

MASTERARBEIT

Isotopenhydrogeologische Untersuchung des überschobenen Karsts von Zeleni Vir (Äußere Dinariden, Kroatien)

Philipp Stadler, Bakk.rer.nat.

Zur Erlangung des akademischen Grades Master of Science (MSc.)

Wien, November 2011

Studienkennzahl It. Studienblatt:A 066 815Studienrichtung It. Studienblatt:Masterstudium Erdwissenschaften UG2002Betreuerin / Betreuer:Univ.-Prof. Dr. Hermann Häusler

INHALT

Abstract	4
Zusammenfassung	5
1. Einleitung	6
1.1. Bescheibung des Projekts	6
1.2. Projektpartner	7
1.3. Fragestellung der Masterarbeit	
1.4. Zeitrahmen	
2. Der Gorski Kotar in Nordwesten Kroatiens	
2.1 Geografie des Arbeitsgebiets	
2.2. Klima	10
2.3. Geologie	12
2.4. Hydrogeologie	14
2.5. Karstquellen	15
3. Hydrogeologische Untersuchungen um Zeleni Vir	16
3.1. Regionale Geologie	16
3.2. Hydrogeologische Wertigkeit von Gesteinen	21
3.3. Geochemische Analyse von Gesteinen	25
4. Ereignisbeprobung anhand stabiler Umweltisotope	26
4.1. Theoretische Grundlagen – Stabile Isotope	26
4.1.2. Fraktionierung	28
4.1.3. Auswirkungen in der Onweit	29
4.2. Methodik	32
4.2.1. Feldarbeit	32
4.2.2. Analytik	34
4.3. Probenahmestellen	36
4.3.2. Probennahmestelle "Zelenn vir Bach	37
4.4. Das Ereignis	38
4.5. Abflussberechnungen	39
4.5.1. Abflussmessung	39
4.5.2. Eichkurvenberechnung (Schlüsselkurve) 4.5.3. Manning-Strickler Formel	42 43
4.6. Fraebnisse der Freignisbeprobung	45
4.6.1. Abflussdynamik	47
4.6.2. Komponententrennung	51
4.o.3. Hydrochemische Analyse von Wasserproben 4.6.4. Zusammenfassung und Diskussion	55 56
5. Qualitätsicherung	50 59
5.1. Positionierung des Pegels an der Probenahmestelle "Klamm"	59

5.	5.2. Abflussmessung: Handmessgerät vs. Datensammler		
6.	Erg	65	
7.	Aus	66	
8.	Dar	nksagung	67
9.	Lite	raturangaben	69
10.	Abb	vildungsverzeichnis	72
11.	I. Tabellenverzeichnis		
12.	Fot	overzeichnis	72
13.	Anł	nang	74
13	3.1.	Liste der aufgenommenen Aufschlüsse	74
13	3.2.	Messdaten zu den Stereoplots	75
13	3.3.	Ergebnisse der geochemischen Analyse	76
13	3.4.	Aus der Masterarbeit hervorgegangene Publikationen	77
13	3.5.	Lebenslauf	86

Abstract

The Gorski Kotar, a southeast tending green karst mountain range in north-western Croatia with altitudes up to 1526 metres is well known for big karst springs such as Kupa, Kupica and Zeleni Vir. East of Delnice the karstic spring "Zeleni Vir" is located in a steep valley below the village Skrad. The discharge of Zeleni Vir Spring ranges between 0.3 and 65 m³sec⁻¹ (BIONDIĆ et al., 2006). Geologically this region of the upper Kupa river catchments belongs to the Outer Dinarides comprising mainly Paleozoic to Mesozoic formations. The thesis follows the tectonic concept of HERAK (1980), who identified Jurassic formations as karst aquifers below overthrusted and confining Permotriassic formations. This condition can be described as *"hidden karst*". From the tectonic point of view the surrounding of Zeleni Vir spring appears as a tectonic window, where karstified Jurassic limestones are surrounded and overlain by confining Permian formations. This hydrogeological characteristic causes a deep karst water flow underneath the Permian rocks.

The aim of the thesis is to gain detailed hydrogeological information of the complex karst system of Zeleni Vir. A large scale geological mapping was applied and microtectonics of the Jurassic karst aquifer and of the overthrusted capping rocks were studied. The hydrogeological quality of the aquifer's rocks was quantified. The specific discharge-storage dynamics of a local karst spring was studied during a monitoring of an intense rain event in June 2010 (STADLER et al., 2010). To compare the discharge dynamic of the karst aquifer with a surface runoff dominated creek, a parallel event monitoring of the karst spring and a creek, known by the locals as "Devil's creek", was accomplished. Combining hydrogeological field methods, results from environmental isotope analyses with the knowledge of local geology enables to set up a qualitative hydrogeological model within this thesis. The investigations also show again that structural geology is considerably affecting the karst hydrology of northwestern Croatia. Notable karst springs such as Kupa-, Rijecina- and Zeleni Vir Spring are related to fold- and fault structures of the Outer Dinarides.

Zusammenfassung

Der Gorski Kotar, ein Nordwest streichender Gebirgszug mit grünem Karst und Gipfeln von einer Höhe bis 1526 m.ü.A. im Nordwesten Kroatiens, wird durch große Karstquellen wie der Kupa, Rijecina oder Zeleni Vir entwässert (BIONDIC et al., 2006). Die Quelle Zeleni Vir entspringt in einem Tal unterhalb der Ortschaft Skrad, östlich von Delnice. Ihre Schüttung schwankt zwischen 0,3 und 65 m³sek⁻¹ (BIONDIĆ et al., 2006). Geologisch wird diese Region, die das Einzugsgebiet für den Oberlauf des Kupa Flusses darstellt, den Äußeren Dinariden zugeordnet und setzt sich aus paläozoischen und mesozoischen Formationen zusammen. Diese Arbeit orientiert sich am tektonischen Konzept von HERAK (1980), in dem jurassische Formationen als verkarstete Aquifergesteine unter überschobenen wasserstauenden Schichten des Perms liegen. Diese Gegebenheit kann als "verdeckter Karst" bezeichnet werden. Aus tektonischer Sicht ist die Umgebung der Zeleni Vir-Quelle ein Fenster in dem die verkarsteten jurassischen tektonisches Kalkgesteine von wasserundurchlässigen permischen Formationen umgeben und überlagert werden. Diese hydrogeologische Besonderheit bewirkt einen tiefen Karstwasser-Fluss unterhalb des Perms.

Ziel dieser Arbeit ist es, detaillierte hydrogeologische Informationen über das komplexe Karstsystem von Zeleni Vir zu gewinnen. Es wurde eine großmaßstäbige geologische Kartierung durchgeführt und Gesteine des Juras und der Trias, sowie des hangenden Perms strukturgeologisch aufgenommen. Die hydrogeologische Wertigkeit der Aquiferlithologien wurde bestimmt. Die spezifische Abfluss- und Speicherdynamik des lokalen Karstaguifers wurde durch eine Ereignisbeprobung anhand stabiler Umweltisotope im Juni 2010 untersucht (STADLER et al., 2010). Um die Abflussdynamik des Karstaquifers mit einem oberflächenabflussdominiertem Gerinne zu vergleichen wurde eine parallele Beprobung Baches (Teufelsschlucht) bewerkstelligt. einer Quelle und eines Durch die Zusammenführung von hydrogeologischen Feldmethoden, Ergebnissen aus der Analyse der Umweltisotope und den gewonnenen Kenntnissen über die lokale Geologie wird in dieser Arbeit ein gualitatives hydrogeologisches Modell erstellt. Ebenfalls bestätigt sich, dass die Karsthvdrologie Nordwest-Kroatiens wesentlich mit lokaler Strukturaeoloaie zusammenhängt. Große Karstquellen des Gebiets (z.B. Kupa, Rijecina, Zeleni Vir) sind an Falten- und Störungsstrukturen der Äußeren Dinariden gebunden.

1. Einleitung

1.1. Bescheibung des Projekts

Diese Masterarbeit entstand im Rahmen eines zweijährigen, bilateralen Projekts zwischen dem Ruđer Bošković Institut in Zagreb und dem Department für Umweltgeowissenschaften der Universität Wien. Projektleiter der Wissenschaftlich Technischen Zusammenarbeit (Projekt Nr.: HR05/2010) waren Dr. Stanislav Frančišković-Bilinski (Ruđer Bošković Institut, Zagreb) und Univ.-Prof. Dr. Thilo Hofmann (Universität Wien). Finanziert wurde das Projekt durch die Republik Kroatien und den Österreichischen Austauschdienst (ÖAD). Die Masterarbeit wurde durch ein Förderstipendium der Universität Wien finanziell unterstützt.

Sämtliche mit dem Projekt und der Masterarbeit verbundenen Exkursionen, Kartierungen und Geländearbeiten wurden von Univ.-Prof. Dr. Hermann Häusler (Department für Umweltgeowissenschaften, Universität Wien) begleitet bzw. betreut.

Ziel des Projekts HR05/2010 mit dem Arbeitstitel "Hydrogeologische Untersuchungen im Oberlauf des Kupa Flusses und seiner Zubringer" ist es Informationen über das hydrogeologische Einzugsgebiets der Kupa Quelle zu gewinnen. Diese entspringt am Fuße des Gorski Kotar Gebirges der Äußeren Dinariden, im Nordwesten Kroatiens. Mit Hilfe von hydrogeologischen (Universität Wien) und geochemischen (Ruđer Bošković Institut) Methoden soll die Dynamik der Karstquellen Kupa und Rijecina untersucht werden. Diese beiden aufgrund ihrer großen Schüttung herausragenden Karstquellen entwässern dasselbe Gebirge (Gorski Kotar), sind aber durch eine orographische Wasserscheide getrennt. Hervorzuheben ist, dass die Quelle Rijecina zur Wasserversorgung der Stadt Rijeka genutzt wird. Das primäre Ziel des Projekts ist die genauere Eingrenzung der Einzugsgebiete und die Klärung der Frage, ob die Karstaquifere der beiden Quellen miteinander verbunden sind.



Abb. 1: Ausschnitt der topografischen Karte Nord Kroatiens (1:500 000) mit den großen Karstquellen des Gorski Kotar Gebirgszuges

1.2. Projektpartner

Das Ruđer Bošković Institut (RBI) ist das arößte Forschungszentrum für Grundlagenwissenschaften in Kroatien. Fächerübergreifend wird am RBI in den Fachgebieten der Physik, Chemie, Ozeanografie (beinhaltet Marine-, Umwelt- und Geowissenschaften), Biologie, Biomedizin und Ingenieurswissenschaften geforscht. Das wissenschaftliche Personal setzt sich aus 375 Forschern und 155 PhD. Studenten zusammen. Das RBI kooperiert weltweit mit zahlreichen Institutionen und Universitäten (www.irb.hr).

Hydrogeologische Untersuchungen im Quellgebiet von Kupa und Rijecina mit Hilfe von Umweltisotopen wurden von Prof. Hermann Häusler und Philipp Stadler (Universität Wien, Department für Umweltgeowissenschaften) durchgeführt. Die geochemische Untersuchung von Spurenmetallen in Wässern und Sedimenten von Kupa und Rijecina wurde von Stanislav Frančišković-Bilinski und Vlado Cuculić (Ruđer Bošković Institut Zagreb, Abteilung für Meeres- und Umweltforschung) durchgeführt.



Foto 1: Arbeitsgruppe des bilateralen Projekts Hermann Häusler, Stanislav Frančišković-Bilinski, Vlado Cuculić, Philipp Stadler

1.3. Fragestellung der Masterarbeit

Zusätzlich zu den laufenden Untersuchungen im Rahmen des oben beschriebenen Projekts, soll durch die Masterarbeit die Hydrogeologie dieser Region mit der Hauptquelle "Zeleni Vir" untersucht werden. Die geografisch überschaubare Größe des Arbeitsgebietes und die bereits dort durchgeführten hydrogeologischen Untersuchungen (BIONDIĆ et al. 1998, 2006) ermöglichen es, im Rahmen einer Masterarbeit weitere nützliche Erkenntnisse und Aussagen zu treffen.

Zeleni Vir ist nicht nur durch ihre Schüttung eine repräsentative Quelle des Gorski Kotars, auch die lokale Geologie von verkarsteten Karbonaten, die von paläozoischen Klastika überdeckt werden, spiegelt eine hydrogeologische Besonderheit der Äußeren Dinariden im Nordwesten Kroatiens wieder. Dadurch wird der Unterschied zwischen hydrogeologischen und orographischen Einzugsgebiet der Karstquelle möglicherweise noch zusätzlich verstärkt.

Die beim Kroatischen Geologischen Institut (Croatian Geological Survey, *www.hgi-cgs.hr*) erhältlichen geologischen Karten (1:100 000, Blatt "Delnice", HGI, SAVIĆ & DOZET, 1985), in denen das Perm meist mit einer durchgehenden Mächtigkeit von bis zu 1000 Metern aufgenommen wurde (Abb.7) und nicht als lokal überschobene Formation, widersprechen in den Profilen dem gängigen hydrogeologischen Modell dieser Region (Hydrogeologische Karte von Kroatien, HGI). In diesem wird von einem tiefen Karstwasserstrom unterhalb der stauenden Schichten ausgegangen (siehe Abb. 8). Die Zusammenführung von detaillierter geologischer Kartierung des Arbeitsgebietes mit den Ergebnissen einer Ereignisbeprobung für stabile Isotope einer Karstquelle bei Zeleni Vir soll Auskunft über Dynamik und tatsächliches Einzugsgebiet der Karstquelle Zeleni Vir liefern und zu einem lokalen hydrogeologischen Modell beitragen. Diese Ergebnisse sollen sowohl eigenständig die Hydrogeologie im Raum Delnice beleuchten, als auch unterstützend ins Kupa-Rijecina Projekt (HR05/2010) einfließen.

1.4. Zeitrahmen

Der Entscheidung für das Arbeitsgebiet Zeleni Vir ging eine Exkursion im März 2010 voraus. Organisiert wurde diese von Stanislav Frančišković-Bilinski (Ruđer Bošković Institut, Zagreb). Es wurden die Quellgebiete von Kupa und Rijecina besucht. Proben für geochemische Analysen der Bachsedimente und Wässer, Umweltisotope und Gesteinsproben wurden genommen. Nach einer Diskussion mit Bozidar Biondić, Ranko Biondić und Sanja Kapelj (Geotechnische Fakultät Varaždin, *www.gfv.hr*) wurde das Interesse auf den überschobenen Karst von Zeleni Vir als Masterarbeitsthema gelenkt.

Im Juni 2010 wurde unter der Betreuung von Prof. Hermann Häusler eine detaillierte geologische Kartierung des Arbeitsgebiets durchgeführt. Repräsentative Aufschlüsse im Quell- und Einzugsgebiet wurden ausfindig gemacht. Lithologien und Strukturen wurden aufgenommen und mit den existierenden Kartenblättern (Blatt "Delnice", HGI 1985) verglichen. Zusätzlich wurden sämtliche Quellaustritte im Arbeitsgebiet kartiert und beprobt. Der geologischen Kartierung folgten hydrologische Untersuchungen in Form einer Ereignisbeprobung mittels stabiler Umweltisotope. Eine Quelle und ein Gerinne (Teufelsschlucht) wurden nach einem Niederschlagsereignis 48 Stunden lang parallel beprobt.

Im Oktober 2010 wurde im Arbeitsgebiet die hydrogeologische Wertigkeit der verkarsteten Lithologien bestimmt und bisherige Ergebnisse mit Ranko Biondić (Geotechnische Fakultät Varaždin, *www.gfv.hr*) in Zagreb diskutiert.

2. Der Gorski Kotar in Nordwesten Kroatiens

2.1 Geografie des Arbeitsgebiets



Foto 2: Blick über Skrad und Curak-Tal (S-N verlaufend) nach Nordwesten, (Foto: www.tz-skrad.hr).

Das Arbeitsgebiet beinhaltet nahe dem Ort Skrad das Quellgebiet von Zeleni Vir, die Klamm "Teufelsschlucht" und das hydrogeologische Einzugsgebiet der Quelle Zeleni Vir im Raum Ravna Gora (etwa 10 Kilometer südlich des Quellaustritts).

Die Ortschaft Skrad (ca. 700 m.ü.A.) liegt etwa zehn Kilometer nordwestlich von Delnice. Die Stadt Delnice befindet sich 40 Autobahnkilometer östlich der Küstenstadt Rijeka. Zeleni Vir ist eine nennenswerte Karstquelle der Region Gorski Kotar, in den Äußeren Dinariden im Nordwesten Kroatiens. Bekannt ist Zeleni Vir, auch "Grüner Pool" genannt, in der lokalen Späleologie als bemerkenswerte Höhle. Die Geomorphologie dieser Region, in der sich auch der

Nationalpark Risnjak befindet, ist geprägt durch den grünen Karst der Südost streichenden Äußeren Dinariden. Der Gebirgszug von Gorski Kotar liegt zwischen der Karlovać-Mulde und der kroatischen Küste. Berggipfel weisen eine maximale Höhe (m.ü.A.) von 1526 m (Mt. Risnjak) auf. Große Karstquellen (siehe Abb. 1) entwässern den Gorski Kotar Höhenzug sowohl südlich (z.B. Rijecina), als auch nördlich (z.B. Kupa, Kupica).

Der Quellaustritt von Zeleni Vir (siehe Abb. 2) liegt auf 400 m.ü.A., etwa 50 Höhenmeter unterhalb fließt das Wasser der Karstquelle mit dem Gerinne der Teufelsschlucht zum Fluss Curak zusammen. Die Curak mündet nahe dem Ort Krivać in die Kupica, deren Vorfluter die Kupa ist. Die Kupa ist über weite Strecken der Grenzfluss zwischen Kroatien und Slowenien.

Teile der Schüttung von Zeleni Vir werden direkt beim Quellaustritt in eine Druckrohrleitung (Nettofallhöhe: 50 m, Q=4,2 m³/s) geleitet. Das kleine Kraftwerk am Talschluss wurde 1921 gebaut und 1922 in Betrieb genommen und produziert im Jahresmittel 7,7 GWh (*www.hep.hr*). Durch dieses Kraftwerkt war Skrad die erste Ortschaft im Gorski Kotar mit Stromversorgung.





Foto 3: Bauarbeiten am Kraftwerk "Zeleni Vir", 1919

Abb. 2: Karte des Arbeitsgebiets, Ausschnitt der topografischen Karte Nordwest Kroatiens (1:100 000)

2.2. Klima

Bedingt durch ihre geografische Lage ist die Adria dem Einfluss von Luftmassen unterschiedlichster Herkunft ausgesetzt. Dies führt zu beachtlichen räumlichen und jahreszeitlichen Unterschieden der meteorologischen Parameter im Adriagebiet. Das östliche Küstengebiet ist durch seine Orographie den feuchten südlichen Winden ausgesetzt und deshalb sehr niederschlagsreich. Generell kann in Kroatien zwischen folgenden, das Wetter beeinflussenden, Luftmassen unterschieden werden: (1) Maritime polare Luftmassen, welche über Nordatlantik und Nordsee entstehen (2) Maritime tropische Luftmassen aus dem nordafrikanischen und kleinasiatischen Raum (4) Kontinentale polare Luftmassen, die von Skandinavien, Finnland, Russland und dem Pannonischen Becken kommen (VREČA et al., 2006).

Sowohl der wechselnde Einfluss von maritimen (feuchten) und kontinentalen (trockenen) Luftmassen, als auch die geografischen Unterschiede beeinflussen das Klima in Kroatien erheblich. Folglich besteht eine Mischung von (1) kontinentalem Klima, welches im Norden Kroatiens vorherrscht, (2) alpinem Klima in den Gebirgsregionen Kroatiens, (3) mediterranem entlang der adriatischen Küste und submediteranem Klima im nordadriatischen Raum (VREČA et al., 2006).

Speziell das Gebiet von Gorski Kotar in den Äußeren Dinariden ist als küstennahe Gebirgsregion im Nordwesten Kroatiens einem Wechsel von adriatischen und pannonischen Wetterlagen ausgesetzt. Die Stauwirkung der dinarischen Bergkette gegenüber feuchten adriatischen Luftmassen macht die Äußeren Dinariden, mit einem Jahresniederschlag von bis zu 4000mm (BIONDIĆ et al., 1998) zu einem der niederschlagsreichsten Gebiete Kroatiens. Die meteorologische Messstation von Zavižan, gelegen am Velebit Gebirgszug der Äußeren Dinariden verzeichnet ein Niederschlagsmaximum im November und ein Sommerminimum im Juli (VREČA et al., 2006).



Abb. 3: Temperaturverteilung (Perzentile Abweichung vom Klimanormalwert, 1961-1990) Kroatiens im Juni 2010, Meteorologischer Dienst Kroatiens, *http://meteo.hr*



Abb. 4: Niederschlagsverteilung (Perzentile Abweichung vom Klimanormalwert, 1961-1990) Kroatiens im Juni 2010, Meteorologischer Dienst Kroatiens, *http://meteo.hr*

2.3. Geologie

Strukturgeologisch kann Kroatien grob in Äußere-, Innere Dinariden sowie Pannonisches Becken unterteilt werden. Besonders die Äußeren Dinariden, als stark verkarsteter Teil des NNW-SSE streichenden dinarischen Orogens, sind von Interesse für die Karsthydrogeologie.

In den letzten Jahrzehnten wurde die Dinarische Gebirgsbildung und Tektonik in der Fachliteratur stark diskutiert (HERAK 1980, HERAK 1991, VLAHOVIĆ et al., 2002). HERAK (1991) unterscheidet zwei grundlegende strukturgeologische Einheiten der Äußeren Dinariden: Die dinarische und die adriatische Plattform, zwei mesozoische Kabonatplattformen die durch das Epiadriaticum, einem sehr tiefen und labilen, pelagischen Interplattformbereich abgetrennt werden.



Abb. 5: Unterschiede zwischen dem Konzept von zwei Karbonatplattformen (Adriatische- und Dinarische-), die durch das Epiadiraticum getrennt sind (a) und dem einer einzigen Adriatischen Karbonatplattform (b) (VLAHOVIĆ et al. 2002)

Bei VLAHOVIĆ et al. (2002) wird die Entstehung der Äußeren Dinariden in fünf Hauptereignisse aufgeteilt, deren Grundlage eine einzelne Karbonatplattform darstellt: (1) Während dem Paläozoikum und der unteren Trias lagert sich eine Mischung von Karbonaten und klastischen Sedimenten an einer Karbonatplattform am nördlichen Rand von Gondwana ab. (2) Die Initiationsphase in der mittleren Trias ist gekennzeichnet durch steile Störungen im Basement und die Abtrennung der Adriatischen Platte. (3) Von der oberen Trias bis zum oberen Lias kommt es zur Bildung einer einheitlichen Plattform am Basement der Adriatischen Platte. Eine isolierte Adriatische Karbonatplattform tritt ab dem oberen Lias auf. Während dieser Plattformphase kommt es zur synsedimentäre Deformation, die sich gegen Ende der Kreide verstärkt. (4) Ab der oberen Kreide und speziell im Paläogen (mittleres bis oberes Eozän) kommt es zur Ausbildung von Flysch Becken. (5) Die tektonische Einengung der Plattform führt zu einem Uplift der Dinariden im Oligozän bis Miozän (VLAHOVIĆ et al., 2002).

Eine geologische Eigenheit der Dinariden, die für die Hydrogeologie von großer Bedeutung ist, ist das Auftreten von paläozoischen Klastika. Diese befinden sich in zwei strukturgeologischen Positionen: Zum einen sind die Klastika an die Hauptstruktur der Dinariden gebunden (NNW-SSE Streichende Faltenachsen), welche auch die Wasserscheide zwischen Adria und Schwarzem Meer begründet. Zum anderen sind Überschiebungen dieser klastischen Ablagerungen über jüngere Karbonatgesteine die Ursache für einen tiefen Grundwasserstrom unterhalb der stauenden paläozoischen Gesteine (BIONDIĆ et al., 1998).

Kroatiens größte Bergmassive und Karsterscheinungen befinden sich in den Dinariden. Meeresspiegelschwankungen in der geologischen Vergangenheit spielten bei der Entstehung des dinarischen Karsts eine wichtige Rolle. Ab der letzten Eiszeit wurde der nordwestadriatische Raum zum Meer. Das in den Küstenraum und Deltas eindringende Meerwasser führte zu einem Anheben des dinarischen Karst-Grundwasserspiegels (BIONDIĆ et. al. 1998) und der Vorfluter.



Abb. 6: Links: Tektonische Karte Kroatiens mit Großstrukturen des Pannonischen Beckens im NE und der Dinariden (NW-SE streichend).

Rechts: Arbeitsgebiet gekennzeichnet durch schwarzen Markierung, orange Signatur P_2 kennzeichnet paläozoische Klastika die auf jüngere Karbonate überschoben sind



 Abb. 7: Geologisches Kartenblatt "Delnice" 1:100 000 (SAVIĆ & DOZET, 1985). Im Profilschnitt (SE-NW) sind Permische Gesteine mit einer Mächtigkeit von bis zu 1000m eingezeichnet. Dieses tektonische Modell steht im Kontrast zum gängigen hydrogeologischen Modell der Region (siehe Abb. 8).

2.4. Hydrogeologie

Großen Einfluss auf die lokale Hydrogeologie haben die im dinarischen Gürtel eingebetteten und überschobenen Gesteine des Paläozoikums, die als undurchlässige Klastika auftreten und tertiärer Flysch. Große Karstquellen entspringen auch am tektonischen Kontakt zwischen dinarischer Karbonatplattform und den Inneren Dinariden (im Nordosten Kroatiens) und der adriatischen Karbonatplattform (im Südwesten Kroatiens) (BIONDIĆ et al., 1998). Karbonatgesteine der dinarischen Karbonatplattform wurden über den Komplex aus karbonat-klastischen Gesteinen der adriatischen Karbonatplattform aufgeschoben (BIONDIĆ et al., 1998). Die Rijecina Quelle, eine der größten Karstquellen des Landes mit einem Schüttungsmaximum von 150 m³/s, tritt an einem solchen tektonischen Kontakt von gut wasserdurchlässigen, verkarsteten Kalkgesteinen mit impermeablen eozänem Flysch aus. Diese Quelle ist für die Wasserversorgung von Rijeka von großer Bedeutung, fällt aber in den Sommermonaten trocken. Unterstützt wird die Wasserversorgung deshalb von der in Küstennähe gelegenen, permanent schüttenden Quelle Zvir (Pumpstation Zvir II). Diese wird dem gleichen Aquifer wie die Rjecina Quelle zugeordnet (BIONDIĆ et al., 1997).

Große Karstquellen, die Teile der Äußeren Dinariden gegen Norden hin entwässern sind Kupa, Kupica und Zeleni Vir. Die Quellaustritte befinden sich in Gesteinen des Jura und sind alle samt an tektonische Strukturen gebunden.

Kupa und Kupica entspringen jeweils aus einem mehrere zehner Meter tiefen Schacht und werden dem Vaucluse-Typus zugeordnet. Die hydrogeologische Situation von Kupica und Zeleni Vir weist durch die erwähnte lokale Aufschiebung von permischen Klastika über jurassische Karbonate eine Besonderheit auf. Dies bedingt eine spezielle Aubfluss- und Speicherdynamik, die anhand von hydrogeologischen Untersuchungen bei Zeleni Vir in dieser Arbeit beschrieben wird.

Die Kupica dient zur Wasserversorgung des Umlandes und die Schüttung von Zeleni Vir wird in einem Kraftwerk genutzt (BIONDIĆ et al., 2006). Das Wasser der Kupa ist ungenutzt.



Abb. 8: Ausschnitt der hydrogeologischen Karte Kroatiens (1:100 000, HGI), in der schwarzen Markierung das Arbeitsgebiet mit den Karstquellen "Kupica" und "Zeleni Vir". NW-SE verlaufende dicke, rote Linie kennzeichnet die Wasserscheide zw. Adria und Schwarzem Meer.

2.5. Karstquellen

Rijecina Quelle

Nutzung:	Wasserversorgung (Rijeka)		
Q [m ³ sec ⁻¹]:	0 - 120		
Geologie:	Tektonischer	Kontakt	
	Kreide-Flysch		
LF [µS/cm]:	229 (Mär.10)		



Kupa Quelle

Nutzung:	keine
Q [m³sec⁻¹]:	1,07 - 195
Geologie:	Jura
LF [µS/cm]:	204 (Mär.10)



Kupica Quelle

Nutzung:	Wasserversorgung Umland
Q [m³sec⁻¹]:	0,35 - 65
Geologie:	Jura
LF [µS/cm]:	302 (Jun.10)



Zeleni Vir

Nutzung:	Kraftwerk		
	(Druckrohrleitung)		
Q [m ³ sec ⁻¹]:	0,35 - 75		
Geologie:	Jura		
LF [µS/cm]:	299 (Jun. 2010)		





Schüttungsmengen (Q) entnommen aus BIONDIC et al., 2006. Ausschnitte der geologischen Karte: Kartenblätter "Delnice" und "Rijeka" (HGI, 1:100 000)

3. Hydrogeologische Untersuchungen um Zeleni Vir

3.1. Regionale Geologie

Die lokale Geologie um Zeleni Vir ist sowohl durch die Großstrukturen der dinarischen Gebirgsbildung, als auch von der lokalen Aufschiebung permischer Klastika (Sandsteine bis feine Konglomerate) auf jurassische Karbonate geprägt.

Die normale Stratigrafie von terrigenen klastischen Gesteinen des Perms als Basement mit einer Abfolge von Kalken und Dolomit der Trias und Jura im Hangenden ist durch regionale Aufschiebungen gestört. Die so entstandene geologische Besonderheit des Gebiets kann als "Zeleni Vir – Fenster" bezeichnet werden und ist bestimmt durch die verkehrte Abfolge der Lithologien. Es finden sich die Permischen Klastika im Hangenden, diese sind durch den Störungsbereich von Karbonaten des Jura im Liegenden getrennt.

Jurassische Gesteine stehen als Dezimeter bis Meter gebankte Kalke an, stellenweise finden sich dolomitisierte Bereiche. Einige Zehnermeter unterhalb der Überschiebung (direkt oberhalb des Quellaustritts Zeleni Vir) finden sich ausgeprägte Faltenstrukturen, die Orientierung der Faltenachsen entspricht näherungsweise dem Streichen der dinarischen Gebirgskette.

Während der dinarischen Gebirgsbildung wurden die Karbonate stark verfaltet. Umgestürzte Faltensysteme könnten zur Überschiebung von paläozoischen Gesteinen auf Karbonate geführt haben. Knapp unterhalb dieser Überschiebungszone finden sich vermehrt Kakirite und stark verkarstete Kluftsysteme. Auf diesem stark verfalteten Niveau der Jura befindet sich der Quellaustritt von Zeleni Vir (400m.ü.A) und eine Höhle in der nahe gelegenen Teufelsschlucht. Die Teufelsschlucht ist eine enge und schroffe Klamm, welche die hangenden Schichten des Perms entwässert und in jurassischen Gesteinen verläuft (Aufschluss Nr.: 1-7). Das zeichnet sich durch einen schnellen und starken Schüttungsanstieg bei Starkregenereignissen aus. Im unteren Abschnitt (ca. 320-350m.ü.A) schließt die Klamm ungestörte Kalke auf, deren Bankung eine Mächtigkeit bis zu mehreren Metern aufweist. Mit zunehmender Höhe wird die Schichtmächtigkeit geringer und es treten vermehrt Klüfte auf. Der Bereich zwischen ca. 350 und 400 m.ü.A. ist durch zahlreiche Störungen mit meist sehr großen Harnischflächen gekennzeichnet. In den senkrechten Felswänden (Blickrichtung Osten) der Klamm ab ca. 400 m.ü.A. ist eine Faltenstruktur zu erkennen, die mit der bereits erwähnten Falte oberhalb von Zeleni Vir aufgrund von Orientierung und Typ zusammenhängt. Auch kann vom Ort Skrad aus, in der gegenüberliegenden Felswand der Klamm (Blickrichtung Westen), eine vergleichbare Struktur auf demselben Niveau ausgemacht werden.

Auf ca. 450 m.ü.A. liegt die, bereits erwähnte Höhle (Muzeva Hiza), einige Zehnermeter im Hangenden folgen der Überschiebungsbereich und Gesteine des Perms, die als terrigen klastische anstehend sind. Die Korngrößenverteilung reicht von Feinsandstein bis Mittelkies. Aufschlüsse in dieser Lithologie sind selten zu finden, doch kann die Ausdehnung gut durch die sanfte Geländeform, die sich stark von der des Karsts unterscheidet, abgegrenzt werden. Die Klastika besitzen eine Verwitterungsschicht, die stellenweise eine Mächtigkeit im Meterbereich aufweist. Dieser durch Waldbewuchs stark aufgelockerte Verwitterungsbereich ist für die lokale Hydrogeologie von Bedeutung (Aufschluss Nr.: 12,13,14).

Östlich von Skrad im direkten Kontakt zum Perm bilden die Berge von Skrad Vrh (1043 m.ü.A.) mit triassischen Karbonaten ein Karstsystem, das ebenfalls wesentlich die regionale Hydrogeologie beeinflusst. Zahlreiche Quellen treten am Kontakt zum Perm aus, so zum Beispiel in der Nähe des Bahnhofes Skrad (Quellfassung, Wasserversorgung Skrad). Einige dieser Quellen fließen oberirdisch über die Stauer des Perms ab, stürzen in Form von kleineren Wasserfällen über die steilen Felswände der Jurakalke bei Zeleni Vir und tragen so zur Schüttung des Curak Baches bei.

Triassische Gesteine bestimmen das hydrogeologische Einzugsgebiet von Zeleni Vir bei Ravna Gora (Aufschluss Nr.: 9,10,19,20,21). Meist stehen stark zerklüftete und verkarstete Kalke an, aber auch Dolomite sind aufgeschlossen. Es finden sich typische Geländeformen des Karsts, wie zahlreiche Dolinen und Ponore. Vermehrt treten Dolinen in Bereichen auf, wo karbonatuntersättigter Oberflächenabfluss vom stauenden Perm auf Kalke der Trias trifft (Kupjak, Zaleśina, Dedin). In Bereichen die sehr stark verkarstet sind, findet man vor allem bei Strassenaufschlüssen immer wieder kleinere Höhlensysteme und Speläotheme. Solche oberflächennahen Hohlraumsysteme sind oft mit tertiären Paläoboden (Roterde) gefüllt. Die Ablagerungsgebiete dieses humusarmen Bodentypes können in diesem Gebiet mehrere Quadratkilometer ausmachen. Bei Lokve (Aufschluss Nr. 21) finden sich auffällige Konkretionen in der Roterde. Stellenweise sind hier die Füllungen mitgeschert und von feinen Graphithäutchen überzogen.



Abb. 9: Ausschnitt des geologischen Kartenblattes "Delnice", 1:100 000, SAVIĆ & DOZET (1985). Arbeitsgebiet mit Aufschlusspunkten.

Aufschluss Nr.:	1-8, 11, 15, 16, 17:	Jura
Aufschluss Nr.:	9, 10, 19, 20, 21:	Trias
Aufschluss Nr.:	12, 13, 14:	Perm



Aufschluss Nr.:

1-8, 11, 15, 16, 17





Gesteine der Jura streichen großteils NW-SE und fallen nach SW bis W ein. Es finden sich besonders im Bereich der Teufelsschlucht zahlreiche aufgeschlossene Störungsflächen, deren Harnischflächen meist Lineare aufweisen. Der Verlauf der gesamten Schlucht folgt im Wesentlichen zwei Störungssystemen (K1: 120/85, K2: 030/90). Das Auftreten von Höhlensystemen ist an Bereiche gebunden, die tektonisch sehr beansprucht sind (z.B. Höhle "Muzeva Hiza", Foto 5).



Foto 4: Große Harnischfläche in der Teufelsschlucht Blickrichtung: W, Aufschluss Nr.: 3



Foto 5: Höhle "Muzeva Hiza" Blickrichtung: N



Die Gesteine der Trias fallen Richtung N bis NE ein und streichen NW-SE. Bei Aufschlüssen finden sich ausgeprägte Störungssysteme (teilweise konjugiert) und Harnischflächen. In diesen oft sehr zerscherten Bereichen ist die Verkarstung sehr ausgeprägt. Aber auch kleinere Kluftsysteme zeigen deutliche Verkarstungsspuren (Foto 6).



Foto 6: Verkarstung von Kluftflächen



Foto 7: Harnischfläche im Steinbruch Delnice Blickrichtung: SE, Aufschluss Nr.: 19



Aufschluss Nr.: 12, 13, 14





Aufschlüsse sind im Bereich des Perms selten zu finden. Die Verbreitung der Gesteine kann deutlich an der sanften Geländeform erkannt werden (Foto 9), die sich deutlich von der schroffen des Karsts unterscheidet. Die Schichten fallen mit ca. 30° gegen Norden ein. Der tektonische Kontakt von überschobenen Klastika des Perms mit den sich im Liegenden befindenden Karbonaten ist in einem kleinen Bereich nahe Dolnje Tihovo (Aufschusspunkt Nr. 14) aufgeschlossen (Foto 8).



Foto 8: Tektonischer Kontakt von Perm (hangend) und Karbonaten (liegend) Aufschluss Nr.: 14



Foto 9: Typisch sanfte Geländeform des Perms Blickrichtung: NW

3.2. Hydrogeologische Wertigkeit von Gesteinen

Im Rahmen der hydrogeologischen Untersuchungen wurde die hydrogeologische Wertigkeit der Aquiferlithologien bestimmt. Bei dieser Feldmethode liegt der Fokus nicht auf der detaillierten Bestimmung von Lithologie und Stratigrafie, sondern auf der Zuordnung einer hydrogeologischen Wertigkeit für die Gesteine im Arbeitsgebiet. Es werden hydrogeologische Eigenschaften aufgenommen, die eine gualitative Bestimmung von Aguifer- bzw. Aguicludgesteinen erlauben (z.B. Infiltrationsfähigkeit, Verkarstungsgrad und potenzial). Die so bestimmten Eigenheiten sind natürlich eng mit der Lithologie und Stratigrafie verknüpft, sollen aber als eigener Parameter das lokale hydrogeologische Modell ergänzen. Es wurden Gesteine des Jura im Quellgebiet (Zeleni Vir, Teufelsschlucht) und der Trias im Einzugsgebiet (Ravna Gora) untersucht. An repräsentativen Aufschlüssen wurden Strukturen bzw. Schichtfugen eingemessen, die Klufthäufigkeit entlang einer Aufschlusslänge von fünf Metern bestimmt und die Öffnung bzw. Wasserführung der Klüfte vermerkt. Durch diese Methode können verschiedene Typen von Infiltrations- und Aquifergesteinen, aber auch relative Stauer unterschieden werden. Im Arbeitsgebiet wurden insgesamt fünf Typen (siehe Tabelle, Typ 1-5) unterschieden. Die Typenbezeichnung differenziert nicht zwischen Gesteinen des Quell- und Einzugsgebiets. So wurden Gesteine des Jura im Quellgebiet demselben Typ zugeordnet wie Gesteine der Trias im Einzugsgebiet (z.B. Typ 4 und Typ 5). Sie besitzen ein vergleichbares Potential bezüglich Wasserführung und Verkarstungsgrad. Die Funktion als Infiltrations- bzw. Aquifergestein wird durch die geomorphologische Position der Lithologie bestimmt.

Lokalität	Zustand	Klufthäufigkeit (auf 5m)	offene Klüfte (%)	wasserführende Klüfte (%)	Anmerkung	Тур
1) Teufelsschlucht	Kalk (Jura): gebankt (2-3,5m)	0	0	0	verkarstete Schichtfugen	1
2) Teufelsschlucht	Kalk (Jura): zerschert, zerklüftet	16	25% (0,5-1cm)	16%	Harnischfläche wasserf. Kluft: (120/80)	2
3) Teufelsschlucht	Kalk (Jura): gebankt (cm-dm)	15	0	0		3
4) bei Höhle (Muzeva Hiza)	Kalk (Jura): zerklüftet, stark verkarstet	10	60%	10%		4
5) Strasse Skrad- Zeleni Vir	Dolomit (Jura): gebankt, zerklüftet, Grus	>100	0	0		5
6) Ravna Gora	Kalk (Trias): gebankt (dm) stark zerklüftet und verkarstet	>100	70% (cm-dm)	0	Roterdenfüllung, Bankung: (225/20)	4
7) Ravna Gora	Dolomit (Trias): gebankt, zerklüftet, Grus	>100	0	0	in Klüften Kalzitkristalle	5

Tab.	1:	Hydrogeologische Wertigkei	it
------	----	----------------------------	----

In der obigen Auswahl repräsentativer Aufschlüsse, bei denen die hydrogeologische Wertigkeit bestimmt wurde, können fünf Haupttypen unterschieden werden:

- Typ 1: gebankter, ungestörter Kalk, Schichtfugen geöffnet und verkarstet
- Typ 2: stark zerklüftet und zerscherte Karbonate, diskordante Störungen, wasserführende Klüfte
- Typ 3: Kalk mit geschlossenen Klüften
- Typ 4: Kalk mit hoher Klufthäufigkeit und Verkarstungspotential
- Typ 5: Dolomit, stark zerklüftet, keine offenen Klüfte

Es finden sich ungestörte und mit einer Mächtigkeit von mehreren Metern gebankte Kalke, deren geöffnete Schichtfugen deutliche Verkarstungsspuren zeigen (Foto 10, Typ 1). Sie sind als potenzieller Aquifer anzusehen. Durch die Eintiefung des Vorfluterniveaus bzw. durch Änderungen des Karstwasserspiegels fiel aber das aufgeschlossene Niveau trocken. Es ist anzunehmen, dass das Karstwasser zum Quellaustritt von Zeleni Vir teils in ähnlichen Gesteinen fließt.



Foto 10: Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 1: gebankter, ungestörter Kalk, Schichtfugen geöffnet und verkarstet

Stark zerklüftete und zerscherte Lithologien mit wasserführenden Klüften und diskordanten Störungen (Foto 11, Typ 2) ermöglichen stellenweise einen Wasserfluss zwischen unterschiedlichen Karst-Niveaus.



Foto 11: Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 2: stark zerklüftet und zerscherte Karbonate, diskordante Störungen, wasserführende Klüfte

Vorkommen von Kalken mit geschlossenen Klüften (Foto 12, Typ 3), aber auch von Dolomit (Foto 15, Typ 5) wirken als relative Stauer und konzentrieren den Karstwasserfluss auf Gesteine des Typs 1 und Typ 2.



Foto 12: Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 3: Kalk mit geschlossenen Klüften

An Kalke mit hoher Klufthäufigkeit und hohem Verkarstungs-Potential (Foto 13, Typ 4) ist die Bildung von größeren Hohlräumen und Höhlen gebunden. Dieser Typ findet sich auf der Höhe der Muzeva Hiza-Höhle am oberen Ende der Teufelsschlucht.



Foto 13: Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 4: Kalk mit hoher Klufthäufigkeit und Verkarstungspotential

Im hydrogeologischen Einzugsgebiet (Lokalität 6-7, Trias) können zwei Haupttypen unterschieden werden:

Ein Großteil ist sehr stark verkarstet und zerklüftet (Foto 14, Typ 4). In diesen Kalken sind größere Hohlräume und Klüfte häufig mit Roterde verfüllt. Dieser Typ ist das Hauptinfiltrationsgestein. An Strassenaufschlüssen finden sich immer wieder angebrochene kleinere Höhlen, die Geomorphologie ist karsttypisch und von zahlreichen Dolinen und Ponoren geprägt.



Foto 14: Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 4: Kalk mit hoher Klufthäufigkeit und Verkarstungspotential

Die durch Typ 4 bedingte, karsttypische Landschaftsform unterscheidet sich deutlich von kleinräumigen Bereichen mit anstehenden triassischen Dolomiten (Foto 15, Typ 5). Hier ist eine wesentlich geringere Infiltration zu erwarten, die Landschaft zeigt nicht die typische Schroffheit des Karsts.



Foto 15: Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 5: Dolomit, stark zerklüftet, keine offenen Klüfte

3.3. Geochemische Analyse von Gesteinen

Im Rahmen eines Praktikums (Instrumentelle Methoden IV) unter der Leitung von Ass. Prof. Dr. Körner (Department für Umweltgeowissenschaften, Universität Wien) wurden Gesteine (Karbonate des Jura, Kalkmergel der Kreide) aus dem Quellgebiet der Kupa geochemisch untersucht. Diese Analysen sollen die geologische Aufnahme des Arbeitsgebietes vervollständigen. Auch können die Ergebnisse als Grundlage dazu dienen, anthropogene und natürliche Kontaminationen (z.B. Schwermetalle) der Karstquellen aufzuspüren und zu unterscheiden. Da Karstquellen des Gorski Kotar teilweise zur Wasserversorgung (z.B. Rijecina Quelle) genutzt werden sind derartige Untersuchungen relevant. Die Kollegen vom Ruđer Bošković Institut (Dr. Stanislav Frančišković-Bilinski, Dr. Vlado Cuculić) analysieren seit mehreren Jahren Spurenmetalle in Flusssedimenten und –wässern (FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, 2007).

Im Labor wurden Glühverlust und Kohlenstoffgehalt bestimmt, sowie zahlreiche Elemente analysiert.

bzw. Der Kohlenstoffgehalte Karbonatgehalte der Proben wurde mit einem Kohlenstoffanalysator der Firma "Laboratory Equipment Cooperation" (LECO) bestimmt. Bei der LECO-Messung wird die Probe in ein Porzellanschiffchen eingewogen und in einem Ofen verglüht. Mittels Infrarotzelle werden der H₂O- sowie der CO₂-Gehalt gemessen. Man unterscheidet zwei Messmethoden, die "kurze Messung" differenziert nicht zwischen organischem und anorganischem Kohlenstoff. Um zwischen organischem und anorganischem Kohlenstoff zu differenzieren ist eine zeitintensivere Messung nötig. Diese Methode ist in der Bodenkunde relevant. Bei den analysierten Gesteinen wurde die "kurze Messung" angewandt.

Die Proben wurden für die Analytik der Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (Flammen-AAS), der Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Argon-Plasma (ICP-AES) und Massenspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Argon-Plasma (ICP-MS) sowohl durch Flusssäure, als auch durch Lithium-Borat aufgeschlossen. Beim Flusssäure-Aufschluss werden die Proben jeweils in ein Platingefäß eingewogen und unter mehrmaliger Zugabe von Flusssäure im Wasserbad erhitzt. Im Anschluss erfolgte die Abfüllung in Röhrchen aus Polytetrafluorethylen (PTFE, "Teflon") und eine Verdünnung von 1/10. Beim Lithium-Borat-Aufschluss wird Lithium Borat gemeinsam mit der Probe wiederum in Platintiegel eingewogen um anschließend im Muffelofen verschmolzen zu werden. Die Schmelze wurde anschließend mittels Salpetersäure aufgelöst und die Proben in PTFE-Röhrchen gefüllt. Auch hier erfolgte eine zusätzliche Verdünnung von 1/10. Durch die stark oxidierende Wirkung des Schmelzaufschlusses werden auch solche Verbindungen aufgeschossen, die gegen Säureaufschlüsse widerstandsfähig sind.

Mittels Flammen-AAS wurden die Elemente Na, K, Cu und Zn aus dem HF-Aufschluss bestimmt. Referenzstandards dienten der Überprüfung der Messung. Ihre Zusammensetzung ist bekannt und durch eine Vielzahl von Messungen belegt. Aufgrund dessen konnte Abweichungen festgestellt und korrigiert werden. Mit der ICP-AES und der ICP-MS wurden beide Aufschlüsse und identische Referenzstandards gemessen.

Im Mergel wurde ein erhöhter Barium-Gehalt (240ppm) gemessen. Abbauwürdige Barit Vorkommen dieser Region sind an kretazische Formationen gebunden. Die Barium Anomalie in Abschnitten der Kupa, die dieses Gebiet entwässert, wurde von FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI (2006) beschrieben. Bei den analysierten Karbonaten fallen Strontium Werte mit bis zu 255 ppm auf. Detaillierte Ergebnisse geochemischer Analysen von Böden im Gebiet des Risnjak Nationalparks werden von MIKO et al. (2000) beschrieben.

4. Ereignisbeprobung anhand stabiler Umweltisotope

4.1. Theoretische Grundlagen – Stabile Isotope

Ein chemisches Element ist durch die Anzahl der Protonen in seinem Atomkern definiert. Die Anzahl der Neutronen im Kern eines Elements kann variieren und definiert das jeweilige Isotop eines Elements. Isotope eines Elements können gleiche chemische Bindungen eingehen, ihre Massen unterscheiden sich jedoch durch die unterschiedliche Anzahl der Neutronen. Je nach Anzahl der Neutronen können Isotope stabil oder instabil sein. Instabile Isotope werden auch radioaktive Isotope genannt und haben eine spezifische Wahrscheinlichkeit zu zerfallen – daraus ergibt sich die für das jeweilige Isotop charakteristische Halbwertszeit. In der Umwelt natürlich vorkommende Isotope werden unter dem Begriff Umweltisotope zusammengefasst. Sie umfassen stabile (¹⁸O, ²H, ¹³C, ¹⁵N, ³⁴S, etc.) und radioaktive Isotope (¹⁴C, ³H, etc.). Ihr Ursprung ist kosmo- oder lithogen. Isotope aus anthropogenen Quellen, stammen hauptsächlich aus Kernwaffenversuchen, Kernreaktionen oder der Industrie (³H, ⁷Be, ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, etc.).

Der Begriff Isotopenhäufigkeit (engl. Abundance) beschreibt das Vorkommen einer Isotopen-Spezies in der Natur. Bei Sauerstoff liegt die Spezies ¹⁶O (8 Neutronen und 8 Protonen) mit 99.796% am häufigsten, ¹⁸O (10 Neutronen und 8 Protonen) mit 0,204% des terrestrischen Sauerstoffs am zweithäufigsten vor (CLARK & FRITZ, 1998).

Die dieser Arbeit zugrunde liegende Methodik konzentriert sich auf die stabilen Umweltisotope von Sauerstoff (¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O) und Wasserstoff (¹H, ²H) des Wassermoleküls. Sie erfüllen als chemisch gebundene Bestandteile des Wassermoleküls in hohem Maße die an einen idealen hydrologischen Tracer gestellten Anforderungen (MOSER & RAUERT, 1980).

4.1.1. Delta-Notation

Stabile Umweltisotope werden nicht als Absolutwert angegeben, sondern als Verhältnis der zwei am häufigsten vorkommenden Spezies. Zur besseren Vergleichbarkeit wird die Messung auf einen Standard, mit bekannter Absolutkonzentration der Isotopen, bezogen. Der heute international gebräuchliche und von der Internationalen Atomenergiebehörde (IAEA) herausgegebene Standard für ¹⁸O und ²H in Wässern ist der VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Der VSMOW wurde von der IAEA aus destilliertem Meerwasser gewonnen und so modifiziert, dass er eine ähnliche Isotopen-Zusammensetzung wie der von CRAIG 1961 eingeführte SMOW (Standard Mean Ocean Water) hat (CLARK & FRITZ, 1998). "Vienna" steht beim VSMOW für den Sitz der IAEA.

Gemessene Werte werden in der Delta-Notation angegeben. Diese gibt die Abweichung des Verhältnisses der Isotopenspezies der Probe vom Verhältnis des Standards an. Unterschiede in der Isotopenzusammensetzung verschiedener Proben, die durch Fraktionierungsprozesse einhergehen sind sehr gering. Deshalb werden die Delta-Werte als Promille Abweichung vom Standard angegeben (CLARK & FRITZ, 1998).

$$\delta^{18} \bigcirc_{\text{sample}} = \left(\frac{(^{18} \bigcirc /^{16} \bigcirc)_{\text{sample}}}{(^{18} \bigcirc /^{16} \bigcirc)_{\text{reference}}} - 1\right) \cdot 1000$$

VSMOW ist der hier genutzte Standard. Ein positiver δ -‰ Wert zeigt an, dass die schwerere Isotopenspezies (¹⁸O) in der Probe gegenüber dem Standard angereichert ist. Gleichermaßen ist eine Probe mit negativem δ -‰ Wert gegenüber dem Standard in ¹⁸O abgereichert. Ist die Probe z.B. 10‰ vom Standard abgereichert, wird das Ergebnis wie folgt ausgedrückt:

$\delta^{18}O_{Probe} = -10\% VSMOW$

(CLARK & FRITZ, 1998). Da üblicherweise die in der Hydrogeologie untersuchten Parameter wie Grundwasser oder Niederschlag vom Meerwasser (Standard) durch Fraktionierung in ihrer schweren Isotopenspezies abgereichert sind, werden meist negative δ -‰ Werte notiert.

Für Wässer, die sehr stark gegenüber dem Meerwasser abgereichert sind, wird ein zweiter Standard von der IAEA herausgegeben. Der SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) (CLARK & FRITZ, 1998).

4.1.2. Fraktionierung

Die Moleküle des Wassers können aus unterschiedlichen Isotopenspezies ${}^{1}\text{H}_{2}{}^{16}\text{O}$, ${}^{1}\text{H}_{2}\text{H}{}^{16}\text{O}$, ${}^{1}\text{H}_{2}{}^{18}\text{O}$, etc.). Deren unterschiedliche zusammengesetzt sein (z.B. sorgen für Verteilungsmechanismen, physikalische Eigenschaften die zu einem Isotopengleichgewicht führen (MOSER & RAUERT, 1980). Die Änderung des Isotopenverhältnisses während von Stoffen einer Reaktion nennt man Isotopenfraktionierung. Diese tritt bei jeder thermodynamischen Reaktion durch die unterschiedlichen Reaktionsraten der verschiedenen molekularen Spezies auf (CLARK & FRITZ, 1998). Der Fraktionierungsfaktor α beschreibt die Disproportionierung einer Isotopenspezies gegenüber einer anderen während einer Reaktion, er gibt also das Verhältnis der Isotopenverhältnisse R zwischen Edukt und Produkt an:

$$\alpha = \frac{R_{\text{reactant}}}{R_{\text{product}}}$$

$$\alpha^{18} \bigcirc_{\text{w ater-vapour}} = \frac{\binom{18}{0}}{\binom{18}{0}}_{\text{w ater-vapour}}$$

(CLARK & FRITZ, 1998). Bei physikochemischen Reaktionen unter Gleichgewichtsbedingungen treten Fraktionierungsprozesse zwischen Isotopen der an der Reaktion beteiligten Phasen auf. Ist ein System vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt so ändert sich das Isotopensignal bis zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes, man spricht von kinetischer Fraktionierung.

"Die wesentliche Ursache für Isotopenfraktionierung im Wasserkreislauf bilden (...) die verschiedenen Dampfdrucke bzw. Schmelzpunkte der einzelnen Isotopenspezies eines Moleküls" (MOSER & RAUERT, 1980). "So hat die Tatsache, dass der Dampfdruck von isotopisch leichterem Wasser (z.B. von ${}^{1}H_{2}{}^{16}O$) höher ist als der von Wasser mit schwereren Isotopen (z.B. von ${}^{1}H_{2}{}^{16}O$) zur Folge, dass bei Phasenübergängen, d.h. bei Verdunstung, Kondensation u.ä., aber auch bei Lösungs- oder osmotischen Vorgängen mit Isotopenfraktionierungen zu rechnen ist, (...) die zu systemcharakteristischen Isotopenverteilungen führen" (MOSER & RAUERT, 1980).

4.1.3. Auswirkungen in der Umwelt

Craig beschrieb 1961 den Zusammenhang von δ^{18} O und δ^{2} H in Wässern im globalen Maßstab. Die "*Global Meteoric Water Line*" von Craig definiert das Verhältnis von ¹⁸O und ²H in weltweiten Oberflächengewässern (Süßwasser). Die aktuelle Gleichung der Geraden lautet:

$$\delta^{2}$$
H = 8.13 δ^{18} O + 10.8 ‰ VSMOW

Die Konsequenz dieser Entdeckung ist, dass die Isotopen-Zusammensetzung von meteorischen Wässern berechenbar ist. Wässer die in ihrer Isotopen-Zusammensetzung abgereichert sind, werden in kühleren Regionen gefunden, angereicherte Wässer sind an warme Gebiete gebunden. Diese Erkenntnis bildet die Basis für sämtliche Berechnungen zur Herkunft von Grundwasser bzw. zur Charakterisierung von Quell-Einzugsgebieten.



Abb.10: Meteorologische Beziehung von ¹⁸O und ²H im Niederschlag (CLARK & FRITZ, 1997)

Durch das sehr gut ausgebaute, weltweite Netzwerk der IAEA zur Bestimmung von Isotopen im atmosphärischen Niederschlag (Global Network of Isotopes in Precipitation, *GNIP*) konnte der oben erwähnte Zusammenhang detaillierter beschrieben werden.

Der meteorologische Zusammenhang von ¹⁸O und ²H wird durch Fraktionierung bedingt, diese tritt während der Kondensation der Dampfphase auf. Des Weiteren kommt es während des Niederschlags zu einem *"Rainout"*. In der Dampfphase reichern sich schwere Isotopenspezies durch das Ausregnen ab, die Dampfphase wird immer leichter (abgereichert) in ihren Isotopen. Auch beim Gefrieren oder Verdunsten von Wasser ändern sich δ^{18} O und δ^{2} H. Auf die sogenannte Rayleigh Destillation ist auch die Aufteilung von ¹⁸O und ²H zwischen warmen und kalten Regionen zurückzuführen. Dieser Prozess von Ab- und Anreicherung wird durch die Rayleigh Gleichung beschrieben.

Diese Form der *Rayleigh Gleichung* beschreibt, das Isotopenverhältnis (**R**) des Reaktenden in einem abnehmenden Reservoir als Funktion des ursprünglichen Istopen-Verhältnisses (**R**₀), der bestehenden Fraktionierung im Reservoir (**f**) und dem Gleichgewichts-Fraktionierungsfaktor der Reaktion ($\alpha_{Produkt-Edukt}$):

$$R = R_0 f^{(\Box - 1)}$$

Für ¹⁸O in verdunstendem Wasser lautet diese:

$$\begin{pmatrix} \frac{^{18} \bigcirc}{^{16} \bigcirc} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{^{18} \bigcirc}{^{16} \bigcirc} \end{pmatrix}_{o} f^{(\alpha_{v-1}-1)}$$



Abb.11: Änderungen des ¹⁸O Gehalts im Niederschlag gemäß der Rayleigh Destillation (CLARK und FRITZ, 1997).

DANSGAARD beschreibt 1964 Effekte auf das Isotopensignal des Niederschlags, die auf die Abreicherung der schweren Isotope im atmosphärischen Wasserdampf zurückzuführen sind. Sie bilden die Grundlage der Interpretation von stabilen Umweltisotopen und können wie folgt zusammengefasst werden:

Niederschläge sind umso mehr abreichert:

- je größer die Höhe ü. A. ist, in der sie fallen
- je weiter sie von der Küste entfernt fallen
- je niedriger die Temperatur ist, bei der sie fallen
- je höher der Breitengrad ist in der sie fallen

Die GMWL ist als Mittel von vielen lokalen "Meteoric Water Lines" zu verstehen. Jede dieser *"Local Meteoric Water Lines*" (LMWL) ist bestimmt durch regionale klimatische Faktoren, wie z.B. von der Herkunft der Luftmassen aus denen der Niederschlag hervorgeht, von jahreszeitlichen Schwankungen im Niederschlag oder von Verdunstungs-Verhältnissen vor Ort. Diese Effekte haben lokale Ausprägungen im Isotopen-Verhältnis von Wässern, bedingt durch die unterschiedliche Geografie von Untersuchungsgebieten, zur Folge. Eine LMWL unterscheidet sich z.B. in ihrer Steigung von der GMWL: Deshalb ist bei der Interpretation von Messwerten nicht nur die "Global Meteoric Waterline" (GMWL) von Bedeutung, sondern eine Local Meteoric Waterline (LMWL) – welche das regionale Isotopenverhältnis wiedergibt. Für viele Untersuchungsgebiete stehen aufgrund der Auflösung von Messnetzen keine Zeitreihenanalysen zur Verfügung. So ist auf eine LMWL zurückzugreifen, die aus den Daten einer nächstgelegenen Messstation, mit vergleichbaren geografischen und meteorologischen Verhältnissen, hervorgeht. Die Auswertung und Interpretation der in dieser Arbeit behandelten Messdaten greift auf die LMWL einer Messstation in Zavižan in den Velebit-Bergen zurück. Diese wurde von VREČA et al. (2006) beschrieben.

(Höheneffekt) (Kontinentaleffekt) (Saisonaleffekt) (Breitengradeffekt)

4.1.4. Umweltisotope in der Hydrologie

Dr. Georg Matthes (Geologisch-Paläontologisches Institut der Universität Kiel) schrieb als Herausgeber in den 80er Jahren im Vorwort zum Band 8 des "Lehrbuches der Hydrologie" über Isotopenmethoden in der Hydrologie: "Die Isotopenmethoden haben bei der Erforschung des Wasserhaushaltes und bei der Frage des Grundwasserschutzes zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es ist anzunehmen, dass sie aufgrund der ihnen eigenen methodischen Vorteile zukünftig mehr und mehr Anwendung finden." (MOSER und RAUERT, 1980).

Umweltisotope werden in heutiger Zeit nicht nur genutzt um der Herkunft von Grundwasser nachzugehen, sondern auch um Informationen über Grundwasserneubildung, Prozesse im Untergrund, geochemische Reaktionen und Reaktionsraten zu erhalten. Ihrer Bedeutung im Studium von biochemischen Kreisläufen und Prozessen zwischen Boden, Wasser und Atmosphäre wurde zunehmend anerkannt. Neue Anwendungen im Bereich der Schadstoff Hydrogeologie werden gefunden (CLARK & FRITZ, 1998).

Die Zusammensetzung der stabilen Isotope im Wasser dient als natürlicher Tracer (CLARK & FRITZ, 1998). Diese Signatur ermöglicht es am Wasser selbst wesentliche Prozesse im Wasserkreislauf zu bestimmen und ist in der Hydrogeologie mittlerweile eine Standardmethode um Wasserherkunft, Alter oder Neubildung zu erfassen.

1936 führte Alfred Nier die ersten genauen Messungen von Isotopenverhältnissen mit einem Massenspektrometer durch. Durch die Möglichkeit der routinemäßigen Messung von Isotopenverhältnissen begannen Erdwissenschaftler die natürliche Variation von Isotopen, im speziellen von kohlenstoff-, schwefel-, sauerstoff- und wasserstoffhaltigem Material zu erforschen (CLARK & FRITZ, 1998). So begann eine neue Ära der erdwissenschaftlichen Forschung. Der hydrologische Kreislauf und Forschung im Bereich der marinen Paläoklimatologie standen im Vordergrund (UREY et al., 1951; EPSTEIN & MAYEDA, 1953).

Die technische Weiterentwicklung der Messgeräte von der Massenspektroskopie bis hin zur Laser-Spektroskopie ermöglicht kleinere und kompaktere Geräte deren Einsatz nicht mehr an Laboratorien gebunden ist. Feldmessungen mit CRDS-Geräten (*Cavity Ring Down Spectroscopy*) von Picarro Inc. (*www.picarro.com*) ermöglichen es vertikale lotopen-Profile von Treibhausgasen in der Atmosphäre zu erhalten (CROSSON et al., 2009) oder lokale Abweichungen von Wasserisotopen in der Außenluft (GUPTA et al., 2009) zu messen.

Besonderer Nutzen in der Hydrogeologie wird die Feld-Messung von Umweltisotopen von Quellwasser haben. In Kombination mit Übertragung der Messwerte via GPRS oder Satelliten-Modem werden in der Qualitätsüberwachung von Trinkwasser neue Möglichkeiten gesetzt. (LEIS et al., 2011)

4.2. Methodik

4.2.1.Feldarbeit

Hydrologische Informationen wurden aus den Ergebnissen einer Ereignisbeprobung für stabile Umweltisotope (Sauerstoff, Wasserstoff) gewonnen. Bei dieser Methode gibt die Reaktion einer Quelle oder eines Gerinnes auf ein Starkregenereignis Auskunft über Dynamik und Abflussverhalten. Durch Interpretation können Aussagen über das Einzugsgebiet (z.B. Entfernung vom Quellaustritt) gemacht werden. Mit entsprechenden Berechnungen kann eine Komponententrennung durchgeführt werden und so der tatsächliche Anteil des Niederschlagswassers während des Verlaufs des Ereignisses an einem Gerinne oder einer Quelle bestimmt werden. Ist die Entfernung des Einzugsgebietes vom Quellaustritt bekannt, kann die Abstandsgeschwindigkeit im lokalen Aquifer abgeschätzt werden. Aus dem Monitoring sind folgende Daten hervorgegangen: Menge des Niederschlages, Isotopensignal des Niederschlages, Abfluss des Gerinnes/Schüttung der Quelle, Isotopenverhältnis des Gerinnes/Quellwassers und elektrische Leitfähigkeit des Gerinnes/Quellwassers.

Die Methode der Ereignisbeprobung wurde gewählt, da so die schnellste hydraulische Komponente des Abflusssystems erfasst werden kann. Dies ist vor allem in der Karsthydrologie von großer Bedeutung (z.B. bei der Einrichtung von Frühwarnsystemen zur Trinkwasserversorgung bzw. zur Qualitätssicherung). Des Weiteren können mit Hilfe dieser Methode hydrogeologische Informationen in einem relativ kurzem Zeitraum und ohne große personelle Ressourcen gewonnen werden (Dauer des Monitorings hier: 48 Stunden, Betreuer des Monitorings: eine Person). Auch gibt es im Arbeitsgebiet (Karstquelle Zeleni Vir, Gerinne der Teufelsschlucht) keine Zeitreihenmessungen der Umweltisotope. Im Rahmen der Masterarbeit wurde, ab Juni 2010 mit Unterstützung des technischen Leiters (Jurica Stivičić) des Kraftwerks "HE Zeleni Vir" eine Jahresreihe (mindestens 2 Proben pro Monat) begonnen. Die Auswertung dieser überschreitet den zeitlichen Rahmen der Masterarbeit, kann aber als Grundlage für zukünftige Untersuchungen und Publikationen angesehen werden. So ist die Ereignisbeprobung ideal, um im gegebenen Rahmen, relevante hydrologische und hydraulische Informationen zu gewinnen. Unerlässlich ist die Verknüpfung von hydrogeologischen Kenntnissen mit den Daten die aus einer solchen Beprobung hervorgehen. Um eine effektive Probennahme zu bewerkstelligen ist zuvor eine detaillierte hydrogeologische Begehung des Arbeitsgebiets durchzuführen. So ist die Fragestellung "welche Informationen sollen gewonnen werden?" zu klären und sicher zu stellen, dass die dafür relevanten Komponenten (Signal des Niederschlages, Dynamik von Karstquelle und Oberflächenabfluss) durch das Monitoring erfasst werden.

Die Grundlage der Interpretation bildet hier ein Vergleich der Reaktion eines Gerinnes (*Zeleni Vir Bach*), das aus Quellen aus einem karbonatischem Aquifer gespeist wird, mit dem Gerinne der Teufelsschlucht (*Klamm*). Aus diesem Grund wurden Probennahmepunkte gewählt, die eine parallele Beprobung beider Gerinne ermöglichen (siehe Abb. 12). In der Teufelsschlucht wurde ein Pegel installiert, durch mehrere Schüttungsmessungen (*NaCl-Verdünnungsmethode*) konnte eine Schlüsselkurve für dieses Gerinne errechnet werden. Am Zusammenfluss von Teufelsschlucht und Zeleni Vir Bach befindet sich ein permanent installierter Pegel des Kraftwerks. Dieser wurde ebenfalls bei jeder Probennahme abgelesen. Mit der Manning-Strickler Formel wurde aus der Geometrie des Gerinnes und des Pegelstandes die Schüttung des Zusammenflusses errechnet. Die Differenz von errechneter Gesamtschüttung (Zusammenfluss) und der durch die Schlüsselkurve bestimmten Schüttung der Teufelsschlucht ergibt den Abfluss des Zeleni Vir Baches.

Wasserproben zur Analyse des Isotopenverhältnisses wurden in einem Intervall von einer Stunde (während des Ereignisses) und zwei bis drei Stunden (nach dem Ereignis) genommen. Zeitgleich wurde die elektrische Leitfähigkeit (WTW Handmessgerät) gemessen und die Pegel abgelesen.



Abb. 12: Ausschnitt der topographischen Karte Nordwest Kroatiens (1:100 000) Arbeitsgebiet mit Probenahmepunkten und Pegel-Positionen.

4.2.2. Analytik

Die Isotopenanalyse der Wasserproben wurde am Joanneum Research Graz, Laborzentrum für Isotopenhydrologie und Umweltanalytik, unter der Leitung von Dr. Albrecht Leis durchgeführt. Es wurde der L1102-i *"Isotopic Water Analyzer"* der Firma Picarro Inc. (*www.picarro.com*) mit einem CTC HTC-Pal Autosampler (LEAP Technologies) verwendet. Diese Konfiguration ähnelt sehr der von GUPTA et al. (2009) beschriebenen und ist ebenfalls am Department für Umweltgeowissenschaften (Universität Wien) in Betrieb. Die von Picarro verwendete Methode der "Wavelength Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy (WS-CRDS)" nutzt einen Laser im nahen Infrarotbereich um Isotopenverhältnisse von ¹⁸O/¹⁶O und ²H/¹H aus flüssigen Wasserproben zu bestimmen (PICARRO Inc.). Die CRDS ist eine direkte Absorptionsmethode (BERDEN et al., 2001) mit der Ergebnisse aus reinen Wasserproben gewonnen werden können, die in ihrer Genauigkeit mit denen eines Massenspektrometers vergleichbar sind (BRAND et al., 2009).



Abb.13: Schematische Darstellung eines Picarro CRDS-Geräts und Diagramm zur Ring-Down Messung (*www.picarro.com/technology*)

Die Bezeichnung "Wavelength Scanned Cavity Ring Down Spectroscopy" beschreibt die Grundlagen dieser Messmethodik. Zentrale Bestandteile sind eine Kammer (*Cavity*) mit ca. 25cm Länge und ein Laser. In der Cavity befinden sich drei hochreflektierende Spiegel (Reflexion: 99,999%), die den in die vakuumierte Cavity eingebrachten Laserstrahl reflektieren, die effektiv vom Lichtstrahl zurückgelegte Strecke beträgt dabei bis zu 20 Kilometer. Da die Spiegel nicht 100% Reflexion aufweisen, wird ein kleiner Teil des Lichtes zu einem Detektor durchgelassen, der sich hinter einem der Spiegel befindet. Wird ein gewisser Schwellenwert erreicht, wird der Laser abgeschaltet. Das Laser-Signal schwächt folglich proportional zu Laufzeit des Lichtstrahls ab und wird vom Detektor erfasst. Dieses exponentielle Abklingen wird als "*Ring Down Time*" bezeichnet.



Abb.14: Schematische Darstellung eines CRDS-Gerätes (www.picarro.com/technology)

Beim Messvorgang wird die flüssige Wasserprobe im Verdampfermodul (*Vapouriser*) bei 140°C verdampft und mittels Stickstoff (Einfluss der Außenluft wird vermieden) in die Cavity geleitet. Durch die Gasphase wird ein Anteil des Laser-Lichts absorbiert, so verkürzt sich die Abklingzeit. Durch den Vergleich von Abklingzeiten in der Cavity mit und ohne Gasphase kann Information über die eingeleitete Probe gewonnen werden. Grundlage dafür sind die verschiedenen Absorptionsspektren der Wassermoleküle, die durch unterschiedliche Isotopenspezies bedingt werden.



Abb.15: Optisches Spektrum der Isotopenspezies einer Wasserprobe (*www.picarro.com/technology*)

Die Wellenlänge des Lasers wird im nahen Infrarotbereich zwischen Absorptions- und Nichtabsorptionsfrequenz verändert (*Wave Length Scanned*). Da die Absorptionsfrequenz der Eigenschwingung einer Isotopenspezies des zu untersuchenden Gasmoleküls entspricht, können auf diese Weise die Isotopenspezies des Wassermoleküls bestimmt werden.

Die Präzision liegt laut Herstellerangaben für δ^{18} O bei 0,1‰ und für δ^{2} H bei 0,5‰. Um die Standardabweichung zu korrigieren und um eine gerätespezifische Drift während des Messvorgangs hindurch auszugleichen, müssen die Messergebnisse korrigiert werden. Die einzelnen Proben werden mehrmals hintereinander gemessen, Standards werden in bestimmten Intervallen mitgemessen. Die Korrektur erfolgte im LIMS (Laboratory Information Management System, *http://water.usgs.gov/software/LIMS*), einer auf MS Access basierenden Software, zur Verwaltung von Laboranalysen.
4.3. Probenahmestellen

4.3.1. Probennahmestelle "Zeleni Vir Bach"

Beprobt wurde ein Gerinne, das aus Quellen eines karbonatischen Aquifers gespeist wird. Dies wurde durch vorangehende Messungen im Gelände anhand der elektrischen Leitfähigkeit (Nullprobe: 307µS/cm) sichergestellt. Das Wasser des Zeleni Vir Baches weist eine deutlich höhere Leitfähigkeit auf, als das Wasser das aus den permischen Gesteinen in die Teufelsschlucht rinnt. Zusätzlich wurden Proben zur hydrochemischen Analyse entnommen (Tab. 8).

Da die Schüttung der großen Karstquelle Zeleni Vir direkt beim Quellaustritt (ca. 50 Höhenmeter oberhalb des Probenahmepunktes) in eine Druckrohrleitung gelangt, wurde Wasser von insgesamt drei kleineren Wasserfällen (Quellaustritte befinden sich nahe Skrad), die das abgebildete (Foto 16) Gerinne bilden, beprobt. Während des Niederschlagsereignisses wurde der Überlauf der Druckrohrleitung nicht aktiv – so war sichergestellt, dass durch das Monitoring nur Wasser aus demselben Aquifer beprobt wurde.

Am Zusammenfluss von Zeleni Vir Bach mit dem Gerinne der Klamm befindet sich ein Pegel (Foto 17). Der Abfluss des Zusammenflusses wurde mit der Manning-Stricklerformel berechnet. Der Abfluss der Klamm wurde durch Abflussmessungen und einer Schlüsselkurve bestimmt. Der Abfluss des Zeleni Vir Baches, wurde durch die Differenz der Abflüsse von Klammbach und Zusammenfluss berechnet



Foto 16: Zeleni Vir Bach mit Kraftwerk Probenahmepunkt "Zeleni Vir Bach"



Foto 17: Pegelstation am Zusammenfluss von Klammbach und Zeleni Vir Bach

4.3.2. Probennahmestelle "Klamm"

Am Probenahmepunkt "Klamm" wurde das Gerinne der Teufelsschlucht beprobt. Es wird durch seichte Quellen, die aus den hangenden permischen Gesteinen entspringen, gespeist und weist eine starke Reaktion auf Niederschlagsereignisse auf. Die Leitfähigkeit ist deutlich niedriger (Nullprobe: 200µS/cm) als die des Zeleni Vir Baches. Das Gerinne fließt oberhalb des Probenahmepunktes turbulent über grobes Blockwerk. Dies ist für die dort durchgeführte Abflussmessung mit der Tracer-Verdünnungsmethode relevant, es muss eine vollständige Durchmischung von Wasser und eingespeisten Tracer (NaCl) möglich sein. Anhand von Abflussmessungen und einem installierten Pegel (Foto 19) konnte eine Schlüsselkurve errechnet werden.



Foto 18: Klammbach Probenahmestelle "Klamm"



Foto 19: An der Probenahmestelle installierter Pegel

4.4. Das Ereignis

Am Kraftwerksgelände "HE Zeleni Vir" befindet sich eine meteorologische-Messstation. Die Menge des Niederschlages wird alle 24 Stunden (täglich um 7:00) bestimmt. Im Zeitraum der Ereignisbeprobung von 15.6. bis 17.6.2010 regnete es insgesamt 29,1mm. Am Nachmittag des 15.6. sorgte ein Starkregen von 16:30 bis 17:00 für das erste aufgenommene Niederschlagssignal. In der Nacht des 16.6. begann um 2:50 ein mittelstarker Regen, der bis zum Nachmittag anhielt. Um die Reaktion auf das Ereignis vollständig zu erfassen wurden die Gerinne bis um 16:00 des 17.6. beprobt. Um das Isotopen-Signal des Niederschlages zu erfassen, wurden insgesamt drei Regenproben genommen. Dazu wurde mehrmals eine Kunststofffolie mit ca. zwei Quadratmeter Fläche ausgelegt und nach fünf bis zehn Minuten die darauf entstandene Pfütze abgefüllt. Als Eingangssignal zur Auswertung der Isotopen Analyse dient der Mittelwert dieser drei Regenproben.



Abb.16: Überblick über die Niederschlagsverteilung während des Monitorings (Messintervall 24h), roter Bereich kennzeichnet Dauer der Beprobung

4.5. Abflussberechnungen

4.5.1. Abflussmessung

In Gerinnen mit turbulentem Fließverhalten und unregelmäßigem Profil ist eine Abflussmessung mittels hydrometrischen Flügels kaum oder nur sehr ungenau möglich. Die *Tracer-Verdünnungsmethode* stellt unter solchen Bedingungen die genaueste und vorteilhafteste Messart dar (BENISCHKE & HARUM, 1984). Bei der in der Teufelschlucht (Klamm) angewandten Methode der Intergrationsmessung erfolgt die Eingabe des Tracers durch eine Momentaninjektion. Als Tracer wurde, eine der geschätzten Schüttung des Gerinnes entsprechende Menge (hier 1 bis 1,5kg) von handelsüblichem Kochsalz (NaCI) verwendet, welches vor der Einspeisung ins Gerinne aufgelöst wird. Durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt der Nachweis der Konzentration. Der Tracerdurchgang wird im Fünf-Sekundenintervall aufgenommen. Die Herstellung einer Eichbeziehung zwischen Leitfähigkeit und Tracerkonzentration wird direkt im Gelände durchgeführt. So ist eine Umrechnung von der gemessenen Leitfähigkeit zur Konzentration möglich.

Der Abfluss Q (I/s) errechnet sich aus der Beziehung:

$$Q = \frac{M}{E \int_0^t (C - C_0) dt}$$

wobei: M = Eingabemenge in mg

- E = Eichfaktor für die Beziehung Leitfähigkeit Konzentration
- C = elektrolytische Leitfähigkeit in $\mu S \cdot cm^{-1}$, kompensiert auf eine vorgegebene Referenztemperatur
- C_o = der Grundmineralisierung des Gerinnes äquivalente Basisleitfähigkeit, kompensiert auf die Referenztemperatur

t = Durchgangszeit in sec.

Abb.17: Formel zur Berechnung des Abflusses (BENISCHKE & HARUM, 1984).

Voraussetzung für verwertbare Ergebnisse aus dieser Methode ist die vollständige Durchmischung des Tracers im Gerinne an der Messstelle. D.h. dass das Integral der Zeit-Konzentrationskurve an jeder Stelle des Messprofils dasselbe ist (vergl. Abb.18) (BENISCHKE und HARUM, 1984).



Abb.18: Verteilung der Tracer Konzentration vom Einspeisungspunkt (links) flussabwärts, HUBBARD et al. (1982)

Während unterschiedlicher Phasen des Ereignisses wurden insgesamt sechs Abflussmessungen am Klammbach durchgeführt. Die Auswertung der Messungen und das Formular zur Auswertung finden sich im Anhang. Die Messung des Tracerdurchgangs erfolgte händisch mittels WTW Handmessgerät und wurde in Intervallen von fünf Sekunden notiert.

Zur Qualitätssicherung wurde die manuelle Messmethode mit der digitalen eines Datensammlers (Logotronic QTrace; *www.logotronic.at*) verglichen. Die Ergebnisse des Vergleichs werden im Kapitel "Qualitätssicherung" erläutert.



Abb.19: Tracerdurchgangskurven der Abflussmessungen aus denen die Schlüsselkurve errechnet wurde.

4.5.2. Eichkurvenberechnung (Schlüsselkurve)

Aus den sechs Abflussmessungen wurde mit dem Programm SK-WIN (Joanneum Research Graz; *Institut für Wasser, Energie und Nachhaltigkeit; Forschungsgruppe Wasser Ressourcen Management*) eine Schlüsselkurve berechnet. Diese Eichkurve stellt das Verhältnis zwischen Abfluss und Pegelstand (bzw. Wasserstand) für das Gerinne der Teufelsschlucht (Klamm) dar. Bei jeder Probennahme wurde der Pegel abgelesen. Durch Einsetzen des Pegelstandes in die Formel der Schlüsselkurve kann der Abfluss für den jeweiligen Zeitraum des Monitorings bestimmt werden.

Die Formel für den Abfluss (Q) lautet:

$Q=a^*(W-c)^b$

Für **W** wird der Pegelstand in Zentimeter eingesetzt. Die Parameter **a**, **b**, **c** werden im Programm SK-WIN mittels eines iterativen Verfahrens durch Regression der eingegebenen Messwerte ermittelt. Wobei **c** dem Offset (cm) des Pegels entsprechen soll.



Abb.20: Eichkurve für das Gerinne der Teufelsschlucht, berechnet mit SK-WIN

4.5.3. Manning-Strickler Formel



Der Abfluss des Zeleni Vir Baches wurde aus der Differenz von Zusammenfluss (Klammbach und Zeleni Vir Bach) mit dem Abfluss des Klammbaches errechnet. Der Abfluss der Klamm ist durch die errechnete Schlüsselkurve bekannt. Am Zusammenfluss ist ein Pegel des Kraftwerks installiert. Das Gerinne fließt in diesem Bereich großteils laminar. Die Geometrie des Bachbetts weist eine relativ ebene Sohle auf, die Uferböschungen sind befestigt und haben eine Neigung

Abb.21: Profil eines Trapezgerinnes

von ca. 60 Grad. Diese Voraussetzungen erlauben es, den Abfluss in diesem Bereich mit der *Manning-Strickler Formel* zu berechnen. Diese ist eine oft verwendete Fließformel zur Errechnung von Gerinneströmungen. Der Querschnitt des Gerinnes weist ungefähr die Geometrie eines Trapezes auf. Deshalb wurde die Formel zur Berechnung des Abflusses in einem Trapezgerinne angewandt.

Der Abfluss wird wie folgt berechnet:

$$Q = k_{st} * r_H^{2/3} * S^{1/2} * A$$

wobei \mathbf{k}_{st} ein empirisch ermittelter Wert ist. Der sogenannte Manning-Strickler Rauhigkeitsbeiwert. Durch ihn fließt die Beschaffenheit des Gerinnes in die Formel ein. Den dortigen Bedingungen entsprechend wurde der Beiwert für natürliche Wasserläufe mit einem Flussbett mit Geröll und Unregelmäßigkeiten (k_{st} =30) verwendet.

S bezeichnet das Sohlgefälle. Auf 100 Meter weist das untersuchte Gerinne eine Höhendifferenz von 30 cm auf, also S=0,003.

 \mathbf{r}_{H} gibt das Verhältnis von benetzter Fläche und benetzten Umfang des Trapezes an:

Gerinne	$k_{g} [m^{1/3}/s]$
Natürliche Wasserläufe	
Flußbett mit fester Sohle, ohne Unregelmäßigkeiten	40
Flußbett mit Geröll und Unregelmäßigkeiten	30
Flußbett, stark geschiebeführend	28
Wildbach mit grobem Geröll (kopfgroße Steine)	19-28
Erdkanäle	
Sohle aus Sand und Kies mit gepflasterten Böschungen	40-50
mit groben Steinen ausgelegt	25-35
Gemauerte Kanäle	
Ziegel, auch Klinker, gut gefugt	80
Mauerwerk (normal)	60
Bruchsteinwände, gepflasterte Böschung mit Sohle aus	
Sand und Kies	45-50
Betonkanäle	
Zementglattstrich, Stahlschalung	100
glatt verputzt	90-95
gute Verschalung, glatter unversehrter Zementputz,	
glatter Beton mit hohem Zementgehalt	80-90
Beton bei Verwendung von Holzschalung, ohne	65-70
Verputz	60
alter Beton, saubere Flächen	55
grobe Betonauskleidung	50
ungleichmäßige Betonfläche	
Blechgerinne	90
neue gußeiserne Rohre	
Sonstige Auskleidungen	70-75
Walzgußasphalt-Auskleidung in Werkkanälen	
Stollen und Betonrohrleitungen	100
Geschliffener Zementputz	70-80
Betonstollen normaler Ausführung	65-75
Betonstollen aus rauhem Beton, älterer Zementputz	28-35
Stollen in rohem Felsausbruch (Gneis-Granit)	

 Tab. 2:
 Manning-Strickler Rauhigkeitsbeiwerte (k_{st}) der verschiedenen Gerinne Typen

 Quelle:
 http://www.uni-kassel.de/fb14/geohydraulik/Lehre/Hydraulik/skript/TH_Kap_6.pdf

Die benetzte Fläche A_{Trapez} ist:



$$A_{Trapez} = b * h + c * h = b * h + m * h^{2}$$
(6.30)

mit $\cot \alpha = m = c / h \implies c = \cot \alpha * h \implies c = m * h, \sin \alpha = h/a$

Der benetzte Umfang $L_{U,Trapez}$ ist:

$$L_{U, Trapez} = b + 2h * \sqrt{1 + m^2}$$

===>

$$r_{H} = \frac{A_{Trapez}}{L_{U, Trapez}} = \frac{h * b + m * h^{2}}{b + 2h * \sqrt{1 + m^{2}}}$$

Quelle: http://www.uni-kassel.de/fb14/geohydraulik/Lehre/Hydraulik/skript/TH_Kap_6.pdf

Für die möglichen Pegelstände (Offset des Pegels = 5cm) wurden mit der beschriebenen Methode folgende Abflüsse (Q) berechnet:

Tab. 3 :	Mit der Manning	g-Strickler Formel	berechnete Abflussr	nengen (C	Q) de	s Zusammenflusses
-----------------	-----------------	--------------------	---------------------	-----------	-------	-------------------

Gerinnebreite	11,5			Sohlgefälle		0,003
Sohlgefälle	0,003			Länge [m]	100	100
Seitenwinkel	60			Höhendiff [cm]	30	0,3
Rauhigkeitsbeiwert k _{st}	30					
Startwert	1					
Inkrement	0.5					
Offset	5					
Wasserhöhe	Pegelstand (abgelesen)	Q	Fläche Trapez	Lu	rH	
6	1	173,3	0,692	11,639	0,059	
6,5	1,5	197,9	0,750	11,650	0,064	
7	2	223,9	0,808	11,662	0,069	
7,5	2,5	251,1	0,866	11,673	0,074	
8	3	279,6	0,924	11,685	0,079	
8,5	3,5	309,2	0,982	11,696	0,084	
9	4	340,0	1,040	11,708	0,089	
9,5	4,5	372,0	1,098	11,719	0,094	
10	5	405,1	1,156	11,731	0,099	
10,5	5,5	439,3	1,214	11,742	0,103	
11	6	474,6	1,272	11,754	0,108	
11,5	6,5	511,0	1,330	11,766	0,113	
12	7	548,4	1,388	11,777	0,118	
12,5	7,5	586,9	1,447	11,789	0,123	
13	8	626,4	1,505	11,800	0,128	
13,5	8,5	666,9	1,563	11,812	0,132	
14	9	708,4	1,621	11,823	0,137	
14,5	9,5	750,9	1,680	11,835	0,142	
15	10	794,4	1,738	11,846	0,147	

Subtrahiert man von diesen Q-Werten des Gesamtabflusses ("Zusammenfluss") den Abfluss der Klamm, erhält man den Abfluss des Zeleni Vir Baches:

Datum	Q_Klamm	Q_Zus.fluss	Q_ZV
15.06.2010 16:30	68,6	280	211
15.06.2010 16:50	73,2	340	267
15.06.2010 17:30	81,3	340	259
15.06.2010 18:20	121,0	475	354
15.06.2010 19:40	121,0	405	284
15.06.2010 21:15	90,1	340	250
15.06.2010 22:15	90,1	340	250
16.06.2010.02:50	65,7	280	214
16.06.2010 04:00	90,1	340	250
16.06.2010 05:00	133,0	405	272
16.06.2010 06:30	190,4	475	284
16.06.2010.07:15	190,4	475	284
16.06.2010 07:40	190,4	475	284
16.06.2010 08:50	207,4	548	341
16.06.2010 09:20	207,4	548	341
16.06.2010.10:15	207,4	626	419
16.06.2010 11:00	207,4	548	341
16.06.2010 13:00	159,7	475	315
16.06.2010 14:00	145,9	475	329
16.06.2010 15:00	133,0	405	272
16.06.2010 17:00	121,0	405	284
16.06.2010 18:00	121,0	405	284
16.06.2010 19:00	109,9	340	230
16.06.2010.20:30	109,9	340	230
16.06.2010 21:45	99,6	340	240
16.06.2010 23:00	90,1	340	250
17.06.2010 06:00	81,3	280	198
17.06.2010 11:00	65,7	280	214
17.06.2010 14:00	58,8	280	221
17.06.2010 16:00	58,8	280	221

Tab. 4: Berechnete Abflussmengen (Q) in I/sek an beiden Probenahmestellen während des Monitorings

4.6. Ergebnisse der Ereignisbeprobung

Für jeden der beiden parallel betreuten Probenahmepunkte "Klamm" und "Zeleni Vir Bach" (Abk.: ZV) findet sich eine Tabelle in der die Feldparameter und die Analysenergebnisse der Umweltisotope aufgeschlüsselt sind (Tab. 5, Tab. 6). Das Monitoring startete mit der Entnahme einer Nullprobe (Klamm und Zeleni Vir Bach) am 15.6.2010 um 15:00. Das erste Niederschlagsereignis begann am selben Tag um 16:30. Bis zum 17.6.10 um 17:00 wurde beprobt. Die zeitliche Auflösung der gemessenen Feldparameter ist höher als die der Probennahme.

Anhand des Abflusses, der Feldparameter (Leitfähigkeit, Temperatur des Wassers), sowie der Isotopen lässt sich deutlich der Einfluss des Niederschlagsereignisses auf das Gerinne der Teufelsschlucht und des Zeleni Vir Baches ausmachen.

Datum	Probe	LF_Klamm [µS/cm]	Temp [°C]	Pegel Klamm	Q Klamm [l/sek]	δO^{18} ‰	$\delta^2 H \%$	d ‰
15.06.2010 15:00	K NP	203	14,4			-10,32	-68,1	15,8
15.06.2010 16:30	K1	200	14,4	4,2	68,6	-10,21	-70,1	12,9
15.06.2010 16:50	K2	190	14,7	4,5	73,2	-9,96	-67,8	13,2
15.06.2010 17:30	K3	193	14,6	5	81,3	-9,75	-67,3	12,0
15.06.2010 18:20	K4	194	14,5	7	121,0	-9,91	-68,1	12,5
15.06.2010 19:40	K5	187	14,5	7	121,0	-9,84	-68,1	11,9
15.06.2010 21:15	K6	187	14,7	5,5	90,1	-9,90	-68,4	12,1
15.06.2010 22:15	K7	192	14,9	5,5	90,1	-9,95	-68,4	12,5
16.06.2010 02:50	K1A	200	14,9	4	65,7	-10,04	-69,1	12,5
16.06.2010 04:00	K2A	198	14,9	5,5	90,1	-9,89	-67,9	12,5
16.06.2010 05:00	K3A	195	15,1	7,5	133,0	-9,91	-65,9	14,6
16.06.2010 06:30	K4A	179	15,3	9,5	190,4	-9,77	-61,8	17,6
16.06.2010 07:15		176	13,9	9,5	190,4			
16.06.2010 07:40	K5A	174	13,9	9,5	190,4	-9,68	-62,0	16,7
16.06.2010 08:50	K6A	170	13,9	10	207,4	-9,49	-60,6	16,5
16.06.2010 09:20		168	13,9	10	207,4			
16.06.2010 10:15	K7A	159	13,8	10	207,4	-9,29	-59,7	15,9
16.06.2010 11:00		158	13,9	10	207,4			
16.06.2010 13:00	K8A	168	14,5	8,5	159,7	-9,44	-60,7	16,0
16.06.2010 14:00		173	14,7	8	145,9			
16.06.2010 15:00	K9A	176	14,8	7,5	133,0	-9,62	-62,2	16,0
16.06.2010 17:00	K10A	183	14,7	7	121,0	-9,67	-64,0	14,6
16.06.2010 18:00		185	14,7	7	121,0			
16.06.2010 19:00		186	14,7	6,5	109,9			
16.06.2010 20:30	K11A	189	14,6	6,5	109,9	-9,84	-65,6	14,4
16.06.2010 21:45		190	14,5	6	99,6			
16.06.2010 23:00	K12A	192	14,2	5,5	90,1	-9,80	-66,6	13,1
17.06.2010 06:00	K13A	196	13,3	5	81,3	-9,93	-67,7	13,0
17.06.2010 11:00	K14A	197	13,7	4	65,7	-10,17	-69,8	12,9
17.06.2010 14:00	K15A	198	14,6	3,5	58,8	-10,04	-69,1	12,5
17.06.2010 16:00	K16A	198	14.6	3.5	58.8	-10.08	-69.5	12.5

Tab. 5: Daten aus der Ereignisbeprobung für die Probenahmestelle "Klamm"

Tab. 6: Daten aus der Ereignisbeprobung für die Probenahmestelle "Zeleni Vir Bach"

Datum	Probe	LF ZV [µS/cm]	Temp [°C]	Pegel Zus.fluss	Q ZV [l/sek]	δ Ο ¹⁸ ‰	δ ² H ‰	d %
15.06.2010 15:00	ZV NP	310	10,5	1000		-10,43	-68,9	15,9
15.06.2010 16:30	ZV1	307	10,3	3	210,9	-10,19	-68,2	14,7
15.06.2010 16:50	ZV2	301	10,7	4	266,9	-10,13	-67,7	14,6
15.06.2010 17:30	ZV3	305	10,5	4	258,7	-10,34	-68,8	15,3
15.06.2010 18:20	ZV4	308	10,4	6	353,6	-10,32	-69,1	14,8
15.06.2010 19:40	ZV5	309	10,5	5	284,1	-10,27	-68,8	14,7
15.06.2010 21:15	ZV6	313	10,5	4	249,9	-10,21	-68,5	14,5
15.06.2010 22:15	ZV7	311	11	4	249,9	-10,23	-68,5	14,7
16.06.2010 02:50	ZV1A	313	11,4	3	213,9	-10,24	-68,5	14,8
16.06.2010 04:00	ZV2A	311	11,8	4	249,9	-10,22	-68,1	15,0
16.06.2010 05:00	ZV3A	310	11,7	5	272,1	-10,26	-68,3	15,1
16.06.2010 06:30	ZV4A	307	10,8	6	284,2	-10,17	-67,2	15,5
16.06.2010 07:15		306	10,5	6	284,2			
16.06.2010 07:40	ZV5A	306	10,5	6	284,2	-10,09	-66,6	15,4
16.06.2010 08:50	ZV6A	301	10,8	7	341,1	-9,98	-66,0	15,2
16.06.2010 09:20		303	10,8	7	341,1			
16.06.2010 10:15	ZV7A	301	10,9	8	419,0	-10,05	-66,2	15,5
16.06.2010 11:00		301	10,9	7	341,1			
16.06.2010 13:00	ZV8A	300	11,2	6	314,9	-10,07	-66,0	15,8
16.06.2010 14:00		299	11,3	6	328,8			
16.06.2010 15:00	ZV9A	303	10,9	5	272,1	-10,06	-66,3	15,5
16.06.2010 17:00	ZV10A	306	10,7	5	284,1	-10,16	-67,0	15,6
16.06.2010 18:00		307	10,6	5	284,1			
16.06.2010 19:00		308	10,3	4	230,1			
16.06.2010 20:30	ZV11A	310	10,1	4	230,1	-10,15	-67,5	15,0
16.06.2010 21:45		311	10,3	4	240,4			
16.06.2010 23:00	ZV12A	311	10,3	4	249,9	-10,35	-69,1	15,0
17.06.2010 06:00	ZV13A	312	9,8	3	198,3	-10,17	-69,5	13,2
17.06.2010 11:00	ZV14A	309	10,5	3	213,9	-10,32	-69,6	14,3
17.06.2010 14:00	ZV15A	309	10,7	3	220,7	-10,19	-69,4	13,5
17 06 2010 16:00	7V16A	311	10.4	3	220 7	-10 21	-69.8	13.2

4.6.1. Abflussdynamik





In der obigen Grafik wird der Verlauf der Sauerstoffisotope über den Zeitraum des Monitorings für beide Probenahmepunkte dargestellt.

Das Wasser des Zeleni Vir Baches (blauer Graph) weist ein leichteres Isotopensignal auf als das der Klamm (grüner Graph). Der Einfluss des Niederschlagswassers wird durch weniger negative δ^{18} O Werte angezeigt. Das Isotopensignal des sommerlichen Starkregens in Küstennähe ist mit δ^{18} O=-5,5‰ deutlich schwerer als der, durch die Nullprobe bestimmten Basisabflusses der beiden Gerinne. Durch das schwere Isotopensignal des Regens kann die Ankunft des Niederschlagswassers am Probenahmepunkt gut erkannt werden. Die Reaktion der beiden Gerinne ist parallel, wobei das Wasser aus dem Zeleni Vir Bach deutlich gedämpfter reagiert. Der erste Peak am 15.6. um 17:30 können dem ersten Niederschlagsereignis (Starkniederschlag 1, "StN1") zugeordnet werden. Der zweite, größere Peak, am 16.6. entspricht dem Einfluss des darauf folgenden, länger andauernden Starkregens (StN2). Dementsprechend ist der Rückgang der beiden Graphen in Richtung des Anfangssignals nach dem zweiten Ereignis deutlich langsamer als beim ersten, kürzeren Ereignis.







Abb.24: δ¹⁸O- und el. Leitfähigkeitswerte des Klammwassers StN1 und StN2 kennzeichnen die zwei Starkniederschlagsereignisse.

Die Parameter elektrische Leitfähigkeit und δ^{18} O‰ des Wassers verlaufen entgegengesetzt. Das Wasser der Gerinne wird durch den Einfluss des Niederschlages isotopisch schwerer, die Leitfähigkeit hingegen sinkt durch die Verdünnung mit dem Regenwasser. Die nahezu parallele (gegengleiche) Reaktion ist als Indiz für das Eintreffen von aktuellem Niederschlagswasser zu werten. Besonders an der Klamm ist dispersives Verhalten erkennbar.



Abb.25: Verlauf der Isotopenverhältnisse während des Monitorings, rote Markierung kennzeichnet Niederschlagssignal im Gerinne



Abb.26: Abflussganglinien der beiden Gerinne, rote Markierung kennzeichnet Hauptanteil des Niederschlagssignals (abgeleitet aus Isotopendaten) am Probenahmepunkt. StN1 und StN2 kennzeichnen die zwei Starkniederschlagsereignisse.

Abb.25 zeigt den Verlauf des Isotopenverhältnisses während des Monitorings für Zeleni Vir Bach und Klammbach. Start und Ende ist am jeweiligen Graphen markiert. Deutlich zu erkennen ist die parallel verlaufende Reaktion, wobei der Zeleni Vir Bach (blau) deutlich gedämpfter auf das Ereignis reagiert als die Klamm (grün). Beide Graphen verschieben sich mit zunehmendem Anteil des Niederschlagswassers (isotopisch schweres Signal des küstennahen Sommerniederschlages) im Gerinne in Richtung der LMWL. Der Bereich mit besonders deutlichem Niederschlagssignal ist in beiden Graphen rot markiert. Die LMWL wurde aus VREČA et al. (2006) (berechnet für Zavazin im Velebit Gebirge) entnommen.

Wieder lässt sich die gedämpfte Reaktion des Zeleni Vir Baches, im Vergleich zur Klamm, auf das Niederschlagsereignis erkennen. Die Ankunft von Niederschlagswasser im Abfluss der beiden Gerinne verschiebt die Werte zur LMWL. Der Bereich mit dem größten Regen-Anteil ist in der Grafik rot markiert.

In Abb.26 sind die Abflusskurven beider Gerinne dargestellt. Deutlich zu erkennen ist ein Abflussmaximum, welches durch das Niederschlagsereignis in der Nacht des 16.6.2010 (StN2) verursacht wurde. Die Zeitpunkte zu denen der Regen-Anteil in den Gerinnen am größten ist wurden auch in den Abfluss-Graphen rot markiert.

Betrachtet man nun die Abflusskurve der Klamm (grün), so erkennt man einen zeitlichen Versatz zwischen Abflussmaximum und Hauptsignal des Regenwassers im Gerinne (rote Markierung). D.h. der Abfluss steigt deutlich an bevor der Hauptteil des Niederschlagswassers am Probenahmepunkt ankommt. Die beschriebene Dynamik ähnelt einem *Piston-Flow Modell* und zeigt den Unterschied zwischen hydraulischer Reaktion und Stofftransport. Das Gerinne der Teufelsschlucht wird hauptsächlich von Quellen (aus den Gesteinen des Perms), während Starkregenereignissen auch wesentlich von Oberflächenabfluss, gespeist. Die beschriebene Reaktion des Gerinnes der Klamm auf Starkregenereignisse stellt somit eine Mischreaktion von (seichten) Quellen und Oberflächenabfluss dar.

4.6.2. Komponententrennung

Durch den Inputparameter des Niederschlagsignals (Mittelwert ermittelt durch drei Regenproben über den Zeitraum des Monitorings, $\delta^{18}O=-5,5\%$) und die Hintergrundparameter bzw. das Isotopensignal des Basisabflusses (ermittelt durch die Nullproben an Klammbach und Zeleni Vir Bach) kann eine Komponententrennung (engl. *hydrograph separation*) mittels einfacher Mischungsgleichung (*Zwei-Komponenten-Separations-Modell*) durchgeführt werden. Der tatsächliche Anteil von Niederschlagswasser im Gerinne gibt Auskunft über die Abflussdynamik und wurde wie folgt berechnet:

$$Q_i = Q_G^*((C_G - C_B)/(C_i - C_B))$$

- Q_i= Abflussmenge von Regenwasser im Gerinne [l/sec]
- Q_G= Abfluss des Gerinnes [l/sec]
- C_G = Isotopensignal des Gerinnes [$\delta^{18}O$ ‰]
- C_B = Isotopensignal des Basisabflusses [$\delta^{18}O$ ‰]
- C_i = Isotopensignal des Niederschlages [$\delta^{18}O$ ‰]

Der prozentuelle Anteil von Niederschlagswasser im Gerinne errechnet sich aus:

$$(Q_G - Q_i) * 100 = Q_{i\%}$$

Tab. 7 :	Separation	der	Abflusskom	ponenten
-----------------	------------	-----	------------	----------

Zeleni Vir Bach:	2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	40	1200		
Datum	Q ZV [l/sek]	ð O '' ‰	Qi	Qi % ZV	Mischungsgleichung
15.06.2010 15:00		-10,43			Inputparameter ZV
15.06.2010 16:30	210,9	-10,19	10,3	5	Ci5,50
15.06.2010 16:50	266,9	-10,13	16,2	6	Cb -10,43
15.06.2010 17:30	258,7	-10,34	4,7	2	
15.06.2010 18:20	353,6	-10,32	7,9	2	
15.06.2010 19:40	284,1	-10,27	9,2	3	
15.06.2010 21:15	249,9	-10,21	11,1	4	
15.06.2010 22:15	249,9	-10,23	10,1	4	
16.06.2010 02:50	213,9	-10,24	8,2	4	
16.06.2010 04:00	249,9	-10,22	10,6	4	
16.06.2010 05:00	272,1	-10,26	9,4	3	
16.06.2010 06:30	284,2	-10,17	15,0	5	
16.06.2010 07:15	284,2				
16.06.2010 07:40	284,2	-10,09	19,6	7	
16.06.2010 08:50	341,1	-9,98	31,1	9	
6.06.2010 09:20	341,1				
16.06.2010 10:15	419,0	-10,05	32,3	8	
16.06.2010 11:00	341,1				
16.06.2010 13:00	314,9	-10,07	23,0	7	
16.06.2010 14:00	328,8				
16.06.2010 15:00	272,1	-10,06	20,4	7	
16.06.2010 17:00	284,1	-10,16	15,5	5	
16.06.2010 18:00	284,1				
16.06.2010 19:00	230,1				
16.06.2010 20:30	230,1	-10,15	13,1	6	
16.06.2010 21:45	240,4				
16.06.2010 23:00	249,9	-10,35	4,1	2	
17.06.2010 06:00	198,3	-10,17	10,4	5	
17.06.2010 11:00	213,9	-10,32	4,8	2	
17.06.2010 14:00	220,7	-10,19	10,7	5	
17.06.2010 16:00	220,7	-10,21	9,8	4	

Klamm:					3
Datum	Q Klamm [l/sek]	δ O ¹⁸ ‰	Qi	Qi % Klamm	Mischungsgleichung
15.06.2010 15:00		-10,32			Inputparameter Klamm
15.06.2010 16:30	68,6	-10,21	1,6	2	Ci -5,50
15.06.2010 16:50	73,2	-9,96	5,5	7	Cb -10,32
15.06.2010 17:30	81,3	-9,75	9,6	12	24
15.06.2010 18:20	121,0	-9,91	10,3	9	
15.06.2010 19:40	121,0	-9,84	12,0	10	
15.06.2010 21:15	90,1	-9,90	7,8	9	
15.06.2010 22:15	90,1	-9,95	6,9	8	
16.06.2010 02:50	65,7	-10,04	3,8	6	
16.06.2010 04:00	90,1	-9,89	8,0	9	
16.06.2010 05:00	133,0	-9,91	11,3	9	
16.06.2010 06:30	190,4	-9,77	21,7	11	
16.06.2010 07:15	190,4				
16.06.2010 07:40	190,4	-9,68	25,3	13	
16.06.2010 08:50	207,4	-9,49	35,7	17	
16.06.2010 09:20	207,4				
16.06.2010 10:15	207,4	-9,29	44,3	21	
16.06.2010 11:00	207,4				
16.06.2010 13:00	159,7	-9,44	29,1	18	
16.06.2010 14:00	145,9				
16.06.2010 15:00	133,0	-9,62	19,3	15	
16.06.2010 17:00	121,0	-9,67	16,3	13	
16.06.2010 18:00	121,0				
16.06.2010 19:00	109,9				
16.06.2010 20:30	109,9	-9,84	10,9	10	
16.06.2010 21:45	99,6				
16.06.2010 23:00	90,1	-9,80	9,7	11	
17.06.2010 06:00	81,3	-9,93	6,6	8	
17.06.2010 11:00	65,7	-10,17	2,0	3	
17.06.2010 14:00	58,8	-10,04	3,4	6	
17.06.2010 16:00	58,8	-10,08	2,9	5	

Am Probenahme Punkt "Zeleni Vir Bach" beträgt der Anteil des Niederschlagwassers im Gerinne ("Ereigniswasser") zum Zeitpunkt des Abflussmaximums nur 8% (Abb.27). Dieser geringe Anteil setzt sich aus lokalem Oberflächenabfluss zusammen, der zwischen Quellaustritt und Probenahmepunkt in Gerinne fließt. Für infiltriertes Niederschlagswasser, welches den Aquifer durchflossen hat, ist der Anteil am Abfluss und die Reaktion in den Umweltisotopen zu gering.

Am Probenahmepunkt "Klamm" beträgt der Anteil des Niederschlagwassers im Gerinne ("Ereigniswasser") zum Zeitpunkt des Abflussmaximums 21% (Abb.27). Bei Starkregenereignissen werden Quellen aktiv, die einen wesentlichen Anteil des Abflusses darstellen. Diese Quellen reagieren sehr direkt auf Niederschlagsereignisse und liegen seicht in der Verwitterungsschicht der permischen Gesteine.



Abb.27: Prozentuelle Anteile des Niederschlags am Abfluss der Gerinne



Abb.28: Abflussganglinien des Gesamtabflusses, des Interflows und des Ereignisanteils für das Gerinne "Zeleni Vir Bach".



Abb.29: Abflussganglinien des Gesamtabflusses, des Interflows und des Ereignisanteils für das Gerinne "Klamm".

Abb.28 und Abb.29 zeigen die anhand des *Zwei-Komponenten-Separations-Modells* errechneten Abflussganglinien des Gesamtabflusses, Interflows (Vorereigniswasser) und Ereigniswassers für beide Gerinne.

4.6.3. Hydrochemische Analyse von Wasserproben

Tab. 8: Analysierte Kationen und Anionen aus Proben von "Klamm" und "Zeleni Vir Bach"

Probenbez.	Entnahmedat.	Na	K	Mg	Ca	CI	NO3	S04	HC03	HC03	K-summe	A-summe	Diff	%-Abw.
Klamm:		[mg/l]	[mval/l]	[mg/l]	[mval/l]	[mval/I]	[mval/l]	8 8 						
K4A	16.06.2010 06:30	4,72	0,94	6,98	19,41	4,15	1,05	8,82	1,51	92,1	1,77	1,83	-0,06	3,11
K12A	16.06.2010 23:00	5,29	0,95	7,61	21,00	4,76	1,00	9,10	1,63	99,5	1,93	1,97	-0,04	2,12
K16A	17.06.2010 16:00	5,44	0,88	7,98	21,78	4,87	0,98	9,41	1,71	104,3	2,00	2,06	-0,06	2,80
Zeleni Vir:														
ZV4A	16.06.2010 06:30	3,14	0,42	12,59	42,75	4,77	2,74	6,25	3,01	183,7	3,32	3,32	0,00	0,09
ZV12A	16.06.2010 23:00	3,28	0,50	13,00	43,34	4,78	2,83	6,51	3,06	186,7	3,39	3,38	0,01	-0,32
ZV16A	17.06.2010 16:00	3,24	0,63	12,96	43,33	4,90	2,81	6,61	3,05	186,1	3,38	3,37	0,01	-0,40

Während des Monitorings wurden an beiden Probenahmestellen jeweils drei Proben zur hydrochemischen Analyse entnommen. Die Probenbezeichnung "K" bezeichnet Proben aus dem Gerinne der Klamm (Teufelsschlucht), "ZV" bezeichnet Proben aus dem Gerinne des Zeleni Vir Baches.

Das beprobte Wasser des Zeleni Vir Baches kann chemisch eindeutig einem karbonatischen Aquifer zugeordnet werden. Die Ca- bzw. HCO₃ – Werte der "ZV-Proben" sind deutlich höher als der "K-Proben", die dem Abfluss aus den permischen Schichten zugeordnet werden können.

4.6.4. Zusammenfassung und Diskussion

• Dynamik des Gerinnes der Klamm

Bei Starkregenereignissen springen Quellen des seichten Aquifers, in der Verwitterungsschicht der permischen Schichten, an und tragen zum Abfluss des Gerinnes bei. Die Reaktion auf das Ereignis findet daher sehr rasch statt. Die Ergebnisse der Ereignisbeprobung anhand stabiler Isotope zeigen einen zeitlichen Versatz von hydraulischer Reaktion (Anstieg des Abflusses) und Ankunft von Ereigniswasser (vergl. Abb.25 und Abb.26). Die beschriebene Dynamik ähnelt einem Piston-Flow Modell.

• Dynamik des Zeleni Vir Baches

dass es im Einzugsgebiet geregnet hat.

Die Reaktion des Zeleni Vir Baches auf das Ereignis im Beprobungszeitraum ist, im Vergleich zur Klamm, sehr gedämpft. $\delta^{18}O$ Werte des Bachwassers zeigen eine maximale Differenz von nur 0,45‰ während der Beprobung. Es wird gezeigt, dass während der 48 Stunden des Monitorings kein infiltriertes Ereigniswasser, welches das Karstsystem durchfloss, beprobt worden ist. Die dennoch auf das Ereignis stattfindende Reaktion wird als geringer Einfluss von Oberflächenabfluss, der zwischen Quellaustritt Probenahmepunkt und ins Gerinne fließt. interpretiert. Die zur oberflächenabflussdominierten Klamm gedämpft, aber parallel verlaufende Reaktion von Isotopensignal und Abfluss bekräftigt diese Annahme. Während der 48 Stunden Beprobungszeit erreichte kein Niederschlagswasser aus dem hydrogeologischen Einzugsgebiet den Quellaustritt (bzw. Beprobungsstelle). Auf meteorologische Daten aus dem Einzugsgebiet kann nicht zurückgegriffen werden, da keine Messstationen vorhanden sind. Zur weiteren Interpretation wird angenommen,

• Dies lässt folgende Möglichkeiten der Interpretation zu (vergleiche hierzu Abb. 31):

- Dies lasst leigende megienketen der interpretation 2d (vergleiche nierza nub. or).
 Das beprobte Wasser des Zeleni Vir Baches stammt aus dem Karstaquifer von Zeleni Vir, dessen Einzugsgebiet zehn Kilometer südlich bei Ravna Gora liegt. Die Distanz von Einzugsgebiet zum Quellaustritt wurde in 48 Stunden nicht durchflossen. So kann die Abstandsgeschwindigkeit im lokalen Karst abgeschätzt werden. Werden im Zeitraum von 48 Stunden zehn Kilometer nicht zurückgelegt, fließt das Karstwasser mit einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit von weniger als 5cm/sec. Dieser Wert stimmt mit Ergebnissen von Markierungsversuchen in diesem Gebiet überein. Diese wurden von Ranko und Bozidar Biondić durchgeführt und ergaben laut mündlicher Mitteilung (Zagreb, Oktober 2010) für den Aquifer von Zeleni Vir eine Abstandsgeschwindigkeit von 3,5cm/sek.
- Das beprobte Wasser des Zeleni Vir Baches stammt aus dem Aquifer von Skrad Vrh. 2. Skrad Vrh ist ein Bergmassiv aus triassischen Karbonaten südöstlich von Skrad mit einer Gipfelhöhe von 1043 m.ü.A. Die Distanz zum Probenahmepunkt beträgt zwei Kilometer. Die mittlere Abstandsgeschwindigkeit in diesem Aguifer müsste dementsprechend geringer als 1cm/sec sein. Die δ^{18} O Werte der Nullproben von Klamm (δ^{18} O=-10,32‰) und Zeleni Vir Bach $(\delta^{18}O=-10.43\%)$ weisen einen Unterschied von 0.11‰ auf. Interpretiert man diese Differenz als Abreicherung der Sauerstoffisotope durch den Höheneffekt liegt das hydrogeologische Einzugsgebiet des Zeleni Vir Baches weniger als 100 Meter höher als das der Klamm. CLARK & FRITZ (1997) beschreiben einen Höheneffekt bei δ¹⁸O von -0,15 bis -0,5‰ pro 100 Meter-Seehöhenanstieg. VREĆA et al. (2006) beschreiben einen Abreicherungsgradienten für δ^{18} O von -0,3⁵ pro 100m in West Kroatien. Das orografische Einzugsgebiet der Klamm kann relativ genau eingegrenzt werden, es liegt auf etwas 700 m.ü.A. Die δ¹⁸O-Werte des beprobten Bachwassers (Zeleni Vir Bach) schließen dementsprechend ein hydrogeologisches Einzugsgebiet in einer Höhe von über 1000 m.ü.A., wie Skrad Vrh es bedingen würde, aus.

3. Das beprobte Wasser des Zeleni Vir Baches stammt aus einem *lokalen, karbonatischen Kluft-Aquifer*, der an den Überschiebungsbereich bzw. an den tektonisch beanspruchten Kontakt von Perm und Trias gebunden ist und aus Kluftbzw. störungsgebundenen Quellen entwässert.

Für Hypothese 3 sprechen folgende Fakten:

- Die Schüttung der Quellen ist sowohl für Skrad Vrh, als auch für Ravna Gora als Einzugsgebiet zu gering. Des Weiteren zeigen die Quellaustritte keine Spuren einer typischen Karstwasserdynamik (hohe Abflussspitzen).
- Das Gerinne des Zeleni Vir Baches zeigt bei den beobachteten Starkregenereignissen nur Einfluss von lokalem Oberflächenabfluss auf. Den Aquifer durchflossenes Ereigniswasser wurde in 48 Stunden nicht beprobt. Das deutet auf eine träge Reaktion der Quellen auf Niederschlagsereignisse hin, die typisch für Kluftquellen ist.
- o Die hydrochemische Anlayse bestätigt einen karbonatischen Aquifer.
- Die δ¹⁸O-Werte lassen auf eine Einzugsgebietshöhe schließen, die augenscheinlich deutlich unter der zu erwartenden mittleren Höhe von Skrad Vrh liegt und die der des Kontakts von Trias und Perm entspricht.



Abb. 30: Ausschnitt der topografischen Karte Nordwest Kroatiens (1:100 000). Arbeitsgebiet mit δ^{18} O - und LF-Werten der Quellen (Probenahme Juni 2010)

Abbildung Abb. 30 zeigt das Arbeitsgebiet mit el. Leitfähigkeits- und δ^{18} O-Werten der beprobten Quellen.

Die Ergebnisse der geologischen Kartierung und der Ereignisbeprobung sind im qualitativen hydrogeologischen Modell (Abb.31) veranschaulicht.



Abb.31: Hydrogeologisches Modell des überschobenen Karsts von Zeleni Vir

Dieses qualitative hydrogeologische Modell fasst folgende Ergebnisse zusammen:

- Das Karststystem in Gesteinen des Juras ist von überschobenen, wasserstauenden Gesteinen des Perms überdeckt.
- Das hydrogeologische Einzugsgebiet der Karstquelle Zeleni Vir besteht aus verkarsteten Gesteinen der Trias und ist vom Quellaustritt durch Gesteine des Perms getrennt.
- Das Gerinne der Teufelsschlucht (Klamm) wird von seichten Quellen im Perm und Oberflächenabfluss gespeist.
- Die Quellen bei Skrad, die den Zeleni Vir Bach speisen, sind an den Kontakt von Trias und Perm gebunden.

5. Qualitätsicherung

5.1. Positionierung des Pegels an der Probenahmestelle "Klamm"

Zur Ereignisbeprobung wurde an der Probenhamestelle "Klamm" am Gerinne der Teufelsschlucht ein Pegel installiert. Im Rahmen der Qualitätssicherung soll die Position des Pegels, mit dessen Hilfe die Schlüsselkurve für das Gerinne der Teufelsschlucht errechnet wurde, und die daraus entstandenen Ergebnisse kritisch beurteilt werden.



Abb.32: Abflussgangline des Klammbaches

An der Abflussganglinie ist zu erkennen, dass der zweite Peak (bestehend aus vier Messpunkten) nicht vollständig (abgeflacht) dargestellt wird. Durch diese Abflachung konnten das Abflussmaximum nicht komplett erfasst werden. Obwohl dies auf die Auswertung der Ergebnisse und die durchgeführten Interpretationen keinen wesentlichen Einfluss hat, soll die Ursache dafür geklärt werden um die Methodik für zukünftige Untersuchungen zu optimieren.

Das Abflussmaximum konnte durch eine suboptimale Position des Pegels nicht detailliert erfasst werden. Durch die gewählte Position äußert sich ab einer gewissen Abflussmenge (hier: 207 l/sec) ein Anstieg des Abflusses nicht mehr durch höhere Pegelwerte.



Abb.33: Pegel- und Probenahmestelle "Klamm"

Der Abstand von Pegellatte zur stromabwärtigen Sohlstufenkante ist zu gering und der Wasserstand wird durch die Strahlabsenkung an der Stufenkante beeinflusst (Abb.33, Abb.34). Um den Wasserspiegel von der Strahlabsenkung unbeeinflusst zu erfassen, muss ein Abstand des Pegels zur Sohlkante von 4,5 bis 6*h_{gr} eingehalten werden. Wobei h_{gr} jene Wasserspiegelhöhe ist, die sich an der Stufenkante einstellt (LEBENSMINISTERIUM, 2009).



Abb.34: Skizze zur Position des Pegels oberhalb einer Sohlstufe verändert nach: LEBENSMINISTERIUM, 2009

5.2. Abflussmessung: Handmessgerät vs. Datensammler

Abflussmessungen wurden in der Teufelsschlucht mit der Tracer-Verdünnungsmethode durchgeführt. Es wurde ein WTW-Handmessgerät zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers verwendet und der Tracerdurchgang alle fünf Sekunden händisch notiert. Um die Genauigkeit und Wiederholbarkeit von Abflussmessungen mit einem Handmessgerät festzustellen wurde im Rahmen der Arbeitsvorbereitung die "manuelle" Methode mit Ergebnissen eines Datensammlers (Logotronic QTrace; *www.logotronic.at*) verglichen.

Am Mixnitzbach (Steiermark, Bezirk Bruck an der Mur) wurden im April 2010 jeweils drei Abflussmessungen mit einem Handmessgerät und mit einem Datensammler durchgeführt. Die Messungen fanden an zwei unterschiedlichen Positionen (Messung 1: Unterlauf, Messung 2 & 3: Oberlauf) des Baches statt. Durch Positionen im Ober- und Unterlauf des Gerinnes konnte ein Vergleich der Messmethoden bei verschiedenen Abflussmengen durchgeführt werden.

Messung 1: Einspeisung von <u>1,5kg NaCl, Standort 1</u>





QTrace:





Messung 2: Einspeisung von <u>1kg NaCl, Standort 2</u>

WTW-Handmessgerät:



QTrace:



Q _{WTW} : +0,86%							
Q _{WTW} =	186,4l/s	100,86%					
Q _{QTrace} =	184,8l/s	100,00%					

Messung 3: Einspeisung von <u>0,5kg NaCl, Standort 2</u>

WTW-Handmessgerät:



QTrace:



	Q _{WTW} : -3,89	%
Q _{WTW} =	179,5l/s	96,11%
Q _{QTrace} =	186,8l/s	100,00%

Die Ergebnisse des Handmessgeräts weichen von denen des Datensammlers zwischen +1,43% und -3,89% ab.

Vergleicht man die Messungen am selben Messpunkt (Messung 2 und Messung 3) auf ihre Wiederholbarkeit, ergibt sich für den QTrace-Datensammler eine Abweichung von $\pm 1,07\%$ (Messung 2: Q=184,8I/s, Messung 3: Q=186,8I/s) und für das Handmessgerät eine Abweichung von $\pm 3,84\%$ (Messung 2: Q=186,4I/s, Messung 3: Q=179,5I/s).

Die eingespeiste Menge des Tracers ist an die Abflussmenge des Gerinnes anzupassen. Es lassen sich wesentlich genauere Messergebnisse erzielen, wenn der Tracerdurchgang nicht zu kurz andauert. Vergleicht man hierzu Messung 2 und 3 (selbe Messposition, unterschiedliche eingespeiste Tracermengen), so ist die bei Messung 2 eingespeiste Tracermenge (1kg NaCl) für die herrschenden Abflussbedingungen (185l/s) ideal. Die Abweichung zwischen Datensammler und Handmessgerät ist minimal. Eine Menge von 0,5kg NaCl unter denselben Bedingungen ist zu wenig. Der Tracerdurchgang erscheint zu kurz, da die geringe Salzkonzentration mit der LF Messung nicht mehr registriert werden kann und die Genauigkeit der Messungen lässt nach. Dies wirkt sich bei geringen Tracermengen deutlicher aus als bei größeren Tracermengen. Die Anpassung der Tracermenge an die vorherrschenden Abflussbedingungen ist besonders bei der Methode mit längeren Aufzeichungsintervallen (Handmessgerät) wichtig. Der Datensammler ist mit einer zeitlichen Mess-Auflösung von einer Sekunde in der Lage, auch sehr kurze Tracerdurchgänge ausreichend genau zu erfassen. Bei der manuellen Methode wurden Messintervalle von fünf Sekunden gewählt. Sehr kurze Tracerdurchgänge können mit diesen Intervallen nicht mehr genau erfasst werden.

6. Ergebnisse

Die in dieser Masterarbeit angewandte Methodik setzt sich aus klassischer geologischer Geländearbeit, hydrogeologischen Untersuchungen einschließlich der Anwendung isotopenhydrologischer Methoden zusammen. Es wird gezeigt, dass durch die Kombination der oben genannten Methoden ein komplexes Arbeitsgebiet, wie das des überschobenen Karsts von Zeleni Vir, im Rahmen einer Masterarbeit hydrogeologisch detailliert erfasst werden kann.

Einleitend wird die regionale Geologie genauer behandelt. Besonders der Überschiebungsbereich von paläozoischen Klastika über verkarstete Karbonate, tektonisch beanspruchte Formationen und daran gebundene Verkarstungserscheinungen stehen im Vordergrund. Weiterführend werden unterschiedliche Verkarstungstypen und ihre Funktion als Aquifer bzw. Aquiclude durch die Aufnahme der hydrogeologischen Wertigkeit von Aguiferlithologien zusammengefasst. Die Erkenntnisse aus diesen Feldmethoden waren zum einen von großem Nutzten für die effiziente Durchführung der Ereignisbeprobung anhand stabiler Umweltisotope. Zum anderen konnte durch Zusammenführung der Ergebnisse der Ereignisbeprobung mit den Ergebnissen der hydrogeologischen Geländearbeit das lokale hydrogeologische Modell ergänzt werden.

Es wird veranschaulicht, dass das Gerinne der Teufelsschlucht nicht nur vom Oberflächenabfluss der permischen Formation gespeist wird. Wesentlichen Einfluss auf die Abflussdynamik haben auch Quellen. Sie bewirken eine Piston-Flow ähnliche Reaktion des Gerinnes auf Starkregenereignisse.

Die Ergebnisse der Ereignisbeprobung des Zeleni Vir Baches war unterwartet, da durch das 48 Stunden anhaltende Monitoring kein den Aquifer durchflossenes Niederschlagswasser nachgewiesen werden konnte. Die Ergebnisse der Geländearbeit und der Ereignisbeprobung anhand stabiler Umweltisotope schließen aus, dass der beprobte Aquifer mit dem der Karstquelle "Zeleni Vir" zusammenhängt. Es wird angenommen, dass die Quellen bei Skrad, die den Zeleni Vir Bach speisen, einem lokalen Kluftaquifer zugehörig sind, welcher an Bereiche des Überschiebungsbereichs gebunden ist.

7. Ausblick auf mögliche weiterführende Arbeiten

Die Fragestellungen die sich durch die Diskussion der bisherigen Ergebnisse darstellen, legen folgende zukünftige Untersuchungen nahe:

• ergänzende Quellaufnahme, strukturgeologische Untersuchungen und Markierungsversuche im Raum Skrad Vrh.

Um zu klären wie das Gebirge entwässert wird und welchen Einfluss Quellen auf der Ost-Seite des Gebirges auf die Hydrologie von Zeleni Vir haben.

• Auswertung der zusätzlich zu dieser Masterarbeit begonnen Jahresbeprobung der Karstquelle Zeleni Vir anhand stabiler Isotope.

In diesem Gebiet wurden noch keine Zeitreihenanalysen der Umweltisotope durchgeführt. Diese wird detaillierten Einblick in die Abflussdynamik von Zeleni Vir geben. In Verbindung mit Daten des Meteorologischen Dienstes Kroatiens kann auch der wechselnden Einfluss von Niederschlägen aus dem pannonischen bzw. adriatischen Raum auf die Karstquelle beschrieben werden.

8. Danksagung

Diese Masterarbeit konnte durch die Unterstützung folgender Institutionen und Kollegen verfasst werden. Ich danke deshalb:



JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH., Graz

Albrecht Leis vom Laborzentrum für Isotopenhydrologie und Umweltanalytik

für die Analyse der Umweltisotope der Ereignisbeprobung und für die Diskussion der Ergebnisse.

Der Forschungsgruppe Wasser Ressourcen Management (Institut für Wasser, Energie und Nachhaltigkeit)

für die wesentlichen Ratschläge zur Methodik der Hydrogeologie und Isotopenhydrologie, besonders für die Vorbereitung der Ereignisbeprobung und für die anschließende wissenschaftliche Diskussion der Ergebnisse,

für die Möglichkeit der Nutzung des Programms SK-WIN.



dem technischen Leiter des Kraftwerks HE-Zeleni Vir Jurica Stivičić

für die Unterstützung bei der Beprobung von Zeleni Vir und für die Zurverfügungstellung von Messdaten.



Institut Ruder Bošković Ruđer Bošković Institut, Zagreb

Stanislav Frančišković-Bilinski (Division for Marine and Environmental Research) *für die Unterstützung in Zagreb.*



Geotechnische Fakultät Varaždin

Ranko Biondić und Bozidar Biondić

für die Gelegenheit zum fachlichen Gespräch, in dessen Folge das Arbeitsgebiet festgelegt wurde.



CROATIAN GEOLOGICAL SURVEY Geologisches Institut Kroatiens

für die Möglichkeit sämtliche benötigte Kartenblätter trotz bürokratischer Hindernisse zu erwerben.



Department für Umweltgeowissenschaften, Universität Wien

Christian Müllegger

für Unterstützung und Ratschläge im Labor.

Hervorheben möchte ich die Unterstützung, die mir von Seiten des Betreuers dieser Masterarbeit **Prof. Hermann Häusler** entgegengebracht wurde.

Unbürokratisch waren Besprechungen und Diskussionen zu jedem Stadium dieser Arbeit möglich. Sämtliche Auslandsaufenthalte und Geländearbeiten wurden von Prof. Häusler begleitet und bestens betreut. Selbständiges Arbeiten wurde mir während des gesamten Zeitraums der Masterarbeit ermöglicht.

9. Literaturangaben

- BENISCHKE R., HARUM T. (1984): Computergesteuerte Abflussmessungen in offenen Gerinnen nach der Tracerverdünnungsmethode (Integrationsverfahren), Steirische Beiträge zur Hydrogeologie, 36, 127-137.
- BERDEN G., PEETERS R., MEIJER G. (2001): Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications [Review], International Reviews in Physical Chemistry 19 4, 565-607.
- BIONDIĆ B., BIONDIĆ R., DUKARIĆ F. (1998): Protection of Karst aquifers in the Dinarides in Croatia, Environmental Geology, Vol. 34/4.
- BIONDIĆ, B., BIONDIĆ, R., KAPELJ S. (2006): Karst groundwater protection in the Kupa River catchment area and sustainable development, Environmental Geology, 49, 828-839.
- BIONDIĆ B., DUKARIĆ F., KUHTA M., BIONDIĆ R. (1997): Hydrogeological Exploration of the Rjecina River Spring in the Dinaric Karst, Geologica Croatica, 50/2, 279-288, Zagreb
- BRAND W.A., GEILMANN H., CROSSON E.R., RELLA C. W. (2009): Cavity ring-down spectroscopy versus high-temperature conversion isotope ratio mass spectrometry; a case study on δ^2 H and δ^{18} O of pure water samples and alcohol/water mixtures, Rapid Communications in Mass Spectroscopy, Vol. 23/12, 1879–1884.

CLARK I., FRITZ P. (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology, CRC Press.

- CRAIG, H. (1961): Variations in Meteoric Waters, Science 133/3465, 1702-1703.
- CROSSON E., FISCHER M., KARION A., SWEENEY C., PELT A.V., SHERWOOD T., SARIPALLI S. (2009): Vertical Profiles of Greenhouse Gas Concentrations via Airborne Measurements, 15th WMO/IAEA Meeting of Experts on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases, and Related Tracer Measurement Techniques.

DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation, Tellus 16, 436-468.

- GUPTA P., LOIK M.E., DAWSON T.E., HSIAO G., APODACA R., HAMILTON M.P., MARTINSON S.J., GREEN I., WOEL M. (2009) Capturing small-scale variations of water isotopes in ambient air and natural waters of California: Results of field measurements using wavelength scanned cavity ring-down spectroscopy, Poster Presentation, AGU Chapman Conference: Examining Ecohydrological feedbacks of landscape change along elevation gradients in semiarid regions.
- GUPTA P., NOONE D., GALEWSKY J., SWEENEY C., VAUGHN, B. H. (2009): Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. Rapid Communications in Mass Spectrometry, Vol 23/16, 2534-2542.

- HERAK M. (1980): Sustav navlika između Vrbovskog I Delnica u Gorskom Kotaru (Hrvatska) (The nappe system between Vrbovsko and Delnice in Gorski Kotar (Croatia). Acta Geologica (Prirodoslovna Istraživanja), 10/2, 35-51, Zagreb.
- HERAK M. (1991): Dinarides Mobilistic view of the genesis and structure. Acta Geologica, 21/2, 35-117, Zagreb.
- HUBBARD E.F., KILPATRICK F.A., MARTENS L.A., WILSON J.F.Jr. (1982): Measurment of time of travel and dispersion in streams by dye tracing. Techniques of Water-Resources Investigations of the US Geological Survey, Book 3: Applications of hydraulics, pp 44.
- FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI S. (2006): Barium Anomaly in Kupa River drainage basin. Journal of Geochemical Exploration, 88, 106–109.
- FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI S. (2007): An assessment of multielemental composition in stream sediments of Kupa river drainage basin, Croatia for evaluating sediment quality guidelines. Fresenius Environmental Bulletin, Vol. 6/5.
- LEBENSMINISTERIUM (2009): Richtlinie für die Errichtung und Beobachtung von Quellmessstellen in Österreich, Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, Arbeitsgruppe Quellbeobachtung des Hydrographischen Dienstes in Österreich, Wien.
- LEIS A., SCHMITT R., VAN PELT A., PLIESCHNEGGER M., HARUM T., ZEROBIN W., STADLER H. (2011): Isotope investigations at an alpine karst aquifer by means of on-site measurements with high time resolution and near real-time data availability.- IAEA Water Resources Programme. Environment Programme., Symposium Abstracts. Monaco: 2011; International Symposium on Isotopes in Hydrology, Marine Ecosystems, and Climate Change Studies. Abstracts, (IAEA-CN-186): 157.
- MIKO S., PEH Z., BUKOVEĆ D., PROHIĆ E., KASTMÜLLER Z. (2000): Geochemical Baseline Mapping and Lead Pollution Assessment of Soils on the Karst in Western Croatia. Nat. Croat., Vol. 9/1, 41-59, Zagreb.
- MOSER H., RAUERT W. (1980): Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 8 Isotpenmethoden in der Hydrologie, Gebrüder Borntraeger, Berlin Stuttgart.
- SAVIĆ & DOZET (1985): Osnova Geoloska Karta SFRJ Delnice, Geoloski Zavod, OOUR Geologiju i Paleontologiju, Zagreb, Geoloski Zavod Ljubliana.
- STADLER Ph., LEIS A., STADLER H., HÄUSLER H. (2010): Eventmonitoring by means of stable isotopes at an overthrusted Karst aquifer in the Croatian Dinarides, 10th Stable Isotope Network Austria (SINA) Meeting, Vienna.
- UREY H.C., LOWENSTAM H.A., EPSTEIN S., McKINNEY C.R. (1951): Measurements of paleaotemperatures and temperatures of the Upper Creatceous of England, Denmark and Southeastern United States. Geological Society of America Bulletin, 62, 399-416.

- VLAHOVIĆ I., TISLJAR J., VELIĆ I., MATIČEĆ D. (2002): The Karst Dinarides are Composed of Relics of a Single Mesozoic Platform: Facts and Consequences, Geologia Croatica, 55/2, 171-183, Zagreb.
- VREČA, P., BRONIĆ, I. K., HORVATINČIĆ, N. BARESIĆ J. (2006): Isotopic characteristics of precipitation in Slovenia and Croatia: Comparison of continental and marine stations, Journal of Hydrology, 330, 457-469.
10. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1:	Karte Nordwest Kroatiens mit den großen Karstquellen des Gorski Kotar Gebirgzuges	6
Abb. 2:	Karte des Arbeitsgebietes	9
Abb. 3:	Temperaturverteilung Kroatiens	10
Abb. 4:	Niederschlagsverteilung Kroatiens	11
Abb. 5:	Konzept von Adriatischer- und Dinarischer Karbonatplattform	12
Abb. 6:	Tektonische Karte Kroatiens	13
Abb. 7:	Geologisches Kartenblatt Delnice 1:500 000 (HGI, 1985)	13
Abb. 8:	Ausschnitt der hydrogeologischen Karte Nord-Kroatiens (1:100 00, HGI)	14
Abb. 9:	Ausschnitt desgeologische Kartenblatt Delnice 1:500 000 (HGI, 1985)	17
Abb. 10:	Meteorologische Beziehung von ¹⁸ O und ² H im Niederschlag	29
Abb. 11:	Änderungen des ¹⁸ O Gehalts im Niederschlag gemäß der Rayleigh Destillation	30
Abb. 12:	Karte des Arbeitsgebiets mit Probenahmepunkten und Pegel-Positionen	33
Abb. 13:	Schematische Darstellung eines Picarro CRDS-Geräts	34
Abb. 14:	Schematische Darstellung eines CRDS-Gerätes	34
Abb. 15:	Optisches Spektrum der Isotopenspezies einer Wasserprobe	35
Abb. 16:	Überblick über die Niederschlagsverteilung während des Monitorings	38
Abb. 17:	Formel zur Berechnung des Abflusses	39
Abb. 18:	Verteilung der Tracer Konzentration vom Einspeisungspunkt flussabwärts	39
Abb. 19:	Tracerdurchgangskurven der Abflussmessungen	41
Abb. 20:	Eichkurve für das Gerinne der Teufelsschlucht, berechnet mit SK-WIN	42
Abb. 21:	Profil eines Trapezgerinnes	43
Abb. 22:	Isotopensignal der beprobten Gerinne während des Monitorings	47
Abb. 23:	δ ¹⁸ O- und Leitfähigkeitswerte des Zeleni Vir Baches	48
Abb. 24:	δ ¹⁸ O- und Leitfähigkeitswerte der Klammbaches	48
Abb. 25:	Verlauf der Isotopenverhältnisse während des Monitorings	49
Abb. 26:	Abflussganglinien der beiden Gerinne	49
Abb. 27:	Prozentuelle Anteile des Niederschlags am Abfluss der Gerinne	53
Abb. 28:	Ganglinie des Gesamtabflusses und des Niederschlagsanteils des Zeleni Vir Baches	54
Abb. 29:	Ganglinie des Gesamtabflusses und des Niederschlagsanteils für das Gerinne "Klamm"	54
Abb. 30:	Topografische Karte des Arbeitsgebietes mit δ^{18} O - und LF-Werten der Quellen	57
Abb. 31:	Hydrogeologisches Modell des überschobenen Karsts von Zeleni Vir	58
Abb. 32:	Abflussgangline des Klammbaches	59
Abb. 33:	Pegel- und Probenahmestelle "Klamm"	59
Abb. 34:	Skizze zur Position des Pegels oberhalb einer Sohlstufe	60

11. Tabellenverzeichnis

Hydrogeologische Wertigkeit	21
	21
Manning-Strickler Rauhigkeitsbeiwerte (kst) der verschiedenen Gerinne Typen	43
Mit der Manning-Strickler Formel berechnete Abflussmengen (Q) des Zusammenflusses	44
Berechnete Abflussmengen (Q) an beiden Probenahmestellen während des Monitorings	45
Daten aus der Ereignisbeprobung für die Probenahmestelle "Klamm"	46
Daten aus der Ereignisbeprobung für die Probenahmestelle "Zeleni Vir Bach"	46
Separation der Abflusskomponenten	52
Analysierte Kationen und Anionen aus Proben von "Klamm" und "Zeleni Vir Bach"	55
	Hydrogeologische Wertigkeit Manning-Strickler Rauhigkeitsbeiwerte (kst) der verschiedenen Gerinne Typen Mit der Manning-Strickler Formel berechnete Abflussmengen (Q) des Zusammenflusses Berechnete Abflussmengen (Q) an beiden Probenahmestellen während des Monitorings Daten aus der Ereignisbeprobung für die Probenahmestelle "Klamm" Daten aus der Ereignisbeprobung für die Probenahmestelle "Zeleni Vir Bach" Separation der Abflusskomponenten Analysierte Kationen und Anionen aus Proben von "Klamm" und "Zeleni Vir Bach"

12. Fotoverzeichnis

Foto 1:	Arbeitsgruppe des bilateralen Projekts	7
Foto 2:	Blick über Skrad und Curak Tal	9
Foto 3:	Bauarbeiten am Kraftwerk "Zeleni Vir", 1919	9
Foto 4:	Große Harnischfläche in der Teufelsschlucht, Aufschluss Nr.: 3	18
Foto 5:	Höhle Muzeva Hiza	18
Foto 6:	Verkarstung von Kluftflächen	19
Foto 7:	Harnischfläche im Steinbruch Delnice, Aufschluss Nr.: 19	19
Foto 8:	Tektonischer Kontakt von Perm und Karbonaten	20
Foto 9:	Typisch sanfte Geländeform des Perms	20
Foto 10:	Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 1	22
Foto 11:	Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 2	22
Foto 12:	Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 3	23

Foto 13:	Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 4	23
Foto 14:	Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 4	24
Foto 15:	Hydrogeologische Wertigkeit, Typ 5	24
Foto 16:	Zeleni Vir Bach mit Kraftwerk	36
Foto 17:	Pegelstation am Zusammenfluss von Klammbach und Zeleni Vir Bach	36
Foto 18:	Klammbach	37
Foto 19:	An der Probenahmestelle installierter Pegel	37

13. Anhang

13.1. Liste der aufgenommenen Aufschlüsse

1 Teufelsschlucht	Jura	fein laminierter mittelgrauer Dolimit, dm bis 0.5 m Bankung	Schichtflächen: 225/40, 210/35, 235/35
2 Teufelsschlucht	Jura	mittel- bis dunkelgrauer Dolomit, stark zerschert, Grusbildung	
3 Teufelsschlucht	Jura		Harnischflächen: 080/70, 050/85 Linear: 340/85, 145/25
4 Teufelsschlucht	Jura	mittelgrauer Dolomit, cm bis dm Bankung	Schichtflächen: 225/20, 250/25
5 Teufelsschlucht	Jura	Kluftflächen	Kluftfläche 1: 120/85 Kluftfläche 2: 030/90
6 Teufelsschlucht	Jura	verkarstete Kluft	Kluftfläche: 030/85
7 Teufelsschlucht	Jura	Falte	Faltenachse: 190/05
8 Weg von Skrad nach Zeleni Vir	Jura	Kalk, massig bis undeutlich gebankt, Mächtikeit ca. 50m	Schichtfläche: 050/40
9 Kupjak	Trias	heller Kalk mit Onkoiden, stark zerschert	Schichtfläche: 030/70
10 Kupiak	Trias	Kluft im Dolomit, Kakirit	Kluftfläche: 210/75
11 Bundesstrasse Lesnica	Trias	Dolomit, dm bis 0.5m Bankung	Schichtfläche: 235/30
12 Dolnje Tihovo	Perm	feiner Sandstein, dm gebankt	Schichtfläche: 050/30
13 Dolnje Tihovo	Perm	grober Sandstein, gebankt	Schichtfläche: 350/30
14 Dolje Tihovo	Perm	Kontakt Perm zu Jura	Bankung: Karbonat: 235/30 Sandstein: 355/20
15 Lesnica	Jura	Kalk, 0.5 m gebankt, zerklüftet	Schichtfläche: 345/20
16 kleine Höhle bei Lesnica	Jura	Kalk, an Störung gebundene Höhle	Schichtfläche: 280/40 Störung: 110/40
17 Bundesstrasse Lesnica	Jura	dunkler Kalk, gebankt, Harnischflächen	Schichtfläche: 300/40 Harnischfläche: 275/75, 205/40
18 Badeanlage Delnice	Jura	Mergel, Kalk im Hangenden	Schieferung Mergel: 020/50 Schichtfläche Kalk: 130/60 Harnischflächen: 240/45, 260/50, 245/30 Linear: 310/30, 330/30, 315/10
19 Steinbruch bei Delnice	Trias	dunkler Kalk, gebankt, mit Calcit Adern, einige große Störungen mit Harnischflächen, Schersinn: dextral	Schichtfläche: 020/10, 350/20 Störungen: 245/75, 270/70, 080/70, 045/70 Harnischflächen: 025/70, 080/70 Linear: 300/30, 075/60, 155/10, 005/35
20 Lokve, nahe der Höhle	Trias	dunkler Kalk, cm bis dm gebankt, verkarstete Kluftsysteme, Roterden-Füllung	Schichtfläche: 040/50, 060/40 Klüfte: 110/60, 170/70 Harnischfläche: 300/80, 020/70 Linear: 005/30, 115/20
21 Lokve, Bundesstrasse	Trias	mittelgrauer Kalk, verkarstete Kluftsysteme mit Roterden-Füllung, Kongregationen, Graphithäutchen an Scherflächen	Harnischfläche: 250/40, 215/50 Linear: 140/10

13.2. Messdaten zu den Stereoplots

JURA					
S-Flächen		Störungsfläch	hen	Lineare	
225	40	80	70	340	85
210	35	50	85	145	25
235	35	120	85	310	30
225	20	30	89	330	30
250	25	30	85	315	10
50	40	110	40		
235	30	275	75		
345	20	205	40		
280	40	240	45		
300	40	260	50		
130	60	245	30		
TRIAS					
S-Flächen		Störungsfläch	hen	Lineare	
30	70	210	75	300	30
235	30	245	75	75	60
20	10	270	70	155	10
350	20	80	70	5	35
40	50	45	70	5	30
60	40	25	70	115	20
		80	70	140	10
		110	60		
		170	70		
		300	80		
		20	70		
		250	40		
		215	50		
PERM					
S-Flächen					
50	30				
350	30				
355	20				

13.3. Ergebnisse der geochemischen Analyse

Analysa	Dolo	Kalk	Margal
Clübvorlust i	0 42.4	42.2	20.2
%	40,4	40,0	50,2
Leco-			
Messung			
Kohlenstoff in	n 11,816	0 11,897	0 7,8775
Wasser in %	0,4082	0.8766	0.8810
	°		
	0.020	0.020	0.072
Kin % Ox.	0,020	0,029	1.262
Cutin % Ox.	25.0	0,003	7.0
Zn in % Ox	0.036	0.035	0.04
	0,000	0,000	0,04
SiO2 in %			
AI2O3 in %	0.08	0.15	4.55
Fe2O3 in %	0.05	0,13	4,00
CaO in %	57.16	56.00	20.37
MgO in %	0.64	0.85	13.59
Na2O in %	0.00	0.01	0.06
K2O in %	0.01	0.07	1.22
MnO in %	0.00	0.00	0.05
TiO2 in %	0.00	0.01	0.22
Ba in [ppm]	1.8	4.2	240.4
Sr in [ppm]	173,5	255,6	76,5
V in [ppm]	0,2	5,5	56,7
ICP-MS			-
Li in [ppm]	1.22	1.20	10.62
Be in [ppm]	0.06	0.05	0.41
P in [ppm]	204.94	220.41	662.07
V in [ppm]	3.99	9.68	20.07
Cr in [ppm]	3.51	5.42	26.35
Co in [ppm]	0.26	0.52	2.24
Ni in [ppm]	3.24	4 98	6.03
Cu in [ppm]	21.05	7,16	10.99
Ga in [ppm]	0.23	0.35	5.41
Nb in [ppm]	0.75	0.74	4.58
Mo in [ppm]	0.14	0.04	0.33
Sn in [ppm]	0.33	0,63	1 79
Sb in [ppm]	0.10	0,00	0.20
Co in [nnm]	0,10	0,10	0,23
Cs in [ppm]	0,10	0,10	2,46
Ba in [ppm]	6,04	8,51	249,76
Thin [ppm]	0,06	0,02	0,34
PD in [ppm]	1,76	2,00	13,05
V in [ppm]	0,45	0,50	2,97
Ce in [ppm]	0,00	0,91	13,12
Pr in [ppm]	0,93	2,03	39,73
Nd in [ppm]	0,13	1.02	4,91
Sm in [ppm]	0,50	1,03	19,00
Fu in [ppm]	0.02	0.04	0.73
Gd in [ppm]	0.02	0.18	3,90
Tb in [pom]	0.02	0.03	0.57
Dy in [ppm]	0.08	0,03	2.68
Ho in [ppm]	0.01	0.03	0.47
Er in [ppm]	0.05	0.08	1.23
Tm in [ppm]	0.01	0.01	0,18
Yb in [ppm]	0.05	0.06	1.05
Lu in [ppm]	0.01	0.01	0.16
Th in [ppm]	0,16	0.36	7.46
U in [ppm]	0.36	1.59	2.21

13.4. Aus der Masterarbeit hervorgegangene Publikationen

- HÄUSLER H., STADLER Ph. (2011): Hydrogeologic investigations at an overthrusted karst aquifer of the Outer Dinarides, Croatia, Geophysical Research Abstracts, Vol. 13., EGU 2011-4823-1, EGU General Assembly 2011, Vienna.
- STADLER Ph., LEIS A., STADLER H., HÄUSLER H. (2010): Eventmonitoring by means of stable isotopes at an overthrusted Karst aquifer in the Croatian Dinarides, 10th Stable Isotope Network Austria (SINA) Meeting, Vienna.
- STADLER Ph., LEIS A., STADLER H., HÄUSLER H. (2011): The use of environmental isotopes for event monitoring at an overthrusted karst aquifer in the Dinarides, north-western Croatia, Geophysical Research Abstracts, Vol. 13., EGU 2011-4832, EGU General Assembly 2011, Vienna.

Geophysical Research Abstracts Vol. 13, EGU2011-4832, 2011 EGU General Assembly 2011 © Author(s) 2011



The use of environmental isotopes for event monitoring at an overthrusted karst aquifer in the Dinarides, north-western Croatia.

Philipp Stadler (1), Albrecht Leis (2), Hermann Stadler (2), and Hermann Häusler (1)

(1) University of Vienna, Department of Environmental Geosciences, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna/Austria, philipp.stadler@gmx.at, (2) Joanneum Research, Institute for Water, Energy and Sustainability, Department for Water Resources Management, Elisabethstrasse 16/I, A-8010 Graz/Austria, albrecht.leis@joanneum.at

The research area is located in the Gorski Kotar, a southeast tending green karst mountain range in north-western Croatia with altitudes between 1000 and 1200 metres, which is well known for big karst springs such as Kupa-, Kupica- and Zeleni Vir Spring. Geologically the region of the upper Kupa catchments belongs to the Outer Dinarides comprising mainly Paleozoic to Mesozoic formations. We follow the tectonic concept of Herak (1980), who identified Jurassic formations as karst aquifers below overthrusted confining Permotriassic formations (Biondić et al., 2006).

The aim of the hydrogeological investigations was to gain information about storage and discharge dynamics of a hidden karst aquifer, comparing the discharge of a karst spring with a surface runoff dominated creek. Hydrological information was gathered from an event monitoring by means of stable water isotopes. The isotopic composition of the water samples was measured in the laboratory by using cavity ring-down spectroscopy (Berden et al., 2001) with a WS-CRDS (Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy) instrument of Picarro, Inc. coupled to a CTC HTC-Pal liquid autosampler (LEAP Technologies, Carrboro, NC, USA) for automated measurements of liquid water samples. The instrumental setup of the system was recently described by Gupta et al. (2009).

Due to the framework of the project the realisation of an event monitoring of a heavy precipitation event in June 2010 was chosen, a well established method of isotopic investigations (Clark and Fritz, 1997). For taking representative samples during the event, a strategic position was chosen near the village of Skrad, east of Delnice that allowed both sampling a karst spring and a surface runoff dominated creek (discharging from the capping Permian clastic rocks). Samples were taken manually with an interval from one hour to three hours during the whole period of the event. Water temperature and conductivity were measured in shorter intervals. Runoff was measured with the tracer dilution method (Benischke and Harum, 1984) during decisive moments of the event. The local geological situation of an aquiclude covering the karstified aquifer results in special discharge and storage dynamics of the karst spring. In all samples taken during the 48 hours of monitoring from the small karst spring, no decisive precipitation influence (event water) was measured. This time lapse of at least 48 hours fits well with the general hydrogeological model, where the recharge area of the big karst spring of Zeleni Vir is situated approximately ten kilometres to the south, in the Ravna Gora, separated from the spring of Zeleni Vir by an aquiclude consisting of overthrusted Permotriassic formations. It allows also estimating an interspace velocity for the water of the local karst aquifer less than 5 cm/sec. Environmental isotope analyses show also, that the creek's runoff is not only composed of surface runoff but also of spring waters. At the creek's sample spot a time shift between the beginning of the discharge peak and the arrival of the precipitation's isotope signal occurred. The mentioned shift describes the influence of springs during rainfall events, leading to a difference between hydraulic reaction and the arrival of the event water. This dynamic seems similar to a piston flow model. Moreover the potential of WS-CRDS (Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy) for the creation of high quality isotopic data in hydrological studies was demonstrated.

References:

BENISCHKE, R. and T. HARUM (1984): Computergesteuerte Abflussmessungen in offenen Gerinnen nach der Tracerverdünnungsmethode (Integrationsverfahren), Steirische Beiträge zur Hydrogeologie, 36, 127-137.

BERDEN, G., PEETERS, R. and G. MEIJER (2001): Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications [Review], International Reviews in Physical Chemistry 19 4, 565-607.

BIONDIĆ, B., BIONDIĆ, R. and S. KAPELJ (2006): Karst groundwater protection in the Kupa River

catchment area and sustainable development, Environmental Geology, 49, 828-839.

CLARK, I. D. and P. FRITZ (1997): Environmental Isotopes in Hydrogeology, CRC Press/Lewis Publishers.

GUPTA, P., NOONE, D., GALEWSKY, J., SWEENEY, C., and B. H. VAUGHN (2009): Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. Rapid Communications in Mass Spectrometry 23, 16, pp. 2534-2542.

HERAK, M. (1980): Sustav navlika između Vrbovskog I Delnica u Gorskom Kotaru (Hrvatska) (The nappe system between Vrbovsko and Delnice in Gorski Kotar (Croatia).- Acta Geologica (Prirodoslovna Istraživanja), 10/2, 35-51, 6 fig.

PICARRO INC. www.picarro.com, last visited Dezember 20th 2010.

Geophysical Research Abstracts Vol. 13, EGU2011-4823-1, 2011 EGU General Assembly 2011 © Author(s) 2011



Hydrogeologic investigations at an overthrusted karst aquifer of the Outer Dinarides, Croatia

Hermann Häusler and Philipp Stadler

University of Vienna, Department of Environmental Geosciences, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna/Austria; hermann.haeusler@univie.ac.at, philipp.stadler@gmx.at

The reported investigations are the result of a Master Thesis of Philipp Stadler performed at the Department for Environmental Geosciences, University of Vienna, during a two year's bilateral cooperation project with the Ruder Bošković Institute in Zagreb (Wissenschaftlich-Technische Zusammenarbeit Project No.: H 05/2010, headed by Dr. Stanislav Frančišković-Bilinski, Zagreb, and by Univ.-Prof. Dr. Thilo Hofmann, University of Vienna).

The research area is located in the Gorski Kotar, a southeast tending green karst mountain range in north-western Croatia with altitudes between 1000 and 1200 metres, which is well known for big karst springs such as Kupa, Kupica and Zeleni Vir. East of Delnice the karstic spring "Zeleni Vir" is located below the village Skrad. The discharge of Zeleni Vir Spring ranges between 0.3 and 65 m3sec-1 (Biondić et al., 2006) and is collected in a power plant's pressure pipe line. Geologically the region of the upper Kupa catchments belongs to the Outer Dinarides comprising mainly Paleozoic to Mesozoic formations. We follow the tectonic concept of Herak (1980), who identified Jurassic formations as karst aquifers below overthrusted and confining Permotriassic formations (Biondić et al., 2006). These conditions can be described as "hidden karst".

The aim of the work was to gain detailed information on the complex karst system around Zeleni Vir Spring. From the tectonic point of view the catchments of Zeleni Vir Spring can be described as a tectonic window, as the karstified Jurassic limestones are surrounded and overlain by (more or less impermeable) Paleozoic to Mesozoic formations. We applied detailed mapping of the geology and studying microtectonics of the Jurassic karst aquifer and of the overthrusted capping rocks, and gathered hydrological information from an event monitoring by means of stable water isotopes.

Environmental isotopes of samples were measured using a Picarro Inc. Isotopic Water Analyzer combined with a CTC HTC-Pal autosampler (LEAP Technologies). This set up is similar to the one described by Gupta et al. (2009). The Picarro "Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)" uses a near-infrared laser to define δ 180 and δ 2H stable isotope ratios out of liquid water samples (Picarro Inc.). CRDS is a direct absorption technique (Berden et al., 2001) that offers results for pure water samples highly comparable in precision with classical mass spectroscopy (Brand et al., 2009).

At Zeleni Vir the discharge of a karst spring was compared with a surface runoff dominated creek. Water samples therefore were taken from Devils Creek and from a nearby streamlet which is donated by a smaller karst spring. The very specific discharge and storage dynamics of the local karst spring was studied during an event monitoring of heavy precipitation in June 2010 (Stadler et al., 2010). Combining this information with the local knowledge on permeable and impermeable formations enables us to set up a qualitative hydrogeological model. These investigations again show that structural geology is considerably affecting the karst hydrology of north-western Croatia because notable karst springs such as Kupa-, Rjecina- and Zeleni Vir Spring are related to fold- and fault structures of the Outer Dinarides.

References:

BERDEN, G., PEETERS, R. and G. MEIJER (2001): Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications [Review], International Reviews in Physical Chemistry 19 4, 565-607.

BIONDIĆ, B., BIONDIĆ, R. and S. KAPELJ (2006): Karst groundwater protection in the Kupa River catchment area and sustainable development, Environmental Geology, 49, 828-839.

GUPTA, P., NOONE, D., GALEWSKY, J., SWEENEY, C. and B. H. VAUGHN (2009): Demonstration of high-precision continuous measurements of water vapor isotopologues in laboratory and remote field deployments using wavelength-scanned cavity ring-down spectroscopy (WS-CRDS) technology. Rapid Communications in Mass Spectrometry 23, 16, pp. 2534-2542.

HERAK, M. (1980): Sustav navlika između Vrbovskog I Delnica u Gorskom Kotaru (Hrvatska) (The nappe system between Vrbovsko and Delnice in Gorski Kotar (Croatia).- Acta Geologica (Prirodoslovna Istraživanja), 10/2, 35-51, 6 fig.

PICARRO INC. www.picarro.com, last visited Dezember 20th 2010.

STADLER, Ph., LEIS, A., STADLER, H. and H. HÄUSLER (2010): Event monitoring by means of stable isotopes at an overthrusted Karst aquifer in the Croatian Dinarides, 10th Stable Isotope Network Austria (SINA) Meeting, November 2010, Vienna.

10th Stable Isotope Network Austria (SINA) Meeting 25th & 26th November 2010



Event monitoring by means of stable isotopes at an overthrusted Karst aquifer in the Croatian Dinarides

Philipp Stadler¹, Albrecht Leis², Hermann Stadler², Hermann Häusler¹

- ¹ University of Vienna, Department for Environmental Geosciences, Althanstrasse 14, A-1090 Vienna/Austria
- ² Joanneum Research, Institute for Water, Energy and Sustainability, Department for Water Resources Management, Elisabethstrasse 16/I, A-8010 Graz/Austria

Introduction

The reported investigations are the first results of a Master thesis performed on the Department for Environmental Geosciences at the University of Vienna during a bilateral cooperation project with the Ruder Bošković Institute in Zagreb (Project No.: H 05/2010). The aim of this hydrogeological investigation was to gain information about storage and discharge dynamics of a hidden Karst aquifer, comparing the discharge of a Karst spring with a surface runoff dominated creek. We applied detailed mapping of the geology and microtectonics of the Jurassic karst aquifer and of the overthrusted capping rocks, and gathered hydrological information from an event monitoring by means of stable water isotopes.

Description of the investigation area

The Research area is located in the Gorski Kotar, a southeast tending green Karst mountain range in north-western Croatia with altitudes between 1000 and 1200 metres, which is well known for big Karst springs such as Kupa, Kupica and Zeleni Vir. Geologically the region of the upper Kupa catchments belongs to the Outer Dinarides comprising mainly Paleozoic to Mesozoic formations. We follow the tectonic concept of Herak (1980), who identified Jurassic formations as karst aquifers below overthrusted confining Permotriassic formations (Biondic et al., 2006).

Methods

Due to the framework of the project the realisation of an event monitoring was chosen, a well established method of isotopic investigations (Clark, Fritz, 1997). For taking representative samples during the event, a strategic position was chosen that allowed both sampling a Karst spring and a surface runoff dominated creek (discharging from the caping Permian clastic rocks). Samples were taken manually with an interval from one hour to three hours, covering the whole dynamics of the event. Water temperature and conductivity was measured in shorter intervals. Runoff was measured with the tracer dilution method (Benischke, Harum, 1984) during decisive moments of the event.

The isotopic composition of the water samples was measured in the laboratory by using cavity ring-down spectroscopy (Berden et al., 2001) with a WS-CRDS (Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy) instrument of Picarro, Inc. coupled to a CTC HTC-Pal liquid autosampler (LEAP Technologies, Carrboro, NC, USA) for automated measurements of liquid water samples. The instrumental setup is comparable to the system described recently by Gupta et al. (2009).

Results



-- Karst Spring - Precipitation Signal 🗆 Reference Sample Karst - Creek - Precipitation Signal 🜼 Reference Sample Creek - LMWL

Figure 1: Course of isotope ratio during the monitoring. Influence of evaporation and rainwater (marked red) can be seen. The best fitting LMWL was taken from Vreca et al., 2006 (\bar{o}^2 H = (7.6 ± 0.4) \bar{o}^{18} O + (10.5 ± 4.0).



---- Q Karst Spring ---- Precipitation Signal ---- Q Creek ---- Precipitation Signal



Conclusion

The creek's runoff is not only composed of surface runoff but also of spring waters. Fig. 2 shows for the creek a time shift between the beginning of the discharge peak and the arrival of the precipitation signal (marked red) at the sample spot. The mentioned shift describes the influence of springs during rainfall events, leading to a difference between hydraulic reaction and the arrival of the event water. This dynamic seems similar to a piston flow model.

The local geological situation of an aquiclude covering the karstified aquifer results in special discharge and storage dynamics of the Karst spring. In all samples taken during the 48 hours of monitoring from the small Karst spring, no decisive precipitation influence (event water) was measured. This time lapse of at least 48 hours fits well with the general hydrogeological model, where the recharge area of the big Karst spring of Zeleni Vir is approximately 10 kilometers to the south, in the Ravna Gora, separated from Zeleni Vir by the aquiclude of the overthrusted Permotriassic. It allows also estimating an interspace velocity for the water of the local Karst aquifer less than 5cm/sec.

Moreover the potential of WS-CRDS (Wavelength-Scanned Cavity Ring-Down Spectroscopy) for the creation of high quality isotopic data in hydrological studies was demonstrated.

Acknowledgments

Thanks go to the colleagues at Joanneum Research (Graz) for discussion and valuable scientific input.

CURRICULUM VITAE

Philipp Stadler

Address:	Remygasse 15, A-8020 Graz
Contact:	+43-680-1347587
	philipp.stadler@gmx.at

Personal information

Date of birth:	14.8.1985
Town of birth:	Graz
Nationality:	Austria
Academic Titel:	B.Sc.
Languages	
Mother tongue:	German
Others:	English, Polish



Education

2003	School leaving examination (eq. to A-level) -passed with distinction
2004 – 2005	Study of Forestry , University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna
2005 – 2009	Bachelor study of Geology, University of Vienna – passed with distinction
2009 – 2011	Master study of Applied- and Environmental Geology, University of Vienna

Jobs

2002-2007:	Internship at Nationalpark Kalkalpen (Hydrochemistry)
2003 - 2004:	Austrian Service Abroad in Krakow, Poland
2007:	Internship at Geological Survey of Austria (Hydrogeology)
2008, 2009:	Work for Dr. Meyer - Office for Technical Geology, Vienna (Geophysics)
2008-2011:	Service Contract at Nationalpark Kalkalpen (Hydromorphology)
2010:	Work for Terra Umwelttechnik GmbH, Vienna (Contaminated Soils)
2011:	Insititute for Applied Environmental Education - IFAU (Scholar Group Advisor)
2011:	Internship at Joanneum Research – Institute for Water, Energy and Sustainablility (<i>Hydrogeology</i>))

Additional Qualifications

Blasting Certificate (acquired, Vienna 2009)

Field experience

Appliance of technical tools

Basic knowledge in electronics

Software usage: MS Office, Adobe Photoshop, ESRI ArcGIS, MODFLOW, PHREEQC, MATLAB

Reports and Theses

- STADLER, Ph. (2008) Hydromorphological Survey and Mapping of the Weißenbach Valley Nationalpark Kalkalpen, Final Report Nationalpark GmbH, Vienna.
- STADLER, Ph. (2009) Geological and Hydromorphological Mapping of the Weißenbach Valley -Nationalpark Kalkalpen, unpublished Bachelor Thesis, Department for Environmental Geosciences, University of Vienna.
- STADLER, Ph. (2009) Hydromorphological Survey and Mapping of Krumme Steyrling Nationalpark Kalkalpen, Final Report Nationalpark GmbH, Vienna.
- STADLER, Ph. (2010) Hydromorphological Survey and Mapping of Großer Bach- Nationalpark Kalkalpen, Final Report Nationalpark GmbH, Vienna.

Abstracts

- HÄUSLER, H., STADLER, Ph. (2011) Hydrogeologic investigations in an overthrusted karst aquifer of the Outer Dinarides, Croatia, European Geosciences Union, General Assembly 2011, April 2011, Vienna.
- FRANCISKOVIC-BILINSKI, St., CUCULIC, V., BILINSKI, H., STADLER, Ph., HÄUSLER, H. (2011) Comparison of waters and sediments of Kupa River and Rjecina River rising under the same mountain range, but belonging to two distant watersheds (North-western Croatia), European Geosciences Union, General Assembly 2011, April 2011, Vienna.
- STADLER, Ph. (2009) Hydromorphological classification of semi-natural brooks in NationalparkKalkalpen; European Geosciences Union, General Assembly 2009, April 2009, Vienna.
- STADLER, Ph., STEINWENDER, N., PRÜLLER St., MILLAUER I., PRÖLL E. (2010) Hydromorphological Data Management – From Fieldwork to Database; European Geosciences Union, General Assembly 2010, May 2010, Vienna.
- STADLER, Ph., LEIS, A., STADLER, H., HÄUSLER, H. (2010) Eventmonitoring by means of stable isotopes at an overthrusted Karst aquifer in the Croatian Dinarides, 10th Stable Isotope Network Austria (SINA) Meeting, November 2010, Vienna.
- STADLER, Ph., PRÖLL, E. (2011) Hydromorphology Quantifying a creek's naturalness, European Geosciences Union, General Assembly 2011, April 2011, Vienna.
- STADLER, Ph., LEIS, A., STADLER, H., HÄUSLER, H. (2011) The use of environmental isotopes for eventmonitoring at an overthrusted karst aquifer in the Dinarides, north-western Croatia, European Geosciences Union, General Assembly 2011, April 2011, Vienna.

Project Collaboration

2010-2011: Bilateral Project (HR05/2010) between *Rudjer Boskovic Institute (Zagreb, Croatia),* Division for Marine and Environmental Research and University of Vienna, Department for Environmental Geosciences (Vienna, Austria)

Attended Conferences

European Geosciences Union, General Assembly (Vienna):	2008-2011
Stable Isotope Network Austria (SINA) Meeting (Vienna):	2010
Practical Appliance of Isotopes (ÖWAV) (Vienna):	2011

Philipp fadler

November 2011