

Vergleichende Markierungsversuche mit Indium-¹¹³ÄdtE und Kalisalzlösung in einem Bergsturzgelände bei Badgastein

Von K. BUCHTELA (Wien) und C. JOB (Innsbruck)

Gemessen an den vielen erfolgreichen Markierungen unterirdischer Wasserläufe in Kalkgesteinen, sind die Erfahrungen in nichtkarbonatischen Festgesteinen noch relativ gering.

Ein unmittelbarer Anlaß zur Erprobung einiger Tracer im Zentralgneis ergab sich durch das folgende, die Gasteiner Therme betreffende Problem: Chemische Untersuchungen und Tritiummessungen hatten ergeben, daß dem aus der Tiefe aufsteigenden Heißwasser in den einzelnen Austritten 6 bis 25 Prozent Kaltwasser zugesetzt, das aus oberflächlichen und nicht näher bekannten tieferen Zuflüssen kommt (C. JOB & J. ZÖTL, 1969). Während die Herkunft der oberflächlichen Kaltwasserkomponente, die besonders während der Schneeschmelze und nach starken Regenfällen auftritt, durch einen orientierenden Färberversuch mit Uranin (H. KETTL, 1966) und durch einen kombinierten Markierungsversuch mit Kaliumchlorid, Natriumnitrat und Uranin (C. JOB & J. ZÖTL, 1969) weitgehend aufgeklärt werden konnte, ist der Ursprung der tieferen Kaltwasserkomponente noch unbekannt. Zwei Einzugsgebiete kommen in Betracht: 1. der NW-Hang des Graukogels, an dessen Fuß die Thermalquellen entspringen. Hinter einer Moränen- und Bergsturzgirlande ist hier Hangwasser aufgestaut. 2. Ein Grundwasserkörper südlich der Badgasteiner Talstufe im Raum von Patschen, der durch Einschnitte im Felsriegel mit der Thermalquellzone in Verbindung steht.

Das tiefere konstant zuzesetzende Kaltwasser hat für die Gasteiner Therme große Bedeutung, denn erstens wird die Wasserspende der Therme zumindest in ihren Randästen vom hydrostatischen Druck des umgebenden Kaltwasserpelsters beeinflusst (C. JOB & J. ZÖTL, 1967) und zweitens ist ihr Radongehalt von der Zufuhr sauerstoffreichen Kaltwassers abhängig. Das Radon gilt als der eigentliche therapeutische Wirkfaktor der Therme. Der Hauptlieferant der recht beträchtlichen Radonmengen (bis zu 150 nCi/l; E. POHL & J. POHL-RÜLING, 1954) ist ein in den oberen Quellwegen abgelagerter schwarzbrauner Mangan-Eisen-Schlamm (Reissacherit), der in der Kontaktzone des sauerstoff-

armen Thermalwassers mit dem sauerstoffreichen Kaltwasser durch Oxydation entsteht. Dieser Quellschlamm speichert das mit dem Thermalwasser aus der Tiefe herangeführte Radium und gibt dessen Zerfallsprodukt, das Radon, an das vorbeiströmende Wasser ab (H. MACHE, 1904; H. MACHE & M. BAMBERGER, 1914).

Die Klärung der Herkunft der tiefen Kaltwasserkomponente der Gasteiner Therme soll durch den Einsatz von Markierungsmitteln erreicht werden. Vorerst schien es jedoch ratsam, die Eignung der verschiedenen Tracer auf einer den Gasteiner Verhältnissen entsprechenden Teststrecke zu prüfen. Über die Testversuche mit Uranin, Sulforhodamin-G-Extra und Natriumnitrat wurde bereits in dieser Zeitschrift berichtet (C. JOB, G. MUTSCHLECHNER & J. ZÖTL, 1969). Uranin wird verhältnismäßig stark in der Verwitterungsschwarte gebunden. Sulforhodamin-G-Extra und Nitrat waren dem Uranin überlegen. Bei der Verwendung von Natrium-Ionen kam es zu großen Verlusten durch den Austausch gegen die Calcium-, Magnesium- und Kalium-Ionen des Bodens.

Im Vorjahr wurden nun auch ein Indium-ÄdtE-Komplex und Kaliumchlorid geprüft. Die Teststrecke befindet sich im Hinterland des Graukogels nördlich des Reedsees. Dort versickert der Abfluß des Reedsumpfes (1770 m ü. A.) im Bergsturzmateriel und Gehängeschutt und nimmt seinen Weg mehr oder weniger oberflächennah durch das mit Rohhumus durchsetzte, mit Flechten und Moosen bedeckte Blockwerk. Die Strecke ist ca. 390 m lang und hat ein durchschnittliches Gefälle von 50 Prozent. Der tatsächliche Weg des Wassers ist freilich viel länger, da es im Blockschutt viele Windungen zu durchlaufen und zahlreiche kleine Staustellen zu überwinden hat. In 1685 m ü. A. kommt eines der Gerinne kurz an die Oberfläche (Beobachtungsstelle I). Anschließend quert das Wasser unterirdisch eine etwa 50 m breite Hangverebnung, um dann oberflächlich über eine ca. 20 m hohe Felswand abzufließen (Beobachtungsstelle II, 1660 m ü. A.). Die sichtbaren Wasseradern verteilen sich hier auf eine Breite von 60 bis 80 m und verschwinden am Hangfuß wieder im Blockwerk. Bei 1615 m ü. A. ist wieder ein stärkeres Gerinne zwischen den Blöcken zugänglich (Beobachtungsstelle III). Die unterste in der Fallinie zugängliche Beobachtungsstelle (IV) liegt 1595 m ü. A.

Die Einspeisung des Indium-ÄdtE-Komplexes (100 g Indium) und des Kaliumchlorids (10 kg) erfolgte am 7. Oktober 1969 um 8.30 Uhr. Die Indiumchloridlösung wurde erst kurz vor dem Versuch mit der Lösung des Komplexbildners versetzt (328 g ÄdtE in zwei Liter 2 n Natronlauge). Sofort nach der Einspeisung wurden zwei Liter 1-molare Natrium-ÄdtE-Lösung nachgeschüttet. Das chemisch reine Kaliumchlorid wurde in 20 Liter Wasser vorgelöst. Der Einspeisungsvorgang war nach vier Minuten beendet. Die Wasserführung des Abflusses betrug schätzungsweise 3 l/s. Die Wasserproben wurden an den

vier Beobachtungsstationen zwischen 8.30 Uhr und 15.30 Uhr zunächst alle fünf Minuten, später alle 20 Minuten eingesammelt¹⁾).

Der aktivierungsanalytische Nachweis des Indiums erfolgte am Atominstitut der österreichischen Hochschulen in Wien, die chemische Untersuchung auf Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium und Chlorid sowie die Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit am Institut für Balneologie der Universität Innsbruck.

Zum Nachweis des Indiums (K. BUCHTELA, 1970) wurden je 5 ml der Wasserproben eine Stunde im Reaktor bei einem Neutronenfluß von $1,7 \cdot 10^{12} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ bestrahlt. Sofort nach der Entnahme aus dem Reaktor wurden 5 ml einer Indiumträgerlösung (2 g Indium/l) zugegeben. Das gesamte Indium wurde mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag abzentrifugiert und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Niederschlag in 1 ml Essigsäure gelöst und diese Lösung in Polyäthylenkapseln eingefüllt. Die Radioaktivitätsmessung wurde mit einem Szintillationszähler (NaJ-Kristall, Einkanalgerät) durchgeführt. Die Verluste an Indium bei der Fällung und beim Waschen des Niederschlages wurden durch komplexometrische Titration des Indiumträgers ermittelt. Gleichzeitig mit den Wasserproben wurden auch Standardproben von bekanntem Indiumgehalt bestrahlt und aufgearbeitet. Falls notwendig, wurden alle Meßwerte entsprechend der Halbwertszeit des Indiums (54 min) korrigiert. Alle Meßwerte der Radioaktivität wurden auf die Zerfallsrate unmittelbar nach einer einstündigen Bestrahlung im Reaktor bezogen.

Ergebnisse

Der zeitliche Verlauf des Indiumdurchganges in den vier Beobachtungsstellen (I bis IV) ist in Fig. 1, der Kaliumchloriddurchgang in Fig. 2 dargestellt. In Tabelle 1 ist in der Spalte 1 das zeitliche Eintreffen der ersten nachweisbaren Tracerspuren und der Gipfelpunkt des Durchganges angegeben. Spalte 2 enthält die Maximalkonzentrationen in mg/l pro kg Einspeisungsgut. In der Spalte 3 ist als Maß für die Konzentrationsabnahme das Verhältnis der Maximalkonzentrationen zweier benachbarter Beobachtungsstationen angegeben („Verdünnungsfaktoren“). Die Multiplikation der einzelnen Verdünnungsfaktoren ergibt die „Gesamtverdünnung“ zwischen Station I und IV. Die Abnahme der Tracerkonzentrationen erfolgt durch die Vermischung mit tracerfreiem Wasser (Verdünnung) und gegebenenfalls auch durch Sorption und Ionenaustausch. Tracerverluste durch die beiden letztgenannten Vorgänge ergeben besonders hohe „Verdünnungsfaktoren“ (Uranin: 300; Sulfo-

¹⁾ Bei diesem Versuch haben mitgewirkt: Univ.-Doz. Dr. G. MUTSCHLECHNER, med.-techn. Ass. Frä. MARGIT EGGER und Frau cand. phil. HELMA STÖVER.

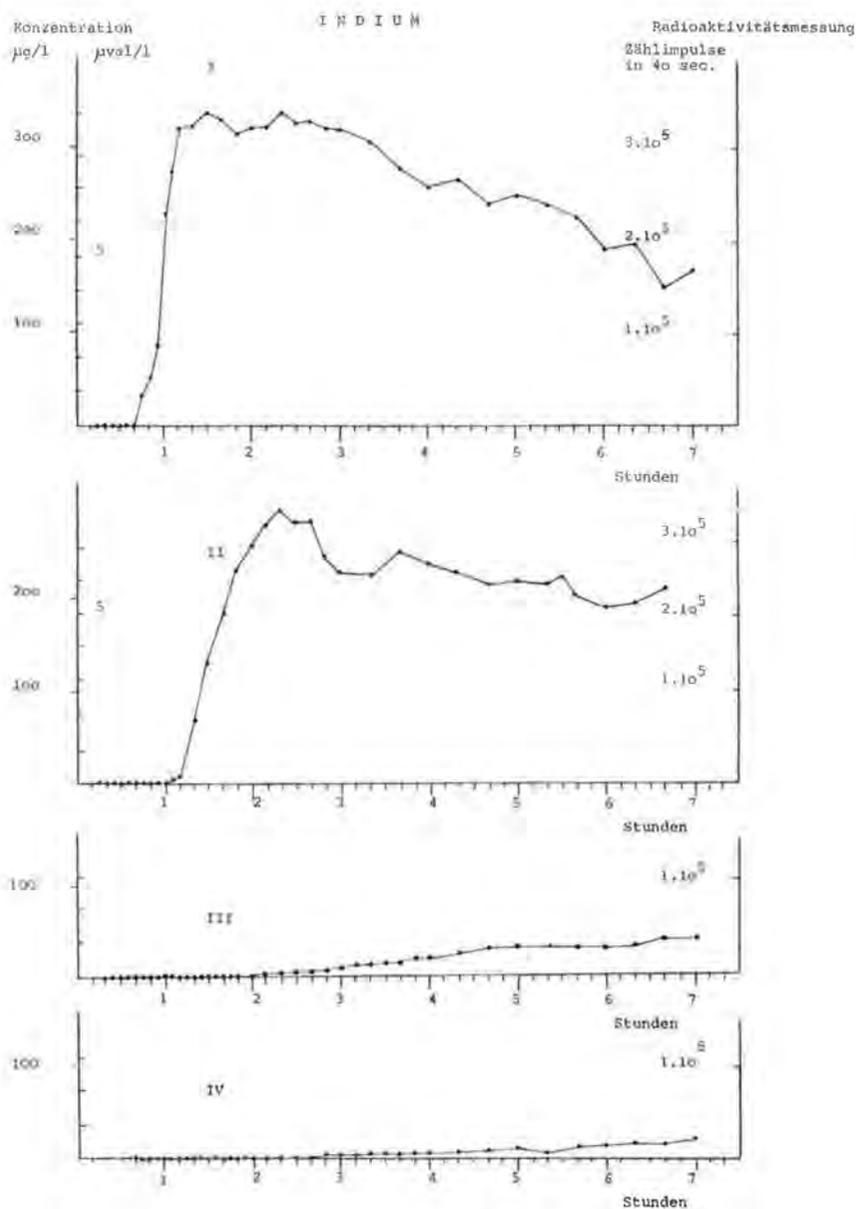


Fig. 1: Durchgang des Indium-ÄdtE-Komplexes in den vier Beobachtungsstationen (I—IV). Ordinate: Zeit nach der Einspeisung; linke Abszisse: Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$ bzw. $\mu\text{val/l}$; rechte Abszisse: Impulse in 40 Sekunden. Die Pfeile markieren das erste Auftreten nachweisbarer Indiumspuren.

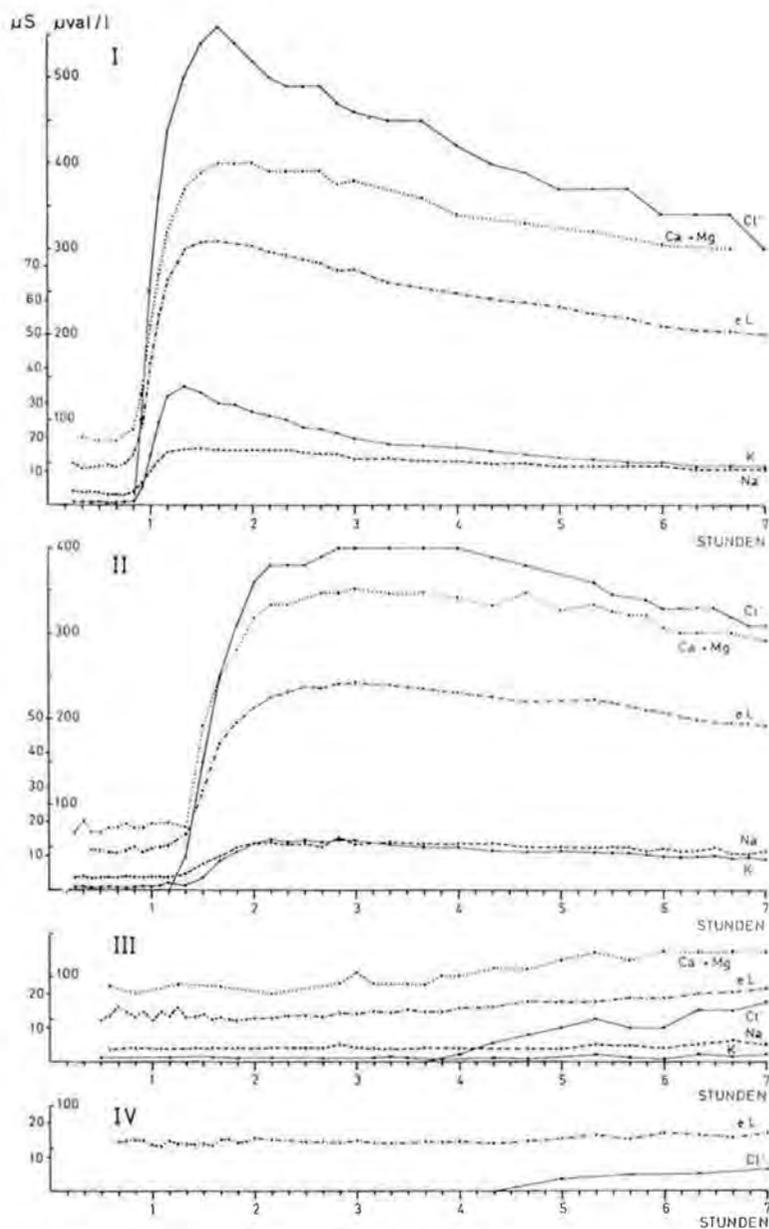


Fig. 2: Durchgang des Kaliumchlorids und der aus dem Erdreich mobilisierten Natrium- und Erdalkali-Ionen ($\text{Ca} + \text{Mg}$). Elektrolytische Leitfähigkeit ($e.L.$) in μS bei 20°C .

rhodamin-G-Extra: 36). Die Maximalkonzentrationen in den Stationen Nr. III und IV konnten nicht mit Sicherheit festgestellt werden, weil der Versuch zu früh abgebrochen wurde.

Tabelle 1: Beginn, Gipfelpunkte und Maximalkonzentrationen des Tracerdurchganges. Die mit einem Stern gekennzeichneten Werte entsprechen den Konzentrationen am Versuchsende (7 Stunden nach der Einspeisung). In der rechten Spalte sind die „Verdünnungsfaktoren“ zwischen den einzelnen Stationen und die „Gesamtverdünnung“ zwischen Station I und IV angegeben.

| Markierungs- mittel | Beginn und Gipfel des Durchganges (min nach Einspeisung) | | maximale Konzentration (mg/l pro kg) | „Ver- dünnungs- faktor“ | |
|------------------------|---|-----|--|-------------------------------|----------------------------|
| Indium-ÄdtE | I | 45 | 90 | 3,40 | 1,15 7,4 1,8 15,3 |
| | II | 65 | 140 | 2,96 | |
| | III | 130 | | 0,40* | |
| | IV | 170 | | 0,22* | |
| Chlorid | I | 55 | 100 | 4,17 | 1,4 5,7 2,7 21,5 |
| | II | 80 | 170 | 2,98 | |
| | III | 240 | | 0,52* | |
| | IV | 270 | | 0,19* | |
| Kalium | I | 55 | 80 | 1,03 | 2,3 6,3 3,5 50,7 |
| | II | 90 | 130 | 0,44 | |
| | III | | | 0,07* | |
| | IV | | | 0,02* | |

Die in Tabelle 1 mit einem Stern gekennzeichneten Werte entsprechen den Konzentrationen am Versuchsende (sieben Stunden nach der Einspeisung).

Aus Tabelle 1 ist zunächst zu erkennen, daß die Maximalkonzentration des Indium-ÄdtE-Komplexes und der Chlorid-Ionen in den einzelnen Beobachtungsstellen keine wesentlichen Unterschiede aufweisen. Die Konzentrationsabnahme dieser beiden Stoffe erfolgt somit lediglich durch die Verdünnung mit tracerfreiem Wasser, da die Austausch- und Sorptionsvorgänge zwei so verschiedene Stoffe sicher nicht in gleicher Weise vermindern. Die Kalium-Ionen nehmen dagegen schon bis Station I wesentlich stärker ab und erreichen in Station IV bereits die Nachweisgrenze. Das bedeutet, daß für die Konzentrationsabnahme der Kalium-Ionen nicht nur die Verdünnung verantwortlich ist, die ja alle eingespeisten Stoffe in gleicher Weise betrifft, sondern auch der Austausch von Kalium-Ionen gegen andere Kationen des Erdreiches. Fig. 2 veranschaulicht die Intensität dieses Austausches. Die Konzentrationen der einzelnen Ionen sind in $\mu\text{val/l}$ angegeben. Die Kalium-

durchgangskurve sollte in diesem Fall parallel zur Durchgangskurve der Chloride verlaufen. Aber schon in Station I ist die Konzentration der Kalium-Ionen wesentlich geringer als die Chloridkonzentration. Die Ursache ist ein teilweiser Austausch der Kalium-Ionen gegen Calcium-, Magnesium- und Natrium-Ionen des Erdreiches²⁾. Dementsprechend steigen die Konzentrationen dieser Ionen in den Wasserproben stark an. In Station II ist der Austausch schon sehr weit fortgeschritten; zwischen den eingespeisten Kalium-Ionen und den Natrium-Ionen des Bodens besteht kein Konzentrationsunterschied mehr. In Station III war der Kaliumdurchgang gerade noch faßbar. Der Anstieg der mobilisierten Calcium- und Magnesium-Ionen ist dagegen noch gut zu sehen; mit anderen Worten, das Eintreffen des markierten Wassers ist hier besser am Anstieg der ausgetauschten Erdalkalien als an der Konzentrationszunahme des eingespeisten Kaliums zu erkennen.

Für die Beurteilung von Markierungsversuchen ist vor allem die Beobachtung wichtig, daß der Austausch von einwertigen Kationen nicht nur gegen die zweiwertigen Erdalkalien möglich ist, sondern auch untereinander erfolgen kann. Bei der Einspeisung von Natriumsalzen kann es daher zum Austritt von Kalium-Ionen kommen (C. JOB, G. MUTSCHLECHNER und J. ZÖTL, 1969), bei der Einspeisung von Kalium-Ionen können Natrium-Ionen erscheinen. Bekanntlich werden Natrium- und Kalium-Ionen bei Markierungsversuchen oft gleichzeitig in verschiedene Schwinden eingebracht. Wenn dann beide Ionen in einem Quellaustritt erscheinen, wird angenommen, daß die untersuchte Quelle Wasserzuflüsse von beiden Schwinden erhält. Diese Schlußfolgerung ist durch die vorliegenden Beobachtungen zumindest für Wasserläufe im verwitterten kristallinen Gesteinsmaterial zweifelhaft geworden. Im Karst scheint dieser Austausch keine so große Rolle zu spielen, weil die Kalium- und Natrium-Ionen gegenüber den Erdalkalien sehr zurücktreten und die größere Klüftigkeit des Kalks eine geringere Austauschfläche bietet. Auch im Karst könnte jedoch der Austausch mit den Erdalkalien zu Natrium- und Kaliumverlusten führen, die bei der Berechnung der Tracerausbringung fälschlich einem nicht erfaßten Wasserlauf zugeschrieben werden.

Zusammenfassung

Die Versuche haben ergeben, daß der Indium-ÄdtE-Komplex von den Sorptions- und Austauschvorgängen nicht betroffen wird und sich wegen der hohen Nachweisempfindlichkeit (0,1 µg/l) zur Markierung unterirdischer Wasserläufe sehr gut eignet. Die Chloride sind ebenfalls brauchbar, jedoch ist ihre Nachweisbarkeit geringer, und außerdem verhindert meist der natürliche Chloridgehalt der Wässer die volle Aus-

²⁾ Mindestens 10%, höchstens aber 50% des Natriumanstieges sind auf den Natriumgehalt der eingespeisten Natrium-ÄdtE-Lösung zurückzuführen.

nutzung der analytischen Möglichkeiten. Bei der Verwendung von Natrium- oder Kalium-Ionen wird die Beurteilung der Markierung durch Austauschvorgänge erschwert.

Literatur

- BUCHTELA, K.: Aktivierungsanalyse in der Hydrogeologie. Steir. Beitr. zur Hydrogeologie, **22**, Graz 1970.
- JOB, C. & J. ZÖTL: Zur Frage der Herkunft des Gasteiner Thermalwassers. Steir. Beitr. zur Hydrogeologie, **21**, Graz 1969.
- JOB, C., G. MUTSCHLECHNER und J. ZÖTL: Vergleichende Markierungsversuche an Hangwässern in einem Bergsturzgelände. Steir. Beitr. zur Hydrogeologie, **21**, Graz 1969.
- KETTL, H.: Technischer Bericht zum Projekt Kirchbachlehne, Gemeinde Badgastein. Wildbach- und Lawinenverbauung, Gebietsbauleitung Pongau, Salzburg 1967.
- MACHE, H.: Über die Emanation im Gasteiner Thermalwasser. Sitz.-Ber. d. Kais. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Abt. II a, **23**, 113, 1904.
- MACHE, H. und M. BAMBERGER: Über die Radioaktivität der Gesteine und Quellen des Tauern隧nells und über die Gasteiner Therme. Sitz.-Ber. d. Kais. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Abt. II a, **123**, 325, 1914.
- POHL, E. und J. POHL-RÜLING: Neue Bestimmungen des Radium- und Radongehaltes einiger Austritte der Gasteiner Therme. Sitz.-Ber. d. Österr. Akad. Wiss. Wien, Mathem.-naturw. Klasse, Abt. II, **163**, 1954.

Summary

Hydrogeological tracing experiments showed that the ethylenediaminetetraacetic complex of Indium is not affected by ion exchange in the ground. This complex can be detected in very small amounts (0.1 µg/ml) and is therefore suitable for tracing of subterranean waters. Chloride ions are suitable too but the application is limited by the natural abundance. Using sodium and potassium ions exchange reactions make interpretation of experimental results more difficult.

Anschriften der Verfasser:

Dr. K. BUCHTELA, Atominstiut der Österr. Hochschulen,
Schüttelstraße 115, A-1020 Wien

ao. Univ.-Professor Dr. C. JOB, Balneologisches Institut der Universität
Innsbruck, Schöpfstraße 41, A-6020 Innsbruck