die zum zweiten mal extrahierten Proben der Expedition M11/5 (Ende 1994) ähnlich hohe Konzentrationen wie nach der ersten Extraktion aufweisen müßten. Auch eine hohe Tritiumkonzentration des Wasserdampfs im Flaschenlager kann nicht die Ursache sein. Sie würde die Konzentration des Probenwassers in den Glasflaschen mit der Dauer der Aufbewahrung erhöhen. An den Proben der Expedition M15/3 erkennt man, daß dies nicht der Fall war. Als mögliche Ursache kann man einen Restwasseranteil mit hoher Tritiumkonzentration in der Extraktionsanlage ausschließen. Routinemäßig wird aber die Anlage vor jeder Extraktion auf weniger als 10^{-2} mbar bepumpt, so daß die Anlage wasserfrei ist. Ein hoher Tritiumgehalt in den Glaskolben ist ebenfalls auszuschließen. Da die Kolben vor der Extraktion in einem Vakuumofen 18 – 24 Std ausgeheizt wurden, könnte sich nach der Entnahme aus dem Ofen und anschließendem Kontakt mit der Laborluft auf der Glasoberfläche ein Wasseradsorbat bilden, dessen Tritiumkonzentration der der Laborluft entspräche. Da die Kolben an der Extraktionsanlage bepumpt werden, bevor das Probenwasser eingelassen wird, wird dieses Wasseradsorbat keine Quelle darstellen. Es können aber temporäre Kontaminationen der Proben auf den Schiffen nicht ausgeschlossen werden. Als ein extremes Beispiel sollen die Daten der Station # 134 von der Expedition M11/5 gelten (Abb.5.4), deren Proben ohne technische Auffälligkeiten gemessen wurden. Die Konzentrationen bis 500 m entsprechen der erwarteten Verteilung und sind gut mit FCKW-Konzentrationen korreliert. Konzentrationen über 0.2TU sind in dem beprobten Seegebiet nicht zu erwarten (s. Teil 2).

Für alle Proben, die vor Ende 1993 extrahiert wurden, wird eine Tritiumkontamination festgestellt. Die Proben der Expedition M11/5 sind zum Teil vermutlich schon auf dem Schiff kontaminiert wurden. Eine weitere Kontamination hat im Zeitraum Frühjahr 1993 bis Ende 1993 im Extraktionslabor stattgefunden. Diese Verteilung soll deutlich machen, wie sensibel die Proben gegen Kontaminationen sein können und daß die Meßmethode geeignet ist, bei kontaminationsfreien Proben geringe Tritiumkonzentrationen (~ 5 mTU) im Ozean nachzuweisen.

5.4 Bewertung des Meßverfahrens

Das Verfahren zur Probennahme und die weitere Verarbeitung wurde in Kap.2 beschrieben. Die Auswertung der Meßdaten ist in Kap.3 erläutert. Verschiedene Kontaminationsquellen wurden in Kap.4 aufgelistet und abgeschätzt. Grundsätzlich muß man zwei verschiedene Untersuchungsfelder unterscheiden, um Aussagen über die Qualität dieses Verfahrens machen zu können:

1. MASSENSPEKTROMETRISCHE MESSUNG

Zu diesem Feld gehören die Bestimmung der Reproduzierbarkeit, der Nachweisgrenze und der Genauigkeit der absoluten ^3He -Menge. Damit verknüpft sind Untersuchungen zur Kalibration, Stabilität und der Null-Messungen.

- Die Meßsystem wird durch den Vergleich mit atmosphärischer Luft vorgegebener Menge kalibriert. Der Fehler der Bestimmung der Luftmenge beträgt 0.4%. Eine genauere Bestimmung ist nur mit erheblichem Aufwand zu erreichen (s. Kap.3.4.1). Für die interne Kalibration der Luftstandardmengen wäre ein Vergleich von neu erstellten Luftstandards mit einer vorgegebenen, nicht erneuerbaren Luftmenge wünschenswert.
- Die zeitabhängige Änderung der Empfindlichkeit des Meßsystems wird durch Messungen gleicher Mengen Luft erfaßt. Der Fehler für ^3He beträgt etwa 1% und ist im wesentlichen durch die Zählstatistik ($\Delta n = \sqrt{n}$) gegeben. Eine Verlängerung der Meßzeit ist wegen des Probendurchsatzes nicht erwünscht. Eine Vergrößerung der Luftmenge ist durch mehrfachen Einlaß einer vorgegebenen Luftmenge möglich. Jedoch zeigen auch die ^4He -Messungen einen Fehler bis zu 0.5%, so daß auch für ^3He eine deutliche Verringerung unter 1% nicht erwartet werden kann (s. Kap.3.3.2).
- Der Fehler bei der Bestimmung der mengenabhängigen Empfindlichkeit beträgt 0.8 – 2.0%. Die Kalibration von Probenmessungen mit geringen ^4He -Mengen kann nicht direkt erfolgen. Hier würden routinemäßige Messungen verschiedener Mengen von Gasgemischen unterschiedlicher $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisse Abhilfe schaffen. Dieses Verfahren wäre sehr aufwendig und schwierig zu implementieren. Messungen von Luftmengen, die etwa einen Faktor 4 geringer sind als die zur Zeit routinemäßig verwendeten Mengen, sollten zur ständigen Kontrolle der Empfindlichkeit für kleine Gasmengen durchgeführt werden (s. Kap.3.2.2).

- Die Streuung der Signale von Blankmessungen hängt im wesentlichen von dem Ausgasungsverhalten des Spektrometers ab. Das Spektrometer zeigt ein deutliches *Memory* und wir erhalten niedrige Blankwerte einige Wochen nach Beendigung der Messungen des Heliumgehalts von Wasserproben. Die Verfahren, die eingerichtet wurden, um mit Luft kontaminierte Proben zu detektieren, arbeiten voll zufriedenstellend, so daß bisher erfolgreich verhindert wurde, solche Proben in das laufende Spektrometer einzulassen. Kontaminierte Proben erhöhen der Untergrund für die nachfolgenden Messungen erheblich. Proben mit geringen Tritiumkonzentrationen sollten nicht zu Beginn einer Tritiummeßphase gemessen werden.
Die Nachweisgrenze, die sich alleine aus der Streuung der Blankwerte des Meßsystems ergibt, beträgt 2 mTU (berechnet für eine Wasserprobe von 500 g nach einer Anwachszeit von 6 Monaten).
- Für Proben mit hoher Tritiumkonzentration verhält sich der Fehler der Bestimmung der nachgewiesenen ^3He -Ionen etwa proportional zur Wurzel aus der Summe der detektierten Ereignisse. Bei der Bestimmung der ^3He -Menge müssen die Fehler der Kalibrierung, der Stabilität und der Luftstandardmengenbestimmung berücksichtigt werden.

Dieses Meßsystem ist geeignet, geringe tritiogene ^3He -Mengen in Wasserproben nachzuweisen ($2\text{ mTU} \approx 3500$ Atome für 500 g-Proben nach 6 Monaten Lagerzeit). Für Tritiumproben mit Konzentrationen $> 0.5\text{ TU}$ wird der meßtechnische Fehler durch das Kalibrationsverfahren bestimmt, so daß der Gesamtfehler etwa 2 – 3% beträgt. Dies ist für die Untersuchungen von Tritiumverteilungen im Ozean ausreichend.

2. EINFLUSS DER VORBEHANDLUNG DER PROBEN AUF DIE QUALITÄT

Die Vorbereitung der Proben ist in Kap.2 beschrieben.

- In Kap.4.2 und Kap.4.3 wurde auf das Problem von Kontaminationen durch Tritiumquellen eingegangen. Wie in Kap.5.3 beschrieben ist, sind einige Datensätze stark davon betroffen gewesen. Die Auswertung der letzten Datensätze zeigt aber auch, daß die Kontaminationen auf $6 \pm 2\text{ mTU}$ verringert werden können. Diese Kontaminationen waren relativ konstant, und die Streuung entspricht dem Fehler des Meßsystems für kleine Konzentrationen. Die Kontamination der Proben durch Wasserdampfaustausch über den Flaschenverschluß beträgt 0.8 – 1.1 mTU/Jahr. Die in-situ-Produktion von Tritium im Probenwasser wurde auf maximal 0.3 mTU/Jahr abgeschätzt. Die obere Grenze für die in-situ-Produktion von ^3He in den entgasten Proben in unserer Lagerstätte wurde auf ein Äquivalent von 4 mTU abgeschätzt.
- Für eine Berechnung der Fehler der tritiogenen ^3He -Mengen sind die Kontaminationen der entgasten Proben mit Helium von großer Bedeutung (Kap.4.1). Die Unsicherheit der $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnisse für die Gesamtheit aller Heliumquellen wurde auf 20% abgeschätzt. Die Heliumquellen konnten im wesentlichen durch Ausheizen der Glaskolben soweit verringert werden, daß sie den Fehler der tritiogenen ^3He -Menge nur um ein Äquivalent von 2 mTU erhöhen⁷. Neuere Messungen zeigen, daß vollständig heliumfreie Glaskolben

⁷für 500 g Probenmasse nach 6 Monaten Lagerzeit

bis zu 9 Monaten auch bei Raumtemperatur gelagert werden können.

- Zur Umrechnung der tritiogenen ^3He -Menge in Tritiumkonzentrationen werden weitere Probenparameter verwendet. Die Fehler einzelner Parameter sind in Kap.3.4.1 diskutiert. Der Fehler dieser Umrechnung beträgt 0.4%. Mit einer aufwendigeren Bestimmung der Probenparameter ließe sich dieser Fehler verringern.

Unbekannte Tritiumquellen stellen die wesentliche Schwierigkeit bei der Bestimmung ozeanischer Tritiumkonzentrationen dar. Für eine Reihe von Proben ließen sich die Kontaminationen nicht erklären, so daß keine sinnvolle Korrektur durchgeführt werden konnte.

Das verwendete Entgasungsverfahren und die Lagerung reduzieren die Kontamination der Probe mit Helium auf ein hinreichend geringes Maß.

Bei Interkalibrationsmeßreihen waren die Werte des Bremer Tritium-Labors im Rahmen der Fehler mit den Werten der anderen Labore verträglich, jedoch lagen die Werte des Bremer Tritium-Labors im Mittel etwa 3% über den Werten der anderen Labore. Alle Möglichkeiten zur Interkalibration sollten auch in Zukunft wahrgenommen werden. Für eine besser abgesicherte Eichung des Systems sollten die in Kap.2.5.2 vorgeschlagenen Erweiterungen der Luftstandardeinheit umgesetzt werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß das im Bremer Tritium-Labor verwendete Verfahren geeignet ist, um geringe Tritiumkonzentration im Ozean nachzuweisen. Die Nachweisgrenze beträgt für Proben mit geringen Tritium- und Heliumkontaminationen 5 mTU.

Der Einzelfehler für Proben mit geringen Tritium- und Heliumkontaminationen beträgt ≤ 5 mTU oder 3%, so daß die Genauigkeit für ozeanographische Untersuchungen ausreichend ist.

Teil II

Tritium Verteilung im Südatlantik

Kapitel 6

Hydrographie des Südatlantiks

Die Wechselwirkungen zwischen Ozean und Atmosphäre haben großen Einfluß auf das globale Klima. So ist für das milde Klima in Nordeuropa der Nordatlantik Strom verantwortlich, der für Europa eine Warmwasserheizung mit etwa 0.5 PW darstellt¹. Der Nordatlantik Strom ist Bestandteil einer globalen Ozeanzirkulation². Diese ist dafür verantwortlich, daß man im gesamten tiefen Ozean Wassertemperaturen unter 3°C mißt. Generell findet ein Wärmetransport aus tropischen und subtropischen Regionen in polare Gebiete statt, wo das Oberflächenwasser stark abkühlt. Bei entsprechendem Salzgehalt erhöht sich die Dichte des Wassers so stark, daß es bis auf den Ozeanboden absinkt. Anders als im Nordpazifik, ist dies im Nordatlantik der Fall. Die hohe Dichte, die notwendig ist, um Wasser in der Grönlandsee, der Norwegischen See und der Labradorsee nach dem Abkühlen an der Oberfläche absinken zu lassen, ist mit dem hohen Salzgehalt des Nordatlantiks verbunden. Das salzreiche Wasser des Nordatlantiks wird durch einen großen Frischwasserexport aus den Subtropen des Nordatlantiks in den Pazifik erzeugt³. Einen Teil der Wärme, die dafür nötig ist, wird mit Wasser aus dem Südatlantik in den Nordatlantik importiert. Der Südatlantik transportiert, anders als die anderen Ozeane der Südhemisphäre große Wärmemengen nordwärts (etwa 1 PW [Hof94]). Ob nun der nordwärtige Wärmetransport des Südatlantiks den Antrieb der globalen thermohalinen Zirkulation über die Salzgehaltserhöhung in den Subtropen des Nordatlantiks darstellt, oder ob der starke Tiefenwasserstrom aus dem Nord- in den Südatlantik zum nordwärtigen Strom von Wasser aus dem Südatlantik führt, ist wie die Frage nach dem Ei und der Henne [Broe87].

Der Südatlantik spielt auch eine besondere Rolle in der globalen Ozeanzirkulation, weil hier Wassermassen mit unterschiedlichen Charakteristika aus verschiedenen Ozeanen miteinander in Verbindung treten und modifiziert werden. Aus dem Norden strömt in Tiefen von 1500–4000 m Wasser aus dem Nordatlantik ein [Sied96a]. Über die Drake-Passage, eine Meerenge zwischen der Südspitze Amerikas und der Nordspitze der Antarktis, strömt Wasser aus dem Pazifik ein und um die Südspitze Afrikas wird mit dem Agulhas Strom durch große tiefreichende Wirbel Wasser aus dem Indischen Ozean in den Südatlantik transportiert [Lütj96]. Außerdem wird am südlichen Rand des Atlantiks, dem Weddellmeer, Wasser so modifiziert, daß es eine Wassermasse mit

¹0.5 PW Wärmetransport über den 45. Breitengrad

²In der neueren Literatur wird gerne eine von Wallace Broecker entworfene Graphik des *global conveyor belt* verwendet und erweitert.

³Große Wassermengen verdampfen im Atlantik und regnen im Pazifik aus [BrDe89].

sehr hoher Dichte bildet. Dieses Wasser ist bis zum Äquator, teilweise noch weiter nördlich, am Boden aller Ozeane zu finden [EmMe86]. Wegen der unterschiedlichen Strömungsverhältnisse und Prozesse wird der südantlantische Sektor zonal in drei Regionen unterteilt, die im folgenden kurz beschreiben werden.

• **Region des tropischen und subtropischen Südantlantiks**

Wenn in der Literatur vom Südantlantik gesprochen wird, ist häufig nur der tropische und subtropische Südantlantik gemeint. Ein starkes Stromband im Süden, der Südantlantische Strom (SAC), wird als südliche Begrenzung angesehen. Vier große Becken, das Brasilianische Becken und das Argentinische Becken im Westen, und das Angolabecken und Kapbecken im Osten, werden durch Tiefseerücken voneinander getrennt (s. Abb.8.1). Während die Becken deutlich über 4000 m tief sind, beträgt die mittlere Tiefe der Rücken etwa 3000 m. Bodennahes Wasser des Brasilianischen Beckens und des Angolabeckens im Norden kommunizieren über eine tiefe Passage im Mittelatlantischen Rücken in der Nähe des Äquators (Romanche Bruchzone). Bodennahes Wasser aus dem Argentinischen Becken gelangt durch den Vema-Kanal und den Hunter-Kanal in das Brasilianische Becken [Hogg82]. Diskutiert werden mögliche tiefe Passagen zwischen dem Argentinischen Becken und dem Kapbecken im Süden [Sied96b]. Eine offenbar nicht sehr effektive Verbindung für bodennahes Wasser stellen Bruchzonen im Walvisrücken zwischen dem Angolabecken und dem Kapbecken dar [CoEw74], [ShCa91].

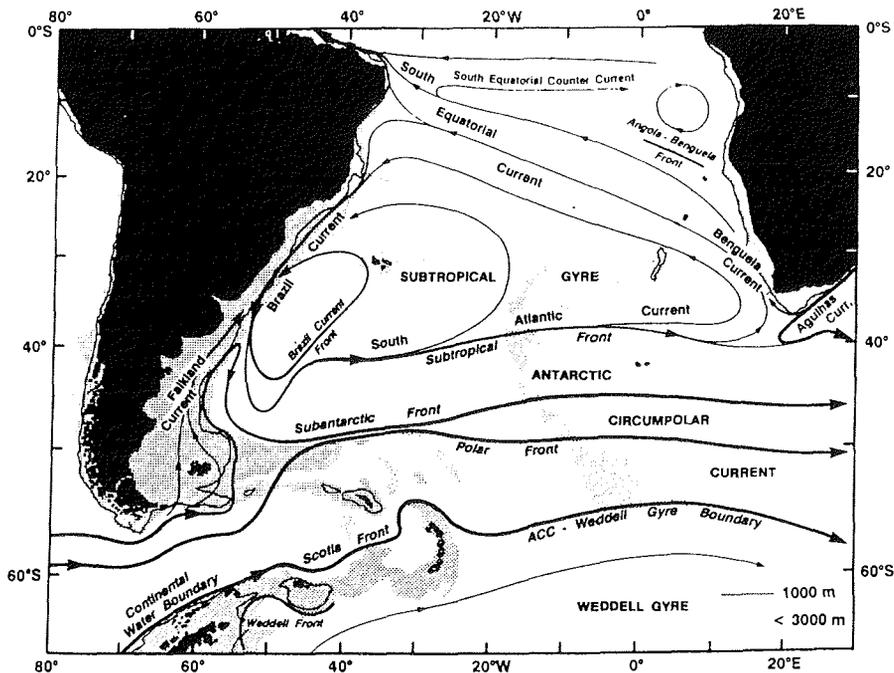


Abbildung 6.1: Oberflächenzirkulation des Südantlantiks nach Peterson und Stramma [PeSt91]

Abb.6.1 zeigt das Schema der Oberflächenzirkulation des Südantlantiks. In den Subtropen findet man einen windgetriebenen antizyklonischen Wirbel, den Subtropenwirbel. Dieser Wirbel besteht aus mehreren Stromsystemen, von denen einige genannt

werden sollen. Am Südamerikanischen Kontinent findet man einen vergleichsweise flachen, südwärts gerichteten Strom, den Brasilianischen Strom ($4-10 \text{ Sv}^4$ bei 20°S und $10-20 \text{ Sv}$ bei 38°S [Tomc94]), der etwa bei 40°S mit einem Kaltwasserstrom aus dem Süden zusammentrifft und dort die Malvinas-Konfluenzzone bildet. Der Südatlantische Strom transportiert nahe einer starken Front bei etwa 40°S , der Subtropenfront (STF), die subtropisches Wasser von Wasser aus der Drake-Passage abgrenzt, etwa 70 Sv Oberflächenwasser nach Osten [PeSt91]. Dort trifft es mit Wasser aus der Agulhas-Retrofleksionszone mit Charakteristika des Indischen Ozeans zusammen und wird modifiziert. Bei Störungen der Front gelangt Oberflächenwasser aus subantarktischen Regionen weit nach Norden. Dieses Wasser bildet die Quelle des Benguelastroms, der entlang der Südafrikanischen Küste nach Norden strömt und sich bei etwa 30°S von der Küste löst und dann als breiter langsamer Strom nordwestwärts strömt. Dieser Strom, der Südäquatorialstrom, stellt die nordöstliche Berandung des Subtropenwirbels dar. Am südamerikanischen Kontinent in Äquatornähe speist ein Teil des Südäquatorialstroms den Brasilianischen Strom, ein anderer Teil strömt als Nordbrasilstrom entlang des Kontinents in den Nordatlantik und ein weiterer Teil strömt als Südäquatorialer Gegenstrom nach Osten. Im Nordosten findet man einen schwachen Wirbel, der als Angola Dom bezeichnet wird und nach Süden eine Front zum Südäquatorialstrom bildet. Diese Front wird als Angola-Benguela-Front bezeichnet. Passatwinde führen entlang der afrikanischen Küste zum Auftrieb von kaltem und nährstoffreichem Wasser und damit zu bedeutender biologischer Aktivität.

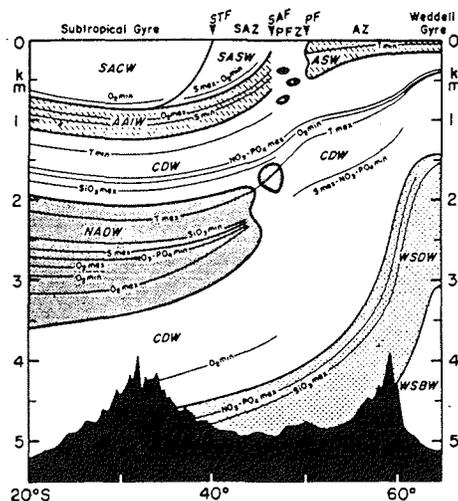


Abbildung 6.2: Schematischer Schnitt der Wassermassen des Südatlantik (aus Peterson und Whitworth III. [PeWh89])

Wasser des Südatlantiks, das seine Charakteristika an der Oberfläche zwischen 35°S und 45°S in der Nähe der Subtropenfront aufgeprägt bekommt, wird als Südatlantisches Zentralwasser (SACW) bezeichnet. Dieses Wasser kann bis 15°N identifiziert werden [Emer86]. Die oben beschriebene Oberflächenzirkulation transportiert im wesentlichen diese Wassermasse.

Die darunterliegende Wassermasse, das Antarktische Zwischenwasser (AAIW), erhält

⁴1 Sv = $10^6 \text{ m}^3/\text{s}$

		pot.T [°C]	Salzgehalt	Quelle
Südatlantisches Zentralwasser	SACW	5 – 18	34.3 – 35.8	Oberfläche 35°S – 45°S
Antarktisches Zwischenwasser	AAIW	2 – 6	33.8 – 34.8	Oberfläche > 45°S
Nordatlantischen Tiefenwasser	NADW	1.5 – 4	34.8 – 35.0	subpolarer Nordatlantik
Oberes Zirkumpolares Tiefenwasser	uCDW	1.5 – 2.5	34.5 – 34.7	Drake-Passage/Pazifik
Unteres Zirkumpolares Tiefenwasser	lCDW	0.2 – 2.0	34.70 – 34.83	Drake-Passage/Pazifik
Antarktisches Bodenwasser	AABW	< 0.2	< 34.7	Weddellmeer

Tabelle 6.1: Wassermassen des Südatlantik bis 50°S

seine Charakteristika durch Kontakt mit der Atmosphäre südlich der Subantarktikfront (SAF in Breiten zwischen 45°S und 60°S). Hohe Niederschlagsraten führen zu einem ausgeprägten Salzminimum. Hohe Sauerstoffwerte zeigen einen erst kürzlich erfolgten Kontakt des AAIW mit der Atmosphäre. Das Zirkulationsmuster weist mehrere zyklonische und antizyklonische Strukturen auf [SuTa95]. Diese Wassermasse trägt zu einem großen Anteil zum Wärmetransport in den Nordatlantik bei [Holf94]. Das Minimum im Salzgehalt ist bis etwa 30°N zu finden, und ein hohes Silikatsignal, das dem AAIW zugesprochen wird, ist sogar bis 60°N nachzuweisen.

Das Wasser, das man im Südatlantik in Tiefen von etwa 1000 m findet, passiert die Drake-Passage mit dem Antarktischen Zirkumpolarstrom und wird als oberes Zirkumpolares Tiefenwasser (uCDW) bezeichnet. Es zeichnet sich durch ein Nährstoffmaximum und Sauerstoffminimum aus. Dieses Wasser hat seinen Ursprung im Indischen Ozean und Pazifik, wo es durch lange Residenzzeiten seine Charakteristika erhält.

In Tiefen von 1500 m bis 3500 m findet man Wasser, das seinen Ursprung in den subpolaren Breiten des Nordatlantiks hat und als Nordatlantisches Tiefenwasser (NADW) bezeichnet wird (s. z.B. [Sied96a]). Dieses Wasser weist einen hohen Salzgehalt und hohe Sauerstoffwerte auf. Der südwärts gerichtete Fluß wird auf etwa 15 Sv abgeschätzt. Bis etwa 30°S ist ein Kern des NADWs am Südamerikanischen Kontinent zu finden. Die genaue weitere Route des NADWs nach Süden und das Einkoppeln in den Antarktischen Zirkumpolarstrom (ACC) sind noch ungeklärt. Das Angolabecken ist mit dieser Wassermasse relativ homogen gefüllt [WaSp91].

Unter dem NADW finden man in den westlichen Becken kälteres Wasser aus tieferen Schichten des ACC, welches als unteres Zirkumpolares Tiefenwasser bezeichnet wird (lCDW).

Am Boden der westlichen Becken und des Kapbeckens findet man eine Wassermasse, die ihre Quelle im Weddellmeer hat. Dieses Wasser ist sehr kalt, sauerstoff- und nährstoffreich, aber relativ salzarm und wird als Antarktisches Bodenwasser (AABW) bezeichnet. Man kann AABW bis etwa 20°N nachweisen. Tab.6.1 gibt einen Überblick über die verschiedenen Wassermassen des Südatlantiks, die in Abb.6.2 schematisch dargestellt sind.

• Region des Zirkumpolarstroms (ACC)

Ein mächtiger Strom, der die gesamte Antarktis ostwärts umströmt, ist im Südatlantik etwa zwischen 45°S und 55°S zu finden und wird als Zirkumpolarstrom (ACC) bezeichnet. Der ACC ist durch keine Landmasse begrenzt. In der englischsprachigen Literatur wird der ACC auch als nördliche Begrenzung des "Southern Ocean" angesehen⁵. Die starke Westwindzone in diesen Breiten treibt diesen Strom mit etwa 130 Sv an⁶. Die

⁵Diese Region umfaßt etwa 22% des Weltozeans.

⁶Nach Berechnungen des erzeugten Windschubs müßte der ACC etwa zehn mal stärker sein

ser Volumentransport findet in der Drake-Passage etwa zu 3/4 in drei Fronten statt (etwa 19% des Querschnitts) und variiert sehr stark⁷. Der ACC separiert subtropisches Wasser von polarem Wasser⁸. Ein Wärmetransport quer zum Strom in polare Breiten ist nur durch starke Wirbel im ACC möglich [BrPi77], [Roet93]. Weil die Atmosphäre auf der Südhemisphäre einen höheren zonalen Wärmetransport erbringt als auf der Nordhemisphäre, sind die Winde in der Westwindzone der Südhemisphäre besonders stark. Diese starken Winde führen zu einer Divergenz südlich der maximalen Windgeschwindigkeiten und zu einer Konvergenz nördlich davon. Toggweiler und Samuels (in [Togg94]) haben gezeigt, daß die Bildungsraten von NADW mit den Auftriebsraten von *altem* Wasser⁹ in der südlichen Divergenzzone gekoppelt sind.

Die Drake-Passage (56° – 63°S) erzwingt ein Ausweichen des ACC nach Süden. Die östlich der Drake-Passage gelegene Scotia-See ist relativ flach (≤ 3000 m), so daß der tiefreichende ACC dort starke Reibung erfährt. Östlich der Drake-Passage fließt der ACC im Südatlantik als Malvinas-Strom entlang des Kontinents wieder nach Norden und trifft mit dem Brasilianischen Strom zusammen. Im Südatlantik bewegt sich der ACC zwischen 45°S und 55°S ostwärts. Die mächtigste Wassermasse des ACC ist das Zirkumpolare Tiefenwasser (CDW), das seinen Ursprung nicht in antarktischen Regionen hat. Der hohe Salzgehalt läßt sich auf Beiträge von NADW und indirekt auf den Ausstrom von Wasser aus dem Mittelmeer zurückverfolgen [Whit88]. Am Boden wird der ACC durch den Kontakt mit Antarktischem Bodenwasser geprägt, das sehr stark von Wasser aus dem Weddellmeer beeinflusst ist und im atlantischen Sektor nach Norden und Osten strömt.

Auf meridionalen Schnitten entlang des Greenwich Meridians kann man im Norden in mittleren Tiefen den direkten Einfluß des NADW nachweisen, das zum Teil mit dem ACC in den Indischen Ozean und Pazifik transportiert wird und dort langsam aufsteigt [MaRe95]. Weiter östlich (etwa bei 30°O) findet man ein Auslenken des ACC nach Süden. An der südlichen Begrenzung des ACC kann man in dieser Region das Einströmen von CDW in das Weddellmeer verfolgen. Im wesentlichen sind flache Wirbel daran beteiligt [Fahr95a]. Im Vergleich zu den anderen Wassermassen im Weddellmeer ist dieses Wasser relativ warm und salzreich und wird deshalb auch als Warmes Tiefenwasser (WDW) bezeichnet.

Einige Fronten des ACC, die teilweise bis auf den Meeresboden nachzuweisen sind, stellt Tab.6.2 zusammen¹⁰. Eine ausführliche Auflistung verschiedener Definitionen der Fronten ist bei Belkin und Gordon [BeGo96] zu finden.

[Whit88].

⁷Bis zu 40% Variation in einigen Wochen dokumentiert Whitworth III [Whit88]; Bryden und Pillsbury fanden 28 – 290 Sv mit einem Mittelwert von 135 Sv [BrPi77].

⁸Dies ist gut an den starken Temperaturgradienten quer zum Strom zu erkennen: In der etwa 600 km breiten Drake-Passage steigt die 1°C Isotherme von 3500 m Tiefe im Norden auf 1000 m Tiefe im Süden.

⁹Wasser, das in der Größenordnung von einigen hundert Jahren keinen Kontakt zur Atmosphäre hatte.

¹⁰Die Daten stammen von Polarstern Expeditionen entlang des Greenwich Meridians [Schr96].

		Temperaturdifferenz	Salzgehaltsdifferenz
Subtropen Front	STF	5-8°C	~ 1
Subantarktische Front	SAF	~ 3°C	0.25
Polar Front	PF	~ 2°C	< 0.1
Weddell Front	WF	0.4°C	0.17
Kontinentale Wassermassengrenze	CWB	1°C	0.5

Tabelle 6.2: Fronten im Südatlantik entlang des Greenwich Meridians bis zum Antarktischen Kontinent mit typischen Temperatur- und Salzgehaltsänderungen über die Front

•Weddellmeer

Das Weddellmeer stellt ein Meeresgebiet dar, das nach Süden durch den Antarktischen Kontinent, nach Westen durch die Antarktische Halbinsel und nach Norden durch ein Rückensystem topographisch begrenzt ist. Dieses Rückensystem besteht im Nordwesten aus dem Süd-Scotia-Rücken mit zwei Verbindungen nach Norden in die Scotia-See, von denen der westlich der Süd-Orkney Inseln gelegene Graben eine maximale Schwellentiefe von etwa 2000 m aufweist. Die andere Verbindung mit einer Schwellentiefe von 3500 m liegt östlich der Süd-Orkney Inseln. Dieses Rückensystem erstreckt sich weiter nach Osten in den Bruce-Rücken und den Süd-Sandwich-Rücken (detaillierte Topographie s. Abb.10.14). Der Süd-Sandwich-Graben bei 25°W mit einer Tiefe von über 6000 m stellt eine direkte Verbindung zum Argentinischen Becken dar. Westlich davon verläuft die nördliche Wassermassengrenze des Weddellmeeres über dem nördlichen Weddell-Rücken. Dieser geht bei etwa 5°W in die südliche Verlängerung des Mittelatlantischen Rückens und weiter östlich in den Südwest-Indischen Rücken über. Bei etwa 30°O findet man Verbindungen des Weddell-Enderby-Beckens zum Agulhasbecken und zu Becken des Indischen Ozeans. Die östliche Wassermassengrenze des Weddell Regimes verläuft bei etwa 30°O [BeGo96]. Der zyklonische Wirbel, der das ganze Weddell-Enderby-Becken ausfüllt, ist im wesentlichen windgetrieben und wird Weddellwirbel genannt.

Das Weddellmeer ist von globaler Bedeutung, weil hier *altes*, tiefes CDW modifiziert wird, in Kontakt mit der Atmosphäre gelangt und dabei große Mengen Wärme abgibt ($\sim 40 \text{ W/m}^2$, in Polynjas weit mehr). Dieses belüftete Wasser mit hohen Dichten verläßt als bodennaher Strom das Weddellmeer. Das Weddellmeer wird als die stärkste Quelle Antarktischen Bodenwassers (AABW) angesehen. Das AABW bedeckt mehr als die Hälfte der Böden der Weltmeere.

Bis auf die Randbereiche ist das Weddellmeer horizontal relativ homogen strukturiert. Aufgrund der zyklonalen Zirkulation ist im Zentrum ein leichtes Aufsteigen der Isopyknen zu erkennen. An der Oberfläche findet man im Winter unter dem Meereis eine etwa 100 – 200 m dicke Schicht, deren Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt sind (-1.8°C) und die winterliche Mischungsschicht genannt wird (WML¹¹). Im Sommer erhöht sich durch Sonneneinstrahlung in einer etwa 40 m dicken Schicht die Oberflächentemperatur bis auf 1°C und schmilzt das Meereis, wodurch der Salzgehalt stark reduziert wird. Dieses Wasser wird Antarktisches Oberflächenwasser (ASW) genannt. Der im Sommer verbleibende Teil der WML wird Winter Wasser (WW) genannt. Zwischen etwa 200 m und 600 m im Norden und 800 m im Süden liegt das CDW

¹¹Winter Mixed Layer

(bzw. WDW¹²), mit einem Kern zwischen 250 m und 400 m. CDW stellt die Wärmequelle für das Weddellmeer dar und wird aus dem ACC in den östlichen Weddellwirbel eingespeist [Fahr95a], [GoDa92].

In der Wassersäule unterhalb des CDW bis etwa 500 m über dem Boden findet man fast lineare vertikale Gradienten zu kälterem und salzärmerem Wasser. Diese Wassermasse wird als Weddellmeer Tiefenwasser (WSDW) bezeichnet. In der Temperatur- und der Salzgehaltcharakteristik ist dieses Wasser identisch mit der Klassifizierung des AABW außerhalb des Weddellmeeres. Am Boden findet man sehr kaltes und salzarmes Wasser mit großen vertikalen Temperatur- und Salzgehaltgradienten. Diese Wassermasse, die als Weddellmeer Bodenwasser (WSBW) klassifiziert wird, belüftet das tiefe Becken.

Am steilen Kontinentalrand des südlichen Weddellmeeres fließt ein etwa 1000 m tiefer und 100 km breiter Randstrom mit sehr kaltem und salzarmem Wasser nach Westen. Die Charakteristika dieses Wassers werden auf den Schelfen durch permanente Küstenpolynjas erzeugt, deren Entstehung und Aufrechterhaltung durch katabatische Winde hervorgerufen wird. Am Filchner-Ronne-Eisschelf ist der Kontinentalschelf sehr breit, so daß der Küstenstrom nicht mehr bis an den Kontinent heranreicht. Das Wasser auf dem Kontinentalschelf verweilt dort relativ lange, so daß sich besonders im Westen des Filchner-Ronne-Eisschelfs Wasser mit Gefrierpunkttemperaturen akkumulieren kann, das als Westliches Schelfwasser (WSW) bezeichnet wird. In dieser Region wird durch die ständige Neubildung von Meereis¹³ der Salzgehalt stark erhöht. Dieses Wasser fließt durch Gräben unter dem Filchner-Ronne-Schelfeis und wird in Tiefen von mehr als 200 m durch den Kontakt mit kontinentalem Eis unter den Gefrierpunkt abgekühlt. Der Salzgehalt verringert sich durch den Kontakt mit dem abgelösten Festlandeis. Aus dem Filchner-Graben läuft dieses sehr dichte Wasser (sog. Eisschelfwasser, ISW) den Kontinentalabhang hinunter und vermischt sich auf seinem Weg in die Tiefe mit CDW. Dieser Prozeß der Bodenwasserbildung wird ISW-Prozeß genannt. Beim Hinabsinken wird es nach Westen abgelenkt und dabei topographisch geführt. Dieses Stromband kann man als "Tiefen Westlichen Randstrom" interpretieren.

Ein anderer Prozeß der Bodenwasserentstehung wird Carmack-Foster-Prozeß genannt. Dabei muß eine Mischung aus WW und CDW so nahe an das salzhaltige und kalte Wasser auf dem Kontinentalschelf gelangen, daß es mit diesem mischt und damit die hohe Dichte zum Absinken erhält. Dieser Prozeß ist überall möglich, wo der Kontinentalschelf breit genug ist und Wasser mit WSW-Eigenschaften gebildet werden kann. Bis vor einigen Jahren wurden dieser Prozeß nur am westlichen Filchner-Ronne-Eisschelf beobachtet. Ein weiteres mögliches Bildungsgebiet ist der Kontinentalschelf vor dem Larsen-Eisschelf [Puds88]. Dieses ausgedehnte Gebiet entlang der Antarktischen Halbinsel ist sehr schwer zugänglich, aber neuere Untersuchungen zeigen die Bedeutung dieser Region für die Bodenwasserbildung [Fahr95b], [MuGo95], [Wepp96]. Der zurückgelegte Weg des dichten Wassers vom Larsen-Eisschelf entlang des Kontinentalabhangs bis zu den Gräben am Süd-Scotia Rücken reicht nicht aus, um das Wasser unter die Schwellentiefe der Gräben absinken zu lassen, so daß dieses Wassers das Weddellmeer in die Scotia See verlassen kann (s. a. Kap.10.2). Wasser vom Filchner-Ronne-Eisschelf stellt die wesentliche Quelle für das WSBW dar und füllt das Weddellmeer vom Boden her.

¹²Weddell Deep Water oder Warm Deep Water

¹³Bei der Meereisbildung fließt aus Kanälen im Meereis Salzlauge (*brine*) in die darunterliegende Wasserschicht.

		pot. T [°]	Salzgehalt [psu]	Bemerkung
Antarktisches Oberflächenwasser	ASW	-1.8 – 2.0	33.0 – 34.3	je nach saisonalen Bedingungen
Winterwasser	WW	< -1.7	> 34.3	im Sommer von Oberfläche separiert
Wintermischschicht	WML	< -1.7	> 34.3	im Winter Kontakt mit Atmosphäre
Zirkumpolares Tiefenwasser	CDW	0.2 – 0.8	34.66 – 34.8	Wasser aus dem ACC
(Warmes Tiefenwasser)	(WDW)	0 – 0.8		CDW im Weddellmeer
Weddellmeer Tiefenwasser	WSDW	0 – -0.7	34.64 – 34.70	außerhalb Weddellmeer als AABW
Weddellmeer Bodenwasser	WSBW	< -0.7	34.60 – 34.66	am Boden des Weddellmeeres
Eisschelfwasser	ISW	< -1.9	34.56 – 34.7	unter dem Filchner-Ronne Schelfeis
Westliches Schelfwasser	WSW	-1.9 – -1.5	34.60 – 34.9	westl. des Filchner-Graben
Östliches Schelfwasser	ESW	-1.9 – -1.5	34.3 – 34.45	östlich des Filchner-Grabens

Tabelle 6.3: Wassermassen des Weddellmeeres

Eine vertikal relativ homogene Wassermassenstruktur erstreckt sich von der Nordspitze der Antarktischen Halbinsel bis östlich des Greenwich Meridians und wird als Weddell-Scotia Konfluenz bezeichnet. Diese Zone trennt Wasser des Weddellmeeres von Wasser aus dem ACC [PaSi80], [Orsi95]. Das Wasser der Weddell-Scotia Konfluenz wird von Schelfwasser vom Larsen-Eisschelf und nördlich davon gelegenen Schelfen beeinflusst. Unklar ist, in welchem Verhältnis das Filchner-Ronne-Eisschelf und das Larsen-Eisschelf an der Bildung des AABW beteiligt sind, das man außerhalb des Weddellmeeres findet.

Kapitel 7

Tracer Methodik

Bevor die Tritiumdaten, die auf verschiedenen Expeditionen im Südatlantik, im Zirkumpolarstrom und im Weddellmeer gewonnen wurden, dargestellt werden, sollen noch einige Grundlagen zur Interpretation der Daten gegeben werden.

7.1 Tritium–Helium–Alter

Mißt man von einem radioaktiven Nuklid die Konzentration und die seines stabilen Zerfallsproduktes zum Zeitpunkt t , so kann man, bei bekannter Konzentration des stabilen Tochternuklids zum Zeitpunkt t_0 , die Zeitdifferenz zwischen t und t_0 berechnen. Idealerweise sollte das Mutter/Tochter Nuklidpaar, um es als Chronometer für Prozesse des Ozeans nutzen zu können, folgende Voraussetzungen erfüllen:

- Die Halbwertszeit des radioaktiven Mutternuklids muß den Zeitskalen der zu untersuchenden dynamischen Prozesse im Ozean angepaßt sein.
- Die Anfangskonzentration des Tochternuklid muß bestimmt werden können.
- Das System muß abgeschlossen sein, d.h. es darf keine weiteren Quellen oder Senken für das Mutter- oder Tochternuklid geben.

Für das Mutter/Tochter Nuklidpaar Tritium– ^3He wird die Zeitdifferenz zwischen t und t_0 Tritium–Helium–Alter genannt [ToKa69]:

$$\tau := t - t_0 = \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \left(1 + \frac{{}^3\text{He}(t) - {}^3\text{He}(t_0)}{T(t)} \right) \quad (7.1)$$

Wählt man als Zeitpunkt für t_0 den Kontakt des Wassers mit der Atmosphäre, kann man annehmen, daß ${}^3\text{He}(t_0)$ mit der Atmosphäre äquilibriert ist. Verliert das Wasser auf dem Weg in größere Tiefen den Kontakt mit der Atmosphäre (Subduktion), wird ${}^3\text{He}$ akkumuliert. Geht man davon aus, daß sich das Wasser auf Isopyknen² ausbreitet und keine Mischung auf der Isopykne stattfindet, dann gibt $t - t_0$ die Zeitdifferenz seit dem letzten Kontakt der Wassermasse mit der Atmosphäre an. Im einfachen Fall kann

¹ λ : Zerfallskonstante $\frac{1}{\lambda} = \frac{\tau_{1/2}}{\ln 2} = 17.93y$

²Flächen gleicher Dichte

diese Zeitdifferenz als Alter einer Wassermasse interpretiert werden, das im folgenden *Ventilationsalter* genannt wird.

In einem stationären Ozean ohne Mischung gibt $T_{stabil} = T + {}^3He$ die Tritiumkonzentration an der Oberfläche zur Zeit der Subduktion an. Gerät aber tritiumhaltiges Wasser erneut mit der Atmosphäre in Kontakt, wird Tritium hinzugefügt und 3He auf atmosphärische Werte äquilibriert. Weil der Tritiumeintrag in den Ozean zeitlich stark gepulst erfolgte (s. Abb. 1.2, s.a. [Roet93]), ist es möglich, daß dem Wasser bereits bei einem früheren Kontakt größere Mengen von Tritium aufgeprägt wurden. Doney und Jenkins [DoJe88] diskutieren den Einfluß der unterschiedlichen Austauschprozesse zwischen Ozean und Atmosphäre für Tritium und 3He . Sie zeigen, daß die Tiefe der durchmischten Deckschicht im Winter und die Austauschrate eine Abweichung des Tritium-Helium-Alters vom "wahren" Ventilationsalter verursachen.

Bei einer Mischung von zwei Wassermassen mit unterschiedlichen Tritium- und 3He -Konzentrationen mischt das Alter, das mit Gl. 7.1 berechnet wird, nicht-linear [JeCl76], [Roet89]. Das Alter der Wassermasse mit der höheren Tritiumkonzentration geht mit überproportionalem Gewicht in das gemittelte Alter ein (s.a. [Schl88]). Jenkins [Jenk87] hat in einer Studie über die Zirkulation des Nordatlantiks eine Differentialgleichung für das T-He-Alter angegeben, mit der der Einfluß der Mischung auf das Alter abgeschätzt werden kann. Aus den räumlichen Gradienten der Tritium- und tritiogenen 3He -Konzentrationen kann man ein Maß für die Abweichung des Tritium-Helium-Alters von dem mittleren Wassermassenalter erhalten.

Im Südatlantik besteht das Problem bei der Bestimmung des T- 3He -Alters zum einen in den geringen Tritiumkonzentrationen, die eine empfindliche Meßtechnik erfordern. Zum anderen ist es schwierig, die geringen tritiogenen 3He -Mengen von dem primordialen 3He zu trennen. Primordiales 3He gelangt aus mittleren Tiefen des Pazifik mit dem ACC in den Südatlantik. Im südlichen Südatlantik findet man Abweichungen bis zu 10% über dem atmosphärischen $\frac{{}^3He}{{}^4He}$ -Verhältnis³. Die Methode der Heliumkomponententrennung ist bei Roether et al. [Roet97] beschrieben und erfordert u.a. sehr präzise Neon- und Heliumisotopenmessungen. Für einen zonalen Schnitt bei 19°S hat Well [Well97] mit Hilfe einer Korrelation von Helium- mit Silikatkonzentrationen erstmalig das tritiogene 3He im Oberflächenwasser und Zentralwasser des Südatlantiks separiert (s. Kap. 8.1). Ist das Tritium-Helium-Alter einer Wasserprobe auf einer Dichtefläche bestimmt, so ergibt das *stabile* Tritium die Oberflächenkonzentration zum Zeitpunkt des Kontakts des Wassers mit der Atmosphäre in der Region, in der dieses Wasser subduziert wurde. Ein Vergleich von T_{stabil} mit der Oberflächenkonzentration in der Eintragsregion zum Subduktionszeitpunkt erlaubt eine Aussage über eine Reventilation des Wassers oder über eine Verdünnung mit tritiumfreiem Wasser.

Mit Tritiumdaten des GEOSECS-Programms⁴ und denen der im Bremer Tritium-Labor gemessenen Proben modellierte M. Butzin eine zonal gemittelte, zeitliche Entwicklung der Tritiumoberflächenkonzentration des Südatlantiks zwischen 20°S und 50°S [Butz97] (Abb. 7.1). Der tropische Südatlantik ist noch von der Tritiumverteilung der Nordhemisphäre beeinflusst. Das Maximum ist dort, wie in der Nordhemisphäre, 1965 zu finden. Der subtropische Südatlantik erhielt die höchsten Oberflächenkonzentrationen 1972 (s.a. [Broe86]). Die Zeitkonstante des Abfalls der Oberflächenkonzentration

³1TU vollständig zerfallen entsprechen 4.5% $\delta{}^3He$ $\delta{}^3He := \frac{\frac{{}^3He}{{}^4He}|_{Probe}}{\frac{{}^3He}{{}^4He}|_{Atmosphäre}} - 1$

⁴Geochemical Ocean Section Studies 1972 - 1973

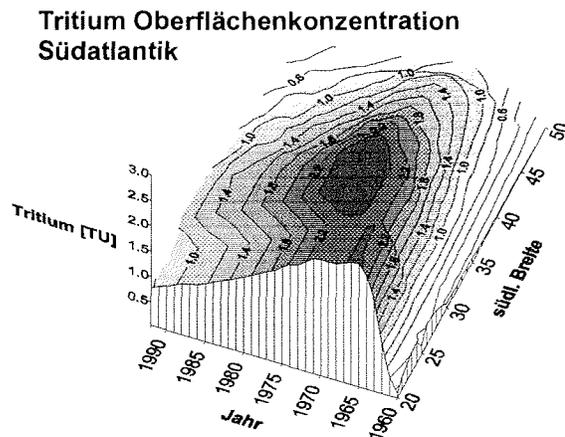


Abbildung 7.1: zonal gemittelte Tritium Oberflächenkonzentration des Südatlantiks für 1960 – 1992 aus Modelldaten von M. Butzin [Butz97]; Unsicherheit < 30%

τ_{Oberfl} der Daten in Abb. 7.1 beträgt für den Zeitraum 1975 – 1992 $0.04 \pm 0.002 \text{y}^{-1}$.

Abb. 7.2 zeigt die Oberflächenverteilung der Tritiumkonzentration von Expeditionen, an denen das Bremer Tritium-Labor zwischen Januar 1990 und April 1995 teilnahm. Die Konzentrationen wurden mittels der genannten Zeitkonstante auf das Jahr 1992 korrigiert.

Bis auf bestimmte Regionen findet man zonal relativ homogene Strukturen. Deutlich sind die starken S–N-Gradienten. Die hohen Konzentrationen bei 30°S sind nicht auf die hohen Wasserdampfaustauschraten und hohe atmosphärische Tritiumkonzentrationen zurückzuführen⁵. Aus klimatologischen Daten und den Niederschlagskonzentrationen in dieser Region erhält man einen vergleichsweise geringen Tritiumeintrag in das Oberflächenwasser [Butz97]. Man kann die hohen Oberflächenkonzentrationen im Zentrum des Subtropischen Wirbels eher mit geringen Subduktionsraten und der damit verbundenen langen Akkumulationszeit für Tritium im Oberflächenwasser erklären. Vor der Küste Namibias tragen die ablandigen Passatwinde kontinentalen Wasserdampf mit erhöhten Tritiumkonzentrationen in das Oberflächenwasser ein⁶. Aber aufsteigendes, tritiumarmes Wasser aus Tiefen von einigen 100 m verdünnt das Oberflächenwasser. Vor der Küste Südafrikas transportiert der Agulhas-Strom tritiumreiches Oberflächenwasser aus dem Indischen Ozean heran. In den Regionen südlich von 50°S sind die Oberflächenkonzentrationen trotz eines relativ hohen Tritiumeintrags gering. Hohe Subduktionsraten in diesen Regionen führen dazu, daß sich vergleichsweise geringe Tritiummengen im Oberflächenwasser akkumulieren können.

⁵Es findet zwar ein verstärkter Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre durch JETS-STREAMS in den Subtropen statt (s. Kap. 1.3), jedoch ist dieser für die gefundene Oberflächenverteilung ohne Bedeutung.

⁶s. sog. Kontinentaleffekt, Kap. 1.3

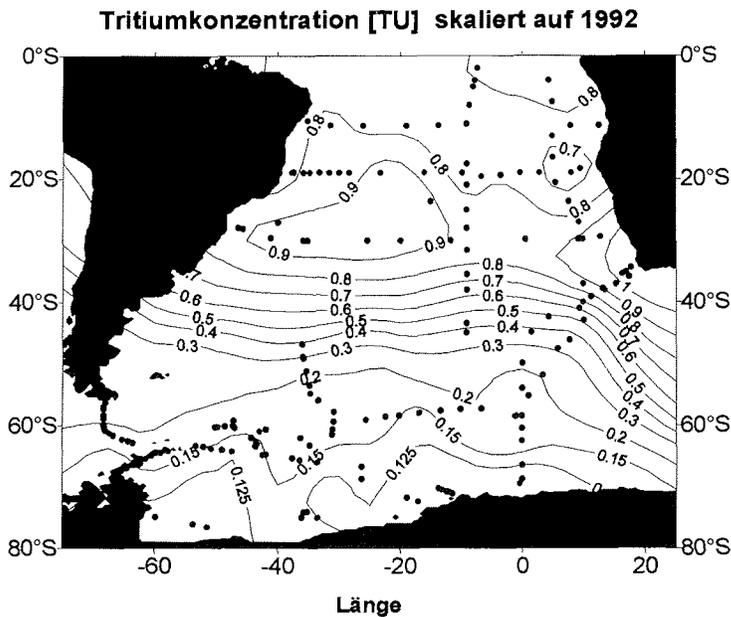


Abbildung 7.2: Tritium-Oberflächenkonzentrationen aus Daten des Bremer Tritium Labors, mit $\tau_{\text{Oberfl}} = 0.04 \text{ y}^{-1}$ aus Abb.7.1 auf 1992 korrigiert (s. Text)

Saisonale Variationen der Niederschlagskonzentrationen, der Niederschlagsmengen und der Wasseroberflächentemperatur machen den Tritiumeintrag saisonal variabel. Im Weddellmeer verändert die Meereisbedeckung das Eintragsmuster. Niederschlag kann auf dem Meereis zwischengespeichert und in den Regionen, in denen das Eis schmilzt, in den Ozean eingetragen werden. Diese Faktoren erschweren es, die Tritiumkonzentration der Oberfläche lokal differenziert zu modellieren.

Schwierig ist es, nicht-synopische Tritiumdaten unterhalb der Deckschicht miteinander zu vergleichen. Eine Korrektur, die lediglich den Zerfall berücksichtigt, vernachlässigt advektive und diffusive Konzentrationsänderungen. Ein dynamisches Modell, das diese Prozesse erfaßt, ist notwendig, um Tritiumdatensätze, die zeitlich mehr als einige Jahre auseinander liegen, entsprechend skalieren zu können. Je kleiner die Zeitdifferenz zweier Expeditionen Δt gegen die Wegdifferenz/mittlere Geschwindigkeit $\frac{\Delta x}{u}$ eines Wasserkörpers ist, desto eher ist eine Zerfallskorrektur der Tritiumkonzentration zum Vergleich der Daten ausreichend.

- Tritium-Budget

Man kann annehmen, daß die Tritiumkonzentrationen im Niederschlag und im Wasserdampf über dem Untersuchungsgebiet das gleiche zeitliche Abklingverhalten zeigen wie die Tritiumkonzentrationen im Niederschlag, die von den IAEA/WMO Stationen im Südatlantik und den angrenzenden Kontinenten aufgezeichnet werden [IAEA92],[IAEA94]. Ab 1969 läßt sich aus den IAEA-Daten die Niederschlagskonzentration im Südatlantik durch ein exponentiellen Abfall mit einer Zeitkonstante von etwa 7 Jahren beschreiben. Bisher wurden nur Messungen der Niederschlagskonzentrationen bis 1991 publiziert. Vermutlich gilt die Zeitkonstante des Abfalls auch für spätere Zeiten. Die Jahresmittel der Niederschlags- und Dampfaustauschraten ver-

schiedener Regionen werden vermutlich wenig variieren. Somit ließe sich der integrale Eintrag für den Südatlantik quantifizieren. Durch einen Vergleich des integralen Eintrags mit dem gemessenen Inventar an Tritium und tritiogenem ^3He lassen sich Aussagen über die Tritiumflüsse (und damit über den Transport von ventiliertem Wasser) über die vertikalen Ränder des untersuchten Ozeangebiets machen. Diese Analysen sind in Vorbereitung [Butz97].

- Erneuerungsraten der Deckschicht

Die Oberflächenkonzentration wird wesentlich durch die Erneuerungsraten der Deckschicht bestimmt, die regional sehr unterschiedlich sein können. Bei bekanntem Tritiumeintrag und bekannter zeitlicher Entwicklung der Oberflächenkonzentration $\frac{\partial C(t)}{\partial t}$ läßt sich die Erneuerungsrate der Deckschicht bestimmen:

$$\frac{\partial C(t)}{\partial t} = -(\lambda + s) \cdot C(t) + Q(t) \quad (7.2)$$

$Q(t)$ stellt den Tritiumeintrag und $s \cdot C(t)$ einen Abfluß von Tritium aus der Oberfläche in größere Tiefen dar. Dieser Abfluß enthält den durch turbulente Mischung hervorgerufenen Tritiumaustausch mit tritiumfreien oder tritiumarmen Wasser. Um diese Abschätzungen durchführen zu können, sind Zeitreihen hinreichend genau quantifizierter Oberflächenkonzentrationen notwendig.

Mit dem anthropogenen Nuklidpaar Tritium- ^3He können also folgende Methoden zur Untersuchung der Ozeandynamik angewandt werden:

- Bei bekannten Eintragsbedingungen für Tritium kann mit Hilfe des *stabilen* Tritiums eine Wassermassenanalyse im Hinblick auf die Bildungsregion des Wassers durchgeführt werden.
- Tritium bildet mit seinem Tochternuklid eine Basis für Untersuchungen des Ventilationsalters einer Wassermasse.
- Für großskalige Untersuchungsgebiete ist es mittels der Budgetierung von Tritium möglich, den In- und Export von ventilierten Wassermassen zu quantifizieren.
- Bei bekannter zeitlicher Änderung der Oberflächenkonzentration und des Tritiumeintrags in den Ozean können Erneuerungsraten der Deckschicht ermittelt werden.

Für einige Untersuchungen ist Anzahl der Daten des tritiogenen ^3He , die zeitlichen Verteilung der Tritiumdaten und der Tritiumeintrag noch unzureichend. Aber das Potential der Tritiumdaten, die für den Südatlantik verfügbar sind, ist erkennbar.

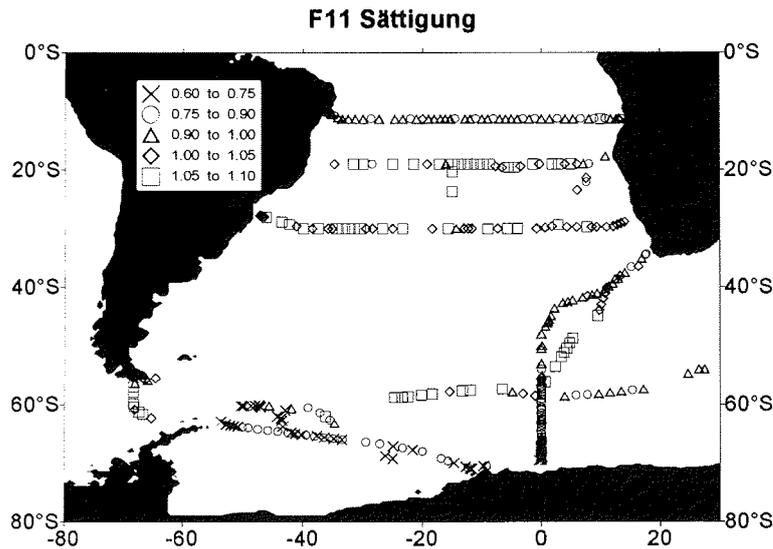


Abbildung 7.3: Relative Sättigung von F11 Oberflächenwerten. Die Messungen wurden vom Bremer Freon Labor durchgeführt (Meßfehler $\sim 1\%$). Die Ursache für die starke Untersättigung der F11-Werte auf dem Schnitt bei 11°S (M28/1) kann meßtechnisch bedingt sein und muß noch näher untersucht werden. Aber auch Doney und Bullister finden eine Untersättigung in tropischen Breiten [DoBu92]. Die Werte bei 19°S (M15/3) sind vermutlich wegen eines Eichproblems um einige Prozent nach unten zu korrigieren.

7.2 Freon-Tritium-Verhältnisse

Der Vergleich zweier anthropogener, chemisch inerte Spurenstoffe, deren Eintragsbedingungen hinreichend genau quantifiziert werden können, gibt ebenfalls Aufschluß über die Erneuerung einer Wassermasse. Das Verhältnis der beiden Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoff-Verbindungen F11 und F12 im Ozean wurde wegen der unterschiedlichen Eintragshistorie benutzt, um sogenannte Freon-Verhältnis-Alter zu berechnen [Weis85], [Roet93], [Wall94], [BeRo96]. Das atmosphärische F11/F12-Verhältnis ist nur bis 1980 eine ein-eindeutige Funktion der Zeit. Zwischen 1957 und 1980 steigen die F11/F12-Verhältnisse um etwa 3% pro Jahr.

Die im folgenden betrachtete FCKW-Verbindung F11 ist im Wasser hinreichend stabil (Zerfallskonstante $\tau > 100y$). Die verwendeten Daten stammen aus dem Bremer Freon-Labor und weisen Fehler von $5\text{ fmol F11/kg Wasser}$ oder 1% auf.

Die für den Eintrag von FCWKs in den Ozean relevanten Parameter unterscheiden sich von denen für Tritium und werden kurz summiert:

Die FCKW-Konzentration in der Ozeanoberfläche wird von der atmosphärischen Konzentration, der Löslichkeit des Gases im Wasser, dem Luftdruck und dem Äquilibrationsgrad bestimmt. Die atmosphärische F11-Konzentration in einer Hemisphäre kann als homogen betrachtet werden und stieg bis etwa 1975 exponentiell an. Von 1975 bis etwa 1991 kann man den Verlauf als linear annehmen. Danach ist die Konzentration annähernd konstant (Abb.7.5). Die Löslichkeit des Gases hängt von der Wassertemperatur und dem Salzgehalt ab. Mit Hilfe der Löslichkeitsfunktion kann man die F11-

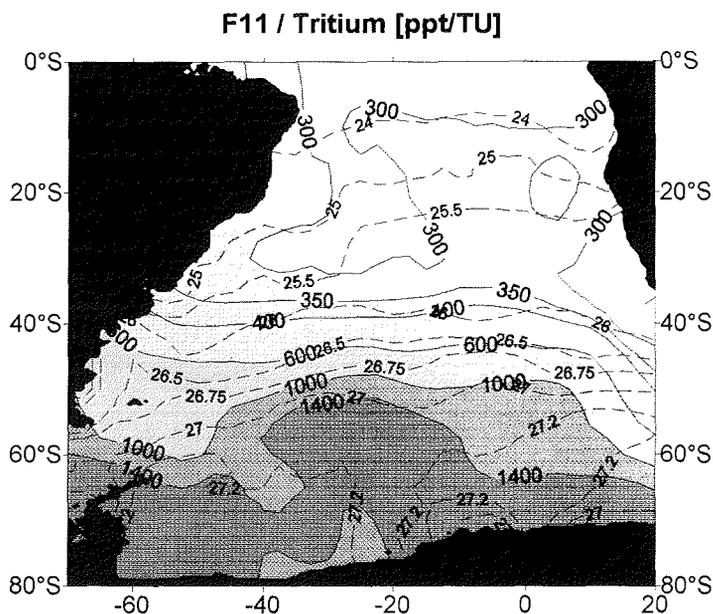


Abbildung 7.4: F11-Tritium Verhältnisse an der Oberfläche in Partialdruck F11 ppt/TU aus interpolierten Daten der Abb.7.3 und Abb.7.2. Die Tritium-Daten wurden auf 1992 korrigiert (s. Abb.7.2). Die F11-Daten sind in Äquivalenten der atmosphärischen Konzentration zum Zeitraum der jeweiligen Expedition angegeben. Eine entsprechende Korrektur auf die atmosphärische Konzentration von 1992 ist kleiner als 2%. Die Strukturen sind im Westen zwischen 35°S und 55°S wegen fehlender F11-Daten nicht verlässlich. Die gestrichelten Linien geben die Jahresmittelwerte der Dichte an der Oberfläche in σ_0 an.

Konzentrationen in Äquivalente der atmosphärischen Konzentration (Partialdruck in [ppt]) angeben und elimiert damit die Abhängigkeit der Daten von der Oberflächentemperatur und dem Salzgehalt. Luftdruckschwankungen können die Oberflächenkonzentration um einige Prozent ändern. Verschiedene Faktoren bestimmen der Äquibrationsgrad (im folgenden: Sättigung). Langsame Erneuerungsraten der Deckschicht führen in der Regel zur Sättigung. Starke Winde beschleunigen den Äquibrationsprozeß, jedoch können auch Luftblasen durch Wellenschlag eingetragen werden, die sich unter höherem Wasserdruck (einige Meter Wassersäule) lösen und das Wasser etwas übersättigen. Bei einer starken saisonalen Variation der Oberflächentemperatur kann sich bei einer einige Wochen dauernden Einstellzeit ein Lösungsgleichgewicht nur zeitverzögert einstellen und tritt jeweils nach den Extremwerten der Oberflächentemperatur auf [Bein93]. Ein latender Wärme fluß kühlt die obersten Millimeter der Wasseroberfläche um einige Zehntel Grad aus, wodurch sich eine leichte Übersättigung einstellen kann. In den tropischen und subtropischen Regionen des Südatlantiks findet man bis auf die Auftriebsgebiete nahe der Küste Namibias eine leichte Übersättigung von einigen Prozent (s.a. [DoBu92], [Bein93], [Gord92]). Ein starker Auftrieb von FCKW-freiem Wasser aus Tiefen von einigen hundert Metern vor Namibias Küste verhindert eine Einstellung des Lösungsgleichgewichts. Während einer Winterexpedition im Weddellmeer zeigt das Oberflächenwasser in eisbedeckten Regionen eine Untersättigung von 25 – 40%. Die Ursache dafür ist eine Zumischung von CDW mit geringen

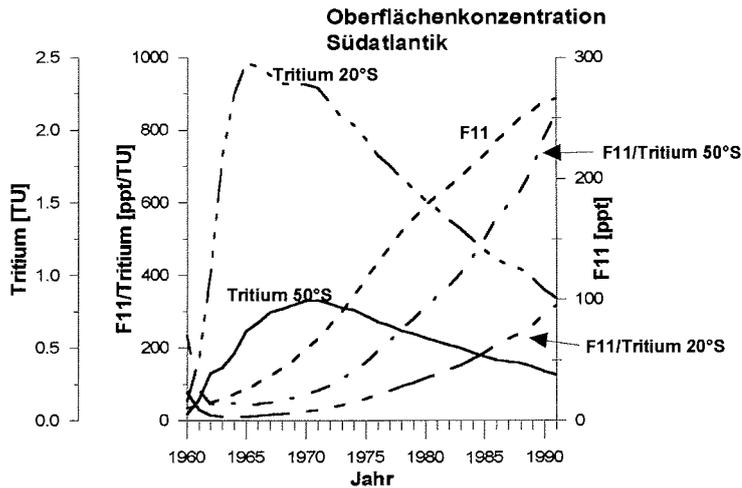


Abbildung 7.5: Zeitliche Entwicklung der F11/Tritium-Verhältnisse an der Oberfläche bei 20°S und 50°S im Südatlantik. Die Tritium-Daten sind Modelldaten von M. Butzin. Die F11-Werte sind in Atmosphärenkonzentrationen angegeben (für eine angenommene Sättigung von 100%).

F11-Konzentrationen aus Tiefen von einigen 100 m in das Oberflächenwasser. Bei einer Expedition, die im Herbst der Südhemisphäre in dem gleichen Gebiet durchgeführt wurde, betrug die Untersättigung nur 10 – 20%. Abb.7.3 zeigt die relative Sättigung des Oberflächenwassers.

Abb.7.4 zeigt die F11/Tritium-Verhältnisse an der Oberfläche. Im Weddellmeer sind die Verhältnisse um den Faktor 7 größer als im tropischen Südatlantik. Abb.7.5 zeigt beispielhaft für zwei verschiedene Breiten die Tritiumkonzentrationen und F11/Tritium-Verhältnisse im Oberflächenwasser des Südatlantiks als Funktion der Zeit. Da der Tritiumeintrag seit 1972 global abnahm und die atmosphärischen FCKW-Konzentrationen global anstiegen, findet man im Oberflächenwasser südlich der Subtropen zu jeder Zeit nach 1972 höhere F11/Tritium-Verhältnisse als in subtropischen und tropischen Breiten. Wir gehen davon aus, daß die F11/Tritium-Verhältnisse auch in der Vergangenheit eine Struktur wie in Abb.7.4 aufwiesen. Für eine Interpretation der F11-Tritium-Verhältnisse von Proben unterhalb der Deckschicht sind immer die Oberflächenverhältnisse aus der Region maßgeblich, in der das Wasser subduziert wurde. Für eine Station der Expedition M15/3 sind in Abb.7.6 die F11- und Tritiumkonzentrationen dargestellt. Zum Vergleich sind die zerfallskorrigierten Tritium- und F11-Oberflächenkonzentrationen für die Breiten eingetragen, bei denen die Dichte, in der das Wasser bei 19°S gefunden wurde, mit der Atmosphäre Kontakt hatte. Weichen die gemessenen F11/Tritium-Verhältnisse von den Kurven der Oberflächenverhältnisse ab, setzt sich das analysierte Wasser aus einer (isopyknischen und/oder diapycnischen) Mischung von Wasser mit unterschiedlichen Tracerkonzentrationen zusammen. Nur unter der Bedingung, daß Mischung vernachlässigbar ist, kann mit Hilfe der F11/Tritium-Verhältnisse das "wahre" Ventilationsalter eines Wasserkörpers ermittelt werden. Ein Verfahren, daß es erlaubt, qualitativ die Abweichungen vom "wahren" Ventilationsalter zu erfassen, wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

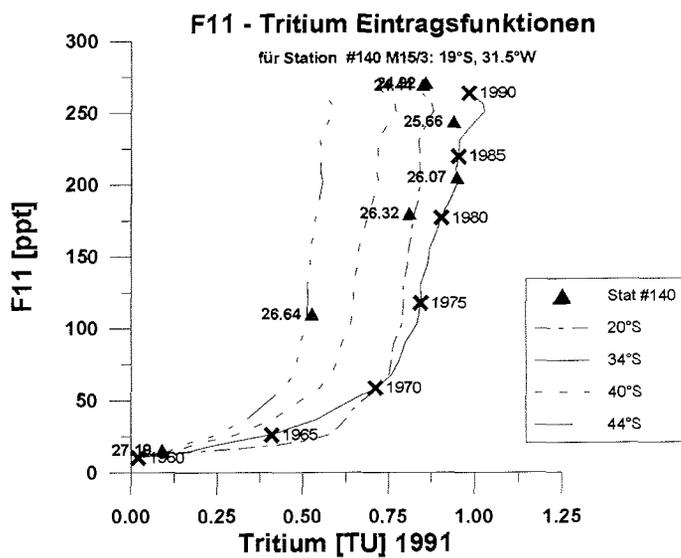


Abbildung 7.6: F11 gegen Tritiumkonzentrationen der Station 140 (M15/3, 19°S. s. Abb.8.1). Die Zahlen an den Dreiecken geben die Dichte (in σ_0) an. Die Kurven stellen F11- und Tritiumkonzentrationen (zerfallskorrigiert auf 1991) der Oberfläche verschiedener Breiten als Funktion der Zeit dar. Die Kreuze geben das Jahr der jeweiligen atmosphärischen F11-Konzentration an. Vergleicht man die F11- und Tritiumkonzentrationen der Station mit den Kurven der Oberflächenkonzentrationen aus der Breite, in der die Isopykne an die Oberfläche gelangt (s. Abb.7.4), dann läßt sich dem Wasser ein Alter zuordnen.

7.3 Der Einfluß von Mischung auf das F11–Tritium–Alter

Die Berechnung der Ventilationsalter aus der Verteilung von anthropogenen Tracern unterliegt im wesentlichen zwei Einschränkungen. Zum einen wird eine stationäre Ozeanzirkulation vorausgesetzt, zum zweiten soll die Mischung vernachlässigbar sein. Für die Berechnung des Ventilationsalters aus der Konzentrationsverteilung eines Tracers muß angenommen werden, daß die Konzentration alleine vom Rand vorgegeben ist. Bei einer Berechnung des Ventilationsalters aus den Verhältnissen zweier anthropogener Tracer ist die Zumischung von tracerfreiem Wasser erlaubt, da dies die Konzentrationsverhältnisse nicht ändert.

Für eine Abschätzung des Gültigkeitsbereiches der Alterbestimmung aus den Tracerkonzentrationen haben Doney et al. [Done95] eine Transportgleichung für das Alter τ angegeben. Für das Tritium–Helium–Alter stammt eine Transportgleichung für τ von Jenkins [Jenk87]. Im folgenden wird für das Tracerpaar Tritium und F11 eine Gleichung für das Wasseralter hergeleitet, die es gestattet, die Fehler der Altersberechnungen aus der Verteilung der beiden anthropogenen Tracer abzuschätzen.

Im hypothetischen Fall eines stationären Ozeans ohne Mischung wird ein Wasserpaket mit der Geschwindigkeit \vec{u} entlang einer Trajektorie advektiert. Wird ein Wasserpaket zum Zeitpunkt t betrachtet, dann soll dieses Wasserpaket bei einer Betrachtung zu einem späteren Zeitpunkt $t + \Delta t$ um Δt älter geworden sein, d.h. das Alter nimmt mit der Zeit um 1 zu:

$$\frac{d\tau(\vec{x}, t)}{dt} = 1 \rightsquigarrow \frac{\partial \tau}{\partial t} + \vec{u} \nabla \tau = 1 \quad (7.3)$$

Im stationären Ozean kann man wegen $\frac{\partial \tau}{\partial t} = 0$ direkt die Strömungsgeschwindigkeit bestimmen:

$$|\vec{u}| = \frac{1}{|\nabla \tau|}$$

Läßt man nun zusätzlich Mischung von Wasserpaketen verschiedener Alter zu, so wird die Änderung des Alters τ mit der Zeit durch einen zusätzlichen Term gegenüber dem rein advektiven Fall verschoben:

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = 1 - \vec{u} \nabla \tau + K \nabla^2 \tau \quad (7.4)$$

Man kann einen *idealen Alterstracer* $\tilde{\tau}$ definieren (s.a. [ThSa90]), der der Gleichung

$$0 = K \nabla^2 \tilde{\tau} - \vec{u} \nabla \tilde{\tau} + 1 \quad K = \text{Konstante für Mischung} \quad (7.5)$$

genügt. Dieser Tracer zeigt für einen stationären Ozean eine stationäre Verteilung.

Im folgenden soll beschrieben werden, wie aus einer realen Verteilung von Tracern, mit denen formal eine Alterbestimmung durchgeführt werden kann, zu erkennen ist, ob die Tracerverteilung ein Traceralter liefert, das in einem stationären Ozean eine stationäre Altersverteilung liefern kann und inwieweit Mischung auf die Bestimmung der Traceralter Einfluß hat. Im allgemeinen gilt:

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = K \nabla^2 \tau - \vec{u} \nabla \tau + 1 + S \quad S = \text{durch Mischung des (oder der) Tracer erzeugte Quelle für } \tau \quad (7.6)$$

Kann man zeigen, daß $S \ll 1$ ist, dann wird in einem stationären Ozean die Änderung $\frac{\partial \tau}{\partial t}$ durch Mischung verursacht. Kann man durch Messung der Tracerverteilungen zu verschiedenen Zeiten zeigen, daß $\frac{\partial \tau}{\partial t} = 0$, so verhält sich τ wie ein im Ozean transportierter Stoff. Ist außerdem $K \nabla^2 \tau \ll 1$ und $\frac{\partial \tau}{\partial t} = 0$, so läßt sich aus der Altersverteilung die Advektionsgeschwindigkeit wie oben angegeben bestimmen. Ist hingegen $\frac{\partial \tau}{\partial t} \neq 0$, lassen sich aus der Änderung von τ Schlüsse über die Variabilität der Zirkulation ziehen.

Die Tritium- und F11-Konzentrationen an der Ozeanoberfläche sind im Südatlantik für den Zeitraum 1972 – 1992 jeweils monotone Funktionen der Zeit. Das heißt, daß auch die F11/Tritium-Verhältnisse monotone Funktionen der Zeit sind. Die F11/Tritium-Verhältnisse an der Oberfläche prägen also dem Wasser zum Zeitpunkt der Subduktion eine eindeutige Zeitmarke auf. Vergleicht man die analysierten Tritium- und F11-Konzentrationen einer Wasserprobe mit den Oberflächenkonzentrationen (der entsprechenden Breite s.o.), läßt sich der Zeitpunkt der Subduktion ermitteln. Man kann den Subduktionszeitpunkt t_s als Funktion der Tritium(T)- und F11(F)-Konzentrationen beschreiben:

$$t_s = f(F, T) \quad (7.7)$$

Zwischen dem Subduktionszeitpunkt t_s , dem Zeitpunkt der Messung der Traververtelungen t und den Alter τ besteht die Beziehung:

$$t_s = t - \tau \quad (7.8)$$

Für Tritium besteht ein Problem darin, daß es während seiner Ausbreitung im Inneren des Ozeans zerfällt. Man führt eine Zerfallskorrektur der Oberflächenkonzentrationen und der gemessenen Konzentrationen auf den gleichen Zeitpunkt durch. Der Zerfall wird in der Advektions-Diffusionsgleichung explizit durch den Term λT berücksichtigt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \nabla^2 T - \vec{u} \nabla T - \lambda T \quad (7.9)$$

Wählt man für alle Tritiummessungen an den Wasserproben einen Referenzzeitpunkt t_0 , und führt man dann eine Transformation der Tritiumkonzentrationen auf diesen festen Zeitpunkt t_0 durch, so erfüllt dieses zerfallskorrigierte Tritium $T(t_0) := T^*$ die Advektions-Diffusionsgleichung eines stabilen Tracers.

$$\text{Mit } T(t) = T(t_0) \cdot e^{-\lambda(t-t_0)}$$

transformiert sich Gl.7.9 dann zu

$$\frac{\partial T(t_0) \cdot e^{-\lambda(t-t_0)}}{\partial t} = \frac{\partial T(t_0)}{\partial t} \cdot e^{-\lambda(t-t_0)} - \lambda T(t_0) \cdot e^{-\lambda(t-t_0)} = K \nabla^2 T(t_0) \cdot e^{-\lambda(t-t_0)} - \vec{u} \nabla T(t_0) \cdot e^{-\lambda(t-t_0)} - \lambda T(t_0) \cdot e^{-\lambda(t-t_0)}$$

Damit erhält man für T^* :

$$\frac{\partial T^*}{\partial t} = K \nabla^2 T^* - \vec{u} \nabla T^* \quad (7.10)$$

Die Randbedingungen, nämlich die Tritiumkonzentrationen an der Oberfläche zu verschiedenen Zeiten $T_S(t_s)$, sind entsprechend auf den gleichen Zeitpunkt t_0 zu korrigieren:

$$T_S^*(t_s) = T_S(t_s) \cdot e^{-\lambda(t_0-t_s)}$$

Die $T_S^*(t_s)$ zeigen nur noch die zeitliche Änderung ohne den Tritiumzerfall. Dies erlaubt es nun t_s als eine Funktion des quasi-stabilen Tracers T^* aufzufassen:

$$t_s = f(F, T^*) \quad (7.11)$$

Addiert man die Advektions-Diffusionsgleichungen für F und T^*

$$\frac{\partial F}{\partial t} = K \nabla^2 F - \bar{u} \nabla F \quad \cdot \frac{\partial f}{\partial F} \quad (7.12)$$

$$\frac{\partial T^*}{\partial t} = K \nabla^2 T^* - \bar{u} \nabla T^* \quad \cdot \frac{\partial f}{\partial T^*} \quad (7.13)$$

so erhält man:

$$\frac{\partial f}{\partial T^*} \cdot \frac{\partial T^*}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial F} \cdot \frac{\partial F}{\partial t} = K \left(\frac{\partial f}{\partial T^*} \cdot \nabla^2 T^* + \frac{\partial f}{\partial F} \cdot \nabla^2 F \right) - \bar{u} \left(\frac{\partial f}{\partial T^*} \cdot \nabla T^* + \frac{\partial f}{\partial F} \cdot \nabla F \right) \quad (7.14)$$

Ersetzt man mit den formalen Ableitungen:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} &\equiv 1 - \frac{\partial \tau}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial T^*} \cdot \frac{\partial T^*}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial F} \cdot \frac{\partial F}{\partial t} \\ \nabla f &\equiv -\nabla \tau = \frac{\partial f}{\partial T^*} \cdot \nabla T^* + \frac{\partial f}{\partial F} \cdot \nabla F \\ \nabla^2 f &\equiv -\nabla^2 \tau = \frac{\partial^2 f}{\partial T^{*2}} \cdot (\nabla T^*)^2 + \frac{\partial f}{\partial T^*} \cdot \nabla^2 T^* + \frac{\partial^2 f}{\partial F^2} \cdot (\nabla F)^2 + \frac{\partial f}{\partial F} \cdot \nabla^2 F + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial T^* \partial F} \cdot \nabla T^* \nabla F \end{aligned}$$

die Terme in Gl.7.14 erhält man

$$1 - \frac{\partial \tau}{\partial t} = -K \nabla^2 \tau + \bar{u} \nabla \tau - K \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^{*2}} (\nabla T^*)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial T^* \partial F} \cdot \nabla T^* \nabla F + \frac{\partial^2 f}{\partial F^2} \cdot (\nabla F)^2 \right) \quad (7.15)$$

Daraus folgt die Advektions-Diffusionsgleichung für den Alterstracer τ :

$$\frac{\partial \tau}{\partial t} = K \nabla^2 \tau - \bar{u} \nabla \tau + 1 + \underbrace{K \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^{*2}} (\nabla T^*)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial T^* \partial F} \cdot \nabla T^* \nabla F + \frac{\partial^2 f}{\partial F^2} \cdot (\nabla F)^2 \right)}_S \quad (7.16)$$

Gl.7.16 gibt für die Bedingung, daß das Wasser eine Zeitmarke an der Oberfläche erhält, die Korrekturterme für die Advektions-Diffusion-Gleichung des Traceralters an. Ist $f(F, T^*)$ linear in F und T^* , so ist $S = 0$. Sind $S \ll 1$ und $K \nabla^2 \tau \ll 1$, dann ist bei korrekter Durchführung der Altersbestimmung und der Annahme eines stationären Ozeans eine Transportgeschwindigkeit zu bestimmen.

Seit 1993 steigen die atmosphärischen F11-Konzentrationen nicht mehr an und die zerfallskorrigierten Tritiumkonzentrationen an der Oberfläche ändern sich sehr langsam (Zeitkonstante ~ 60 Jahre), so daß ab 1993 dem Oberflächenwasser keine eindeutige Zeitmarke via F11/Tritium-Verhältnis mehr aufgeprägt wird. Nimmt man in guter Näherung an, daß das F11/Tritium-Verhältnis an der Oberfläche seit 1993 lokal zeitlich konstant ist, kann man für eine Altersbestimmung von Wassermassen, die nach 1993 subduziert wurden, den Tritiumzerfall in der Wassersäule als Chronometer, analog zur Bestimmung des $T\text{-}^3\text{He}$ -Alters, benutzen:

$$\tau = t - t_s = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{F(t) T(t_s)}{T(t) F(t_s)} \right) \quad (7.17)$$

wobei $F(t)$ und $T(t)$ die gemessenen Konzentrationen zum Zeitpunkt t und $F(t_s)$ und $T(t_s)$ die Oberflächenkonzentrationen zum Subduktionszeitpunkt t_s sind.

Kapitel 8

Schnitte im Südatlantik

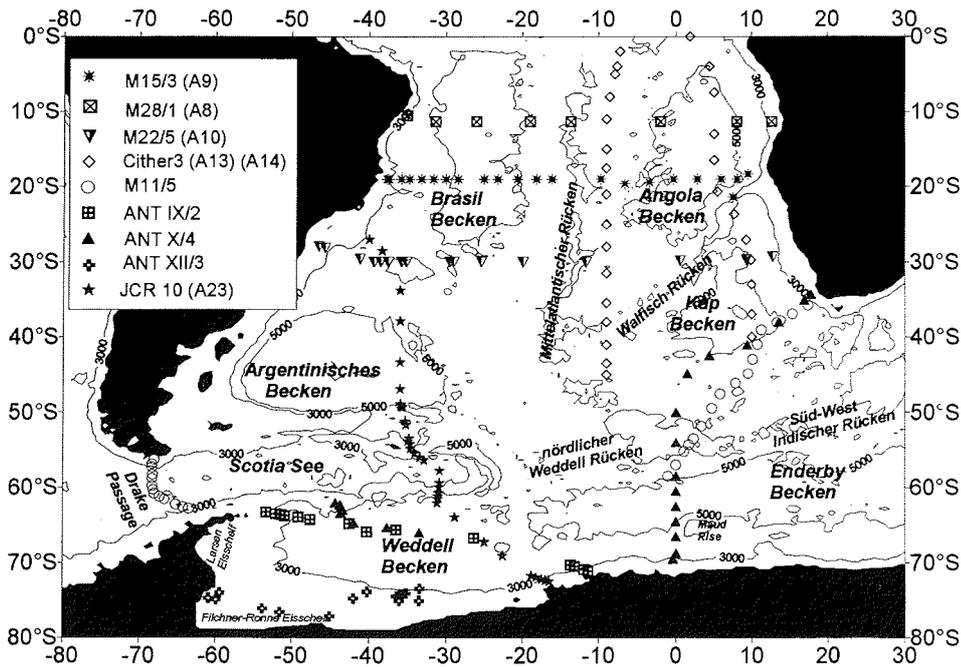


Abbildung 8.1: Stationskarte der Expeditionen 1990 – 1995 von denen Tritiumproben im Bremer Tritium-Labor gemessen wurden; Topographie nach Datensatz ETOPO5 [NOAA]

Abbildung 8.1 zeigt die Positionen der Stationen, für die Tritiumproben gemessen wurden. Für alle Stationen liegen Temperatur und Salzdaten vor. Für etwa der Hälfte der Expeditionen stehen auch FCKW- und Nährstoff-Daten zur Verfügung. Tabelle 5.2 gibt weitere Informationen zu den Expeditionen. Die vertikalen Verteilungen verschiedener Expeditionen werden im folgenden dargestellt und diskutiert. Danach werden in Kap.8.5 die horizontalen Tritium- und F11- Verteilungen auf einer Isopyknen diskutiert.

8.1 Meteor 15/3

Die umfangreichste verfügbare Tritium-Datensatz im tropischen und subtropischen Südatlantik stammt von der METEOR Expedition M15/3 (A9) bei 19°S. An diesem Datensatz werden beispielhaft die Tritium-Helium-Alter und die F11-Tritium-Alter miteinander verglichen.

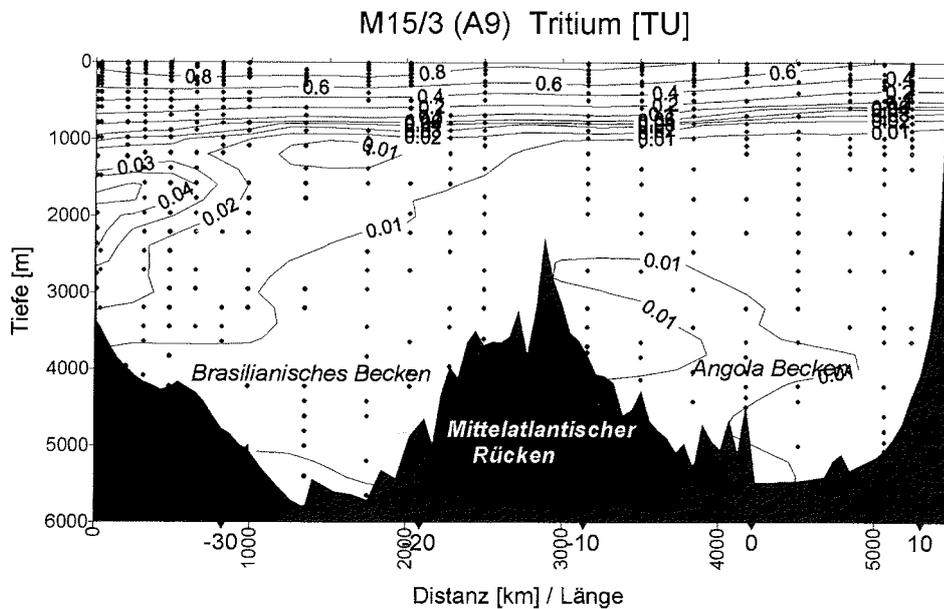


Abbildung 8.2: Tritiumverteilung der Expedition M15/3 (A9) 19°S 1991; Meßfehler <math>< 10 \text{ mTU}</math>, 5 mTU Nullpunktskorrektur

Abb.8.2 zeigt die Tritiumverteilung über den gesamten Schnitt. Deutlich ist am westlichen Kontinentalabhang in 1800 m Tiefe das Tritium im Kern des oberen NADW zu erkennen. Die höchsten Tritiumkonzentrationen betragen hier 0.07 TU (etwa 1/15 der aktuellen Südatlantik-Oberflächenkonzentration). In den FCKW-Daten ist diese Struktur wesentlich schwächer ausgebildet (etwa 1/200 der aktuellen F11-Oberflächenkonzentration)¹. Die niedrigen Tritiumkonzentrationen im Angola-Becken und im AABW des Brasilianischen Beckens liegen geringfügig oberhalb der Nachweisgrenze und sind deshalb mit Vorsicht zu interpretieren. Abb.8.3 stellt die Salz- gegen die Tritiumwerte der Expedition M15/3 dar. Die Stationen östlich von 7°O in dem Auftriebsgebiet vor der Küste Namibias enthalten bei gleichem Salzgehalt etwa 0.2 TU Tritium weniger als alle westlich gelegenen Stationen. Möglicherweise läßt sich aus der Salzgehaltsänderung an der Oberfläche durch Verdunstung und dem Tritiumeintrag in dieser Region die Auftriebsrate von kaltem, salzarmen und tritiumarmen Wasser quantifizieren. Der Bereich des NADW ist zusätzlich vergrößert dargestellt.

¹Für die Quelle des NADW im subpolaren Nordatlantik ist der Tritiumeintrag 1 – 2 Größenordnungen größer als für den subtropischen Südatlantik. Die atmosphärischen F11-Konzentrationen sind in der Nordhemisphäre nur etwa 3% höher als in der Südhemisphäre.

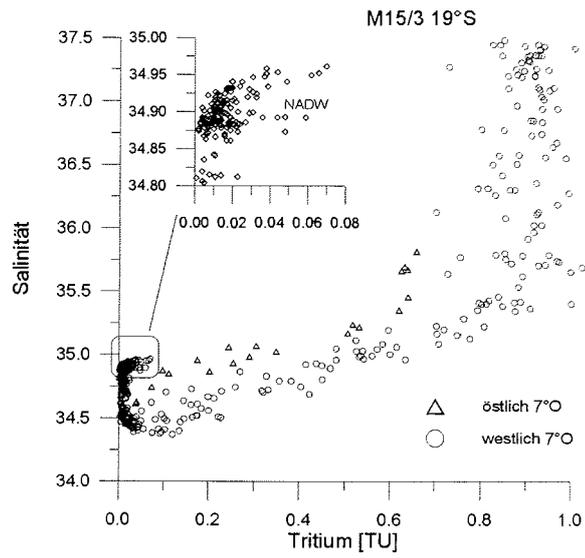


Abbildung 8.3: Tritium-Salzgehalt M15/3 (A9) 19°S

Deutlich zeigt sich die erwartete Korrelation zwischen hohen Salzgehalten und hohen Tritiumkonzentrationen im oberen NADW-Kern.

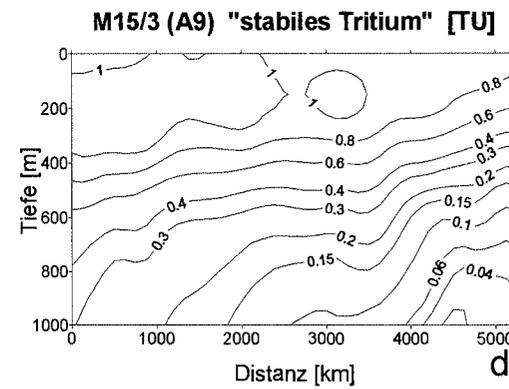
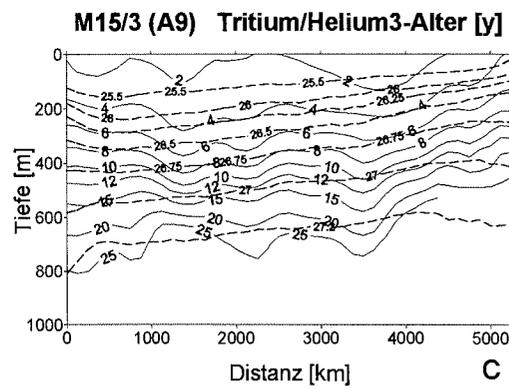
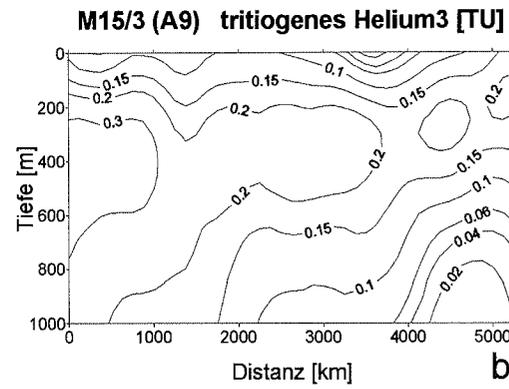
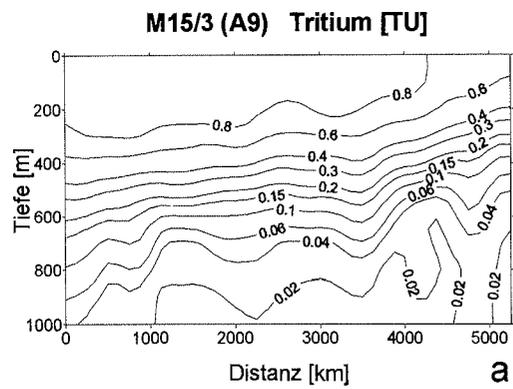


Abbildung 8.4: vertikale Verteilungen bei 19°S (M15/3)
 (a) Tritium M15/3 (b) tritiogenes ^3He (vorläufige Daten von R. Well)
 (c) Tritium-Helium-Alter in Jahren (d) stabiles Tritium

- Tritium und tritiogenes ^3He

Abbildung 8.4(a) zeigt die Tritiumverteilung der obersten 1000 m entlang 19°S . Man erkennt einen Anstieg der Tritium-Isolinien nach Osten. Für tritiogenes ^3He findet man ein ähnliches Ansteigen der Isolinien, wie in Abb.8.4(b) dargestellt ist. Abb.8.4(c) zeigt die aus den Daten von (a) und (b) berechneten Tritium-Helium-Alter. Die Fehler betragen etwa 30%. Ein Vergleich mit den ebenfalls eingezeichneten Isopyknen zeigt, daß das Zentralwasser bei 19°S auf Isopyknen $\sigma_0 < 26.0$ zonal kaum eine Altersstruktur aufweist. Abb.8.4(d) stellt das aus den Daten von (a) und (b) berechnete *stabile* Tritium dar. Man erkennt ein schwach ausgeprägtes Maximum im Westen in einer Tiefe von 200 m und ein Aufsteigen der Isolinien nach Osten. Das Wasser mit den höchsten Konzentrationen von *stabilem* Tritium hat ein Tritium-Helium-Alter von etwa 4 Jahre und gelangt zwischen 30°S und 40°S mit der Atmosphäre in Kontakt. Im Westen dieser Zone findet man die höchsten Oberflächenkonzentrationen (Abb.7.2). Die Tritiumoberflächenwerte zeigen bei 30°S eine 30% höhere Konzentration als bei 19°S und eine jährliche Abnahme von etwa 6%. Betrachtet man das Tritium-Helium-Alter als wahres Ventilationsalter, so ergibt sich eine mit den Oberflächenverteilungen konsistente Erklärung für das Maximum des *stabilen* Tritiums.

Vergleicht man das *stabile* Tritium mit der Oberflächenkonzentration der entsprechenden Wassermasse zum Zeitpunkt der Ventilation, den man aus dem Tritium- ^3He -Alter bestimmt, so sollte sich der Anteil des tritiumfreien Wassers abschätzen lassen. Die mittlere Konzentration von *stabilem* Tritium auf der Dichte $\sigma_0 = 26.75$ (bei 19°S), die bei etwa 50°S an die Oberfläche gelangt (Abb.7.4), beträgt etwa 0.6 TU. Das Tritium- ^3He -Alter des Wasser dieser Isopykne beträgt 6 – 10 Jahre. Bei einem Vergleich mit Abb.7.5 stellt man aber fest, daß die Oberflächenkonzentrationen zwischen 1981 und 1985 deutlich niedrigere Werte zeigen. Die Regionen, in der die Dichte im Winter Kontakt mit der Atmosphäre hat (*outcrop*-Region), liegt weiter nördlich, und damit auch in Breiten mit erhöhten Tritiumeintrag, als das Jahresmittel. Aus diesem Grund müssen die Konzentrationen des *stabilen* Tritiums mit der Lage der Winter-*outcrops* verglichen werden. Aber auch die Oberflächenkonzentrationen bei 40°S sind nicht ausreichend, um die Werte des *stabilen* Tritiums zu erklären (zur Lage der *outcrop* s. Kap. 9.3 und Abb. 9.9, 9.14, 9.15) Eine mögliche Erklärung für die hohen Tritiumkonzentrationen auf der Dichte $\sigma_0 = 26.75$ könnte sein, daß durch diapkyknische Mischung Wasser aus oberflächennäheren Schichten mit hohen Tritiumkonzentrationen auf diesen Dichtehorizont gelangt. Das ermittelte T- ^3He -Alter des Wassers auf der Isopykne $\sigma_0 = 26.75$ entspricht dann nicht dem Ventilationsalter, sondern ist eine nicht-lineare Mischung des Alters von Wasser, das in der *outcrop*-Region subduziert wurde und dem Alter der diapkyknisch hinzugemischten Anteile (s. Gl. 7.1).

Schwierigkeiten bei der Interpretation der Verteilungen bestehen auch durch die Unsicherheit in den Modelldaten für die Tritium-Oberflächenkonzentration. Neuere Berechnungen des tritiogenen ^3He zeigen im Maximum bis zu 0.15 TU höhere Werte [Roet97b]. Das bedeutet, daß für die Isopykne $\sigma_0 = 26.75$ der Wert für das Alter um maximal 3 Jahre und der Wert für das *stabile* Tritium um etwa 0.15 TU erhöht werden muß. Die Diskrepanz zwischen Meßwerten und Modelldaten wird dadurch leicht vergrößert.

Für höhere Dichten wird diese Diskrepanz geringer. Dies kann mit einem geringeren, meridionalen Gradienten der Tritium-Oberflächenkonzentrationen in polarnäheren Regionen und mit einer geringeren diapkyknischen Mischung in dichteren Horizonten zusammenhängen.

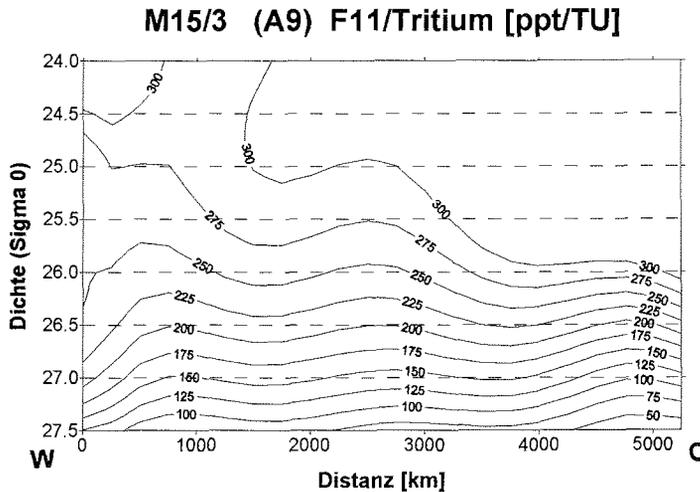


Abbildung 8.5: F11/Tritium-Verhältnisse gegen Dichte σ_0 bei 19°S M15/3 (A9). Den Fehler schätze ich auf 10% für oberflächennahe Werte und 30% für Werte aus hohen Dichten mit kleinen Tritium- und F11-Konzentration

• Tritium und F11

Die FCKW-Verteilungen dieser Expedition sind bei Beining [Bein93] und Wallace et al. [Wall94] beschrieben worden. In Abb.8.5 sind F11/Tritium-Verhältnisse gegen die Dichte σ_0 dargestellt. Auf den Isopyknen mit niedrigeren Dichten als $\sigma_0 = 26.5$ findet man einen Anstieg der F11/Tritium-Verhältnisse nach Osten. Dies kann als Indiz für jüngeres Wasser im Osten interpretiert werden (s. Abb.7.5). Da das Wasser aus diesem Dichtebereich subtropischen Ursprungs ist, ist die Variation des F11/Tritium-Verhältnisses aber auch mit dem Ost-West-Gradienten der Tritiumoberflächenkonzentration konsistent. Für Dichten größer als $\sigma_0 = 26.5$ findet man eine Abnahme des F11/Tritium-Verhältnisses nach Osten. Dieses deutet auf älteres Wasser auf den östlichen Dichtehorizonten des Antarktischen Zwischenwassers (AAIW) hin. Wie in Abb.8.16 gezeigt wird, findet man im Einstrombereich der Agulhas-Wirbel auf der Dichte $\sigma_0 = 27.0$ sehr geringe F11/Tritium-Verhältnisse. Dieses Wasser mag die F11/Tritium-Verhältnisse im Osten bei 19°S beeinflussen.

Tendenziell läßt sich aus den in Abb.8.5 dargestellten F11/Tritium-Verhältnissen eine Abschätzung für das Alter der Wassermassen gewinnen. Dazu müssen die Werte der Tritiumkonzentration im Oberflächenwasser der letzten Jahrzehnte auf einen beliebigen Zeitpunkt zerfallskorrigiert werden (s. a. Kap.7.3; der Einfachheit halber wählt man den Probennahmezeitpunkt der Expedition). Abb.8.6 zeigt den zeitlichen Verlauf für die zerfallskorrigierten F11/Tritium-Verhältnisse im Oberflächenwasser aus verschiedenen Breiten.

Für die F11/Tritium-Verhältnisse bei 19°S zwischen 30°W und 10°W (1000 – 3000 km) der Dichte $\sigma_0 = 26.75$ (etwa in 400 m Wassertiefe) erhält man etwa 175 ppt/TU (Abb.8.5). Wasser dieser Dichte gelangt bei etwa 50°S an die Oberfläche (s. Abb.7.4). Ein Vergleich mit den F11/Tritium-Verhältnissen der Kurve für 50°S in Abb.8.6 liefert ein formales Ventilationsalter von 25 Jahren. Nimmt man an, daß das Wasser bei 40°S subduziert wurde, dann beträgt das F11/Tritium-Alter nur etwa 15 Jahre. Das

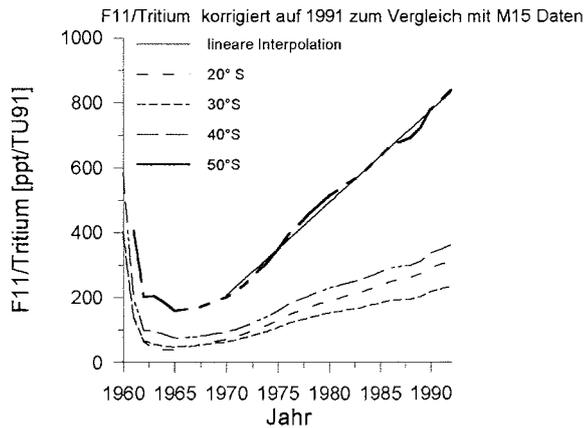


Abbildung 8.6: F11/Tritium-Verhältnisse im Oberflächenwasser von 1960 – 1992 für verschiedene Breiten. Die Tritiumdaten sind zerfallskorrigiert auf 1991 (s.a. Abb.7.5). Die Werte sind von M. Butzin

Tritium-Helium-Alter dieser Dichte (Abb.8.4) beträgt jedoch nur 6 bis 10 Jahre.

In einem zweiten Beispiel wird für den Dichtehorizont $\sigma_0 = 26.0$ das F11/Tritium-Verhältnis betrachtet. Diese Dichte gelangt bei etwa 40°S in Kontakt mit der Atmosphäre (s. Abb.7.4) und zeigt F11/Tritium-Verhältnisse von etwa 250 ppt/TU. Das durch Vergleich mit den F11/Tritium-Verhältnissen in Abb.8.6 ermittelte Ventilationsalter beträgt etwa 8 Jahre. Dieses Alter unterscheidet sich deutlich von dem in Abb.8.4 dargestellten Tritium-Helium-Alter von etwa 2 bis 4 Jahren.

Abb.8.5 zeigt, daß die F11/Tritium-Verhältnisse mit zunehmender Dichte kleiner werden. In Abb.8.6 oder Abb.7.1 erkennt man, daß südlich von 30°S für jeden Zeitpunkt die polarnäheren Breiten höhere F11/Tritium-Verhältnisse aufwiesen als die äquatornäheren. Für Dichten größer als $\sigma_0 = 27.0$ kann man in der Breite von 19° keine F11/Tritium-Alter durch einen einfachen Vergleich mit den Oberflächenkonzentrationen bestimmen, da man in den Breiten, in denen das Wasser Kontakt mit der Atmosphäre hatte (südlich 55°S), zu keiner Zeit entsprechende F11/Tritium-Verhältnisse findet (nämlich etwa 150 ppt/TU).

Einige Anmerkungen sollen die oben aufgeführten Diskrepanzen verständlich machen und Folgerungen benennen, die man aus den Tracer-Verteilungen ableiten kann:

- Die Zeitkurven der Tritiumoberflächenkonzentrationen wurden mit Datensätzen erstellt, die nur wenig zeitliche Auflösung zeigen². Die Tritiumdaten des SAVE-Programms (1988 – 1989) einzubeziehen, könnte hier sehr hilfreich sein. Die Daten der Tritiumkonzentrationen des Niederschlags und des Wasserdampfs zeigen für den Südatlantik eine sehr schlechte räumliche Überdeckung, so daß die räumlich Struktur des Eintrags schlecht aufgelöst ist. Sowohl für den Vergleich des stabilen Tritiums mit den Oberflächenkonzentrationen und die Berechnung des Anteils des tritiumfreien Wassers einer Wassermasse, wie auch zur Bestimmung der F11-Tritium-Alter ist eine zeitlich und räumlich gut aufgelöste Funktion der Oberflächenkonzentration notwendig.

²Bremer Tritium Daten 1990 – 1995, GEOSECS Daten 1972 – 1973

- Die Tritiumkonzentrationen bei Dichten größer als $\sigma_0 = 27.2$ sind sehr gering. Der Fehler der Daten kann hier 30% und mehr betragen.
- Die Separation des tritiogenen ^3He von terrigenem ^3He ist im Südatlantik zum ersten Mal für die Daten der Expedition M15/3 gelungen. Eine neue Berechnung zeigt etwa 0.15 TU höhere Konzentrationen des tritiogenen ^3He für den Dichtebereich $25.5 < \sigma_0 < 26.5$ [Roet97b]. Die Werte gehen linear in die Berechnung des stabilen Tritium ein und damit direkt in die Berechnung des Anteils des tritiumfreien Wassers (s. o.). Die Tritium- ^3He -Alter erhöhen sich für dieses Wasser um etwa 3 – 5 Jahre.
- Die Winter-*outcrop*-Regionen liegen nördlich der Lagen der Jahresmittelwerte. Deshalb sollte es adäquat sein, die Tritiumkonzentration auf einer Isopykne mit dem Tritiumeintrag der geographischen Breite der Winter-*outcrop*-Regionen zu vergleichen (dazu s. Kap.9.2 und 9.3).
- Die Differenz zwischen dem Tritium-Helium-Alter und F11-Tritium-Alter deutet auf einen Einfluß von diapyknischer Mischung auf die Tracer-Konzentrationen hin. Je geringer die Dichte der Wasser ist, desto weiter nördlich wird dieses Wasser subduziert und desto geringer sind die F11/Tritium-Verhältnisse an der Oberfläche der Subduktionsregion. Da die Tracer-Konzentrationen mit zunehmender Dichte abnehmen, ist nur das Einmischen von Wasser aus niedrigeren Dichtebereichen in das Wasser aus höheren Dichtebereichen relevant. Die charakteristische Diffusionslänge $\langle l \rangle = \sqrt{K \cdot t}$ beträgt bei einer diapyknischen Diffusivität von $K_{dia} = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ für 10 Jahre etwa 50 m^3 . Betrachtet man beispielsweise die Dichte $\sigma_0 = 26.75$, die ein Tritium-Helium-Alter von 10 Jahren aufweist, so kann dieses Wasser etwa $\frac{1}{6}$ der Tracer-Konzentrationen der Dichte $\sigma_0 = 26.5$ enthalten. Auch für andere Dichtehorizonte heißt das, daß durch diapyknische Mischung die F11/Tritium-Verhältnisse auf einer Isopykne unter den Wert verringert werden, den das Wasser zur Zeit der Subduktion aufgeprägt bekam. Bei einer Altersbestimmung führt diapyknische Mischung deshalb (bei der hier betrachteten Breite 19°S) zu zu hohen F11-Tritium-Altern und auf Dichten $\sigma_0 > 27.0$ zu F11/Tritium-Verhältnissen, die mit den Oberflächenverhältnissen nicht kompatibel sind. Da das Tritium-Helium-Alter nicht von der Tritium-Oberflächenkonzentration abhängt, ist für eine Tritium-Helium-Altersbestimmung die diapyknische Mischung von geringerer Bedeutung als für eine F11-Tritium-Altersbestimmung. So kann verständlich werden, das die F11-Tritium-Alter höhere Werte zeigen als die Tritium-Helium-Alter.
- Diese Altersbestimmungen gelten nur für die reine Advektion der Wassermassen. Die Mischung von Wasser mit unterschiedlichen Konzentrationen und den entsprechenden Altern verschiebt das mittlere Alter zur Komponente mit der höheren Tracerkonzentration. Schließt man eine zeitliche Variation der Ozeandynamik aus, so wären die Ventilationsalter stationär. Das gilt nur unter bestimmten Bedingungen auch für die aus Tracer-Konzentrationen berechneten Alter (s.a. [Jenk87], [ThSa90] und Kap.7.3). Auch eindimensionale isopyknische Mischung bringt Wasser mit verschiedenen Altern zusammen, so daß es adäquat

³Jenkins [Jenk87] diskutiert einen Wert für $K_{dia} = 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, den er auch aus Tracer-Messungen ermittelt hat [Jenk80]. Warner und Weiss [WaWe92] diskutieren Werte für K_{dia} von $10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ bis $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ für den südatlantischen Subtropen-Wirbel.

ist, das Alter für eine Wassermasse an einem Ort durch ein Alterspektrum zu ersetzen [BeRo96], [Putz97].

Die Tracer-Verteilungen dieser Expedition zeigen, daß Tritium und F11 bei diesen einfachen Betrachtungen nicht die gleichen Informationen liefern. Durch die unterschiedlichen Randbedingungen der beiden Tracer erhalten sie ein großes Informationspotential. Sie stellen somit zwei Werkzeuge dar, mit denen sich Prozesse im Innern des Ozeans untersuchen lassen.

8.2 Cither 3 (A14)

Die Expedition A14 wurde als Nord-Süd-Schnitt durch den Südatlantik im Frühjahr 1995 (Herbst der Südhemisphäre) mit dem FS ATALANTE entlang 9°W (östlich des Mittelatlantischen Rückens) durchgeführt (Expeditionsdaten in Tab.5.2). Die Stationen, von denen Tritiumdaten verfügbar sind, sind in Abb.8.1 eingezeichnet. Abb.8.7

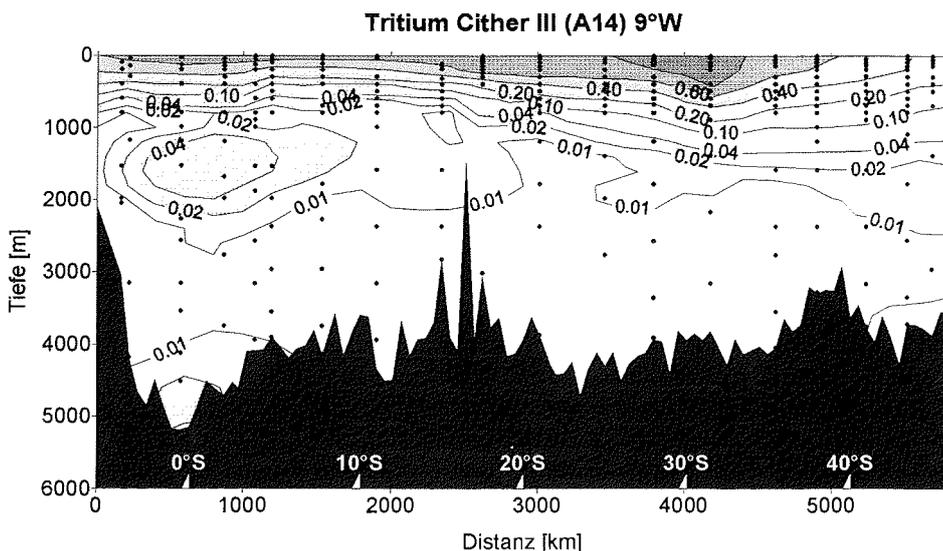


Abbildung 8.7: Tritiumverteilung entlang etwa 9°W (A14, 1995), Meßfehler <5mTU

zeigt die Tritiumverteilung für diese Expedition. In Höhe des Äquators erkennt man zwischen 1000 m und 2000 m Tiefe ein Tritiummaximum, das von ostwärts fließendem oberem NADW stammt und ähnlich hohe Werte aufweist wie der Kern des oberen NADW am Brasilianischen Kontinent bei 19°S (Abb.8.2). Die F11-Daten einer Expedition von 1993 entlang 4°W zeigen bei etwa 2°S in einer Tiefe von 1500 m ein Maximum mit F11-Konzentrationen bis zu 0.03 pmol/kg [Andr96], die 25% niedriger sind als die F11-Konzentrationen bei 19°S. Das Tritium-Maximum am Boden in Äquatornähe ist lediglich durch einen Meßwert belegt. Ob tritiumhaltiges AABW durch die Romanche-Bruchzone in das Angola-Becken eindringt, könnten Korrelationen mit FCKW-Messungen dieser Expedition zeigen. Die Daten der oben erwähnten Expedition von 1993 bei 4°W liefern am Boden in Äquatornähe F11-Konzentrationen von

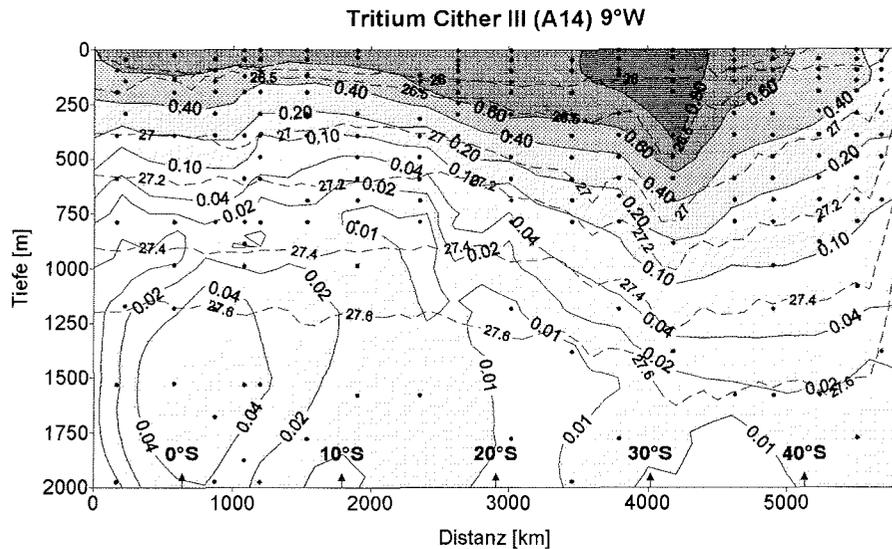


Abbildung 8.8: Tritiumverteilung der obersten 2000 m Wassersäule entlang 9°W (A14) Isopyknen in σ_0 sind als gestrichelte Linien dargestellt.

0.01 pmol/kg. In Abb.8.8 ist die Tritiumverteilung der obersten 2000m und die Lage der Isopyknen (σ_0) dargestellt. Südlich von etwa 20°S findet man, daß die Tritium-Isolinien annähernd den Isopyknen folgen. Bei etwa 18°S findet man auf den Isopyknen des AAIW ($\sigma_0 \approx 27.2$) einen großen Tritium-Gradienten.

8.3 Cither 3 (A13)

Die Expedition fand als Nord-Süd-Schnitt im Spätsommer der Südhemisphäre 1995 etwa entlang 10°O statt (Expeditionsdaten in Tab.5.2). In Abb.8.9 ist die Tritiumverteilung dieses Schnittes dargestellt. Nördlich von etwa 25°S findet man unterhalb von 800 m bis auf ein schwaches Zwischenmaximum in Äquatornähe tritiumfreies Wasser. Die Tritiumkonzentrationen dieses Zwischenmaximums sind mit hohen Salzwerten des NADW korreliert. Sie liegen zwischen 10 und 15 mTU und sind deutlich geringer als bei 9°W. In Abb.8.10 sind die obersten 2000 m der Wassersäule besser aufgelöst dargestellt und mit den Isopyknen (σ_0) verglichen. Für die Isopyknen des AAIW ($\sigma_0 \approx 27.2$) ist ein starker Gradient der Tritiumkonzentration bei etwa 25°S festzustellen, etwa 7° weiter im Süden als bei dem meridionalen Schnitt entlang 9°W. In Abb.8.11 ist der Salzgehalt gegen Tritiumkonzentration aufgetragen. Hier ist deutlich ein nördliches und ein südliches Regime zu erkennen. Die starken Tritium-Gradienten auf den Isopyknen stellen die Grenze dar. Für den Schnitt entlang 10°O (A13) findet man zwischen 18°S und 25°S, daß AAIW dem nördlichen Regime und Zentralwasser dem südlichen Regime zuzuordnen ist. Suga und Talley [SuTa95] finden südlich der hier gezeigten Front einen nordwestlich gerichteten Transport einer antizyklonischen Zirkulation und nördlich der Front einen ostwärts gerichteten Transport von AAIW⁴. Wenn man die

⁴Dies entspricht etwa dem subäquatorialen Wirbel nach Reid [Reid89].

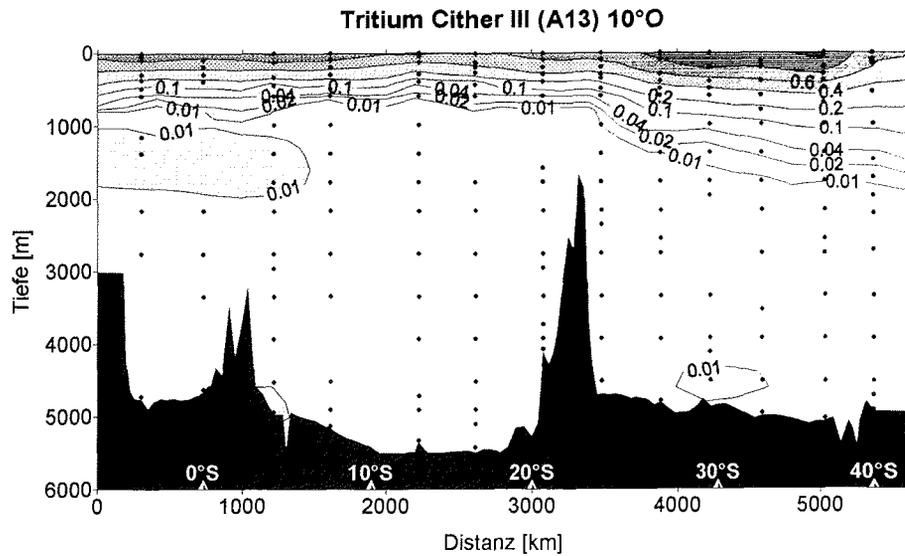


Abbildung 8.9: Tritiumverteilung entlang 10°O (A13, 1995) (Meßfehler <5mTU)

zerfallskorrigierte Tritiumkonzentration der Ozeanoberfläche seit 1970 als annähernd konstant annimmt ($\tau > 60$ Jahre), gibt das Verhältnis zwischen Werten nördlich und südlich der Front das Mischungsverhältnis von südlichem AAIW mit tritiumfreiem Wasser an. Der Bereich des NADW ist in Abb.8.11 vergrößert dargestellt und zeigt eine gute Tritium-Salz Korrelation. Die entsprechende Einordnung der Tritium-Salzverhältnisse von Daten der Expeditionen M28/1 (11°S), M15/3 (19°S) und M22/5 (30°S) zeigt ähnliche Strukturen.

Aus den Verteilungen der beiden meridionalen Schnitte lassen folgende Aussagen machen:

- Die Daten von M15, A13, und A14 zeigen für NADW nachweisbare Tritiumkonzentrationen. Entlang des Äquators breitet sich NADW nach Osten aus.
- Das Verhältnis von Tritium zum Salzgehalt gibt Informationen über die Ausbreitung von AAIW. Eine ausgeprägte Front zwischen einer zyklonalen und einer antizyklonalen Zelle im Osten des subtropischen Atlantiks ist in den Tritiumdaten deutlich zu erkennen.

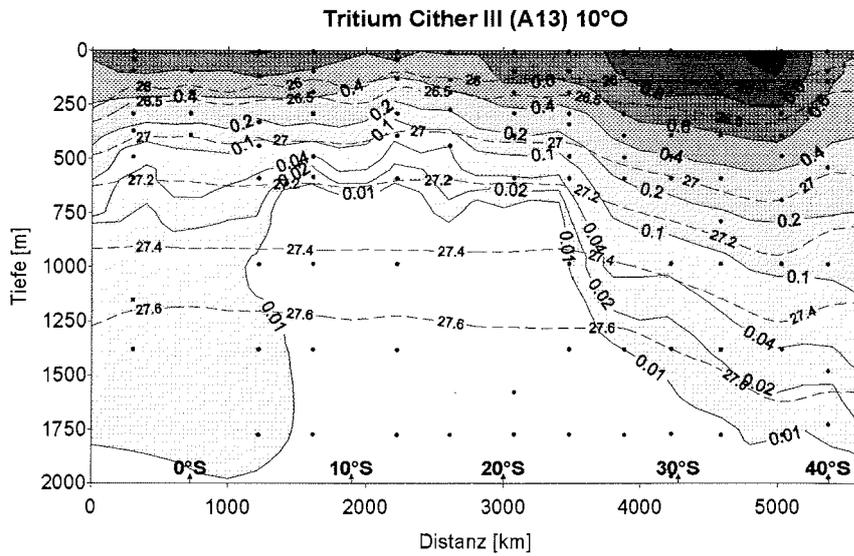


Abbildung 8.10: Tritiumverteilung bis 2000 m entlang 10°O (A13)
Isopyknen in σ_0 sind als gestrichelte Linien dargestellt.

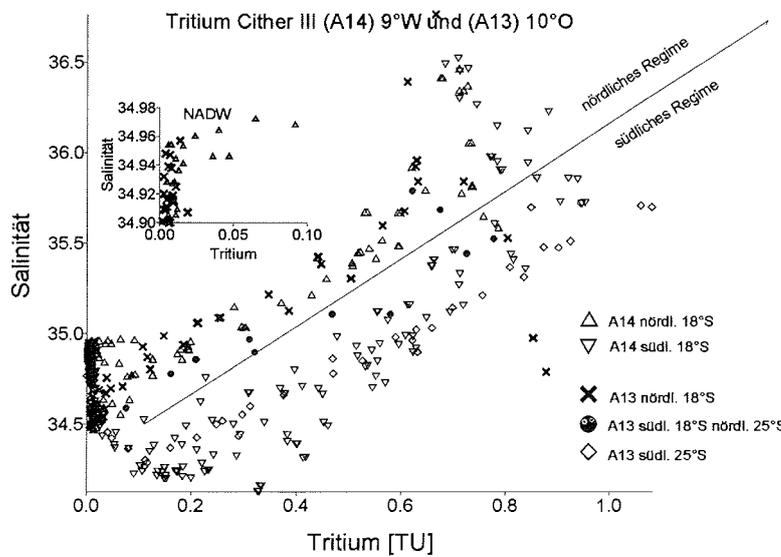


Abbildung 8.11: Tritium-Salz Diagramm für die Expeditionen bei 9°W (A14) und 10°O (A13).
Die Werte für NADW sind vergrößert dargestellt.

8.4 M22 und M28

Von den Expeditionen M22/5 (Jan. 1993) und M28/1 (März 1994) liegen bisher nur wenige Tritiumdaten aus Tiefen bis 1000 m, aber alle FCKW-Daten vor. Abb.8.12(a)

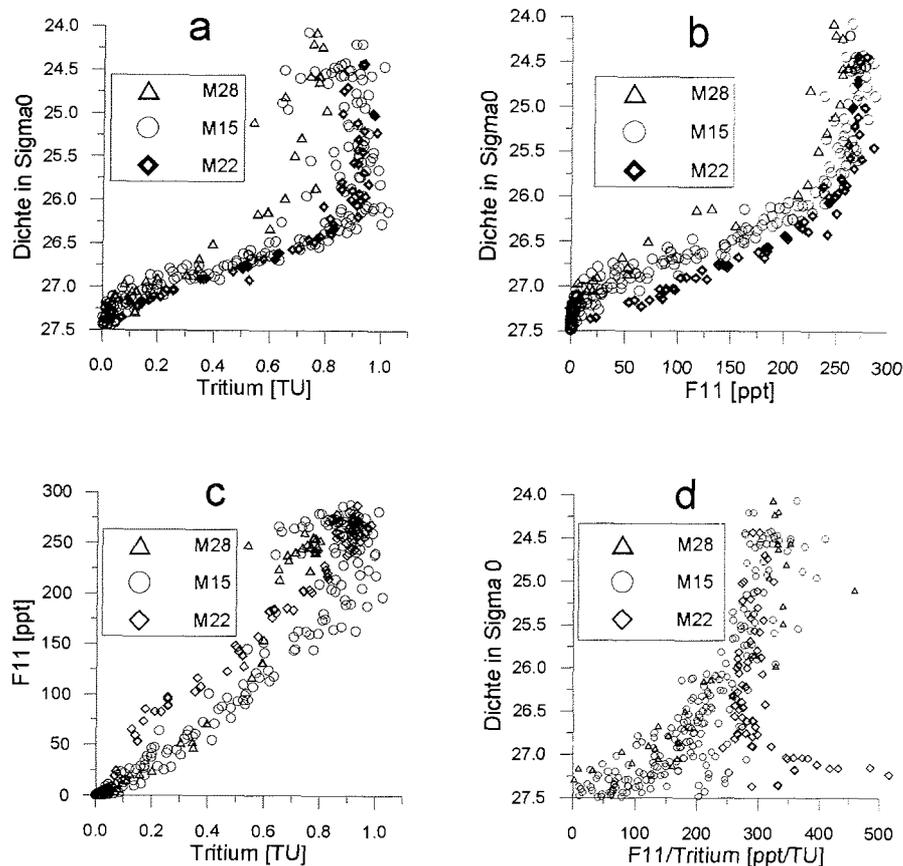


Abbildung 8.12: Vergleich von Tritium- und F11-Konzentrationen bei 11°S (M28), 19°S (M15) und 30°S (M22)

- (a) Tritium gegen Dichte σ_0
- (b) F11 gegen Dichte σ_0
- (c) F11 gegen Tritium
- (d) F11/Tritium-Verhältnisse gegen Dichte σ_0

zeigt die Tritiumkonzentrationen gegen die Dichte. Die höchsten Tritiumkonzentrationen auf den Isopyknen $\sigma_0 > 26.0$ sind im Süden zu finden (M22, 30°S). Die Tritiumkonzentrationen von M15 (19°S) sind nur geringfügig kleiner. Bei 11°S (M28) sind die Konzentrationen jedoch erheblich niedriger. Für Dichten $\sigma_0 < 26.0$ findet man keine ausgeprägten Gradienten. Die Tritiumkonzentrationen im oberflächennahen Wasser der nördlichsten Expedition M28 (11°S) sind deutlich geringer als die Werte aus subtropischen Regionen (M15, 19°S und M22, 30°S). Die F11-Konzentrationen im oberflächennahen Wasser ($\sigma_0 < 25.5$) der drei Expeditionen unterscheiden sich

nur in geringen Maße⁵ (Abb.8.12(b)). Für die F11-Konzentrationen sind die Nord-Süd-Gradienten für Dichten $\sigma_0 > 26.0$ deutlich ausgeprägt. Ein Vergleich der Tritium- und F11-Konzentrationen zeigt, daß bei gleicher Tritiumkonzentration die F11-Konzentrationen bei 30°S etwa 30 – 50 ppt höher sind als bei 19°S und 11°S (Abb.8.12(c)). Dies zeigt sich auch in einer Darstellung der F11/Tritium-Verhältnisse gegen die Dichte (Abb.8.12(d)). Markant sind die hohen F11/Tritium-Verhältnisse im AAIW ($\sigma_0 \approx 27.2$) bei 30°S, die auf frisch ventiliertes Wasser hinweisen. Die F11/Tritium-Verhältnisse bei 11°S (M28) sind, verglichen mit den Daten aus südlicheren Breiten, bei Dichten $\sigma_0 > 26.0$ am kleinsten, während sie bei geringeren Dichten die höchsten Werte zeigen. Dies ist mit der zeitlichen und räumlichen Struktur der Tritiumoberflächenkonzentrationen konsistent.

Für die beiden nördlichen Expeditionen findet man auf Dichten $\sigma_0 > 26.75$ erstaunlich geringe F11/Tritium-Verhältnisse. Wasser aus diesen Dichten tritt südlich von 50°S mit der Atmosphäre in Kontakt. Die modellierten F11/Tritium-Verhältnisse der Oberfläche von südlich 50°S zeigen aber für alle Zeiten Werte über 200 ppt/TU. Hätte man ein Problem mit der Datenqualität, sollten die F11/Tritium-Verhältnisse um 200 ppt/TU streuen. Bis auf die Daten der südlichen Expedition (M28) ist für große Dichten ein eindeutiger Trend zu niedrigen F11/Tritium-Verhältnissen zu erkennen. Eine isopyknische Mischung kann die niedrigen F11/Tritium-Verhältnisse nicht erklären. Da es keinen Prozeß gibt, der die Konzentration nur eines Tracer verringern kann (hier F11), muß Tritium in das Wasser eingemischt worden sein. Hohe Tritiumkonzentrationen und geringe F11-Konzentrationen findet man im Wasser, das zwischen 20° und 40°S und im Zeitraum 1965 – 1970 Kontakt mit der Atmosphäre hatte. Unter der Voraussetzung, daß die Eintragskurve hinreichend verlässliche Werte darstellt (Fehler < 30%), sind die geringen F11/Tritium-Verhältnisse für Dichten $\sigma_0 > 26.75$ möglicherweise durch diapyknische Mischung beeinflusst.

8.5 Horizontale Verteilungen

Die vorhandenen Tritium- und F11-Daten erlauben es für den Südatlantik auch horizontale Verteilungen zu betrachten. Hier wurde die Dichte $\sigma_0 = 27.0$ gewählt, die man mit dem obersten Bereich des AAIW identifizieren kann⁶.

Abb.8.13 stellt die horizontale Verteilung der Tritiumkonzentration auf der Dichte $\sigma_0 = 27.0$ dar. Wasser dieser Dichte hat etwa bei 60°S Kontakt mit der Atmosphäre. Die höchsten Konzentrationen auf dieser Dichte findet man bei 30°. In der Nähe des Afrikanischen Kontinents verringern sich die Tritiumkonzentrationen deutlich. Bei etwa 45°S und 10°O, südlich der Agulhas-Region, sind hohe Tritiumkonzentrationen zu finden, für die der Einstrom von tritiumreicherem Wasser aus den Indischen Ozean verantwortlich ist. Durch die Drake-Passage werden auf dieser Dichte nur geringe Mengen von Tritium in den Südatlantik transportiert. Somit ergibt sich, daß das Wasser der Dichte $\sigma_0 = 27.0$ das Tritium im wesentlichen durch den Eintrag über die Oberfläche im Südatlantik erhält. Vergleicht man die zonal gemittelten Tritiumkonzentrationen

⁵Die Änderung der atmosphärischen F11-Konzentration ist klein (< 2.5%) und wird vernachlässigt.

⁶Für $\sigma_0 = 27.2$ (Kern des AAIW) stehen bei 11°S noch keine und bei 30°S nur sehr wenige Tritium-Daten zur Verfügung. Für $\sigma_0 = 26.0$ (Zentralwasser) stammen die F11-Daten, die am weitesten südlich zur Verfügung stehen, aus der Breite 30°S.

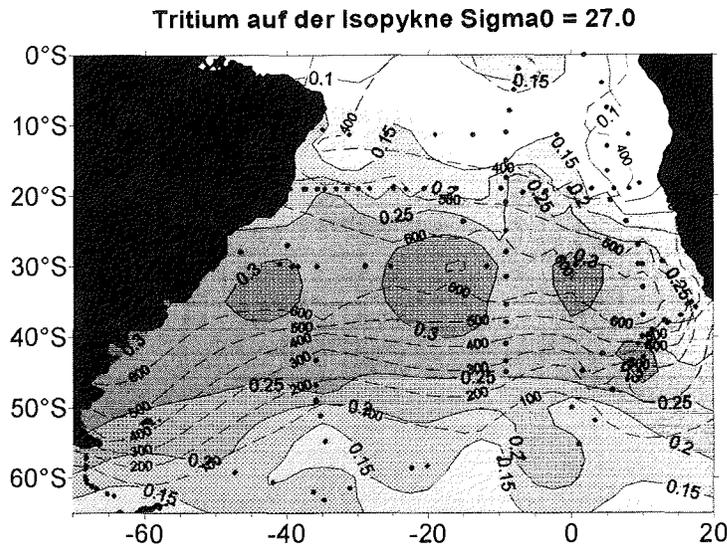


Abbildung 8.13: Tritiumverteilung auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$, gestrichelte Linien stellen die Tiefe dieser Isopykne im Meter dar

auf der Dichte $\sigma_0 = 27.0$ mit den Oberflächenkonzentrationen bei 60°S (Abb.8.14)⁷, so fällt auf, daß die hohen Tritiumkonzentrationen auf der Dichte $\sigma_0 = 27.0$ nördlich von 40°S zu hoch sind, um sie allein mit einem advektiven Transport auf der Isopykne erklären zu können. Die Oberflächenkonzentrationen nehmen nördlich von etwa 45°S erheblich zu (s. Abb.7.2), so daß möglicherweise diapiknische Mischung für die hohen Tritiumkonzentrationen nördlich von 40°S sorgt (Abb.8.14, s.a. S.118). Da die Modellwerte für die Tritiumkonzentrationen der Oberfläche auf wenigen zeitlich schlecht unterteilten Daten basiert und der Fehler mit 30% abgeschätzt wird, könnte die Diskrepanz im subtropischen Bereich auch auf diese Unsicherheiten zurückgeführt werden.

Im Vergleich dazu ist die F11-Verteilung auf $\sigma_0 = 27.0$ dargestellt (Abb.8.15). Für das Gebiet westlich des Greenwich Meridians und zwischen 30°S und 55°S stehen keine F11-Daten aus den letzten Jahren zur Verfügung und die Strukturen sind deshalb sehr unsicher. Die Daten sind nicht synoptisch und man kann deshalb Abweichungen von einer synoptischen F11-Verteilung von max. 15% erwarten⁸. Warner und Weiss [WaWe92] finden ähnliche F11-Verteilungen auf der Dichte $\sigma_0 = 27.2$. Mit zunehmender Entfernung von der Subduktionszone dieser Dichte nehmen die F11-Konzentrationen ab. Auffällig gering sind die F11-Konzentrationen in der Agulhas-Wirbel-Region. Auch Fine et al. [Fine88] finden in diesem Dichtebereich relative geringe F11-Konzentrationen in der Agulhas-Region und erklären sie mit einer Mischung von AAIW und FCKW-freiem Wasser aus dem Indischen Ozean, das seine Quellen im Roten Meer hat. Eine starke Abnahme der Konzentrationen in der Nähe des Afrikanischen Kontinents wie bei Tritium ist nicht zu beobachten.

⁷Die Oberflächenkonzentrationen bei 50°S sind max. 5% größer.

⁸Die Zeitdifferenz zwischen der ersten (M11) und der letzten Expedition (M28) beträgt 4 Jahre. Der atmosphärische F11-Anstieg betrug max. 7%/Jahr.

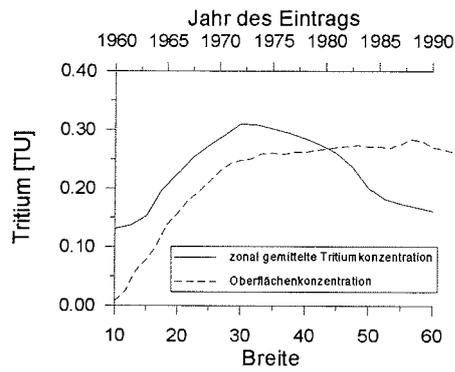


Abbildung 8.14: Tritiumverteilung auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$ zonal gemittelt zwischen 40°W und 0° (untere Abszisse) und auf 1991 zerfallskorrigierte Tritiumoberflächenkonzentration bei 60°S (obere Abszisse)

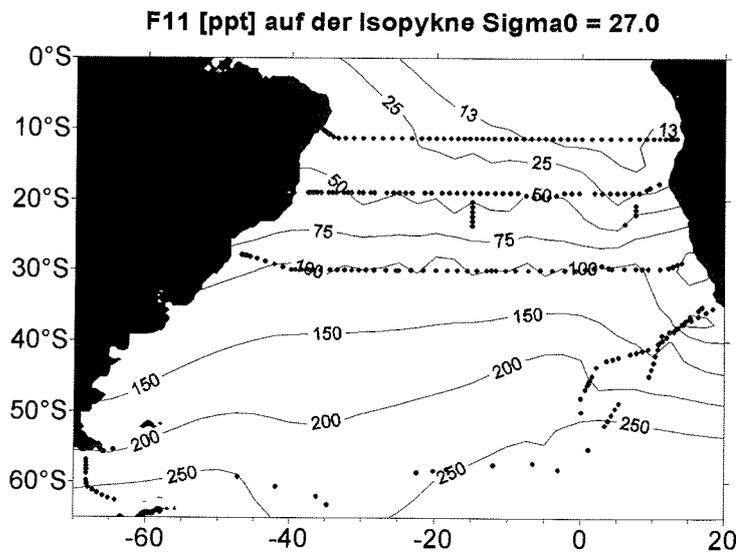


Abbildung 8.15: F11-Verteilung auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$, Daten aus dem Bremer Freon-Labor

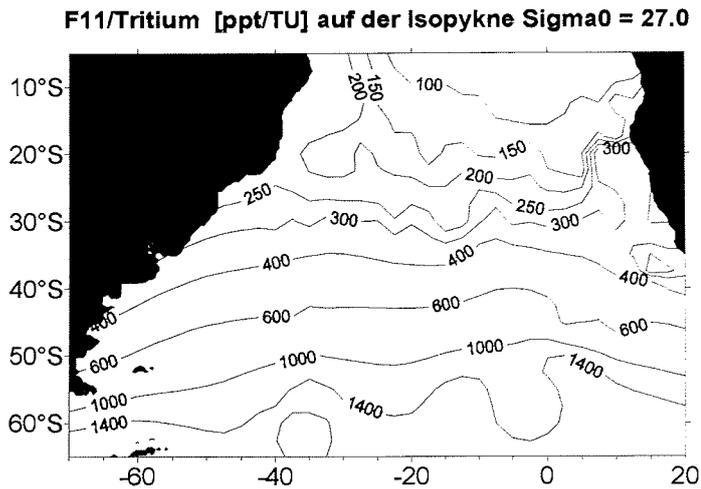


Abbildung 8.16: F11/Tritium-Verhältnisse auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$. Die F11/Tritium-Verhältnisse wurden durch Division von Werten aus interpolierten Verteilungen der Tritium- und F11-Daten gewonnen (Abb.8.15 und Abb.8.13). Die mittlere Abweichung der konturierten Werte von den Meßdaten zwischen 11°S und 30°S beträgt 45 ppt/TU.

Abbildung 8.16 stellt die F11/Tritium-Verhältnisse aus Werten der interpolierten Tritium- und F11-Verteilungen dar. Interpretiert man Wasser mit geringen F11/Tritium-Verhältnissen als *altes* Wasser, ergibt sich eine Alterstruktur, die mit der Zirkulation nach Reid [Reid89] und Suga und Talley [SuTa95] verträglich ist. Vergleicht man die F11/Tritium-Verhältnisse mit den zerfallskorrigierten Verhältnissen der Oberflächenkonzentration in der Subduktionszone dieser Isopykne (etwa 60°S), so läßt sich ein formales F11-Tritium-Verhältnis-Alter berechnen. Nimmt man an, daß ein Teil der Tracer-Konzentrationen im tropischen Südatlantik auf dieser Dichte durch diapkyknische Zumischung von oberflächennahem Wasser eingetragen ist, stellen die berechneten Alter nicht die wahren Ventilationsalter dar.

Abb.8.17 links zeigt die F11/Tritium-Verhältnisse an der Oberfläche bei 60°S (Tritium zerfallskorrigiert auf 1991). Der mittlere Fehler einer linearen Approximation der Kurve für den Zeitraum von 1970 - 1991 beträgt 2%. Mittels dieser linearen Approximation wurde den F11/Tritium-Verhältnissen aus Abb.8.16 ein F11-Tritium-Alter zugeordnet. Aus der Verteilung der F11-Tritium-Alter erhält man unter Vernachlässigung von Mischung zwischen 25°S und 50°S eine mittlere nordwärtige Strömungsgeschwindigkeit von $0.4 \frac{cm}{s}$. Wie ein Vergleich mit vorhandenen Daten aus Breiten von etwa 60°S (Expedition M11/5, 1990) zeigt, weicht die Modellkurve um mehr als 50% von gemessenen Oberflächenwerten ab. Wie auch erkennbar ist, liefert die Kurve der F11/Tritium-Verhältnisse der Oberfläche keine Werte unter 160 ppt/TU. Im nordöstlichen Untersuchungsgebiet liegen jedoch die F11/Tritium-Verhältnisse deutlich darunter. Dies kann nur durch diapkyknische Zumischung von oberflächennahem Wasser erklärt werden (je geringer die Dichte, desto nördlicher liegt die *outcrop*-Region, desto geringer sind zu jedem Zeitpunkt die F11/Tritium-Verhältnisse an der Oberfläche). Nimmt man für die Regionen, in denen die F11/Tritium-Verhältnisse oberhalb von 200 ppt/TU liegen, eine Änderung der Verhältnisse an der Oberfläche entsprechend der linearen Approxi-

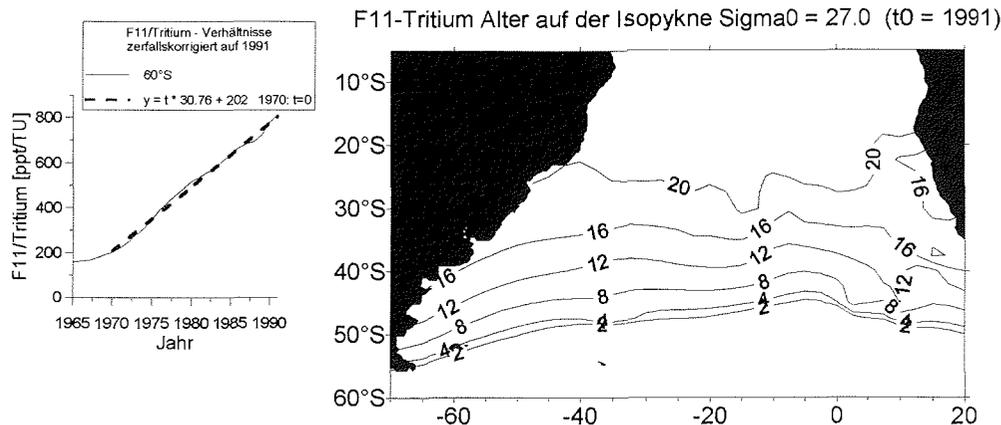


Abbildung 8.17: links: F11/Tritium-Verhältnisse der Oberfläche für 60°S. Die Tritiumwerte sind auf 1991 zerfallskorrigierte Modelldaten. Diese wurden ab 1970 durch einen linearen Fit approximiert (1970 : $t = 0$)
rechts: F11-Tritium-Alter auf der Dichte $\sigma_0 = 27.0$ bezogen auf das Jahr 1991

mation aus Abb.8.17 an, so erhält man eine F11/Tritium-Verhältnis-Altersstruktur, wie sie in Abb.8.17 gezeigt ist.

Bis auf Regionen nahe dem afrikanischen Kontinent nimmt das Alter mit der Entfernung zur Subduktionszone bei 60°S zu. Die Struktur vor der Afrikanischen Küste kann durch Wasser beeinflusst sein, das mit dem Agulhas-Strom aus dem Indischen Ozean in den Atlantik transportiert wird. Wasser aus dem Indischen Ozean kann durch einen anderen Tritium-Eintrag in den Quellregionen andere F11/Tritium-Verhältnisse aufgeprägt bekommen haben⁹.

Die verfügbaren Daten zeigen zonal relativ homogene Tritium- und F11-Verteilungen, so daß auch die F11-Tritium-Alter eine zonal homogene Struktur zeigen. Inwieweit eine höhere Datendichte eine deutliche antizyklonale Zirkulation auf der Dichte $\sigma_0 = 27.0$ in südlichen Breiten des subtropischen Südatlantik zeigen wird, wie sie für das AAIW beschrieben ist [Reid89], [SuTa95], kann hier nicht gesagt werden.

Da die Tritiumkonzentrationen der Oberfläche aus Modelldaten stammen, die durch nur wenige Meßwerte angepaßt werden konnten, sind große Fehler bei der Alterbestimmung zu erwarten. Weiterhin können mit den Oberflächenwerten die hohen Tritiumkonzentrationen bei 30°S nicht reproduziert werden. Die geringen F11/Tritium-Verhältnisse in nordöstlichen Südatlantik können durch isopyknische Ausbreitung des AAIW nicht erklärt werden. Diapyknische Mischung sollte bei einer genauen Analyse berücksichtigt werden.

⁹zu der F11-Verteilung in der Agulhas-Region s.o. und [Fine88]

Einfluß von Mischung auf Isopykne $\sigma_0 = 27.0$

Mit der in Kap.7.3 beschriebenen Methode soll im folgenden der Einfluß der Mischung auf die Ventilationsalter der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$ (Abb.8.17) untersucht werden.

Dazu werden mit einer gegebenen Funktion für $f(F, T^*)$ (F, T^* (zerfallskorrigierte) Oberflächenkonzentrationen) die Terme der Gl.7.16 gegeneinander abgeschätzt. Wenn der Term in Klammern (S) vernachlässigbar ist, dann ist der Einfluß der Mischung auf das Alter klein und τ kommt den Bedingungen für einen *idealen Alterstracer* in einem stationären Ozean nahe (Gl.7.5). Ist zusätzlich der Term $K\nabla\tau \ll 1$, dann läßt sich die Strömungsgeschwindigkeit \vec{u} aus der Verteilung für τ in einem stationären Ozean bestimmen. Besteht außerdem die Möglichkeit die Tracerverteilungen zu zwei verschiedenen Zeiten t_1, t_2 aufzunehmen und die Traceralter $\tau(t_1)$ und $\tau(t_2)$ zu bestimmen. Ist dann $\frac{\partial\tau}{\partial t} = 0$, so ist die Alterverteilung stationär.

Die folgende Abschätzung beschränkt sich auf die horizontale Komponente der oben genannten Terme. Die Abschätzung der vertikalen Komponenten ist wegen unterschiedlicher Randbedingungen für Wasser aus verschiedenen Tiefen aufwendig und mit der vorliegenden Datendichte nur unbefriedigend durchführbar.

Für die F11/Tritium-Verteilungen auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$ werden die Oberflächenverhältnisse bei 60°S als Randbedingungen benutzt¹⁰. Die Funktion $f(F, T^*)$ ist aus den in Abb.8.17 links gegebenen Werten zu entnehmen. Die Tritiumkonzentrationen sind auf das Jahr 1991 zerfallskorrigiert. Eine lineare Approximation der Werte liefert die Funktion:

$$t_s = f(F, T^*) = 0.0325 \cdot \left(\frac{F(t)}{T^*(t)} - 202 \right) \quad \text{mit } t_s = 0 \equiv 1970 \quad (8.1)$$

Damit wird die horizontale Komponente des Korrekturterms S zu¹¹:

$$\begin{aligned} S &= K_h \left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^{*2}} (\nabla_h T^*)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial T^* \partial F} \nabla_h T^* \nabla_h F \right) \\ &= K \cdot \frac{2 \cdot 0.0325 \cdot F}{T^*} \left(\left(\frac{\nabla_h T^*}{T^*} \right)^2 - \left(\frac{\nabla_h F}{F} \right) \left(\frac{\nabla_h T^*}{T^*} \right) \right) \end{aligned} \quad (8.2)$$

Da die horizontalen Verteilungen zonal relativ homogen ist, beschränkt sich die Untersuchung nur auf zonal gemittelte isopyknische Verteilungen. Nimmt man eine turbulente Mischung von $K_h = 3500 \text{ m}^2/\text{s}$ an¹², erhält man für das Gebiet von 20°S bis 45°S $0 < S < 0.3$. Weiter südlich wächst S auf Werte über 1. In dem Gebiet von 20°S bis 45°S erhält man $-0.3 < K_h \nabla_h^2 \tau < 0$. Südlich davon ist $K_h \nabla_h^2 \tau$ sehr variabel und schwankt zwischen 2 und -2. Die Differenz $\Delta = K_h \nabla_h^2 \tau + S$ zeigt, daß sich $K_h \nabla_h^2 \tau$ und S teilweise kompensieren und somit $-0.2 < \Delta < 0.2$ für das Gebiet zwischen 25°S und 45°S beträgt. Aus den oben gegebenen Tritium- und F11-Verteilungen zieht man den Schluß, daß isopyknische Mischung nördlich von 45°S eine geringe Rolle bei der Alterbestimmung spielt. Man kann dann davon ausgehen, daß die Tracerverteilung dort stationär ist und eine Ventilationsgeschwindigkeit aus dem Gradienten der Traceralter bestimmen (s. S.127). In der Regel sind die Ventilationsgeschwindigkeiten, die aus Tracerdaten bestimmt werden, deutlich kleiner als die mit Strömungsmessern oder anderen Methoden gewonnenen Werte (dazu s. [DoJe94]). Für die Region südlich

¹⁰Die Tritiumoberflächenkonzentrationen bei 50°S sind max. 5% größer als bei 60°S.

¹¹ ∇_h ist die horizontale Komponente des Nabla-Operators.

¹²Warner und Weiss [WaWe92] geben für das AAIW einen Wert von $K_h = 3500 \text{ m}^2/\text{s}$ an.

von 45°S zeigt die obige Analyse, daß eine Berechnung der Traceralter wenig sinnvoll ist¹³.

Diese Aussagen sind nicht sehr stabil, da sie unter einer Reihe von Annahmen durchgeführt wurden. Die wesentlichen Schwachstellen dieser Analyse sind folgende:

- Die vertikalen Strukturen sind nicht untersucht worden. Diapyknische Mischung wird einen nicht unbedeutenden Einfluß haben, wie sich aus einem Vergleich der zerfallskorrigierten Tritiumkonzentrationen an der Oberfläche und auf der Isopykne schließen läßt (unter der Annahme eines geringen Fehlers für die Modelldaten der Oberflächenkonzentration, s. Abb.8.14).
- Die Datendichte ist (besonders für F11) noch sehr gering, um in subpolaren Regionen Strukturen auf Isopyknen aufzuzeigen. Entsprechend fehlerhaft ist die Berechnung der Ventilationsalter. Deshalb ist auch bei einer Abschätzung der horizontalen Tracer-Gradienten von großen Fehlern auszugehen.
- Die Historie der Tritium-Oberflächenkonzentration stellt eine Unsicherheit bei der Bestimmung der Altersfunktion $f(F, T^*)$ dar. Dies wirkt sich neben einer Unsicherheit bei der Bestimmung der Ventilationsalter, auch bei der Abschätzung von $\nabla_h^2 \tau$ und S aus.

Mit den vorliegenden Daten kann keine endgültige Aussage über die Beziehung zwischen dem wahren Ventilationsalter und dem F11-Tritium-Alter gemacht werden. Mit höherer Datendichte lassen sich sicher differenzierte Analysen durchführen. Durch Untersuchungen der Tritium- und F11-Verteilungen auf "benachbarten" Isopyknen ($\sigma_0 = 27.0 \pm 0.1$) und deren Randbedingungen ließe sich die Konsistenz der Aussagen überprüfen. Außerdem kann dann der Einfluß der diapyknischen Mischung untersucht werden.

In Kürze werden die Tritiumdatensätze für die Expeditionen M22 und M28 komplettiert, und wahrscheinlich werden bald weitere F11-Datensätze aus dem Südatlantik von anderen Freon-Laboren verfügbar sein. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei gut quantifizierter, zeitaufgelöster F11/Tritium-Verhältnisse im Oberflächenwasser die Tritium- und F11-Verteilungen im Südatlantik ein geeignetes Werkzeug zur Bestimmung der Ventilationsalter sind. Die F11/F12-Verhältnisse¹⁴ zeigen eine nur sehr geringe Dynamik und F11/CCl₄-Verhältnisse sind in der Thermoklinen wegen des CCl₄-Abbaus nur mit großer Vorsicht zu interpretieren [Wall94]. Durch den Einsatz einer weiterentwickelter FCKW-Meßtechnik werden bald Datensätze des FCKW F113¹⁵ zur Verfügung stehen. Von den F11/F113-Verhältnissen im Wasser wird eine große Dynamik erwartet, so das mit ihnen Ventilationsalter bestimmt werden können. Ein Vergleich der F11-Tritium-Alter mit den F11-F113-Altern ist somit ein Projekt für die nahe Zukunft.

Am Bremer Tracer-Labor sind Analysen in Arbeit, die die F11- und F12-Konzentrationen in zweidimensionalen, die F11- und Tritiumkonzentrationen in ein-

¹³hier sei noch einmal angemerkt, das zwischen 30°S und 60°S keine F11-Daten zur Verfügung stehen

¹⁴F12: FCKW mit anderer zeitlichen Entwicklung der atmosphärischer Konzentration als F11

¹⁵F113 weist einen deutlich unterschiedlichen, zeitabhängigen atmosphärischen Eintrag auf als F11 und F12

dimensionalen Advektions-Diffusions-Modellen verarbeiten und den Einfluß der Mischung auf das Ventilationsalter untersuchen [Butz97], [Putz97]. Isopynische Mischung führt dazu, daß sich das Ventilationsalter aus einem Spektrum verschiedener Alter dieser Wassermasse zusammensetzt [Putz97]. Nur wenn die Breite des Spektrums sehr schmal ist, kann man annehmen, daß das F11-Tritium-Alter dem wahren Ventilationsalter der Wassermasse entspricht.

Kapitel 9

Schnitte im Bereich des Antarktischen Zirkumpolarstroms

Das Bremer Tritium-Labor war an vier Expeditionen in Südatlantik beteiligt, die den Antarktischen Zirkumpolarstrom (ACC) meridional kreuzten. Die westlichste Expedition fand 1990 in der Drake-Passage statt (M11/5, etwa 65°W). Eine Expedition 1995 schnitt den ACC bei 30°W (JCR10) und zwei weitere Expeditionen kreuzten 1990 (M11/5) und 1992 (ANTX/4) den Zirkumpolarstrom entlang des Greenwich Meridians. In Tab.5.2 sind die Expeditionsdaten gegeben und in Abb.8.1 ist die Lage der Stationen eingetragen. Die Tritiumdaten werden in östlicher Richtung der Expeditionen diskutiert.

9.1 Drake Passage (M11/5)

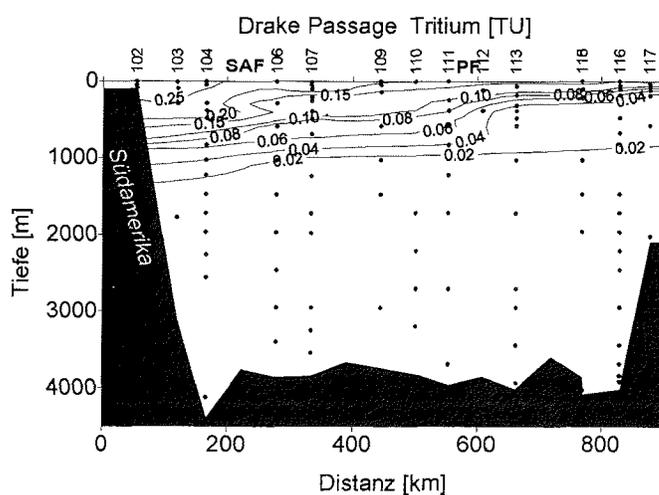


Abbildung 9.1: Tritiumverteilung in der Drake-Passage im Südsommer 1990 (M11/5); Meßfehler ~ 20 mTU. Die Lage der Subantarktische Front (SAF) und Polar Front (PF) ist nach Roether et al. [Roet93] eingetragen

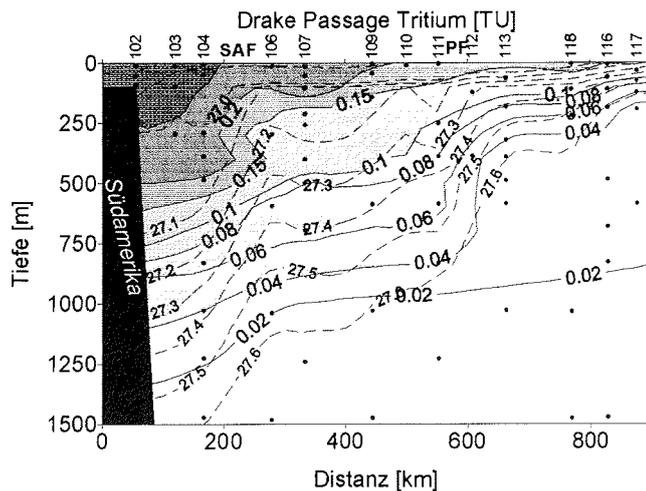


Abbildung 9.2: Tritiumverteilung der obersten 1500 m in der Drake-Passage 1990 (M11/5); gestrichelte Linien: Isopyknen σ_0

In Abb.9.1 ist die Tritiumverteilung durch die Drake-Passage gezeigt. Etwa unterhalb 1200 m sind die Tritiumkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. Die F11-Verteilung in der Drake-Passage ist bei Roether et al. [Roet93] ausführlich diskutiert. In Bodennähe im Süden der Drake-Passage findet man deutlich von null verschiedene F11-Konzentrationen, die von westwärts strömendem Antarktischen Bodenwasser (AABW) stammen. Ich schätze die maximalen Tritiumkonzentrationen des AABW in dieser Region auf etwa 2 mTU^1 , die auch mit dem jetzigen Stand der Probenaufbereitung und Meßtechnik nicht nachzuweisen wären. In Abb.9.2 sind die obersten 1500 m der Wassersäule mit der Lage der Isopyknen vergrößert dargestellt. Große vertikale Gradienten der Tritiumkonzentration sind korreliert mit großen vertikalen Änderungen der Lage der Isopyknen bei der Subantarktischen Front (SAF) und der Polarfront (PF).

Abb.9.3 stellt die Tritiumverteilung auf Isopyknen des AAIW und oberen CDW dar. Die Tritiumkonzentrationen nehmen auf den Isopyknen nach Süden zu. Dies deutet darauf hin, daß Tritium sich auf den Isopyknen nach Norden ausbreitet und dabei mit tritiumfreiem Wasser verdünnt wird². Im Vergleich dazu sind die F11-Konzentrationen der obersten 1500 m in Abb.9.4 dargestellt. Wie Roether et al. [Roet93] zeigen, findet man auf den Isopyknen in der Nähe der Fronten F11-Zwischenmaxima. Dies könnte für Tritium nicht nachgewiesen werden, was möglicherweise mit der geringeren Dichtendecke verbunden ist. Abb.9.5 zeigt die F11/Tritium-Verhältnisse in der Drake-Passage. Die Verhältnisse an der Oberfläche werden durch den nach Norden abnehmenden Tritiumeintrag verändert. In der darunterliegenden Schicht bis 1000 m nimmt das F11/Tritium-Verhältnis auf den Isopyknen nach Norden ab und wird durch die Struktur der F11-Konzentrationen auf den Isopyknen (besonders $\sigma_0 = 27.2$ und $\sigma_0 = 27.3$)

¹Die F11-Konzentrationen im AABW entsprechen etwa 1/100 der Oberflächenkonzentration. Die Tritiumoberflächenkonzentration im Weddellmeer, der Quelle dieses AABW, beträgt maximal 150 mTU . Dieses Wasser ist "jung" und man kann deshalb für Tritium den gleichen Verdünnungsfaktor wie für F11 annehmen.

²die zerfallskorrigierten Oberflächenkonzentrationen einer Breite sind annähernd konstant.

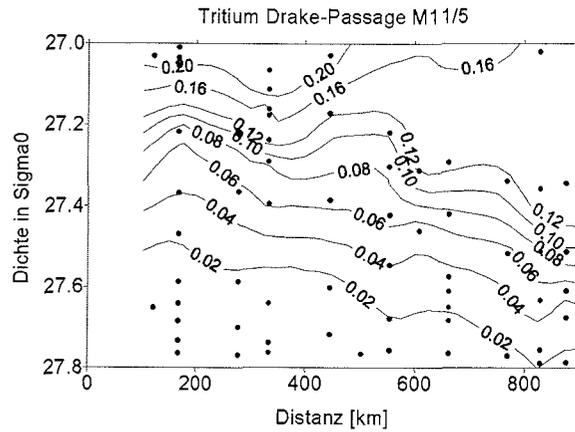


Abbildung 9.3: Tritiumverteilung auf Isopyknen in der Drake-Passage 1990 (M11/5)

variiert. Nimmt man an, daß die zerfallskorrigierten F11/Tritium-Verhältnisse in den Breiten, in denen das Wasser des Dichtebereich $\sigma_0 = 27.1$ bis $\sigma_0 = 27.3$ Kontakt mit der Atmosphäre hatte, einem linearen Trend entsprechend Abb.8.17 links (Änderung des F11/Tritium-Verhältnisses um etwa 4% des Jahres 1990) folgen, dann entspräche den F11/Tritium-Verhältnissen aus dem Dichtebereich $\sigma_0 = 27.1$ bis $\sigma_0 = 27.3$ ein Alter von 5 – 10 Jahren. Die Unsicherheiten dieser Bestimmung liegen zum einen in der mäßigen räumlichen Auslösung der Tritiumdaten, zum anderen aber ist eine Berücksichtigung der Mischung unterblieben, die besonders in der Drake-Passage eine große Rolle spielt (s. [Roet93]).

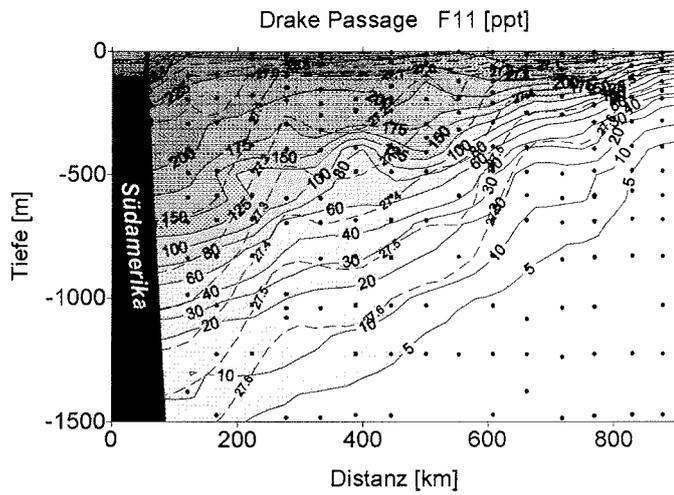


Abbildung 9.4: F11-Verteilung der obersten 1500 m in der Drake-Passage 1990 (M11/5)
gestrichelte Linien stellen Isopykne σ_0 dar

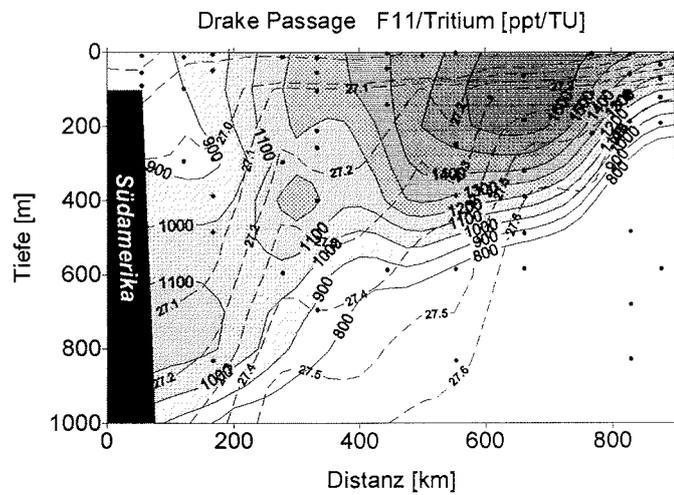


Abbildung 9.5: F11/Tritium-Verhältnisse der obersten 1000 m Drake-Passage
gestrichelte Linien stellen Isopykne σ_0 dar

9.2 Östliche Scotia-See/Argentinisches Becken 30°W (A23, JCR 10)

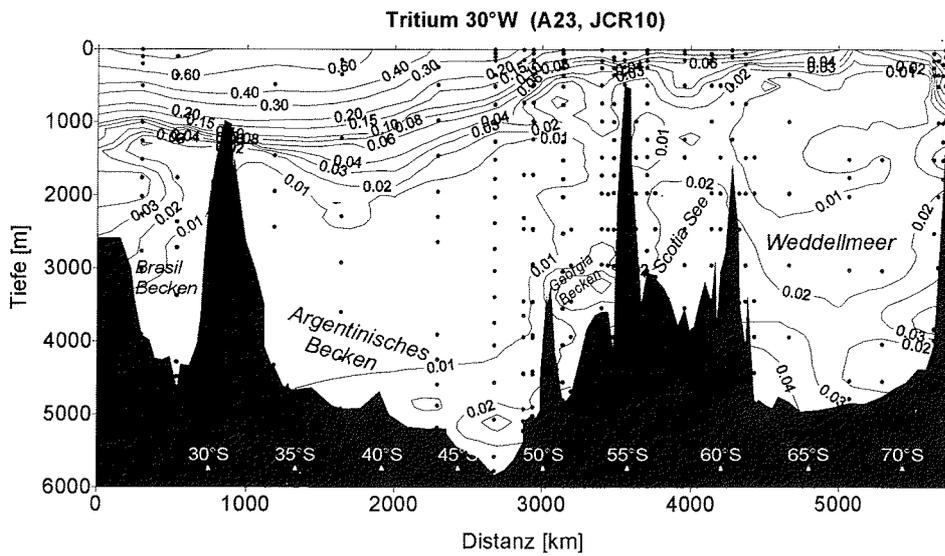


Abbildung 9.6: Tritiumverteilung im Argentinischen Becken, in der Scotia-See und im Weddellmeer entlang 30°W, Südherbst 1995 (A23, JCR 10); Meßfehler < 10 mTU

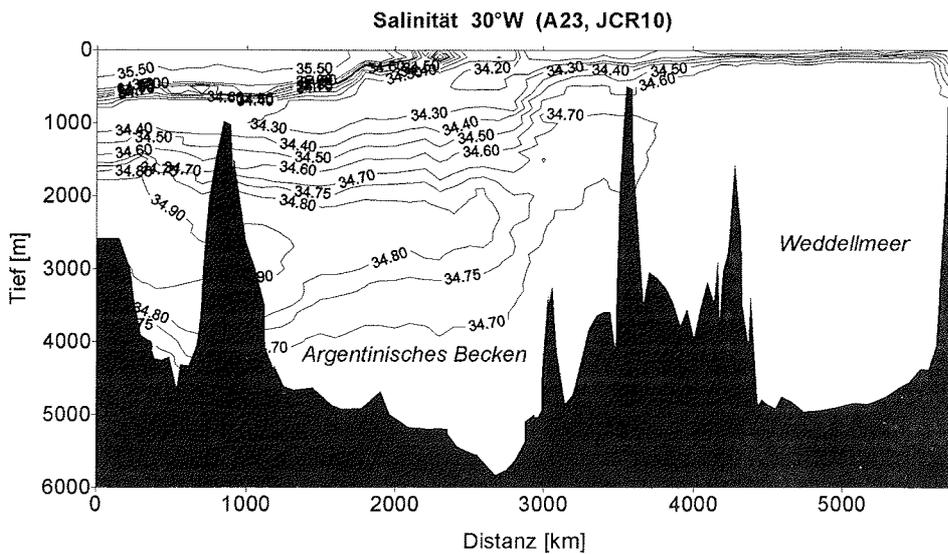


Abbildung 9.7: Salzverteilung im Argentinischen Becken, in der Scotia-See und im Weddellmeer, 30°W (A23, JCR 10)

Abb.9.6 zeigt die Tritiumverteilung der Expedition JCR 10 (A23) aus dem Südherbst 1995. Die Expedition verlief in nord-südlicher Richtung etwa entlang 30°W (s. Abb.8.1)

vom südlichen Teil des Brasilianischen Beckens, durch das Argentinische Becken, die Scotia-See und das Weddellmeer bis zum Antarktischen Kontinent bei 17°W 72.5°S (Angaben zur Expedition in Tab.5.2). Im Brasilianischen Becken (nördlich 30°S) findet man in einer Tiefe von 2000 m ein Zwischenmaximum, das mit oberem NADW zu identifizieren ist. Im Argentinischen Becken ist im NADW kein Tritium nachzuweisen. Die 0.01 TU-Isolinie verläuft im Argentinischen Becken bis etwa 52°S identisch mit der Isolinie des Salzgehaltes 34.70 (Abb.9.7). Am Boden des Argentinischen Beckens findet man von Null verschiedene Tritiumkonzentrationen, die auf frisch ventiliertes AABW zurückzuführen sind. Im Rahmen des SAVE-Programms wurden in dieser Region erhöhte F11-Konzentrationen festgestellt [SAVE92].

Südlich von 48°S bis in das Weddellmeer findet man eine Region mehrerer tiefer Becken, welche durch ost-westwärts verlaufende Tiefseerücken voneinander getrennt sind (Abb.10.14 zeigt diese Region mit den Stationspositionen der Expedition JCR 10.). Unterhalb von 2000 m ist in der östlichen Scotia-See die Wassersäule von AABW beeinflusst. Die Anteile von AABW und unterem Zirkumpolaren Tiefenwasser (ICDW) werden in dieser Region u. a. durch die Variabilität der Lage der Fronten des ACC stark beeinflusst [Cole96]. Bis auf die nördliche Region der Scotia-See ist das Wasser dort mit tritiumhaltigen Wassermassen in Kontakt geraten. Das Wasser zwischen 2000 m und 3000 m Tiefe stellt kein klassisches AABW dar, sondern enthält Komponenten von frisch ventiliertem Wasser, das möglicherweise nie den Tiefseeboden erreicht hat (s.a. Kap.10.2)³.

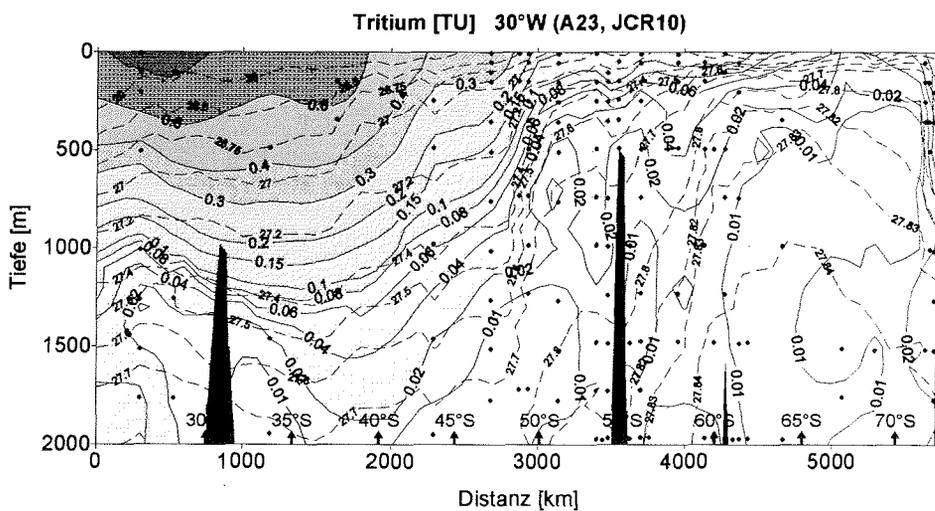


Abbildung 9.8: Tritiumverteilung der obersten 2000 m im Argentinischen Becken, in der Scotia-See und im Weddellmeer, 30°W Südherbst 1995 (A23, JCR 10)

Die Tritiumverteilung der obersten 2000 m der Wassersäule ist in Abb.9.8 besser aufgelöst wiederholt. Zusätzlich sind die Isopyknen σ_0 eingezeichnet. Die Datendichte im Argentinischen Becken läßt noch Wünsche offen, jedoch deuten die Verteilungen auf eine isopyknische Ausbreitung von Tritium im AAIW hin. Bei genauer Betrachtung

³Die Tritiumdaten aus dem Weddellmeer werden in Kap.10 betrachtet.

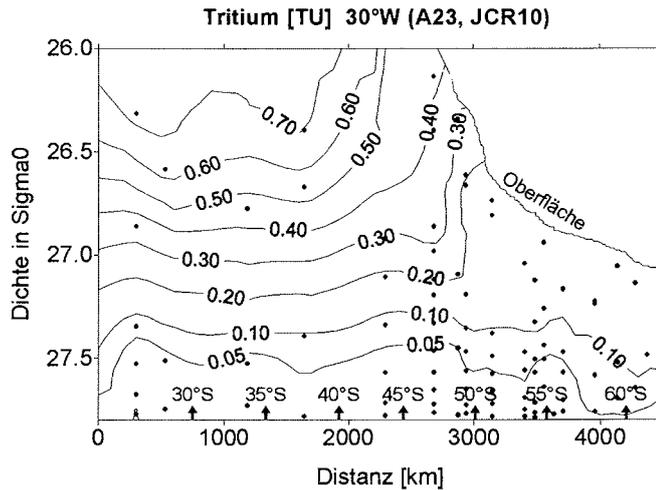


Abbildung 9.9: Tritiumverteilung auf Isopyknen σ_0 im Argentinischen Becken und der Scotia-See 1995 (A23, JCR 10)

tung (Abb.9.9) stellt sich jedoch heraus, daß bei Dichten geringer als $\sigma_0 = 27.1$, die Oberflächenkonzentrationen unterhalb der Konzentration auf der Isopykne im Ozeaninnern liegen. Trotz der geringen Dichte der relevanten Daten ist der Befund eindeutig. Diese Expedition fand im Südherbst statt. Das Oberflächenwasser akkumuliert während des ganzen Jahres Tritium. Im Winter kühlt das Oberflächenwasser ab und die Dichte erhöht sich. Deshalb findet man im Winter die *Outcrop*-Regionen in nördlicheren Breiten als im Sommer. Da das Wasser im Winter subduziert wird, muß man also die Tritiumkonzentrationen auf den Isopyknen mit den Oberflächenkonzentrationen der Breiten vergleichen, in denen die Isopykne im Winter in Kontakt mit der Atmosphäre gelangt. Weil die Tritiumkonzentrationen des Oberflächenwassers zum Äquator zunehmen, kann die Verschiebung der *Outcrop*-Regionen die geringeren Konzentrationen dieser Expedition in Oberflächennähe einer Isopykne erklären.

9.3 Greenwich Meridian (ANT X/4, M11/5)

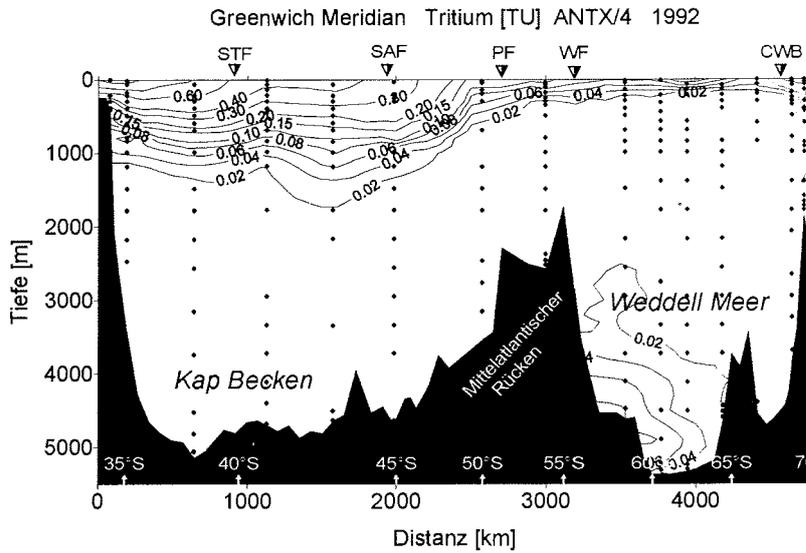


Abbildung 9.10: Tritiumverteilung entlang des Greenwich Meridians im Mai 1992 (ANT X/4); Meßfehler <15mTU; STF: South Tropical Front, SAF: South Antarctic Front, PF: Polar Front, CWB: Continental Water Boundary

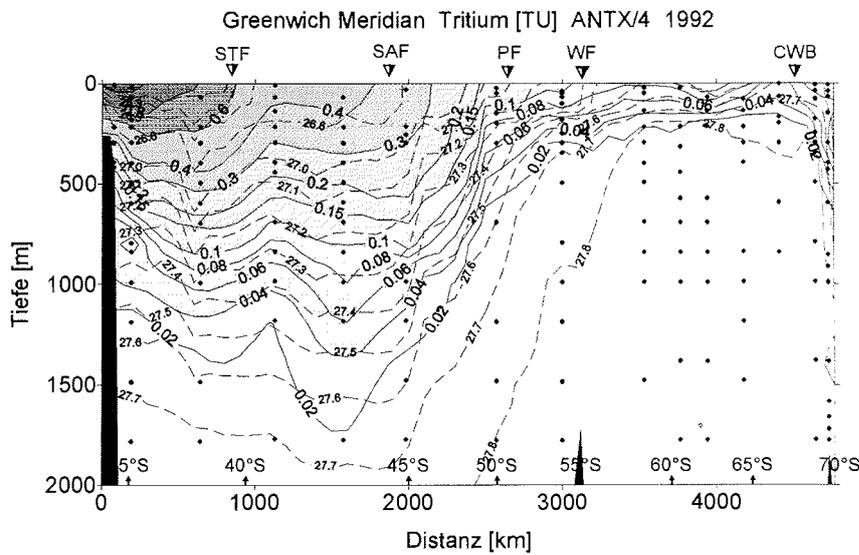


Abbildung 9.11: Tritiumverteilung der obersten 2000m entlang des Greenwich Meridians 1992 (ANT X/4); gestrichelte Linien: Isopyknen σ_0

In Abb.9.10 ist die Tritiumverteilung der Expedition ANT X/4 entlang des Greenwich Meridians von Kapstadt bis zum Antarktischen Kontinent (s.Abb.8.1) mit der

Lage der Fronten dargestellt. Im Kapbecken sind in Tiefen unterhalb 1500 m die Tritiumkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze. Am Nordrand des Weddellmeeres findet man am Boden Tritiumkonzentrationen bis zu 60 mTU. Abb.9.11 zeigt die obersten 2000 m der Wassersäule vergrößert. Die Isopyknen σ_0 wurden hinzugefügt. Deutlich sind die nach Norden zunehmenden Oberflächenkonzentrationen zu erkennen. Nördlich der Südantarktischen Front (SAF) verlaufen die Tritium-Isolinien parallel mit den Isopyknen. Nördlich der Subtropischen Front (STF) steigen die Isopyknen in der Wassersäule auf. Gleiches gilt für die Tritium-Isolinien. Südlich der Weddell-Front (WF) nehmen die Oberflächenkonzentrationen stark ab und die Eindringtiefe beträgt noch etwa 200 m, was der Schichtdicke des Antarktischen Oberflächenwassers (ASW) entspricht. Südlich der Kontinentalen Wassermassengrenze (CWB) findet man im westwärts setzenden Antarktischen Küstenstrom Tritium bis in Tiefen von etwa 600 m. Zum Vergleich ist in Abb.9.12 die F11-Verteilung gezeigt. Man findet auch in

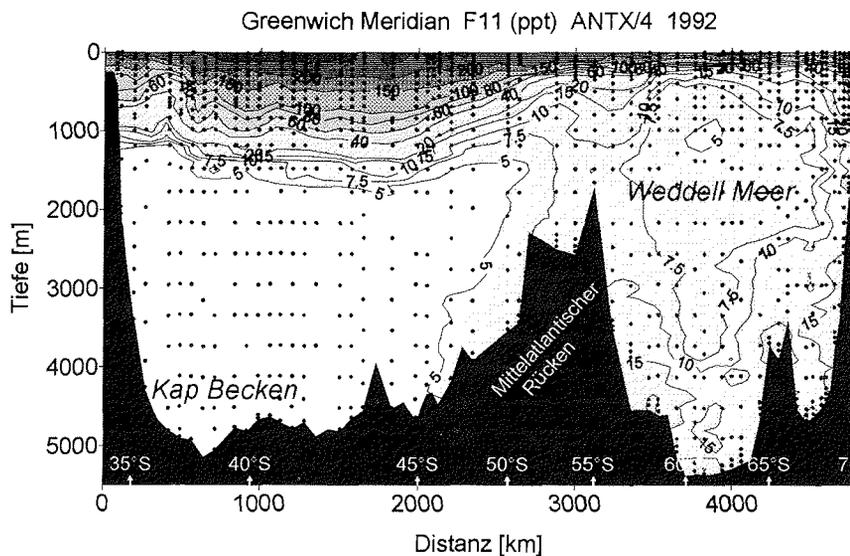


Abbildung 9.12: F11-Verteilung entlang des Greenwich Meridians 1992 (ANT X/4)

den F11-Daten am Boden des Nordrandes des Weddellmeeres erhöhte Konzentrationen. Das Verhältnis der Konzentrationen am Boden zu denen an der Oberfläche ist für F11 geringer als für Tritium. Zwischen der Weddell-Front und der Polar-Front findet man ein Band erhöhter F11-Konzentrationen (dazu s.a. Kap.10.2)

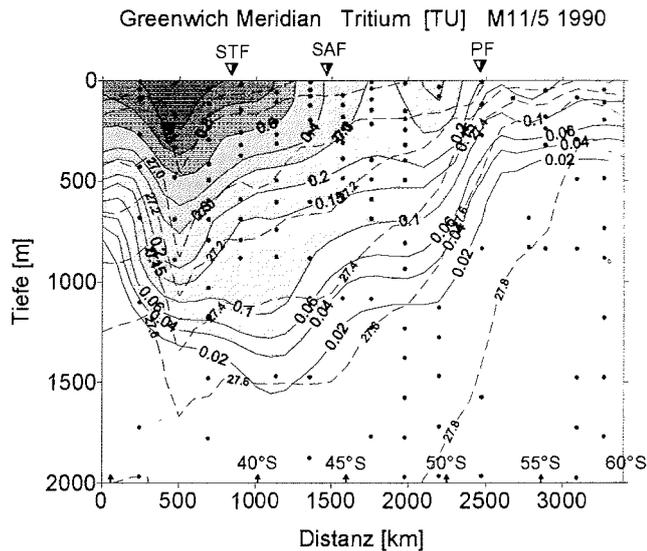


Abbildung 9.13: Tritiumverteilung der obersten 2000 m entlang des Greenwich Meridians in Februar 1990 (M11/5), Fehler ~ 25 mTU gestrichelte Linien: Isopyknen σ_0

Eine weitere Expedition entlang des Greenwich Meridians von Kapstadt bis etwa 60°S mit vergleichbaren Positionen der Stationen fand im Südsommer 1990 statt (M11/5). Abb.9.13 stellt die Tritium-Verteilung bis 2000 m Wassertiefe dar. Die Qualität der Proben lies keine bessere Auflösung zu. Unterhalb von 2000 m sind die Konzentrationen der verwertbaren Proben nicht von null zu unterscheiden. Die Oberflächenkonzentrationen nehmen nach Norden im gleichen Maße wie 1992 zu.

Es folgt ein kurzer Vergleich der F11/Tritium-Verhältnisse der beiden Expeditionen. In Abb.9.14 und Abb.9.15 sind die Tritiumkonzentrationen beider Expeditionen auf

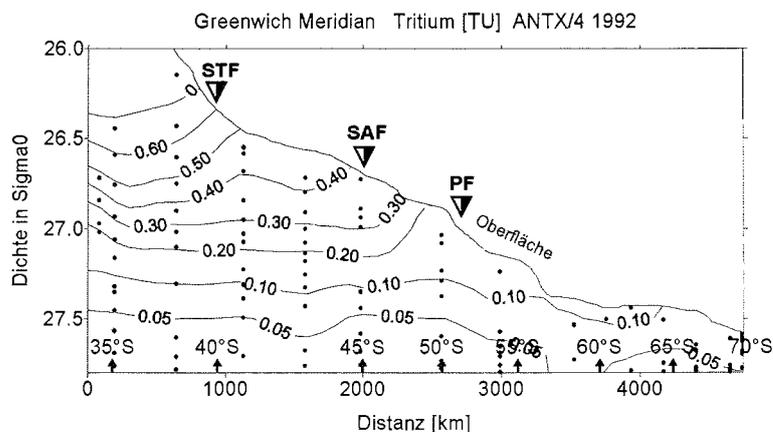


Abbildung 9.14: Tritiumverteilung auf Isopyknen σ_0 entlang des Greenwich Meridians Mai/Juni 1992 (ANT X/4)

den Isopyknen aufgetragen. Die Tritiumdaten der Reise im südlichen Spätherbst 1992

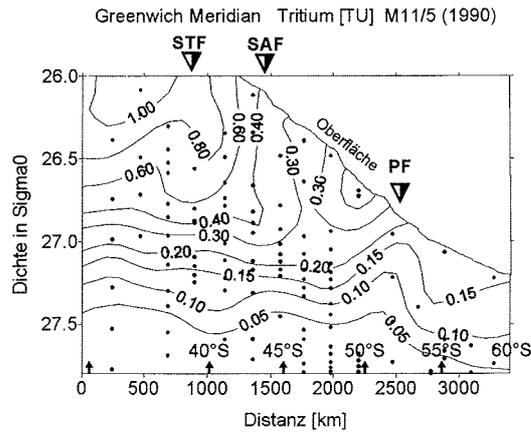


Abbildung 9.15: Tritiumverteilung auf Isopyknen σ_0 entlang des Greenwich Meridians 1990 (M11/5)

(ANT X/4) zeigen auf den Isopyknen relativ konstante Werte. Die Konzentrationen der Reise im Südsommer (M11/5) nehmen auf Dichten $\sigma_0 < 27.0$ in der Nähe der *Outcrop*-Regionen ab. Dies liegt wie bei der Expedition bei 30°S (JCR10), die im Südherbst stattfand, an der saisonalen Variation der Lage der *Outcrop*-Regionen. Die Verschiebung der *Outcrop*-Regionen ist in den Abbildungen sehr gut zu erkennen: beispielsweise tritt die Isopykne $\sigma_0 = 26.5$ im Spätherbst bei 41°S an die Oberfläche, während sie im Sommer bei etwa 48°S an die Oberfläche gelangt.

Unterhalb der Oberfläche findet man relativ konstante Tritiumkonzentrationen auf den Isopyknen ($26.7 < \sigma_0 < 27.5$). Dies ist konsistent mit einer relativ geringen Änderung der zerfallskorrigierten Tritiumoberflächenkonzentrationen. Abb.9.16 und Abb.9.17

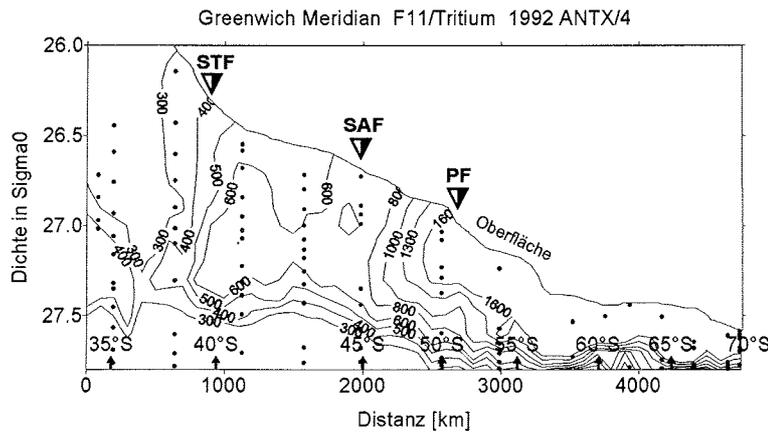


Abbildung 9.16: F11/Tritium-Verhältnisse gegen Dichte entlang des Greenwich Meridians 1992 (ANT X/4)

geben jeweils die F11/Tritium-Verhältnisse auf Isopyknen an. Nach Norden nehmen die F11/Tritium-Verhältnisse auf den Isopyknen ab. Dies ist ein Indiz für älteres Wasser im Norden auf den Isopyknen. Südlich der Polarfront steigen die F11/Tritium-

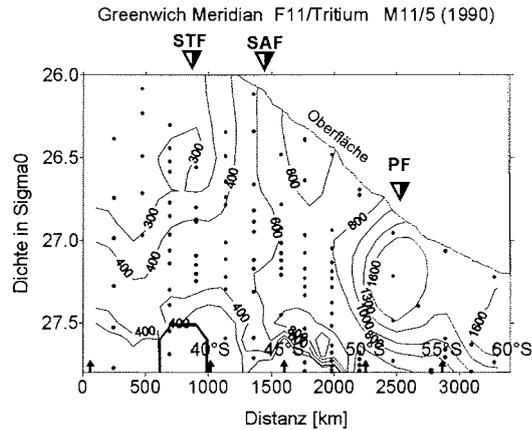


Abbildung 9.17: F11/Tritium-Verhältnisse gegen Dichte entlang des Greenwich Meridians 1990 (M11/5)

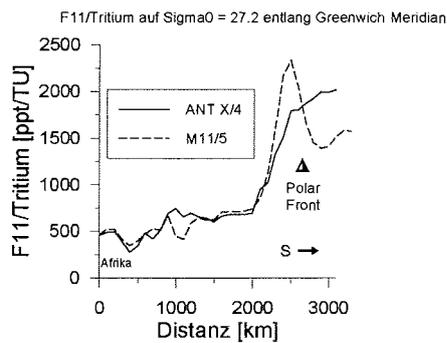


Abbildung 9.18: Vergleich der F11/Tritium-Verhältnisse auf Dichte entlang des Greenwich Meridians 1990 und 1992; Daten aus den interpolierten Verteilungen aus Abb.9.16 und Abb.9.17, geschätzter Fehler etwa 20%

Verhältnisse an der Oberfläche stark an. Der starke Auftrieb von tritiumarmen Wasser im Weddellmeer verringert die Akkumulation von Tritium im Oberflächenwasser.

Abb.9.18 vergleicht die F11/Tritium-Verhältnisse der beiden Expeditionen auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.2$ (Die Daten stammen aus den interpolierten Verteilungen und sind mit Unsicherheiten von etwa 20% behaftet.). Bei einer Zeitdifferenz von 2.4 Jahren zwischen den beiden Reisen sollten die Werte für die Expedition von 1990 wegen des atmosphärischen F11-Anstiegs und der Tritiumabnahme etwa 10% kleiner sein als die für 1992. Mit genauen, hochauflösenden Datensätzen sollten bei (mehrfacher) Wiederholung eines Schnittes solche Änderungen der F11/Tritium-Verhältnisse nachweisbar sein.

9.4 Vergleich von drei Schnitten durch den Antarktischen Zirkumpolarstrom (ACC)

Im folgenden werden die Tritium- und F11-Verteilungen im ACC in der Drake-Passage und am Greenwich Meridian verglichen. Bei diversen Vergleichen von Tracerkonzentrationen mit Temperatur- und Stoffverteilungen zeigten sich die ausgeprägtesten Korrelationen zwischen der Tracerkonzentration und dem Salzgehalt.

• Tracer-Salz-Korrelationen

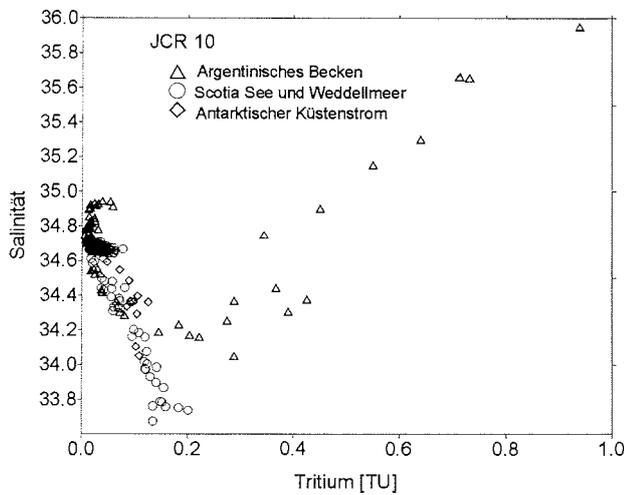


Abbildung 9.19: Tritium gegen Salz für 30°W (A23, JCR 10)

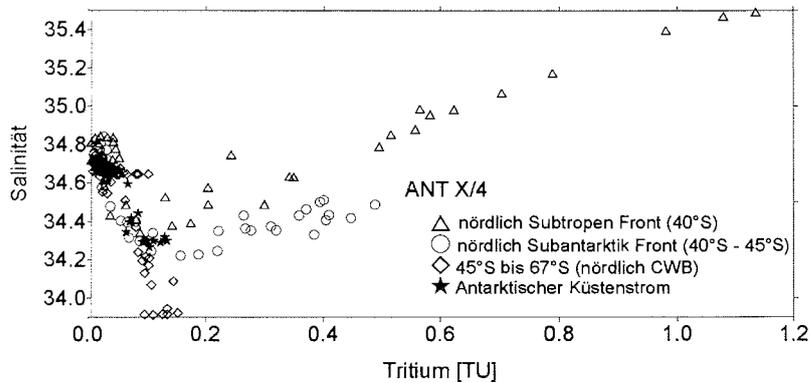


Abbildung 9.20: Tritium gegen Salz am Greenwich Meridian (ANT X/4)

Tritium-Salz Diagramme zeigen für verschiedene Wassermassen signifikant verschiedene Korrelationen und werden im folgenden beschrieben. Die Tritium-Salz-Korrelationen lassen sich bei 30°W grob in drei Regime unterteilen (Abb.9.19). Man findet für Wasser aus der Scotia See und dem Weddellmeer eine lineare Korrelation

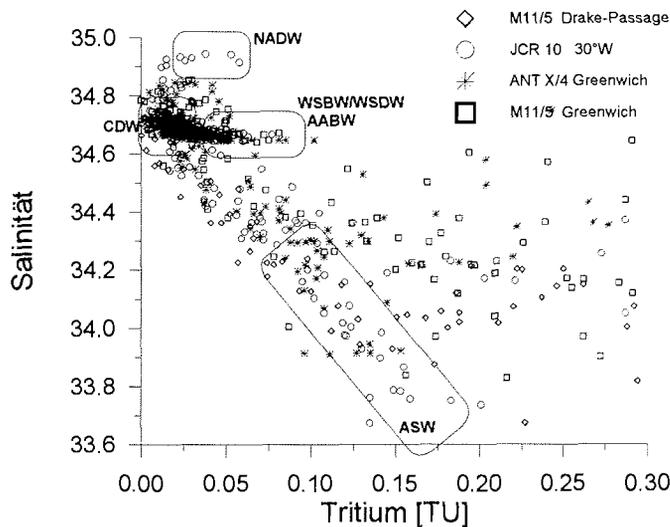


Abbildung 9.21: Vergleich aller Tritium-Salz-Daten aus dem ACC bei geringen Tritiumwerten

zwischen einem Salzgehalt von 34.7 und Tritiumkonzentrationen nahe null (Zirkumpolares Tiefenwasser CDW) und Wasser mit einem Salzgehalt von 33.7 und Tritiumkonzentrationen um 150 mTU (Antarktisches Oberflächenwasser ASW). Für eine Region nahe am Antarktischen Kontinent findet man die gleichen Tritiumkonzentrationen bei höheren Salzgehalten. Diese Proben stammen aus dem Bereich des Antarktischen Küstenstroms, der entlang des Antarktischen Kontinents nach Westen fließt. Für die beiden letztgenannten Regionen findet man auch eine lineare Tritium-Salz-Korrelation für Salzgehalte bei 34.67 und Tritiumkonzentrationen unter 100 mTU (die in Abb.9.21 markiert ist). Diese Proben stammen aus dem Weddellmeer Bodenwasser (WSBW), dem Weddellmeer Tiefenwasser (WSDW) des Weddellmeeres und dem Antarktischen Bodenwasser (AABW) aus der Scotia See. Die Werte aus dem Argentinischen Becken knicken bei einem Salzgehalt von etwa 34.0 von der linearen Tritium-Salz-Korrelation zwischen CDW und ASW ab.

Für die Tritiumkonzentrationen des Schnittes entlang des Greenwich Meridians (ANT X/4) findet man ähnliche Korrelationen (Abb.9.20). Es zeigt sich hier die gleiche Tritium-Salz Beziehung zwischen CDW und ASW für Proben zwischen 45°S und 67°S wie auf dem Schnitt bei 30°S. Auch die Tritium-Salz Relation für WSBW und WSDW ist zu erkennen. In der Region des Antarktischen Küstenstroms sind die Salinitätswerte bei gleicher Tritiumkonzentration höher als im zentralen Weddellmeer. Für Proben zwischen 40°S und 45°S und Tiefen geringer als 1000 m ist ein Abweichen von der linearen Tritium-Salz Korrelation in der gleichen Weise wie im Argentinischen Becken bei 30°W zu erkennen. Nördlich der Subtropen Front (40°S) steigen die Tritiumkonzentration im Oberflächenwasser stark an.

Abb.9.21 vergleicht die Tritium-Salz Beziehungen der vier Expeditionen, die den ACC kreuzten. Auch die Probandaten aus der Drake-Passage zeigen die gleiche lineare Tritium-Salz Relation zwischen CDW und ASW wie die östlicheren Schnitte. Zur Verdeutlichung sind die Wassermassen bezeichnet. Für 30°W (A23, JCR 10) ist die

charakteristische Tritium-Salz Beziehung im NADW zu erkennen⁴.

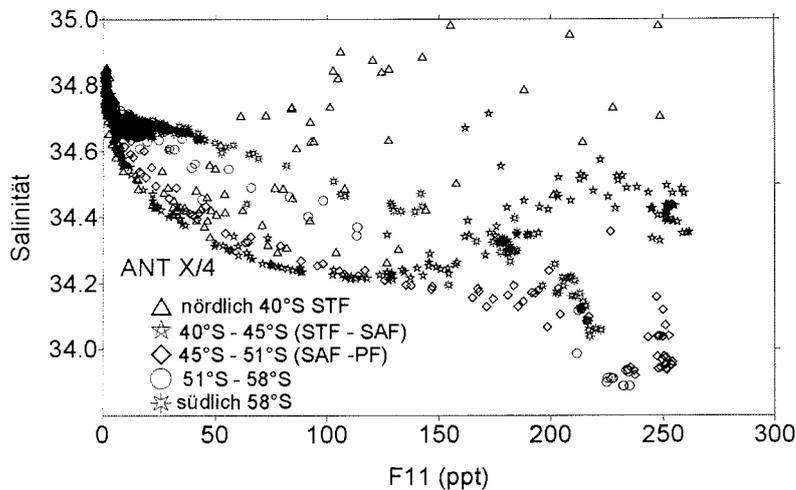


Abbildung 9.22: F11-Salz-Verhältnisse am Greenwich Meridian (ANT X/4)

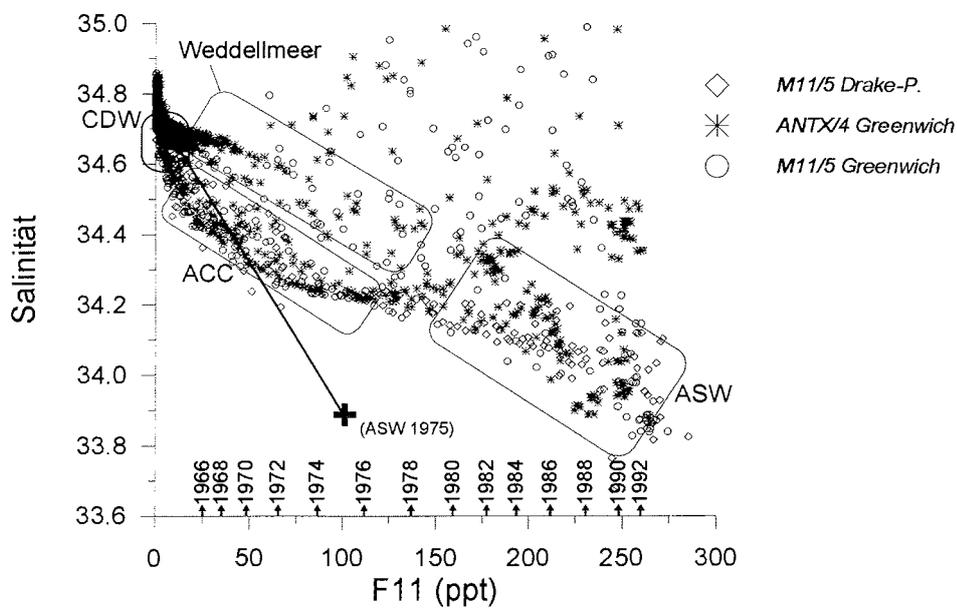


Abbildung 9.23: F11 gegen Salz für Schnitte durch den ACC
Die Jahreszahlen der atmosphärischen F11-Konzentration sind auf der Abszisse abgetragen.

Zum Vergleich mit den Tritium-Salz Relationen werden in Abb.9.23 die F11-Konzentrationen gegen den Salzgehalt dargestellt. Die Daten von ANT X/4 (Abb.9.22)

⁴siehe auch Abb.8.3 und Abb.8.11 für Tritium-Salz Korrelationen im NADW

werden gesondert betrachtet und zeigen fünf voneinander separierbare Relationen. Nördlich der Subtropen Front (STF, 40°S) ist der Anstieg der F11-Konzentrationen mit der Zunahme des Salzgehaltes gering korreliert. Im Salzminimum (AAIW-Kern) zwischen 40°S und 45°S betragen die F11-Konzentrationen etwa 120 ppt, was ca. der Hälfte der aktuellen Oberflächenkonzentration entspricht. Die Salz- und F11-Daten sind für dieses Regime hoch korreliert. Zwischen 45°S und 51°S ist die F11-Salz-Relation näherungsweise linear. Man findet dort hohe Oberflächenkonzentrationen bei niedrigen Salzgehalten von 34.0. Zwischen 51°S und 58°S steigen F11-Konzentrationen bis zum Boden auf über 7.5 ppt an (s. a. Abb.9.12). Auch für oberflächennahe Proben spiegelt sich die Besonderheit dieser Region in den F11-Salz Korrelationen wider. Bei gleichem Salzgehalt haben sie geringere F11-Konzentrationen als Proben aus dem südlichen Weddellmeer, aber deutlich mehr als Proben aus dem Gebiet nördlich der Polar Front. In dieser Region findet man die niedrigsten Salzgehalte an der Oberfläche, aber nur eine geringe F11-Untersättigung. Die Proben aus dem südlichen Weddellmeer zeigen eine sehr scharfe F11-Salz-Korrelation mit sehr starken Untersättigungen für die F11-Oberflächenwerte. Die F11-Salz-Relationen der Expedition M11/5 (1990) am Greenwich Meridian geben, nach Fronten separiert, die gleichen Strukturen wie die der Expedition ANT X/4 wieder. Abb.9.23 zeigt die F11-Salz-Relationen der Expeditionen durch die Drake-Passage und am Greenwich Meridian. Deutlich kann man anhand dieser Strukturen Zirkumpolares Wasser von Wasser aus dem Weddellmeer unterscheiden.

Die zerfallskorrigierten Modelldaten der Tritium-Oberflächenkonzentration können näherungsweise als konstant angenommen werden (Zeitkonstante $\tau > 60$ Jahre). Eine Mischung von ältem, tritiumfreien CDW mit Oberflächenwasser (ASW) verläuft deshalb auf einer Geraden, und zwar unabhängig davon wann die Mischung stattgefunden hat.

Für F11 mit einem monotonen Anstieg der atmosphärischen Konzentrationen hängen die F11-Salz-Verhältnisse einer Mischung aus CDW und ASW von dem Zeitintervall ab, in dem die Ventilation des ASW erfolgte. Für Daten, die in Abb.9.23 mit ACC bezeichnet sind, liegen die F11-Konzentrationen unterhalb der Mischungsgeraden von CDW und ASW. Dies kann mit einer früheren Ventilation des ASW bei gleichen Salzgehalten erklärt werden. Beispielsweise ergibt sich eine F11-Konzentration von 50 ppt bei einem Salzgehalt von 34.3 durch Mischung mit CDW und ASW, das 1975 ventiliert wurde. Multi-Parameter-Analysen können für dieses Mischwasser ein Werkzeug zur Bestimmung der Ventilationsalter sein.

• **Tracer-Dichte-Korrelationen**

Bei einer Darstellung der Tritiumkonzentrationen gegen die Dichte aller Proben aus

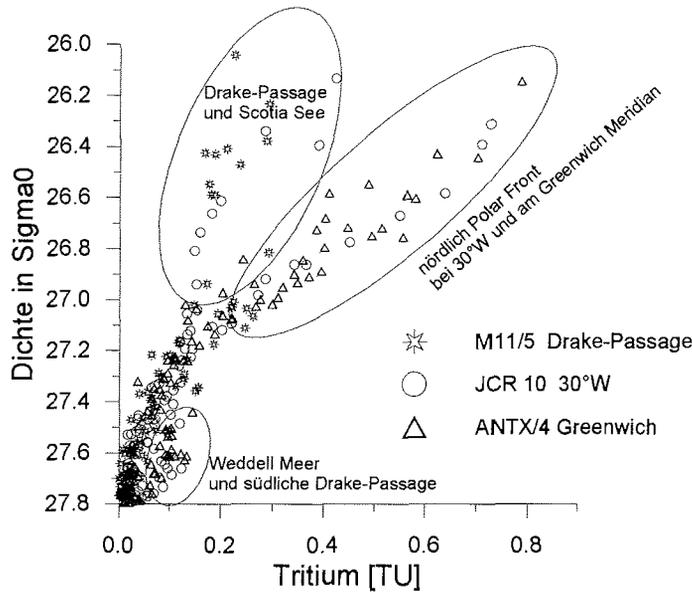


Abbildung 9.24: Tritium gegen Dichte σ_0 für Schnitte durch den ACC

dem ACC ergibt sich folgendes Bild (Abb.9.24): Bis auf Proben aus dem Weddellmeer, die bei hohen Dichten auch an der Oberfläche Tritiumkonzentration bis zu 150 mTU aufweisen, beträgt die Variation der Tritiumkonzentrationen auf einer Isopykne weniger als 50 mTU. Bei Dichten geringer als $\sigma_0 = 27.0$ liegen die Tritiumkonzentrationen aus der Drake-Passage und in der Scotia See deutlich unter denen, die man nördlich der Polar Front und östlich der Drake-Passage findet. Aus dieser Verteilung ergibt sich, daß nur geringe Tritiummengen durch die Drake-Passage auf Dichten geringer als $\sigma_0 = 27.0$ in den Südatlantik transportiert werden, d.h. daß der Tritiumgehalt im Südatlantik auf Dichten geringer als $\sigma_0 = 27.0$ durch den Tritiumeintrag im Südatlantik gegeben ist. Man stellt aber auch fest, daß der Tritiumgehalt im ACC auf Dichten größer als $\sigma_0 = 27.0$ im Südatlantik nicht stark modifiziert wird.

Abb.9.25 stellt die F11-Konzentrationen gegen die Dichte σ_0 dar. Bemerkenswert ist die lineare F11-Dichte Korrelation von allen Daten aus der gesamten Wassersäule zwischen der Lage der STF und der Lage der SAF (durchgezogene Linie in Abb.9.25). Diese lineare Relation teilt die F11-Dichte Verteilung im wesentlichen in zwei Ensembles mit weniger gut korrelierten F11-Dichte-Relationen.

Führt man eine lineare Approximation der Tritium-Dichte- und der F11-Dichte- Verteilungen für das Dichteintervall $26.8 < \sigma_0 < 27.2$ durch, so ergeben sich aus den Daten dieses Intervalls relativ konstante F11/Tritium-Verhältnisse (600 ± 100 ppt/TU). Die relativ geringe Variation der F11/Tritium-Verhältnisse und die sehr geringe Variation der F11-Konzentrationen in diesem Dichteintervall zeigen, daß das Wasser auf den Dichtehorizonten zwischen STF und SAF (dort in Tiefen von 300 m bis 800 m, s. Abb.9.11) sehr schnell homogenisiert wird.

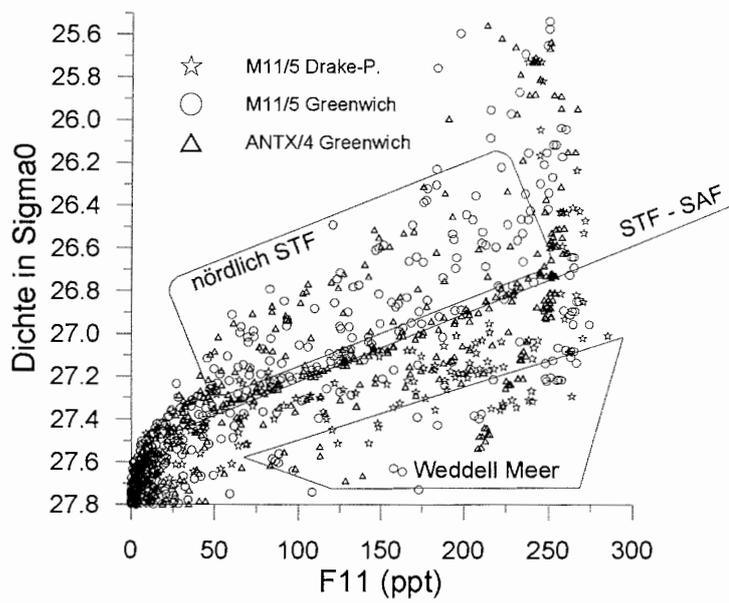


Abbildung 9.25: F11 (ppt) gegen Dichte σ_0 für Schnitte durch den ACC
 STF: Subtropen Front SAF: Subantarktisk Front

Kapitel 10

Weddellmeer

Im Weddellmeer dienen die Messungen der anthropogenen Tracer besonders zur Untersuchung von frisch ventiliertem Bodenwasser. Tritiumdatensätze von Michel [Mich78], Weiss et al. [Weis79], Bayer und Schlosser [BaSc91] und Mensch et al. [Mens97] zeigen hohe Tritiumkonzentrationen im Bodenwasser. F11-Verteilungen deuten ebenfalls auf frisch ventiliertes Bodenwasser hin [FoWe88], [Schl91], [Gamm94], [Mens97]. Vergleiche der Konzentrationen verschiedenener FCKWs und CCl_4 mit unterschiedlicher Eintragshistorie, die zur Bestimmung der Ventilationsalter dienen können, können im Weddellmeer nicht sehr effektiv verwendet werden. Die F11/F12-Verhältnisse weisen im Rahmen der Fehler für die Datensätze der letzten Jahre keine Dynamik mehr auf. F11 und F12 zeigen außerdem unterschiedliche Sättigungsgrade an der Oberfläche [Gamm94], [Mens97]. CCl_4 ist nicht in der ganzen Wassersäule stabil [Mere96]. Von großer Bedeutung können aber F113-Daten sein, die mit der Weiterentwicklung der Meßtechnik in Zukunft in großem Maße zur Verfügung stehen werden. Besondere Schwierigkeiten bei der Interpretation der F11/Tritium-Verhältnisse treten durch die zeitlich und räumlich variablen Eintragsbedingungen auf. Die aktuelle Tritium Oberflächenkonzentration beträgt etwa 150 mTU. Diese Werte sind nur 20 – 50% größer als die geschätzte natürliche Tritiumkonzentration des Oberflächenwassers [Mens96], so daß die Änderung des anthropogenen Anteil kaum noch detektierbar ist.

Die mit dem oben beschriebenen Meßverfahren erreichbare Auflösung von 5 mTU wurde für die Proben von Expeditionen im Weddellmeer, an denen das Bremer Tritium-Labor teilnahm, nicht erreicht. Die Unsicherheiten liegen zwischen 10 und 20 mTU und sind auf Kontaminationen zurückzuführen. Das Meßverfahren für F11 erlaubt es, noch 1‰ (~ 5 fmol F11/kg Wasser) der Oberflächenkonzentration des Weddellmeeres nachzuweisen, so daß die Auflösung im Vergleich zu Tritium deutlich besser ist.

Die F11-Oberflächenkonzentrationen sind stark von der Eisbedeckung abhängig und erreichen in eisfreien Regionen 80 – 90% Sättigung. Bei einer Winterexpedition (ANT X/4) wurde in eisbedeckten Gebieten aber nur eine Sättigung von 70 – 80% gemessen. Auf dem Schelf südlich der Süd-Orkney-Inseln und an der Antarktischen Halbinsel wurde während einer Herbst- (ANT XIII/4) und einer Winterexpedition (ANT X/4) nur ein F11-Sättigungsgrad von etwa 60% erreicht. Gammelsrød et al. [Gamm94] erhielten jedoch vor dem Ronne-Eisschelf, der Quelle des sehr salzreichen Westlichen Schelf Wassers (WSW), 1992 einen Sättigungsgrad von etwa 90% für F11 (85% Sättigung für F12). Um Altersinformation aus den F11/Tritium-Verhältnissen

M11/5	Jane Basin	Sommer 1989/90	Tritium nicht verwendbar	F11
M11/5	Süd-Sandwich Graben/ Amerika-Antarktik Rücken	Sommer 1989/90	Tritium nicht verwendbar	F11
ANT IX/2	Joinville Insel — Kapp Norvegia	Sommer 1990/91	Tritium	
ANT X/4	Südorkney Inseln — Kapp Norvegia	Winter 1992	Tritium	F11
ANT XII/3	Filchner Graben, Ronne-Filcher Schelf	Sommer 1995	Tritium	
JCR 10	Vest Kapp (17°W) — Süd Georgien	Herbst 1995	Tritium	
ANT XIII/4	Joinville Insel — Kapp Norvegia	Herbst 1996		F11

Tabelle 10.1: Expeditionen im Weddellmeer mit Beteiligung des Bremer Tracer Labors

des frisch ventilierten Bodenwassers zu erlangen, muß die Region, in der die Ventilation der Wassermasse stattfand, die dortige Oberflächenkonzentrationen und deren zeitliche Variation und die Konzentrationen und Anteile der an der Mischung beteiligten Wassermassen bekannt sein. Die Mischungsprozesse, die zur Bildung von WSBW führen, sind zu komplex, um mit wenigen Parametern zur Charakterisierung der Quellwassermassen und plausiblen Annahmen über die Eintragsbedingungen von Tritium und F11 verständliche Altersinformationen zu erhalten. Man kann die F11/Tritium-Verhältnisse eher nutzen, um unterschiedliche Quellen für das Bodenwasser zu separieren, so daß es möglich wäre auch für das AABW in der Scotia See, des Argentinischen Beckens oder des östlichen Weddellmeeres die maßgebliche Quelle des AABW zu benennen.

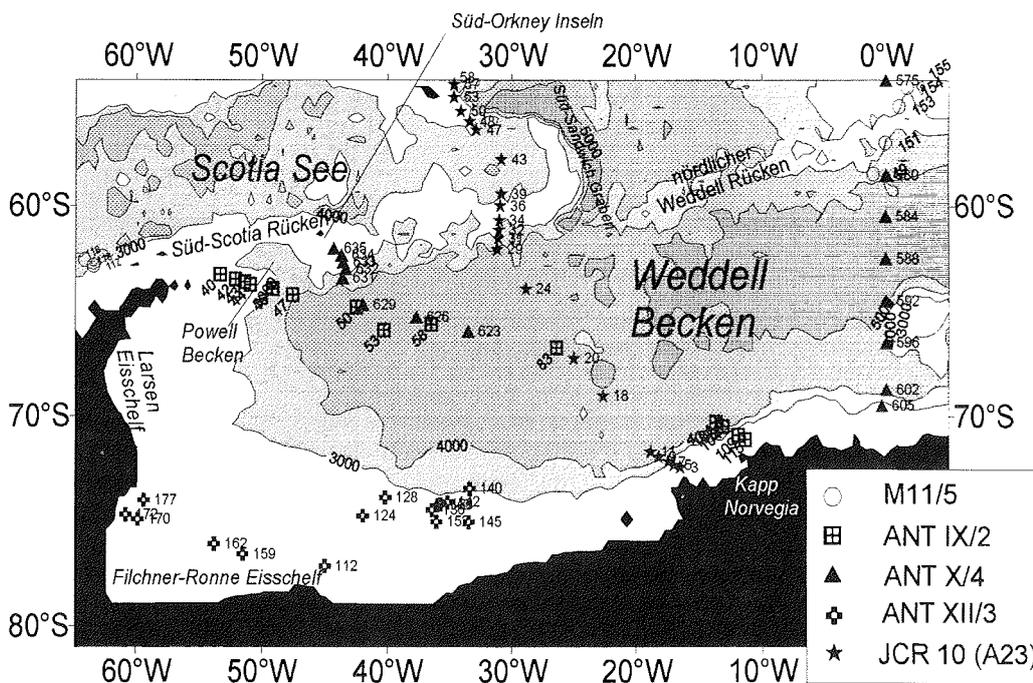


Abbildung 10.1: Stationskarte der Expeditionen im Weddellmeer mit Beteiligung des Bremer Tritium Labors

Im folgenden werden die Tritium-Verteilungen dargestellt und mit den F11-Verteilungen verglichen. Daraus können Aussagen über die Bedeutung verschiedener Bildungsregionen für die Produktion von Bodenwasser abgeleitet werden. Anschließend wird anhand der F11-Daten die Zirkulation von frisch ventiliertem Tiefen- und Boden-

wasser diskutiert. Die verfügbaren Daten der Expeditionen sind in Tab.10.1 aufgelistet. Die Positionen der Stationen mit Tritiumbeprobung findet man in Abb.10.1.

10.1 Tritium- und F11-Schnitte im westlichen Weddellmeer

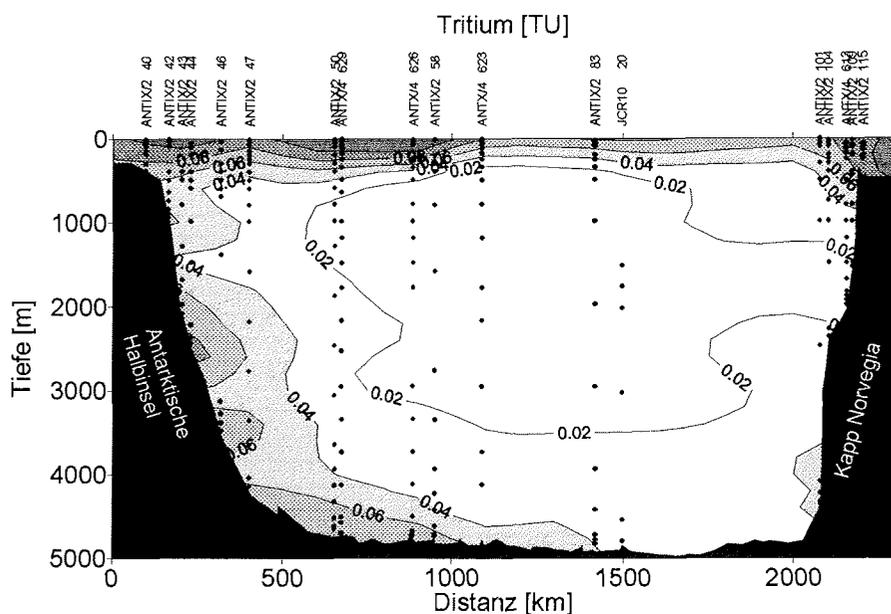


Abbildung 10.2: Tritiumverteilung von der Antarktische Halbinsel bis Kapp Norvegia (im wesentlichen von 1990, ANT IX/9) Fehler 20 mTU

Abb.10.2 zeigt die Tritiumverteilung eines Schnittes von 1990 durch das westliche Weddell Becken. Im Zentrum des Beckens nehmen die Tritiumkonzentrationen von der Oberfläche bis in Tiefen von etwa 500 m, dem Kern des salzreichen und warmen Zirkumpolarem Tiefenwasser (CDW oder auch *Warm Deep Water* WDW), stark ab. In der darunterliegenden Wassermasse, dem Weddellmeer Tiefenwasser (WSDW), nehmen die Konzentrationen bis einige hundert Meter über dem Boden annähernd linear mit der Tiefe zu. Im nord-westlichen Weddell Becken steigen die Tritiumkonzentrationen im Weddellmeer Bodenwasser (WSBW $T_{pot} < -0.7^{\circ}\text{C}$, einige hundert Meter über den Boden) auf über 0.08 TU an. An der Schelfkante vor Kapp Norvegia (Abb.10.2 rechts) findet man im westwärts fließenden Antarktischen Küstenstrom, verglichen mit gleichen Tiefen im zentralen Becken, erhöhte Tritiumkonzentrationen, die die Tiefe der ventilierten Wassermasse in diesem Strom anzeigen. Am Kontinentalabhang vor Kapp Norvegia ist in einer Tiefe von 4000 m eine geringe Erhöhung der Tritiumkonzentrationen nachzuweisen. In einem schmalen Band am Kontinentalabhang an der Nordspitze der Antarktischen Halbinsel (Abb.10.2 links) findet man über alle Tiefen hohe Tritiumkonzentrationen mit höchsten Werten von 0.1 TU. Dies entspricht etwa 60% der Oberflächenkonzentration. Besser aufgelöst ist dieser Bereich in Abb.10.5 dargestellt.

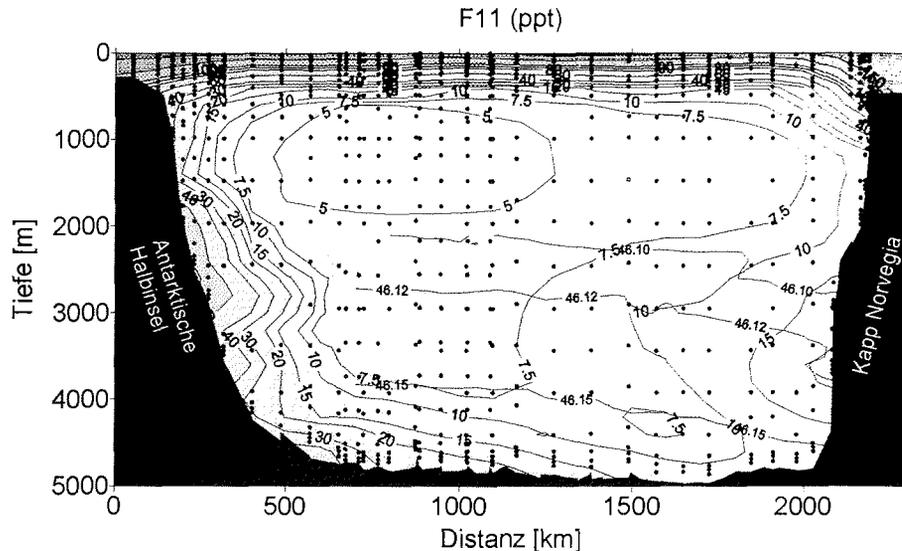


Abbildung 10.3: F11-Verteilung von der Antarktische Halbinsel bis Kapp Norvegia 1996 (ANT XIII/4); möglicherweise müssen wegen meßtechnischer Probleme die F11-Konzentrationen um etwa 10% nach oben korrigiert werden [Buls97].

Zum Vergleich ist in Abb.10.3 die F11-Verteilung entlang der gleichen Route, jedoch aus dem Jahr 1996 dargestellt (ANT XIII/4). Im groben stellt sich die gleiche Struktur wie für Tritium dar, jedoch ist die Auflöserung deutlich besser. Das F11-Minimum ist deutlicher ausgeprägt. Die niedrigsten Werte im CDW betragen etwa 1/100 der Oberflächenkonzentration, während die geringsten Tritiumkonzentrationen 1/10 der Oberflächenwerte entsprechen. Die höchsten F11-Konzentrationen am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel betragen etwa 120 ppt (Abb.10.3 links). Verglichen mit Oberflächenkonzentrationen in dieser Region beträgt der Anteil von Oberflächenwasser in dieser bodennahen Schicht 60%. Dies ist identisch mit dem Anteil von tritiumhaltigen Oberflächenwasser (Abb.10.6 zeigt diesen Bereich mit besserer Auflöserung.).

Auffallend ist ein Maximum am Kontinentalabhang vor Kapp Norvegia (Abb.10.3 rechts) in einer Tiefe von 3500 m, das sich in das zentrale Weddell-Becken ausdehnt. In der gesamten Wassersäule am Kontinentalabhang sind die F11-Konzentrationen höher als im zentralen Becken, was auf Anteile von frisch ventiliertem Wasser hinweist (siehe auch Kap.10.2). Der Anteil von frisch ventiliertem Wasser im südlichen Weddellmeer ist östlich des Filchner-Ronne-Eisschelfs im WSDW größer als im WSBW. Auch am Greenwich Meridian ist dieses Zwischenmaximum am Kontinentalabhang in 3500 m Tiefe zu finden (Abb.9.12). Diese Signatur des frisch ventilierten Wassers ist in keinem anderen Merkmal der Wassermassen zu finden.

Die F11/Tritium-Verhältnisse in Abb.10.4 sind auf 1992 korrigiert. Darin ist der anthropogene Anteil des Tritiums mit der Zeitkonstante für den Tritiumeintrag nach Mensch et al. [Mensch96] korrigiert¹. Die Änderung der atmosphärischen F11-

¹Die Zeitkonstante der Abnahme der Oberflächenkonzentration beträgt 6 Jahre. Die natürliche Oberflächenkonzentration beträgt nach Mensch et al. 135 mTU, so daß der anthropogene Tritiumanteil im Oberflächenwasser 1990 etwa 40 mTU beträgt

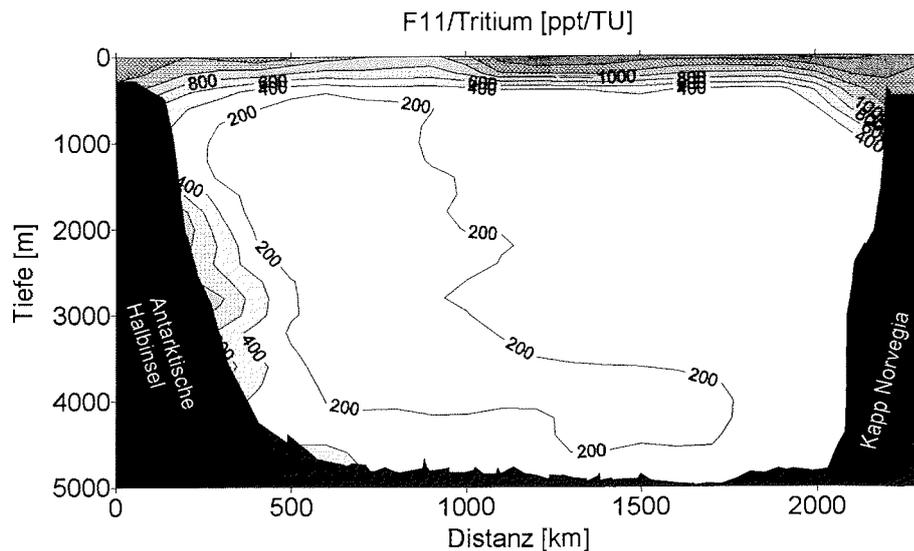


Abbildung 10.4: F11/Tritium-Verhältnisse von der Antarktische Halbinsel bis Kapp Norvegia
 Die Tritiumkonzentrationen sind um die entsprechende zeitliche Änderung des Eintrags korrigiert (s. Text).

Konzentration beträgt für den Zeitraum von 1992 bis 1996 nur 0.3% und wird vernachlässigt. Die Verhältnisse wurden mit Werten aus interpolierten Verteilungen berechnet. Die Unsicherheit der Verhältnisse schätze ich auf 200 ppt/TU. Deutlich lassen sich die frisch ventilierten Wassermassen am Kontinentalabhang an der Antarktischen Halbinsel und im Antarktischen Küstenstrom von CDW, WSDW und WSBW separieren. Im WSBW liegen die F11/Tritium-Verhältnisse nur geringfügig über denen des WSDW und CDW. Eine ähnliche Struktur ist auch für die F11/Tritium-Verhältnissen einer Expedition durch das zentrale Weddell-Becken von 1987 zu erkennen [Mens97].

Abb.10.5 zeigt einen Vergleich der Tritiumverteilungen an den Kontinentalabhängen der Antarktischen Halbinsel und südlich der Süd-Orkney-Inseln. Die Probe aus der größten Wassertiefe jeder Station zeigt die höchste Tritiumkonzentration. Das Maximum in dieser Bodenwasserschicht findet man auf dem Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel in einer Tiefe von etwa 2500 m (Abb.10.5 links). Am Kontinentalabhang südlich der Süd-Orkney Inseln (Abb.10.5 rechts) befindet sich dieses Maximum in einer Tiefe von etwa 3800 m. Bei dieser Gegenüberstellung ist Vorsicht geboten, da sicher diese Bodenwasserstruktur kein stationäres Phänomen ist und die räumliche Auflösung die genaue Struktur nicht erfaßt haben mag. Eindeutig sind die hohen Tritiumkonzentrationen mit sehr hohen Dichten korreliert, die höher sind als die des Bodenwassers im zentralen Weddell-Becken. Mensch et al. [Mens97] fanden 1987 auf Positionen westlich der Stationen am Kontinentalabhang der Süd-Orkney-Inseln ähnlich hohe Tritiumkonzentrationen im Wasser am Abhang wie im WSBW von etwa 0.1TU². Hier schien das Wasser am Hang von einer direkten Verbindung zum WSBW auch topographisch separiert zu sein. Geht man davon aus, daß das Tritiummaximum

²Die geringste Stationstiefe betrug 3500 m

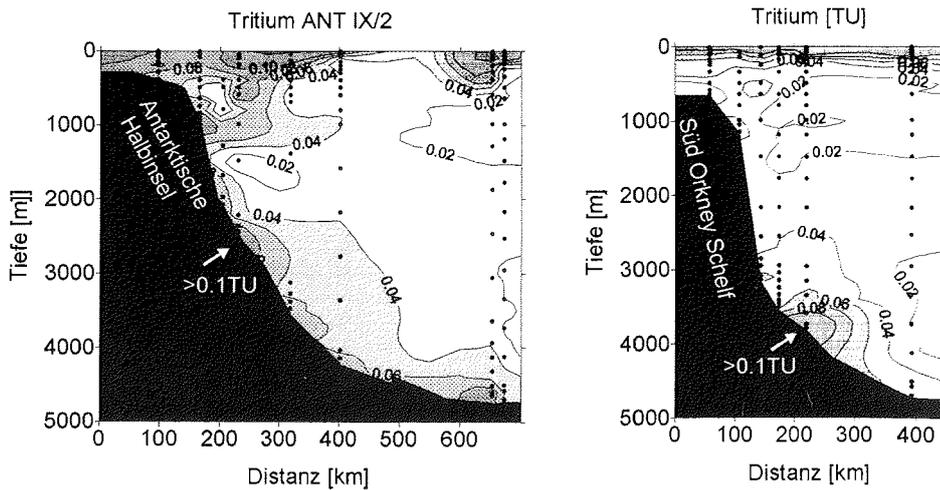


Abbildung 10.5: Vergleich der Tritiumverteilungen am Kontinentalabhang links: Antarktische Halbinsel (ANT IX/2 Süd-Sommer 1990) rechts: südlich der Süd-Orkney-Inseln (ANT X/4 Süd-Winter 1992). Die Tritiumkonzentrationen sind auf 1992 korrigiert (s. Text).

in 2500 m Tiefe an der Antarktischen Halbinsel sich entlang des Kontinentalabhanges topographisch geführt durch das Powell Becken bis zu den Süd-Orkney Inseln ausbreitet, würde man westlich der Stationen von ANT X/4 das Maximum oberhalb von 3800 m erwarten. Möglicherweise hätten Mensch et al. höhere Konzentrationen in flacheren Regionen des Kontinentalabhanges gemessen.

Die F11-Verteilung der beiden Schnitte ist in Abb.10.6 dargestellt. Ähnlich wie bei der Tritium-Verteilung findet man die höchsten F11-Konzentrationen am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel in einer Tiefe zwischen 2000 m und 3000 m mit Werten von 120 ppt (Abb.10.6 links). Am Kontinentalabhang südlich der Süd-Orkney Inseln liegt das Maximum mit Konzentrationen von 80 ppt in einer Tiefe von 3200 m – 3800 m (Abb.10.6 rechts). Die höchsten F11-Konzentrationen sind mit sehr hohen Dichten korreliert.

Die Salz-potentielle Temperatur (Θ) Beziehung (Θ -S-Diagramm) der bodennahen Proben am Hang weisen für die Expeditionen ANT IX/2 und ANT X/4 unterhalb von potentiellen Temperaturen von $\Theta = -0.7^\circ\text{C}$ eine deutliche Abnahme des Salzgehaltes auf. Dies ist auch auf anderen Expeditionen beobachtet worden, die den Kontinentalabhang an der Antarktischen Halbinsel kreuzten [Fahr95b]. Diese salzarme Komponente im Bodenwasser des Kontinentalabhanges ist eindeutig auf Schelfwasser vom Larsen-Eischelf zurückzuführen [Fahr95b]. Die Θ -S Diagramme der Hangstationen der Expedition ANT XIII/4 (1996) mit den hohen F11-Konzentrationen wiesen jedoch für $\Theta < -1.0^\circ\text{C}$ einen relativ hohen und konstanten Salzgehalt auf (0.015 – 0.02 psu höher als 1990 bei ANT IX/2). Da die potentiellen Temperaturen des Bodenwassers am Hang und im WSBW nur um maximal 0.3°C von einander differieren, kann man eine Dichtebetrachtung auf der gleichen Referenztiefe vornehmen. Die höchsten Dichten der bodennahen Proben von ANT XIII/4 betragen $\sigma_4 = 46.23^3$. Dies ist $5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

³Dichte bezogen auf Referenztiefe 4000 m; hier $\sigma_4 = 46.23 \equiv 1.04623 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$

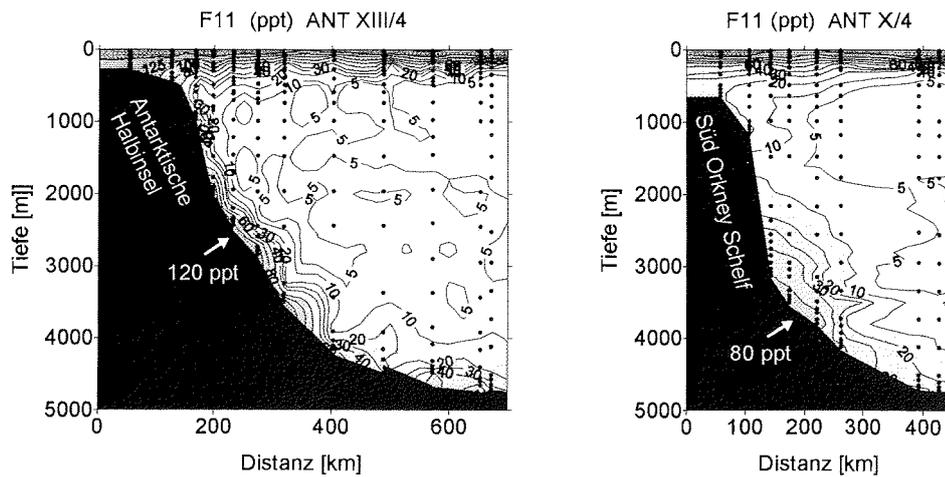


Abbildung 10.6: Vergleich der F11-Verteilungen am Kontinentalabhang
 links: Antarktische Halbinsel (ANT XIII/4 Herbst 1996)
 rechts: südlich der Süd-Orkney-Inseln (ANT X/4 Winter 1992)

größer als die Dichte des WSBW, und höher als die bisher gefundenen Dichten am Kontinentalabhang vor der Joinville Insel (vor der Antarktischen Halbinsel). Die Θ -S-Struktur ist vergleichbar mit Strukturen, wie sie 630 km südlich am Larsen Schelf bei 69°S gefunden wurden [Fahr95b]. Die extrem hohe Dichte des Bodenwasser am Hang 1996, verbunden mit relativ hohen Salzwerten für frisch belüftetes Wasser, lassen sich erklären, wenn man als Quellwassermasse das Larsen-Schelfwasser (LSW) annimmt (zur Charakterisierung s. [Fahr95b]), das mit geringen Anteilen des Zirkumpolaren Tiefenwassers (CDW) mischt. Möglicherweise lag die Quelle des ventilierten Wassers 1996 weiter nördlich auf dem Schelf als 1990.

Schlosser et al. haben senkrecht zum Kontinentalabhang östlich der Stationen von ANT X/4 F11-Verteilungen gefunden, die etwa gleich hohe Konzentrationen am Boden in der Fußregion des Abhangs und im WSBW zeigten. Auf eine mögliche Ursache der Diskrepanz wurde oben hingewiesen.

Die F11/Tritium-Verhältnisse in Abb.10.7 wurden aus den Werten der interpolierten Verteilungen der Abb.10.5 und Abb.10.6 berechnet. Den Fehler schätze ich auch hier auf etwa 200 ppt/TU. Die höchsten Werte für die Verhältnisse findet man jeweils in der Bodenwasserschicht am Kontinentalabhang. Das Minimum am Abhang südlich der Süd-Orkney Inseln zwischen 1500 m und 3000 m ist durch die schlechte räumliche Auflösung zwischen den Stationen 634 (1200 m Wassertiefe) und 633 (3200 m Wassertiefe) beeinflusst. Jedoch unterscheiden sich die F11/Tritium-Verhältnisse am Abhang deutlich von denen im WSBW des zentralen Weddellmeeres. Die höheren Werte im Maximum am Kontinentalabhang der Antarktischen Halbinsel (1200 ppt/TU) und südlich der Süd-Orkney Inseln (800 ppt/TU) sind durch die unterschiedlich hohen F11-Konzentrationen determiniert⁴. Da die atmosphärischen F11-Konzentrationen seit 1992 nicht mehr angestiegen sind und der anthropogene Anteil am Tritiumeintrag

⁴Hier sei erinnert, daß die F11/Tritium-Verhältnisse aus Tritiumdaten von 1990 und F11-Daten von 1996 stammen

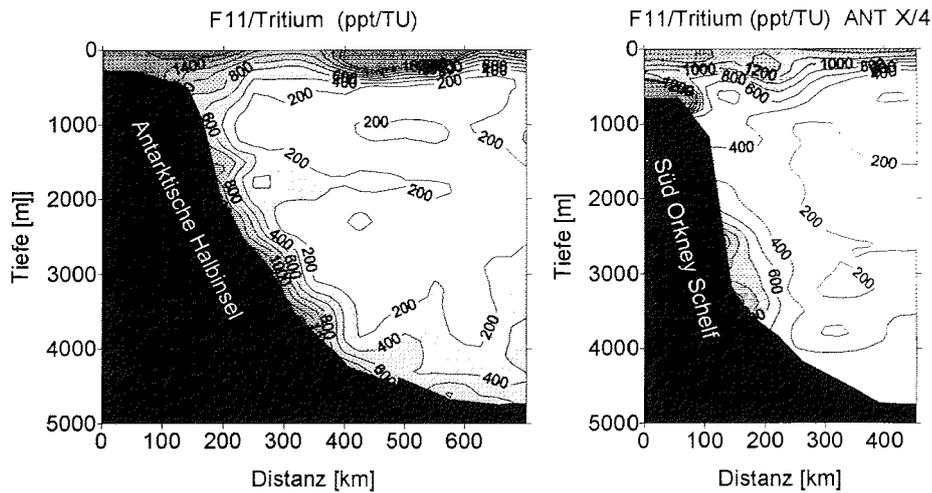


Abbildung 10.7: Vergleich der F11/Tritium-Verhältnisse am Kontinentalabhang links: Antarktische Halbinsel rechts: südlich der Süd-Orkney-Inseln

um 8.5% pro Jahr abnimmt (s.o.), bleibt die Korrektur auf das Jahr 1992 (in dem die Expedition ANT X/4 stattfand) unter 5% und damit innerhalb der Unsicherheit. Die Diskrepanz in den unterschiedlichen F11/Tritium-Verhältnissen an beiden Abhängen ist somit nicht mit der Variation des Eintrags der beiden Tracer zu erklären, sondern ist wahrscheinlich durch die unterschiedlichen Anteile von ventilertem Wasser am Bodenwasser des Kontinentalabhangs der Antarktischen Halbinsel in den Jahren 1990 und 1996 erzeugt. Die Tritiumdaten der Expedition ANT XIII/4, die in einiger Zeit zur Verfügung stehen werden, können darüber Aufschluß geben.

Legt man für die beiden tracerhaltigen Wassermassen WSBW und Bodenwasser am Abhang die Mischung von frisch ventilertem Wasser mit tracer-freiem Wasser zugrunde, und nimmt man unveränderliche Eintragsbedingungen für beide Tracer in den Regionen an, in denen das Wasser ventilert wurde, so ließe sich ein F11/Tritium-Verhältnis-Alter berechnen. Viele Untersuchungen zeigen, daß der Südwesten des Weddellmeeres ein Quelle für WSBW ist [CaFo75], [Fold85a], [Fold85b], [Fost87]. Die Prozesse auf dem Filchner-Ronne Eisschelf und unter dem Schelfeis im Filchner-Graben sind sehr komplex und variabel [Gros97].

Mensch et al. [Mens97] haben die Tracer-Signaturen im Filchner Graben untersucht und stellen fest, daß die über eine Schwelle in die Tiefsee hinabfließende Wassermasse eine Mischung von Eis-Schelfwasser (ISW) und Wässern der östlichen (Östliches Schelfwasser, ESW) und westlichen (Westlichen Schelfwasser, WSW) gelegenen Schelfe darstellt, die unterschiedliche, aber relative hohe Tracerkonzentrationen aufweisen. Das neu gebildete WSBW ist nach ihren Analysen eine Mischung aus dem Wasser, das über eine Schwelle in die Tiefsee hinabfließt (*Overflow-Wasser*), und oberem WSDW und weniger eine Mischung von *Overflow-Wasser* mit CDW. Einige Tritiumdaten, die das Bremer Tritium-Labor bei einer Expedition 1995 (ANT XII/3) auf dem Filchner-Ronne Schelf gewonnen hat, sind in Abb.10.8 gegen die Dichte (in σ_0) dargestellt. Die hydrographische Situation ist bei Grosfeld et al. [Gros97] beschrieben. Das CDW reicht sehr nahe an die Schelfkante heran und wird dabei noch nicht mit tri-

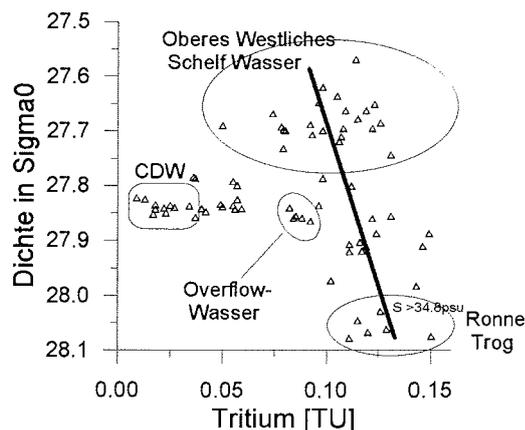


Abbildung 10.8: Tritium–Dichte (σ_0) Diagramm von Stationen auf dem Filchner–Ronne Eisschelf (ANT XII/3, Süd–Sommer 1994/95)
Die dicke Linie zeigt eine mögliche Beziehung zwischen der Tritiumkonzentrationen und der Dichte

tiumhaltigen Wasser vermischt. Auffällig ist, daß im Westlichen Schelfwasser (WSW) die Tritiumkonzentrationen an der Oberfläche geringer sind als in den bodennahen Schichten des sog. Ronne–Trog⁵. Gammelsrød et al. haben 1992 im Ronne–Trog F11–Konzentrationen gemessen, die mit über 7 pmol/kg etwa den dortigen Oberflächenwerten entsprachen (90% Sättigung). Tritiummessungen aus den Jahren 1985 und 1987 im Filchner Graben zeigen höhere Werte im ISW als an der Oberfläche. Das Wasser, das in einer weniger als 100 m mächtigen bodennahen Schicht 1995 über eine Schwelle aus dem Filchner Graben in das tiefe Weddell Becken floß, zeigte mit 80 mTU relativ geringe Konzentrationen und eine relativ hohe potentielle Temperatur von -1.0°C . Die Tritiumkonzentrationen dieses Wasserkörpers waren 1985 bei gleicher potentieller Temperatur etwa 50 mTU höher, jedoch zeigten die bodennächsten Proben 1985 potentielle Temperaturen von -2.0°C mit Tritiumkonzentrationen von 250 mTU [Mens97]. Im Jahr 1973 lagen die tiefsten Temperaturen im bodennahen *Overflow*–Wasser bei nur -0.8°C [FoCa76]. Dies deutet darauf hin, daß der Tracerexport im *Overflow*–Wasser variabel ist und auch nicht mit der potentiellen Temperatur korreliert sein muß.

Eine Multi–Tracer Analyse wäre notwendig, um die Anteile der verschiedenen alten Wassermassen, die zur Bildung von WSBW führen, zu separieren. Dazu sei angemerkt, daß die F11– und F12–Daten nur dann nicht redundante Informationen für Wassermassen liefern, wenn das Wasser vor mehr als 20 Jahren ventiliert wurde. Dies träge möglicherweise für den Kern des ISW zu. Interne Mischung innerhalb einer Wassermasse führt aber zu einer Verbreiterung des Alterspektrum für dieses Wassers mit einer Verschiebung der F11/F12–Verhältnisse zu modernen Werten [BeRo96]. Daß interne Mischung für ISW eine große Rolle spielt, läßt sich aus den Untersuchungen von Grosfeld et al. [Gros97] ableiten. Der Ausfluß von ISW aus dem Filchner–Graben ist außerdem sehr variabel und hängt auch von der Lage der Eiskante und gegündeten Eisbergen auf dem Schelf ab.

Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung der Tracer–Einträge in das Oberflächenwasser

⁵etwa 600 m tiefer Trog im Westen des Filchner–Ronne–Eisschelfs

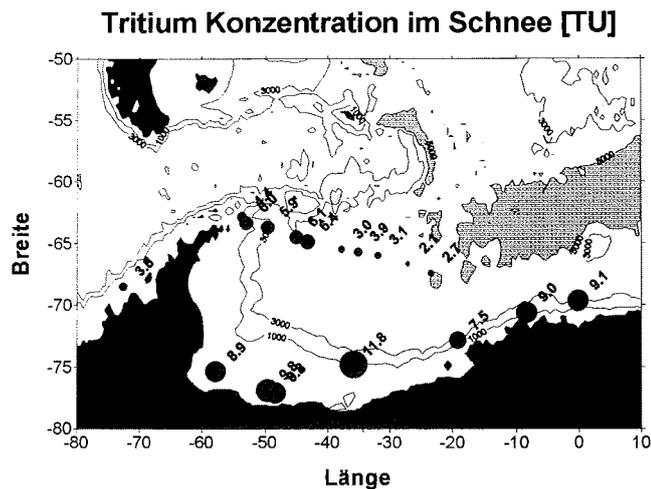


Abbildung 10.9: Tritiumkonzentrationen im Schnee auf dem Meereis

stellt für F11 der variable Sättigungsgrad dar. Mensch et al. [Mens97] fanden entlang des Filchner-Ronne Eisschelfs 1985 eine Sättigung von 85%, zwei Jahre später jedoch nur 65%. (s.o. Gammelsrød et al.) Das Bremer Freon-Labor hat im zentralen Weddell-Becken Sättigungsgrade von 65% (1992) bis 85% (1996) gefunden, wobei die relative hohen Werte des Jahres 1996 im Nordwesten auf dem Schelf der Antarktischen Halbinsel bis auf 65% sanken. Ebenfalls weisen die Tritiumkonzentrationen im Oberflächenwasser eine Variation auf (s. Abb.7.2).

Das Verhalten des Meereises hat auf den Tracer-Eintrag eine Bedeutung, die noch nicht untersucht ist. Abb.10.9 zeigt die Tritiumkonzentrationen im Schnee auf dem Meereis von Proben aus den Jahren 1992, 1995 und 1996. Hohe Konzentrationen sind mit der Richtung des Windfeldes über dem Weddellmeer korreliert, das eine zyklonale Struktur mit Zentrum über dem zentralen Weddell Becken aufweist. Die Quelle des atmosphärischen Wasserdampfs kann im Norden durch die Antarktische Halbinsel und im Süden durch den Antarktischen Kontinent beeinflusst sein. Kontinentale Tritiumkonzentration der Antarktis weisen auch sehr hohe natürliche Werte auf ($O(100)$ TU bis $O(1000)$ TU [BeLi57], [Shen63], [Jouz82]).

Die Schwierigkeiten bei der Quantifizierung des Eintrags der beiden Tracer macht eine Bestimmung des Ventilationsalters aus F11/Tritium-Verhältnissen für das WSBW und dessen Quellwassermassen zum jetzigen Stand unmöglich. Die relativ konstanten atmosphärischen F11-Konzentrationen und die Tritiumkonzentration des atmosphärischen Wasserdampfs werden sich auch in naher Zukunft nicht ändern⁶, so daß eine Altersinformation im ventilierten Wasser im wesentlichen durch die Konzentrationsabnahme des Tritiums durch den Zerfall nach der Subduktion zu erhalten ist. Bei konstantem Tritiumeintrag und gleicher Datenqualität verringert sich die Auflösung für altersbedingte Konzentrationsunterschiede.

Benutzt man die modellierten Tritiumkonzentrationen für das Antarktische Oberflächenwasser (ASW) aus Mensch et al. [Mens96] und eine Entrainmentrate von

⁶Das anthropogene Tritium beträgt nach Mensch et al. [Mens96] zur Zeit etwa 25% vom gesamten Tritiumeintrag.

40 m/Jahr [GoHu90], um eine obere Grenze für tritiogenes ^3He abzuschätzen, so erhält man unter der Annahme, daß tritiogenes ^3He das Weddellmeer nicht verlässt, eine mittlere tritiogene ^3He -Komponente von $\delta^3\text{He} = 0.15\%$. Da das CDW etwa $\delta^3\text{He} = 8\%$ und WSBW etwa $\delta^3\text{He} = 4\%$ enthält, kann man im Weddellmeer tritiogenes ^3He nicht von terrigenem ^3He separieren (Die Methode der Separation ist bei Roether et al. beschrieben [Roet97].).

Die F11/Tritium-Verhältnisse des WSBW und der bodennahen Wassermassen am Kontinentalabhang im Nordwesten des Weddellmeeres können eher als Randbedingungen für weiter "stromabwärts" untersuchte F11/Tritium-Verhältnisse interpretiert werden. So liefern die F11/Tritium-Verhältnisse im nördlichen Weddellmeer am Greenwich Meridian Werte von 250 ± 100 ppt/TU. Nimmt man an, daß die Ausbreitung von WSBW von der Region südlich der Süd-Orkney Inseln bis zum Greenwich Meridian nicht länger als 20 Jahre dauert, so kann man das ventilierte Bodenwasser dort dem WSBW des tiefen nordwestlichen Weddell Beckens zuschreiben (zum Vergleich s. Abb.10.7). Mit Daten entsprechender Qualität ließen sich auch die F11/Tritium-Verhältnisse im Antarktischen Boden Wasser (AABW) in der Scotia See, im Argentinischen und im WSBW mit den "Quellwässern" im nordwestlichen Weddellmeer vergleichen.

10.2 Ausbreitung des frisch ventilierten Wasser des Weddellmeeres

Da die F11-Daten für das Weddellmeer eine wesentlich größere Dynamik und bessere Auflösung als die Tritiumdaten zeigen, soll vorwiegend anhand der F11-Verteilung die Ventilation des Weddellmeeres und der Ausstrom von ventiliertem Tiefen- und Bodenwasser untersucht werden.

Im vorigen Kapitel wurde der Einfluß des Filchner-Ronne Eisschelfs und des Larsen Eisschelfs auf die ventilierten Wassermassen am Kontinentalabhang und am Boden des nordwestlichen Weddellmeeres beschrieben. Ein Prozeß, der unter bestimmten klimatischen Bedingungen auch zur Ventilation von Tiefen- und Bodenwasser im Weddellmeer führen kann, ist tiefreichende Konvektion in der Nähe von *Maud Rise* (5°O , 65°S) [Gord78], [Gord81], [Bers88], [Bers92]. Bei 30°O haben Mantisi et al. [Mant91] ein deutliches F11-Signal im Bodenwasser in der Nähe des Antarktischen Kontinents gefunden. Zwischen 60°O und 70°O fanden Jamous et al. [Jamo92] sehr niedrige $\delta^3\text{He}$ -Werte in bodennahen Proben in Schelfnähe, die auf frisch ventiliertes Wasser hinweisen. Während die Tiefen- und Bodenwasserbildung im Süden zwischen 20°W und 0° wegen der schmalen Schelfe nicht möglich ist [Fahr94a], deuten obige Befunde auf eine Ventilation von Bodenwasser östlich von 30°O hin. In die Bransfield Straße (nördlich der Antarktischen Halbinsel) gelangt Schelfwasser aus dem nordwestlichen Weddellmeer [Whit94]. Tritiumdaten zeigen lokale *Tiefe Konvektion* im westlichsten Becken (1500 m Wassertiefe) der Bransfield Straße [GoNo78]. Eine 100 – 300 km breite Zone, die Wasser aus dem Weddellmeer von Wasser mit Charakteristika aus dem Süd-Ost Pazifik trennt, erstreckt sich von der Bransfieldstraße nach Osten entlang des nördlichen Weddell-Rückens bis weit über den Greenwich Meridian hinaus und wird als Weddell-Scotia Konfluenz (WSC) bezeichnet [Orsi95]. Die Charakteristika dieser vertikal ungewöhnlich homogene Zone werden nicht durch Mischung von Wasser aus dem Weddellmeer und Wasser aus dem ACC, sondern durch lokale Konvektionsprozesse erzeugt [PaSi80]. Der salzreiche Kern des CDW, der im ACC und im Weddellmeer zu finden ist, fehlt in der WSC. Der Einfluß der Bransfield Straße auf die Wassermassencharakteristik in der WSC ist ungeklärt [GoNo78], [FoMi84], [PaSi80]. In der östlichen und südlichen tiefen Scotia See findet man Wasser mit der Θ - und S-Charakteristik des AABW [Loca93]. Ein schmales Stromband von westwärt fließendem AABW findet man am Boden der südlichen Drake-Passage [Roet93].

10.2.1 Horizontale F11-Verteilung im WSDW und WSBW

Beginnend mit der Beschreibung der horizontalen F11-Verteilung im Weddellmeer wird der Ausstrom von frisch ventiliertem Tiefen- und Bodenwasser aus dem Weddellmeer untersucht. Abb.10.10, 10.11 und 10.12 zeigen relative Sättigungsgrade von F11 auf verschiedenen Dichtehorizonten an. Die Darstellung von F11-Daten in Einheiten der relativen Sättigungsgrade wurde gewählt, um die Abhängigkeit der Darstellung von der zeitlichen Änderung der atmosphärischen Konzentration zu verringern. In einem rein advektiven stationären Ozean wäre der Sättigungsgrad nach der Belüftung von FCKW-freiem Wasser bezogen auf die atmosphärische Konzentration zur Zeit der Ventilation lokal konstant. Anders ausgedrückt: der relative Anteil des bei der Ventilation zugeführten F11 bleibt lokal konstant. Die Dichten wurden so gewählt, daß

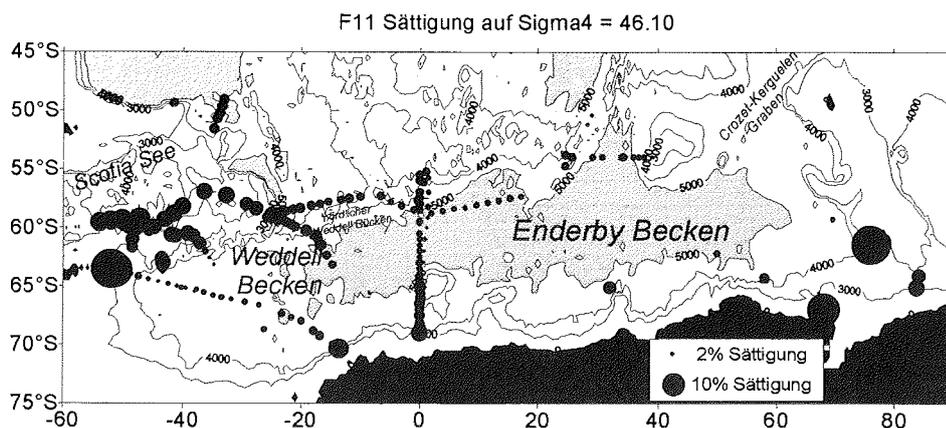


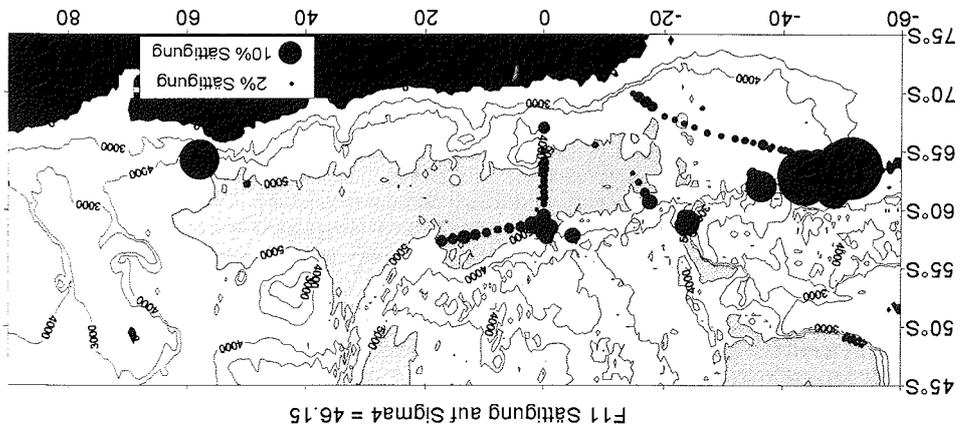
Abbildung 10.10: relative F11-Sättigung auf der Isopykne $\sigma_4 = 46.10$ im Weddellmeer
 Daten des Bremer FCKW-Labors und von AJAX (Leg2, 1984 [Weis90]) und INDIGO (MD53, 1987) Expeditionen (die INDIGO Daten zeigen z.T. zweifelhafte Profile, deshalb wird für diese Daten ein Fehler von einigen % der Sättigung angenommen)

sie jeweils verschiedene Schichten des WSDW repräsentieren (s. Abb.10.3): Die Dichte $\sigma_4 = 46.10$ entspricht etwa dem mittleren WSDW mit potentiellen Temperaturen um -0.35°C und Salzgehalten von 34.658 – 36.66. Dieser Dichtehorizont liegt oberhalb des im südlichen Weddell Becken gefundenen F11-Zwischenmaximums. Der Horizont $\sigma_4 = 46.12$ repräsentiert etwa dieses Maximum ($\Theta = -0.5^\circ\text{C}$, $S = 34.655 - 34.658$). Die Dichte $\sigma_4 = 46.15$ liegt im unteren WSDW, unterhalb des Zwischenmaximums ($\Theta = -0.65^\circ\text{C}$, $S = 34.650 - 34.653$). Auf der Dichte $\sigma_4 = 46.10$ findet man die geringsten Sättigungsgrade im nordwestlichen tiefen Weddell Becken. Der zyklonische Wirbel bewegt Wasser auf dieser Dichte im südlichen Becken nach Westen [Orsi93], [Fahr94b]. Relativ hohe F11-Sättigungsgrade sind südlich von *Maud Rise* auf dem Greenwich Meridian zu finden. Die Daten der INDIGO-Expedition zeigen im Osten hohe F11-Sättigungsgrade auf dieser Dichte. Westlich von Kapp Norvegia (13°W) sind die Sättigungsgrade bis auf die Station nahe am Kontinentalabhang etwas geringer als am Greenwich Meridian. Daraus ergibt sich das Bild, daß auf dieser Dichte das südliche Weddellmeer von Osten ventiliert wird und daß die zyklonale Zirkulation und die interne Mischung das anthropogene Tracersignal auf dieser Isopykne sehr langsam homogenisiert. Im Nordwesten des Weddellmeeres findet man auf dieser Dichte das Signal des frisch ventilierten Bodenwassers am Kontinentalabhang⁷. Bedeutende F11-Sättigungsgrade sind in der südlichen Scotia See zu finden (genaue Topographie in Abb.10.14). Diese sind höher als die über dem Bruce Rücken (61°S , 38°W) und dem gesamten Weddellmeer. Die Sättigungsgrade im Süd-Sandwich-Graben sind kleiner als die in der Scotia See, aber ähnlich hoch wie im Georgia Becken (etwa 50°S , 35°W). Entlang des nördlichen Weddell-Rückens bleibt die F11-Sättigung nahezu konstant. Östlich des Greenwich Meridians sind die Stationen von dem Mittelatlantischen Rücken, der hier die nördlich Begrenzung des Weddell Beckens darstellt, einige hundert Kilometer entfernt. Die F11-Sättigungsgrade verringern sich mit zunehmendem

⁷Die Daten südlich der Süd-Orkney Inseln sind wegen der geringen vertikalen Auflösung nicht dargestellt (Datenlücke zwischen 1200m und 3100m Tiefe, Abb.10.6).

Auf der Dichte $\sigma_4 = 46.12$ (Abb.10.11) ergibt sich eine ähnliche Struktur. Die Differenzen sind noch ausgeprägter, da diese Isopykne im Süden im Maximum des von Osten einströmenden, ventilierten Wassers liegt. In der Scotia See, über dem Süd-Scotia-Rücken, dem Bruce-Rücken und im Georgia Becken nehmen die Konzentrationen mit der Tiefe zu (Topographie in Abb.10.14). Außerhalb des Weddellmeeres findet man kein Wasser mit der Dichte $\sigma_4 = 46.15$ (Abb.10.12). Die höchsten Konzentrationen auf der Dichte $\sigma_4 = 46.15$ (Abb.10.12) sind am Kontinentalabhang im Nordwesten zu finden. Im nördlichen tiefen Becken bei 0° und östlich davon sind die Konzentrationen geringfügig höher als im westlichen tiefen Becken. Auch auf dieser Dichte sind die

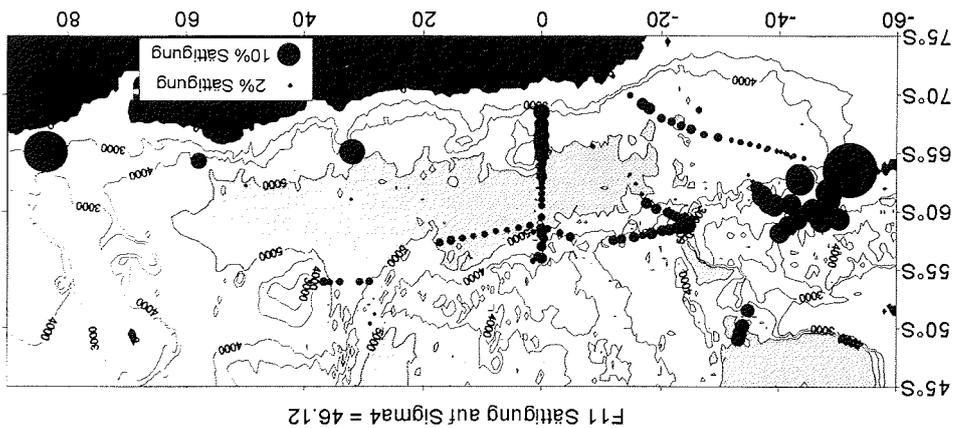
Abbildung 10.12: relative F11-Sättigung auf der Isopykne $\sigma_4 = 46.15$ im Weddellmeer



F11 Sättigung auf Sigma4 = 46.15

hierem Bodenwasser nach Norden schließen lassen. Erhöhte F11- und C14-Konzentrationen, die auf eine Ausbreitung von ventiliertem Bodenwasser nach Norden schließen lassen. Beckens. Dickson [Dick93], [Dick94] fand im Crozet-Kerguelen Graben (47°S ; 32°E) erhöhte F11- und C14-Konzentrationen, die auf eine Ausbreitung von ventiliertem Bodenwasser nach Norden schließen lassen. Dies ist auch für die Daten von Stationen entlang des Greenwich Meridians zu erkennen (Abb.9.12). Selbst bei etwa 30°O liegen die Sättigungsgrade am Nordrand noch signifikant über denen des nördlichen tiefen Beckens. Dickson [Dick93], [Dick94] fand im Crozet-Kerguelen Graben (47°S ; 32°E) erhöhte F11- und C14-Konzentrationen, die auf eine Ausbreitung von ventiliertem Bodenwasser nach Norden schließen lassen.

Abbildung 10.11: relative F11-Sättigung auf der Isopykne $\sigma_4 = 46.12$ im Weddellmeer



F11 Sättigung auf Sigma4 = 46.12

geringsten Konzentrationen im nordwestlichen tiefen Weddell Becken zu finden (30 – 45°W, 64 – 67°S). Die Daten der INDIGO-Expeditionen im Osten zeigen auf den drei vorgestellten Dichten hohe Sättigungsgrade.

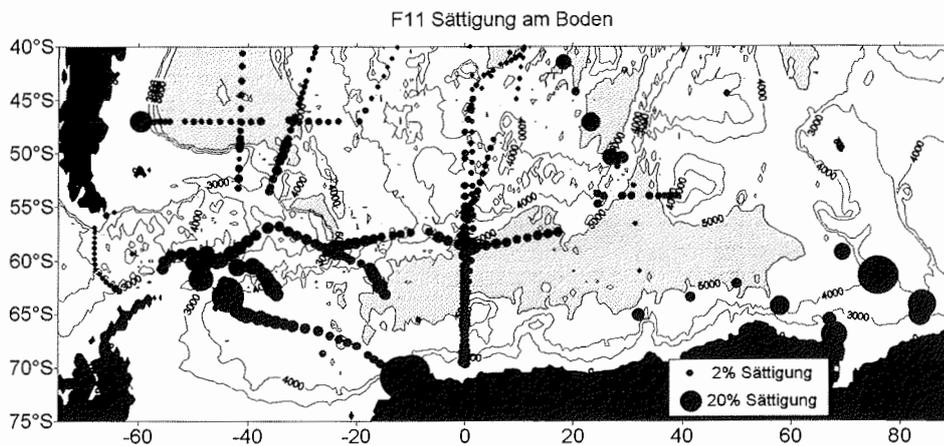


Abbildung 10.13: relative F11-Sättigung am Bodem im Weddellmeer und Südatlantik
 Daten aus dem Bremer Freon-Labor und SAVE 1988/89, AJAX 1984 und INDIGO 1987
 Hier wurde eine andere Skalierung als in Abb.10.10, Abb.10.11, Abb.10.12 gewählt.

Abb.10.13 zeigt die F11-Sättigungen am Boden (mit anderer Skalierung als in den obigen Darstellungen). Einige Daten vom Süd-Orkney Schelf wurden aus Gründen der Übersicht eliminiert. Für das Weddellmeer ergibt sich folgendes Bild: die Proben im nordwestlichen tiefen Becken zeigen höhere Bodenwerte als die Proben im tiefen südlichen Becken westlich von Kapp Norvegia. Dies deutet auf eine Belüftung des Bodenwasser aus dem südwestlichen Weddellmeer hin. Dieses Tracersignal kann man dem *Overflow*-Wassers vom Filchner-Ronne Eisschelf zuschreiben. Verglichen mit den F11-Verteilungen auf der Dichte $\sigma_4 = 46.15$ zeigt sich für das zentrale Weddellbecken ein inverser horizontaler Konzentrationsgradient. Verglichen mit den vertikalen Konzentrationsgradienten der unteren 1000 m Wassersäule aus Abb.10.3 läßt die F11-Verteilung darauf schließen, daß diapkyknische Mischung von WSBW und WSDW auf der Zeitskala des F11-Eintrags nicht zur Ventilation des WSDW beiträgt. Möglicherweise werden die Θ -, S- und Nährstoffverteilungen im WSDW von Wasser beeinflusst, das östlich des Greenwich Meridians ventiliert wurde. Die F11-Werte der INDIGO-Expedition östlich des Greenwich Meridian zeigen zum Teil zweifelhafte Profile. Sie sind aber als Stütze des Arguments einer östlichen Quelle von frisch ventiliertem Wasser hilfreich.

Im Georgia-Becken und dem südlichen Argentinischen Becken zeigen die Bodenwerte der Stationen nahe am Kontinentalabhang verglichen mit den bodennahen Werten aus dem tiefen Argentinischen Becken erhöhte F11-Konzentrationen. Zu beachten sind die Konzentrationen am Boden der Drake-Passage, die an der Nachweisgrenze liegen und vergrößert dargestellt sind. So ergibt sich, daß der gesamte tiefe Südatlantik eine Komponente von frisch ventiliertem Wasser aus dem Weddellmeer enthält.

10.2.2 F11-Verteilungen am Nordrand des Weddellmeeres

Einige horizontale Schnitte entlang der nördlichen Begrenzung des Weddellmeeres sollen zeigen, wie Wasser in der Weddell-Scotia-Konfluenzzone ventiliert wird, und verdeutlichen, das Wasser, daß am Kontinentalabhang südlich der Süd-Orkney-Inseln oberhalb von 3000 m Wassertiefe zu finden ist, die tiefe Scotia See belüftet. Abb.10.14 zeigt die Topographie der Scotia See und die Positionen einiger Stationen der Expeditionen M11/5, ANTX/4 und JCR10. Abb.10.15 zeigt die F11-Verteilung etwa

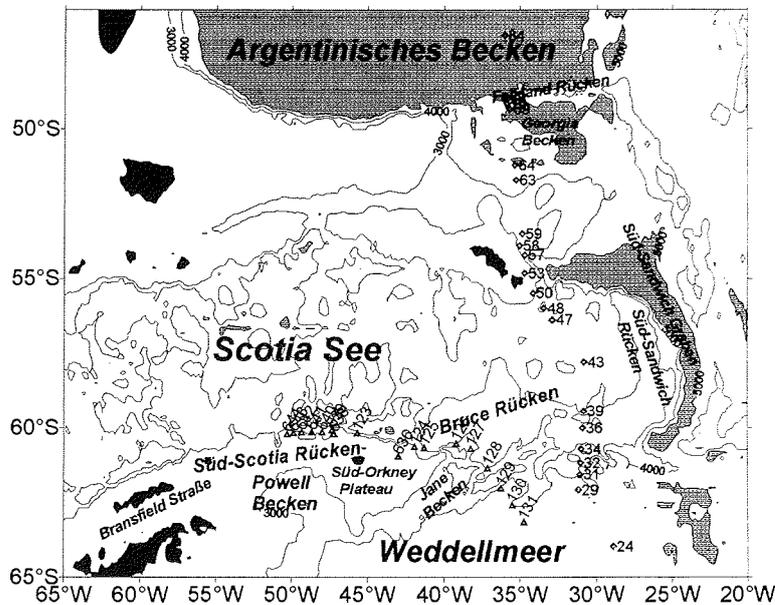


Abbildung 10.14: Topographie und Stationspositionen in der Scotia See

entlang des Süd-Scotia-Rückens bis in das Weddellmeer. Westlich des Süd-Orkney-Plateaus liegen die Stationen nördlich des Süd-Scotia Rückens, der das nordwestliche Becken des Weddellmeeres, das Powell-Becken, von der Scotia See trennt. Östlich des Süd-Orkney-Plateaus führt der Schnitt über den Bruce-Rücken in das tiefe Weddell-Becken (s. Abb.10.14). In Westen beeinflusst Schelf Wasser die gesamte Wassersäule des etwa 2000 m tiefen Beckens. Die Station nördlich der Süd-Orkney Inseln (M11/5 #123) zeigt über die gesamte Wassersäule F11-Konzentrationen von über 10 ppt, was deutlich höher ist als die Konzentrationen im Weddellmeer in der gleichen Tiefe. Am Boden der südlichen Scotia See nehmen die Konzentrationen auf über 20 ppt zu. Ein tiefer Trog östlich des Süd-Orkney-Plateaus hat eine direkte Verbindung zur Scotia See und wurde mit zwei Stationen beprobt (M11/5 #124, #125). Station #124 ist in etwa 1000 m Tiefe noch von CDW beeinflusst. Die niedrigen F11-Konzentrationen dort sind mit hohen Salz- und Temperaturwerten korreliert. Am Boden nehmen die Konzentrationen auf 38 ppt zu, wobei die Dichte auf $\sigma_4 = 46.14$ ansteigt. Die Stationen #126 und #127 befinden sich im Jane-Becken und haben direkten Kontakt zum Weddellmeer. Von diesen Stationen sind die Stationen #124 und #125 durch eine Schwelle getrennt. Topographische Daten des BAS⁸, die wahrscheinlich die beste Auflösung für

⁸British Antarctic Survey, GB

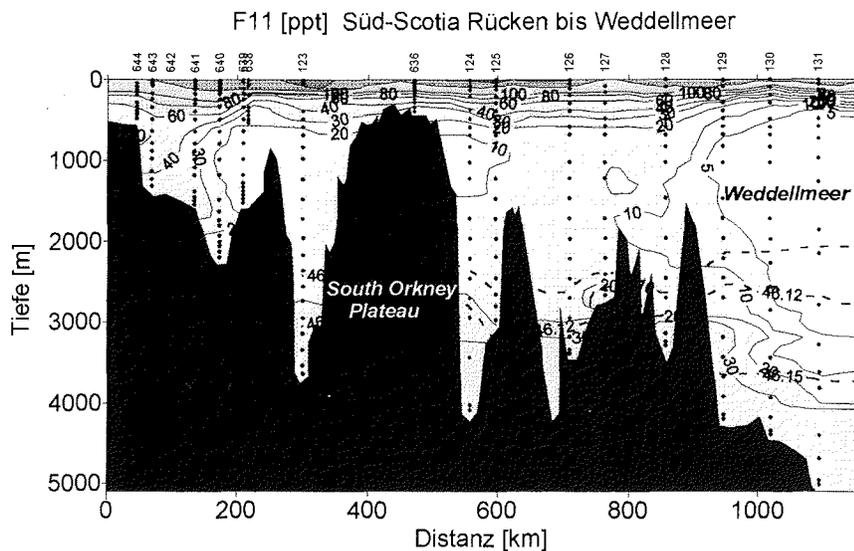


Abbildung 10.15: F11-Verteilung in der südlichen Scotia See
 Die Isopyknen $\sigma_4 = 46.10, 46.12$ und 46.15 sind gestrichelt eingezeichnet.
 Stationen: # 123 - # 131 M11/5; # 636 - # 644 ANT X/4

diese zerklüftete Region bieten, geben eine Tiefe für diese Schwellen von 3250 m an. Nördlich und südlich dieser Schwelle findet man auf gleichen Tiefen (\cong gleichen Dichten) die gleichen F11-Konzentrationen. Barber und Crane [BaCr95] finden eine starke nordwestliche Strömung in Bodennähe im Jane-Becken. Die topographischen Gegebenheiten sind nicht vollständig bekannt. Sie werden aber die bodennahe Strömung beeinflussen. Auch Station #128 liegt noch in dieser zerklüfteten Region und zeigt in Tiefen unterhalb 2500 m die gleiche F11-Dichte Struktur. Die Stationen #129 - #131 liegen im Weddellmeer und zeigen nur noch am Boden hohe F11-Konzentrationen. Die Station #131 zeigt eine Θ -, S- und F11-Struktur, die vergleichbar ist mit der Station ANT X/4 #630 südlich des Süd-Orkney Schelfs. Station #630 markiert den Übergang vom Kontinentalabhang zur Tiefseeebene. WSBW und Bodenwasser am Fuße des Kontinentalabhangs kann die Schwelle nicht überwinden und bleibt an den Nordrand des Weddellmeeres gebunden. Dieser Schnitt zeigt, daß ventiliertes Wasser, das man am Kontinentalabhang südlich des Süd-Orkney Schelfs findet, das Weddellmeer durch den zerklüfteten Süd-Scotia/Bruce Rücken verläßt.

Abb.10.16 zeigt mit besserer Auflösung einen Ausschnitt der Tritium-Verteilung aus Abb.9.6 durch die östliche Scotia See. Über die gesamte Wassersäule findet man erhöhte Tritiumkonzentrationen. Auf gleicher Dichte findet man im Georgia-Becken, und in der Scotia See höhere Tritiumkonzentrationen als im Weddellmeer (Abb.10.17). Dies ist konsistent mit dem Befund, daß die Tritiumkonzentrationen im WSBW geringer sind als im Bodenwasser am Kontinentalabhang der Süd-Orkney-Inseln.

In Kombination mit den Aussagen zur F11-Verteilung entlang des Süd-Scotia-Rückens ergibt sich, daß ventiliertes Wasser aus der Weddellmeer durch die Scotia See in das Georgia Becken fließt. Diese Aussage ist konsistent mit einer Untersuchung von Locarnini et al. [Loca93], die anhand von Bodentemperaturen in der Scotia See

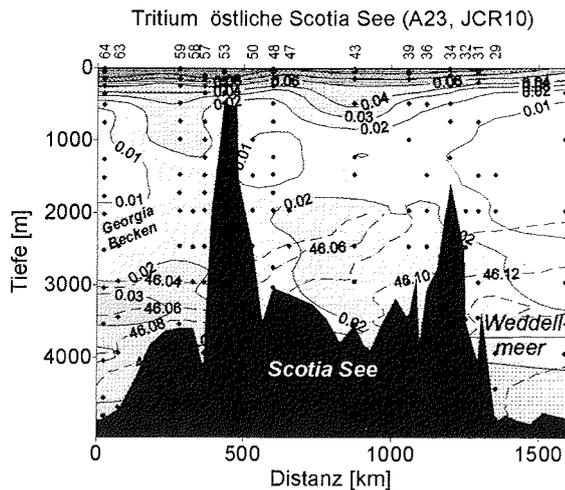


Abbildung 10.16: Tritiumverteilung in der Scotia See bei 30°W

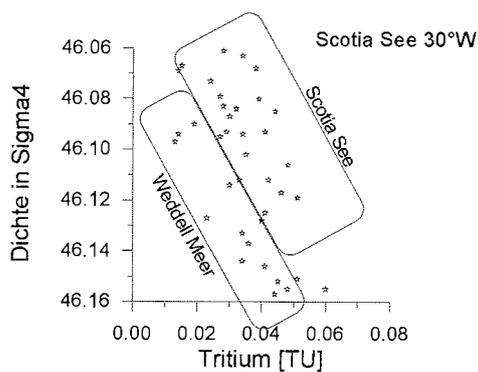


Abbildung 10.17: Tritium–Dichte (σ_4) Diagramm aus der Scotia See 30°W

die Bedeutung der Scotia See für den Ausstrom von “Bodenwasser” des Weddellmeeres unterstreicht. Auch Georgi [Geor81] hält für das “Bodenwasser” diese Route für möglich. Aus diesen Verteilungen ergibt sich, daß dieses frisch ventilierte Wasser durch eine Passage östlich der Süd–Orkney Inseln in die Scotia See gelangt und seine Quelle am Larsen–Schelf an der Antarktischen Halbinsel hat (dazu Kap.10.1). Wegen der deutlich unterschiedlichen F_{11} /Tritium–Verhältnisse des WSBW und des Bodenwassers am Kontinentalabhang sollte eine Identifikation der Quelle der ventilierten Komponente nach einer Bestimmung der beiden Tracer in der Scotia See möglich sein. Auch eine Bestimmung der Tracer $\Delta^4\text{He}$ und $\delta^{18}\text{O}$ könnte bei entsprechend hoher Auflösung hilfreich sein, da mit diesen Tracern Schelfwasser von ISW separiert werden kann [Wepp96].

Die F_{11} –Konzentrationen sind bei gleichen potentiellen Temperaturen in der Scotia See höher als östlich des Süd–Sandwich–Rückens [Loca93]. Die Bedeutung der Route für AABW durch den Süd–Sandwich–Graben in das Georgia–Becken wird durch die Untersuchung von Locarnini et al. geschmälert. WSBW kann den Süd–Sandwich–Graben

nach Norden nicht verlassen. Dies ist durch die potentiellen Temperaturen am Boden belegt. Aus den oben diskutierten horizontalen F11-Verteilungen kann man eine sehr geringe diapkyknische Mischung im WSDW ableiten. Nimmt man an, das die diapkyknische Mischung von WSBW mit WSDW im Süd-Sandwich-Graben ebenfalls gering ist, dann ist die Route durch den Süd-Sandwich-Graben für das anthropogene Tracersignal im Bodenwasser des Georgia Beckens ohne große Bedeutung. AABW gelangt durch Brüche im Falkland-Rücken aus dem Georgia-Becken in das Argentinische Becken [Whit91] (Topographie s. Abb.10.14). Der Ausstrom ist variabel und wird von der Lage der Fronten in dieser Region beeinflusst [NoZe88].

Auch für das Bodenwasser im Georgia-Becken und im Argentinischen Becken wäre eine Untersuchung der F11/Tritium-Verhältnisse interessant, um somit zu klären, ob möglicherweise das AABW des Atlantiks seine Quelle am Larsen Schelf hätte, und somit die Bodenwasserbildung am Filchner-Ronne Schelf für atlantisches AABW keine, oder nur eine geringe Bedeutung hätte.

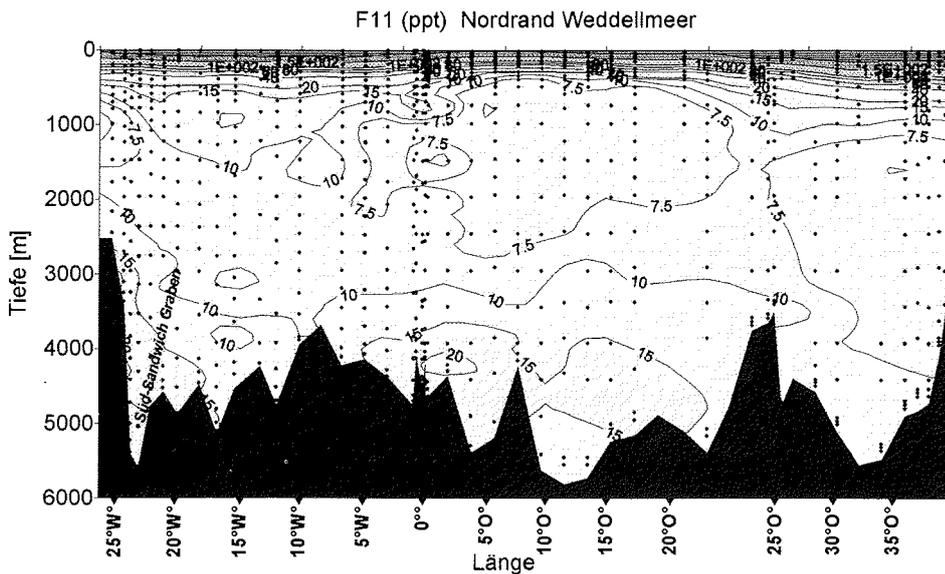


Abbildung 10.18: F11-Verteilung am Nordrand des Weddellmeeres; Daten westlich 0° von M11/5, östlich 0° von ANT XIII/4, Stationspositionen s. Abb.10.10
Die detaillierte Topographie des Süd-Sandwich-Graben ist nicht dargestellt (23°W).

Entlang der nördlichen Begrenzung des Weddellmeeres stehen F11-Daten der Expeditionen M11/5 und ANT XIII/4 zur Verfügung⁹. Sie bieten Informationen über die Lage der WSC. Abb.10.18 zeigt die F11-Verteilung vom Süd-Sandwich-Rücken bis etwa 40°O. Zur hydrographischen Charakterisierung ist in Abb.10.19 die Salz-Verteilung dieses Schnittes dargestellt. Abb.10.20 stellt die Salz- und F11-Daten in einem Diagramm gegenüber. Unterhalb von 500 m sind die höchsten F11-Konzentrationen am Boden des Süd-Sandwich-Grabens zu finden. Der Salzgehalt zeigt dort ein Minimum

⁹Die F11-Verteilung von M11/5 ist bereits bei Beining diskutiert [Bein93]

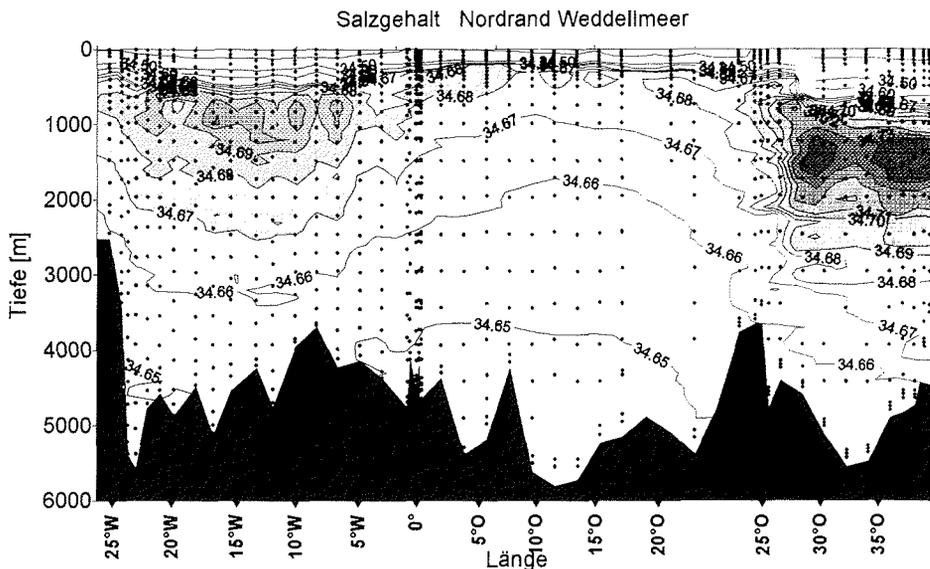


Abbildung 10.19: Salz-Verteilung am Nordrand des Weddellmeeres

mit typischen Werten des WSBW. Zwischen 18°W und 5°W befinden sich die Stationen etwas nördlich des Weddell-Rückens. Die F11-Konzentrationen in Bodennähe sind dort geringer als weiter östlich, wo sich die Stationen am Nordrand des Weddell-Beckens befinden. Die Region mit dem F11-Maximum am Boden zeigt auch verringerte Salzgehalte. Östlich von 22°O verringern sich die F11-Konzentrationen am Boden. Generell sind hohe F11-Konzentrationen am Boden mit geringen Salzgehalten korreliert (Abb.10.20).

Im Tiefenbereich zwischen 500 m und 1500 m findet man eine eindeutige F11-Salz-Korrelation wie für das Tiefenwasser nicht. Im westlichsten Teil dieses Schnittes kann in dieser Tiefe die CDW-Komponente aus dem Weddellmeer bestimmend sein, während zwischen 22°W und 5°W Wasser, das in der Scotia See belüftet wurde und Strukturen der WSC aufweist, die vorherrschende Komponente bildet (siehe Abb.10.20: ACC-Kern 20°W). Die Stationen dieses Teilschnittes befinden sich, wie bereits gesagt, nördlich des nördlichen Weddell-Rückens. Zwischen 5°W und 22°O (die Stationen liegen im Weddellmeer) bestimmt wieder das CDW des Weddellmeeres die F11- und Salz-konzentrationen. Bei 22°O verläuft eine Salzgehaltsfront, die Wasser aus dem Weddellmeer vom CDW trennt. In dieser Front findet man erhöhte F11-Konzentrationen, die auf eine Belüftung des Wassers in der Scotia See zurückzuführen sind und als Überbleibsel der WSC interpretiert werden können. Auch auf dem Meridional-Schnitt entlang der Greenwich Meridians erkennt man zwischen 52°S und 57°S erhöhte F11-Konzentrationen über die gesamte Wassersäule, die auf eine ventilierte Komponente aus der Scotia See zurückzuführen sind (Abb.9.12).

Zwischen 15°O und 30°O mischt CDW in das Weddellmeer ein [Fahr95a]¹⁰. Das Tra-

¹⁰Hier sei angemerkt, daß der Salzgehalt im ACC-Kern bei 30°O deutlich über dem maximalen Salzgehalt der Drake-Passage liegt ($S_{max} = 34.73$) und somit NADW die Wassermassencharakteristik

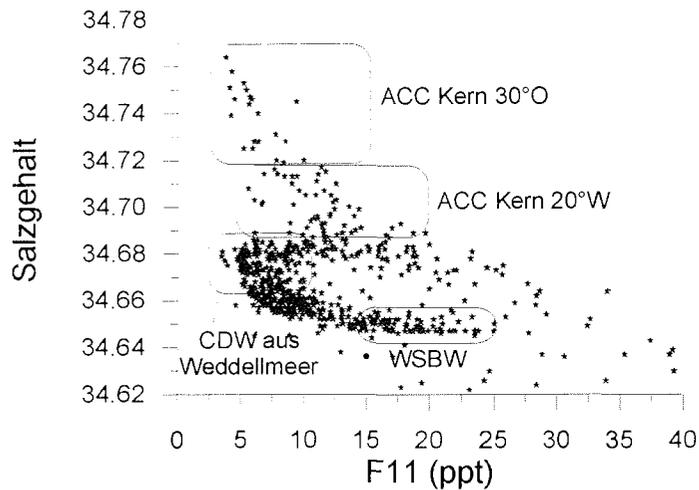


Abbildung 10.20: F11-Salz Diagramm am Nordrand des Weddellmeeres

ersignal des CDW des Weddellmeeres scheint seine Quelle in der Scotia See zu haben. Geht man davon aus, daß der Transport des ventilierten CDW von der Scotia See bis etwa 25°O relativ schnell erfolgt und nach einem Einmischen des CDW in das Weddellmeer die zyklonale CDW-Zirkulation auf großen Zeitskalen (~ 10-20 Jahre) erfolgt, dann lassen sich die geringen F11-Konzentrationen im nördlichen CDW und die höheren F11-Konzentrationen im südlichen CDW des Weddellmeeres erklären.

Daß die Zumischung von tracerhaltigem Wasser aus den Randströmen (*Entrainment*) für WSDW keine oder nur geringe Bedeutung hat, läßt aus den horizontalen F11-Verteilungen schließen (Abb.10.3, Abb.10.4 und Abb.9.12). Diapyknische Mischung scheint für WSDW ebenfalls von untergeordneter Bedeutung zu sein, wenn man die gleichen geringen Mischungsraten annimmt, wie sie zwischen WSDW und WSBW vorliegen (siehe Argumente zu Abb.10.12 und Abb.10.13). Nimmt man also auch für CDW im zentralen Weddellmeer einen vernachlässigbaren Einfluß von *Entrainment* an, dann läßt sich aus den F11/Tritium-Verhältnissen auf ein Ventilationsalter von 10 - 20 Jahre für die in der Scotia See ventilierte Komponente des CDW schließen.

beeinflußt hat. Dieses Wasser hat aber auch höhere F11-Konzentrationen als CDW in der Drake-Passage.

10.2.3 Zeitreihe der F11-Konzentrationen im Weddellmeer

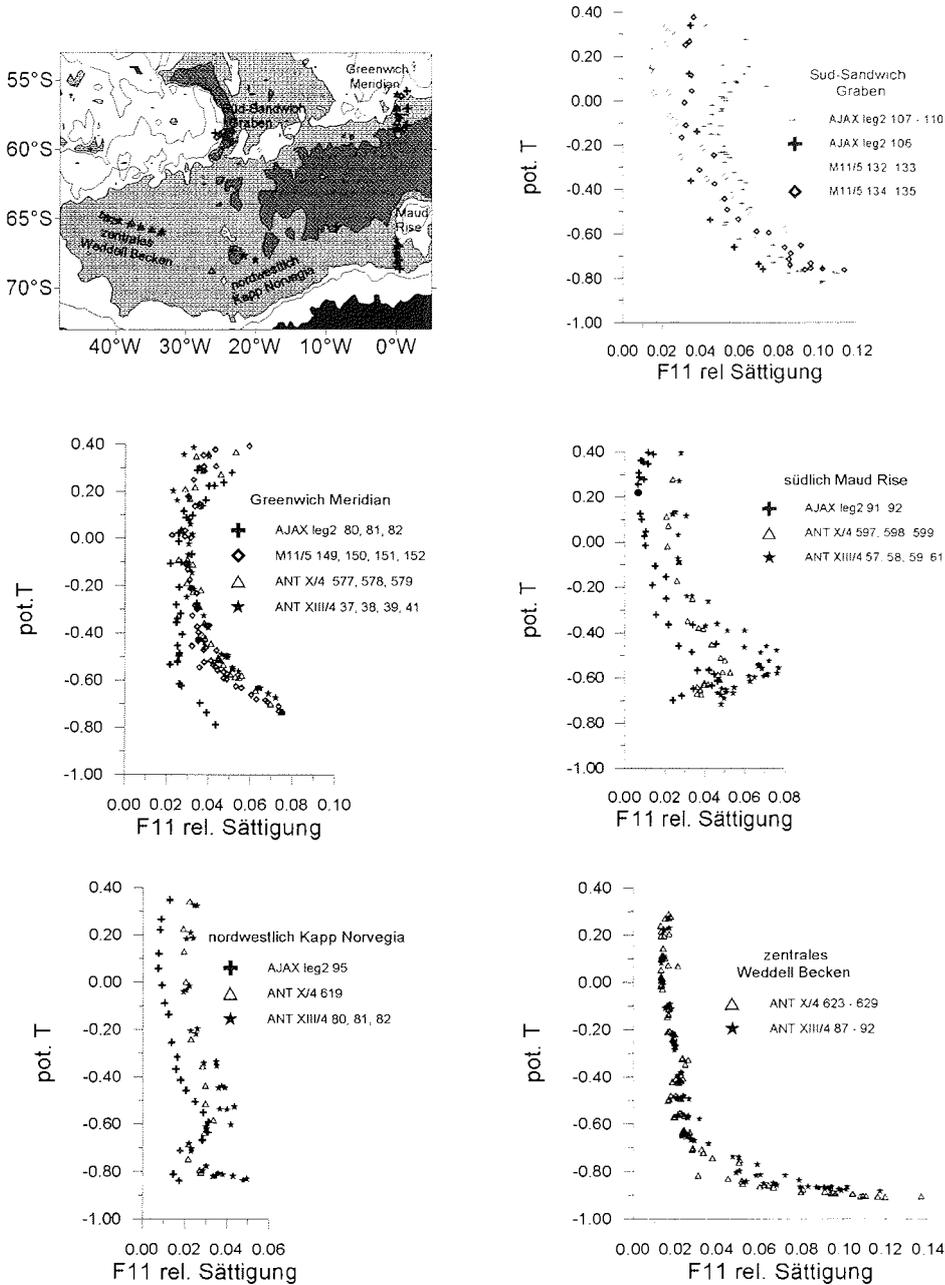


Abbildung 10.21: Vergleich der relativen F11-Sättigung zu verschiedenen Zeiten
Die F11-Sättigungen sind gegen die potentielle Temperatur Θ aufgetragen.

Aus einigen Regionen des Weddellmeeres liegen F11-Daten aus verschiedenen Jahren vor. Die Änderungen der Sättigungsgrade sollen im folgenden kurz dargestellt werden. Die Gründe für unterschiedliche Sättigungsgrade können vielschichtig sein. Grob lassen sie sich folgende Kategorien unterteilen:

- Nimmt man einen stationären Ozean ohne Mischung und die Ventilation von tracer-freiem Wasser an der Oberfläche an, so führt eine Skalierung des Sättigungsgrades auf das Jahr der Probennahme bei einem nicht-exponentiellen Anstieg der atmosphärischen F11-Konzentration zu einer scheinbaren Änderung der Sättigung. Bei einem exponentiellen Anstieg der atmosphärischen Konzentration würden die F11-Daten zweier oder mehrerer Expeditionen aus verschiedenen Jahren den gleichen Sättigungsgrad ergeben, der jedoch um einen Faktor der sich aus Quotient der atmosphärischen Konzentration zum Zeitpunkt der Probennahme und der atmosphärischen Konzentration zum Zeitpunkt der Ventilation errechnet, zu niedrig ist¹¹.
- Stationarität vorausgesetzt, führt interne Mischung einer Wassermasse zu einer scheinbaren Änderung der Sättigung, die sich nicht mehr einfach interpretieren läßt. [BeRo96].
- In einem stationären Ozean ergibt sich eine weitere Interpretationsschwierigkeit. Wenn man davon ausgeht, daß das zu ventilierende Wasser nicht tracerfrei ist, ändert sich die Anfangssättigung an der Oberfläche. Geht man von einer konstanten Einstellzeit aus, hängt die Anfangssättigung von der Differenz der Konzentration im aufsteigenden Wasserkörper und der atmosphärischen Konzentration ab.

Vor dem Hintergrund der oben genannten Schwierigkeiten muß man im Einzelfall die Bedeutung unterschiedlicher Sättigungsgrade abschätzen. Das Dilemma wäre durch Messungen verschiedener FCKWs mit unterschiedlichem Eintrag zu verringern. F11/F12-Verhältnisse zeigen jedoch für das Weddellmeer keine Dynamik und CCL₄ ist nicht stabil [Mere96].

In der Stationskarte in Abb.10.21 sind fünf Untersuchungsgebiete benannt, für die jeweils die Sättigung gegen die potentielle Temperatur (Θ) dargestellt ist. Im Süd-Sandwich-Graben liegen die F11-Sättigungsgrade von Daten der Expedition M11/5 (1990) für $\Theta < -0.5^\circ\text{C}$ etwas über denen der AJAX-Expedition (1984). Diese Differenz ist mit dem ersten oben aufgeführten Punkt verträglich. Für $\Theta > -0.5^\circ\text{C}$ findet man für die westlich gelegenen Stationen # 107 – # 110 der AJAX-Expedition höhere Sättigungsgrade als für die westlichen Stationen von M11/5. Die östlich gelegene AJAX-Station #106 zeigt keine Differenz zu den östlich gelegenen M11/5-Stationen #134 und #135. Ursachen für den Unterschied in der Sättigung der westlichen Stationen können unterschiedliche Quellen der Wassermassen sein. Die Θ -S-Strukturen der AJAX-Stationen sind vergleichbar mit Stationen auf dem Süd-Scotia Rücken östlich der Süd-Orkney Inseln, die in der WSC liegen. Die Θ -S-Strukturen der westlichen M11/5 Stationen zeigen klare Weddellmeer-Charakteristika. Ein Meandrieren der Fronten und damit der Wassermassengrenze zwischen WSC und Weddellmeer kann für diese Differenzen der F11-Sättigungsgrade verantwortlich sein.

¹¹Beispielsweise erscheint ein Sättigungsgrad von 10% aus den Jahren 1974 und 1980 bei einer Skalierung auf eine 10 Jahre später erfolgte Messung 1984(AJAX) mit 4.25% und 1990(M11) mit 6.35%.

Am Nordrand des Weddellmeeres beim Greenwich Meridian ist für $\Theta < 0^\circ\text{C}$ die Struktur für die Expeditionen von 1990 (M11/5), 1992 (ANT X/4) und 1996 (ANT XIII/4) sehr einheitlich. Die großen Abweichungen der AJAX-Daten für $\Theta < -0.5^\circ\text{C}$ können verschiedene Ursachen haben (s.o.). Die Quelle der ventilierten Komponente dieses Wassers ist das Westliche Schelfwasser (WSW), das nach mehreren Jahren Verweildauer unter dem Filchner-Ronne Eisschelf als ISW in Mischung mit CDW und WSDW das WSBW bildet und sich dann entlang des Fußes des Kontinentalabhangs in nördlicher und dann in östlicher Richtung ausbreitet. Das Altersspektrum dieses Wassers¹² mag sehr breit sein, so daß nur der sich durch Mischung schnell ausbreitende Anteil des ventilierten Wassers 1984 am Greenwich Meridian zu finden ist. In den darauffolgenden Jahren findet man dort auch die langsameren Anteile. Für $\Theta > 0^\circ\text{C}$ sind die Unterschiede im Sättigungsgrad gering. Dieses Wasser wurde in der Scotia-See als Teil der WSC ventiliert und mit dem ACC schnell nach Osten transportiert. Diese vertikale Zone von ventiliertem Wasser ist auch in Abb.9.12 zu erkennen.

Die Sättigungsgrade der Stationen südlich von *Maud Rise* zeigen ein Ansteigen mit der Zeit. Die Quelle des ventilierten Wassers mit $\Theta < -0.3^\circ\text{C}$ liegt in den östlich gelegenen Schelfen (s.o.). Die horizontalen Verteilungen (Abb.10.10, Abb.10.11) zeigen, daß die Ventilation des Weddellmeeres auf diesen Horizonten sehr langsam stattfindet. Möglicherweise überwiegt die isopyknische Mischung den advektiven Transport des ventilierten Wassers. Die Sättigungsgrade von Proben der gleichen Expeditionen sind weiter westlich (in Abb.10.21 *westlich Kapp Norvegia*) deutlich geringer. Für $\Theta < -0.7^\circ\text{C}$ (WSBW) steigen die Sättigungsgrade von 1992 und 1996 zum Boden an. In beiden Regionen findet man für oberes WSDW und CDW eine Differenz der Sättigungsgrade von 1984 und 1992/1996, die auf ein langsames Einmischen einer in der Scotia See ventilierten Komponente des CDW zurückzuführen sein könnte.

Im Weddellmeer findet man die niedrigsten Sättigungen im nordwestlichen tiefen Weddell Becken für $\Theta > -0.7^\circ\text{C}$. Im WSBW ($\Theta < -0.7^\circ\text{C}$) steigen die Sättigungsgrade stark an. Zwischen den Expeditionen ANT X/4 (1992) und ANT XIII/4 (1996) sind keine signifikanten Differenzen zu erkennen.

Zusammenfassend ergibt sich das in Abb.10.22 dargestellte Ventilationsschema für das Weddellmeer:

- Das am Filchner-Ronne Eisschelf ventilierte Wasser fließt den Kontinentalabhang in das Tiefe Weddell-Becken hinab und breitet sich entlang des Fußes des Kontinentalabhangs der Antarktischen Halbinsel nach Norden aus. Es strömt dann topographisch geführt nach Osten und füllt den Süd-Sandwich Graben. Ein Ausstrom nach Norden findet möglicherweise nur bei bestimmten Lagen der Fronten statt. Entlang des nördlichen Weddell-Rücken fließt es weiter nach Osten, so daß es am Greenwich Meridian südlich des Mittelatlantischen Rücken als bodennahe Schicht nachweisbar ist. Durch den Crozet-Kerguelen-Graben kann es das Enderby-Becken verlassen [Dick93], [Dick94]. Ein größerer Anteil dieses Wasser zirkuliert wahrscheinlich als bodennahe Schicht im Weddell-Enderby-Becken.
- Ventiliertes Wasser vom Larsen-Schelf fließt den Kontinentalabhang hinab, erreicht aber nicht das tiefe Becken. Flache Komponenten bilden möglicherweise

¹²Wasser mit Anteilen verschiedenen Alters

Ventilationsschema des Weddellmeeres

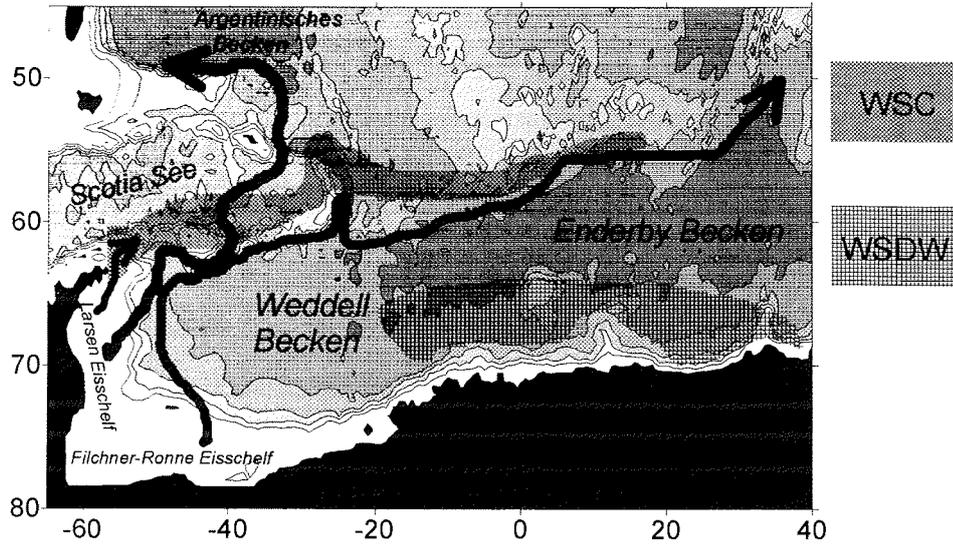


Abbildung 10.22: Ventilationsschema des Weddellmeeres

eine Quelle für das Wasser der WSC. Tiefere Schichten verlassen durch einen Graben östlich der Süd-Orkney-Inseln das Weddellmeer nach Norden und füllen die bodennahen Schichten des östlichen Teils der Scotia See. Dieses Wasser gelangt in das Geogia-Becken und danach in das Argentinische Becken.

- Im unteren WSDW findet man im Süden des Weddellmeeres ventiliertes Wasser. daß seine Quelle in Schelfregionen hat, die deutlich östlich des Greenwich Meridians liegen.
- Die WSC stellt eine Barriere zwischen den ACC und dem Weddellmeer dar und weist bis über den Greenwich Meridian hinaus Komponenten von ventiliertem Wasser auf. Das CDW, das in das Weddellmeer hineinströmt oder hineingemischt wird, enthält Anteile von ventiliertem Wasser der WSC. Somit erhält das CDW des Weddellmeeres geringe Tracerkonzentration aus der Scotia See.

Kapitel 11

Ausblick

In dieser Arbeit ging es darum, die Parameter eines Verfahrens zur routinemäßigen Messung von ozeanischen Tritiumproben zu erfassen und das Potential der mit diesem Verfahren gewonnenen Daten im Hinblick auf ozeanische Fragestellungen systematisch aufzuzeigen.

Für dieses Meßverfahren wurde sowohl eine niedrige Nachweisgrenze als auch und ein hoher Probendurchsatz gefordert. Mindestens 1000 Proben können pro Jahr verarbeitet werden, so daß das Bremer Tritium-Labor über eine bedeutende Kapazität für Tritiummessungen im Ozean verfügt. Eine Bewertung des Meßverfahrens ist in Kap.5.4 zu finden. Das Meßsystem erfüllt voll die geforderten Kriterien an die Stabilität und Reproduzierbarkeit. Die Nullwerte des Meßsystem genügen den Anforderungen an Messungen von geringsten Tritiumkonzentrationen in Ozean (~ 2 mTU). Weitere Fehlerquellen führen zu einer etwas höheren Nachweisgrenze von 5 mTU. Verschiedene Komponenten an der Luftstandardeinheit, die zur Kalibrierung des Systems verwendet werden, sind noch entwicklungsfähig. Zur Absolut-Kalibrierung sollte eine unveränderliche Luftstandardmenge installiert werden. Ein Heliumgasgemisch mit einem um den Faktor 10 höheren $\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Verhältnis als atmosphärische Luft sollte zur detaillierteren Analyse der mengenabhängigen Empfindlichkeitsänderung des Spektrometers zur Verfügung gestellt werden. Die Probennahme, -lagerung und -vorbereitung sind empfindlich gegen Kontaminationen durch Tritium. Diese Fehlerquellen lassen sich schlecht quantifizieren. Die Daten der ersten Meßreihen (M11/5) sind zum Teil so hoch kontaminiert, daß sie für die Interpretation ozeanischer Tritiumverteilungen nur mit Einschränkungen zu verwerten sind. Dies gilt in geringerem Maße auch für Proben von Expeditionen im Weddellmeer, für die der Fehler bis zu 10% der Oberflächenkonzentration beträgt. Die Daten von später gemessenen Proben aus dem Südatlantik zeigen eine hohe Qualität. So konnte Tritium auch im Nordatlantischen Tiefenwasser sicher nachgewiesen werden. Tritiummessungen im Südatlantik zeigen, daß die Reproduzierbarkeit der Daten, die mit diesem Meßverfahren gewonnen wurden, detaillierte Untersuchungen der Tritiumverteilungen in der Thermokline erlaubt.

Ein umfangreicher Tritiumdatensatz aus dem Südatlantik und dem Weddellmeer wurde vorgestellt. Das Potential der Daten wurde durch die Diskussion vertikaler und horizontaler Verteilung und Korrelationen mit Dichte- und Salzverteilungen dargestellt. Der Vergleich von Tritium- mit F11-Verteilungen wurde, soweit dies möglich war, durchgeführt. Beide Tracer weisen auf eine kürzlich erfolgte Ventilation hin und sind entsprechend korreliert, aber sie liefern keine redundanten Informationen. Die

Randbedingungen für die beiden anthropogenen Tracer werden neben unterschiedlicher zeitlicher Änderungen der atmosphärischen Konzentrationen auch durch unterschiedliche Eintragsprozesse in den Ozean gesetzt. Die Konzentrationsrandbedingung für F11 ist nahezu breitenunabhängig, während die Flußrandbedingung für Tritium eine starke Breitenabhängigkeit zeigt. Für gekannte Randbedingungen wurde gezeigt, daß die F11/Tritium-Verhältnisse Informationen über die Altersstruktur des Wassers liefern.

Für die Interpretation der Tritiumverteilung im Ozean ist es wichtig, die Quellen zu quantifizieren. Eine Abschätzung zeigt, daß der Tritiumgehalt im Ozean nur durch den Eintrag von atmosphärischem HTO bestimmt ist und andere Tritiumquellen (HT, CH₃T oder die in-situ-Produktion) vernachlässigt werden können. Somit ist der detaillierte Tritiumeintrag über HTO ist für ein besseres Verständnis der Tritiumverteilungen im Ozean ausreichend, aber auch notwendig. Für eine Modellierung der Oberflächenkonzentrationen, der Erneuerungsraten der Deckschicht und des Tritiumbudgets im Südatlantik stellen die im Bremer Tritium-Labor gewonnenen Daten eine umfangreiche Erweiterung zu den bestehenden Daten dar.

Die durchgeführten Untersuchungen zur Altersstruktur verschiedener Wassermassen basieren auf der zur Zeit zur Verfügung stehenden zeitabhängigen Tritiumoberflächenverteilung. Es zeigen sich anhand von Meßwerten starke meridionale Gradienten der Tritiumkonzentration an der Oberfläche, so daß bei einer Interpretation der Tritiumkonzentrationen auf verschiedenen Isopyknen die entsprechenden *Outcrop*-Regionen zu betrachten sind. Tritium-Dichte-Korrelationen bestätigen, daß die geographische Breite der *Outcrop*-Regionen in Winter maßgeblich ist.

Die Altersstruktur, die mittels der Nuklidpaare Tritium/tritiogenes ³He bestimmt wird, ist in ersten Näherung unabhängig von den Oberflächenkonzentrationen. Die Bestimmung des tritiogenen ³He ist wegen der großen terrigenen Anteile von ³He im Südatlantik schwierig und bleibt auf das Zentralwasser und die obersten Horizonte des AAIW beschränkt. Aus dem zerfallskorrigierten F11/Tritium-Verhältnis einer Probe kann man durch Vergleich mit zerfallskorrigierten F11/Tritium-Verhältnissen an der Oberfläche näherungsweise das Subduktionsjahr gewinnen. Für einen zonalen Schnitt bei 19°S werden die Tritium, tritiogenes ³He, *stabiles* Tritium und das Tritium-³He-Alter gezeigt. Das Tritium-³He-Alter weicht dort erheblich von dem F11/Tritium-Verhältnis-Alter ab. Die Differenz nimmt mit der Dichte zu und deutet auf einen Einfluß von diapyknischer Mischung hin, denn je geringer die Dichte der Wasser ist, desto weiter nördlich wird dieses Wasser subduziert und desto geringer sind die F11/Tritium-Verhältnisse an der Oberfläche der Subduktionsregion.

Es wurde ein Verfahren erläutert, mit dem aus den Tracerverteilungen der Einfluß der Mischung auf die Altersbestimmung abgeschätzt werden kann. Für den Dichtehorizont $\sigma_0 = 27.0$ wurde für das F11/Tritium-Verhältnis-Alter der Einfluß der isopyknischen Mischung berechnet. Die Datendichte ist noch zu gering um endgültige Schlüsse ziehen zu können. Außerdem ist der Einfluß der diapyknischen Mischung zu untersuchen.

Die vorgestellte Tritiumverteilung auf dem zonalen Schnitte im Südatlantik (M15) zeigt, daß Tritium auf den Isopyknen des Zentralwassers in weiten Regionen annähernd konstant ist. Dies deutet bis auf Regionen nahe des afrikanischen Kontinents auf einen zonal homogenen Eintrag hin. Die meridionalen Schnitte zeigen hohe Tritiumkonzentrationen im Subtropischen Wirbel und zeigen für Tritium-Salz-Korrelationen

auf AAIW-Isopyknen zwei unterschiedliche Regime. Dies ist auch in einer horizontalen Tritiumverteilung (auf $\sigma_0 = 27.0$) zu erkennen. Die relativ hohen Tritium- und relativ geringen F11-Konzentrationen auf AAIW-Isopyknen im tropischen Südatlantik können durch diapynische Mischung erklärt werden. Dies muß aber noch näher untersucht werden.

Im ACC-Regime können mit Hilfe von Tritium-Salz-Korrelationen verschiedene Wassermassen voneinander separiert werden, so daß hier Tritium auch zur Wassermassenanalyse verwendet werden kann. Ein Vergleich der Tritiumverteilungen mit den F11-Verteilungen gibt auch hier Informationen über die Ventilation des Wassers. So konnte gezeigt werden, daß der Südatlantik auf Dichten $\sigma_0 < 27.0$ sein Tritium überwiegend durch den Eintrag im Südatlantik erhält, und nur geringe Tritiummengen durch die Drake-Passage importiert werden. Ebenso wird Tritium mit dem ACC in den Indischen Ozean exportiert. In der Agulhas-Region aber strömt an der Oberfläche tritiumhaltiges Wasser aus dem Indischen Ozean ein. Relativ konstante F11/Tritium-Verhältnisse im ACC auf Isopyknen $26.8 < \sigma_0 < 27.4$ deuten darauf hin, daß die Tracerverteilungen dort schnell homogenisiert werden. Tritiumbilanzen könnten eine entscheidende Hilfe bei der Frage nach dem *Warmwasserweg* und dem *Kaltwasserweg* sein.

Im Weddellmeer sind die Tritium-Oberflächenkonzentrationen relativ niedrig und haben sich annähernd auf die natürlichen Werte verringert. Der Tritiumeintrag ist wegen der Eisbedeckung und des Windfeldes, das auch die Quelle des Tritiums im Wasserdampf bestimmt, schlecht zu quantifizieren. Die Bestimmung von Tritium- ^3He -Altern im ventilierten Wasser des Weddellmeeres ist wegen der geringen Tritiumkonzentrationen und hohen Anteilen von terrigenem Helium aussichtslos. Eine Bestimmung der F11/Tritium-Verhältnis-Alter ist wegen der sehr variablen Eintragsbedingungen, auch für F11, und der Anzahl der involvierten Wassermassen bei der Bodenwasserbildung schwierig. Mittels der F11/Tritium-Verhältnisse können aber zwei verschiedene Typen von frisch ventiliertem Wasser am Nordrand des Weddellmeeres separiert werden, die unterschiedlichen Bildungsgebieten zugerechnet werden. Anhand der F11/Tritium-Verhältnisse lassen sich diese Wässer verfolgen, so daß bei guter Auflösung der Tracerdaten für das AABW im Südatlantik das Bildungsgebiet zu identifizieren wäre. Hohe Tritiumkonzentrationen findet man auch im Antarktischen Küstenstrom, die gut mit F11-Konzentrationen korreliert sind und die Tiefe der Ventilation angeben.

Für detaillierte Untersuchungen des ventilierten Wassers im Weddellmeer mit Tritium war die Auflösung nicht ausreichend. Aber auch eine höhere Auflösung mag bei sehr variablen Randbedingungen und variablen Ventilationsraten und sich ändernden hydrographischen Bedingungen nicht zu einer befriedigenden Bestimmung der Ventilationsalter führen.

Die Ventilation des Weddellmeeres läßt sich genauer mit Hilfe von F11-Verteilungen untersuchen, da die F11-Daten hier eine wesentlich bessere Auflösung zeigen. Die gemessenen Verteilungen zeigen, daß das gesamte Weddellmeer relativ schnell ventiliert wird. Auch das im Osten einströmende CDW enthält schon Anteile dieses anthropogenen Tracers. Weiterhin zeigen die Daten, daß WSDW von Osten erneuert wird und die Mischung zwischen WSDW und WSBW gering ist. Sehr deutlich läßt sich anhand der F11-Verteilungen zeigen, wie das Bodenwasser in der Scotia See von ventiliertem Wasser aus dem Weddellmeer erneuert wird.

Diese umfangreichen Datensätze zeigen, daß Tritium in verschiedenen Regionen und

Tiefen des Südatlantiks zur Untersuchung der Ventilation verwendet werden kann. Eine besondere Schwierigkeit stellt für Tritium die Bestimmung der Randbedingung dar. Prinzipiell lassen sich durch den Vergleich von Tritium mit anderen anthropogenen Tracern wegen des breitenabhängigen Eintrags von Tritium die Quellen der ventilerten Wassermassen identifizieren. Durch den Vergleich mit anderen anthropogenen Tracern kann man Ventilationsalter bestimmen und möglicherweise auch einen Einblick in das Alterspektrum erhalten. In 3-D Modellen sollten sich durch die Kombination von Tritium mit anderen Tracern auch Mischungskonstanten und Subduktionsraten bestimmen lassen.

Anhang A

Konstanten und Umrechnungsfaktoren

Kerneigenschaften von Tritium	
Zerfallsart	$T \rightarrow {}^3\text{He} + \beta^- + \bar{\nu}$
Halbwertszeit	12.43 Jahre (Zerfallsrate 5.4% pro Jahr)
mittlere β^- -Energie	5.685 keV
maximale β^- -Energie	18.54 keV
Zerfallsenergiedichte	0.324 W/g
Atomgewicht	3.0160497
Kernspin	$\frac{1}{2}$

Umrechnungsfaktoren für Tritium	
atmosph. Heliumkonzentration	5.24 ppm
atmosphärisches $\frac{{}^3\text{He}}{{}^4\text{He}}$ -Verhältnis	$1.384 \cdot 10^{-6}$
Molekulargewicht H_2O	18.0153
1 kg Tritium	$3.53 \cdot 10^{17}$ Bq
1 TU $\equiv \frac{[T]}{10^{18}[H]}$	$6.686 \cdot 10^7$ T-Atome/kg reines Wasser = 0.118 Bq/kg reines Wasser ($3.193 \cdot 10^{-12}$ Ci/kg reines Wasser)
1 TU vollständig zerfallen	4.5% $\delta^3\text{He}$ (für Ozeanwasser mit 35 psu Salzgehalt und Wassertemperatur 0°C)

Behältervolumen ^a	
Tritiumampulle (klein)	32.19 ± 0.19 ml
Tritiumampulle (groß)	97.49 ± 0.02 ml
Standardbehälter	11511 ± 14 ml
Rohrleitungssystem	39.29 ± 0.85 ml
Pipettenvolumen	392.1 ± 1 μl
Mischvolumen	66.3 ± 1.8 ml

a) Volumina weiterer an diesem System verwendeten Behälter bei [Well95]

Tabellenverzeichnis

1.1	Tritiumproduktion im Ozean	11
3.1	Abweichungen der Signale (SMS) von interpolierten Polynomen	61
3.2	Abweichung der berechneten Mengen von definierten Einlaßmengen	61
3.3	Fehler der Luftstandardmenge	65
3.4	Fehler bei der Tritiumbestimmung	66
4.1	Tritium Nullwerte	74
5.1	Interkalibrationsmessungen	81
5.2	Übersicht der Datensätze	83
6.1	Wassermassen des Südatlantik bis 50°S	94
6.2	Fronten im Südatlantik	96
6.3	Wassermassen des Weddellmeeres	98
10.1	Expeditionen im Weddellmeer mit Beteiligung des Bremer Tracer Labors	151

Abbildungsverzeichnis

1.1	Quellen von atmosphärischem Tritium	7
1.2	Langzeitrend der monatlichen Tritiumkonzentrationen im Niederschlag	9
1.3	breitengradabhängige Verteilung der Tritiumkonzentrationen im Niederschlag	9
2.1	Schematischer Ablauf des Meßverfahrens	18
2.2	Tritiumkonzentration im Akkumulationsgefäß zur Bestimmung der Wasserdampfkonzentration	22
2.3	Verteilung der ^4He -Mengen von Proben aus verschiedenen Meßperioden	29
2.4	Probenaufbereitungseinheit	32
2.5	Luftstandardeinheit	35
2.6	Sektorfeld-Massenspektrometer	39
3.1	Meßablauf	43
3.2	Signaländerung im SMS während einer Messung	46
3.3	Signaländerung bei Blank-Messungen	47
3.4	Signaldifferenz für unterschiedliche Bezugszeiten bei SMS-Messungen	48
3.5	Zeitliche Variation der ^3He - und ^4He -Peak Positionen	50
3.6	Scan über Masse 3	50
3.7	Verteilung der ^3He -off-peak Signale	51
3.8	zeitliche Empfindlichkeitsvariation	54
3.9	$\frac{^3\text{He}}{^4\text{He}}$ -Signal-Verhältnisse bei Luftstandardmessungen	54
3.10	Gas- und Wasserblank Signale	55
3.11	Kalibrationskurven	56
4.1	Verteilung des nicht-tritogenen ^3He und absolute Fehler der Tritiumproben	71
4.2	Tritiumkonzentration im Wasserdampf des Flaschenlagers	75
5.1	Fehler der Mehrfachmessungen	79
5.2	Interkalibrationsmessungen	81
5.3	Kontamination der Proben	84

5.4	Tritium-Profil M11/5 Station # 134	85
6.1	Oberflächenzirkulation des Südatlantiks	92
6.2	Schematischer Schnitt der Wassermassen des Südatlantik	93
7.1	zonal gemittelte Tritium-Oberflächenkonzentration des Südatlantiks für den Zeitraum 1960 – 1992	101
7.2	Tritium-Oberflächenkonzentration 1992	102
7.3	relative F11-Sättigung an der Oberfläche	104
7.4	F11/Tritium Verhältnisse an der Oberfläche	105
7.5	Zeitliche Entwicklung der F11/Tritium-Verhältnisse	106
7.6	F11-Tritium-Oberflächenkonzentrationen für verschiedene Breiten	107
8.1	Stationskarte	111
8.2	vertikale Tritiumverteilung M15 19°S (A9)	112
8.3	Tritium-Salzgehalt Diagramm M15 19°S (A9)	113
8.4	vertikale Verteilungen von Tritium, tritiogenem ³ He, Tritium- ³ He-Alter und stabilem Tritium M15, 19°S	114
8.5	F11/Tritium-Verhältnisse gegen Dichte σ_0 M15/3 19°S (A9)	116
8.6	F11/Tritium-Verhältnisse im Oberflächenwasser gegen die Zeit	117
8.7	vertikale Tritiumverteilung 9°W (A14)	119
8.8	Tritiumverteilung der obersten 2000 m 9°W (A14)	120
8.9	vertikale Tritiumverteilung 10°O (A13)	121
8.10	Tritiumverteilung bis 2000 m 10°O (A13)	122
8.11	Tritium-Salz Diagramm für 9°W (A14) und 10°O (A13)	122
8.12	Vergleich von Tritium- und F11-Konzentrationen bei 11°S, 19°S und 22°S	123
8.13	Tritiumverteilung auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$	125
8.14	zonal gemittelte Tritiumverteilung auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$	126
8.15	F11-Verteilung auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$	126
8.16	F11/Tritium-Verhältnisse auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$	127
8.17	F11-Tritium-Alter auf der Isopykne $\sigma_0 = 27.0$	128
9.1	vertikale Tritiumverteilung in der Drake-Passage	132
9.2	Tritiumverteilung der obersten 1500 m in der Drake-Passage	133
9.3	Tritiumverteilung auf Isopyken in der Drake-Passage	134
9.4	F11-Verteilung Drake-Passage	135
9.5	F11/Tritium-Verhältnisse der obersten 1000 m Drake-Passage	135
9.6	vertikale Tritiumverteilung entlang 30°W (A23, JCR 10 1995)	136

9.7	Salzverteilung entlang 30°W (A23, JCR 10)	136
9.8	Tritiumverteilung der obersten 2000 m entlang 30°W (A23, JCR 10) . .	137
9.9	Tritiumverteilung auf Isopyknen σ_0 entlang 30°W (A23, JCR 10)	138
9.10	Tritiumverteilung entlang des Greenwich Meridians (ANT X/4)	139
9.11	Tritiumverteilung der obersten 2000 m entlang des Greenwich Meridians (ANT X/4)	139
9.12	F11-Verteilung entlang des Greenwich Meridians (ANT X/4)	140
9.13	Tritiumverteilung der obersten 2000 m entlang des Greenwich Meridians (M11/5)	141
9.14	Tritiumverteilung auf Isopyknen entlang des Greenwich Meridians (ANT X/4)	141
9.15	Tritiumverteilung auf Isopyknen entlang des Greenwich Meridians (M11/5)	142
9.16	F11/Tritium-Verhältnisse gegen Dichte entlang des Greenwich Meri- dians 1992 (ANT X/4)	142
9.17	F11/Tritium-Verhältnisse gegen Dichte entlang des Greenwich Meri- dians 1990 (M11/5)	143
9.18	Vergleich der F11/Tritium-Verhältnisse auf Dichte entlang des Green- wich Meridians 1990 und 1992	143
9.19	Tritium-Salz Diagramm für 30°W (A23, JCR 10)	144
9.20	Tritium-Salz Diagramm für den Greenwich Meridian (ANT X/4)	144
9.21	Vergleich von Tritium-Salz-Verhältnissen aus dem ACC	145
9.22	F11-Salz-Verhältnisse am Greenwich Meridian (ANT X/4)	146
9.23	Vergleich von F11-Salz-Verhältnissen aus dem ACC	146
9.24	Tritium-Dichte Diagramm ACC	148
9.25	F11-Dichte Diagramm ACC	149
10.1	Stationskarte der Expeditionen im Weddellmeer mit Beteiligung des Bremer Tracer Labors	151
10.2	vertikale Tritiumverteilung von der Antarktische Halbinsel bis Kapp Norvegia (ANT IX/2)	152
10.3	vertikale F11-Verteilung von der Antarktische Halbinsel bis Kapp Norvegia (ANT XIII/4)	153
10.4	F11/Tritium-Verhältnisse von der Antarktische Halbinsel bis Kapp Norvegia	154
10.5	Vergleich der Tritiumverteilungen am Kontinentalabhang an der Ant- arktischen Halbinsel und südlich der Süd-Orkney-Inseln (ANT IX/2, ANT X/4)	155
10.6	Vergleich der F11-Verteilungen am Kontinentalabhang an der Ant- arktischen Halbinsel und südlich der Süd-Orkney-Inseln (ANT XIII/4, ANT X/4)	156

10.7 Vergleich der F11/Tritium-Verhältnisse am Kontinentalabhang an der Antarktischen Halbinsel und südlich der Süd-Orkney-Inseln	157
10.8 Tritium-Dichte Diagramm vom Filchner-Ronne Schelf	158
10.9 Tritiumkonzentrationen im Schnee auf dem Meereis im Weddellmeer	159
10.10relative F11-Sättigung auf $\sigma_4 = 46.10$ im Weddellmeer	162
10.11relative F11-Sättigung auf $\sigma_4 = 46.12$ im Weddellmeer	163
10.12relative F11-Sättigung auf $\sigma_4 = 46.15$ im Weddellmeer	163
10.13relative F11-Sättigung am Boden im Weddellmeer und Südatlantik	164
10.14Topographie und Stationen in der Scotia See	165
10.15F11-Verteilung in der südlichen Scotia See	166
10.16vertikale Tritiumverteilung in der Scotia See bei $30^\circ W$	167
10.17Tritium-Dichte Diagramm aus der Scotia See $30^\circ W$	167
10.18F11-Verteilung am Nordrand des Weddellmeeres	168
10.19Salz-Verteilung am Nordrand des Weddellmeeres	169
10.20F11-Salz Diagramm am Nordrand des Weddellmeeres	170
10.21Vergleich der relativen F11-Sättigung zu verschiedenen Zeiten	171
10.22Ventilationsschema des Weddellmeeres	174

Literaturverzeichnis

- [AjLa59] Ajenzenberg-Selove F., Lauritzen T. (1959), "Energy Levels of Light nuclei. VI", *Nuclear Physics* **11**, S.1 – 340
- [Albe59] Albenesius E.L. (1959), "Tritium as a product of fission", *Phys. Res. Lett.* **3**, S.274
- [AlNi48] Aldrich L. T., Nier A.O. (1948), "The occurrence of ^3He in natural sources of helium", *Phys. Rev.* **74**, S.1590 – 1594
- [AlCo39] Alvarez L.W., Cornog R. (1939), "Helium and Hydrogen of mass 3", *Phys. Rev.* **56**, S.613
- [AnKa82] Andrews J.N., Kay R.L.F. (1982), "Natural production of tritium in permeable rocks", *Nature* **298**, S.361 – 363
- [Andr96] Andrié C. (1996), "Chlorofluoromethanes in the Deep Equatorial Atlantic Revisited", *The South Atlantic*, Hrsg.: Wefer G., Berger W.H., Siedler G., Webb D.J., Springer Verlag Berlin, S.273 – 288
- [Atom96] *Atomwirtschaft* **41 (3)**, (1996), S.209, S.221
- [AURP82] Association of University Radiation Protection Officers (1982), "Health Physics Aspects of The Use of Tritium", *Occupational Hygiene Monograph* **6**. Hrsg: Martin E.B.M., Science Review Ltd
- [Bain63] Bainbridge A.E. (1963), "Tritium in the North Pacific Surface Water". *J. Geophys. Res.* **68**, S.3785 – 3789
- [BaMo95] Bansal S.L., Mohindra R.K. (1995), "Trends and establishment of shell effects in (n,D), (n,T) and (n, ^3He) reaction cross sections around 14MeV". *Indian J. Phys.* **63A**, S.361 – 369
- [BaCr95] Barber M., und Crane D. (1995), "Current flow in the north-west Weddell Sea", *Antarctic Science* **7**, S.39 – 50
- [BaKi] Baumgärtner F., Kim M.A. (1990), "Isotope Effects in the Equilibrium and Non-equilibrium Vaporization of Tritiated Water and Ice". *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **41**, S.395 – 399
- [Baye89] Bayer R., Schlosser P., Bönisch G., Rupp H., Zaucker F., Zimmek G. (1989). "Performance and Blank Components of a Mass Spectrometric System for Routine Measurement of Helium Isotopes and Tritium by ^3He -Ingrowth-Method", *Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Jahrgang 1989. 5.Abandlung*. Springer Verlag, Berlin, S.241 – 279

- [BaSc91] Bayer R., und Schlosser P. (1991), "Tritium profiles in the Weddell Sea", *Marine Chemistry* **35**, S.123 – 136
- [Baye96] Bayer R. (1996). pers. Mitteilungen, IUP Heidelberg
- [BeLi57] Begemann F., und Libby W.F. (1957), "Continental water balance, ground water inventory and storage times, surface ocean mixing rates and world-wide water circulation patterns from cosmic-ray and bomb-tritium", *Geochimica et Cosmochimica* **12**, S.277 – 296
- [Bege61] Begemann F. (1961), "Der natürliche Tritiumhaushalt der Erde und die Frage seiner zeitlichen Variation", *Chimia* **16**, S.1 – 15
- [BeRo96] Beining P., Roether W. (1996), "Temporal evolution of CFC 11 and CFC 12 concentrations in the ocean interior", *J. Geophys. Res.* **101 C7**, S.16455 – 16464
- [BeGo96] Belkin I.M., Gordon A.L. (1996), "Southern Ocean fronts from the Greenwich Meridian to Tasmania", *J. Geophys. Res.* **101 C2**, S.3675 – 3696
- [BeKr80] Benson B.B., Krause Jr D. (1980), "Isotopic fractionation of helium during solution: a probe for the liquid state", *J. Solution Chemistry* **9**, S.895 – 909
- [Bers88] Bersch, M. (1988), "On deep convection in the Weddell Gyre", *Deep-Sea Res.* **35**, S.1269 – 1296
- [Bers92] Bersch M., Becker G.A., Frey H., Koltermann K.P. (1992), "Topographic effects of the Maud Rise on the stratification and circulation of the Weddell Gyre", *Deep-Sea Res.* **39**, S.303 – 331
- [Beth40] Bethe H.A., Korff S.A., Placzek G. (1940), "On the Interpretation of Neutron Measurement in Cosmic Radiation", *Phys. Rev.* **57**, S.573 – 587
- [Bish61] Bishop K.F., Delafield H.J., Eggleton A.E.J., Peabody C.O., Taylor B.T. (1961), "The Tritium Content of the atmospheric methane", *Symposium on the Detection and Use of Tritium in the Physical and Biological Science*, Vienna, Paper No.TTS/79
- [Bonk80] Bonka H. (1980), "Produktion und Freisetzung von Tritium und Kohlenstoff 14 durch Kernwaffenversuche, Testexplosionen und kerntechnische Anlagen, einschließlich Wiederaufbereitungsanlagen", *STH Berichte* **12**, Strahlenschutzprobleme im Zusammenhang mit der Verwendung von Tritium und Kohlenstoff-14 und ihren Verbindungen, Hrsg.: Stieve F.E., Kistner G., S.17 – 26
- [Broe79] Broecker W.S. (1979), "A Revised Estimate for the Radiocarbon Age of North Atlantik Deep Water", *J. Geophys. Res.* **84 C6**, S.3218 – 3226
- [Broe86] Broecker W. S., Peng T. H., und Östlund G. (1986), "The Distribution of Bomb Tritium in the Ocean", *J. Geophys. Res.* **91 C12**, S.14331 – 14344
- [Broe87] Broecker W.S. (1987), "Unpleasant surprises in the Greenhouse", *Nature* **296**, S.620 – 623
- [BrDe89] Broecker W.S., Denton G.H. (1989), "The role of ocean-atmosphere reorganization in glacial cycles", *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, S.2465 – 2501

- [Broe95] Broecker W.S., Sutherland S., Smethie W., Peng T.-H., und Östlund G. (1995), "Oceanic radiocarbon: Separation of the natural and bomb components", *Global Biogeochemical Cycles* **9**, S.263 – 288
- [Broo81] Brooks J.M, Reid D.F., Bernard B.B. (1981), "Methane in the Upper Water Column of the Northwestern Gulf of Mexico", *J. Geophys. Res.* **86**, S.11029 - 11040
- [BrPi77] Bryden H.L., Pillsbury R.D. (1977), "Variability of Deep Flow in the Drake Passage from Year-Long Current Measurements", *J. Phys. Oceanogr.* **7**, S. 803 – 810
- [Buls97] Bulsiewicz K. (1997), pers. Mitteilung, IUP Bremen
- [Burg79] Burger L.L. (1979), "Distribution and Reaction of Tritiated Hydrogen and Methane", *Proc. Int. Symp. on Behavior of Tritium in the Environment IAEA SM 232*, S.47 – 64
- [BuLi55] v.Buttler H., Libby W.F. (1955), "Natural Distribution of cosmic-ray produced tritium II.", *J. Inorganic and Nuclear Chemistry* **1**, S.75 – 91
- [Butz] Butzin M. (1997), Dissertation in Vorbereitung, IUP Bremen
- [CaFo75] Carmack E.C., Foster D.T. (1975), "Circulation and distribution of oceanographic properties near the Filchner Ice Shelf", *Deep-Sea Res.* **22**, S.77 – 90
- [Clar76] Clarke W.B., Jenkins W.J., Top Z., (1976), "Determination of Tritium by Mass Spectrometric Measurement of ^3He ", *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **27**, S.515 – 522
- [Cole96] Coles V. J., McCartney M. S., Olson D. B., Smethie W. M., Jr. (1996), "Changes in Antarctic Bottom Water properties in the western South Atlantic in the late 1980s", *J. Geophys. Res.* **101**, S. 8957 – 8970
- [CoEw74] Connary, S. D., M. Ewing (1974), "Penetration of Antarctic Bottom Water from the Cape Basin into the Angola Basin", *J. Geophys. Res.* **79**, S.463 – 469
- [CoSe86] Conrad R., Seiler W. (1986), "Exchange of CO and H₂ between Ocean and Atmosphere" in *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling* Hrsg.: P. Buat-Ménard, Nato ASI SeriesC Vol.195, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht, Niederlande S. 269 – 282
- [CRC] "Handbook of Chemistry and Physics", CRC-Press, 53rd Edition. The Chemical Rubber Co., Ohio, USA
- [Crai57] Craig H. (1957), "Distribution, Production Rate, and Possible Solar Origin of Natural Tritium", *Physical Review* **105**, S.1125 – 1127
- [CrCl70] Craig H., Clarke W.B. (1970), "Oceanic ^3He : contribution from cosmogenic tritium", *Earth and Planet. Sci. Lett.* **9**, S.45 – 48
- [CyYa92] Cynar F.J., Yayanos A.A. (1992), "The Distribution of Methane in the Upper Waters of the Southern California Bight", *J. Geophys. Res.* **97**, S.11269 – 11285

- [DAns92] D'Ans – Lax (1992), "Taschenbuch für Chemiker und Physiker", 4.Aufl. Bd.1, Springer Verlag Berlin
- [DaEm90] Davidson T.A., Emerson D.E. (1990), "Direct Determination of the Helium 3 Content of Atmospheric Air by Mass Spektrometry", *J. Geophys. Res.* **95**, S.3565 – 3569
- [Dick93] Dickson B.R. (1993), "RRS Discovery Cruise 200: The Deployment Phase of the Antarctic Deep Outflow Experiment (ADOX-1)", *Sigma UK WOCE letters* **10**, S.6 – 7
- [Dick94] Dickson B.R. (1994), "Multiple Tracers of the Antarctic Deep Outflow from its Source to the Madagascar Basin", *Sigma Uk WOCE Letter* **13**, S.8 – 12
- [DöAt92] Dökmen S., Atasoy H. (1992), "Trends in (n,t) cross-sections around 14MeV", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B72**, S.16 – 18
- [DoJe88] Doney S.C., Jenkins W.J. (1989), "The effect of boundary conditions on tracer estimates of thermocline ventilation rates", *J. Marine Research* **46**, S.947 – 965
- [Done92] Doney S.C., Glover D.M., Jenkins W.J. (1992), "A model function of the global bomb tritium distribution in precipitation, 1960 – 1986", *J. Geophys. Res.* **97**, S.5481 – 5492
- [Doje94] Doney S.C., Jenkins W.J. (1994), "Ventilation of the Deep Western Boundary Current and Abyssal Western North Atlantic Estimates from Tritium and ³He Distributions", *J. Phys. Oceanogr.* **24**, S.638 – 659
- [Done95] Doney S.C., Jenkins W.J., Bullister J.L. (1995), "A comparison of ocean tracer dating techniques on a meridional section in the eastern North Atlantic", *Deep-Sea Res.* eingereicht
- [Dore73] Doremus R. H. (1973), "Glass Science", John Wiley & Sons, New York
- [DrRo78] Dreisigacker E., W. Roether (1978), "Tritium and ⁹⁰Sr in north Atlantic surface water", *Earth and Planetary Science Letters* **38**, S.301 – 312
- [EmMe86] Emery W.J., Meincke J., (1986), "Global water masses summary and review", *Oceanologica Acta* **9** Nr.4, S.383 – 391
- [Evan74] Evans E.A. (1994), "Tritium and its Compounds", zweite Auflage, Butterworth & Co, London
- [Fahr94a] Fahrbach E., Peterson R.G., Rohardt G., Schlosser P., Bayer R. (1994), "Suppression of bottom water formation in the southeastern Weddell Sea", *Deep-Sea Res.* **41**, S.389 – 411
- [Fahr94b] Fahrbach E., Rohardt G., Schröder M., Strass V. (1994), "Transport and Structure of the Weddell Gyre", *Annales Geophysicae* **12**, S.840 – 855
- [Fahr95a] Fahrbach E., Schröder M., Klepikov A. (1995), "Circulation and Water Masses in the Weddell Sea", *AWI Berichte aus dem Fachbereich Physik* **65**, Bremerhaven

- [Fahr95b] Fahrbach E., Rohardt G., Schröder M., Strass V., Wisotzki A. (1995). "Formation and Discharge of Deep and Bottom Water in the Northwestern Weddell Sea", *J. Mar. Res.* **53**, S.515 – 538
- [Falt50] Falting V., Harteck P. (1950), "Der Tritiumgehalt der Atmosphäre" *Z. Naturf.* **5a**, S.438
- [Fieg92] Fiege A. (Hrsg.) (1992), "Tritium", **KFK5055**, Forschungszentrum Karlsruhe
- [Fine88] Fine R.A., Warner M.J., Weiss R.F. (1998), "Water mass modification at the Agulhas Retroflection: chlorofluoromethane studies", *Deep-Sea Res.* **35**, S.311 – 332
- [Fire61] Fireman E.L., deFilice J., Tilles D. (1961), "Solar flare tritium in a recovered satellite", *Phys. Rev.* **123**, S.1935 – 1936
- [Flam62] Flamm E., Lingenfelter R.E., MacDonald G.J.F., Libby W.F. (1962), "Tritium and Helium3 in Solar Flares and Loss of Helium from the Earth's Atmosphere", *Science* **116**, S.48 – 49
- [Fold85a] Foldvik A., Gammelrød T., Tørresen T. (1985), "Oceanographic conditions on the Weddell Sea Shelf during the German Antarctic Expedition 1979/80", *Polar Research* **3**, S.209 – 226
- [Fold85b] Foldvik A., Gammelrød T., Tørresen T. (1985), "Circulation and water masses on the southern Weddell Sea Shelf", *Oceanology of the Antarctic Continental Shelf (Antarctic Research Series)* **43**, S.5 – 20
- [FoCa76] Foster T.D., Carmack E.D. (1976), "Frontal zone mixing and Antarctic Bottom Water formation in the southern Weddell Sea", *Deep-Sea Res.* **23**, S.301 – 317
- [FoMi84] Foster T.D., Middleton J.H. (1984), "The oceanographic structure of the eastern Scotia Sea – I: Physical oceanography", *Deep-Sea Res.* **31**, S.529 – 550
- [Post80] Foster T.D., Garrison D.L., Michel R.L., und Tørresen T. (1980), "International Weddell Sea Oceanographic Expedition 1980", *Antarctic Journal* **15**, S.89 – 90
- [Fost87] Foster T.D., Foldvik A., Middleton J.H. (1987), "Mixing and bottom water formation in the shelf break region of the southern Weddell Sea", *Deep-Sea Res.* **34**, S.1771 – 1794
- [GaSp89] Gabowitsch E., Spannagel G. (1989), "Tritium handling systems", *Kerntechnik* **53** Nr.3
- [Gamm94] Gammelrød T., Foldvik A., Nøst O.A., Skagseth Ø., Anderson L.G., Fogelqvist E., Olsson K., Tanhua T., Jones E.P., Østerhus S. (1994). "Distribution of Water Masses on the Continental Shelf in the Southern Weddell Sea". *The Polar Oceans and Their Role in Shaping the Global Environment* American Geophysical Union, Geophysical Monograph Series 84, S.159 – 176
- [Gat80] Gat J.R. (1980), "The Isotopes of Hydrogen and Oxygen in Precipitation". *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* **Vol 1**, Hrsg.: Fritz P. Fontes J., Amsterdam

- [Gerl71] Gerling E.K., Mamyrin B.A., Tolstikhin I.N., Yakovleva S.S. (1971), "Helium Isotope in some Rocks", *Geochem. Int.* **10**, S.755 – 761
- [Gile58] Giletti B.J., Bazan F., Kulp J.L. (1958), "The Geochemistry of tritium", *Trans. Amer. Geophys. Union* **39**, S. 807 – 818
- [Gill82] Gill A.E. (1982), "Atmosphere – Ocean Dynamics", Academic Press Inc., International Geophysics Series, San Diego
- [Glan91] Glandorf, J. (1991), "Massenspektrometrische Messung von Helium- und Neon-Isotopen", Diplomarbeit, Universität Bremen
- [Glüc46] Glückauf, E. (1946), "A microanalysis of the helium and neon contents of Air", *Proc. Roy. Soc. London Series A*, **185**, S.98 – 119
- [GoWa60] Gonzalez-Vidal J., Wade W.H. (1960), "Survey of Tritium-Producing Nuclear Reactions", *Phys. Rev.* **120**, S.1354 – 1359
- [Gord78] Gordon A.L. (1978), "Deep Antarctic Convection West of Maud Rise", *J. Phys. Oceanogr.* **8**, S.600 – 612
- [GoNo78] Gordon A.L., Nowlin Jr. W.D. (1978), "The Basin Water of the Bransfield Strait", *J. Phys. Oceanogr.* **8**, S.258 – 264
- [Gord81] Gordon A.L. (1981), "Weddell deep water: Source and variability", *Antarctic Journal* **16**, S.99 – 100
- [GoDa92] Gouretski V.V., Danilow A.I. (1992), "Weddell Gyre: structure of the eastern boundary", *Deep-Sea Res.* **40**, S.561 – 582
- [Gros97] Grosfeld K., Schröder M., Fahrbach E., Gerdes R., (1997) "Thermohaline circulation and hydrography in front of and beneath the Filchnershelfeis, Antarctica", Manuskript, Alfred-Wegener Institut Bremerhaven
- [Gros51] Grosse A.V., Johnston W.H., Wolfgang R.L. Libby W.F. (1951), "Tritium in Nature" *Science* **113**, S.1 – 2
- [Hebe90] Hebert D. (1990), "Tritium in der Atmosphäre: Quellen, Verteilung, Perspektive", *Freiberger Forschungsheft* **C443**, Leipzig
- [Heid71] Heidbreder E., Pinkau K., Reppin C., Schönfelder V. (1971), "Measurements of the Distribution in Energy and Angle of High-Energy Neutrons in the Lower Atmosphere", *J. Geophys. Res.* **76**, S.2905 – 2916
- [Herr84] Herr F.L. (1984), "Dissolved hydrogen in Eurasian arctic waters", *Tellus* **36B**, S.55 – 66
- [HeBa78] Herr F.L., Barger W.R. (1978), "Molecular hydrogen in the near surface atmosphere and dissolved in waters of the tropical North Atlantic", *J. Geophys. Res.* **83**, S.6199 – 6205
- [Hill41] Hill R.D. (1941), "Production of ^3He ", *Physic. Rev.* **59**, S.103
- [Hogg82] Hogg N.G., Biscaye P., Gardner W., Schmitz Jr. W.J. (1982), "On the transport and modification of Antarctic Bottom Water in the Vema Channel", *J. Mar. Res.* **40** (Suppl.), S.231 – 263

- [Holf94] Holfort J. (1994), "Großräumige Zirkulation und meridionale Transporte im Südatlantik", *Berichte IfM Kiel*, Nr. 260, Kiel
- [Holl66] Holland L. (1966), "The Properties of Glass Surfaces", Chapman and Hall, London
- [IAEA67] IAEA (1967), "Tritium and Other Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle", *Technical Reports Series No.73*, Wien
- [IAEA67a] IAEA (1967), "Isotopes in Hydrology", *Isotopes in Hydrology SM- 83*, Wien
- [IAEA68] IAEA (1968), "Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology", *Technical report Series 91*, Wien
- [IAEA81a] IAEA proceedings (1981), "Methods of Low-Level Counting and Spectrometry", *IAEA SM-252*, Wien
- [IAEA81b] IAEA proceedings (1981), "Low-Level Tritium Measurement", *IAEA TECDOC-246*, Wien
- [IAEA92] IAEA (1992), "Statistical Treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation", *Technical Report Series 331*, Wien
- [IAEA94] IAEA (1994), "Environmental Isotope Data No.10: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation (1988 - 1991)", *Technical Report Series 371*, Wien
- [Iked66] Ikeda M., Yanagi T., Shinozaki Y. (1966), "Measurement of Leakage Tritium from Tritium Self-luminous Paints", *Radioisotopes 15*, S.19 - 21
- [Jaco68] Jacobs D.G. (1968), *Sources of tritium and its behavior upon release to the environment* U.S. Atomic Energy Commission/Division of Technical Information U.S., AEC Critical Review Series TID-24635, Washington DC
- [Jamo92] Jamous D., Mémery L., Andrié C., Jean-Baptiste P., Merlivant L. (1992). "The Distribution of Helium3 in the Deep Western and Southern Indian Ocean". *J. Geophys. Res.* **97**, S.2243 - 2250
- [Jean92] Jean-Baptiste P., Mantsi F., Dapoigny A., Stievenard M. (1992), "Design and performance of a Mass Spectrometric Facility for Measuring Helium Isotopes in Natural Waters and for Low-Level Tritium Determination by the ^3He Ingrowth Method", *Int J. Appl. Radiat. Isotopes 43*, S.881 - 891
- [Jenk72] Jenkins W.J., Beg M.A., Clarke W.B., Wangersky P.J., Craig H. (1972), "Excess ^3He in the Atlantic Ocean", *Earth and Planetary Science Letter 16*, S.122 - 126
- [JeCl76] Jenkins W.J., Clarke W.B., 1976, "The distribution of ^3He in the western Atlantic Ocean", *Deep-Sea Res.* **23**, S.481 - 494
- [Jenk80] Jenkins W.J. (1980), "Tritium and ^3He in the Sargasso Sea", *J. Mar. Res.* **38**, S.533 - 569
- [Jenk83] Jenkins W.J., Lott D.E., Pratt M.W., Boudreau R.D. (1983), "Anthropogenic tritium in South Atlantik bottom water", *Nature 305*, S.45 - 46

- [Jenk87] Jenkins W. J. (1987), “ ^3H and ^3He in the Beta Triangle: observations of Gyre Ventilation and Oxygen Utilisation Rates”, *J. Phys Oceanogr.* **17**, S.763 – 783
- [Jenk88] Jenkins W.J. (1988), “The use of anthropogenic tritium and helium3 to study subtropical gyre ventilation and circulation”, *Phil Trans. R. Soc. Lond. A* **325**, S.43 – 61
- [Jenk96] Jenkins W.J. (1996), persönliche Mitteilungen, WHOI, Mass. USA
- [Jouz82] Jouzel J., Merlivat L., Mazaudier D., Pourchet M., Lorius C. (1982), “Natural Tritium Deposition over Antarctica and Estimation of the Mean Global Production Rate”, *Geophys. Res. Lett* **9**, S.1191 – 1194
- [Kaha69] Kahane A., Klinger J., Philippe M. (1969), “Dopage selectif de la Glace Monocristalline avec de l’Helium et du Neon”, *Solid State Communications* **7**, S.1055 – 1056
- [Karo70] Karol I. L. (1970), “Numerical Model of the Global Transport of Radioactive Tracers for Instantaneous Sources in the Lower Atmosphere”, *J. Geophys. Res.* **73**, S.3589 – 3598
- [Kath84] Kathren R. L. (1984), “Radioactivity in the Environment: Sources, Distribution and Surveillance”, Harwood academic publishers, Washington
- [KaLi54] Kaufmann S., Libby W.F. (1954), “The natural distribution of tritium”, *Phys. Rev.* **93**, S.1337 – 1344
- [Koma79] Kodama M., Nakai K., Kawasaki S., Wada M. (1979), “An Application of cosmic-ray neutron measurement to the determination of the snow- water equivalent”, *Journal of Hydrology* **41**, S.85 – 92
- [KoKo93] Konobeyev A.Y., Korovin Y.A. (1993), “Tritium production in materials from C to Bi irradiated with nucleon of intermediate and high energies”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **B82**, S.103 – 115
- [Kost89] Koster R.D., Broecker W.S., Jouzel J., Suozzo R.J., Russell G.L., Rind D., White J.W.C. (1989), “The global geochemistry of bomb-produced tritium: general circulation model compared to available observations and traditional interpretations”, *J. Geophys. Res.* **94**, S.18305 – 18326
- [KrZe79] Krejčí K., Zeller Jr. A. (1979), “Tritium pollution in the Swiss luminous compound industry”, in *Behavior of Tritium in the Environment* (IAEA SM-232/11), S.65 – 78, IAEA Wien
- [KuSc65] Kunz W., Schintlmeister I. (1965), “Tabellen der Atomkerne, Teil II Kernreaktionen”, Akademie Verlag Berlin 1022
- [Kurz86] Kurz M.D. (1986), “In situ production of terrestrial cosmogenic helium and some applications to geochronology”, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, S.2855 – 2862
- [LANL96] Los Alamos National Laboratories, <http://t2.lanl.gov/cgi-bin/decay>
- [LaPe62] Lal D., Peters B. (1962), “Cosmic Ray Produced Isotopes and their Application to Problems in Geophysics”, *Progress in Elementary Particle and Cosmic Ray Physics* **6**, S.1 – 74

- [LaPe67] Lal D., Peters B. (1967), "Cosmic Ray Produced Radioactivity on the Earth", *Handbuch der Physik* **46/2**, Hrsg.: Flüge S., Springer Verlag Berlin, S.551 – 612
- [Lal87] Lal D. (1987), "Production of ^3He in terrestrial rocks", *Chemical Geology (Isotope Science Section)* **66**, S.89 – 98
- [Lal91] Lal D. (1991), "Cosmic ray labeling of erosion surfaces: in situ nuclide production rates and erosion models", *Earth and Planetary Science Letters* **104**, S.424 – 439
- [LeLi68] Leventhal J.S., Libby W.F (1968), "Tritium Geophysics from 1961 – 1962 Nuclear Tests", *J. Geophys. Res.* **73,8**, S.2715 – 2719
- [Libb54] Libby W.F. (1954), "Tritium in Nature", *Scient. Am.* **190(4)**, S.38 – 42
- [Libb59] Libby W.F. (1959), "Tritium in Hydrology and Meteorology" in *Research in geochemistry Vol.1*, Hrsg.: Abelson P.H., Wiley, New York
- [Liss83] Liss P.S. (1983), "Gas Transfer: Experiments and Geochemical Implications". *Air - Sea Exchange of Gases and Particles*, Hrsg.: Liss P.S., Slinn W.G.N., NATO ASI SeriesC Nr.108 , Dordrecht, Niederlande, S. 241 – 298
- [Liu94] Liu B., Phillips F.M., Fabryka-Martin J.T., Fowler M.M., Stone W.D. (1994), "Cosmogenic ^{36}Cl accumulation in unstable landforms 1. Effects of the thermal neutron distribution", *Water Resources Research* **30**, S.3115 – 3125
- [Ludi97] Ludin A., Wepperling R., Bönisch G., Schlosser P. (1997), "Mass Spectrometric measurement of helium isotopes and tritium in water samples", eingereicht bei *Applications of Trace Substance Measurements to Oceanographic Problems*, Hrsg.: Schlosser P., Smethie W.M., Toggweiler J.R., Proceedings of the Maurice Ewing Symposium.
- [Lupt73] Lupton J.E. (1973), " Direct Accretion of ^3He and ^3H from Cosmic Rays", *J. Geophys. Res.* **78** , S. 8330 – 8337
- [LuGa91] Lupton J., Graham D. (1991), "Comment on a Ten-Year Decrease in the Atmospheric Helium Isotope Ratio Possibly caused by Human Activity", by Y. Sano et al.", *Geophys. Res. Letters* **18**, S.482 – 485
- [Lütj96] Lütjeharms J.R.E. (1996), "The Exchange of Water between the South Indian and South Atlantic Ocean", *The South Atlantic*, S.125 – 162
Hrsg.: Wefer G., Berger W.H., Siedler G., Webb D.J., Springer Verlag Berlin
- [MaTo84] Mamyrin B.A., Toltstikhin I.N. (1984), "Helium Isotope in Nature". Elsevier Amsterdam
- [Mant91] Mantsi F., Beauverger C., Poisson A., Metztl N. (1991), "Chlorofluoromethanes in the western Indian sector of the Southern Ocean and their relations with geochemical tracers", *Marine Chemistry* **35**, S.151 – 167
- [MaRe95] Mantyla A.W., Reid J.L. (1995), "On the origins of deep and bottom waters of the Indian Ocean" *J. Geophys. Res.* **100** C2, S.2417 – 2439
- [MAP87] MAP Firmenschrift (1987), Mass Analyser Products. Großbritannien

- [Mark88] Mark J.C., Davies T.D., Hoenig M.M., Leventhal P.L. (1988), "The Tritium Factor as a Forcing Function in Nuclear Arms Reduction Talks", *Science* **241**, S.1166 – 1168
- [Mart63] Martell E.A. (1963), "On the inventory of artificial tritium and its occurrence in atmospheric methane", *J. Geophys. Res.* **68**, S.3759 – 3769
- [Maso77] Mason A.S. (1977), "Atmospheric HT and HTO: 4. Estimation of Atmospheric Hydrogen Residence Time From Interhemispheric Tritium Gas Transport", *J. Geophys. Res.* **82**, S.5913 – 5916
- [MaÖs79] Mason A. S., Östlund H.G. (1979), "Atmospheric HT and HTO: V. Distribution and large-scale circulation", in: Proc. Int. Symp. on Behavior of Tritium in the Environment, IAEA-SM-232/62, IAEA Wien
- [Mens96] Mensch M., Simon A., Bayer R. (1996), "Tritium and CFC Input Functions for the Weddell Sea", eingereicht bei *Applications of Trace Substance Measurements to Oceanographic Problems*, Hrsg.: Schlosser P., Smethie W.M., Toggweiler J.R., Proceedings of the Maurice Ewing Symposium.
- [Mens97] Mensch M., Bayer R., Bullister J.L., Schlosser P., Weiss R.F. (1997), "The Distribution of CFCs and Tritium in the Weddell Sea during the Mid 1980s", *Progress in Oceanography* in Druck
- [Mere96] Meredith M.P., Van Scoy K.A., Watson A.J., Locarnini R.A. (1996), "On the use of carbon tetrachloride as a transient tracer of Weddell Sea Deep and Bottom Waters", Manuskript, School of Environmental Science, University of East Anglia, Norwich UK
- [Mich78] Michel R.L. (1978), "Tritium Distributions in the Weddell Sea Water Masses", *J. Geophys. Res.* **83** C12, S. 6192 – 6198
- [MoPi55] Morisson P., Pine J. (1995), "Radiogenic origin of the helium isotopes in rock", *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **62**, S.69 – 92
- [MüRo67] Münnich K.O., Roether W. (1967), "Transfer of Bomb ¹⁴C and Tritium from the Atmosphere to the Oceans. Internal Mixing of the Ocean on the Basis of Tritium and ¹⁴C Profiles", *IAEA SM-87/22*, Wien
- [MuGo] Muench R.D., Gordon A.L. (1995), "Circulation and transport of water along the western Weddell Sea margin", *J. Geophys. Res.* **100**, S.18503 – 18515
- [Murp93] Murphy Jr. C.E. (1993), "Tritium transport and cycling in the environment". *Health Physics* **65**, S.683 – 697
- [NCRP85] National Council on Radiation Protection and Measurements (1985). Mann E.B. (Hrsg); "A Handbook of Radioactivity Measurement Procedures". *NCRP Report No.58, 2.Ausgabe*, Anhang III S.368, Bethesda MD. USA
- [Nir66] Nir A., Kruger S.T., Lingenfelter R.E., Flamm E.J., "Natural Tritium", *Rev. Geophys.* **4** (1966), S.441 – 456
- [NOAA] National Oceanic and Atmospheric Administration. Global Relief Data Etopo5 (National Geographic Data Center), Washington

- [NoZe88] Nowlin, Jr., W. D., W. Zenk (1988), "Westward bottom currents along the margin of the south Shetland island arc", *Deep-Sea Res.* **35**, S.269 – 301
- [Numa90] Numata S., Amana H., Minami K. (1990), "Diffusion of Tritiated Water in Cement Materials", *J. Nucl. Materials* **171**, S.373 – 380
- [OkMo93] Okada S., Monoshima N. (1993), "Overview of Tritium: Characteristics, Sources and Problems", *Health Physics* **65**, S.595 – 609
- [Olip34] Oliphant M.L.E., Harteck P., Rutherford E. (1934), *Proc. R. Soc.* **144A**, S.692
- [Oliv84] Oliver B.M., Bradley J.B., Farrar H. (1984), "Helium concentration in the earth's lower atmosphere", *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, S.1759 – 1767
- [Oliv87] Oliver B.M., Farrar IV H., Bretscher M.M. (1987), "Tritium Half-life Measured by Helium-3 Growth", *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **38**, S.959 – 965
- [Oliv89] Oliver B.M., Bretscher M.M., Farrar IV H. (1989), "Mass Spectrometric Determination of the Absolute Tritium Activities of NBS Tritiated Water Standards", *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **40**, S.199 – 208
- [Orsi93] Orsi A.H., Nowlin Jr. W.D., Whitworth III. T. (1993), "On the circulation and stratification of the Weddell Gyre", *Deep-Sea Res.* **40**, S.169 – 203
- [Orsi95] Orsi A.H., Whitworth III T., Nowlin Jr W.D. (1995), "On the meridional extent and fronts of the Antarctic Circumpolar Current", *Deep-Sea Res.* **43**, S.641 – 673
- [Östl73] Östlund H.G. (1973), "Tritium in the Atmosphere and Ocean", in *Tritium*, Hrsg. Moghissi A.A., Carter M.W., Phoenix, Las Vegas Messengers Graphics Publishers, Phoenix, Las Vegas
- [Owen91] Owens N.J.P., Law C.S., Mantoura R.F.C., Burkill P.H., Liewellyn C.A. (1991), "Methane flux to the atmosphere from the Arabian Sea", *Nature* **354**, S.293 – 296
- [PaSi80] Patterson S.L., Sievers H.A. (1980), "The Weddell-Scotia Confluence", *J. Phys. Oceanogr.* **10**, S.1584 – 1610
- [PeWh89] Peterson R.G., Whitworth III T. (1989), "The Subantarctic and Polar Fronts in Relation to Deep Water Masses Through the Southwestern Atlantic", *J. Geophys. Res.* **94**, S.10817 - 10838
- [PeSt91] Peterson R.G. Stramma L. (1991), "Upper-level circulation in the South Atlantic", *Progress in Oceanography* **6**, S.1 – 70
- [Puds88] Pudsey C.J., Barker P.F., Hamilton N. (1988), "Weddell Sea Abyssal sediments a record of Antarctic Bottom Water flow", *Marine Geology* **81**, S.289 – 314
- [QaWö78] Qaim S.M., Wölfe R. (1978), "Tritium emission in the interaction of fast neutrons with nuclei", *Nuclear Physics* **A295**, S.150 – 162
- [Rau93] Rau I. (1993), "Untersuchungen systematischer Fehler bei der massenspektrometrischen Messung von Helium und Neon", Diplomarbeit, Universität Bremen

- [Rodr93] Rodriguez J. (1993), "Beiträge zur Verteilung von ^{39}Ar im Atlantik", Dissertation. Universität Bern
- [Roet67] Roether W. (1967), "Tritium im Wasserkreislauf", Dissertation, Universität Heidelberg
- [RoFu88] Roether W., Fuchs G. (1988), "Water mass transport and ventilation in the Northeast Atlantic derived from tracer data", *Phil. Trans. R. Soc. London A* **325**, S.63 – 69
- [Roet89] Roether W. (1989), "On Oceanic Boundary Conditions for Tritium, on tritium- ^3He , and on the tritium- ^3He age concept", in: *Ocean Circulation Models: Combining data and Dynamics*, S.377 – 407 Hrsg.: D.L.T. Anderson and J. Willebrand, Kluwer Academic Publisher, Hingham, Mass. USA
- [Roet93] Roether W. (1993), "Studying thermohaline circulation in the ocean by means of transient tracer data", in: *Ocean Processes in Climate Dynamics: Global and Mediterranean Examples*, Hrsg.: Malanotte-Rizzoli P., Robinson A. R., Kluwer Academic Publisher, Hingham, Mass. USA, S.157 – 171
- [Roet97] Roether W., Beitzel V., Sültenfuß J., Putzka A. (1997), "The Eastern Mediterranean Tritium Distribution 1987", *J. Mar. Systems*, angenommen
- [Roet97a] Roether W., Well R., Putzka A., Rüth C. (1997), "Component separation of oceanic helium", eingereicht bei *J. Geophys. Res.*
- [Roet97b] Roether W. (1997), persönliche Mitteilung, IUP Bremen
- [Roza91] Rozanski K., Gonfianttini R., Araguas-Araguas L. (1991), "Tritium in the Global Atmosphere: Distribution Patterns and Recent Trends", *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **17**, S. S523 – S536
- [Rüth97] Rüth C. (1997), Dissertation in Vorbereitung, IUP Bremen
- [Sano89] Sano Y., Wakita H., Makide Y., Tominaga T. (1989), "A Ten-Year in the Atmospheric Helium Isotope Ratio possibly caused by Human Activity", *Geophys. Res. Letters* **16**, S.1371 – 1374
- [SAVE92] South Atlantic Ventilation Experiment SAVE (1992), "Chemical, Physical and CTD Data Report", Scripps Institution of Oceanography, San Diego USA
- [Schl92] Schlosser P. (1992), "Tritium-Helium3 dating of waters un natural systems" in *Isotopes of noble gases as tracers in environmental studies*, S.123 – 145, IAEA panel proceedings series, Wien
- [Schl91] Schlosser P., Bullister J.L., Bayer R. (1991), "Studies of deep water formation and circulation in the Weddel Sea using natural and anthropogenic tracers", *Marine Chemistry* **35**, S.97 – 122
- [Schl96] Schlosser P. (1996), persönliche Mitteilung, LDEO New York
- [ScPo95] Schönhofer F., Pock K. (1995), "Incorporation of Tritium from Wrist Watches", *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* **197**, S.195 – 202
- [Schr96] Schröder M. (1996), persönliche Mitteilungen, AWI Bremerhaven

- [ScSc93] Schötzig U., Schrader H. (1993), "Halbwertszeiten und Photonen-Emissionswahrscheinlichkeiten von häufig verwendeten Radionukliden", 4. erweit. Aufl., Bericht der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt PTB-Ra-16/4, Braunschweig
- [ShCa91] Shannon, L. V. , Chapman, P. (1991), "Evidence of Antarctic Bottom Water in the Angola Basin at 32°S", *Deep-Sea Res.* **38**, S.1299 - 1304
- [Shen63] Shen S.P., Korff S.A., Neuburg H.A.C. (1963), "Tritium Content of Antarctic Snow", *Nature* **199**, S.60 - 61
- [Sied96a] Siedler G., Müller T.J., Onken R., Arhan M., Mercier H., King B.A., Saunders P.M., (1996), "The Zonal Sections in the South Atlantik", in: *The South Atlantic*, S.83 - 104 Hrsg.: Wefer G., Berger W.H., Siedler G., Webb D.J., Springer Verlag Berlin
- [Sied96b] Siedler G. (1996), persönliche Mitteilung, IfM Kiel
- [Simp61] Simpson J.A. (1991), "The production of tritons and ^{14}C in the terrestrial atmosphere by solar protons", *J. Geophys. Res.* **65**, S.1615 - 1616
- [Suck89] Suckow A. (1989), "Messung der Diffusions- und Permeationskonstanten von Helium in Gläsern", Diplomarbeit, Institut für Umwelphysik der Universität Heidelberg
- [SuTa95] Suga T., Talley L.D. (1995), "Antarctic Intermediate Water circulation in the tropical and subtropical South Atlantic", *J. Geophys. Res.* **100**, S.13441 - 13453
- [Sült92] Sültenfuß J. (1992), "Massenspektrometrische Tritium-Messung mit der ^3He -Anwachsmethode", Diplomarbeit, Universität Bremen
- [Sura92] Surano K.A., Hudson G.B., Failor R.A., Sims J.M., Holland R.C., McLean S.C., Garrison J.C. (1992), "Helium-3 mass spectrometry for low-level tritium analysis of environmental samples", *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **161**, S.443 - 453
- [Swet54] Swetnick (1954), "Cosmic-Ray Neutrons in Water at an Altitude of 10600 Feet", *Phys. Rev.* **95**, S.793 - 796
- [Tayl65] Taylor C.B. (1965), "Tritium in the Southern Hemisphere precipitation 1953 - 1964", *Tellus* **18**, S.105 - 131
- [TaRo82] Taylor C.B., Roether W. (1982), " A uniform scale for reporting low-level tritium measurement in water", *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **33**, S.377 - 382
- [Tayl94] Tayler C.B. (1994), "The Relationship between Electrolytic Deuterium und Tritium Separation Factors, and Attainment of Improved Accuracy in Radiometric Low-level Tritium Measurement", *Int. J. Appl. Radiot. Isotopes* **45**, S.683 - 692
- [Togg94] Toggweiler J.R. (1994), "The Ocean's Overturning Circulation ". *Physics today*, **11/1994**, S.45 - 50
- [ToKa69] Tolstinkhin I.N., Kamenskiy I.L. (1969), "Determination of Groundwater ages by the T- ^3He -Methode", *Geochem. Int.* **8**, S.810 - 811

- [ToGo94] Tomczak M., Godfrey J.S., "Regional Oceanography: an Introduction", Pergamon Press, Oxford
- [Unte80] Unterweger M.P., Coursey B.M., Schima F.J. Mann W.B. (1980), "Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated Water standards". *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **31**, S.611 – 614
- [UNSC93] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York. UNSCEAR Report 1993, Hrsg.: Bennet B.G.
- [Volf84] Volf M.B. (1984), "Chemical Approach to Glass", Elsevier, Amsterdam
- [Wall94] Wallace D.W.R., Beining P., Putzka A., (1994) "Carbon tetrachloride and chlorofluorocarbons in the South Atlantic Ocean, 19°S", *J. Geophys. Res.* **99** C4, S. 7803 – 7819
- [Wall71] Wallington M.J. (1971), "The focal Properties of electron bombardment ion sources for mass spectrometer", *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **71**(4), S.1104 – 1112
- [WaWe92] Warner M.J., Weiss R.F. (1992), "Chlorofluoromethanes in the South Atlantic Antarctic Intermediate Water", *Deep-Sea Res.* **39**, S.2053 – 2075
- [WaSp91] Warren, B.A., Speer K.G. (1991), "Deep circulation in the eastern South Atlantic Ocean", *Deep-Sea Res.* **38**(suppl), S. S281 – S322
- [WCRP88] WCRP (1988) World Ocean Circulation Experiment – Implementation Plan Vol.1, Detailed Requirements WCRP-11 (WMO/TD – No.242)
- [Weis71] Weiss R.F. (1971), "Solubility of helium and neon in water and seawater", *J. Chemical and Engineering Data* **16** No.2, S.235 – 241
- [Weis79] Weiss R.F., Östlund H.G., Craig H. (1979), "Geochemical studies of the Weddell Sea". *Deep-Sea Res.* **26A**, S.1093 – 1120
- [Weis85] Weiss R.F., Bullister J.L., Gammon R.H., Warner M.J. (1985), "Atmospheric chlorofluorocarbons in deep equatorial Atlantik", *Nature* **314** S.608 – 610
- [Weis90] Weiss R.F., Bullister J.L., Warner M.J., Van Woy F.A., Salameh P.K. (1990), "AJAX expedition chloroflouorocarbon distribution", SIO Reference 90-6, San Diego USA
- [Weis76] Weiss W., Roether W., Bader G. (1976), "Determination of blanks in low-level tritium measurements", *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes* **27**, S.217 – 225.
- [WeRo80] Weiss W., Roether W. (1980), "The Rates of Tritium Input to the World Oceans", *Earth and Planetary Science Letters* **49**, S. 435 – 446
- [Well96] Well R. (1996), "Analyse der Meßgüte eines massenspektrometrischen Meßsystems zur Heliumisotopen und Neon-Bestimmung an Meerwasserproben", Dissertation, IUP Bremen
- [Wepp96] Wepperling R., Schlosser P., Khatiwala S., Fairbanks R.G. (1996), "Isotope Data from Ice Station Weddell: Implications for deep water formation in the Weddell Sea", *J. Geophys. Res.* **101** C10, S.25723 – 25739

- [Whit91] Whitworth III T., Nowlin Jr. W.D., Pillsbury R.D., Moore M.I., Weiss R.F. (1991), "Observations of the Antarctic Circumpolar Current and Deep Boundary Current in the Southwest Atlantic", *J. Geophys. Res.* **96**, S.15105 – 15118
- [Whit94] Whitworth III T., Nowlin Jr W.D., Orsi A.H., Locarnini R.A., Smith S.G. (1994), "Weddell Sea Shelf Water in the Bransfield Strait and Weddell-Scotia Confluence", *Deep-Sea Res.* **41**, S.629 – 641
- [Yama66] Yamashita M., Stephens L.D., Patterson H.W. (1966), "Cosmic-Ray-Produced Neutrons at Ground Level: Neutron Production Rate and Flux Distribution", *J. Geophys. Res.* **71**, S.3817 – 3834
- [Zart61] Zartmann R.E., Wasserburg G.J., Reynolds J.H. (1961), "Helium, argon and carbon in some natural gases", *J. Geophys. Res.* **66**, S.277 – 306

Danke!

an alle, die mich in den Jahren meiner Arbeit begleitet und mir eine angenehme Zeit in der Arbeitsgruppe beschert haben.

Vielen Dank an Gerhard Fraas, Wilfried Plep und den ExtrakteurInnen für das Gelingen der vielen Messungen, Goran Martinic und Björn Schlenker für etliche *Software-Tips*, und Klaus Bulsiewicz, Henning Rose, Alfred Putzka und Peter Beining für die FCKW-Daten.

Birgit Klein und Martin Butzin hatten immer ein offenes Ohr für die “richtigen Fragen” und meine Bürogenossin Christine RÜth hat so manches Leid meiner Arbeit mit mir auf innigste geteilt (und halbiert).

Danke auch an Michael Schröder, der sich mit mir das Weddellmeer angesehen hat.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Böning für die Begutachtung dieser Arbeit.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Roether, einem der Pioniere auf dem Gebiet der Tritiumforschung, für sein großes Interesse und die vielen anregenden Diskussionen.

An dieser Stelle möchte ich mich bei meiner Familie Sabine, Pia und Tim für die Entbehrungen entschuldigen, die sie zu erdulden hatten und mich für ihr Verständnis und ihre Unterstützung bedanken.

Folgende Hefte der Reihe „Berichte zur Polarforschung“ sind bisher erschienen:

- * **Sonderheft Nr. 1/1981** – „Die Antarktis und ihr Lebensraum“, Eine Einführung für Besucher – Herausgegeben im Auftrag von SCAR
- Heft Nr. 1/1982** – „Die Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“, zusammengestellt von Heinz Köhnen
- * **Heft Nr. 2/1982** – „Deutsche Antarktis-Expedition 1980/81 mit FS 'Meteor'“, First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Liste der Zooplankton- und Mikronektonnetzfüge zusammengestellt von Norbert Klages
- Heft Nr. 3/1982** – „Digitale und analoge Krill-Echolot-Rohdatenerfassung an Bord des Forschungsschiffes 'Meteor'“ (im Rahmen von FIBEX 1980/81, Fahrtabschnitt ANT III), von Bodo Morgenstern
- Heft Nr. 4/1982** – „Filchner-Schelfeis-Expedition 1980/81“, Liste der Planktonfänge und Lichtstärkemessungen zusammengestellt von Gerd Hubold und H. Eberhard Drescher
- * **Heft Nr. 5/1982** – „Joint Biological Expedition on RRS 'John Biscoe', February 1982“, by G. Hempel and R. B. Heywood
- * **Heft Nr. 6/1982** – „Antarktis-Expedition 1981/82 (Unternehmen 'Eiswarte')“, zusammengestellt von Gode Gravenhorst
- Heft Nr. 7/1982** – „Marin-Biologisches Begleitprogramm zur Standorterkundung 1979/80 mit MS 'Polarsirke' (Pre-Site Survey)“ – Stationslisten der Mikronekton- und Zooplanktonfänge sowie der Bodenfischerei zusammengestellt von R. Schneppenheim
- Heft Nr. 8/1983** – „The Post-Fibex Data Interpretation Workshop“, by D. L. Cram and J.-C. Freytag with the collaboration of J. W. Schmidt, M. Mall, R. Kresse, T. Schwinghammer
- * **Heft Nr. 9/1983** – „Distribution of some groups of zooplankton in the inner Weddell Sea in summer 1979/80“, by I. Hempel, G. Hubold, B. Kaczmaruk, R. Keller, R. Weigmann-Haass
- Heft Nr. 10/1983** – „Fluor im antarktischen Ökosystem“ – DFG-Symposium November 1982 zusammengestellt von Dieter Adelung
- Heft Nr. 11/1983** – „Joint Biological Expedition on RRS 'John Biscoe', February 1982 (II)“, Data of micronekton and zooplankton hauls, by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 12/1983** – „Das biologische Programm der ANTARKTIS-I-Expedition 1983 mit FS 'Polarstern'“, Stationslisten der Plankton-, Benthos- und Grundschnepnetzfüge und Liste der Probennahme an Robben und Vögeln, von H. E. Drescher, G. Hubold, U. Piatkowski, J. Plötz und J. Voß
- * **Heft Nr. 13/1983** – „Die Antarktis-Expedition von MS 'Polarbjörn' 1982/83“ (Sommerkampagne zur Atka-Bucht und zu den Kraul-Bergen), zusammengestellt von Heinz Köhnen
- * **Sonderheft Nr. 2/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition von FS 'Polarstern' (Kapstadt, 20. Januar 1983 – Rio de Janeiro, 25. März 1983)“, Bericht des Fahrleiters Prof. Dr. Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 3/1983** – „Sicherheit und Überleben bei Polarexpeditionen“, zusammengestellt von Heinz Köhnen
- * **Heft Nr. 14/1983** – „Die erste Antarktis-Expedition (ANTARKTIS I) von FS 'Polarstern' 1982/83“, herausgegeben von Gotthilf Hempel
- Sonderheft Nr. 4/1983** – „On the Biology of Krill *Euphausia superba*“ – Proceedings of the Seminar and Report of the Krill Ecology Group, Bremerhaven 12.-16. May 1983, edited by S. B. Schnack
- Heft Nr. 15/1983** – „German Antarctic Expedition 1980/81 with FRV 'Walther Herwig' and RV 'Meteor'“ – First International BIOMASS Experiment (FIBEX) – Data of micronekton and zooplankton hauls by Uwe Piatkowski and Norbert Klages
- Sonderheft Nr. 5/1984** – „The observatories of the Georg von Neumayer Station“, by Ernst Augstein
- Heft Nr. 16/1984** – „FIBEX cruise zooplankton data“, by U. Piatkowski, I. Hempel and S. Rakusa-Suszczewski
- Heft Nr. 17/1984** – „Fahrtbericht (cruise report) der 'Polarstern'-Reise ARKTIS I, 1983“, von E. Augstein, G. Hempel und J. Thiede
- Heft Nr. 18/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS 'Polarstern' 1983/84“, Bericht von den Fahrtabschnitten 1, 2 und 3, herausgegeben von D. Fütterer
- Heft Nr. 19/1984** – „Die Expedition ANTARKTIS II mit FS 'Polarstern' 1983/84“, Bericht vom Fahrtabschnitt 4, Punta Arenas-Kapstadt (Ant-II/4), herausgegeben von H. Köhnen
- Heft Nr. 20/1984** – „Die Expedition ARKTIS II des FS 'Polarstern' 1984, mit Beiträgen des FS 'Valdivia' und des Forschungsflugzeuges 'Falcon 20' zum Marginal Ice Zone Experiment 1984 (MIZEX)“, von E. Augstein, G. Hempel, J. Schwarz, J. Thiede und W. Weigel
- Heft Nr. 21/1985** – „Euphausiid larvae in plankton samples from the vicinity of the Antarctic Peninsula, February 1982“, by Sigrid Marschall and Elke Mizdalski

- Heft Nr. 22/1985** – „Maps of the geographical distribution of macrozooplankton in the Atlantic sector of the Southern Ocean“, by Uwe Piatkowski
- Heft Nr. 23/1985** – „Untersuchungen zur Funktionsmorphologie und Nahrungsaufnahme der Larven des Antarktischen Krills *Euphausia superba* Dana“, von Hans-Peter Marschall
- Heft Nr. 24/1985** – „Untersuchungen zum Periglazial auf der König-Georg-Insel Südshetlandinseln/Antarktika. Deutsche physische geographische Forschungen in der Antarktis. – Bericht über die Kampagne 1983/84“, von Dietrich Barsch, Wolf-Dieter Blümel, Wolfgang Flügel, Roland Mäusbacher, Gerhard Stäblein, Wolfgang Zick
- * **Heft Nr. 25/1985** – „Die Expedition ANTARKTIS III mit FS 'Polarstern' 1984/85“, herausgegeben von Gotthilf Hempel
- * **Heft Nr. 26/1985** – „The Southern Ocean“; A survey of oceanographic and marine meteorological research work by Hellmer et al.
- Heft Nr. 27/1986** – „Spätpleistozäne Sedimentationsprozesse am antarktischen Kontinentalhang vor Kapp Norvegia, östliche Weddell-See“, von Hannes Grobe
- Heft Nr. 28/1986** – „Die Expedition ARKTIS III mit 'Polarstern' 1985“, mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Rainer Gersonde
- * **Heft Nr. 29/1986** – „5 Jahre Schwerpunktprogramm 'Antarktisforschung' der Deutschen Forschungsgemeinschaft.“ Rückblick und Ausblick. Zusammengefasst von Gotthilf Hempel, Sprecher des Schwerpunktprogramms
- Heft Nr. 30/1986** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station for 1981 and 1982“, by Marianne Gube and Friedrich Obleitner
- Heft Nr. 31/1986** – „Zur Biologie der Jugendstadien der Notothenioidei (Pisces) an der Antarktischen Halbinsel“, von A. Kellermann
- Heft Nr. 32/1986** – „Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS 'Polarstern' 1985/86“, mit Beiträgen der Fahrtteilnehmer, herausgegeben von Dieter Fütterer
- Heft Nr. 33/1987** – „Die Expedition ANTARKTIS-IV mit FS 'Polarstern' 1985/86 – Bericht zu den Fahrtabschnitten ANT-IV/3-4“, von Dieter Karl Fütterer
- Heft Nr. 34/1987** – „Zoogeographische Untersuchungen und Gemeinschaftsanalysen an antarktischem Makroplankton“, von U. Piatkowski
- Heft Nr. 35/1987** – „Zur Verbreitung des Meso- und Makrozooplanktons in Oberflächenwasser der Weddell See (Antarktis)“, von E. Boysen-Ennen
- Heft Nr. 36/1987** – „Zur Nahrungs- und Bewegungsphysiologie von *Salpa thompsoni* und *Salpa fusiformis*“, von M. Reinke
- Heft Nr. 37/1987** – „The Eastern Weddell Sea Drifting Buoy Data Set of the Winter Weddell Sea Project (WWSP) 1986“, by Heinrich Hoerber und Marianne Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 38/1987** – „The Meteorological Data of the Georg von Neumayer Station for 1983 and 1984“, by M. Gube-Lehnhardt
- Heft Nr. 39/1987** – „Die Winter-Expedition mit FS 'Polarstern' in die Antarktis (ANT V/1-3)“, herausgegeben von Sigrid Schnack-Schiel
- Heft Nr. 40/1987** – „Weather and Synoptic Situation during Winter Weddell Sea Project 1986 (ANT V/2) July 16 – September 10, 1986“, by Werner Rabe
- Heft Nr. 41/1988** – „Zur Verbreitung und Ökologie der Seegurken im Weddellmeer (Antarktis)“, von Julian Gutt
- Heft Nr. 42/1988** – „The zooplankton community in the deep bathyal and abyssal zones of the eastern North Atlantic“, by Werner Beckmann
- Heft Nr. 43/1988** – „Scientific cruise report of Arctic Expedition ARK IV/3“, Wissenschaftlicher Fahrtbericht der Arktis-Expedition ARK IV/3, compiled by Jörn Thiede
- Heft Nr. 44/1988** – „Data Report for FV 'Polarstern' Cruise ARK IV/1, 1987 to the Arctic and Polar Fronts“, by Hans-Jürgen Hirche
- Heft Nr. 45/1988** – „Zoogeographie und Gemeinschaftsanalyse des Makrozoobenthos des Weddellmeeres (Antarktis)“, von Joachim Voß
- Heft Nr. 46/1988** – „Meteorological and Oceanographic Data of the Winter-Weddell-Sea Project 1986 (ANT V/3)“, by Eberhard Fahrbach
- Heft Nr. 47/1988** – „Verteilung und Herkunft glazial-mariner Gerölle am Antarktischen Kontinentalrand des östlichen Weddellmeeres“, von Wolfgang Oskierski
- Heft Nr. 48/1988** – „Variationen des Erdmagnetfeldes an der GvN-Station“, von Arnold Brodscholl
- * **Heft Nr. 49/1988** – „Zur Bedeutung der Lipide im antarktischen Zooplankton“, von Wilhelm Hagen
- Heft Nr. 50/1988** – „Die gezeitenbedingte Dynamik des Ekström-Schelfeises, Antarktis“, von Wolfgang Kobarg
- Heft Nr. 51/1988** – „Ökomorphologie nototheniider Fische aus dem Weddellmeer, Antarktis“, von Werner Ekau
- Heft Nr. 52/1988** – „Zusammensetzung der Bodenfauna in der westlichen Fram-Straße“, von Dieter Piepenburg
- * **Heft Nr. 53/1988** – „Untersuchungen zur Ökologie des Phytoplanktons im südöstlichen Weddellmeer (Antarktis) im Jan./Febr. 1985“, von Eva-Maria Nöthig

- Heft Nr. 54/1988** – „Die Fischfauna des östlichen und südlichen Weddellmeeres: geographische Verbreitung, Nahrung und trophische Stellung der Fischarten“, von Wiebke Schwarzbach
- Heft Nr. 55/1988** – „Weight and length data of zooplankton in the Weddell Sea in austral spring 1986 (ANT V/3)“, by Elke Mizdalski
- Heft Nr. 56/1989** – „Scientific cruise report of Arctic expeditions ARK IV/1, 2 & 3“, by G. Krause, J. Meincke und J. Thiede
- Heft Nr. 57/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS V mit FS 'Polarstern' 1986/87“, Bericht von den Fahrtabschnitten ANT V/4-5 von H. Müller und H. Oerter
- * **Heft Nr. 58/1989** – „Die Expedition ANTARKTIS VI mit FS 'Polarstern' 1987/88“, von D. K. Fütterer
- Heft Nr. 59/1989** – „Die Expedition ARKTIS V/1a, 1b und 2 mit FS 'Polarstern' 1988“, von M. Spindler
- Heft Nr. 60/1989** – „Ein zweidimensionales Modell zur thermohalinen Zirkulation unter dem Schelfeis“, von H. H. Hellmer
- Heft Nr. 61/1989** – „Die Vulkanite im westlichen und mittleren Neuschwabenland, Vestfjella und Ahlmannryggen, Antarktika“, von M. Peters
- * **Heft-Nr. 62/1989** – „The Expedition ANTARKTIS VII/1 and 2 (EPOS I) of RV 'Polarstern' in 1988/89“, by I. Hempel
- Heft Nr. 63/1989** – „Die Eisalgenflora des Weddellmeeres (Antarktis): Artenzusammensetzung und Biomasse, sowie Ökophysiologie ausgewählter Arten“, von Annette Bartsch
- Heft Nr. 64/1989** – „Meteorological Data of the G.-v.-Neumayer-Station (Antarctica)“, by L. Helmes
- Heft Nr. 65/1989** – „Expedition Antarktis VII/3 in 1988/89“, by I. Hempel, P. H. Schalk, V. Smetacek
- Heft Nr. 66/1989** – „Geomorphologisch-glaziologische Detailkartierung des arid-hochpolaren Borgmassivet, Neuschwabenland, Antarktika“, von Karsten Brunk
- Heft-Nr. 67/1990** – „Identification key and catalogue of larval Antarctic fishes“, edited by Adolf Kellermann
- Heft-Nr. 68/1990** – „The Expedition Antarktis VII/4 (Epos leg 3) and VII/5 of RV 'Polarstern' in 1989“, edited by W. Arntz, W. Ernst, I. Hempel
- Heft-Nr. 69/1990** – „Abhängigkeiten elastischer und rheologischer Eigenschaften des Meereises vom Eisgefüge“, von Harald Hellmann
- Heft-Nr. 70/1990** – „Die beschalteten benthischen Mollusken (Gastropoda und Bivalvia) des Weddellmeeres, Antarktis“, von Stefan Hain
- Heft-Nr. 71/1990** – „Sedimentologie und Paläomagnetik an Sedimenten der Maudkuppe (Nordöstliches Weddellmeer)“, von Dieter Cordes
- Heft-Nr. 72/1990** – „Distribution and abundance of planktonic copepods (Crustacea) in the Weddell Sea in summer 1980/81“, by F. Kurbjewit and S. Ali-Khan
- Heft-Nr. 73/1990** – „Zur Frühdiagenese von organischem Kohlenstoff und Opal in Sedimenten des südlichen und östlichen Weddellmeeres“, von M. Schlüter
- Heft-Nr. 74/1991** – „Expeditionen ANTARKTIS-VIII/3 und VIII/4 mit FS 'Polarstern' 1989“, von Rainer Gersonde und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 75/1991** – „Quartäre Sedimentationsprozesse am Kontinentalhang des Süd-Orkney-Plateaus im nordwestlichen Weddellmeer (Antarktis)“, von Sigrun Grünig
- Heft-Nr. 76/1991** – „Ergebnisse der faunistischen Arbeiten in Benthall von King George Island (Südshetlandinseln, Antarktis)“, Martin Rauschert
- Heft-Nr. 77/1991** – „Verteilung von Mikroplankton-Organismen nordwestlich der Antarktischen Halbinsel unter dem Einfluß sich ändernder Umweltbedingungen in Herbst“, von Heinz Klöser
- Heft-Nr. 78/1991** – „Hochauflösende Magnetostratigraphie spätquartärer Sedimente arktischer Meeresgebiete“, von Norbert R. Nowaczyk
- Heft-Nr. 79/1991** – „Ökophysiologische Untersuchungen zur Salinitäts- und Temperaturtoleranz antarktischer Grünalgen unter besonderer Berücksichtigung des β -Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP) – Stoffwechsels“, von Ulf Karsten
- Heft-Nr. 80/1991** – „Die Expedition ARKTIS VII/1 mit FS 'POLARSTERN' 1990“, herausgegeben von Jörn Thiede und Gotthilf Hempel
- Heft-Nr. 81/1991** – „Paläoglaziologie und Paläozoographie im Spätquartär am Kontinentalrand des südlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Martin Melles
- Heft-Nr. 82/1991** – „Quantifizierung von Meereiseigenschaften: Automatische Bildanalyse von Dünnschnitten und Parametrisierung von Chlorophyll- und Salzgehaltsverteilungen“, von Hajo Eicken
- Heft-Nr. 83/1991** – „Das Fließen von Schelfeis – numerische Simulationen mit der Methode der finiten Differenzen“, von Jürgen Determann
- Heft-Nr. 84/1991** – Die Expedition ANTARKTIS VIII/1-2, 1989 mit der Winter Weddell Gyre Study der Forschungsschiffe 'Polarstern' und 'Akademik Fedorov“, von Ernst Augstein, Nicolai Bagriantsev und Hans Werner Schenke
- Heft-Nr. 85/1991** – „Zur Entstehung von Unterwassereis und das Wachstum und die Energiebilanz des Meereises in der Atka Bucht, Antarktis“, von Josef Kipfstuhl

- Heft-Nr. 86/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS-VIII mit FS 'Polarstern' 1989/90. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-VIII/5“, herausgegeben von Heinz Miller und Hans Oerter
- Heft-Nr. 87/1991** – „Scientific cruise reports of Arctic expeditions ARK-VI/1-4 of RV 'Polarstern' in 1989“, edited by G. Krause, J. Meincke & H. J. Schwarz
- Heft-Nr. 88/1991** – „Zur Lebensgeschichte dominanter Copepodenarten (*Calanus finmarchicus*, *C. glacialis*, *C. hyperboreus*, *Metridia longa*) in der Framstraße“, von Sabine Diel
- Heft-Nr. 89/1991** – „Detaillierte seismische Untersuchungen am östlichen Kontinentalrand des Weddell-Meeres vor Kapp Norvegia, Antarktis“, von Norbert E. Kaul
- Heft-Nr. 90/1991** – „Die Expedition ANTARKTIS VIII mit FS 'Polarstern' 1989/90. Bericht von Fahrtabschnitten ANT VIII/6-7“, herausgegeben von Dieter Karl Fütterer und Otto Schrems
- Heft-Nr. 91/1991** – „Blood physiology and ecological consequences in Weddell Sea fishes (Antarctica)“, by Andreas Kunzmann.
- Heft-Nr. 92/1991** – „Zur sommerlichen Verteilung des Mesozooplanktons im Nansen-Becken, Nordpolarmeer“, von Nicolai Mumm.
- Heft-Nr. 93/1991** – Die Expedition ARKTIS VII mit FS 'Polarstern' 1990. Bericht von Fahrtabschnitten ARK VII/2“, herausgegeben vom Gunther Krause.
- Heft-Nr. 94/1991** – „Die Entwicklung des Phytoplanktons im östlichen Weddellmeer (Antarktis) beim Übergang vom Spätwinter zum Frühjahr“, von Renate Scharek.
- Heft-Nr. 95/1991** – „Radioisotopenstratigraphie, Sedimentologie und Geochemie jungquartärer Sedimente des östlichen Arktischen Ozeans“, von Horst Bohrmann.
- Heft-Nr. 96/1991** – „Holozäne Sedimentationsentwicklung im Scoresby Sund, Ost-Grönland“, von Peter Marienfeld
- Heft-Nr. 97/1991** – „Strukturelle Entwicklung und Abkühlungsgeschichte der Heimefrontfjella (Westliches Dronning Maud Land / Antarktika)“, von Joachim Jacobs
- Heft-Nr. 98/1991** – „Zur Besiedlungsgeschichte des antarktischen Schelfes am Beispiel der Isopoda (Crustacea, Malacostraca)“, von Angelika Brandt
- Heft-Nr. 99/1992** – „The Antarctic ice sheet and environmental change: a three-dimensional modelling study“, by Philippe Huybrechts
- * **Heft-Nr. 100/1992** – „Die Expeditionen ANTARKTIS IX/1-4 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1990/91“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Meinhard Schulz-Baldes, Eberhard Fahrbach, Victor Smetacek und Hans-Wolfgang Hubberten
- Heft-Nr. 101/1992** – „Wechselbeziehungen zwischen Spurenmetallkonzentrationen (Cd, Cu, Pb, Zn) im Meerwasser und in Zooplanktonorganismen (Copepoda) der Arktis und des Atlantiks“, von Christa Pohl
- Heft-Nr. 102/1992** – „Physiologie und Ultrastruktur der antarktischen Grünalge *Prasiola crispa* ssp. *antarctica* unter osmotischem Streß und Austrocknung“, von Andreas Jacob
- Heft-Nr. 103/1992** – „Zur Ökologie der Fische im Weddellmeer“, von Gerd Hubold
- Heft-Nr. 104/1992** – „Mehrkanalige adaptive Filter für die Unterdrückung von multiplen Reflexionen in Verbindung mit der freien Oberfläche in marinen Seismogrammen“, von Andreas Rosenberger
- Heft-Nr. 105/1992** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1991 (REFLEX II)“, von Jörg Hartmann, Christoph Kottmeier und Christian Wamser
- Heft-Nr. 106/1992** – „Ostracoden im Epipelagial vor der Antarktischen Halbinsel - ein Beitrag zur Systematik sowie zur Verbreitung und Populationsstruktur unter Berücksichtigung der Saisonalität“, von Rüdiger Kock
- Heft-Nr. 107/1992** – „ARCTIC '91: Die Expedition ARK-VIII/3 mit FS 'Polarstern' 1991“, herausgegeben von Dieter K. Fütterer
- Heft-Nr. 108/1992** – „Dehnungsbeben an einer Störungszone im Ekström-Schelfeis nördlich der Georg-von-Neumayer Station, Antarktis. - Eine Untersuchung mit seismologischen und geodätischen Methoden“, von Uwe Nixdorf
- Heft-Nr. 109/1992** – „Spätquartäre Sedimentation am Kontinentalrand des südöstlichen Weddellmeeres, Antarktis“, von Michael Weber
- Heft-Nr. 110/1992** – „Sedimentfazies und Bodenwasserstrom am Kontinentalhang des nordwestlichen Weddellmeeres“, von Isa Brehme
- Heft-Nr. 111/1992** – „Die Lebensbedingungen in den Solekanälchen des antarktischen Meereises“, von Jürgen Weissenberger
- Heft-Nr. 112/1992** – „Zur Taxonomie von rezenten benthischen Foraminiferen aus dem Nansen Becken, Arktischer Ozean“, von Jutta Wollenburg
- Heft-Nr. 113/1992** – „Die Expedition ARKTIS VIII/1 mit FS 'Polarstern' 1991“, herausgegeben von Gerhard Kattner
- * **Heft-Nr. 114/1992** – „Die Gründungsphase deutscher Polarforschung, 1865-1875“, von Reinhard A. Krause
- Heft-Nr. 115/1992** – „Scientific Cruise Report of the 1991 Arctic Expedition ARK VIII/2 of RV 'Polarstern' (EPOS II)“, by Eike Rachor

- Heft-Nr. 116/1992** – „The Meteorological Data of the Georg-von-Neumayer-Station (Antarctica) for 1988, 1989, 1990 and 1991”, by Gert König-Langlo
- Heft-Nr. 117/1992** – „Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der zentralen Heimefrontfjella (westliches Dronning Maud Land / Antarktis)”, von Peter Schulze
- Heft-Nr. 118/1993** – „Die mafischen Gänge der Shackleton Range / Antarktika: Petrographie, Geochemie, Isotopengeochemie und Paläomagnetik”, von Rüdiger Hotten
- * **Heft-Nr. 119/1993** – „Gefrierschutz bei Fischen der Polarmeere”, von Andreas P. A. Wöhrmann
- * **Heft-Nr. 120/1993** – „East Siberian Arctic Region Expedition '92: The Laptev Sea – its Significance for Arctic Sea-Ice Formation and Transpolar Sediment Flux”, by D. Dethleff, D. Nürnberg, E. Reimnitz, M. Saarloos and Y.P. Savchenko. – „Expedition to Novaja Zemlja and Franz Josef Land with RV 'Dalnie Zelentsy'”, by D. Nürnberg and E. Groth
- * **Heft-Nr. 121/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/3 mit FS 'Polarstern' 1992”, herausgegeben von Michael Spindler, Gerhard Dieckmann und David Thomas
- Heft-Nr. 122/1993** – „Die Beschreibung der Korngestalt mit Hilfe der Fourier-Analyse: Parametrisierung der morphologischen Eigenschaften von Sedimentpartikeln”, von Michael Diepenbroek
- * **Heft-Nr. 123/1993** – „Zerstörungsfreie hochauflösende Dichteuntersuchungen mariner Sedimente”, von Sebastian Gerland
- Heft-Nr. 124/1993** – „Umsatz und Verteilung von Lipiden in arktischen marinen Organismen unter besonderer Berücksichtigung unterer trophischer Stufen”, von Martin Graeve
- Heft-Nr. 125/1993** – „Ökologie und Respiration ausgewählter arktischer Bodenfischarten”, von Christian F. von Dorrien
- Heft-Nr. 126/1993** – „Quantitative Bestimmung von Paläoumweltparametern des Antarktischen Oberflächenwassers im Spätquartär anhand von Transferfunktionen mit Diatomeen”, von Ulrich Zielinski
- Heft-Nr. 127/1993** – „Sedimenttransport durch das arktische Meereis: Die rezente lithogene und biogene Materialfracht”, von Ingo Wollenburg
- Heft-Nr. 128/1993** – „Cruise ANTARKTIS X/3 of RV 'Polarstern': CTD-Report”, von Marek Zwierz
- Heft-Nr. 129/1993** – „Reproduktion und Lebenszyklen dominanter Copepodenarten aus dem Weddellmeer, Antarktis”, von Frank Kurbjeweit
- Heft-Nr. 130/1993** – „Untersuchungen zu Temperaturregime und Massenhaushalt des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis, unter besonderer Berücksichtigung von Anfrier- und Abschmelzprozessen”, von Klaus Grosfeld
- Heft-Nr. 131/1993** – „Die Expedition ANTARKTIS X/5 mit FS 'Polarstern' 1992”, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft-Nr. 132/1993** – „Bildung und Abgabe kurzketziger halogenierter Kohlenwasserstoffe durch Makroalgen der Polarregionen”, von Frank Laturnus
- Heft-Nr. 133/1994** – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1993 (REFLEX II)”, by Christoph Kottmeier, Jörg Hartmann, Christian Wamser, Axel Bochert, Christof Lüpkes, Dietmar Freese and Wolfgang Cohrs
- * **Heft-Nr. 134/1994** – „The Expedition ARKTIS-IX/1”, edited by Hajo Eicken and Jens Meincke
- Heft-Nr. 135/1994** – „Die Expeditionen ANTARKTIS X/6-8”, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Victor Smetacek, Hein de Baar, Eberhard Fahrbach und Gunter Krause
- Heft-Nr. 136/1994** – „Untersuchungen zur Ernährungsökologie von Kaiserpinguinen (*Aptenodytes forsteri*) und Königspinguinen (*Aptenodytes patagonicus*)”, von Klemens Pütz
- * **Heft-Nr. 137/1994** – „Die kanozoische Vereisungsgeschichte der Antarktis”, von Werner U. Ehrmann
- Heft-Nr. 138/1994** – „Untersuchungen stratosphärischer Aerosole vulkanischen Ursprungs und polarer stratosphärischer Wolken mit einem Mehrwellenlängen-Lidar auf Spitzbergen (79°N, 12°E)”, von Georg Beyerle
- Heft-Nr. 139/1994** – „Charakterisierung der Isopodenfauna (Crustacea, Malacostraca) des Scotia-Bogens aus biogeographischer Sicht: Ein multivariater Ansatz”, von Holger Winkler
- Heft-Nr. 140/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS X/4 mit FS 'Polarstern' 1992”, herausgegeben von Peter Lemke
- Heft-Nr. 141/1994** – „Satellitenaltimetrie über Eis – Anwendung des GEOSAT-Altimeters über dem Ekströmisen, Antarktis”, von Klemens Heidland
- Heft-Nr. 142/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Scientific cruise report of RV 'Polarstern' Arctic cruises ARK IX/2 and 3, USCG 'Polar Bear' cruise NEWP and the NEWLand expedition”, edited by Hans-Jürgen Hirche and Gerhard Kattner
- Heft-Nr. 143/1994** – „Detaillierte refraktionsseismische Untersuchungen im inneren Scoresby Sund/ Ost Grönland”, von Notker Fechner
- Heft-Nr. 144/1994** – „Russian-German Cooperation in the Siberian Shelf Seas: Geo-System Laptev Sea”, edited by Heidmarie Kassens, Hans-Wolfgang Hubberten, Sergey M. Pryamikov and Rüdiger Stein
- * **Heft-Nr. 145/1994** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report of RV 'Polarstern' Arctic Cruises IX/2 and 3”, edited by Gerhard Kattner and Hans-Jürgen Hirche
- Heft-Nr. 146/1994** – „Radiation Measurements at the German Antarctic Station Neumeyer 1982 – 1992”, by Torsten Schmidt and Gert König-Langlo

- Heft-Nr. 147/1994** – „Krustenstrukturen und Verlauf des Kontinentalrandes im Weddell Meer/Antarktis“, von Christian Hübscher
- Heft-Nr. 148/1994** – „The expeditions NORILSK/TAYMYR 1993 and BUNGER OASIS 1993/94 of the AWI Research Unit Potsdam“, edited by Martin Melles
- Heft-Nr. 149/1994** – „Die Expedition ARCTIC '93. Der Fahrtabschnitt ARK-IX/4 mit FS ‚Polarstern‘ 1993“, herausgegeben von Dieter K. Fütterer
- Heft-Nr. 150/1994** – „Der Energiebedarf der Pygoscelis-Pinguine: eine Synopse“, von Boris M. Culik
- Heft-Nr. 151/1994** – „Russian-German Cooperation: The Transdrift I Expedition to the Laptev Sea“, edited by Heidemarie Kassens and Valeriy Y. Karpiy
- Heft-Nr. 152/1994** – „Die Expedition ANTARKTIS-X mit FS ‚Polarstern‘ 1992. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT X/1a und 2“, herausgegeben von Heinz Miller
- Heft-Nr. 153/1994** – „Aminosäuren und Huminstoffe im Stickstoffkreislauf polarer Meere“, von Ulrike Hubberten
- Heft-Nr. 154/1994** – „Regional and seasonal variability in the vertical distribution of mesozooplankton in the Greenland Sea“, by Claudio Richter
- Heft-Nr. 155/1995** – „Benthos in polaren Gewässern“, herausgegeben von Christian Wiencke und Wolf Armtz
- Heft-Nr. 156/1995** – „An adjoint model for the determination of the mean oceanic circulation, air-sea fluxes and mixing coefficients“, by Reiner Schlitzer
- Heft-Nr. 157/1995** – „Biochemische Untersuchungen zum Lipidstoffwechsel antarktischer Copepoden“, von Kirsten Fahl
- * **Heft-Nr. 158/1995** – „Die deutsche Polarforschung seit der Jahrhundertwende und der Einfluß Erich von Drygalskis“, von Cornelia Lüdecke
- Heft-Nr. 159/1995** – „The distribution of $\delta^{18}\text{O}$ in the Arctic Ocean: Implications for the freshwater balance of the halocline and the sources of deep and bottom waters“, by Dorothea Bauch
- * **Heft-Nr. 160/1995** – „Rekonstruktion der spätquartären Tiefenwasserzirkulation und Produktivität im östlichen Südatlantik anhand von benthischen Foraminiferenvergesellschaftungen“, von Gerhard Schmiel
- Heft-Nr. 161/1995** – „Der Einfluß von Salinität und Lichtintensität auf die Osmolytkonzentrationen, die Zellvolumina und die Wachstumsraten der antarktischen Eisciatomeen *Chaetoceros* sp. und *Navicula* sp. unter besonderer Berücksichtigung der Aminosäure Prolin“, von Jürgen Nothnagel
- Heft-Nr. 162/1995** – „Meereistransportiertes lithogenes Feinmaterial in spätquartären Tiefseesedimenten des zentralen östlichen Arktischen Ozeans und der Framstraße“, von Thomas Letzig
- Heft-Nr. 163/1995** – „Die Expedition ANTARKTIS-XI/2 mit FS ‚Polarstern‘ 1993/94“, herausgegeben von Rainer Gersonde
- Heft-Nr. 164/1995** – „Regionale und altersabhängige Variation gesteinsmagnetischer Parameter in marinen Sedimenten der Arktis“, von Thomas Frederichs
- Heft-Nr. 165/1995** – „Vorkommen, Verteilung und Umsatz biogener organischer Spurenstoffe: Sterole in antarktischen Gewässern“, von Georg Hanke
- Heft-Nr. 166/1995** – „Vergleichende Untersuchungen eines optimierten dynamisch-thermodynamischen Meereismodells mit Beobachtungen im Weddellmeer“, von Holger Fischer
- Heft-Nr. 167/1995** – „Rekonstruktionen von Paläo-Umweltparametern anhand von stabilen Isotopen und Faunen-Vergesellschaftungen planktischer Foraminiferen im Südatlantik“, von Hans-Stefan Niebler
- Heft-Nr. 168/1995** – „Die Expedition ANTARKTIS XII mit FS ‚Polarstern‘ 1994/95. Bericht von den Fahrtabschnitten ANT XII/1 und 2“, herausgegeben von Gerhard Kattner und Dieter Karl Fütterer
- Heft-Nr. 169/1995** – „Medizinische Untersuchung zur Circadianrhythmik und zum Verhalten bei Überwinterern auf einer antarktischen Forschungsstation“, von Hans Wortmann
- Heft-Nr. 170/1995** – DFG-Kolloquium: Terrestrische Geowissenschaften – Geologie und Geophysik der Antarktis
- Heft-Nr. 171/1995** – „Strukturentwicklung und Petrogenese des metamorphen Grundgebirges der nördlichen Heimelfrontfjella (westliches Dronning Maud Land/Antarktika)“, von Wilfried Bauer
- Heft-Nr. 172/1995** – „Die Struktur der Erdkruste im Bereich des Scoresby Sund, Ostgrönland: Ergebnisse refraktionsseismischer und gravimetrischer Untersuchungen“, von Holger Mandler
- Heft-Nr. 173/1995** – „Paläozoische Akkretion am paläopazifischen Kontinentalrand der Antarktis in Nordvictorialand – P-T-D-Geschichte und Deformationsmechanismen im Bowers Terrane“, von Stefan Matzer
- Heft-Nr. 174/1995** – „The Expedition ARKTIS-X/2 of RV ‚Polarstern‘ in 1994“, edited by Hans-W. Hubberten
- Heft-Nr. 175/1995** – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1994“, edited by Christine Siegert and Dmitry Bolshiyarov
- Heft-Nr. 176/1995** – „Russian-German Cooperation: Laptev Sea System“, edited by Heidemarie Kassens, Dieter Piepenburg, Jörn Thiede, Leonid Timokhov, Hans-Wolfgang Hubberten and Sergey M. Priamikov
- Heft-Nr. 177/1995** – „Organischer Kohlenstoff in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans: Terrigener Eintrag und marine Produktivität“, von Carsten J. Schubert
- Heft-Nr. 178/1995** – „Cruise ANTARKTIS XII/4 of RV ‚Polarstern‘ in 1995: CTD-Report“, by Jüri Sildam
- Heft-Nr. 179/1995** – „Benthische Foraminiferenfaunen als Wassermassen-, Produktions- und Eisdriftnanzeiger im Arktischen Ozean“, von Jutta Wollenburg

- Heft-Nr. 180/1995** – „Biogenopal und biogenes Barium als Indikatoren für spätquartäre Produktivitätsänderungen am antarktischen Kontinentalhang, atlantischer Sektor“, von Wolfgang J. Bonn
- Heft-Nr. 181/1995** – „Die Expedition ARKTIS X/1 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1994“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach
- Heft-Nr. 182/1995** – „Laptev Sea System: Expeditions in 1994“, edited by Heidemarie Kassens
- Heft-Nr. 183/1996** – „Interpretation digitaler Parasound Echolotaufzeichnungen im östlichen Arktischen Ozean auf der Grundlage physikalischer Sedimenteigenschaften“, von Uwe Bergmann
- Heft-Nr. 184/1996** – „Distribution and dynamics of inorganic nitrogen compounds in the troposphere of continental, coastal, marine and Arctic areas“, by María Dolores Andrés Hernández
- Heft-Nr. 185/1996** – „Verbreitung und Lebensweise der Aphroditiden und Polynoiden (Polychaeta) im östlichen Weddellmeer und im Lazarevmeer (Antarktis)“, von Michael Stiller
- Heft-Nr. 186/1996** – „Reconstruction of Late Quaternary environmental conditions applying the natural radionuclides ^{230}Th , ^{10}Be , ^{231}Pa and ^{238}U : A study of deep-sea sediments from the eastern sector of the Antarctic Circumpolar Current System“, by Martin Frank
- Heft-Nr. 187/1996** – „The Meteorological Data of the Neumayer Station (Antarctica) for 1992, 1993 and 1994“, by Gert König-Langlo and Andreas Herber
- Heft-Nr. 188/1996** – „Die Expedition ANTARKTIS-XI/3 mit FS 'Polarstern' 1994“, herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe
- Heft-Nr. 189/1996** – „Die Expedition ARKTIS-VII/3 mit FS 'Polarstern' 1990“, herausgegeben von Heinz Miller und Hannes Grobe
- Heft-Nr. 190/1996** – „Cruise report of the Joint Chilean-German-Italian Magellan 'Victor Hensen' Campaign in 1994“, edited by Wolf Arntz and Matthias Gorny
- Heft-Nr. 191/1996** – „Leitfähigkeits- und Dichtemessung an Eisbohrkernen“, von Frank Wilhelms
- Heft-Nr. 192/1996** – „Photosynthese-Charakteristika und Lebensstrategien antarktischer Makroalgen“, von Gabriele Weykam
- Heft-Nr. 193/1996** – Heterogene Reaktionen von N_2O_5 und HBr und ihr Einfluß auf den Ozonabbau in der polaren Stratosphäre“, von Sabine Seisel
- Heft-Nr. 194/1996** – „Ökologie und Populationsdynamik antarktischer Ophiuroiden (Echinodermata)“, von Corinna Dahm
- Heft-Nr. 195/1996** – „Die planktische Foraminifere *Neogloboquadrina pachyderma* (Ehrenberg) im Weddellmeer, Antarktis“, von Doris Berberich
- Heft-Nr. 196/1996** – „Untersuchungen zum Beitrag chemischer und dynamischer Prozesse zur Variabilität des stratosphärischen Ozons über der Arktis“, von Birgit Heese
- Heft-Nr. 197/1996** – „The Expedition ARKTIS-XI/2 of RV 'Polarstern' in 1995“, edited by Gunther Krause
- Heft-Nr. 198/1996** – „Geodynamik des Westantarktischen Riftsystems basierend auf Apatit-Spaltspuranalysen“, von Frank Lisker
- Heft-Nr. 199/1996** – „The 1993 Northeast Water Expedition. Data Report on CTD Measurements of RV 'Polarstern' Cruises ARKTIS IX/2 and 3“, by Gereon Budéus and Wolfgang Schneider
- Heft-Nr. 200/1996** – „Stability of the Thermohaline Circulation in analytical and numerical models“, by Gerrit Lohmann
- Heft-Nr. 201/1996** – „Trophische Beziehungen zwischen Makroalgen und Herbivoren in der Potter Cove (King George-Insel, Antarktis)“, von Katrin Iken
- Heft-Nr. 202/1996** – „Zur Verbreitung und Respiration ökologisch wichtiger Bodentiere in den Gewässern um Svalbard (Arktis)“, von Michael K. Schmid
- Heft-Nr. 203/1996** – „Dynamik, Rauigkeit und Alter des Meereises in der Arktis – Numerische Untersuchungen mit einem großskaligen Modell“, von Markus Harder
- Heft-Nr. 204/1996** – „Zur Parametrisierung der stabilen atmosphärischen Grenzschicht über einem antarktischen Schelfeis“, von Dörthe Handorf
- Heft-Nr. 205/1996** – „Textures and fabrics in the GRIP ice core, in relation to climate history and ice deformation“, by Thorsteinn Thorsteinsson
- Heft-Nr. 206/1996** – „Der Ozean als Teil des gekoppelten Klimasystems: Versuch der Rekonstruktion der glazialen Zirkulation mit verschiedenen komplexen Atmosphärenkomponenten“, von Kerstin Fieg
- Heft-Nr. 207/1996** – „Lebensstrategien dominanter antarktischer Oithonidae (Cyclopoida, Copepoda) und Oncaeiidae (Poecilostomatoida, Copepoda) im Bellingshausenmeer“, von Cornelia Metz
- Heft-Nr. 208/1996** – „Atmosphäreneinfluß bei der Fernerkundung von Meereis mit passiven Mikrowellenradiometern“, von Christoph Oelke
- Heft-Nr. 209/1996** – „Klassifikation von Radarsatellitendaten zur Meereisererkennung mit Hilfe von Line-Scanner-Messungen“, von Axel Bochert
- Heft-Nr. 210/1996** – „Die mit ausgewählten Schwämmen (Hexactinellida und Demospongiae) aus dem Weddellmeer, Antarktis, vergesellschaftete Fauna“, von Kathrin Kunzmann
- Heft-Nr. 211/1996** – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR 1995 and the Expedition KOLYMA 1995“, by Dima Yu. Bolshiyarov and Hans-W. Hubberten

Heft-Nr. 212/1996 – „Surface-sediment composition and sedimentary processes in the central Arctic Ocean and along the Eurasian Continental Margin“, by Ruediger Stein, Gennadij I. Ivanov, Michael A. Levitan, and Kirsten Fahd

Heft-Nr. 213/1996 – „Gonadenentwicklung und Eiproduktion dreier *Calanus*-Arten (Copepoda): Freilandbeobachtungen, Histologie und Experimente“, von Barbara Niehoff

Heft-Nr. 214/1996 – „Numerische Modellierung der Übergangszone zwischen Eisschild und Eisschelf“, von Christoph Mayer

Heft-Nr. 215/1996 – „Arbeiten der AWI-Forschungsstelle Potsdam in Antarktika, 1994/95“, herausgegeben von Ulrich Wand

Heft-Nr. 216/1996 – „Rekonstruktion quartärer Klimaänderungen im atlantischen Sektor des Südpolarmeeres anhand von Radiolarien“, von Uta Brathauer

Heft-Nr. 217/1996 – „Adaptive Semi-Lagrange-Finite-Elemente-Methode zur Lösung der Flachwassergleichungen: Implementierung und Parallelisierung“, von Jörn Behrens

Heft-Nr. 218/1997 – „Radiation and Eddy Flux Experiment 1995 (REFLEX III)“, by Jörg Hartmann, Axel Bochert, Dietmar Freese, Christoph Kottmeier, Dagmar Nagel, and Andreas Reuter

Heft-Nr. 219/1997 – „Die Expedition ANTARKTIS-XIII mit FS 'Polarstern' 1995. Bericht vom Fahrtabschnitt ANT-XII/3“, herausgegeben von Wilfried Jokat und Hans Oerter

Heft-Nr. 220/1997 – „Ein Beitrag zum Schwerfeld im Bereich des Weddellmeeres, Antarktis. Nutzung von Altimetermessungen des GEOSAT und ERS-1“, von Tilo Schöne

Heft-Nr. 221/1997 – „Die Expedition ANTARKTIS-XIII/1-2 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1995/96“, herausgegeben von Ulrich Bathmann, Mike Lucas und Victor Smetacek

Heft-Nr. 222/1997 – „Tectonic Structures and Glaciomarine Sedimentation in the South-Eastern Weddell Sea from Seismic Reflection Data“, by László Oszkó

Heft-Nr. 223/1997 – „Bestimmung der Meereisdicke mit seismischen und elektromagnetisch-induktiven Verfahren“, von Christian Haas

Heft-Nr. 224/1997 – „Troposphärische Ozonvariationen in Polarregionen“, von Silke Wessel

Heft-Nr. 225/1997 – „Biologische und ökologische Untersuchungen zur kryopelagischen Amphipodenfauna des arktischen Meereises“, von Michael Poltermann

Heft-Nr. 226/1997 – „Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XI/1 of RV 'Polarstern' in 1995“, edited by Eike Rachor

Heft-Nr. 227/1997 – „Der Einfluß kompatibler Substanzen und Kryoprotektoren auf die Enzyme Malatdehydrogenase (MDH) und Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase (G6P-DH) aus *Acrosiphonia arctica* (Chlorophyta) der Arktis und Antarktis“, von Katharina Kück

Heft-Nr. 228/1997 – „Die Verbreitung epibenthischer Mollusken im chilenischen Beagle-Kanal“, von Katrin Linse

Heft-Nr. 229/1997 – „Das Mesozooplankton im Laptevmeer und östlichen Nansen-Becken – Verteilung und Gemeinschaftsstrukturen im Spätsommer“, von Hinrich Hanssen

Heft-Nr. 230/1997 – „Modell eines adaptierbaren, rechnergestützten, wissenschaftlichen Arbeitsplatzes am Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung“, von Lutz-Peter Kurdelski

Heft-Nr. 231/1997 – „Zur Ökologie arktischer und antarktischer Fische: Aktivität, Sinnesleistungen und Verhalten“, von Christopher Zimmermann

Heft-Nr. 232/1997 – „Persistente chlororganische Verbindungen in hochantarktischen Fischen“, von Stephan Zimmermann

Heft-Nr. 233/1997 – „Zur Ökologie des Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP)-Gehaltes temperierter und polarer Phytoplanktongemeinschaften im Vergleich mit Laborkulturen der Coccolithophoridae *Emiliania huxleyi* und der antarktischen Diatomee *Nitzschia lecontei*“, von Doris Meyerdierks

Heft-Nr. 234/1997 – „Die Expedition ARCTIC '96 des FS 'Polarstern' (ARK XIII) mit der Arctic Climate System Study (ACSYS)“, von Ernst Augstein und den Fahrtteilnehmern

Heft-Nr. 235/1997 – „Polonium-210 und Blei-210 im Südpolarmeer: Natürliche Tracer für biologische und hydrographische Prozesse im Oberflächenwasser des Antarktischen Zirkumpolarstroms und des Weddellmeeres“, von Jana Friedrich

Heft-Nr. 236/1997 – „Determination of atmospheric trace gas amounts and corresponding natural isotopic ratios by means of ground-based FTIR spectroscopy in the high Arctic“, by Arndt Meier

Heft-Nr. 237/1997 – „Russian-German Cooperation: The Expedition TAYMYR / SEVERNAYA ZEMLYA 1996“, edited by Martin Melles, Birgit Hagedorn and Dmitri Yu. Bolshiyarov

Heft-Nr. 238/1997 – „Life strategy and ecophysiology of Antarctic macroalgae“, by Iván M. Gómez

Heft-Nr. 239/1997 – „Die Expedition ANTARKTIS XIII/4-5 des Forschungsschiffes 'Polarstern' 1996“, herausgegeben von Eberhard Fahrbach und Dieter Gerdes

Heft-Nr. 240/1997 – „Untersuchungen zur Chrom-Speziation in Meerwasser, Meereis und Schnee aus ausgewählten Gebieten der Arktis“, von Heide Giese

Heft-Nr. 241/1997 – „Late Quaternary glacial history and paleoceanographic reconstructions along the East Greenland continental margin: Evidence from high-resolution records of stable isotopes and ice-rafted debris“, by Seung-Il Nam.

- Heft-Nr. 242/1997** – „Thermal, hydrological and geochemical dynamics of the active layer at a continuous permafrost site, Taymyr Peninsula, Siberia“, by Julia Boike.
- Heft-Nr. 243/1997** – „Zur Paläoozeanographie hoher Breiten: Stellvertreterdaten aus Foraminiferen“, von Andreas Mackensen.
- Heft-Nr. 244/1997** – „The Geophysical Observatory at Neumayer Station, Antarctica. Geomagnetic and seismological observations in 1995 and 1996“, by Alfons Eckstaller, Thomas Schmidt, Viola Gaw, Christian Müller and Johannes Rogenhagen.
- Heft-Nr. 245/1997** – „Temperaturbedarf und Biogeographie mariner Makroalgen – Anpassung mariner Makroalgen an tiefe Temperaturen“, von Bettina Bischoff-Bäsmann.
- Heft-Nr. 246/1997** – „Ökologische Untersuchungen zur Fauna des arktischen Meereises“, von Christine Friedrich.
- Heft-Nr. 247/1997** – „Entstehung und modifizierung von marinen gelösten organischen Substanzen“, von Berit Kirchhoff.
- Heft-Nr. 248/1997** – „Laptev Sea System: Expeditions in 1995“, edited by Heidemarie Kassens.
- Heft-Nr. 249/1997** – „The Expedition ANTARKTIS XIII/3 (EASIZ I) of RV ‚Polarstern‘ to the eastern Weddell Sea in 1996“, edited by Wolf Arntz and Julian Gutt.
- Heft-Nr. 250/1997** – „Vergleichende Untersuchungen zur Ökologie und Biodiversität des Mega-Epibenthos der Arktis und Antarktis“, von Andreas Starmans.
- Heft-Nr. 251/1997** – „Zeitliche und räumliche Verteilung von Mineralvergesellschaftungen in spätquartären Sedimenten des Arktischen Ozeans und ihre Nützlichkeit als Klimaindikatoren während der Glazial/Interglazial-Wechsel“, von Christoph Vogt.
- Heft-Nr. 252/1997** – „Solitäre Ascidien in der Potter Cove (King George Island, Antarktis). Ihre ökologische Bedeutung und Populationsdynamik“, von Stephan Kühne.
- Heft-Nr. 253/1997** – „Distribution and role of microprotozoa in the Southern Ocean“, by Christine Klaas.
- Heft-Nr. 254/1997** – „Die spätquartäre Klima- und Umweltgeschichte der Bunker-Oase, Ostantarktis“, von Thomas Kulbe.
- Heft-Nr. 255/1997** – „Scientific Cruise Report of the Arctic Expedition ARK-XIII/2 of RV ‚Polarstern‘ in 1997“, edited by Ruediger Stein and Kirsten Fahl.
- Heft-Nr. 256/1998** – „Das Radionuklid Tritium im Ozean: Meßverfahren und Verteilung von Tritium im Südatlantik und im Weddellmeer“, von Jürgen Sültenfuß.

