

Markierungsversuche in der Falkensteiner Höhle

jugend  **forscht**
Bundeswettbewerb 19. bis 20. Mai in Kiel

Maike Lambarth & Matthias Martin

Seite 25 bis 38, 19 Abbildungen

Auf den folgenden Seiten ist die schriftliche Ausarbeitung des Jugend-forscht-Projekts von Maike Lambarth und Matthias Martin abgedruckt. In dieser Arbeit wurde ein neues, umweltschonendes Verfahren für Markierungsversuche in Fließgewässern entwickelt. Zu diesem Zweck wurden zwei automatische Wasserprobennehmer konstruiert und verschiedene Salze auf ihre Tauglichkeit als Tracer in Karstgewässern geprüft. Die Wasserproben wurden mit einem Ionenchromatographen untersucht. Dabei wurden interessante Unterschiede in der Zusammensetzung einiger Quellen der Falkensteiner Höhle gefunden.

Nachdem die Autoren mit der vorliegenden Arbeit bei Jugend forscht den Regional- und Landessiegerinnen konnten, erzielten sie am 22. Mai beim Bundeswettbewerb in Kiel den dritten Platz im Fachgebiet Geo- und Raumwissenschaften und wurden mit dem Sonderpreis der Deutschen Gesellschaft für Geographie ausgezeichnet.

Weitere Informationen finden Sie auf:
www.hoehlenag.de

Einleitung/Problemstellung

Die Falkensteiner Höhle liegt zwischen Bad Urach und Grabenstetten und ist mit etwa 5 km Länge eine der längsten Höhlen Deutschlands. Auf den ersten 3,5 km liegt die Höhle ca. 50–130 m tief unter der Oberfläche, der Erkenbrechtsweiler Halbinsel. Die Höhle befindet sich im Delta-3- und Delta-4-Bereich des Weißen Jura. Der für die Trennung beider Schichten charakteristische Glaukonithorizont ist in der Höhle an mehreren Stellen, z. B. im Eingangsbereich, sichtbar. Während am Anfang eine große Anzahl an Schichtfugen erkennbar ist, werden im hinteren Teil die Kalkblöcke immer größer und die Mergelfugen immer kleiner, wie es für den Delta-4-Bereich typisch ist. Der Höhlenplan zeigt die Höhle bis zum zweiten Siphon. In diesem Bereich wurden die Versuche der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Im Plan sind die Probenentnahmestellen eingezeichnet. Im Text stehen in Klammern jeweils die Kürzel der Querschnittsbezeichnungen aus dem Originalplan von FRANK, WINTER und WITZIG (Höhlenplan Stand 1990).

Bei der Analyse der Ionenkonzentrationen in verschiedenen Quellen in der Höhle konnten in den Arbeiten von BALL (2006), WEIHING (2006) und LAM-BARTH/LEHMANN (2010) signifikante Unterschiede an Eisenkonzentrationen gefunden werden. Interessant ist vor allem die Quelle am Stuttgarter Block (B 05), in der die Natrium- und die Chloridkonzentrationen in etwa um den Faktor 10 höher sind als im Höhlenbach und in den anderen Quellen. Eine eindeutige Erklärung für diese Unterschiede konnte bisher nicht gefunden werden. Generell kann man zwei mögliche Ursachen diskutieren:

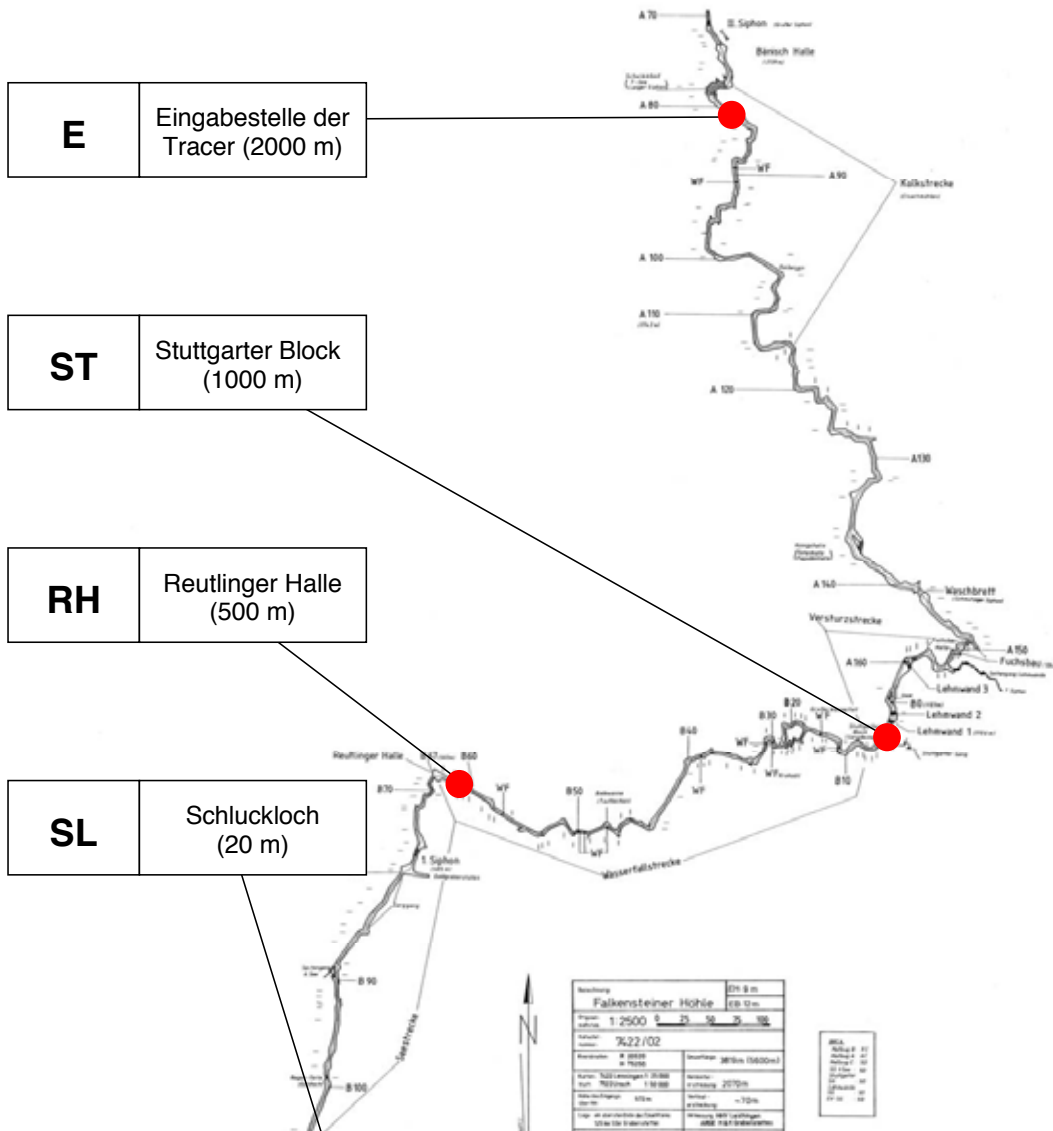


Abb. 1: Die Falkensteiner Höhle bis zum 2. Siphon verändert nach dem Höhlenplan der Arge Höhle & Karst Grabenstetten und des HHV Laichingen, Stand 1990

Endogene Faktoren

Die Ionen lösen sich aus dem Gestein der einzelnen Quellen. Bei unterschiedlichen geologischen Voraussetzungen werden verschiedene Konzentrationen im Wasser gefunden.

Exogene Faktoren

Die Verunreinigungen gelangen bereits ins Oberflächenwasser. Dies könnte durch Düngemittel oder Streusalz geschehen.

Zu den endogenen Faktoren wurden verschiedene Theorien entwickelt und diskutiert. Diese können jedoch nur sehr schwer überprüft werden. Um den Einfluss der exogenen Faktoren beurteilen zu können, müssen die Fließwege des Wassers von der Oberfläche in die Höhle bekannt sein. Diese könnten mit Hilfe von Markierungsversuchen mit geeigneten Tracern untersucht werden. In den 1960er und 1970er

Jahren wurden im Einzugsgebiet der Falkensteiner Höhle Markierungen mit Uranin durchgeführt. Es wurden jedoch nur wenige Versuche gemacht und es wurden ausschließlich Quellen außerhalb der Höhle untersucht.

Des Weiteren wurde von CLEMENS und HARLACHER 1997 ein Markierungsversuch in der Höhle mit Natriumchlorid durchgeführt. Dabei wurden große Mengen NaCl im Bereich des T-Sees ausgebracht und die Leitfähigkeit im Höhlenbach gemessen.

In einem für die Zukunft geplanten großen Markierungsversuch sollen, durch die zeitgleiche Ausbringung von verschiedenen Tracern an verschiedenen Stellen auf der Albhochfläche über der Höhle, einige Quellursprünge und Teile des Einzugsgebietes der Falkensteiner Höhle bestimmt werden.

In dieser Arbeit wird der Versuch von 1997 mit einer neuen, umweltschonenden Methode nachgestellt, welche gleichzeitig auf Einsetzbarkeit für den großen Markierungsversuch geprüft wird. Zu diesem Zweck wurden zwei programmierbare, automatische Wasserprobenentnehmer entwickelt. Es wurden verschiedene Salze auf ihre Tauglichkeit für Markierungsversuche im Karst sowie das Fließverhalten des Wassers in der Falkensteiner Höhle untersucht und mit den Ergebnissen von CLEMENS (1997) verglichen.

Methoden

Tracertechnologie

Anforderungen an Markierungsmittel (Tracer)

Nach SCHUDEL et al. (2002, S. 10) müssen Markierungsmittel folgende Anforderungen erfüllen:

- chemische Stabilität,
- geringe Sorptionstendenz,
- gute Wasserlöslichkeit.

Dazu kommen wichtige praktische Anforderungen:

- Unbedenklichkeit für Menschen, Tiere und Pflanzen,
- gute Erfassbarkeit,
- keine oder nur geringe Grundlast im Wasser,
- tiefe Nachweisgrenze,
- geringe Kosten.

Gängige Tracer

KÄSS (2004) beschreibt verschiedene Tracer, die sich für Markierungsversuche eignen. Die folgende Übersicht beschränkt sich auf die wesentlichen Markierungsstoffe, die bei den in der Literatur beschriebenen Versuchen Anwendung finden. Exotische Tracer wie Umweltisotope, Schaumstoffe oder Geruchsstoffe werden wenig eingesetzt und die Versuchsergebnisse teilweise als „nicht ausreichend gesichert“ (GLASER 2010, S.25) angesehen.

Farbstoffe

Die Fluoreszenzfarbstoffe sind die Nummer eins in der Markierungstechnik. Die gebräuchlichsten Farbstoffe für die Wasserfärbung sind Uranin, Eosin, Rhodamine, Pyranin und Natriumnaphthionat.

Vorteil:

Der große Vorteil der färbenden Substanzen liegt darin, dass sie in großer Verdünnung noch erkennbar und messbar sind. (KÄSS 2004, S. 15).

Nachteil:

In einem porösen Karstsystem kann es zu starken Adsorptionserscheinungen am Gestein kommen. Dadurch sind in vielen Karstgewässern Fluoreszenzfarbstoffe über Jahre hinweg nachweisbar. GLASER (2010, S. 26) berichtet von einem Markierungsversuch auf der Fränkischen Alb, bei der eine Quelle, die sich 1700 m vom Ausbringungsort befindet, erst nach vier Tagen ansprach. „Das Maximum wurde erst nach 32 Tagen gemessen. Der Markierungsstoff war dann zehn Jahre lang nachweisbar, wobei der Wiedererhalt auf 20 % anwuchs.“

Salze

Mit Salzen können nach KÄSS (2004, S. 104) gute Ergebnisse bei der Wassermarkierung erzielt werden. Auch WERNLI (2003, S. 14) hält Steinsalz für einen geeigneten Tracer in Karstsystemen. „Bevor man messtechnisch in der Lage war, Uraninkonzentrationen bei Färbeversuchen hinreichend genau und in einer größeren Anzahl von Wasserproben rasch zu bestimmen, setzte man zur quantitativen Auswertung von Markierungsversuchen Natriumchlorid ein.“ (KÄSS 2004, S. 107).

Vorteil:

Die Handhabung bei der Ausbringung und Analytik ist einfach. Bei großen Salzmengen kann der Durchgang des Tracers bequem und billig über den Leitwert des Wassers bestimmt werden.

Nachteil:

Um einen Anstieg der Leitfähigkeit im Gewässer zu erzielen, müssen teilweise extrem hohe Salzmengen ins Grundwassersystem eingebracht werden. Deshalb müssen „toxische Wirkung hoher Salzkonzentrationen auf Wasserorganismen in Betracht gezogen werden.“ (SCHUDEL, S. 15).

Beim kombinierten Markierungsversuch zur Vorbereitung des 2. Symposiums für die Markierung unterirdischer Wässer, wurden am 26. August 1969 50 Tonnen Streusalz aufgelöst und in eine Doline geleitet. Auch bei vielen weiteren von KÄSS (S. 107ff) beschriebenen Versuchen liegen die Salzmengen im Bereich von 1–6 Tonnen.

Des Weiteren muss Folgendes bedacht werden: „Die großen Natriumchloridmengen, die bei Salzungsversuchen zur eindeutigen Anhebung der Grundlasten an Chlorid und Natrium benötigt werden, ergeben ein entsprechend großes Volumen an Salzlösung, die in jedem Fall eine höhere Dichte als das markierte Wasser hat. Dadurch besteht die Ge-

fahr des Absinkens der Markiermittellösung in sehr tiefe Zonen, die sich nur langsam mit dem Wasserstrom vermengen (KÄSS 2004, S. 109).

Partikeltracer

Nach SCHUDEL kommen die Partikeltracer nicht so häufig zum Einsatz, wie die oben genannten Markierungsstoffe. „Erst durch die Verfeinerung der Triftkörpermethoden [werden] nach und nach brauchbare Ergebnisse erzielt.“ (SCHUDEL 2003, S. 16). Die meist beschriebenen Partikeltracer sind Bakteriophagen, Mikrosphären (fluoreszierende Mikrokügelchen) und Bärlappsporen.

Vorteile:

Der große Vorteil der Partikeltracer ist deren Umweltverträglichkeit. Sie sind gut verfügbar und nicht teuer.

Nachteile:

Partikeltracer werden wegen ihrer Größe in feinporigen Bereichen zurückgehalten (filtriert).

Die Rückgewinnungsrate liegt unter der der Fluoreszenztracer (SCHUDEL). Mikrosphären müssen mühsam am Fluoreszenzmikroskop ausgezählt werden und kommen deshalb nach SCHUDEL für routinemäßige Markierungsversuche nicht in Betracht.

Markierung mit Chloridsalzen und automatischen Probennehmern

Für die durchgeführten Markierungsversuche wurde eine eigene Methode entwickelt. Dabei standen die Umweltfreundlichkeit sowie die Durchführbarkeit der Analytik im eigenen Labor im Vordergrund.

Als Tracer wurden Lithium-, Natrium- und Kaliumchlorid eingesetzt. Die einwertigen Kationen haben den Vorteil, dass sie gut lösliche Salze bilden und im carbonathaltigen Karstgewässer nicht ausfallen. Des Weiteren unterliegen einwertige Ionen den Ionenaustauschprozessen weniger stark als zweiwertige (KÄSS, 1990).

Durch den Einsatz von selbstentwickelten, automatischen Wasserprobennehmern sollte die Tracermenge so weit reduziert werden, dass sie für die

Umwelt kaum noch eine Bedeutung hat. Auf Grund der unterschiedlichen Grundlasten im Gewässer der Falkensteiner Höhle (siehe LAMBARTH/LEHMANN 2010) wurden gestaffelte Mengen der Chloridsalze eingesetzt.

Die Markierungsversuche wurden vom Umweltschutzamt Reutlingen genehmigt.

Die Natrium- und Kaliumchloridmengen wurden von den Behörden als unbedenklich eingestuft. Bei Lithium ist die ökotoxikologische Wirkung nicht abschließend geklärt. Deshalb wurde vom Umweltamt Reutlingen darum gebeten, die Empfehlung des Arbeitskreises Human- und Ökotoxikologische Bewertung von Markierungsmitteln in Gewässern einzuhalten. Der Arbeitskreis hält eine kurzfristige, höchstens eine Woche andauernde Maximalkonzentration von 5 mg/l im Oberflächenwasser für unbedenklich (ARBEITSKREIS UMWELTBUNDESAMT, 1997).

In den durchgeführten Versuchen blieb die Lithiumkonzentration zu jeder Zeit unter 1,2 mg/l. Die durchgeführten Versuche können somit für die Umwelt als unbedenklich eingestuft werden.

Die Tracer wurden im Bereich des T-Sees ausgebracht. Die Probennehmer wurden am Stuttgarter Block sowie hinter der Reutlinger Halle aufgestellt. Des Weiteren wurden von Hand Wasserproben im Eingangsbereich im Bereich Schluckloch II genommen.

Der automatische Wasserprobennehmer

Um auch in der Höhle regelmäßig über einen längeren Zeitraum Wasserproben nehmen zu können, wurde ein Probennehmer entwickelt. Das Ergebnis vieler Überlegungen war schließlich eine Art X/Y-Plotter, welcher in der Lage ist, selbstständig 64 Proben zu entnehmen. Um den Bau besser planen zu können, wurde ein 3D-Modell des Geräts erstellt. Anschließend wurden zwei dieser Geräte gebaut.

Aufbau und Funktionsweise

Für die Steuerung des Probennehmers kommt ein in der Programmiersprache C programmierter Atmel ATmega32 zum Einsatz. Ein Uhren-IC (RTC) sorgt für eine pünktliche Entnahme der Proben. Die RTC gibt jede Minute einen Impuls an den Microcontroller (µC). Dies erlaubt Intervalle von einer Minute bis zu 546 Tagen. Für jede Probe kann der Abstand zur vorhergehenden Probenentnahme einzeln vorgegeben werden.

Zwischen den Entnahmen wird der Microcontroller in einen Schlafzustand versetzt, in dem er nahezu

Abb. 2: Eingesetzte Tracermengen bei den durchgeführten Versuchen

	Versuch 1 19.07.2010	Versuch 2 09.10.2010	Versuch 3 06.11.2010
Natriumchlorid (NaCl)	3 kg	-	1 kg
Kaliumchlorid (KCl)	2 kg	1 kg	0,5 kg
Lithiumchlorid (LiCl)	0,5 kg	0,5 kg	0,5 kg

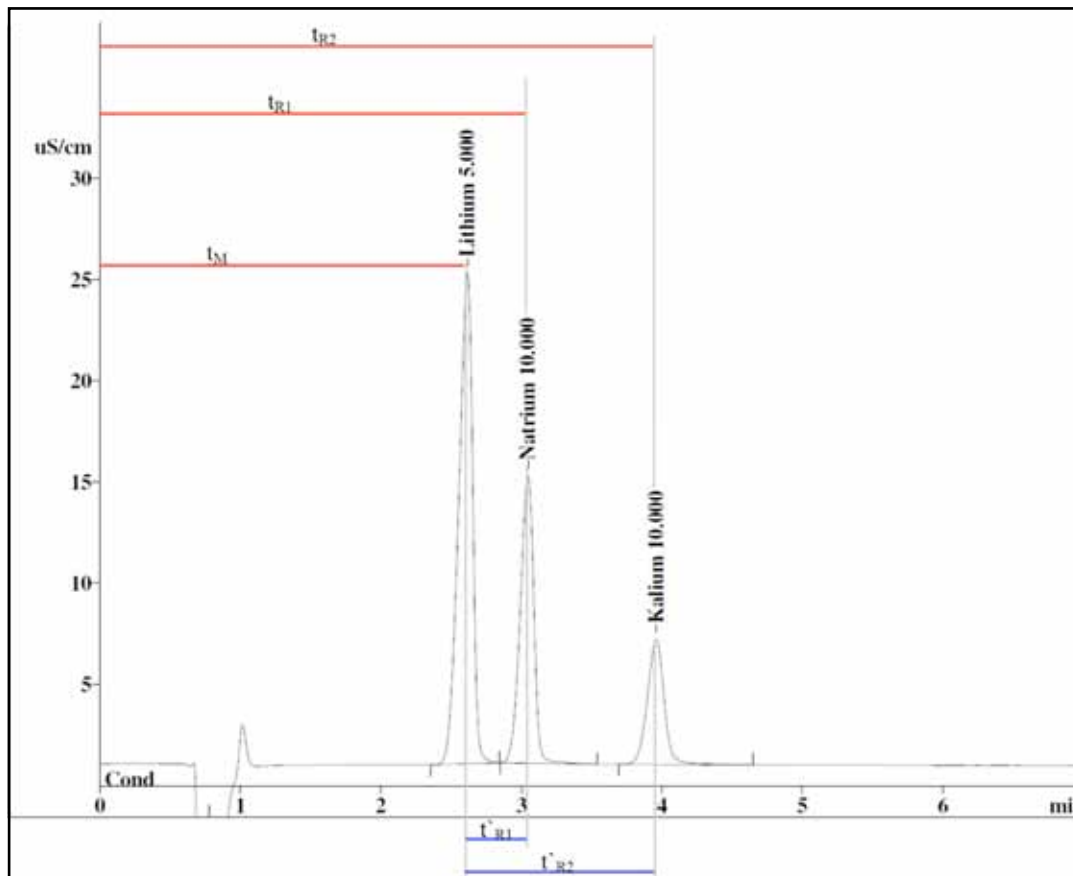


Abb. 3: Differenzielle Auftragung einer Kalibrierung in einem Chromatogramm. (t_M = Durchflusszeit, t_{Ri} = Retentionszeit der Komponente i , t'_{Ri} = reduzierte Retentionszeit der Komponente.

keinen Strom verbraucht. Alle anderen Komponenten, abgesehen vom RTC, werden über ein bistabiles Relais von der Stromversorgung getrennt. Dadurch wird der Verbrauch im Standby auf ein Minimum reduziert.

Über einen Motortreiber IC werden die Motoren angesteuert. Dieser IC wird benötigt, da die Ausgänge des Microcontrollers keine großen Ströme vertragen. Über einen Transistor in Verbindung mit einem Spannungsteiler wird die Versorgungsspannung von 12V auf 10V gesenkt, sodass die Motoren nicht zu schnell laufen. Die beiden Schlitten werden über Zahnriemen bewegt.

Die Position des Wagens wird über jeweils acht Taster pro Achse bestimmt. Dabei sind die Taster über Dioden und einen Widerstand zu einem Spannungsteiler verschaltet. Je nachdem welcher Schalter gedrückt wird, liegt eine andere Spannung am Analogeingang des Microcontrollers an.

Zur Stromversorgung dienen 12V Blei-Vlies-Akkus mit 3,2Ah. Diese sind unproblematisch in der Handhabung. Sie besitzen zwar ein größeres Gewicht als z. B. LiIon-Akkus, sind dafür aber um ein Vielfaches günstiger und unempfindlicher.

Zwischen den Probenentnahmen ist der Schlitten so positioniert, dass sich der Schlauch zwischen den

Öffnungen der Probenfläschchen befindet. Wenn eine Probe entnommen werden soll, wird zuerst für einige Sekunden der Schlauch durchgespült. Erst danach fährt der Schlitten über das zu befüllende Fläschchen. Nach einigen Sekunden, wenn das Fläschchen voll ist, wird der Schlitten über den nächsten Zwischenraum bewegt. Dort wartet das System bis zur nächsten Entnahme.

Die Intervallzeiten, Spülzeit und Pumpzeit werden dem Probennehmer über die RS232 (serielle Schnittstelle) mitgeteilt. Dazu existiert ein einfaches Programm mit grafischer Oberfläche. Dadurch wird erreicht, dass der Betrieb der Probennehmer kein besonderes technisches Wissen benötigt.

Probleme und Veränderungen

Der erste Prototyp, der am 19.10.2010 zum Einsatz kam, funktionierte unter Realbedingungen nicht. Taster zur Positionsbestimmung stellten sich als zu anfällig heraus und wurden deshalb durch 10-Gang-Potentiometer an den freilaufenden Riemenscheiben ersetzt. Außerdem wurden die Pumpen durch sparsamere ausgetauscht. Die überarbeiteten Probennehmer arbeiteten beim zweiten Versuch fehlerfrei.

In den ersten beiden Versuchen waren die Geräte lediglich mit Bläschenfolie und Mülltüten für den Transport verpackt. Vor dem dritten Versuch wurden Explorer-Koffer der Firma Hofbauer gekauft. Diese sind wasserdicht und sehr stabil. Sie ermöglichen einen gefahrlosen Transport und in ihnen können die Probennehmer auch gut gelagert werden.

Beim dritten Versuch trat beim Probennehmer am Stuttgarter Block ein Problem an der Pumpe auf, weshalb keine Proben genommen werden konnten. In der anschließenden Fehlersuche konnte der Fehler nicht rekonstruiert und auch die Ursache nicht gefunden werden. Zur Sicherheit wurden dennoch einige mögliche Problemstellen erneuert. Unter anderem wurde das Kabel zur Pumpe ausgetauscht und der Transistor ersetzt.

Probenanalytik mit dem Ionenchromatographen

„Die Chromatographie ist ein physikalisch-chemisches Verfahren zur Trennung von Substanzgemischen. Der Trenneffekt beruht auf einer wiederholten Verteilung zwischen zwei Phasen, von denen eine Phase als stationär (ruhend) betrachtet wird, während die zweite mobile Phase sich in einer bestimmten Richtung bewegt.“ (CAMMANN 2001).

Die Wasserproben der Falkensteiner Höhle wurden mit dem Ionenchromatograph 792 Basic IC von Ω Metrohm untersucht.

Das Kernstück des Chromatographen ist die Säule, in der sich die stationäre Phase befindet. Die in dieser Arbeit eingesetzte HPLC Multospher Kation Säule ist 125mm lang und besitzt einen Innendurchmesser von 4mm. An der stationären Phase befinden sich freie SO_3^- - Gruppen, von denen die zu analysierenden Kationen auf Grund verschiedener Ladung

und Ionenradien unterschiedlich stark angezogen werden. Als Eluent (mobile Phase) wurde eine wässrige Lösung von 0,61 mmol/l Ascorbinsäure und 1,96 mmol/l Oxalsäure verwendet.

Die Analytkationen werden vom Eluenten über die stationäre Phase transportiert. Analytkationen und gelöste Protonen konkurrieren um die SO_3^- - Gruppen. Es stellen sich Verteilungsgleichgewichte ein, die zur Trennung der Analytfractionen führen.

Es wurde mit einem Eluentflow von 1,30 ml/min gearbeitet.

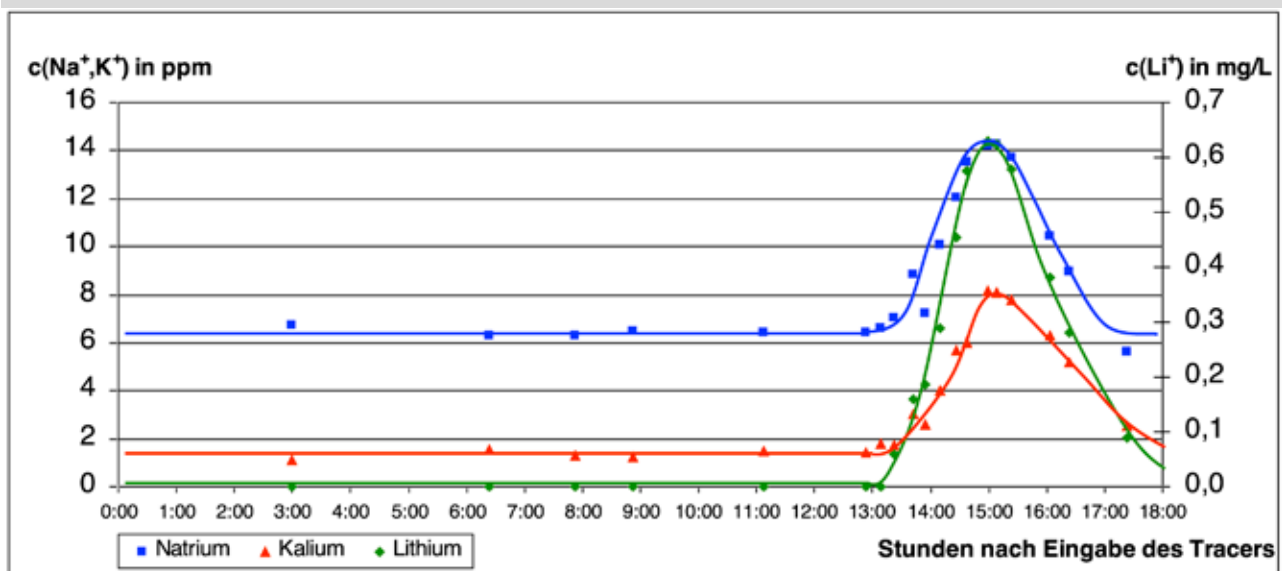
Die Detektion erfolgt mit einem Leitfähigkeitsdetektor. Aus der Änderung der Leitfähigkeit über die Zeit wird das Chromatogramm generiert.

Um die Retentionszeiten der einzelnen Ionen herauszufinden, wird eine Kalibrierlösung mit einem Li-, Na-, und K-Standard in die Säule eingespritzt. Für die Kalibrierung müssen die Konzentrationen der Standards in die Software eingegeben werden.

Damit ist es dem System möglich, die Konzentration der Probeanalyse mit der Kalibrierung zu vergleichen und die Peak im Chromatogramm automatisch zu benennen und die Massenkonzentrationen anzugeben.

„Die Dokumentation einer chromatographischen Trennung erfolgt in der Regel dadurch, dass man das Detektorsignal gegen die Zeit aufträgt. Die hierbei erhaltene grafische Darstellung wird als Chromatogramm bezeichnet. Für die mit der Säule getrennten Analyten erhält man Signale in Form einer Gaußkurve, die als Peaks bezeichnet werden.“ (CAMMANN 2001, S. 6–5).

Abb. 4: Konzentrationsverlauf von Natrium, Kalium und Lithium am Schluckloch, Versuch 1



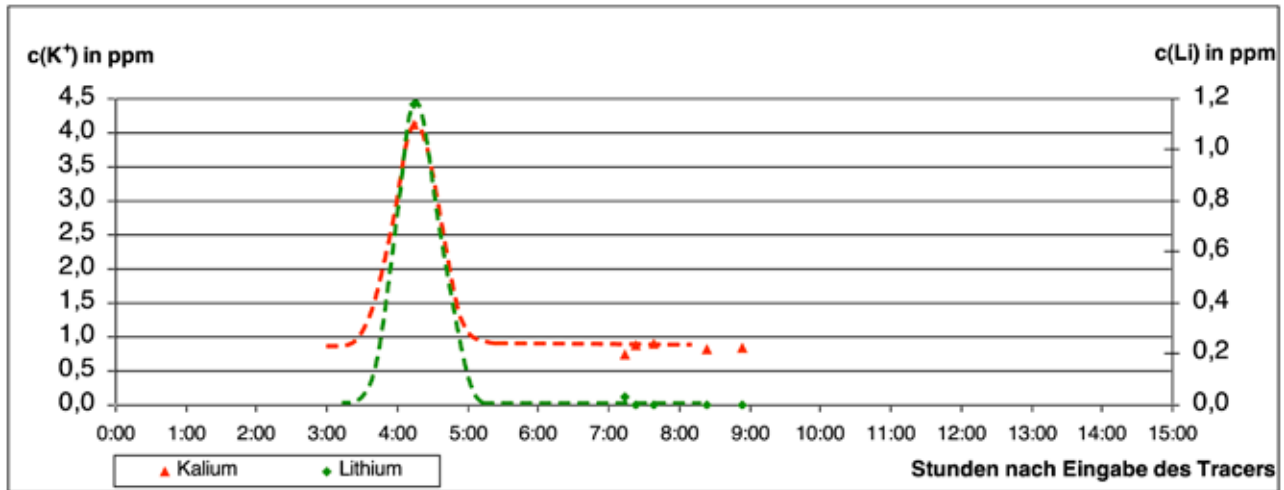


Abb. 5: Vermuteter Konzentrationsverlauf von Kalium und Lithium am Stuttgarter Block, Versuch 2

Ergebnisse und Diskussion

Ergebnisse des ersten Versuchs (19.07.2010)

In Abbildung 4 sind die Konzentrationen von Natrium, Kalium sowie Lithium in mg/l über der Zeit aufgetragen. Da die Lithium-Konzentrationen mit Werten von unter 1 ppm deutlich geringer sind als die Werte für Natrium und Kalium, wurde für Lithium in diesem und allen folgenden Diagrammen rechts eine eigene y-Achse eingefügt.

- Im Höhlenbach waren am 19.07.2010 im Mittel folgende Kationen-Konzentrationen zu finden:
Natrium: 6,4 ppm, Kalium: 1,4 ppm, Lithium: nicht nachweisbar.
- Beim Durchgang der Tracerwolke stiegen die Werte auf maximal 14,3 ppm (Na⁺), 8,2 ppm (K⁺) und 0,6 ppm (Li⁺).
- Die Wolke passierte das Schluckloch zwischen 13 und 18 Stunden nach Eingabe des Tracers.
- Die Maximalkonzentrationen wurden ca. 15 Stunden nach Tracereingabe registriert.
- Die Durchgangszeiten der verschiedenen Marker sind gleich.

Diskussion des ersten Versuchs

- Eine Trennung der analysierten Kationen aufgrund ihrer Masse war in der Falkensteiner Höhle bei diesem Versuch nicht gegeben. Auf der Strecke vom T-See bis zum Schluckloch zeigen die eingesetzten Tracer keine unterschiedliche Wechselwirkung mit dem Gestein (Sorptionsverhalten), da das Wasser auf diesen zwei Kilometern vor allem durch Kalkgestein fließt.
- Die Mengen der eingesetzten Tracer (NaCl: 3kg, KCl: 2kg, LiCl: 0,5kg) waren hoch genug. Bei allen drei Ionenarten sind die Peaks gut auswertbar.

- Die Methode ist umweltschonend, da durch die sehr geringen Tracermengen mit keiner Beeinflussung der Fauna oder Flora zu rechnen ist. Der empfohlene Grenzwert von 5 ppm Lithium im Oberflächenwasser wurde deutlich unterschritten.
- Beim Markierungsversuch von CLEMENS und HARLACHER (1997) wurde die maximale Konzentration ca. 13,5 Stunden nach Tracereingabe registriert. Das Wasser bewegte sich also 1997 mit einer Durchschnittsgeschwindigkeit von 0,15 km/h durch die Höhle. Am 19.07.2010 war, vermutlich durch geringere Wassermengen, die Geschwindigkeit mit 0,13 km/h etwas geringer. An diesem Tag kam kein Wasser aus dem Höhlenportal, was der Normalzustand ist, da das Wasser des Höhlenbachs noch vor dem Eingangsportal in B104 versickert.

Ergebnisse des zweiten Versuchs (09.10.2010)

Beim zweiten Versuch wurden Proben an den Messstellen Stuttgarter Block, Reutlinger Halle und Schluckloch genommen. Bei der Programmierung der Probennehmer wurde mit ähnlichen Fließgeschwindigkeiten wie im Versuch vom Juli 2010 bzw. dem Versuch von CLEMENS und HARLACHER von 1997 gerechnet. Die Fließgeschwindigkeit war am 09.10.2010 jedoch deutlich höher. Durch den verspäteten Start der Probenentnahme konnte die Tracerwolke nicht an allen Messpunkten vollständig erfasst werden. Am Stuttgarter Block wurde nur eine Probe während des Tracerdurchgangs genommen. Vergleicht man die Höhe der Konzentrationen bei dieser Probe mit den Werten in der Reutlinger Halle und am Schluckloch kann davon ausgegangen werden, dass der Wert in der Nähe des Peakmaximums gezogen wurde. In Abbildung 5 sind die gemutmaßten Durchgangskurven am Stuttgarter Block

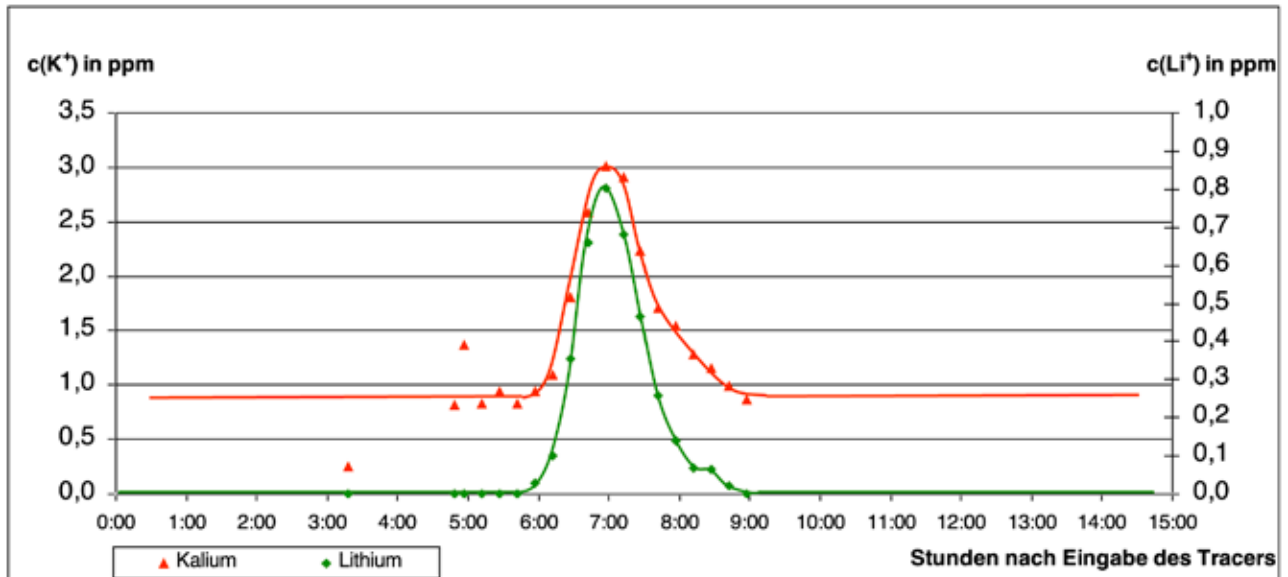


Abb. 6: Konzentrationsverlauf von Kalium und Lithium in der Reutlinger Halle, Versuch 2

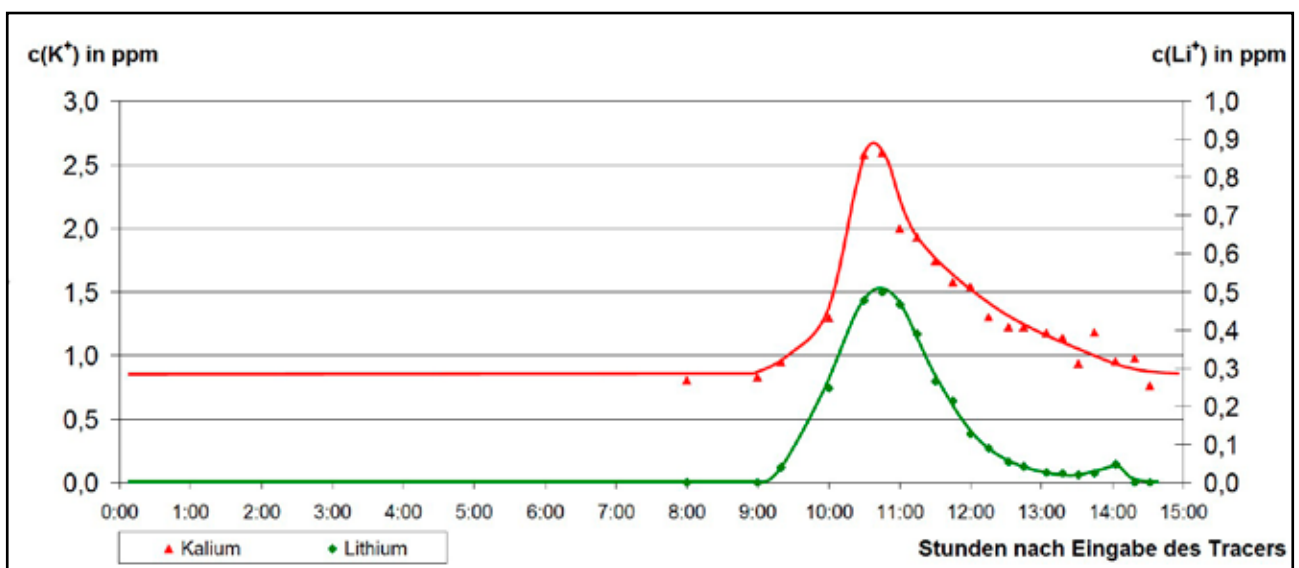
dargestellt. Die Kurven können nicht als absolut angesehen werden, da im Peak nur ein Messpunkt existiert. Aus diesem Grunde wurden die Kurven gestrichelt dargestellt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Tracerwolke den Stuttgarter Block innerhalb von zwei Stunden passierte.

- Im Höhlenbach waren am 09.10.2010 im Mittel folgende Kationen-Konzentrationen zu finden: Kalium: 0,8 ppm, Lithium: nicht nachweisbar
- Beim Durchgang der Tracerwolke stiegen die Werte auf maximal 3,0 ppm (K^+) und 0,8 ppm (Li^+).
- Die Wolke traf sechs Stunden nach Eingabe des Tracers in der Reutlinger Halle ein und war über drei Stunden hinweg nachweisbar.
- Die Maximalkonzentrationen wurden ca. sieben Stunden nach Tracereingabe registriert.

- Die Peaks weisen ein deutliches Tailing auf.
- Die Durchgangszeiten der beiden Marker sind gleich.
- Beim Durchgang der Tracerwolke stiegen die Werte auf maximal 2,6 ppm (K^+) und 0,5 ppm (Li^+).
- Die Wolke kam neun Stunden nach Eingabe des Tracers am Schluckloch an und war bis Stunde 14 nachweisbar.
- Die Peaks, besonders der des Kaliums, weisen ein ausgeprägtes Tailing auf.
- Die Maximalkonzentrationen wurden ca. 10h 45min nach Tracereingabe registriert.
- Die Durchgangszeiten der beiden Marker sind gleich.

Diskussion des zweiten Versuchs

Abb. 7: Konzentrationsverlauf von Lithium und Kalium am Schluckloch, Versuch 2



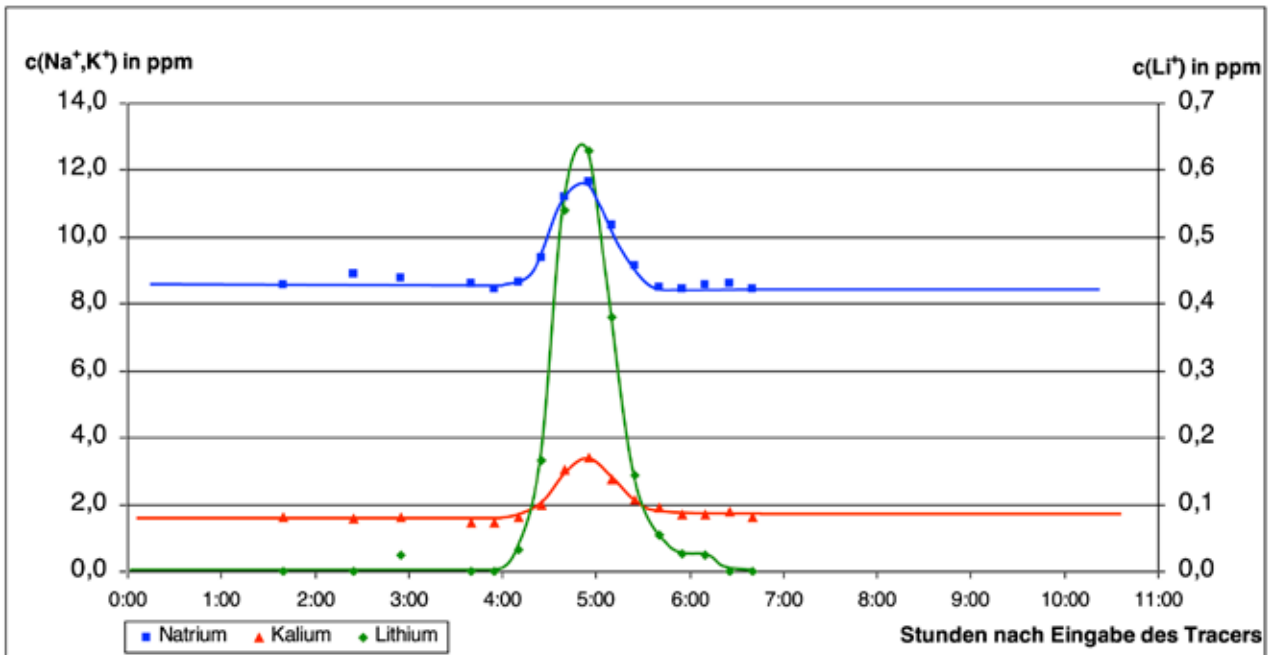
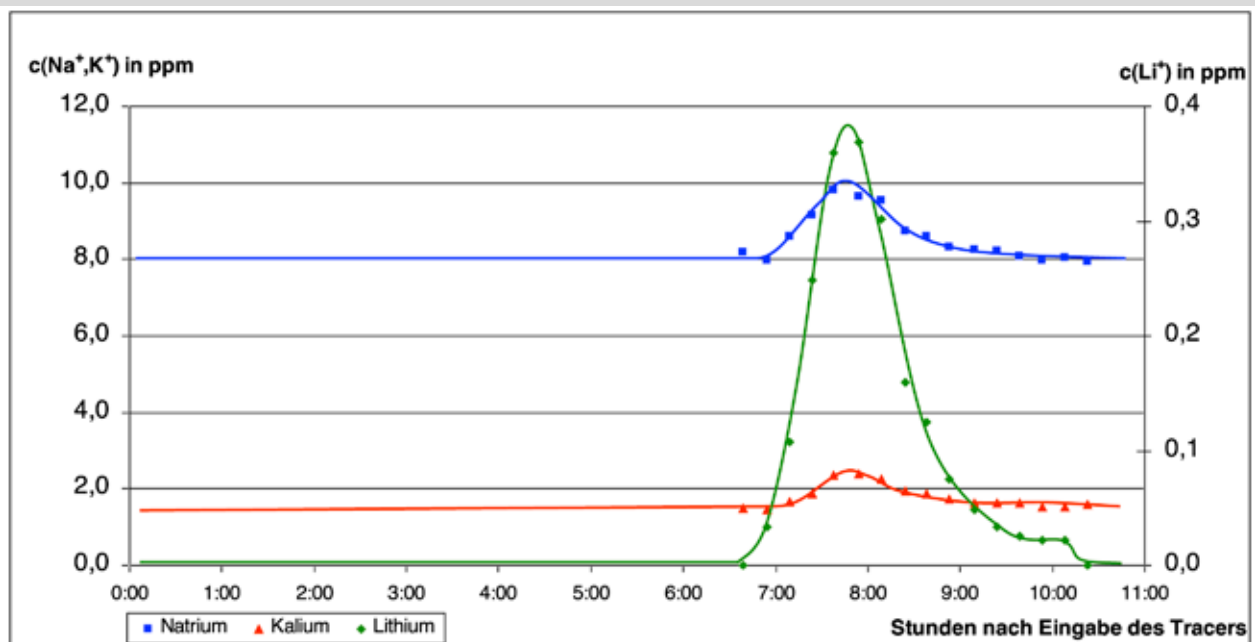


Abb. 8: Konzentrationsverlauf von Natrium, Kalium und Lithium in der Reutlinger Halle, Versuch 3

- Auch beim zweiten Versuch kam es zu keiner Trennung der Tracer in Folge von unterschiedlicher Wechselwirkung mit dem Gestein (Sorption).
- Am 19.07.2010 floss Wasser aus dem Höhlenportal. Bereits daran konnte man erkennen, dass der Höhlenbach mehr Wasser als üblich führte. Bei normalem Wasserstand kann das Schluckloch II das gesamte Wasser aufnehmen und das Höhlenportal bleibt trocken. Aus diesem Grund war die ermittelte Fließgeschwindigkeit zwischen T-See und Schluckloch mit 0,19 km/h gegenüber der am 19.07.2010 (0,13 km/h) deutlich erhöht.
- Die K^+ -Werte streuen stärker als die Li^+ -Konzentrationen. Auch bei mehrfacher Analyse der selben Probe schwanken die K^+ -Werte relativ stark (Standardabweichung von 0,59 ppm). Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse für die Lithiumkonzentrationen ist deutlich besser (Standardabweichung 0,01 ppm).
- Die Peaks am Schluckloch sind flacher und breiter als die Peaks in der Reutlinger Halle. Dieses Phänomen lässt sich durch die Diffusion des Tracers erklären. Sie nimmt im Laufe des Durchfließens der Höhle immer mehr zu. Denn je länger der Fließweg und die dafür benötigte Zeit, desto grö-

Abb. 9: Konzentrationsverlauf von Natrium, Kalium und Lithium am Schluckloch, Versuch 3





In Bläschenfolie und mehrfach in Müllsäcken verpackt war der Transport der Probennehmer bei den ersten beiden Versuchen schwierig.



Transport der Probennehmer zur Falki beim dritten Markierungsversuch.

Katja und Maïke bringen die Tracer aus. Die Salze wurden in aufblasbaren Becken gelöst.

Gegrillt wird in der Höhlen AG immer. Minusgrade spielen da keine Rolle.





Maïke und Matze mit einem Probennehmer der ersten Generation.



In den wasserdichten Boxen ist der Transport der Probennehmer wesentlich einfacher.

Chris verstaut den Probennehmer wieder im Transportkoffer.



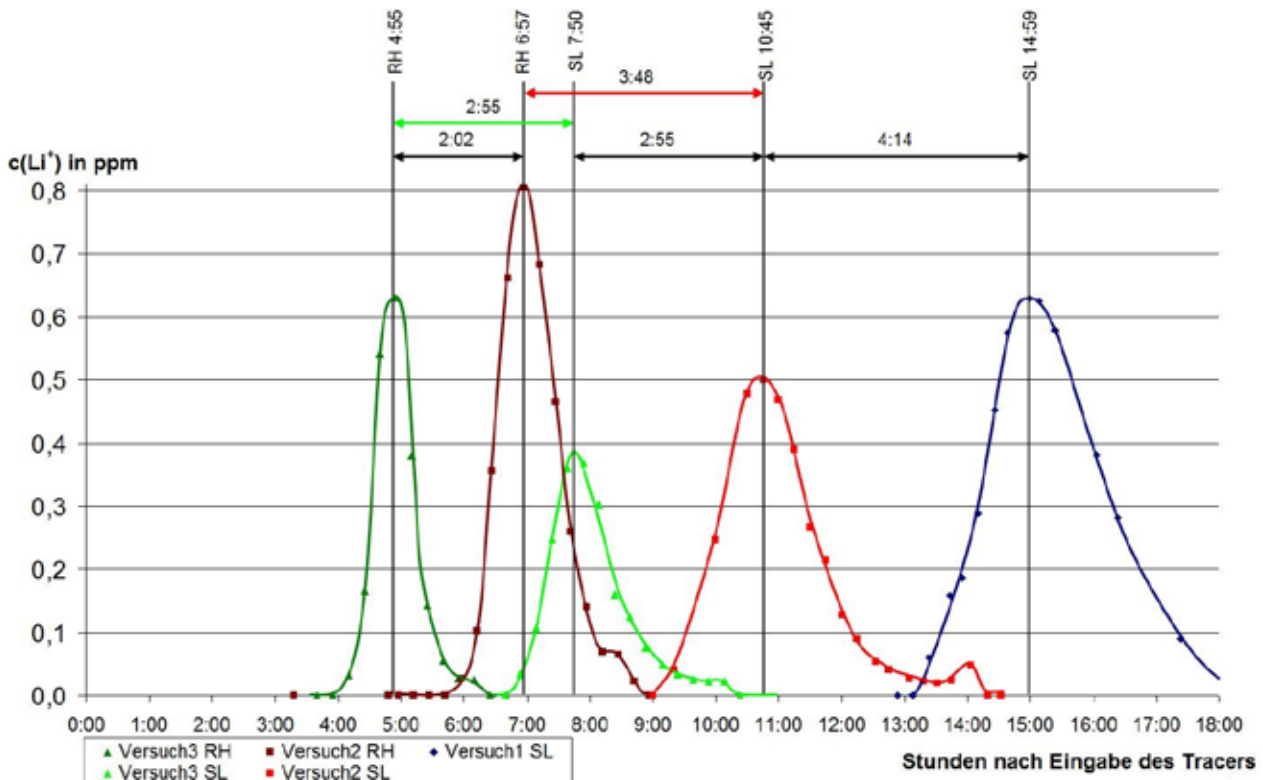


Abb. 10: Verlauf der Lithiumkonzentrationen bei drei verschiedenen Versuchen an den Messstellen Reutlinger Halle (RH) und Schluckloch (SL)

ber wird die räumliche Verteilung (Diffusion) der Tracerwolke. Dadurch wird der Peak breiter und flacher.

- Das Tailing der Peaks kann auf zwei mögliche Phänomene zurückgeführt werden. Durch hydrodynamische Dispersion können sich Teile des Tracers temporär in langsam durchflossenen, feinporigen Bereichen aufhalten und anschließend wieder ins Bachbett zurückgelangen. In der Realität sind Diffusion und Dispersion kaum zu trennen. Die hydrodynamische Dispersion beschreibt daher beide Effekte (WERNLI 2003).

Bei der Sorption wird der Tracer zum Teil am Gestein adsorbiert und anschließend wieder desorbiert. Da Lithium-, Kalium- und Natrium-Ionen jedoch nur einfach positiv geladen sind und auch ihre Oberfläche sehr klein ist, ist eine ausgeprägte Sorption eher unwahrscheinlich. Die Lage der Falkensteiner Höhle im Karstgestein, welches hauptsächlich aus Kalk (CaCO_3) und teilweise aus Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) besteht, trägt ebenfalls zu einer schwachen Sorption bei. Nach KÄSS (2004) ist mit Sorption eher im tonhaltigen Gestein zu rechnen.

- Trotz der Reduktion der Kaliumchloridmasse von 2 kg (Versuch 1) auf 1 kg (Versuch 2) konnten die Durchgangskurven für Kalium gut ausgewertet werden.

Ergebnisse des dritten Versuchs (29.11.2010)

In den Abbildungen 8 und 9 sind die Ergebnisse des dritten Versuchs dargestellt. Die Massen der Tracer wurden nochmals gesenkt. Es wurden 1 kg NaCl und jeweils 0,5 kg KCl und LiCl eingesetzt. Von der Messstelle Stuttgarter Block liegen keine Ergebnisse vor, da die Pumpe am Probennehmer defekt war.

- Im Höhlenbach waren am 29.11.2010 im Mittel folgende Kationen-Konzentrationen zu finden: Natrium: 8,5 ppm, Kalium: 1,6 ppm, Lithium: nicht nachweisbar.
- Beim Durchgang der Tracerwolke stiegen die Werte auf maximal 11,6 ppm (Na^+), 3,4 ppm (K^+) und 0,6 ppm (Li^+).
- Die Wolke passierte die Reutlinger Halle zwischen Stunde 4 und 6 nach Eingabe des Tracers.
- Die Maximalkonzentrationen wurden ca. fünf Stunden nach Tracereingabe registriert.
- Die Durchgangszeiten der verschiedenen Marker sind gleich.
- Beim Durchgang der Tracerwolke am Schluckloch stiegen die Werte auf maximal 9,8 ppm (Na^+), 2,4 ppm (K^+) und 0,4 ppm (Li^+).
- Die Wolke passierte das Schluckloch zwischen 6,5 und 10,5 Stunden nach Eingabe des Tracers.
- Die Maximalkonzentrationen wurden ca. acht Stunden nach Tracereingabe registriert.

Diskussion des dritten Versuchs

- Die Na⁺-Konzentrationen weisen mit 8,5 ppm einen sehr hohen Grundwert auf, der sehr wahrscheinlich auf den starken Schneefall mit verstärktem Einsatz von Streusalz auf der Erken-brechtsweiler Halbinsel zurückzuführen ist.
- Trotz des hohen Grundwertes genügte die Masse von 1 kg NaCl für den Markierungsversuch. Der Tracerdurchgang konnte an beiden Messstellen eindeutig ermittelt werden.
- Auch Kaliumchlorid konnte trotz der auf 0,5 kg reduzierten Tracermasse gut nachgewiesen werden.
- Die Fließgeschwindigkeit zwischen T-See und Schluckloch war am 29.11.2010 mit 0,25 km/h deutlich höher als an den Tagen der ersten Versuche. Die Wasserstände in der Höhle waren ebenfalls deutlich erhöht, sodass der Höhlenbach in einem breiten Bach aus dem Höhlenportal floss, wie es nur bei Hochwasser beobachtet werden kann.

Fazit und Ausblick

- In Abbildung 10 wurden die Lithiumkurven aller Versuche in ein Diagramm eingetragen. Beim Vergleich der Peaks fällt auf, dass die Peakmaxima des 2. und 3. Versuchs am Messpunkt Reutlinger Halle RH 2:02 h auseinander liegen. An der Messstelle Schluckloch SL beträgt die Differenz jedoch 2:55 h. Noch deutlicher erkennt man den Unterschied zwischen dem 1. und dem 2. Versuch am Schluckloch. Dies ist hauptsächlich auf die unterschiedliche Schüttung an den jeweiligen Versuchstagen zurückzuführen. Diese nahm vom 1. zum 3. Versuch zu. Ist die Schüttung größer, fließt mehr Wasser mit höherer Geschwindigkeit durch den Messpunkt. Das Peakmaximum wird dadurch früher gemessen und die Peaks werden schmaler und spitzer. Außerdem ist die Maximalkonzentration aufgrund der höheren Wassermenge geringer.
- Bei genauer Betrachtung erkennt man bei allen Lithiumkurven einen kleinen „Nachpeak“. Es scheint so, als ob die Lithium-Tracerwolke aufgespalten wurde. Da die Nachpeaks nur beim Lithium beobachtet werden können, könnte es sein, dass hierfür die Ähnlichkeit von Lithium- zu Magnesiumsalzen (Schrägbeziehung) verantwortlich ist. Magnesium und Lithium haben ein ähnliches Verhältnis zwischen Masse und Atomradius. (JANDER 1990, S. 77). Aus diesem Grund weist Lithium eine deutlich stärkere Wechselwirkung mit dem im Wasser gelösten Kalk auf als Natrium und Kalium.

- Die durchschnittliche Fließgeschwindigkeit in der Höhle ist mit Werten von 0,13 km/h bis 0,25 km/h sehr unterschiedlich.
- Die automatischen Probennehmer funktionieren wie gewünscht.
- In dem großräumigen Bachlauf der Falkensteiner Höhle findet auf einer Strecke von 2 km keine Trennung von einwertigen Kationen durch unterschiedliches Sorptionsverhalten statt. Dieses Phänomen dürfte auf andere Karsterscheinungen übertragbar sein.
- Es besteht die Möglichkeit, dass in hinteren Regionen der Höhle adsorptive Effekte stärker zum Tragen kommen als in den Bereichen, in denen die Versuche durchgeführt wurden, da die Höhle zum Beispiel in der Staustrecke (2000 bis 2500m) sehr stark verlehmt ist.
- Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Lithiumchlorid eignen sich gleichermaßen für Markierungsversuche in Karstgewässern und können für die geplante Markierung auf der Albhochfläche eingesetzt werden. Bei diesem Versuch sollen an drei verschiedenen Stellen auf der Hochfläche die verschiedenen Marker ausgebracht werden. In der Höhle soll festgestellt werden, ob die verschiedenen Quellen in der Höhle – insbesondere die Quelle am Stuttgarter Block – durch bestimmte Eingabestellen gesondert angesprochen werden können. Eventuell kann so geklärt werden, wo das Wasser der Quelle am Stuttgarter Block entspringt und damit der erhöhte Gehalt an Natriumchlorid begründet werden.
- Bei extremen Regengüssen oder einsetzender Schneeschmelze ist mit noch mehr Wasser in der Höhle und damit noch höheren Fließgeschwindigkeiten zu rechnen. Dadurch ist die Vorhersage der Durchgangszeiten und damit die Programmierung der Probennehmer für einen Markierungsversuch mit Tracereingabe auf der Albhochfläche sehr schwer.
- Bei zukünftigen Versuchen sollen nicht nur die Konzentrationen der Marker, sondern auch die Fließgeschwindigkeit und die Schüttung an den einzelnen Messstellen bestimmt werden. Dadurch lassen sich dann Aussagen über die Ausbreitung der Tracerwolken (Diffusion bzw. hydrodynamische Dispersion) sowie die Wiederfindungsrate der eingebrachten Stoffmenge machen.
- Direkt neben dem Quelllauf am Stuttgarter Block wurde eine zweite Quelle entdeckt. Diese schüttet bei hohem Wasserstand ebenfalls relativ stark und weicht in ihrer Zusammensetzung sehr stark

von dem benachbarten Zufluss ab. Am dritten Versuchstag wies die Quelle am Stuttgarter Block mit 41,1mg/l Natrium und 1,2mg/l Kalium gewohnt hohe Werte auf. Die neu entdeckte Nachbarquelle lag jedoch mit Werten von 2mg/l Natrium und 0,8mg/l im normalen Durchschnittsbereich der anderen Quellen (LAMBARTH). Bei kommenden Markierungsversuchen könnte untersucht werden, welche der beiden Quellen anspricht, wenn der Marker auf der Albhochfläche direkt über den Quellen ausgebracht wird. Eventuell kann so die Frage beantwortet werden, warum nur die Quelle am Stuttgarter Block eine zehnmal höhere NaCl-Konzentration aufweist.

Danksagung

Wir bedanken uns bei allen Mitgliedern der Höhlen AG der GS Tübingen für die Unterstützung bei unserem Projekt. Besonders bedanken möchten wir uns bei Manfred Brenner, der uns im Labor, bei der Auswertung der Messergebnisse sowie beim Schreiben dieses Artikels unterstützt hat. Auch Christian Wolf wollen wir unseren Dank für seine Unterstützung im Labor aussprechen.

Literaturverzeichnis

ARBEITSKREIS „HUMAN- UND ÖKOTOXIKOLOGISCHE BEWERTUNG VON MARKIERUNGSMITTELN IN GEWÄSSERN“ (1997): Human- und ökotoxikologische Bewertung von Markierungsmitteln in Gewässern, Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 2/97

BALL, ANN-KATRIN (2006): Anionenanalytik in der Falkensteiner Höhle, Jugend forscht Arbeit <<http://www.hoehlenag.de/anionenanalytik.html>> (Zugriffsdatum: 2.1.2011)

CAMMANN, KARL (2001): Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin

CLEMENS, TORSTEN, C. HARLACHER, P.-Y. JEAN-NIN (1997): Fließgeschwindigkeiten in Höhlen der Schwäbischen Alb als Hinweis auf den Aufbau und die Entwicklung von Karstgrundwasserleitern, Laichinger Höhlenfreund Nr. 32, S. 7–20

FRANK, H; U. WINTER, R. WITZIG (1990): Höhlenplan der Falkensteiner Höhle nach Vermessungen

der HHK Laichingen und Arge Höhle & Karst Grabenstetten

GLASER, STEFAN (2010): Hydrogeologie der Südlichen Frankenalb – Ein Überblick, Karst und Höhle 2008 – 2010, Südliche Frankenalb, Verband der deutschen Höhlen und Karstforscher e.V. München

JANDER, GERHART, E. BLASIUS (1990): Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S. Hirzel Verlag, Stuttgart

KÄSS, WERNER (2004): Geohydrologische Markierungstechnik, Lehrbuch der Hydrogeologie 9, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart

LAMBARTH, MAIKE und LEHMANN, KATJA (2010): Kationenanalytik in der Falkensteiner Höhle, Grabenstetter Höhlenkundliche Hefte Nr. 18, Arge Höhle und Karst Grabenstetten

SCHUDEL, BERNHARD, et al (2002): Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie, Berichte des BWG, Serie Geologie - Rapports de l'OFEG, Série Géologie - Rapporti dell' UFAEG, Serie Geologia Nr. 3, Bundesamt für Wasser und Geologie Bern

WEIHING, FREDERIK (2006): Flintknollen, www.hoehlenag.de/quantitativeanalytik.html > (Zugriffsdatum: 2.1.2011)

WERNLI, HANS RUDOLF (2003): Einführung in die Tracerhydrologie, Geographisches Institut der Universität Bern

Autor:

Maike Lambarth
Matthias Martin
Technisches Gymnasium Tübingen
maike91@gmx.net
matthias@martin-tue.de

