

Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse der Kohlensäure in Grund- und Oberflächenwässern des Einzugsgebietes der Agger (Bergisches Land)

Thomas Steuber und Andreas Klinke

Mit 7 Abbildungen und 5 Tabellen

(Manuskripteingang: 17. 5. 1991)

Kurzfassung

An Quell- und Flußwasserproben aus dem Einzugsgebiet der Agger wurden neben den für die Beurteilung der Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichte bedeutsamen Ionenkonzentrationen die Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) des gelösten anorganischen Kohlenstoffs bestimmt. Wegen der überwiegend karbonatarmen Speichergesteine enthielten alle Quellwässer überschüssige, aggressive Kohlensäure. Unterschiedliche Ionenkonzentrationen im Sommer und Winter gehen in erster Linie auf temperaturabhängige Änderungen der Löslichkeit zurück. Ein jahreszeitlich schwankender Einfluß der Bodenbiologie auf die Kohlensäuregehalte konnte nicht nachgewiesen werden. Im Wasser der Agger wurden im Juli 1989 und im Februar 1990 von der Quelle bis zur Mündung jeweils abnehmende CO_2 -Gehalte festgestellt.

Die Isotopenanalysen ergaben für alle Quellwässer eine auf Photosynthese-Prozesse zurückgehende Fraktionierung des Kohlenstoffs. Wechselwirkungen mit festen Karbonaten konnten auch für das Wasser der Wiehler Tropfsteinhöhle isotopisch nicht nachgewiesen werden. Allerdings wurden im Winter an allen Quellwässern stärkere ^{12}C -Anreicherungen als im Sommer ermittelt. Im Flußwasser der Agger — besonders im Unterlauf und im Oberflächenwasser der Agger-Talsperre — wirkt sich der Isotopenaustausch mit atmosphärischem CO_2 aus.

Abstract

Surface and subsurface waters of the River Agger catchment area were investigated for the isotopic composition of dissolved inorganic carbon. This included the determination of ion concentrations which are relevant for the hydrochemistry of carbon dioxide. As the substrate is mainly composed of non-calcareous rocks and soils poor in carbonate, most spring waters yielded a considerable CO_2 -excess. The seasonal variation of ion concentrations is caused by varying temperature dependent solubilities. The decrease of CO_2 -concentrations along River Agger revealed a similar pattern during different flow rates of July 1989 and February 1990.

Isotopic analyses of spring waters noted the effects of phytogene fractionations which caused low $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -ratios. An isotopic exchange of CO_2 with solid carbonates is not evident even for catchment areas of limestone lithologies. However, the dissolved inorganic carbon of spring waters proved to be more ^{12}C -enriched during winter when compared to the summer months. Isotopic exchanges of CO_2 between river and atmosphere is evident in the Agger.

Einleitung

Kohlensäure ist mit verschiedenen Konzentrationen in allen Grund- und Oberflächenwässern gelöst, denn diese stehen im allgemeinen mit einer Gasphase, die unterschiedlich hohe Anteile an Kohlendioxid enthalten kann, im chemischen Gleichgewicht. Für die Löslichkeit von CO_2 in Wasser ist deshalb, neben der Konzentration der gelösten Erdalkalien, besonders der CO_2 -Partialdruck dieser Gasphase ausschlaggebend. Er kann in den oberen Bodenschichten wegen der Wurzelatmung und mikrobieller Umsetzung organischer Substanz bis auf 11,5 % ansteigen (ATKINSON 1977); in der Atmosphäre beträgt er hingegen nur 0,036 %.

Eine andere CO_2 -Quelle, insbesondere in Karstgebieten, sind indirekt Kalksteine oder Dolomite der wasserspeichernden Gesteinsverbände. Werden diese Karbonate gelöst, so dissoziieren die dabei gebildeten Bikarbonate teilweise zu CO_2 , das zur Erhaltung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichts physikalisch im Wasser gelöst bleibt.

Wichtige Hinweise zur Herkunft des CO_2 geben die Verhältnisse der stabilen Kohlenstoff-Isotope ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) der Kohlensäure und ihrer Dissoziationsprodukte. So führen mit Photosynthese-Reaktionen einhergehende Fraktionierungen zu einer Anreicherung von ^{12}C in organischen Substanzen, wodurch auch das beim mikrobiellen Abbau, thermischer Zersetzung oder bei der Wurzelatmung freiwerdende CO_2 isotopisch markiert ist. Das atmosphärische Kohlendioxid-Reservoir ist demgegenüber gut durchmischt; sein Isotopenverhältnis kann als kon-

stant angesehen werden und hat sich seit dem Archaikum nicht nennenswert verändert (VEIZER & HOEFS 1976).

Bei offenen Gewässern muß der Isotopenaustausch zwischen phyto- und atmosphärischem CO_2 in Betracht gezogen werden. Wegen solcher Austauschvorgänge sind die Isotopenverhältnisse des atmosphärischen CO_2 und die des gelösten anorganischen Kohlenstoffs im Meerwasser bestimmt. Marine Kalksteine werden deshalb meistens im isotopischen Gleichgewicht mit dem CO_2 der Atmosphäre gebildet. Entsprechende Austauschgleichgewichte können sich allerdings auf in abflußlosen Endseen einstellen (JUX & STEUBER 1990). Im Einzugsgebiet der Agger sind Kalksteine oder Dolomite allerdings wenig verbreitet und auch der Löß ist bis auf kleinere Vorkommen weitgehend entkalkt. Ausgasungen von vulkanischem CO_2 , die in der Eifel und im Siebengebirge weit verbreitet sind, wurden so weit nördlich nicht bekannt (KNETSCH 1939) und sind für den Kohlen säurehaushalt der Grundwässer wohl nicht von Bedeutung. Es dürften also vor allem biologische Prozesse für die Isotopenverhältnisse der Kohlen säure ausschlaggebend sein. Dies wurde auch bereits für das Grundwasser der Mittelterassenschotter des Rheins bei Köln nachgewiesen (BERTRAM et al. 1993).

In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, inwieweit unterschiedliche biogene CO_2 -Produktionsraten, z. B. die Abnahme der Bodenatmung in den Wintermonaten (BERTRAM 1986), ihren Niederschlag in den Isotopenverhältnissen der Quellwässer finden. Weiterhin sollte untersucht werden, ob im Flußwasser der Agger Wechselwirkungen mit dem CO_2 der Atmosphäre oder vielmehr ebenfalls biologische Prozesse für die Isotopenverhältnisse bestimmend sind.

Entsprechende Untersuchungen zur Isotopen-Hydrochemie des Kohlenstoffs sind wichtige Grundlagen zur Bewertung der $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse fossiler terrestrischer und limnischer Karbonate, die paläoklimatische Veränderungen oder anthropogene Eingriffe anzeigen können (z. B. JUX & STEUBER 1990, HENTZSCH 1990, MANZE & BRUNNACKER 1977). Außerdem liefern die natürlichen isotopischen Markierungen für die Wasserwirtschaft nützliche Hinweise zur Herkunft aggressiver Kohlen säure, so daß gegebenenfalls Schäden, die durch ihre korrodierenden Eigenschaften zu erwarten sind, vermieden werden können.

Untersuchungsmaterial und Methodik

Im Rahmen dieser Fragestellung wurden im Juni und Juli 1989 und im Februar 1990 Wasserproben von Quellen im Einzugsgebiet der Agger untersucht (Tab. 1, Abb. 1). Dabei wurde auch

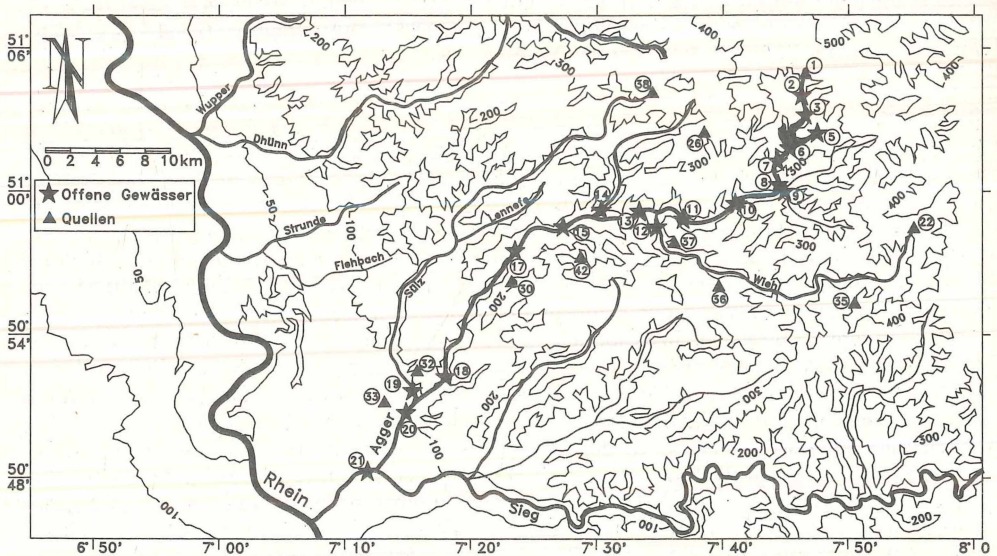


Abbildung 1: Lage der Probeentnahmestellen

eine Quelle nahe der Wiehler Tropfsteinhöhle, die ihr Wasser aus verkarsteten Riffkalksteinen in den mitteldevonischen Mühlenberg-Schichten bezieht, berücksichtigt. Außerdem wurde das Wasser der Agger jeweils innerhalb eines Tages (am 27. 7. 89 und am 16. 2. 90) von der Quelle bis zur Mündung in die Sieg an 21 Entnahmestellen (Abb. 1) beprobt.

Die Probenentnahme der Quellwässer erfolgte im Sommer 1989 während einer relativ trockenen Periode; viele Wasseraustritte waren versiegt oder ihre geringe Schüttung ließ keine sicheren Meßdaten erwarten. Im Februar 1990 führte die Agger wegen des Abschmelzens von Schnee bedeutend mehr Wasser als sonst. Teilweise stark erhöhte Schüttungsraten waren zu dieser Zeit besonders bei den Stauquellen festzustellen. Untersuchungen der Sauerstoff-Isotopenverhältnisse der Quellwässer und des Schnees zeigten allerdings, daß trotz der begrenzten Größe der Aquifere kein infiltriertes Schmelzwasser ausfloß, denn die Sauerstoff-Isotopenverhältnisse der Wässer wichen nicht von früher ermittelten Werten ab, obwohl der abschmelzende Schnee isotopisch deutlich anders markiert war (STEUBER & KLINKE 1991).

Im Gelände wurden neben pH und Temperatur auch Gesamthärte, Karbonathärte und CO₂-Konzentration der Wässer bestimmt. Auf die sofortige Ermittlung des Gehaltes an gelöstem Kohlendioxid wurde großer Wert gelegt, weil sich — z. B. durch Erwärmung während des Transportes — die entsprechenden Konzentrationen und damit auch die ¹³C/¹²C-Verhältnisse verändern können.

Gelöste Karbonate, Bikarbonate und CO₂ wurden in einem Liter Wasser durch Hinzugabe von etwa 10 ml ammoniakalischer, gesättigter Ba(OH)₂-Lösung ausgefällt. Die überstehende Flüssigkeit wurde später im Labor dekantiert, der Rückstand getrocknet und das so gewonnene BaCO₃ anschließend in einer Vakuumapparatur mit H₃PO₄ versetzt. Das entstandene CO₂ diente zur massenspektrometrischen Bestimmung der ¹³C/¹²C-Verhältnisse.

Letztere werden nicht als absolute Isotopenverhältnisse sondern als δ-Werte, bezogen auf einen Standard (PDB), angegeben:

$$\delta \text{ in } \text{‰} = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \times 1000 \quad (1).$$

$$R = \text{Isotopenverhältnis } ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$$

Die Zusammensetzung des international üblichen PDB-Standards entspricht in etwas den Isotopenverhältnissen mariner Kalksteine. Die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse beträgt 0,2 ‰ δ¹³C.

Hydrochemische Befunde

Quellwässer: Bei den untersuchten Wasseraustritten (Tab. 1, Abb. 1) handelt es sich vor allem um perennierende, teilweise auch nur periodisch schüttende Stauquellen, die aus relativ flachen Speichern der Verwitterungsdecken gespeist werden. Kluftquellen können demgegenüber an einem ausgeglicheneren Jahresgang der Temperatur und gleichmäßigeren Schüttungsraten erkannt werden. Das gilt besonders für die Karstquelle der Wiehler Tropfsteinhöhle (A 36, Tab. 1), deren konstante Wassertemperatur auf einen ausgedehnten, tiefliegenden Speicher ver-

Tabelle 1: Lage und Bezeichnung der untersuchten Wasseraustritte.

Nr.	Lage	Typ	
Länge	Breite		
A1	7° 39'00''	51° 05'30''	Stauquelle
A22	7° 47'00''	50° 58'20''	Stauquelle
A26	7° 31'30''	51° 02'30''	Kluftquelle
A30	7° 31'00''	50° 54'35''	Stauquelle
A32	7° 13'25''	50° 51'50''	Stauquelle
A33	7° 11'10''	50° 51'00''	Stauquelle
A35	7° 42'40''	50° 55'30''	Stauquelle
A36	7° 42'45''	50° 56'20''	Karstquelle
A37	7° 30'15''	50° 58'10''	Kluftquelle
A38	7° 30'00''	51° 05'00''	Stauquelle
A42	7° 23'30''	50° 57'35''	Stauquelle

weist, der von den Temperaturschwankungen der oberflächennahen Bodenschichten nicht beeinflusst wird (Tab. 2).

Die relativ schlechten Pufferungskapazitäten der überwiegend karbonatfreien Verwitterungsdecken des Bergischen Landes kommen in geringen Ionenkonzentrationen und niedrigen pH-Werte der meisten untersuchten Wässer zum Ausdruck (Tab. 2). Deutlich davon zu unterscheiden sind die Karstquelle bei Wiehl und der Wasseraustritt unterhalb eines nicht vollständig entkalkten Lößvorkommens bei Lohmar-Heppenberg (A32, Tab. 1, Abb. 1), die erwartungsgemäß höhere Konzentrationen der Erdalkalien und nur wenig vom Neutralpunkt abweichende pH-Werte aufweisen. Erhöhte Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Konzentrationen der Aggerquelle (A1) führen übrigens auf die mergelig-kalkigen Ablagerungen der *cultrijugatus*-Schichten in ihrem Einzugsgebiet zurück.

Die Gehalte an gelösten Erdalkalien sind offensichtlich im Jahresgang Schwankungen unterworfen. Höhere Konzentrationen in der warmen Jahreszeit werden dabei durch die gestiegenen Löslichkeiten bei höheren Temperaturen verursacht.

Im Hinblick auf die Isotopenverhältnisse des gelösten anorganischen Kohlenstoffs sind natürlich die Konzentrationen der Dissoziationsprodukte der Kohlensäure von besonderem Interesse. Fast alle untersuchten Wässer enthalten freie Kohlensäure, d. h. einen CO_2 -Überschuß, der zur Aufrechterhaltung des Kalk-Kohlensäure Gleichgewichtes nicht benötigt wird. Diese Wässer können also feste Karbonate lösen. Die CO_2 -Gleichgewichts-Konzentrationen ($c\text{CO}_{2\text{eq}}$) wurden nach dem TILLMANSchen Gesetz berechnet:

$$c\text{CO}_{2\text{eq}} = \frac{K}{f} \cdot c^2\text{HCO}_3^- \cdot c\text{Ca}^{2+} \quad (2).$$

Dabei bezeichnet k die zusammengefaßten Gleichgewichtskonstanten ($k_{\text{H}_2\text{CO}_3}$, $k_{\text{HCO}_3^-}$, k_{CaCO_3}), f berücksichtigt die Ionenstärken nach HÄSSELBARTH (1963), SHEDLOWSKY & MACINNES (1935), HARNES & SHOLES (1941) und LARSON & BUSWELL (1942).

Die CaCO_3 -lösenden oder -abscheidenden Eigenschaften der untersuchten Quellwässer werden deutlich, wenn CO_2 -Sättigungsindices und CaCO_3 -Sättigungsindices gegeneinander aufgetragen werden (Abb. 2). Diese Indices ergeben sich aus:

$$\text{CO}_2\text{-SI} = c\text{CO}_{2\text{equ}} - c\text{CO}_{2r} \quad (3)$$

und

$$\text{CaCO}_3\text{-SI} = \text{pH} - (\text{pK} - \lg c\text{Ca}^{2+} - \lg c\text{HCO}_3^- + \lg f_L) \quad (4).$$

Hierbei sind $c\text{CO}_{2r}$ die im Feld ermittelten CO_2 Konzentrationen, pK die kombinierten Gleichgewichtskonstanten (LANGELIER 1936) und $\lg f_L$ die Korrekturfaktoren für unterschiedli-

Tabelle 2: Ionenkonzentrationen (mg/l), Kalzit- und CO_2 -Sättigungsindices und Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse (‰ PDB) von Quellwässern aus dem Einzugsgebiet der Agger (S = Sommer 1989, W = Winter 1989/90).

Probe	Temp.	pH	Ca^{2+}	Mg^{2+}	CO_2	HCO_3^-	Cc.SI	CO_2SI	$\delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3}$	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$
A1/S	15.5	7.41	32.1	15.0	3.5	84.9	-0.43	-0.12	-12.82	-21.25
A26/S	9.3	7.23	28.6	5.4	7.9	82.8	-0.82	-0.33	-14.81	-23.24
A32/S	14.2	7.41	50.0	16.9	8.8	148.1	-0.03	-0.24	-11.31	-19.65
A35/S	10.1	6.30	7.1	3.5	21.1	21.8	-2.90	-0.96	-21.98	-25.43
A36/S	8.9	7.17	62.1	8.6	15.4	180.8	-0.22	-0.46	-13.21	-21.81
A37/S	9.1	6.66	14.3	2.7	28.2	39.2	-2.02	-1.28	-18.86	-23.17
A38/S	12.2	6.95	24.3	6.7	26.4	61.0	-1.23	-1.19	-20.45	-25.88
A1/W	5.8	7.10	14.0	2.6	9.7	39.2	-2.06	-0.44	-16.63	-23.88
A22/W	5.0	4.95	7.8	11.3	23.8	21.8	-4.77	-1.08	-22.95	-26.32
A26/W	6.5	6.15	9.3	0.5	11.4	26.1	-3.34	-0.52	-19.17	-24.98
A30/W	7.3	5.30	9.3	3.3	30.8	26.1	-4.18	-1.40	-25.76	-28.83
A32/W	6.6	6.33	56.8	5.7	22.9	159.0	-1.64	-0.88	-17.14	-25.30
A33/W	6.3	5.63	9.3	1.2	37.0	26.1	-3.87	-1.68	-19.70	-22.34
A35/W	4.9	4.79	4.7	0.7	16.7	13.1	-5.33	-0.76	-23.14	-26.09
A36/W	9.0	6.66	68.4	2.6	18.5	191.6	-1.09	-0.54	-15.16	-23.61
A37/W	7.3	5.72	13.2	0.9	23.8	37.0	-3.45	-1.08	-20.53	-25.25
A38/W	5.9	6.10	15.6	2.1	22.9	45.6	-2.97	-1.04	-21.13	-26.49
A42/W	7.6	6.72	10.1	0.0	3.5	28.3	-2.67	-0.16	-22.43	-30.71

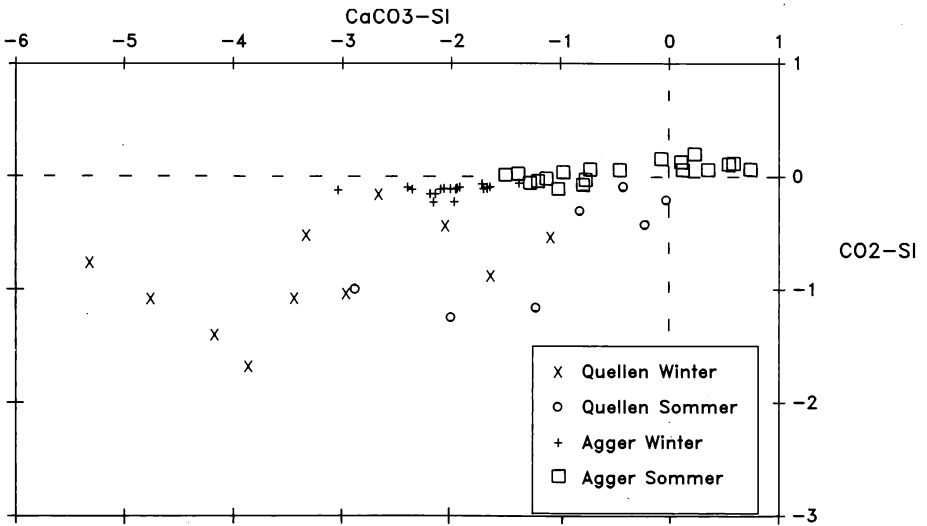


Abbildung 2: CO₂- und CaCO₃-Sättigungsindices. Punkte im linken unteren Quadranten markieren CaCO₃-aggressive Wässer, Punkte im rechten oberen Quadranten solche mit CaCO₃-abscheidendem Chemismus.

che Ionenstärken (LANGELIER 1936). Alle Konzentrationen wurden in mval/l eingesetzt. Negative Indices kennzeichnen demnach Wässer, die überschüssige Kohlensäure enthalten bzw. CaCO₃ lösen können.

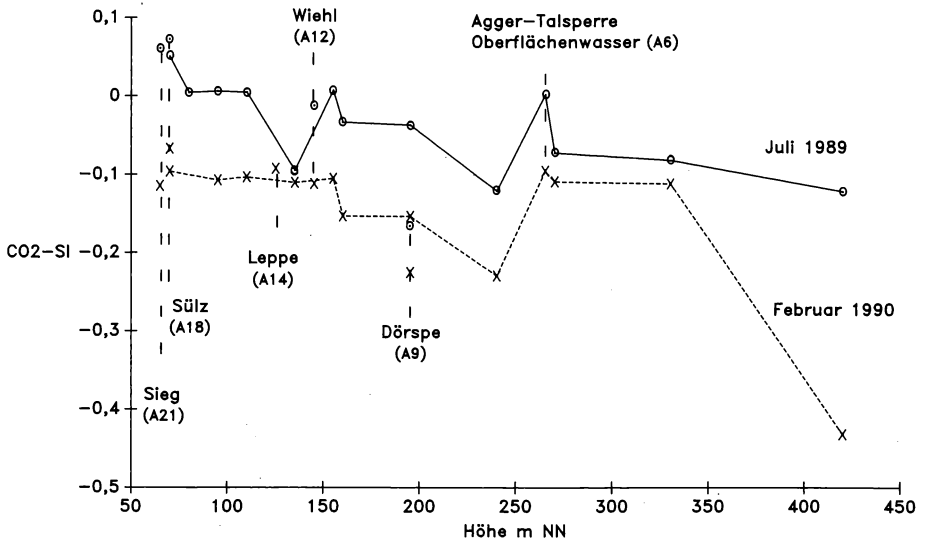
Erwartungsgemäß weisen die Quellwässer aus karbonatischen Speichern eine geringere Aggressivität gegenüber CaCO₃ und einen geringeren CO₂-Überschuß auf, als die schlechter gepufferten Wässer aus karbonatarmen Speichern (Tab. 2). Außerdem zeigt sich, daß während der Wintermonate die höhere Löslichkeit von CO₂ bei niedrigeren Temperaturen zu einer höheren Aggressivität gegenüber CaCO₃ führt (Abb. 2). Eine Abnahme der Bodenatmungs-raten in der kalten Jahreszeit schlägt sich also zumindest quantitativ nicht in den Quellwässern nieder.

Flußwasser: Kalzium- und Magnesiumkonzentrationen des Aggerwassers spiegeln im Sommer und Winter die unterschiedlich hohen Werte wider, die auch an den Quellwässern im Einzugsgebiet festgestellt wurden.

Andere Zusammenhänge müssen beim Kohlensäure-Chemismus des Flußwassers der Agger und ihrer Nebenflüsse berücksichtigt werden. Im Unterschied zu den Quellwässern tritt gelöstes CO₂ im Wasser der Agger in viel geringeren Konzentrationen auf (Tab. 3). Dies äußert sich auch in den CO₂ und CaCO₃ Sättigungsindices, die nur wenig vom Gleichgewicht abweichen (Abb. 2). Ausschlaggebend dafür ist die Einstellung des Gleichgewichtes mit dem gegenüber der Bodenluft niedrigen CO₂-Partialdruck der Atmosphäre.

Einige Wechselwirkungen im Kohlensäure-Gleichgewicht werden deutlich, wenn der Gehalt an aggressivem CO₂ im Verlauf der Agger betrachtet wird (Abb. 3). Zur Zeit der Proben-nahme im Sommer 1989 nahmen die CO₂-Sättigungsindices von der Quelle bis zur Mündung in die Aggertalsperre allmählich zu, ohne daß sich allerdings das Gleichgewicht einstellte. Im Oberflächenwasser, direkt vor der Staumauer, fand sich dann allerdings keine überschüssige Kohlensäure mehr, wohingegen im Talsperren-Abfluß erneut ein negativer Index festgestellt wurde. Dieser CO₂-Überschuß ist vermutlich auf biogene Aktivität im Tiefenwasser des Stau-sees zurückzuführen.

Die CO₂ Sättigungsindices gingen im weiteren Flußverlauf wieder auf null zurück. Während die Mischung mit dem stärker kohlensäurehaltigen Wasser der Dörpse keinen erkennbaren Einfluß auf die Verhältnisse in der Agger hat, machen sich solche flußabwärts der Wiehl-Mündung deutlich durch einen negativen Indexwert bemerkbar. Der Zufluß des relativ stark

Abbildung 3: CO₂-Sättigungsindizes der Agger und ihrer wichtigsten Zuflüsse.Tabelle 3: Ionenkonzentrationen (mg/l), Kalzit- und CO₂-Sättigungsindizes und Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse (‰ PDB) von Flußwasser der Agger (S = Sommer 1989, W = Winter 1989/90).

Probe	Temp.	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	CO ₂	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Ce.SI	CO ₂ SI	δ ¹³ C _{BaCO₃}	δ ¹³ C _{CO₂}
A1/S	15.5	7.41	32.1	15.0	3.5	84.9		-0.43	-0.12	-12.82	-21.25
A2/S	13.1	7.54	33.6	13.4	2.6	87.1		-0.75	-0.08	-12.64	-21.47
A5/S	15.8	7.48	17.9	7.8	2.6	45.7		-1.27	-0.11	-13.92	-22.12
A6/S	21.6	8.49	17.9	2.6	0.0	39.2	4.2	-0.29	0.00	-8.20	-15.84
A7/S	14.4	7.5	32.1	5.6	3.5	87.1		-0.77	-0.12	-14.73	-23.29
A8/S	9.6	7.57	14.3	6.9	0.9	39.2		-1.49	-0.04	-12.35	-21.69
A9/S	19.4	7.22	32.1	2.2	4.4	74.0		-0.99	-0.17	-11.14	-18.94
A10/S	14.4	7.38	19.3	7.8	0.9	45.7		-1.37	-0.03	-11.91	-20.75
A11/S	15.7	7.96	23.6	3.0	0.0	41.4		-0.71	0.01	-9.84	-18.79
A13/S	17.6	7.18	25.0	3.0	2.6	74.0		-1.18	-0.09	-10.55	-18.82
A14/S	18.8	7.87	46.4	0.4	0.0	108.9		-0.04	0.10	-8.20	-16.80
A15/S	19.3	8.85	23.6	8.2	0.0	58.8	6.5	0.29	0.00	-9.89	-17.71
A17/S	21.2	9.41	21.4	10.4	0.0	69.7	7.9	0.92	0.01	-9.85	-17.49
A18/S	21.6	9.08	21.4	7.4	0.0	56.6	6.3	0.52	0.00	-14.70	-22.31
A19/S	20.2	7.81	57.1	6.9	3.5	148.1		0.14	0.07	-10.99	-19.13
A20/S	21.4	8.68	32.1	5.6	0.0	87.1		0.58	0.05	-12.02	-21.41
A21/S	21.8	8.67	32.1	8.2	0.0	95.8		0.61	0.06		
A1/W	5.8	7.10	15.2	9.8	9.7	39.2		-2.04	-0.43	-16.63	-23.88
A2/W	5.6	6.90	15.2	15.5	2.6	39.2		-2.25	-0.11	-13.71	-22.89
A3/W	5.0	7.22	16.9	6.4	2.6	43.6		-1.85	-0.12	-13.50	-22.84
A5/W	5.0	6.90	5.1	9.5	2.6	13.1		-3.19	-0.12	-18.76	-26.49
A6/W	3.8	6.80	12.7	10.5	2.2	32.1		-2.55	-0.10	-10.87	-20.25
A7/W	4.3	6.78	16.9	7.5	5.3	43.6		-2.31	-0.23	-10.86	-19.51
A8/W	4.5	6.88	14.4	10.3	3.5	37.0		-2.34	-0.15	-11.16	-20.11
A9/W	5.9	6.85	18.6	7.3	5.3	47.9		-2.11	-0.23	-12.43	-21.05
A10/W	5.5	6.90	14.4	8.6	3.5	37.0		-2.29	-0.15	-12.27	-21.11
A11/W	5.6	7.16	18.6	7.3	2.6	47.9		-1.81	-0.11	-10.88	-20.22
A12/W	5.9	7.03	15.2	9.2	2.6	39.2		-2.11	-0.11	-13.83	-22.98
A14/W	6.1	7.00	22.8	4.6	2.6	58.8		-1.79	-0.11	-8.02	-17.44
A15/W	5.3	6.85	19.5	6.6	2.6	50.1		-2.09	-0.10	-11.73	-21.14
A17/W	5.1	6.81	17.8	7.6	2.6	45.7		-2.21	-0.11	-12.00	-21.36
A19/W	5.4	6.75	28.8	1.0	2.6	74.0		-1.86	-0.07	-12.24	-21.88
A20/W	5.3	6.77	22.0	5.1	2.6	56.6		-2.07	-0.10	-12.13	-21.62
A21/W	5.0	6.75	13.5	10.2	2.6	34.8		-2.51	-0.11	-12.74	-21.88

an CO₂ untersättigten Wassers der Leppe wirkt sich weniger stark aus. Im Unterlauf wurde schließlich, ebenso wie in der Sülz und der Sieg, ein CO₂-Defizit festgestellt, möglicherweise verursacht durch die in der warmen Jahreszeit erhöhten Photosyntheseraten.

Bei der Bewertung dieser Ergebnisse muß berücksichtigt werden, daß durch die Mischung von Wässern mit unterschiedlichem Chemismus relativ große Menge an Kohlensäure sowohl gebunden als auch freigesetzt werden können (BÖGLI 1969); die dabei auftretenden Änderungen der Kohlensäure-Konzentrationen lassen sich demnach nicht lediglich durch die Mischung unterschiedlicher Konzentrationen erklären.

Im Winter war eine ähnliche Verteilung der CO₂-Gehalte festzustellen, jedoch lagen die Gehalte an überschüssiger Kohlensäure durchweg höher, und es war überall eine CaCO₃ Untersättigung festzustellen (Tab. 3, Abb. 3). Dies kann auf höhere CO₂-Konzentrationen der Quellwässer und verminderten biologischen CO₂-Verbrauch im Wasserkörper zurückgeführt werden.

Während der Probenentnahme im Sommer wurden — besonders bei Derschlag — hohe pH-Werte festgestellt, die auf anthropogene Verschmutzungen zurückzuführen sind. Wegen dieser niedrigen Wasserstoff-Ionenkonzentrationen des Flußwassers müssen auch die Karbonat-Ionen, die ab pH 8,2 am Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht teilnehmen, als Dissoziationsprodukte der Kohlensäure berücksichtigt werden (Tab. 3).

Isotopenverhältnisse des gelösten Kohlenstoffs

Wird Kohlendioxid im Wasser gelöst und dissoziiert — je nach pH — zu Bikarbonat und Carbonat, so treten temperaturabhängige Verschiebungen der Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse auf. Es stellt sich nicht nur ein chemisches, sondern auch ein Isotopen-Gleichgewicht ein, wobei für die unterschiedlichen Anionen verschiedenen Fraktionierungen wirksam werden (Tab. 4, Abb. 4). Allerdings benötigt die Einstellung dieser Gleichgewichte einige Zeit, so z. B. zwischen gasförmigem CO₂ und gelösten Bikarbonaten — je nach Temperatur — etwa einen Monat (MOOK 1968).

Tabelle 4: Fraktionierungen der Kohlenstoff-Isotope (‰) im Kalk-Kohlensäure Gleichgewicht (MOOK 1968, MOOK et al. 1974), T in °Kelvin:

CO _{2g} -CO _{2aq}	=	-0,373 · 1000/T + 0,19
HCO ₃ ⁻ -CO _{2g}	=	-9,483 · 1000/T + 23,89
HCO ₃ ⁻ -CO _{2aq}	=	-9,866 · 1000/T + 24,12
HCO ₃ ⁻ -CO ₃ ²⁻ aq	=	-0,074 · T + 20,85

Die Kenntnis der temperaturabhängigen Fraktionierungen erlaubt es, am Bariumkarbonat ermittelte Isotopenverhältnisse auf die des gasförmigen CO₂ (CO_{2g}) umzurechnen, das mit der gelösten Kohlensäure im Gleichgewicht steht. Dies ist allerdings nur dann möglich, wenn die Anteile von CO_{2aq}, HCO₃⁻ und CO₃²⁻ in der Wasserprobe bekannt sind, denn die Fraktionierungen müssen auf die jeweiligen Molaritäten bezogen werden. Die δ¹³C_{CO_{2g}}-Werte wurden deshalb folgendermaßen berechnet:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}} = \frac{\epsilon_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2\text{aq}} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}}{m_{\text{CO}_2} + m_{\text{HCO}_3^-}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3} - \epsilon_{\text{CO}_2\text{g} - \text{CO}_2\text{aq}} (5)$$

und bei basischen Wässern unter Berücksichtigung der CO₃²⁻-Ionen

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}} = \frac{\epsilon_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_3^{2-}\text{aq}} \cdot m_{\text{CO}_3^{2-}\text{aq}}}{m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{2-}\text{aq}}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3} + \epsilon_{\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2\text{g}} (6)$$

Wegen der pH-Abhängigkeit der Anionenkonzentrationen der Kohlensäure sind die am Bariumkarbonat ermittelten δ-Werte wenig aussagekräftig. Entsprechend den Isotopenfraktionierungen (Abb. 4) müssen an sauren Wässern mit hohem CO_{2aq}-Anteil negativere δ¹³C_{BaCO₃}-Werte gemessen werden, als an solchen mit höherem pH und HCO₃⁻-Anteil, wenn beide mit CO₂ gleicher Isotopengehalte im Gleichgewicht stehen.

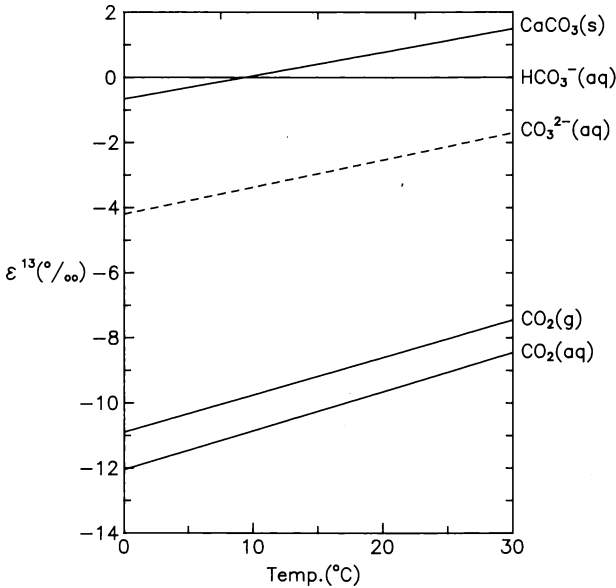


Abbildung 4: Fraktionierungen der Kohlenstoffisotope im Kalkstein-Kohlensäure-Gleichgewicht (nach Mook 1968).

Dies wird deutlich, wenn die $\delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3}$ -Werte auf den pH der jeweiligen Wasserprobe bezogen werden (Abb. 5). Bei pH 8,2 enthält Wasser mit geringer Ionenkonzentration fast nur Bikarbonat als Dissoziationsprodukt der Kohlensäure. Im isotopischen Gleichgewicht mit CO_2g von -25 ‰ ergäbe sich also bei pH 8,2 und 15 °C ein $\delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3}$ von $-15,97$ ‰ (5). Die Verschiebung der $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}}$ -Werte mit steigendem pH in den untersuchten Wässern zeichnet also die Isotopenfraktionierungen im Kohlensäure-Gleichgewicht nach und deutet auf ein CO_2g mit etwa -20 bis -30 ‰ $\delta^{13}\text{C}$. Diese Interpretation berücksichtigt allerdings nicht die überschüssige Kohlensäure, so daß eine genaue Ermittlung von $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}}$ nach (5) und (6) erfolgen muß.

Tabelle 5: $\delta^{13}\text{C}$ der wichtigsten CO_2 Quellen (‰ PDB, nach DEINES 1980, VEIZER & HOEFS 1976).

C4-Pflanzen	—19 bis —6
C3-Pflanzen	—34 bis —24
Boden- CO_2 (C3 und C4 Pflanzen)	—29 bis —10
atmosphärisches CO_2	—9 bis —7
endogenes CO_2	—8 bis —4
devonische Kalksteine und Dolomite	—2 bis +2

Ein Vergleich mit den δ -Werten der in Frage kommenden CO_2 -Quellen (Tab. 5) zeigt, daß die Kohlensäure aller untersuchten Grundwässer in erster Linie Photosynthese-Prozesse zuzuschreiben ist. Dabei ist anzumerken, daß man bei den höheren Pflanzen sogenannte C3- und C4-Formen unterscheiden muß (BENDER 1971), bei denen unterschiedliche Fraktionierungen des atmosphärischen CO_2 wirksam werden (Tab. 5). In gemäßigten Klimaten überwiegen jedoch die C3-Pflanzen. Eine verbreitete C4-Kulturpflanze ist der Mais, dessen Anbau im Einzugsgebiet der untersuchten Quellen aber nicht festgestellt wurde. Die Untersuchungsbefunde bestätigen für das Boden- CO_2 eine Wertespanne, wie sie für C3-Pflanzen typisch ist.

Quellwässer: Der anorganische gelöste Kohlenstoff der untersuchten Quellwässer kann — wie gesagt — durchweg auf die Fraktionierungen während der Photosynthese von C3-Pflanzen

zen zurückgeführt werden. Auch das Karstwasser bei Wiehl und andere Quellwässer (A1, A32), deren relativ hohen Härtegrade und Erdalkali-Konzentrationen die Lösung fester Karbonate anzeigen, unterscheiden sich isotopisch nicht von den anderen Wasseraustritten. Nach der Reaktion $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ (7) gelangen pro gelöstes Molekül CaCO_3 zwei Bikarbonat-Anionen ins Wasser, wobei der vom CO_2 stammende Kohlenstoff isotopisch „leichter“ ist, als der des CaCO_3 . Also müßte an den Bikarbonaten ein Mittelwert gemessen werden. Nun muß allerdings der fortwährende Isotopenaustausch mit dem CO_2 der Bodenluft berücksichtigt werden; denn den geringen Mengen fester Karbonate, die gelöst werden und durch „schweren“ Kohlenstoff natürlich markiert sind, steht ein relativ großes, ständig erneuertes Reservoir an phyto-genem CO_2 gegenüber. Deshalb ist in gegenüber CO_2 offenen Systemen die Kalksteinlösung für die Isotopenverhältnisse der Kohlensäure im Wasser nicht ausschlaggebend (DEINES et al. 1974). Die abweichenden $\delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3}$ -Werte, wie sie auch an Karstwässern der Bergisch Gladbach-Paffrather Kalkmulde gefunden wurden (JUX & SIMON 1990), sind lediglich auf die hohen Bikarbonat-Anteile bei ausgeglichenem pH zurückzuführen.

Bei genauerer Betrachtung der Meßergebnisse zeigt sich, daß im Winter 1989/90 an allen Quellwässern „leichtere“ Isotopenverhältnisse gemessen wurden als im Sommer 1990 (Abb. 6). Möglicherweise ist dies auf temperaturabhängige biogene Fraktionierungen zurückzuführen, die bei der CO_2 -Produktion in den Böden oder bei mikrobiellen Umsetzungen im Grundwasser wirksam werden. Bislang gibt es nur wenige Untersuchungen zur jahreszeitlichen Variationen $\delta^{13}\text{C}$ des aus Böden emittierten CO_2 (z. B. RIGHTMIRE 1978). Jedenfalls ist ein Isotopenaustausch mit atmosphärischem CO_2 , das während der Wintermonate in die Bodenluft eindringen könnte, an den Isotopenverhältnissen der Kohlensäure der austretenden Grundwässer nicht festzustellen.

Flußwasser: Ein Isotopenaustausch zwischen dem phyto-genem CO_2 der Quellwässer und atmosphärischem CO_2 ist aus den $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ - und $\delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3}$ -Werten des Flußwassern ersichtlich (Tab. 3, Abb. 7); allerdings sind die δ -Werte nur geringfügig weniger negativ als die der Quellwässer. Das erklärt sich aus der bereits erwähnten relativ langen Zeitspanne, die für die Einstellung der Isotopengleichgewichte benötigt wird. Das Oberflächenwasser der Agger-Talsperre (A5, Abb. 7) zeigt diesen Effekt mit $-15,84 \text{‰} \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ im Juli 1989 allerdings deutlicher. In

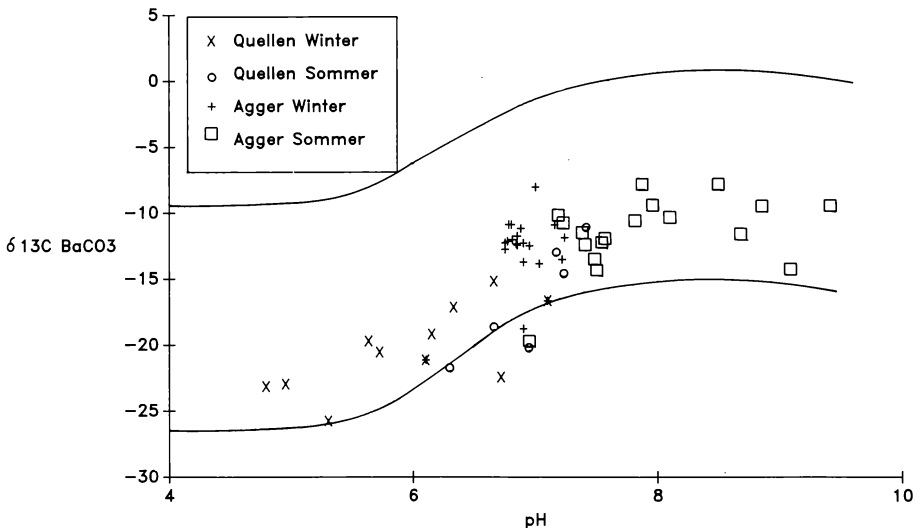


Abbildung 5: $\delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3}$ in Abhängigkeit von der Wasserstoff-Ionenkonzentration der Quellwässer. Die obere Kurve kennzeichnet $\delta^{13}\text{C}_{\text{BaCO}_3}$ -Werte, die ermittelt würden, wenn Wasser mit unterschiedlichem pH mit atmosphärischem CO_2 (-8‰) im chemischen- und Isotopen-Gleichgewicht stehen, die untere gibt die Verhältnisse für Boden- CO_2 mit -25‰ wieder.

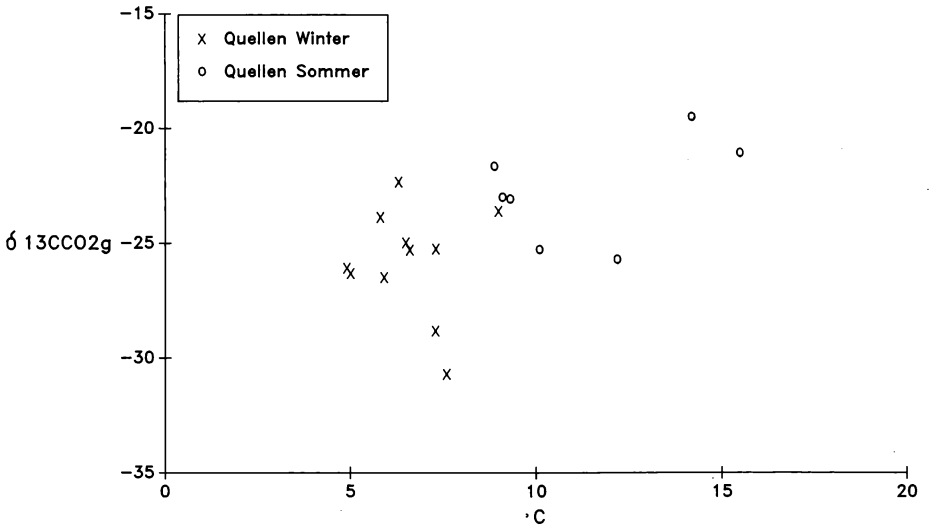


Abbildung 6: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}}$ der Quellwässer in Abhängigkeit von der Wassertemperatur.

diesem Zusammenhang muß berücksichtigt werden, daß auch stehende Gewässer nicht nur dem CO_2 -Partialdruck der Atmosphäre, sondern auch dem des im Wasserkörper produzierten CO_2 unterliegen, was besonders für die Bewertung der δ -Werte des Talsperren-Abflusses gilt. Offensichtlich wird in den tieferen Wasserschichten während des Sommers durch den bakteriellen Abbau organischer Substanz isotopische „leichtes“ CO_2 freigesetzt, das nicht mit der Atmosphäre austauschen kann und sich deshalb durch einen deutlich negativeren $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ -Wert vom Oberflächenwasser unterscheidet. Im Februar 1990 stellten sich die Verhältnisse anders dar; denn in dem nunmehr kalten Talsperren-Abfluß wurden geringere ^{12}C -Anreicherungen festgestellt als im Oberflächenwasser. Dafür sind möglicherweise Mischungsvorgänge im Wasserkörper der Talsperre ausschlaggebend.

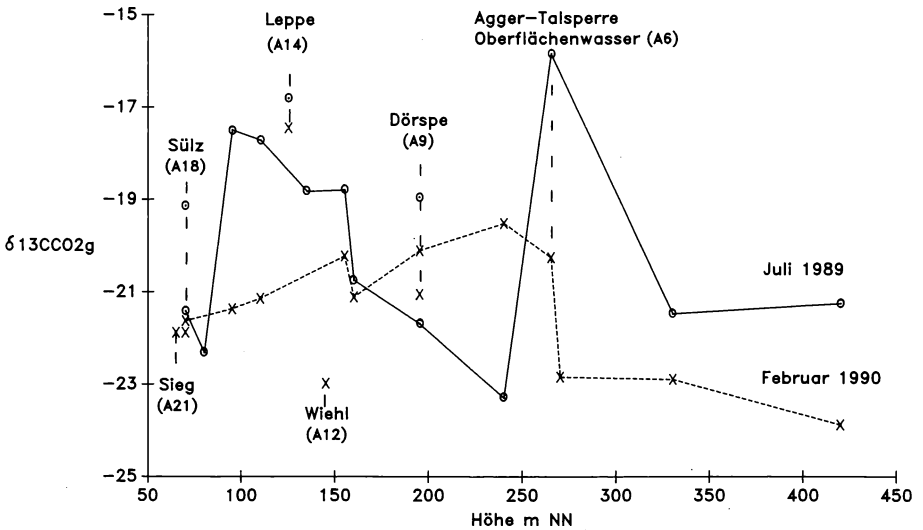


Abbildung 7: $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{g}}$ der Agger und ihrer wichtigsten Zuflüsse.

Im weiteren Verlauf der Agger waren im Juli 1989 abnehmende, im Februar 1990 ansteigende ^{12}C -Gehalte zu verzeichnen (Abb. 7). Erhöhte Fließgeschwindigkeiten während der Schneeschmelze verhinderten im Winter sicherlich weitgehend den relativ langwierigen Isotopenaustausch mit atmosphärischem CO_2 . Zusätzlich führten die stark schüttenden Quellen dem Fluß Kohlensäure mit niedrigen $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnissen zu.

Im Sommer sind die Bedingungen für den Isotopenaustausch mit der Atmosphäre bei herabgesetzten Fließgeschwindigkeiten günstiger. Außerdem entzieht in dieser Jahreszeit die aquatische Flora dem Wasserkörper in großem Umfang ^{12}C und trägt damit wohl zusätzlich zu höheren $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnissen der Kohlensäure bei. Bemerkenswert ist allerdings der unvermittelte Abfall der Isotopenkurve um etwa 4 ‰ im Unterlauf der Agger, der auch noch an der stromabwärts folgenden Probenentnahmestelle festgestellt wurde (Abb. 7).

Weiterhin fallen relativ „schwere“ Werte während der Sommermonate in stärker verschmutzten Abschnitten der Agger auf, erkennbar auch an hohen pH-Werten. Zurückzuführen sind sie entweder direkt auf die anthropogenen Verunreinigungen bzw. deren Abbauprodukte, oder darauf, daß bei solch niedrigen Wasserstoff-Ionenkonzentrationen, wie sie in den betreffenden Flußabschnitten ermittelt wurden, keine phytogene CO_2 -Produktion mehr möglich ist. jedenfalls stellen sich die Verhältnisse bei weitaus höherem Abfluß im Winter, ebenso wie die Ionenkonzentration, ausgeglichener dar. (Abb. 7).

Ausblick

Um die offensichtlich jahreszeitlichen Verschiebungen der Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse der Quellwässer näher zu beleuchten, sind weitere Untersuchungen in engeren zeitlichen Abschnitten nötig, außerdem könnten gleichzeitige Messungen der Isotopenvariationen in der Bodenluft dazu beitragen, entsprechende Verschiebungen im Grundwasser besser zu verstehen. Darüber hinaus gibt es bislang nur wenige Befunde über mikrobiologische Isotopenfraktionierungen in der phreatischen Zone (z. B. CHAPELLE et al. 1988), so daß ihr Einfluß auf den Kohlensäuregehalt des Grundwassers nur schwer abgeschätzt werden kann. Hier würden weitere Untersuchungen sicher lohnen.

Literatur

- ATKINSON, T. C. (1977): Carbon dioxide in the atmosphere of the unsaturated zone: an important control on groundwater hardness in limestones. — *J. Hydrol.*, **35**: 111–123; Amsterdam.
- BENDER, M. M. (1971): Variations in the $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation. — *Phytochemistry*, **10**: 1239–1244; Oxford.
- BERTRAM, H. G. (1986): Zur Rolle des Bodens im globalen Kohlenstoffzyklus. — *Veröffentlichungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Emden von 1814*, **8**, Serie 3–D3: 144 S.; Emden.
- BERTRAM, H. G., GASDA, E. & WIRTZ, F. J. (1993): Untersuchungen zur Herkunft der Kohlensäure im Einzugsgebiet des Wasserwerkes Leidenhausen, Kölner Bucht. — *Sonderveröff. Geol. Inst. Köln, Festband U. Jux*; Köln. Im Druck.
- BÖGLI, A. (1969): Neue Anschauungen über die Rolle von Schichtfugen und Klüften in der karsthydrographischen Entwicklung. — *Geol. Rdsch.*, **58/2**: 395–408; Stuttgart.
- CHAPELLE, F. H., MORRIS, J. T., MACMAHON, P. B. & ZELIBOR, J. L. (1988): Bacterial metabolism and the $\delta^{13}\text{C}$ composition of ground water, Floridan aquifer system, South Carolina. — *Geology*, **16/2**: 117–121; Boulder.
- DEINES, P. (1980): The isotopic composition of reduced organic carbon, in: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (eds. P. Fritz and J. C. Fontes), Vol. 1 A: 329–406; Elsevier.
- DEINES, P., LANGMUIR, D. & HARMON, R. S. (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. — *Geochim. Cosmochim. Acta* **38**: 1147–1164; Oxford.
- HARNES, H. S. & SCHOLES, S. R. (1941): The ionization constant of HCO_3^- from 0–50 °. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **63**: 1706–1709; Washington.
- HÄSSELBARTH, U. (1963): Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in natürlichen Wässern unter Berücksichtigung des Eigen- und Fremdelektrolyteinflusses. — *Gas- und Wasserf.*, **104/4**: 89–93, 6: 157–160; München.
- HENTZSCH, B. (1990): $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ -Datierungen an Spanischen Travertinen. — *Sonderveröff. Geol. Inst. Köln*, **76**: 98 S.; Köln.

- JUX, U. & SIMON, V. (1990): Isotopische Typisierung von Oberflächen- und Grundwässern aus der Bergisch Gladbach-Paffrather Mulde (Bergisches Land). — N. Jb. Geol. Paläont., Mh., 1990/2: 91–108; Stuttgart.
- JUX, U. & STEUBER, T. (1990): Der Karun-See im ägyptischen Fayum — seine Sedimente im Spiegel der Geschichte. — Naturwissenschaften, 77: 262–270; Heidelberg.
- KNETSCH, G. (1939): Kohlensäure, Vulkane, Erzlagerstätten des Rheinischen Schiefergebirges. — Geol. Rundschau, 30: 777–789; Stuttgart.
- LANGELIER, W. F. (1936): The analytical control of anti-corrosion water treatment. — J. Amer. Water Works Assoc., 28: 1500–1521; Baltimore.
- LARSON, T. E. & BUSWELL, A. M. (1942): Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. — J. Amer. Water Works Assoc., 34: 1667–1684; Baltimore.
- MANZE U. & BRUNNACKER, K. (1977): Über das Verhalten der Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotope in Kalkkrusten und Kalktuffen des mediterranen Raumes und der Sahara. — Z. Geomorph., N. F., 21/3: 343–353; Berlin.
- MOOK, W. G. (1968): Geochemistry of the stable carbon and hydrogen isotopes of natural waters in the Netherlands. — Dissertation, Rijksuniversiteit te Groningen: 157 S., Groningen.
- MOOK, W. G., BOMMERSON, J. C. & STAVERMAN, W. H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. — Earth and Planetary Science Letters, 22: 169–176; Amsterdam.
- RIGZTMIRE, C. T. (1978): Seasonal variations in PCO₂ and ¹³C content of soil atmosphere. — Water Res. Res., 14: 691–692; Washington.
- SHEDLOWSKY, T. & MACINNES, D. A. (1935): The first ionization constant of carbonic acid, 0 to 38°, from conductance measurements. — J. Amer. Chem. soc., 57: 1705–1710; Easton.
- STEUBER, T. & KLINKE, A. (1991): Sauerstoff-Isotopenverhältnisse meteorischer Wässer des Bergischen Höhenrandes und des Rheins bei Köln. — Decheniana 144: 152–162, Bonn.
- VEIZER, J. & HOEFS, (1976): The nature of O18/O16 and C13/C12 secular trends in sedimentary carbonate rocks. — Geochimica et Cosmochimica Acta, 40: 1387–1395; Oxford.

Anschriften der Verfasser: Dr. Thomas Steuber, Geologisches Institut der Universität zu Köln, Zulpicher Str. 49, D-50674 Köln. — Dr. Andreas Klinke, Kali & Salz AG, Friedrich-Ebert-Str. 160, 34119 Kassel.

Bücherschau

Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen: Der Malachitdom. Ein Beispiel interdisziplinärer Höhlenforschung im Sauerland. — 304 S., 136 Abb., 21 Tab., 16 Fototaf., 1 Karte; broschiert, Krefeld 1992, ISBN 3-86029-923-9, Preis DM 57,—.

Neben seinen Kartenwerken und der Zeitschrift „Fortschritte in der Geologie von Rheinland und Westfalen“ gibt das Geologische Landesamt erfreulicherweise auch Sonderveröffentlichungen zu bestimmten Themen in unregelmäßiger Folge heraus. Ein besonders interessanter Band dieser Veröffentlichungen sei hier vorgestellt: 1987 wurde am Ostende des Briloner Massenkalkzuges im Sauerland bei Wünnenberg-Bleiwäsche von Briloner Höhlenforschern ein umfangreiches Höhlensystem entdeckt, das in einem Kalksteinbruch angeschnitten worden war. Unter Leitung des Geologischen Landesamtes wurde ein zweijähriges interdisziplinäres Forschungsprogramm durchgeführt, dessen wichtigste Ergebnisse hier in einer Form vorgelegt werden, die sowohl den Fachleuten wertvolle Informationen gibt als auch einer breiteren Öffentlichkeit einen Eindruck von dem erfolgreichen Zusammenspiel moderner Untersuchungsmethoden vermittelt. Es werden in 20 Einzelbeiträgen von 35 Autoren Aspekte der Topographie dieser und benachbarter Höhlen, der Geologie, der Mineralogie und Geochemie, der Morphologie des Karstsystems, der Höhlensedimente, der fossilen und rezenten Lebewelt, der ingenieurgeologischen Probleme der Standsicherheit, der geophysikalischen Methoden zur Ortung von Höhlenfortsetzungen behandelt; am Schluß steht sogar eine Schilderung der Pflanzenwelt im Steinbruchsbereich. Die Höhle hat deshalb besonderen Rang unter den anderen mitteleuropäischen Höhlen, weil hier das Karstsystem einen Buntmetallergang des Briloner Galmeibezirks angeschnitten hat, wodurch die Kalksinter z. T. prächtig blau und grün gefärbt wurden. Das hat zu dem Namen „Malachitdom“ geführt. Ein Großteil der Höhle liegt im geplanten Abbaubereich des Steinbruchs, und es ist noch nicht geklärt, wie man einen dauerhaften Schutz bewerkstelligen kann. Die Höhle wird aber auf keinen Fall in dem Maße der Öffentlichkeit zugänglich sein wie viele andere Höhlen von Sauerland und Bergischem Land. Deshalb ist den Herausgebern sehr dafür zu danken, daß sie dieses Naturwunder in anschaulicher Beschreibung und mit reichem, z. B. farbigem Illustrationsmaterial für die Öffentlichkeit in so ansprechender Form dokumentiert haben.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Decheniana](#)

Jahr/Year: 1993

Band/Volume: [146](#)

Autor(en)/Author(s): Steuber Thomas, Klinke Andreas

Artikel/Article: [Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse der Kohlensäure in Grund- und Oberflächenwässern des Einzugsgebietes der Agger \(Bergisches Land\) 325-336](#)