

ZUSAMMENFASSUNG

Das Forschungsprogramm der Abteilung "Low Level Counting und Nukleare Geophysik" der Universität Bern hat zum Ziel, mit Hilfe von Isotopenmessungen an Grundwasserproben Information über die Wasserbewegung innerhalb geologischer Formationen zu gewinnen. Die Isotopenbestimmungen liefern Aussagen über die Herkunft des Grundwassers, die Fliesswege, die Verweilzeiten und Fliessgeschwindigkeiten. Diese Aussagen werden in Verbindung mit Ergebnissen hydrochemischer und hydrogeologischer Untersuchungen erhalten und führen in hydrodynamischen Simulationsmodellen zu einer integrierten Vorstellung der Grundwasserprozesse. Die Schlussfolgerungen aus den Modellen sollen von der NAGRA dazu benutzt werden, die Eignung des untersuchten Untergrundes zur Lagerung von hochaktiven Abfällen abzuklären.

In diesem ersten Bericht wird eine allgemeine Uebersicht über den heutigen Stand der Isotopenmethoden in der Hydrologie gegeben. Im Folgenden werden die Methoden, ihre Ausagemöglichkeiten und die Modellinterpretation kurz zusammengefasst:

A. WELCHE ISOTOPENMETHODEN LIEFERN ZEITINFORMATION?

Radioaktive Isotope werden kontinuierlich durch die kosmische Strahlung und seit Mitte dieses Jahrhunderts auch künstlich (hauptsächlich durch Kernwaffentests) erzeugt. Versickerndes Wasser enthält eine gewisse Konzentration dieser Radioisotope, welche während der Grundwasserbewegung (je nach der Halbwertszeit des Isotops) abnimmt. Die Messung der noch vorhandenen Konzentration in einer Grundwasserprobe liefert die gesuchte Zeitinformation:

<u>Datierungsbereich</u>	<u>Isotop</u>
bis ca. 50 Jahre	$^3\text{H}$ , $^{85}\text{Kr}$
20 bis ca. 1'000 Jahre	$^{39}\text{Ar}$
1'000 bis ca. 50'000 Jahre	$^{14}\text{C}$
30'000 bis ca. $10^6$ Jahre	$^{36}\text{Cl}$ , ( $^{81}\text{Kr}$ , in Entwicklung)

An besonders ausgewählten Grundwasserleitern wurden alle diese Radioisotope in Kombination mit hydrochemischen und hydrogeologischen Methoden schon mehrfach eingesetzt. Es besteht somit recht viel Erfahrung bezüglich der Interpretation der Daten.

B. WELCHE METHODEN LIEFERN ZUSÄTZLICHE INFORMATION?

Weitere Methoden basieren auf Variationen der stabilen Isotope im Wasser und in den gelösten chemischen Stoffen und Gasen:

- $^{18}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  im Wasser
- $^{34}\text{S}$  und  $^{18}\text{O}$  in  $\text{SO}_4$
- $^{13}\text{C}$  in gelöstem  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{--}$
- $^4\text{He}$  und  $^{40}\text{Ar}$  (Edelgase)

Im Grundwasser finden sich sodann auch Radioisotope des Urans ( $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) und Tochterprodukte ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ )

C. WELCHE INFORMATION WIRD ERHALTEN?

C.1 Altersinformation

Grundwasser besitzt in der Regel nicht ein einheitliches Alter (Zeit seit Infiltration), sondern weist eine Altersverteilung auf. Die verschiedenen Radioisotopenmethoden gestatten es, die Wasser-Anteile in verschiedenen Altersbereichen abzuschätzen, insbesondere wenn die Methoden kombiniert angewandt werden. Künstlich erzeugte Radioisotope wie  $^3\text{H}$  und  $^{85}\text{Kr}$  (und zum Teil  $^{14}\text{C}$  und  $^{36}\text{Cl}$ ) lassen Schlüsse auf Frischwasserbeimischungen zu oder ermöglichen die Datierung relativ junger Grundwassers (bis ca. 40 Jahre). Datierungen von Wässern, die vor dem Beginn des Nuklearzeitalters versickert sind, basieren auf den durch die kosmische Strahlung produzierten Isotopen wie  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  und  $^{81}\text{Kr}$ .

C.2 Information über die Herkunft des Wassers und über die Infiltrationsbedingungen

$^{18}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  zeigen wegen ihrer Fraktionierung bei Phasenübergängen in den Niederschlägen jahreszeitliche Schwankungen. Sie variieren im Jahresmittel auch mit der Höhe und weisen auf langfristige Klimaveränderungen hin. Die Löslichkeit der Edelgase im infiltrierenden Wasser variiert mit der Temperatur.

Analysen dieser Parameter ermöglichen somit Schlüsse über die Herkunft des Grundwassers, z.B. auf Grund der Höhe des Einzugsgebietes und zu einem gewissen Teil auch bezüglich der Altersverteilung (z.B. Wasseranteile aus der letzten Eiszeit).

C.3 Information über Fließwege und Mischungsanteile

Die Werte für  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{34}\text{S}$  und  $^{18}\text{O}$  in  $\text{SO}_4^{--}$  werden durch den Kontakt des Wassers mit den durchflossenen Schichten geprägt. Solche formationsspezifischen Tracer identifizieren in Verbindung mit geochemischen Daten Fließsysteme, Fließwege, Infiltrationsbedingungen und Mischungsanteile.

C.4 Information über Evolution der Wässer

Stabile Isotope wie  $^{13}\text{C}$  und  $^{18}\text{O}$  in  $\text{SO}_4^{--}$  und andere, vermitteln zusammen mit chemischen und physikalischen Daten, Kenntnisse über die Entwicklung des Grundwassers im Laufe der durchflossenen Systeme. Geothermale Einflüsse auf tiefliegenden Fließsystemen können erkannt werden.

D. WELCHES SIND DIE GRENZEN DER ANWENDUNG DER WICHTIGSTEN DATIERUNGSMETHODEN?

Die meisten der Datierungsmethoden mit Hilfe von Radioisotopen sind bei der Anwendung in der Hydrologie deshalb in ihrer Aussagekraft begrenzt, weil die Wechselwirkung mit dem Wasserleiter die Isotopenkonzentrationen beeinflussen kann. So ist sehr oft der grösste Teil des im Wasser gefundenen  $^4\text{He}$  erst im Untergrund dazugekommen, wo dieses Edelgas direkt als Zerfallsprodukt aller  $\alpha$ -Strahler entsteht. Für  $^{39}\text{Ar}$  und  $^{36}\text{Cl}$  ist nachgewiesen, dass sie in Formationen mit hohem U- und Th-Gehalten ebenfalls unterirdisch produziert werden; für  $^{14}\text{C}$ ,  $^{81}\text{Kr}$ ,  $^3\text{H}$  und andere, ist ein solcher Beitrag wohl meist vernachlässigbar. Deshalb können in Formationen mit erhöhter Produktion von  $^{39}\text{Ar}$  (und  $^{36}\text{Cl}$ ) nur dann Altersangaben gemacht werden, wenn der zusätzliche Beitrag "zurück" korrigiert werden kann.

Bei der  $^{14}\text{C}$ -Methode ist wegen der Auflösung von zusätzlichem  $^{14}\text{C}$ -freiem Kalk im Boden der Anfangsgehalt gesondert zu bestimmen. Die Isotopenzusammensetzung kann während der Evolution der Wässer durch Austauschprozesse verändert werden. Solche Effekte sind durch Korrekturmodelle abzuschätzen, welche sich meist auf  $^{13}\text{C}$  und auf geochemische Daten stützen. Die nötigen Korrekturen könnten durch die Messung von  $^{14}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Gehalten an der Gesteinsoberfläche überprüft werden.  $^{14}\text{C}$ -Resultate und also nur innerhalb der Gültigkeit der angewandten Korrekturmodelle interpretierbar.

Für die Interpretation der Isotopendaten ist die Kenntnis der Inputwerte notwendig. Diese sind für  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{14}\text{C}$  und  $^{36}\text{Cl}$  gut und für  $^3\text{H}$  und  $^2\text{H}$  einigermassen bekannt. Besonders bei  $^{18}\text{O}$  und  $^2\text{H}$  ist die Interpretation der Resultate bei fehlenden Inputwerten stark eingeschränkt.

E. WELCHE MODELLE WERDEN ÜBLICHERWEISE VERWENDET?

Vereinfachende hydrologische Modelle sind z.B. das Piston-Flow-Modell, das Exponentialmodell und das Diffusionsmodell. Geochemiemodelle und Hydrodynamische Fliessmodelle beschreiben unter Einbezug der Isotopendaten in interdisziplinärer Art die Gesamtheit der Fliesssysteme.

Bei allen Modellen werden Isotopendaten als Parameter zur Kalibrierung verwendet. Während mit den Datierungsmethoden und Zeiten von der Versickerung bis zur Probenahme erfasst werden können, lassen sich mit den kalibrierten hydrodynamischen Modellen Voraussagen über die Zeit von einer Stelle im Untergrund bis zum Austritt des betreffenden Wassers machen.

F. IN WELCHEM RAHMEN SOLLEN ISOTOPENMETHODEN BEI DEN NAGRA-UNTERSUCHUNGEN EINGESETZT WERDEN?

Erfahrungen haben deutlich gemacht, dass möglichst alle Isotopenmethoden eingesetzt werden sollten, weil sie sich (gemäss Antwort zu Frage C3) ergänzen. Isotopenresultate erlauben Aussagen, welche weder durch chemische Untersuchungen noch durch hydrodynamische Modelle erhältlich sind. Sie sind jedoch mit hydrochemischen und hydrogeologischen Aussagen zur Erfassung der Verhältnisse im Untergrund zu kombinieren. Dabei ist es für diese grossräumigen regionalen Untersuchungen, welche alle Deckschichten und den oberen Teil des kristallinen Grundgebirges umfassen, notwendig, nicht nur vom stark vereinfachten Konzept der Grundwasserbewegung in isolierten Aquifers, sondern vor allem von dem realistischen Konzept der hydrodynamischen Fliesssysteme auszugehen, welche jedoch in ihrer Begrenzung nicht à priori mit der Anordnung der geologischen Formationen übereinstimmen.

Die Isotopenmethoden werden nicht nur an den Wasservorkommen der NAGRA-Tiefbohrungen angewandt, sondern auch an Grundwässern, Mineral- und Thermalquellen der Region Nordschweiz.

In zwei weiteren NTB-Berichten sollen die Resultate an den ersten Tiefbohrungen mit denjenigen der Region Nordschweiz kombiniert dargestellt und interpretiert werden.

ABSTRACT

The main objective of the research contract of the department of Low Level Counting and nuclear geophysics of the University of Bern with the Nagra (Swiss National Cooperative for the storage of nuclear wastes) is to get informations about groundwater flow in geological formations by the development and application of isotopic methods. By the use of these methods it is possible to get informations about origin, flow paths and residence times of groundwater. Such informations, combined with the results of hydrogeochemical and hydrogeological investigations can be used to get a synthetic picture of the groundwater processes, especially when further combined with hydrodynamic model calculations.

The synthesis of the integrated study which includes isotopic and art and the concept of application of the isoregional outflow points and the deep drilled wells) together with the results of hydrodynamic simulation models is intended to be used by the Nagra to evaluate the properties and the suitability of geological formations with respect to the construction of a final repository for high level nuclear wastes in the granitic basement.

This first report will present an overview of the general state of the art and the concept of application of the isotope methods in hydrology.

In order to summarize, a short introduction on methods, informations to be gained and possibilities of interpretation is given in the following outline:

A. WHICH ISOTOPE METHODS WILL PROVIDE INFORMATIONS ON GROUNDWATER RESIDENCE TIMES?

Radioisotopes are continuously produced by the cosmic radiation and, since middle of this century also artificially by human activities (predominantly by nuclear weapon tests). The infiltrating water contains a certain concentration of these radioisotopes, which decreases during residence (flow) in the aquifer (depending on its specific half life). Therefore by the determination of the remaining concentration in a given groundwater sample and its comparison to the initial concentration results the needed time information:

<u>Dating range (years)</u>	<u>Isotope method</u>
up to ca. 50 y	$^3\text{H}$ , $^{85}\text{Kr}$
20 to ca. 1000 y	$^{39}\text{Ar}$
1'000 to ca. 50'000 y	$^{14}\text{C}$
30'000 to ca. $10^6$ y	$^{36}\text{Cl}$ , $^{81}\text{Kr}$ (in develop- ment)

By the combined application of these isotope methods on selected aquifer systems together with hydrogeochemical and hydrogeological investigations resulted the necessary models for interpretation. For the application of works of this methods it therefore exists a good practical experience resulting from different studies from all over the world (e.g. IAEA-Symposium-Series on groundwater hydrology).

B. WHICH METHODS WILL PROVIDE ADDITIONAL INFORMATIONS?

Several other existing methods are based on the variation of stable isotope content and of the concentration of dissolved chemical compounds and gases contained in the groundwater:

- $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$  in the water molecule
- $^{34}\text{S}$  and  $^{18}\text{O}$  in  $\text{SO}_4^{--}$
- $^{13}\text{C}$  in  $\text{CO}_2$  and in the dissolved carbonate species in the groundwater:  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$

Furthermore the groundwater contains also radioisotopes as products of the decay of Uranium and Thorium contained in the rock of the aquifer matrix, as especially  $^{234}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  and  $^{222}\text{Rn}$ .

C. WHICH KINDS OF INFORMATIONS CAN BE GAINED?

C.1 Time information

Due to mixing processes from its origin as infiltrating water through the movement in the aquifer groundwater never owns a well defined, fixed age

(e.g. as a bone or a piece of wood) it represents always a mixture of water components with different residence times.

Therefore a given volume of water (groundwater sample) can only be correctly characterized by its residence time distribution. By the combined application of the different radioisotope methods it is possible to define groundwater systems of different ranges of residence times.

Artificially produced radioisotopes as  $^3\text{H}$  and  $^{85}\text{Kr}$  (partly also  $^{14}\text{C}$ ) can provide informations on freshwater contribution (which then are therefore direct indications of the existence of fast flow paths up to the surface) or otherwise be used for dating of relatively young groundwaters (of shallow, local flow systems) up to residence times of about 40 years.

The dating of groundwater which has infiltrated before the beginning of the nuclear-age is based on the application of naturally occurring cosmic ray produced radioisotopes as  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{38}\text{Cl}$  and  $^{81}\text{Kr}$ .

## C.2 Informations on origin and recharge conditions

As the light stable isotopes of the water molecule  $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$  are fractionated by phase-changes, the concentration of these isotopes provides information on temperature changes in precipitation due to seasonal variations, therefore variations of the annual mean value of temperature with altitude as also long term climatic changes are reflected by the stable isotopic composition of a given groundwater sample.

As the solubility of inert gases in water is depending on actual water temperature (and atmospheric pressure) by the time of infiltration, informations on recharge conditions can be deduced from the analysis of respective gas contents in a given groundwater sample.

The analysis of this different parameters therefore yields indications on origin and recharge conditions of groundwaters, e.g. average altitude or mean temperature of recharge and indirectly in certain circumstances also some informations respective to the residence time distribution (e.g. by indications for period of infiltration with glacial climate).



C.3 Characterisation of mixing processes and possible flow pathways

The isotope ratios of  $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ,  $^{34}\text{S}$  and  $^{18}\text{O}$  (in  $\text{SO}_4$ ) in groundwater are reflecting the geochemical composition of the aquifer formations along the flow directions (pathways) as a result of the on-going thermodynamic equilibrium reactions between minerals and the ions of dissolved species in the groundwater. These isotopes are therefore representing in some way formation-specific tracers, which can be used in connection with geochemical datas and thermodynamic model calculations to characterise flow pathways, parts of flow systems and ev. mixing components.

C.4 Informations on the geochemical evolution

From the stable isotope contents as  $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$  in  $\text{SO}_4$  and others informations can (based on thermodynamic model calculations in combination with geochemical datas) of the evolution of the groundwater within an aquifer or a flow system can be gained.

Furthermore these methods can reveal possible geothermal influences which could be interpreted as indications for deep regional flows systems.

D. WHAT ARE THE LIMITS OF APPLICATION?

Most of the well known isotope dating methods are limited in application to hydrology by the appearance of reactions between the groundwater and the aquifer rock. Such reactions, as underground production or isotopic exchange can considerably alter the isotopic composition of the groundwater much faster than the radioactive decay.

One example is the measured  $^4\text{He}$ -content in groundwater, which is frequently in excess to air saturation due to underground production by radioactive decay of all (naturally occurring)  $\alpha$ -emitting radionuclides contained in the rock and (by leaching processes) in the groundwater. In this special case the  $^4\text{He}$ -excess with respect to air saturation can with some assumptions of the production rate even be used to estimate residence times.

For  $^{39}\text{Ar}$  and  $^{36}\text{Cl}$  it is until now known from several aquifers that in formations with high U- and Th-content underground production does occur. For some other radioisotopes, as  $^{14}\text{C}$ ,  $^8\text{Kr}$  and  $^3\text{H}$  this underground produced contribution seems to be negligible in most situations.

Therefore a determination of residence times in situations where underground production occurs is only possible if the amount of this subsurface production can be determined and a correction be applied in order to get back (for the underground produced isotopes) the separate cosmic ray produced component.

The application of the radiocarbon method is often complicated in its interpretation by the different processes which do affect the  $^{14}\text{C}$ -concentration within groundwater flow in geological formations.

Some of these processes are: dissolution of  $^{14}\text{C}$ -free rock carbonate, precipitation of new formed calcite, isotopic exchange processes with rock matrix, diffusion into dead-end pores.

As this processes alter the initial  $^{14}\text{C}$  concentration much faster than the radioactive decay an interpretation of residence time is only possible if an appropriate correction can be applied. Existing  $^{14}\text{C}$  correction-models are commonly based on  $^{13}\text{C}$ -concentration, geochemical datas combined with thermodynamic equilibrium-exchange-reactions. The effectiveness of many correction models could be checked in nature by the measurement of  $^{13}\text{C}$ - and  $^{14}\text{C}$ -concentrations at the surface of the minerals within the aquifer-rock matrix.  $^{14}\text{C}$ -results should therefore only be interpreted within the limits of validity of the applied correction models.

In general an interpretation of isotope datas from groundwater samples is only possible if the initial concentrations (in the atmosphere, in the water) are known. Such input-values are well known for  $^{85}\text{Kr}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ ,  $^{14}\text{C}$  (atmosphere) and  $^{36}\text{Cl}$  and fairly well for  $^3\text{H}$  and  $^8\text{Kr}$ . Especially for the interpretation of  $^{18}\text{O}$ - and  $^2\text{H}$ -values the interpretation without known values of the local distribution in precipitation is strongly restricted.

E. WHICH MODELS ARE APPLIED?

For the interpretation of isotope data the simplified hydrological (distribution-) models as the Piston-Flow-Model, the Exponential-Model or the Diffusion-Model are applied frequently. Geochemical and hydrodynamic flow models are used together with isotope data to describe, as a result of an interdisciplinary work, the configuration of flow systems in the underground. For most of these models isotope data are needed as (if possible independent) parameters for calibration and validation.

As by isotope dating methods only the residence time distribution from the infiltration zone to a given point can be determined, calibrated hydrodynamic flow models have to be applied to predict the transit-time from a given point in the aquifer to the nearest apparent outflow-point at surface.

F. WHAT IS THE CONCEPT OF APPLICATION OF ISOTOPE METHODS WITHIN THE HYDROGEOLOGICAL INVESTIGATION PROGRAM OF THE NAGRA?

Experiences from other similar studies have demonstrated that if the different isotope methods are applied simultaneously the best result of interpretation is insured as each method supports the results of some other methods, and possible contradictions can be recognized.

By the application of isotope methods information can be achieved, which cannot be gained by other methods, whether by isolated hydro-chemical investigations nor by hydrodynamic simulation models only.

But the final characterisation definition of the real natural flow field in the underground can only be achieved by an interdisciplinary combination of the results of the different isotope methods, of hydrogeochemical studies and of the results of hydrodynamic simulation models.

For large scale regional hydrogeological studies down to great depth (including the basement rocks) it is necessary to leave the simplified concept of groundwater flow in isolated aquifers and to introduce the more realistic concept of hydrodynamic flow systems which are not necessarily in coincidence with geological formations.

The results of the detailed application of the different isotope methods together with geochemical determinations and hydraulic measurements which are carried out not only on groundwater samples from the Nagra deep test bore holes but also within the regional hydrogeological survey program on mineral springs and existing boreholes of deeper aquifers will be presented in two further reports.