

Quantitative Bestimmung von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium in verschiedenen Quellen der Falkensteiner Höhle

Maike Lambarth und Katja Lehmann

Seite 15 bis 24, 11 Abbildungen

Zusammenfassung

Von Juli 2009 bis Januar 2010 wurden in der Falkensteiner Höhle im Höhlenbach sowie an elf verschiedenen Quellen innerhalb der Höhle Wasserproben genommen und auf ihren Gehalt an Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} analysiert. Dabei wurden Quellen mit hoher Na^+ -Konzentration (B 04/Stuttgarter Block), hoher K^+ -Konzentration (A 145/schwarze Quelle 1) sowie erhöhter Mg^{2+} -Konzentration (schwarze Quelle 2) gefunden.

Im Bereich Regentörle wurden in drei Quellen in einem Umkreis von etwa 20 Metern Unterschiede in der Zusammensetzung des Wassers festgestellt. Im Bereich Goldgräberhalle waren die Messergebnisse dagegen bei allen Quellen nahezu identisch.

Beim Vergleich der Werte konnten weder zwischen den unterschiedlichen Quellen noch bei den einzelnen Ionen eindeutige Korrelationen gefunden werden.

Einleitung

Die Höhlen-AG der Gewerblichen Schule Tübingen führt seit einigen Jahren kleine Forschungsprojekte in der Falkensteiner Höhle durch. Dabei steht die Untersuchung des Wassers im Höhlenbach und in dessen Zuflüssen im Mittelpunkt. In den Jahren 2005 und 2006 wurden über viele Monate hinweg regelmäßig an mehreren Stellen in der Höhle Proben genommen und auf ihren Chlorid- bzw. ihren Nitratgehalt untersucht. Es wurden Zuflüsse mit sehr niedrigen Nitratgehalten (Regentörle) sowie stark erhöhten Chloridkonzentrationen gefunden. Die seit langem bekannten und im Jahr 1999 von BECK et al. beschriebenen hohen Chloridkonzentrationen im Zufluss am Stuttgarter Block wurden auch 2005 und 2006 bestätigt. Die Chloridkonzentration ist hier im Gegensatz zum Höhlenbach in etwa um den Faktor

Zehn erhöht. Die genauen Ergebnisse der Untersuchungen von BALL (2006) sind auf der Homepage der Höhlen-AG veröffentlicht.

Zielsetzung

Es ist angedacht, im Bereich der Falkensteiner Höhle Markierungsversuche durchzuführen. Normalerweise werden zur Untersuchung hydrologischer Zusammenhänge Fluoreszenztracer eingesetzt. Sie sind einfach zu handhaben und leicht nachweisbar (SCHUDEL et al., 2002). Teilweise werden aber auch Salze (CLEMENS, 1997) in großen Mengen ausgebracht.

In Karstgebieten kommen einwertige Kationen als Tracer in Betracht (SCHUDEL et al., 2002), da ihr Adsorptionsverhalten im Kalkgestein eher gering ist. Auch bei der Verwendung von Salzen als Marker sind Tracermengen von 20 bis 30 kg keine Seltenheit. Es soll überprüft werden, ob zukünftig mit Hilfe von automatischen Probennehmern und anschließender Analytik mit dem Ionenchromatographen die Tracermenge deutlich gesenkt und damit die Umweltbelastung minimiert werden kann. In der vorliegenden Arbeit wurde vorab untersucht, welche Natrium- bzw. Kaliumkonzentrationen im Höhlenbach und seinen Seitenquellen zu finden sind. Da mit der zur Verfügung stehenden Trennsäule des Chromatographens auch Magnesium und Calcium getrennt werden können, wurden die Ergebnisse für die zweiwertigen Ionen mit ausgewertet.

Probennahme und Methoden

Die Wasserproben wurden im Labor der Gewerblichen Schule Tübingen am Ionenchromatographen 792 Basic IC von Ω Metrohm untersucht. Zur Trennung der Ionen wurde eine HPLC Multospher Kation Säule eingesetzt. Als Eluent wurde eine wässrige



Abb. 1: Die Höhlen AG der GS Tübingen vor der Mathias-Rachelsperger-Hütte des LVH Salzburg

Lösung von 0,61 mmol/L Ascorbinsäure und 1,96 mmol/L Oxalsäure verwendet. Der Eluentflow betrug 1,30 ml/min. Die Detektion erfolgte mit einem Leitfähigkeitsdetektor.

Nachdem in den vergangenen Jahren immer neue Messpunkte in der Höhle dazukamen und die Bezeichnungen der Stellen mehrfach geändert wurden, werden die Messpunkte in Zukunft mit den im Höhlenplan eingetragenen Bezeichnungen der Querschnitte versehen. Abbildung 2 zeigt die Entnahmestellen im Plan von FRANK/WINTER/WITZIG (1990).

Bei der Anionenanalytik im Jahre 2005 wurden bei den Proben im Höhlenbach an den Stellen B 03 (Stuttgarter Block), B 77 (1. Siphon), B 104 (Schluckloch 2) sowie an der Brücke auf dem Weg vom Parkplatz zur Höhle keine signifikanten Unterschiede gefunden. Aus diesem Grund wurden bei der Kationenanalytik aus dem Höhlenbach selbst nur an einer Stelle Proben entnommen (B 77). Die weiteren Entnahmestellen sind Zuflüsse in der Höhle.

Bei unsicherer Wetterlage bzw. Hochwasser wurde die Höhle aus Sicherheitsgründen nur bis zum 1. Siphon befahren. Daher konnten nicht immer an allen Messpunkten Proben gezogen werden. Des Weiteren gibt es bei Hochwasser im Bereich Seenstrecke einige Stellen, an denen Wasser in die Höhle eintritt (z. B. B 103), die aber unter normalen Bedingungen trocken sind. Auffällig ist auch die Quelle, die sich direkt nach dem ersten Siphon gelegentlich von der Höhlendecke ergießt (B 76). Es scheint unmöglich, anhand des Wasserstandes des Höhlenbachs bzw. der Niederschläge vergangener Tage vorherzusagen, ob die Quelle schüttet oder nicht.

Einige Quellen wurden auf Grund ihrer Lage zu den Bereichen Regentörle (B 99, B 98, B 97), Goldgräberhalle (B 82, B 79, B 78, B 76) und Schwarze Quellen zusammengefasst. Bei den Schwarzen Quellen handelt es sich um konstant schüttende Zuflüsse mit markanten schwarzen Verfärbungen am Gestein. Vor allem an der Schwarzen Quelle 2 wurden im Jahr 2007 von WEIHING erhöhte Konzentrationen an Eisen und Mangan gefunden.

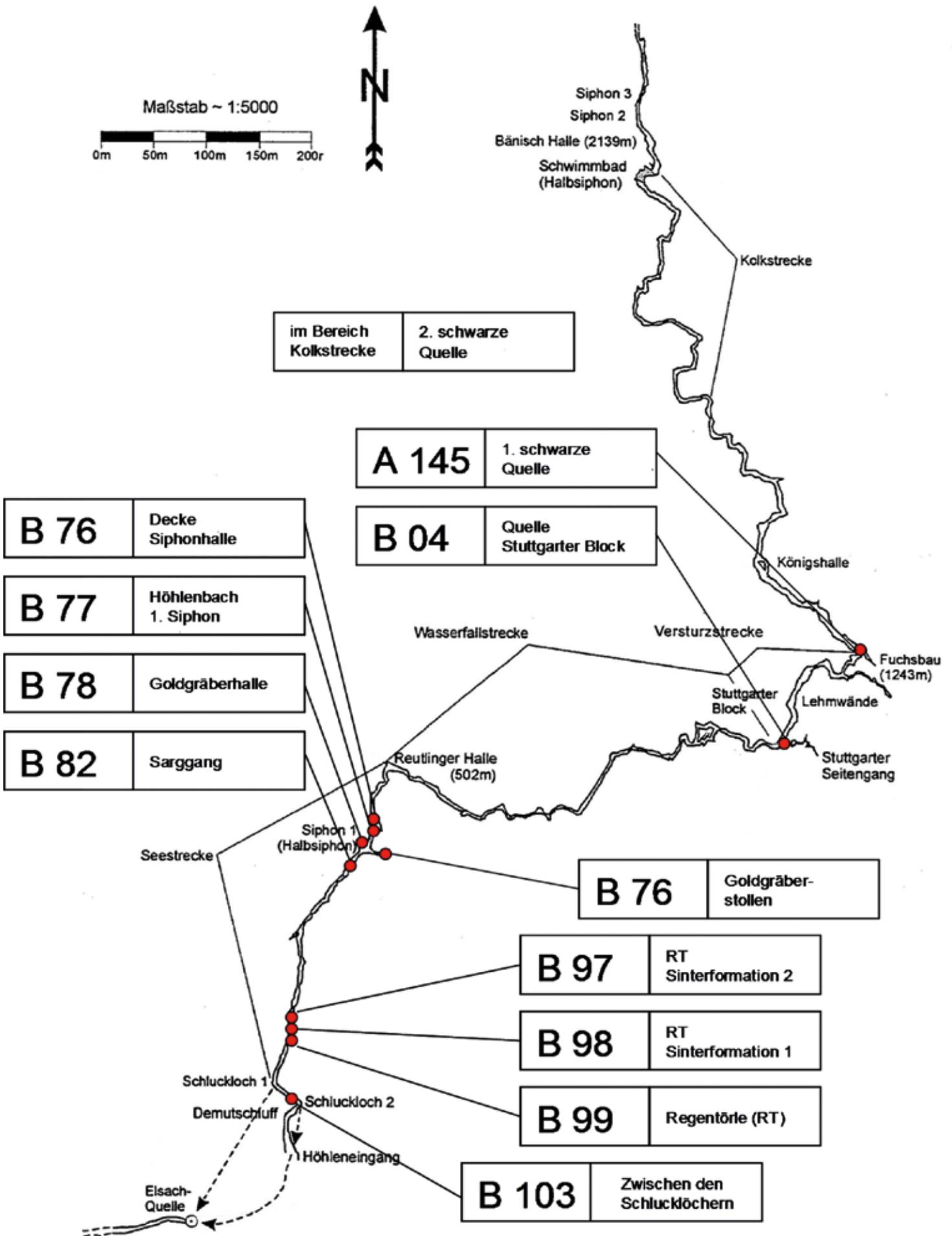


Abb. 2: Plan der Falkensteiner Höhle mit den eingezeichneten Probeentnahmestellen und deren Bezeichnung (verändert nach dem Höhlenplan der Arge Höhle & Karst Grabenstetten und des HHV Laichingen, Stand 1990).

Calcium

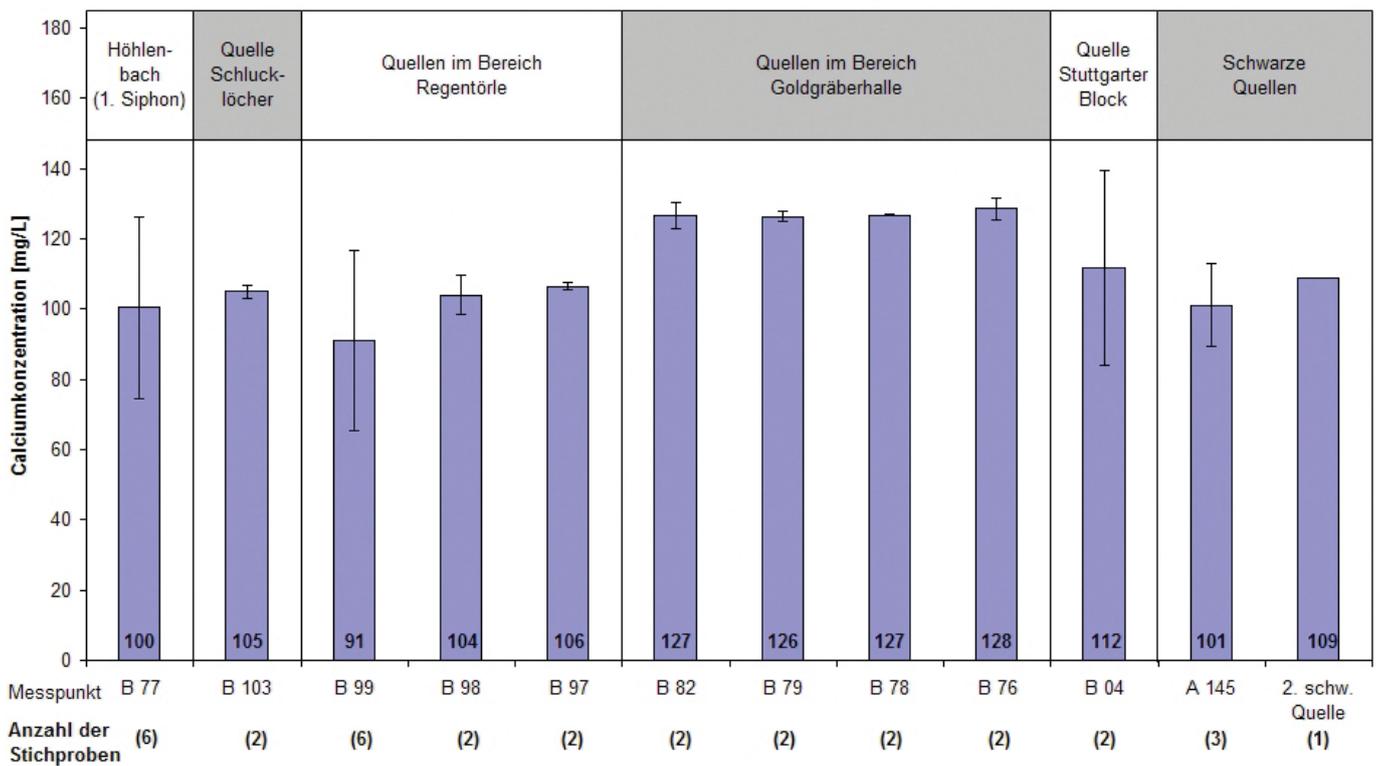


Abb. 3: Calciumkonzentrationen

Ergebnisse

Calcium

In Abbildung 3 sind die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen der Calciumkonzentrationen an den einzelnen Messpunkten aufgetragen.

Die gemessenen Calciumkonzentrationen waren, typisch für ein Karstgewässer, relativ hoch. Die Mittelwerte schwankten zwischen 91 mg/L und 129 mg/L, die absoluten Messwerte zwischen 44 mg/L und 140 mg/L. Die hohen Standardabweichungen traten vor allem bei den Entnahmestellen mit hoher Stichprobenanzahl auf. Eine Abhängigkeit der Konzentration von Schüttung, Wetterlage oder Außentemperatur war subjektiv nicht festzustellen.

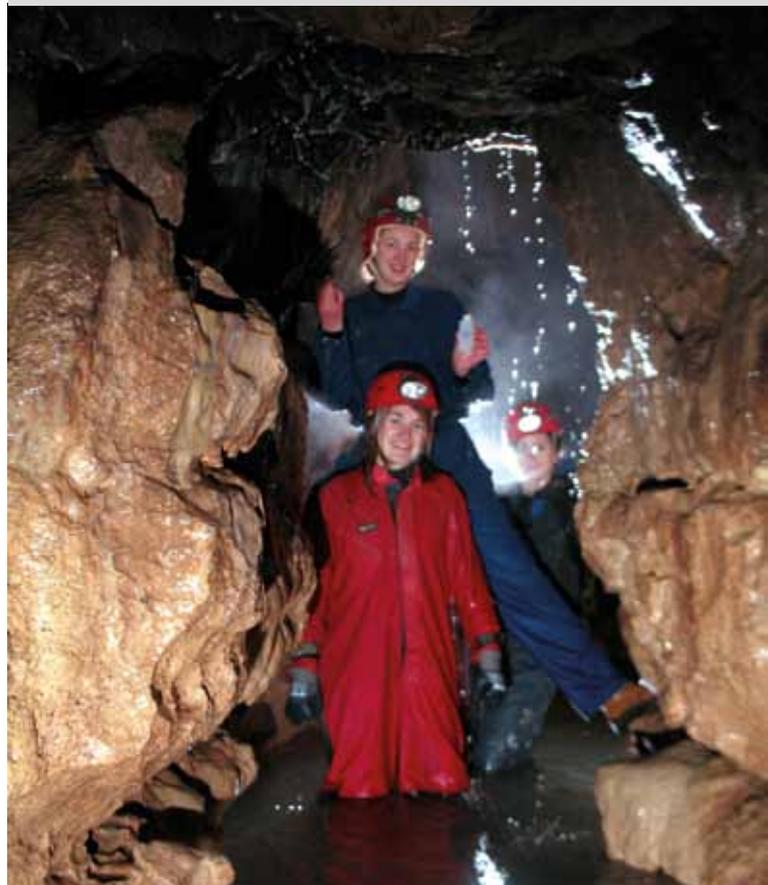
Die Quellen im Bereich Goldgräberhalle wiesen keine signifikanten Unterschiede auf.

Magnesium

In Abbildung 5 sind die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen der Magnesiumkonzentrationen an den einzelnen Messpunkten aufgetragen.

Die Mittelwerte der Magnesiumkonzentrationen schwankten zwischen 2,0 mg/L und 10,6 mg/L. Die Konzentrationen waren im Bereich Goldgräberhalle und meist auch im Bereich Regentörlé geringer

Abb. 4: Maike Lambarth und Katja Lehmann bei der Probenahme am Regentörlé



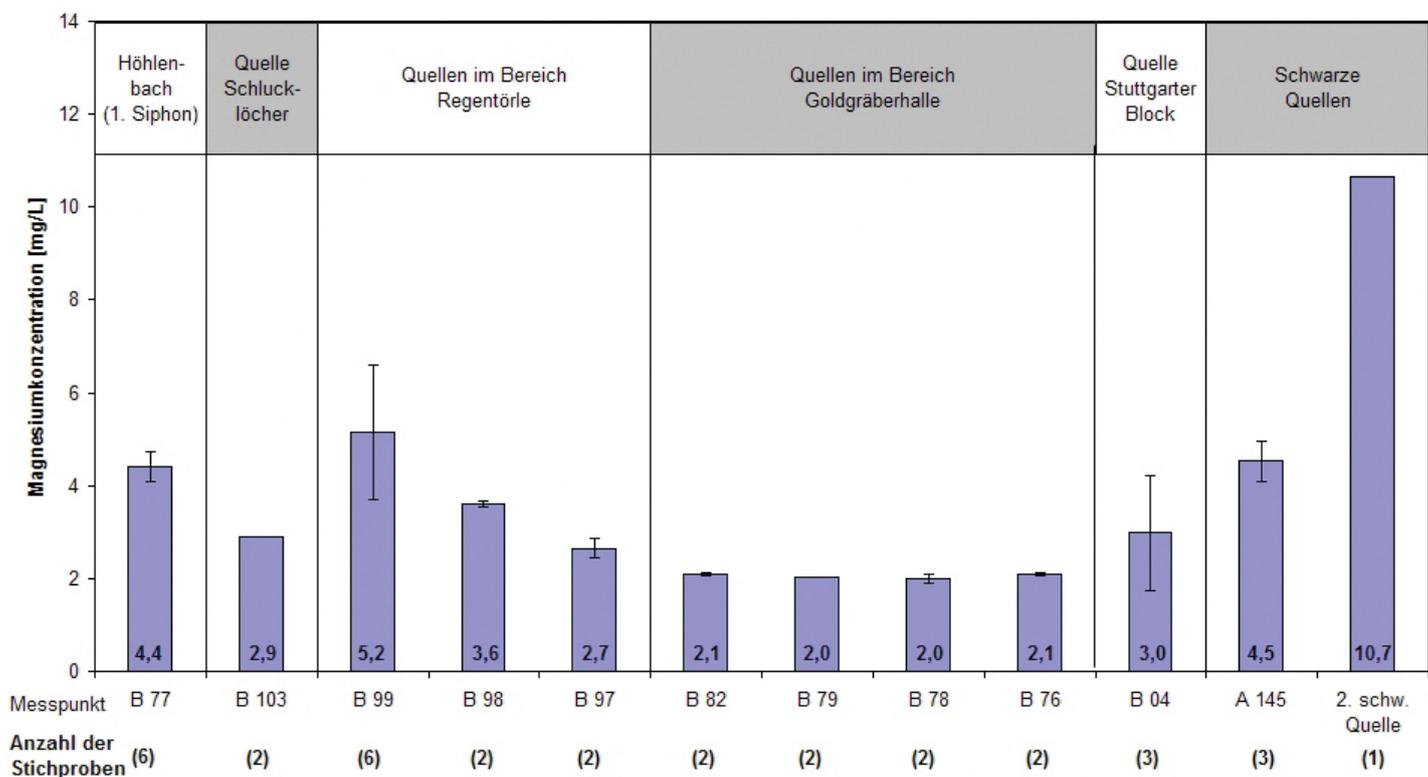


Abb. 5: Magnesiumkonzentrationen

als im Höhlenbach und in den Schwarzen Quellen. Am Regentörle (B 99) variierte die absoluten Werte stark (zwischen 3,7 mg/L und 7,8 mg/L). Wie beim Calcium waren die Magnesiumkonzentrationen im Bereich der Goldgräberhalle konstant. Auffallend ist der extrem hohe Wert an der schwarzen Quelle 2, der jedoch auf einem einzigen Messwert beruht und deshalb unsicher ist.

Da der Höhlenbach selbst mit einem Mittelwert von 4,4 mg/L einen relativ hohen Magnesiumgehalt aufwies, die Konzentrationen in den Zuflüssen der Seenstrecke jedoch eher gering ausfielen, kann davon ausgegangen werden, dass der größte Teil des Magnesiums im hinteren Teil der Höhle in den Bach gelangt. Eventuell gibt es dort Bereiche im Gestein, die einen höheren Anteil an Magnesium aufweisen. Der hohe Wert an der Schwarzen Quelle 2 untermauert diese Vermutung.

Natrium

In Abbildung 6 sind die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen der Natriumkonzentrationen an den einzelnen Messpunkten aufgetragen.

Die Quellen im Bereich Seenstrecke wiesen mit Werten zwischen 1 mg/L und 2 mg/L sehr geringe Natriumkonzentrationen auf. Im Höhlenbach selbst lag der Mittelwert mit 4,7 mg/L deutlich höher. Das

Natrium tritt offensichtlich in den hinteren Höhlenteilen in den Bach ein.

Die Werte im Bereich Goldgräberhalle sind nahezu identisch.

Der Zufluss am Stuttgarter Block wies wie in den bereits bekannten Untersuchungen stark erhöhte Werte auf.

Kalium

In Abbildung 7 sind die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen der Kaliumkonzentrationen an den einzelnen Messpunkten aufgetragen.

Die Quellen im Bereich Seenstrecke wiesen mit Werten zwischen 0,5 mg/L und 0,8 mg/L sehr geringe Kaliumkonzentrationen auf. Im Höhlenbach selbst lag der Mittelwert mit 4,7 mg/L deutlich höher. Wie bereits beim Natrium festgestellt, tritt das Kalium scheinbar ebenfalls bereits in den hinteren Höhlenteilen in den Bach ein. Die hohen Werte an B 04 (1,2 mg/L) und A 145 (6,9 mg/L) unterstützen diese Vermutung.

Die gemessenen Kaliumkonzentrationen im Bereich Goldgräberhalle sind nahezu identisch.

Diskussion

Die gemessenen hohen Calciumkonzentrationen sind für ein Karstgewässer typisch und weisen keine

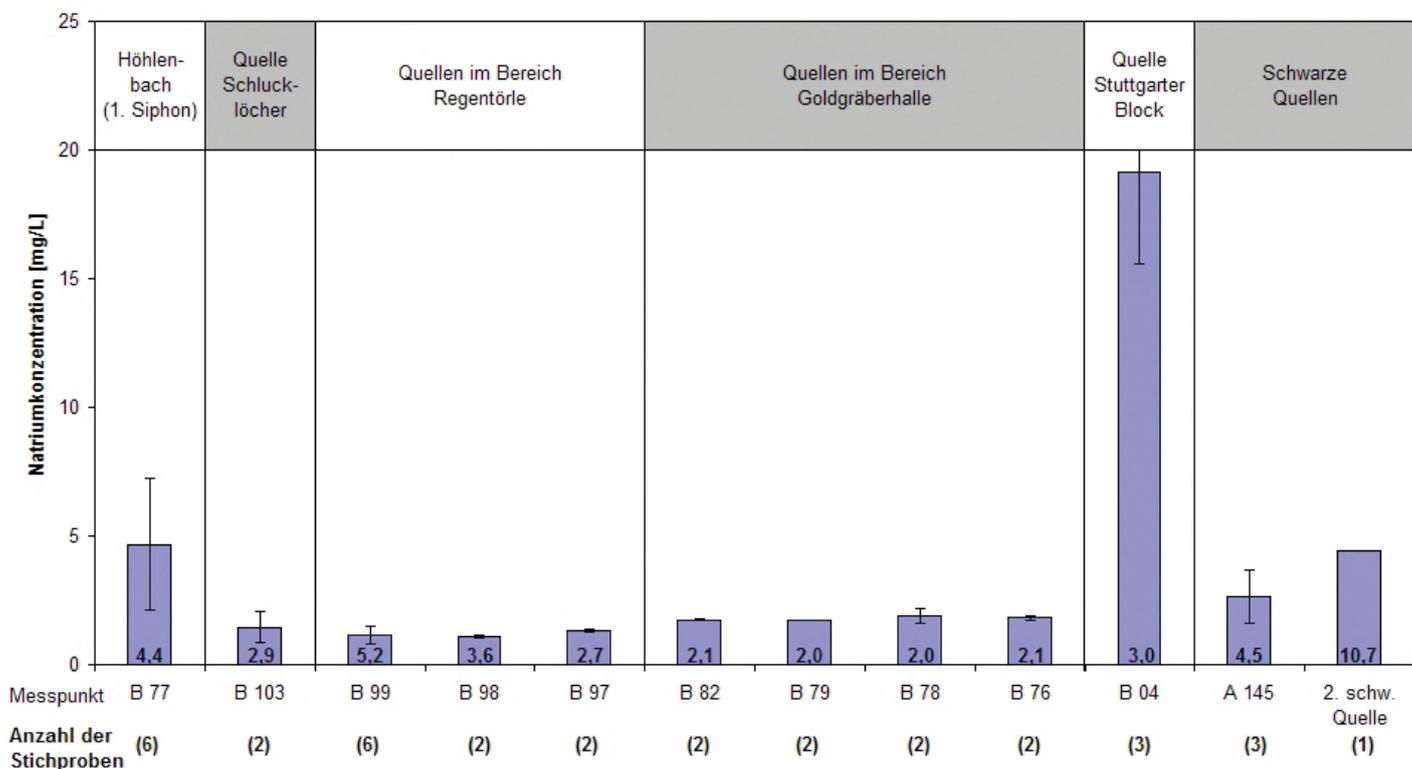


Abb. 6: Natriumkonzentration

Besonderheiten auf. Aufgrund der bekannten chemischen Lösungsgleichgewichte werden durch CO_2 -haltiges Wasser größere Mengen an Kalk (CaCO_3) gelöst. Da sich zweiwertige Ionen chemisch ähnlich verhalten, werden bei der Bildung von Kalkgestein meist auch Magnesiumionen mit abgelagert, die ebenfalls leicht in Form von Carbonaten ausfallen. So verwundert es nicht, dass auch die Magnesiumkonzentrationen teilweise erhöht waren. Die erhöhten Natriumkonzentrationen in der Quelle im Stuttgarter Gang sind seit langem bekannt (BECK et al., 1999) und wurden mit dieser Arbeit erneut bestätigt. Die immer wieder diskutierten saisonalen Schwankungen konnten nicht gefunden werden. Sowohl bei BECK als auch bei BALL wurden im Hochsommer Spitzenwerte gefunden. Auch im Jahr 2009 lag die Natriumkonzentration im August mit einem Wert von 19,9 mg/L im oberen Bereich. Möglicherweise wird das Natriumchlorid, das im Winter auf der Erkenbrechtsweiler Halbinsel ausgebracht wird, in einem großen, unterirdischen Becken über das gesamte Jahr hinweg abgepuffert. Die Salzsole könnte sich auf Grund ihres spezifischen Gewichts teilweise auf dem Boden eines Karstwassergefäßes absetzen und sich dort, bei geringer mechanischer Bewegung, über einen längeren Zeitraum halten.

Bei den Ergebnissen wurde bereits darauf hingewiesen, dass sich die Konzentrationen aller untersuchten Ionen im Bereich Goldgräberhalle nicht si-

gnifikant unterscheiden. Bei der räumlichen Nähe ist dieses Phänomen auch nicht verwunderlich. Das Wasser durchfließt wohl dasselbe Gestein und trennt sich vielleicht erst kurz vor dem Eintritt in die Höhle in mehrere kleine Quellen auf. Bemerkenswert ist aber, dass die Quellen im Bereich Regentörle, die ebenfalls maximal 20 Meter von einander getrennt liegen, Unterschiede aufweisen. Zur besseren Verdeutlichung dieses Phänomens sind in den beiden nachfolgenden Grafiken die gemessenen Ionenkonzentrationen der Quellen in den Bereichen Regentörle und Goldgräberhalle an zwei verschiedenen Tagen dargestellt.

Die beiden Diagramme (Abb. 8, Abb. 9) zeigen, dass die Quellen um die Goldgräberhalle offensichtlich denselben Ursprung haben. Im Bereich Regentörle hingegen sind an beiden Tagen unterschiedliche und deutlich erhöhte Magnesiumwerte zu sehen. Auch beim Natrium sind, insbesondere am 25.01., geringe Schwankungen zu erkennen. Vergleicht man die Magnesiumkonzentrationen im Bereich Regentörle an beiden Tagen, so zeigen die Werte denselben Kurvenverlauf auf: Höchster Wert an B 99, niedrigste Werte an B 103 und B 97.

Es wird vermutet, dass die Quellen am Regentörle nicht aus einer gemeinsamen Ursprungsquelle stammen, sondern auf ihrem Weg in die Höhle durch Schichten mit unterschiedlichem Gehalt an Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) fließen, was die erhöhten und unterschiedlichen Magnesiumwerte erklärt.

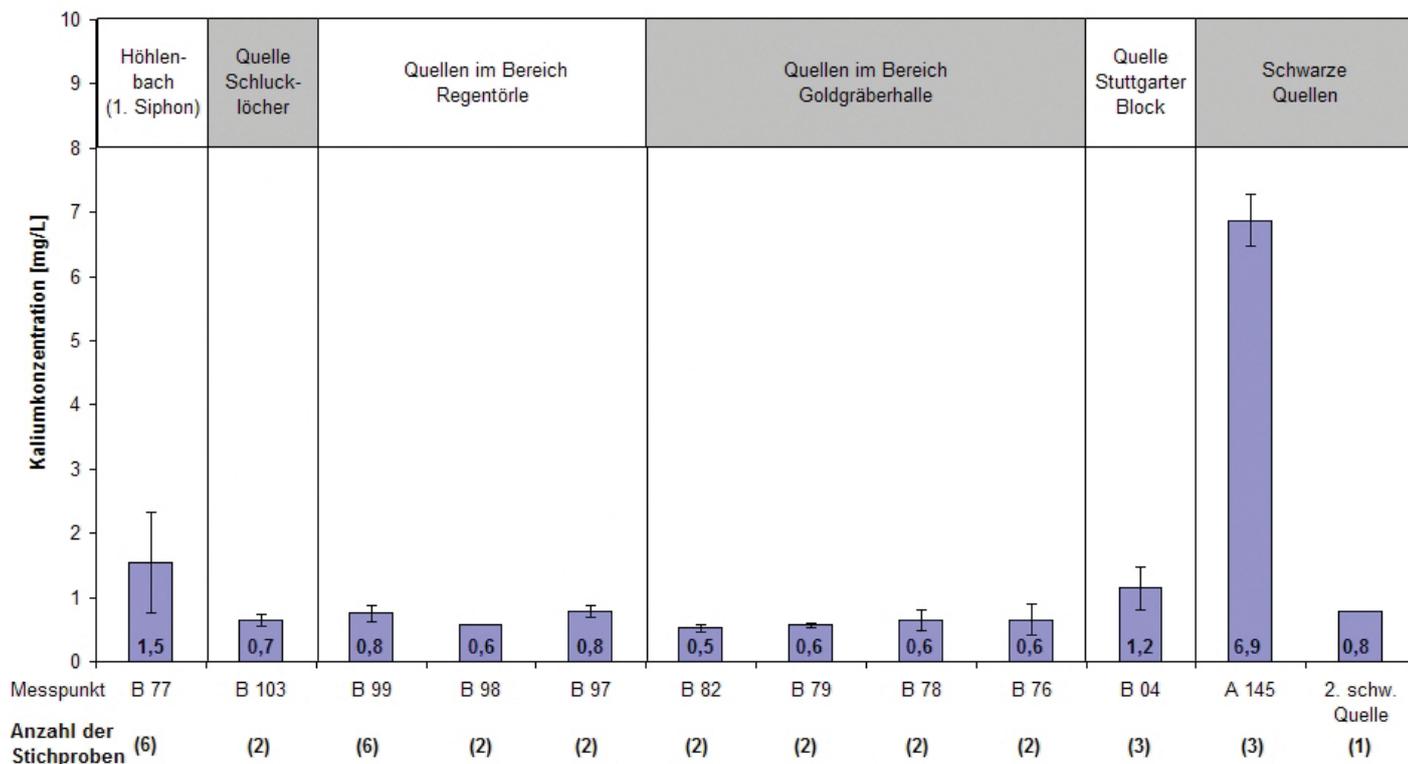


Abb. 7: Kaliumkonzentrationen

Um festzustellen, ob es eine Korrelation zwischen den Werten an Quellen im Bereich Regentörlé gibt, wurden alle Messwerte an B 99 in ein Konzentrationsverlaufdiagramm eingetragen (Abb. 10). Zur besseren Übersicht wurden die Calciumkonzentrationen durch hundert, die Magnesiumkonzentrationen durch drei geteilt.

Grundsätzlich treten bei Kurven gleicher Farbe Überschneidungen auf. Daraus lässt sich schließen, dass zwischen den Werten der Quellen im Bereich Regentörlé keine Korrelation besteht. Es muss jedoch beachtet werden, dass die Y-Achse sehr stark aufgelöst ist.

Eine Korrelation der Werte einer Quelle an verschiedenen Tagen ist ebenfalls nicht gegeben. Die Kurven in Abbildung 11 verlaufen nicht nach einer einheitlichen Tendenz. Es lassen sich nur wenige Abschnitte erkennen, in denen einzelne Kurven parallel verlaufen. Dies ist vor allem bei der Natrium- und der Calciumkurve der Fall. Da man Gemeinsamkeiten auf Grund ihrer Wertigkeit eher bei Natrium und Kalium bzw. bei Calcium und Magnesium erwarten würde, und die Kurven an mehreren Stellen auseinander laufen, kann von einer Korrelation zwischen den einzelnen Ionen nicht ausgegangen werden.

Ausblick

Im kommenden Jahr sollen die erhöhten Magnesium- bzw. Kaliumwerte an den beiden schwarzen Quellen durch eine höhere Anzahl an Stichproben überprüft werden.

Außerdem soll eine umweltfreundliche, effektive sowie kostengünstige Markierungsmethode mit Hilfe von einwertigen Kationen als Tracer entwickelt werden. Dabei soll versucht werden, die bei Markierungsversuchen gängige Salzmenge auf ein Zehntel zu reduzieren. Dies soll durch den Einsatz von automatischen Probennehmern und anschließender Analytik mit dem Ionenchromatographen ermöglicht werden.

Durch das gleichzeitige Ausbringen von Lithium-, Kalium- und Natriumsalzen an verschiedenen Stellen mit anschließender Probennahme an den Quellen in der Höhle, sollen neue Erkenntnisse über die hydrologischen Zusammenhänge der Erkenbrechtsweiler Halbinsel sowie der Falkensteiner Höhle gewonnen werden.

Seenstrecke 03.01.2010

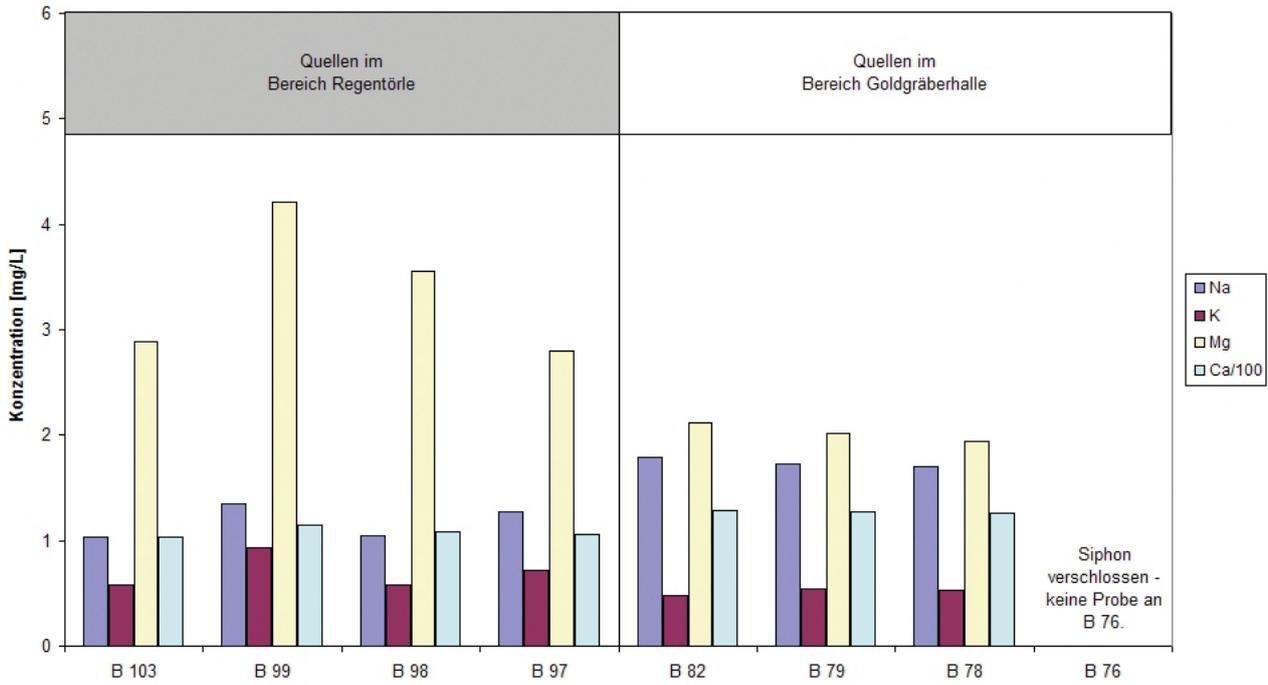
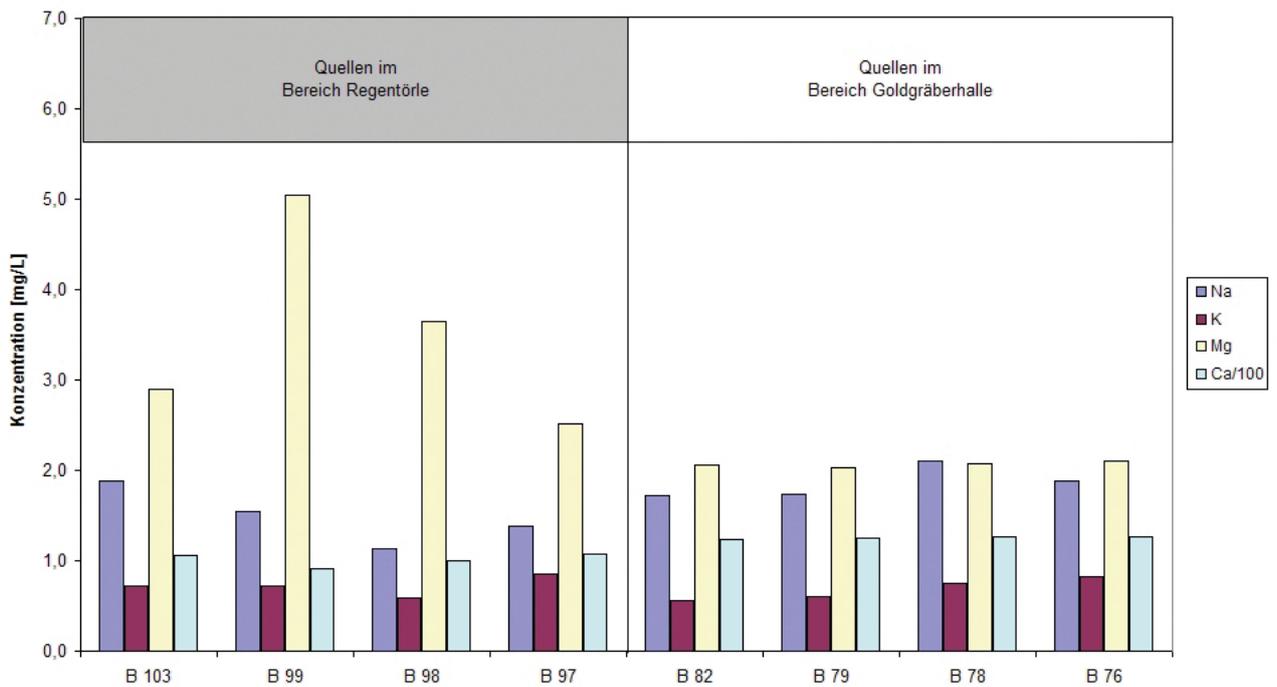


Abb. 8: Konzentrationen in den Quellen der Seenstrecke am 03.01.2010

Abb. 9: Konzentrationen in den Quellen der Seenstrecke am 25.01.2010

Seenstrecke 25.01.2010



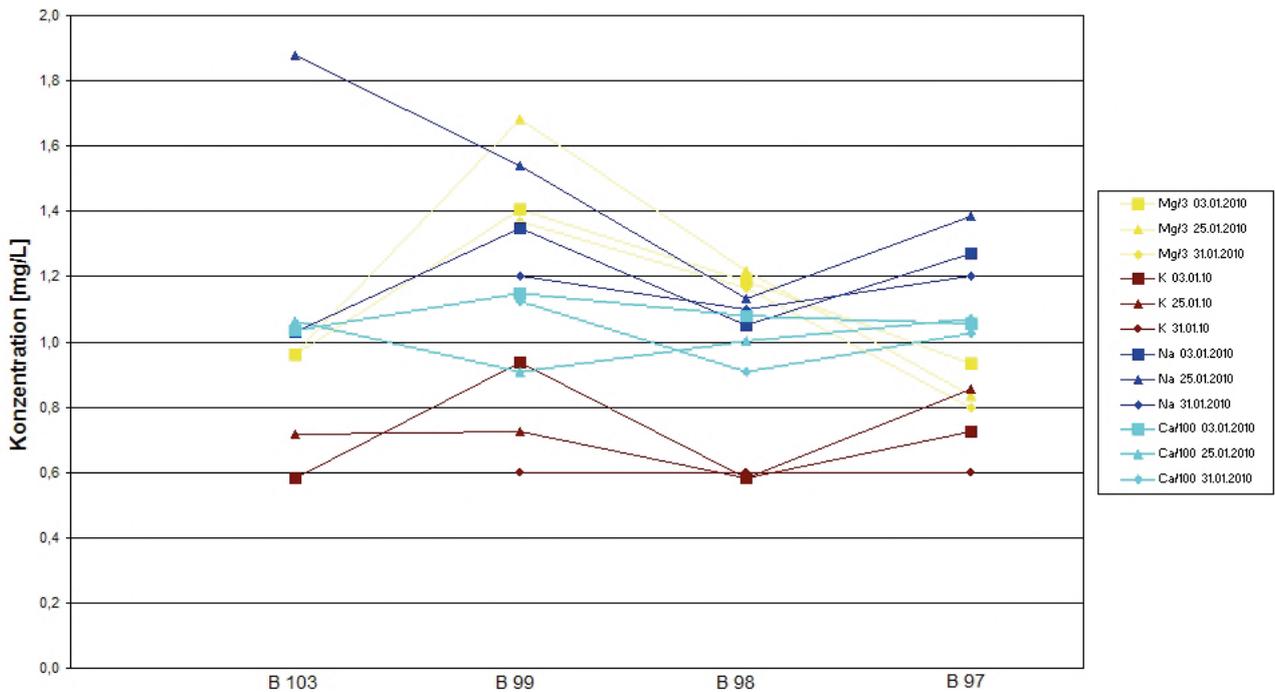


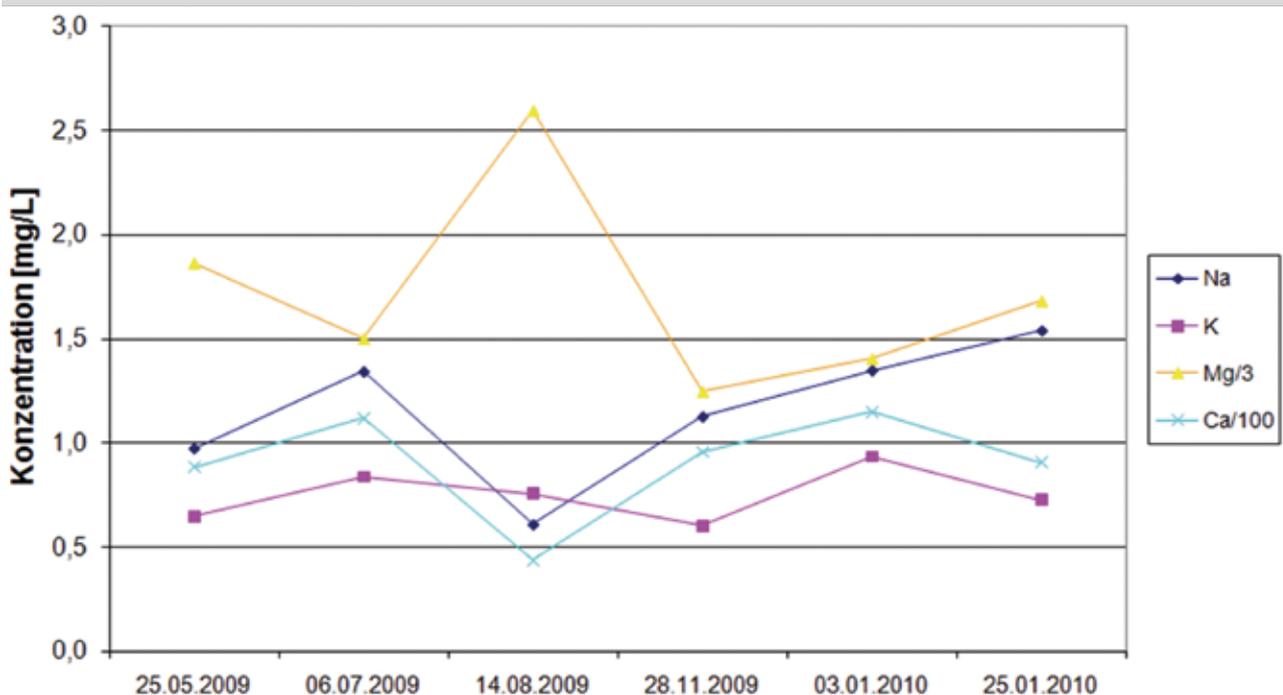
Abb. 10: Messwerte im Bereich Regentörle vom 03., 25. und 31.01.2010

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 aussprechen. Sein fachmännischer Rat in Sachen Ionenchromatographie war für das Gelingen dieser Arbeit sehr wertvoll.

Abb. 11: Konzentrationsverlauf der gemessenen Ionen an der Probenstelle B 99



Quellen

BECK, M. et al. (1999): Saisonale Variationen der Hydrochemie des Höhlenbaches der Falkensteiner Höhle. Jahresheft der Arge Höhle und Karst Grabenstetten e.V. S. 68 – 94.

BALL, ANN-KATRIN (2006): <<http://www.hoehlen-ag.de/ergebnisse2006.html>> (28.03.2010)

CLEMENS, THORSTEN et al. (1997): Fließgeschwindigkeiten in Höhlen der Schwäbischen Alb als Hinweis auf den Aufbau und die Entwicklung von Karstgrundwasserleitern. Laichinger Höhlenfreund, 32, S. 7 – 20.

SCHUDEL, BERNHARD et al. (2002): Einsatz künstlicher Tracer in der Hydrogeologie. Berichte des BWG, Serie Geologie Nr. 3, Bern.

WEIHING, FREDERIK (2007): <<http://www.hoehlen-ag.de/flintknollen.html>> (28.03.2010)

Autorinnen:

Maike Lambarth: maike91@gmx.net

Katja Lehmann: katja.le91@googlemail.com

