

Erfahrungen bei Salzmarkierungsversuchen und deren Auswertung unter Berücksichtigung von Ionenaustauschvorgängen

VON W. KOLLMANN (Wien)

1. Vorbemerkung

Im Zuge des alle zwei Jahre an der Technischen Universität in Graz stattfindenden Fortbildungskurses über Grundwassermarkierungsverfahren (Post Graduate Training Course on Groundwater Tracing Techniques) wird zu Demonstrationszwecken ein kombinierter Salz-Uranin-Sporenmarkierungsversuch im Mittelsteirischen Karst durchgeführt. Die Wahl für ein solches Testgebiet fiel aus Gründen der bereits zahlreich erfolgten Vergleichsuntersuchungen, der daraus resultierenden einigermaßen fundierten Kenntnis der unterirdischen Wasserzirkulation, der räumlichen Überschaubarkeit und Zugänglichkeit wegen und nicht zuletzt dank der Nähe zu Graz auf das Karstgebiet des Tannebenstockes (Lurbachsystem). Es hat sich im Zuge wiederholter Markierungsversuche herausgestellt, daß durch die Hochwasserereignisse der Jahre 1972–1975 nunmehr eine Filterung der Wässer durch angeschlammte Feinsedimente stattfinden müsse, da seit dem Experiment 1973 bis 1977 normale hydro-meteorologische Verhältnisse vorausgesetzt, nahezu keine Sporen nachweisbar waren.

2. Hydrogeologischer Überblick

Der durch die unterirdische Entwässerung gekennzeichnete Tannebenstock wird größtenteils von devonischen Schöckelkalken aufgebaut, die randlich von steilstehenden Störungen gegen die nicht verkarstungsfähigen Gesteine des Semriacher Beckens abgesetzt sind. Es sind dies neben den Pliozänschottern des Ortsbereiches von Semriach vor allem die Grünschiefer, Tuffe, Kalksandsteine und Tonschiefer silurischen bis devonischen Alters, die ihrer leichten Abtragbarkeit wegen das Becken von Semriach formen (Fig. 1).

Während die Gewässer im Oberpliozän einer generell nach Süden konsequent verlaufenden Abdachungsrichtung folgten, gewann bald die Mur durch die rasch fortschreitende Tiefenerosion einen dominierenden Einfluß auf die Entwässerung dieses Bereiches des Mittelsteirischen Karstes. Durch die Ausbildung eines lokalen Vorflutniveaus im Murtal waren die Voraussetzungen für eine unterirdische Anzapfung des Lurbaches geschaffen. Dem Umstand, daß Karstwasser mit einer Menge von ca. 20 l/s unterirdisch das Murgrundwasser anspeist, ist ein Mithalten der Korrosion mit der erodierenden Wirkung der Mur zuzuschreiben, die das größte Ausmaß der Eintiefung während der letzten Kaltzeit erreichte. Die Akkumulation seither führte zu einer Auffüllung der Tiefenrinne und zu dem Sachverhalt, daß die beiden Hauptaustritte, die Karstquellen Schmelz- und Hammerbach, direkt am Bergfuß entspringen (H. ZÖTLER & J. ZÖTL, 1974).

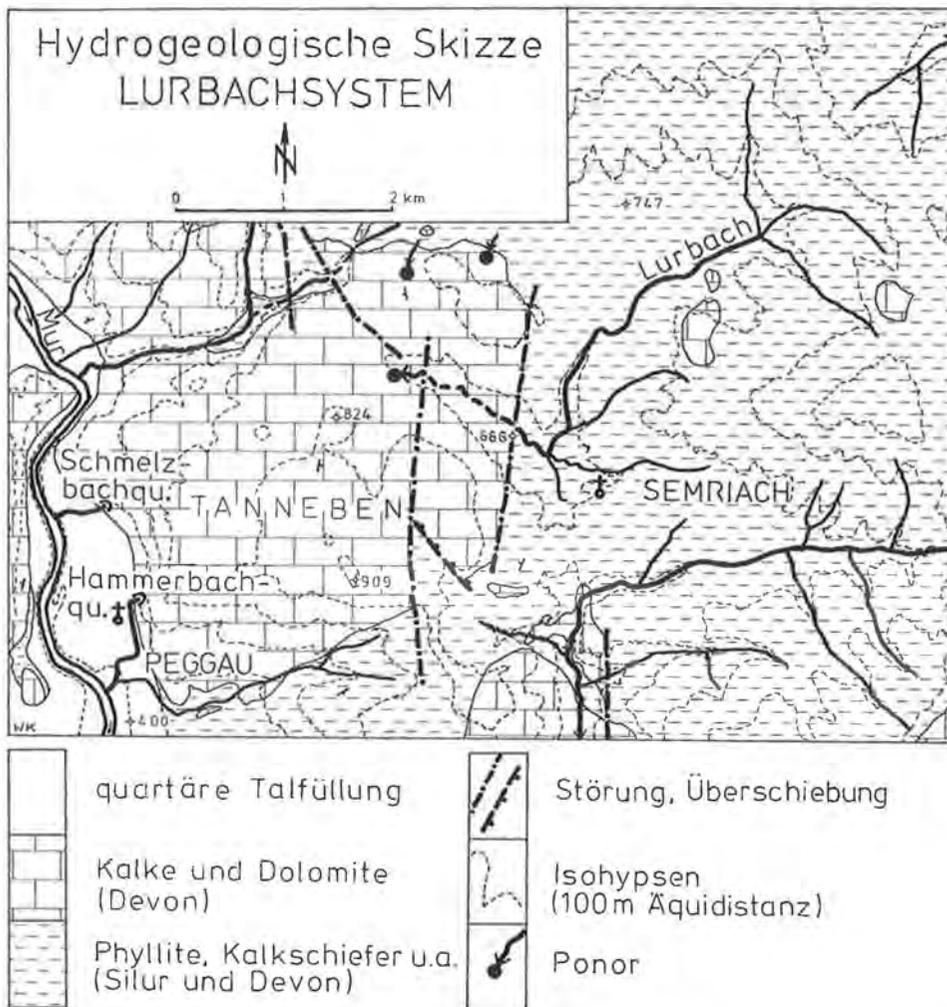


Fig. 1: Vereinfachte hydrogeologische Übersichtsskizze des Lurbach-Schmelzbach-Hammerbach-Systems (Mittelsteirischer Karst).

3. Der Salzmarkierungsversuch vom September 1977

Der das Semriacher Becken entwässernde Lurbach wurde an seiner Schwinde nach dem Erreichen des verkarsteten Schöckelkalk-Untergrundes mit einer Sole, bestehend aus Natrium- und Kaliumchlorid, beschickt. Die Eingabe erfolgte am 10. 9. 1977 von 14.12 Uhr bis 14.44 Uhr bei Niedrigwasserverhältnissen. Eine chemische Untersuchung der verwendeten Salze brachte folgendes Ergebnis¹:

¹ Für die gute Zusammenarbeit mit Prof. Dr. C. JOB vom Institut für Balneologie der Universität Innsbruck und Dr. P. KLEIN von der Geologischen Bundesanstalt Wien und für deren wertvolle Ratschläge bin ich in hohem Maße zu Dank verpflichtet.

Tab. 1: Berechnung der eingebrachten Salzmengen.

	In je 10 mg „NaCl“ u. „KCl“ waren gelöst:		Das entspricht einer ein- gebrachten Menge bei 600 kg „NaCl“ u. 400 kg „KCl“ von:		bzw. einer Gesamtmenge von:
Na ⁺	3,5 mg	1,1 mg	210 kg	44 kg	254 kg = Na ⁺
K ⁺	0,5 mg	3,5 mg	30 kg	140 kg	170 kg = K ⁺
Cl ⁻	6,0 mg	4,8 mg	360 kg	192 kg	552 kg = Cl ⁻
HCO ₃ ⁻	0,0 mg	<0,1 mg	0 kg	<4 kg	<4 kg = HCO ₃ ⁻
Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺	0,0 mg	<0,1 mg	0 kg	<4 kg	<4 kg = Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺
F ⁻	0,0 mg	0,0 mg	0 kg	0 kg	0 kg = F ⁻

Mit der regelmäßigen zweistündigen Probennahme wurde schon vor der Einspeisung begonnen, um verlässliche Auskunft über die Größe und Schwankung des Backgrounds bzw. der natürlichen Ionenkonzentrationen zu bekommen (Fig. 2).

Der analytische Nachweis wurde auf die Alkalien flammenphotometrisch unter Verwendung eines ZEISS PMQII Spektral-Photometers geführt und für das Chlorid titrimetrisch. Parallel dazu erfolgten Bestimmungen auf die Erdalkalien komplexometrisch, auf das Bikarbonat titrimetrisch mit elektrometrischer Endpunktsanzeige und auf das Fluorid mittels einer ionensensitiven Elektrode, um genauere Kenntnisse über das Verhalten von nicht eingespeisten Elementen zu erlangen, was sich als vorteilhaft erwiesen hat.

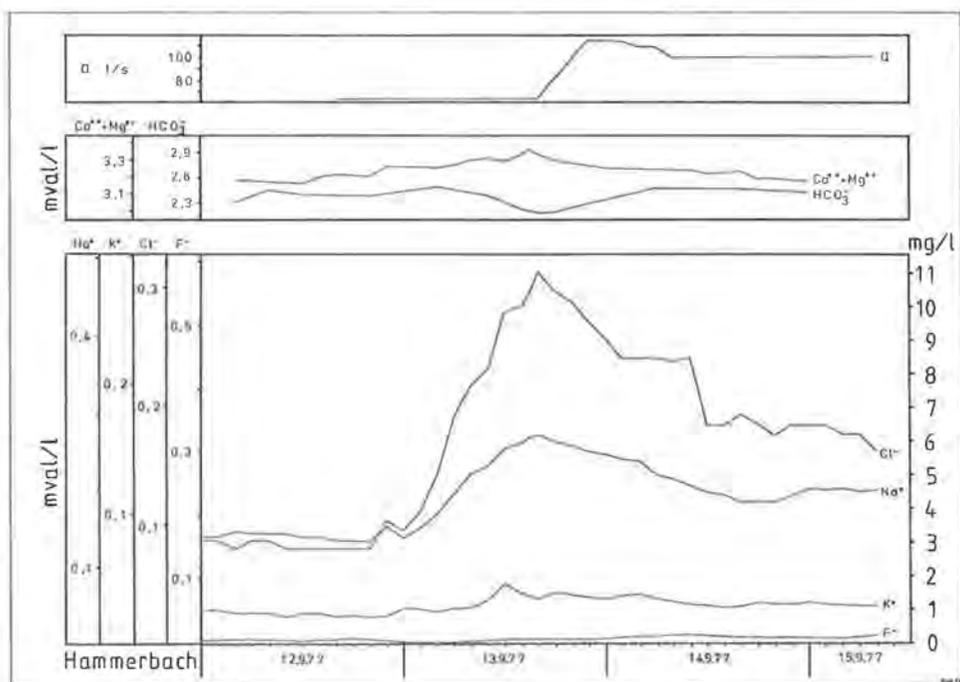


Fig. 2: Abflussganglinie und Konzentrations-Zeit-Diagramm für den Tracerdurchgang an der Hammerbachquelle.

3.1. Ganglinieninterpretation

Der erste Nachweis der Tracer in der Hammerbachquelle erfolgte durch die Probe vom 12. 9. 1977 um 22.00 Uhr (Fig. 2). Natrium und Chlorid zeigten einen leicht verzögerten, aber kontinuierlichen Anstieg, der in einem Peak am 13. 9. 1977 um 16.00 Uhr gipfelte. Das Kalium läßt einen schwächeren Durchgang erkennen und erreichte das Maximum der Konzentration eher (am 13. 9. 1977 um 12.00 Uhr), wobei aber durch die später einsetzenden höheren Abflußmengen erst für die folgende Zeit (20.00–4.10 Uhr) das Maximum der Ausbringungsmenge pro Zeiteinheit erfolgte. Der früher einsetzenden Kalium-Kulmination ist insofern keine Bedeutung zuzumessen, als der Konzentrations-Peak primär eine Funktion der Schüttung infolge von Verdünnungseffekten darstellt. Überdies kann nach den tonmineralogischen Untersuchungen H. P. LEDITZKY's (1978, 172) angenommen werden, daß Kalium vorübergehend bis zu einem Zeitraum von 6 Tagen durch Ionenaustauschprozesse von anderen Kationen ersetzt wurde. Als Ursache dafür hat sich reversibel kontrahierbar Vermiculit im Sediment der Lurgrotte („Höhlenlehm“) herausgestellt.

Beim Betrachten der Durchgangskurven läßt sich parallel zum Tracerdurchgang außerdem ein schwacher Anstieg der Erdalkalitionen erkennen, während andere Ionen, wie das HCO_3^- und F^- unbeeinflußt zu sein scheinen. Wieweit wir es hier mit der Auswirkung von durch Reaktion mit der Sole zusätzlich in Lösung gegangenen Substanzen oder Austauschprozessen der Ionen untereinander zu tun haben (W. KÄSS, 1967), soll die folgende Untersuchung zur Diskussion stellen.

Um herauszufinden, ob zwischen der Zeit des Backgrounds bis zum 12. 9. 1977, 20.00 Uhr und während der Dauer des Tracerdurchgangs bei den nur wenig sich verändernden Konzentrationen der Ionen HCO_3^- , $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, K^+ und F^- signifikante Unterschiede bestehen, wurden Ganglinienanalysen durchgeführt. Die Kurven für das Natrium und Chlorid belegen deutlich ein durch die Eingabe des Markierungsstoffes hervorgerufenen Verhalten, das durch einen kontinuierlichen Anstieg bis zum 13. 9. 1977, 16.00 Uhr, den Peak und nachfolgenden, langgezogenen Abfall zum Ausdruck gebracht wird.

Für das Kalium ist diese Erscheinung weniger stark ausgeprägt. Aus diesem Grunde wurde anhand des von „STUDENT“ (W. S. GOSSET nach F. FLURI, 1969) eingeführten t-Tests für die beiden Datenkollektive

1. Background und
2. Zeit des Tracerdurchganges

eine Entscheidungshilfe gesucht. Der t-Wert wurde für 9+18 Meßwerte, entsprechend 25 Freiheitsgraden, mit $t = 4,65$ ermittelt. Für diese Anzahl der Freiheitsgrade entnimmt man der Tabelle der statistischen Sicherheitswahrscheinlichkeiten für 99% und 99,9% die Grenzwerte $W_{99\%} = 2,79$ und $W_{99,9\%} = 3,73$. Der berechnete Wert von $t = 4,65$ liegt sogar noch weit über dem Grenzwert für eine 99,9%ige Wahrscheinlichkeit und besagt, daß ein nicht zufälliger Unterschied der Werte für die Zeit des erhöhten Tracerdurchganges im Vergleich zum Background in hohem Maße statistisch gesichert erscheint. Der auf diese Weise nachgewiesene Unterschied erklärt sich daraus, daß tatsächlich, wenn auch nur in geringem Ausmaß, Tracerkalium ausgetragen wurde, was zu schwach über dem natürlichen Background liegenden Kaliumwerten führte.

In der gleichen Weise wurde mit den Bikarbonatkonzentrationen verfahren. Der aus den Datenkollektiven bis zum ersten Auftreten der Alkalichloride am 12. 9. 1977, 22.00 Uhr und danach resultierende t-Wert beträgt $t = 0,30$. Nach den vorliegenden neun Freiheitsgraden wäre für den Nachweis eines überzufälligen Unterschieds mit

mehr als 99% Wahrscheinlichkeit eine Überschreitung des Sicherungsgrenzwertes von 3,25 erforderlich. Der t-Wert von 0,30 liegt aber weit unterhalb der Wahrscheinlichkeit von 80%, für die ein Limit von $W_{80\%} = 1,38$ erreicht hätte werden müssen. Es läßt sich daraus schließen, daß das Hydrogenkarbonat in den Zeiträumen des beobachteten Backgrounds und des erhöhten Tracerdurchganges nur einen zufälligen Unterschied in den Konzentrationsschwankungen aufwies. Die Bikarbonat-Ganglinie zeigt also keine durch den Tracerdurchgang hervorgerufene generelle Veränderung! Durch diese Feststellung kann auch die Annahme einer verstärkten Lösung von Karbonatgesteinen, die angesichts des Erdalkalianstiegs nach dem ersten Auftreten der Alkalitracer geäußert wurde, nicht mehr aufrechterhalten werden. Es hätte sich auch dann ein überzufälliger bis deutlicher Unterschied in den beiden Ganglinienabschnitten des Hydrogenkarbonats herauskristallisieren müssen.

Der vom Calcium und Magnesium unabhängige Hydrogenkarbonatverlauf wird außerdem durch die Tatsache bestätigt, daß das Maximum der Erdalkalien gerade in diese Zeit fällt, wo das Minimum der Bikarbonate festgestellt wurde. Durch den gleichzeitig einsetzenden Schüttungsanstieg erfolgte nämlich eine geringfügige Verdünnung der Karbonathärte.

Eine Analyse der Erdalkaliwerte nach den Kriterien Zeitraum des Alkali-Backgrounds und des Tracerdurchganges erbrachte ein überraschend hohes Ergebnis für den t-Wert mit $t = 4,44$. Entsprechend der Tabelle für die Sicherungsgrenzwerte muß bei 13 Freiheitsgraden ein Limit von 4,22 überschritten werden, um mit 99,9% Wahrscheinlichkeit einen signifikanten Unterschied zu belegen. Der ermittelte t-Wert liegt darüber und stützt die Vermutung, daß durch den einsetzenden Tracerdurchgang die Erdalkalikonzentrationen ebenfalls mit größter Wahrscheinlichkeit angehoben worden sind.

Da in den eingespeisten Salzen Fluorid nicht nachweisbar gewesen ist, war zu erwarten, daß durch die 2stündige Beprobung kein dem Tracerdurchgang folgendes Verhalten sich zeigen wird und nur die Schwankungen des natürlichen Backgrounds in Erscheinung treten werden. Der t-Test kann diese Vermutung einigermaßen untermauern, weil für eine 99%ige Wahrscheinlichkeit zum Nachweis überzufälliger Unterschiede der Daten vor und nach dem 12. 9. 1977, 20.00 Uhr ein Überschreiten des Sicherungsgrenzwertes von 3,06 (bei 12 FG) erforderlich ist. Der t-Wert beträgt aber nur 1,47, was einer lediglich mäßigen Wahrscheinlichkeit von ca. 80% entspricht. Es handelt sich demnach um einen eher zufälligen Unterschied der beiden Datengruppen ohne Bezug auf die Auswirkungen des Tracerdurchganges.

3.2. Kalkulation der Wiederausbringung

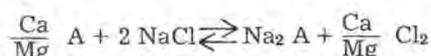
Die Berechnung der gesamten ausgebrachten Tracermengen erfolgte nach Abzug des Backgrounds durch Integration der Nettokonzentrations- und Schüttungswerte über die Zeit zwischen den Probennahmen durch Summenbildung und Angabe in Kilogramm anhand eines kleinen, zu diesem Zweck erstellten Rechenprogramms. Eine Gegenüberstellung der eingebrachten und bestimmten Alkalichloride zeigt die Tabelle 2.

Tab. 2: *Eingespeiste und wiederausgebrachte Alkalichloride.*

	INPUT	OUTPUT	OUTPUT in %	OUTPUT in val
Na ⁺	254 kg	32,7 kg	12,9%	1422 val
K ⁺	170 kg	7,6 kg	4,5 %	194 val
Cl ⁻	552 kg	87,5 kg	15,9 %	2465 val

Der im allgemeinen geringe Output, der auch vom quantitativen Uraninnachweis bestätigt wurde, erklärt sich einerseits durch unbeobachtete Austritte mit der Alimentation des Murgrundwasserkörpers, andererseits durch den Abbruch des Versuchs am 15. 9. 1977, 8.00 Uhr trotz deutlich über dem Background liegenden Konzentrationen.

Eigenartig ist jedoch die Tatsache, daß das Äquivalentverhältnis nicht ausgeglichen ist. Einer Summe der Tracer-Kationen von 1616 val steht das Anion Chlorid mit 2465 val gegenüber. Wegen dieser Diskrepanz wurden die Calcium- und Magnesium-Bestimmungen in Anbetracht eines möglichen Ionenaustausches ausgewertet und dahingehend interpretiert, daß Natrium, hauptsächlich aber Kalium, gegen die Erdalkalitionen im Zuge längerer Fließzeiten (bei NQ) und wegen des Kontakts mit Permutiten (Humus und Lehm) im Bereich der Einspeisestelle oder durch Höhlensedimente getauscht worden sein könnte. Der bei Salzungsversuchen zu erwartende Kationenaustausch wäre nach F. SCHWILLE (1954) durch folgende chemische Reaktionen darstellbar, in der A die Austauschsubstanz bedeutet:



Je nach der Konzentration der in Lösung vorhandenen Stoffe kann dieser Vorgang nach rechts oder links ablaufen, wobei im gegenständlichen Fall die eingebrachte Sole für die Richtung nach rechts maßgeblich sein müßte.

Tatsächlich zeigte sich ja bei den Erdalkalien ein schwacher, aber deutlicher Anstieg (von 3,2 auf 3,36 mval/l) parallel zum allgemeinen Tracerdurchgang. Eine quantitative Auswertung durch Integration dieser Kurve über die Schüttung und die Zeit unter Abzug der Anfangskonzentration (= 3,2 mval/l) ergab für die Dauer des erhöhten Erdalkaliganges einen Summenwert von 886 val, so daß sich folgende Ionenbilanz für die Gesamtheit der als Tracer anzusprechenden Elemente ergibt:

Tab. 3: Bilanz der wiederausgebrachten Elemente.

Na ⁺	1422 val	Cl ⁻	2465 val
K ⁺	194 val		
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺	886 val		
Σ Kationen	2502 val	Σ Anionen	2465 val

Damit war ein Kationenaustausch hinreichend nachgewiesen, weil auch das Hydrogenkarbonat durch seine vom Gang der Markierungsmittel und Erdalkalitionen abweichende Schwankung keinen Hinweis zuläßt, daß zusätzlich Karbonate – etwa durch Lösung von Kalkstein – die Erhöhung der Erdalkalien verursacht hätten.

Die Untersuchung betreffend die Schmelzbachquelle ergab lediglich natürliche Schwankungen der gelösten Elemente. Signifikant erhöhte Werte, etwa durch ausgebrachte Tracer, waren nicht nachweisbar.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß beim Einsatz von Salzen als Markierungsmittel eine quantitative Auswertung nur dann vollständig ist, wenn die Ionenbilanz der ausgebrachten Tracer hinsichtlich ihrer Kationen- und Anionen-äquivalente ausgeglichen ist. Um Prozesse wie Ionenaustauschreaktionen erfassen zu können, erweisen sich möglichst umfangreiche chemische Untersuchungen und eine kritische Sichtung des Datenmaterials als notwendig.

Zusammenfassung

Durch die in zweijährigem Intervall veranstalteten Fortbildungskurse über Grundwassermarkierungsverfahren in Graz (Post Graduate Training Course on Groundwater Tracing Techniques) wurde die Möglichkeit geboten, den Einfluß unterschiedlicher hydrometeorologischer Verhältnisse auf das Karstsystem des Tannebenstockes zu studieren. Die seit dem Jahre 1972 beobachteten starken Hochwasserkatastrophen und deren Sedimentation im Höhleninneren scheinen beim Markierungsversuch des Jahres 1977 neben einer weitgehenden Abfiltration eingesetzter Lycopodiumsporen die Ursache für Ionenaustauschprozesse zwischen eingebrachter Natrium- und Kaliumchloridsole und der pelitischen Kornfraktion zu sein. Ergänzende hydrochemische Untersuchungen auf nicht eingesetzte Elemente (Ca, Mg, HCO₃ und F) und die Anwendung statistischer Tests konnten unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus tonmineralogischen Analysen die Ersetzung vornehmlich des Kaliums durch Erdalkalien bestätigen.

Es wird darauf hingewiesen, daß beim Einsatz von Salzen als Markierungsmittel eine quantitative Auswertung nur dann vollständig ist, wenn die Ionenbilanz der ausgebrachten Tracer hinsichtlich ihrer Kationen- und Anionenäquivalente ausgeglichen ist.

Literatur

- BATSCHKE, H., et al.: Vergleichende Markierungsversuche im Mittelsteirischen Karst 1966. Steir. Beitr. z. Hydrogeol., **18/19**, Graz 1967, S. 331–403.
- FURI, F.: Statistik und Diagramm. Das Geogr. Seminar-Praktische Arbeitsweisen. G. Westermann Verlag Braunschweig 1969, 82 S.
- JOB, C.: Ionenaustausch bei Salzungsversuchen. Geol. Jahrbuch C., 2. Heft, Hannover, 1972, S. 103–110.
- KÄSS, W.: Salzungsversuche mit Kalisalz. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, **18/19**, Graz 1967, S. 275–279.
- LEDITZKY, H. P.: Interpretation von Ionenaustauschvorgängen beim Einsatz von Salzen zur Verfolgung unterirdischer Wasserwege durch Sedimentuntersuchungen. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, **30**, Graz 1978, S. 169–174.
- SCHWILLE, F.: Ionenumtausch und der Chemismus von Grund- und Mineralwässer. Zeitschr. d. Deutsch. Geol. Ges., **106**, Jg. 1954, Hannover 1956, S. 16–22.
- ZOJER, H.: The Protection of Groundwater Resources, A Basis of Water Quality Management in Austria. Water Quality Bulletin, **4**, 1., January 1979, S. 6–7.
- ZOJER, H. & ZÖTL, J.: Die Bedeutung von Isotopenmessungen im Rahmen kombinierter Karstwasseruntersuchungen. Österr. Wasserwirtschaft, Heft 3/4, 1974, S. 62–70.
- ZÖTL, J.: Karsthydrogeologie. Springer-Verlag Wien-New York, 1974, 291 S.

Summary

In the Post Graduate Training Courses on Groundwater Tracing Techniques, which are carried out in two-years-intervals in Graz, was offered the possibility to study the influence of differing hydrometeorological conditions on the karstified system of the Tanneben-massif.

The serious flood catastrophes, noticed since 1972, and the consequently caused sedimentation in the cave seem beside an extensive filtration of Lycopodium-spores, injected in the course of a tracing experiment, to be the reason for ionexchanges between injected sodium and potassium chloride brine and the pelitic grain-size fraction. Additional hydrochemical investigations for elements (Ca, Mg, HCO₃ and F) which had not been injected and the employment of statistical tests were in consideration of the results of clay mineralogical analyses able to confirm the replacement mainly of potassium by earth alkalis.

It becomes obvious that with the employment of salts as tracing materials a quantitative determination is only complete if the ion balance of the regained tracers in respect to their cation and anion equivalents exists.

Anschrift des Verfassers: Dr. Walter KOLLMANN, Geologische Bundesanstalt, Rasumofskygasse 23, Postfach 154, A-1031 Wien.