

<b>Zeitschrift:</b>	Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Bern
<b>Herausgeber:</b>	Naturforschende Gesellschaft in Bern
<b>Band:</b>	31 (1974)
<b>Artikel:</b>	Fluoreszierende Markierfarbstoffe in der Hydrologie : ein Beitrag zur Methodik und praktischen Anwendung
<b>Autor:</b>	Leibundgut, Christian
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-319586">https://doi.org/10.5169/seals-319586</a>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

**Download PDF:** 22.02.2026

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

Christian Leibundgut <sup>1</sup>

# Fluoreszierende Markierfarbstoffe in der Hydrologie

Ein Beitrag zur Methodik und praktischen Anwendung

## *1 Einleitung*

Unter «Fluorometrie» in unserem Sinne verstehen wir die fluorometrische Messung von bekannten fluoreszierenden Farbstoffen in wässrigen Lösungen. Diese können als Tracer, als Verdünnungsstoff oder als Indikator für die verschiedensten Zwecke gebraucht werden.

Nachdem die Anwendung von radioaktiven Tracern aus Sicherheitsgründen verboten oder eingeschränkt wurde (z. B. Tritium-Verbot im Kanton Bern, Regierungsratsbeschuß vom 22. September 1971), sind die zum Teil schon längere Zeit in Gebrauch stehenden organischen Farbstoffe für hydrologische Versuche wieder stark in den Vordergrund gerückt. Als analytische, hydrologische Methode ist die «Fluorometrie» geeignet, objektive Grundlagen zur Beurteilung hydrologischer Fragen zu liefern. Im folgenden müssen wir uns auf die Darstellung einiger wichtiger Ausschnitte aus der Grundlagenerarbeitung beschränken. Die eigentlichen hydrologischen Fragen, um derentwillen die Grundlagenabklärungen erfolgten, können nur gestreift werden und müssen einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben. Wir möchten ausdrücklich darauf hinweisen, daß es sich um vorläufige Ergebnisse handelt. Sie sollen als Grundlage zur Festlegung der weiteren vertieften Arbeiten in den einzelnen Problemkreisen dienen.

## *2 Problemstellung*

Die relativ einfache Meßtechnik der «Fluorometrie» verleitet gerne zu einer kritiklosen Anwendung. Gerade aber das Fehlen der methodischen Grundlagen kann zu schweren hydrologischen Fehlinterpretationen führen.

Die Resultate einer Untersuchung können nicht besser sein, als die Qualität der angewendeten Untersuchungsmethode dies erlaubt. Aus dieser Überlegung heraus wird im folgenden der Versuch unternommen, die Methodik der «Fluorometrie» darzustellen und anhand der in den Feldversuchen angefallenen Resultate zu überprüfen.

<sup>1</sup> Geographisches Institut der Universität Bern, Abt. Hydrologie.

### *3 Zusammenfassung*

In einem ersten Teil der Arbeit werden die Grundlagen der «Fluorometrie» als einer analytischen hydrologischen Arbeitsmethode dargestellt. Die Messungen erfolgten mit optisch-elektrischen Fluorometern. Die Resultate zeigten, daß nur bei genügender Kenntnis der Grundlagen eine gültige hydrologische Interpretation von Feldversuchen möglich ist. Die Meßtechnik muß soweit entwickelt sein, daß die möglichen Störfaktoren (Adsorption, fotochemischer Zerfall u. a.) beherrscht werden können. Im zweiten Teil werden die Feldversuchsresultate kritisch beleuchtet. Die Versuche werden nach ihren Merkmalen in vier methodisch verschiedene Gruppen klassiert. Im besondern werden die beiden verwendeten Farbstoffe Sulforhodamin G extra (SRG) und Uranin (UR) auf ihre Eignung in den einzelnen Anwendungsbereichen geprüft.

### *4 Angewandte Methodik*

Die Hydrologie kennt viele Mittel und Wege, um die Fragen des Wasserhaushaltes von kleinern oder größeren Gebieten abzuklären. Besondere Schwierigkeiten treten dort auf, wo es gilt, Wasserwege im Untergrund zu erforschen. Einzugsgebiet, Fließgeschwindigkeit, Fließrichtung usw. sind oft sehr schwer erfaßbare Größen. Die Anwendung von geeigneten Markierstoffen bietet eine Möglichkeit zur Lösung dieser Probleme. Die ersten Versuche liegen weit zurück. MAURIN und ZÖTL (1959) berichten über einen 1869 durchgeföhrten Färbversuch mit Anilin-Rot.

Die ersten Färbversuche mit fluoreszierenden Farbstoffen zur Abklärung hydrologischer Fragen wurden 1877 von TEN BRINK mit Fluoreszein unternommen. Der Nachweis erfolgte visuell. 1899 wurde das sogenannte Fluoroskop von TRILLAT konstruiert (KLATTE 1971). Einen großen Schritt in der technischen Weiterentwicklung bedeuten die heute im Gebrauch stehenden optisch-elektrischen Fluorometer. Mit ihnen können die fluoreszierenden Farbstoffe quantitativ und reproduzierbar bestimmt werden. Am Geographischen Institut der Universität Bern stehen für fluorometrische Messungen zwei Filterfluorometer Modell «Turner 111» und ein Spektrofluorometer Modell «Turner 430» zur Verfügung.

Zur quantitativen Bestimmung (Reihenuntersuchungen) werden vornehmlich die Filterfluorometer, zur qualitativen Analyse wird der Spektralfluorometer eingesetzt. Ziel der qualitativen Analyse ist die Bestimmung der spektralen Verteilung der Fluoreszenz. Neben der Aufnahme der Adsorptions- und Fluoreszenzspektren wird mehrheitlich das «E-E-Spektrumverfahren» angewendet. BEHRENS (1971) hat in seiner Arbeit dieses Verfahren der gleichzeitigen Aufnahme der Excitations- und Emissionsspektren erstmals beschrieben.

## 5 Grundlagen der Methodik

### 5.1 Meßtechnik

Fluoreszenz ist zusammen mit Phosphoreszenz und einigen andern Leuchtvorgängen unter dem Oberbegriff «Lumineszenz» zusammengefaßt.

Fluoreszierende Stoffe haben die Eigenschaft, Licht in bestimmten Wellenlängen zu absorbieren (Excitations- oder Absorptionsspektrum) und «gleichzeitig» während der Erregung zu emittieren (Emissions- oder Fluoreszenzspektrum). Die Abklingzeit beträgt rund  $10^{-8}$  sec. Man läßt daher die primäre Lichtquelle während des Meßvorganges weiterbrennen, damit die Erregung stets erneuert wird. Nach der Stoksschen Regel ist das emittierte Licht langwelliger als das erregende (BANDOW 1950).

Fluoreszenzspektren sind stoffspezifisch. Die Adsorptions- bzw. die Emissionsmaxima sind für die verschiedenen Stoffe charakteristisch und konstant. Fluoreszierende Stoffe können daher anhand der Excitations- oder der Emissionsspektren mit geeigneten Meßinstrumenten identifiziert werden. Wenn sie überdies, wie die verwendeten Farbstoffe Sulforhodamin G extra und Uranin, relativ schmale Fluoreszenzbanden aufweisen, eignen sie sich vom meßtechnischen Gesichtspunkt aus hervorragend als Markierstoffe.

Ein weiterer Grund zur breiten Anwendung von fluoreszierenden Markierstoffen in der Hydrologie ist die Möglichkeit des Nachweises von geringsten Spuren. Der Spuren nachweis setzt allerdings eine gute Kenntnis der meßtechnischen Schwierigkeiten voraus. Fehlen diese Kenntnisse, sind Fehlresultate unvermeidlich. Störungen, die ihre Ursache im Tyndalleffekt, Ramaneffekt, in natürlicher Fluoreszenz oder in Verschmutzungen haben, können das Vorhandensein eines Markierstoffes im Wasser vortäuschen. Nachdem es gelungen war, diese Störungen zu bestimmen, bzw. zu eliminieren, wurden die in Tabelle 1 zusammengestellten Nachweisgrenzen erreicht.

Tabelle 1: Nachweisgrenzen der fluoreszierenden Farbstoffe SRG und UR in verschiedenen Wassern

	In Ionenaustauschwasser und sehr reinem Grundwasser mg/m <sup>3</sup>	In sauberem Grundwasser mg/m <sup>3</sup>	In Oberflächenwasser und verschmutztem (getrübtem) Grundwasser nach geeigneter Vorbehandlung mg/m <sup>3</sup>
Bereich SRG	0,001–0,05	0,0025–0,010	0,010–0,050
sicher	0,010	0,010	0,050
Bereich UR	0,001	0,0025–0,005	0,010–0,025
sicher	0,005	0,005	0,025

Auf eine statistische Berechnung wurde bis jetzt nicht zuletzt darum verzichtet, weil sie problematisch erscheint. Der Meßuntergrund der Geräte schwankt. Bei der Bestimmung geringster Konzentrationen ist diesem Umstand jedesmal Rechnung zu tragen. Aus den gleichen Gründen mag MOSER (1966) zum folgen-

den Kriterium zur Festlegung der Nachweisgrenze gekommen sein: «Die Nachweisgrenze ist nach unseren Erfahrungen erreicht, wenn das Fluoreszenzsignal 50 % der Nulleffektschwankung überschreitet und größer als 1 % des empfindlichsten Meßbereiches ist, und hängt damit vom Nulleffekt ab.»

Der Nulleffekt beträgt bei reinen Lösungen  $\pm 0,5$  Teilstiche; 1 % des empfindlichsten Meßbereiches ist 1 Teilstrich. Die Nachweisgrenze kann nach dem oben angeführten Kriterium bei den Filterfluorometern auf 1 Teilstrich Differenz veranschlagt werden.

## 5.2 Markierfarbstoffe

### 5.2.1 Allgemeines

Da Wasser häufig als Lebensmittel gebraucht wird, werden strenge Anforderungen an Markierstoffe für hydrologische Untersuchungen gestellt: sie müssen für Mensch und Tier in kleineren Konzentrationen vollständig ungefährlich sein. Auf dem Markt werden eine Reihe verschiedener Markierstoffe für hydrologische Untersuchungen angeboten. Es ist zu beachten, daß für einzelne gleiche Produkte verschiedene Namen bestehen. Die Angaben sind zum Teil widersprüchlich. MOSER (1967) verwendet zur eindeutigen Charakterisierung der Farbstoffe den Colour-Index. Tests haben ergeben, daß die verschiedenen Produkte sich in einzelnen Faktoren (z. B. Lichtempfindlichkeit, Fluoreszenzausbeute) unterscheiden. Es ist wahrscheinlich, daß einige der Resultate, die mit jenen anderer Autoren nicht übereinstimmen, hier ihre Ursache haben.

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Versuche wurden ausschließlich die beiden organischen Farbstoffe Sulforhodamin G extra (SRG) und Uranin (UR) verwendet<sup>2</sup>. Mit den Emissionsmaxima bei 546 nm (553 nm) und 516 nm liegen sie deutlich auseinander. Beide Stoffe weisen Vor- und Nachteile auf, die in den folgenden Abschnitten dargestellt werden.

Für die Sichtbarkeitsgrenze von UR werden unterschiedliche Angaben gemacht: WHITE (1966) bezeichnet 0,3 mg/m<sup>3</sup> als gerade noch grünlich für das Auge. Am andern Ende der Skala stehen MAURIN und ZÖTL (1959) mit einer Sichtbarkeitsgrenze von 100 mg/m<sup>3</sup>. Nach eigenen Erfahrungen schwankt die Sichtbarkeitsgrenze für UR sehr stark (10 bis 100 mg/m<sup>3</sup>). Sie ist abhängig von der Schichtdicke, vom Hintergrund und vom einfallenden Licht. Zudem spielt die Einbildungskraft eine nicht zu unterschätzende Rolle. Die gleichen Aussagen gelten für SRG. Die Sichtbarkeitsgrenze liegt hier jedoch etwas höher.

### 5.2.2 Adsorptionsverhalten

In Laborversuchen konnte ein Maß gefunden werden für die Adsorption der beiden Markierstoffe SRG und UR in verschiedenen Böden. Dieses Maß muß ein objektives Beurteilungskriterium darstellen für Wahl und Bemessung des Markierstoffes im Feldversuch.

<sup>2</sup> SRG: Produkt der Firma Hoechst, BRD. UR: Produkt der Firma Siegfried AG, Zofingen.

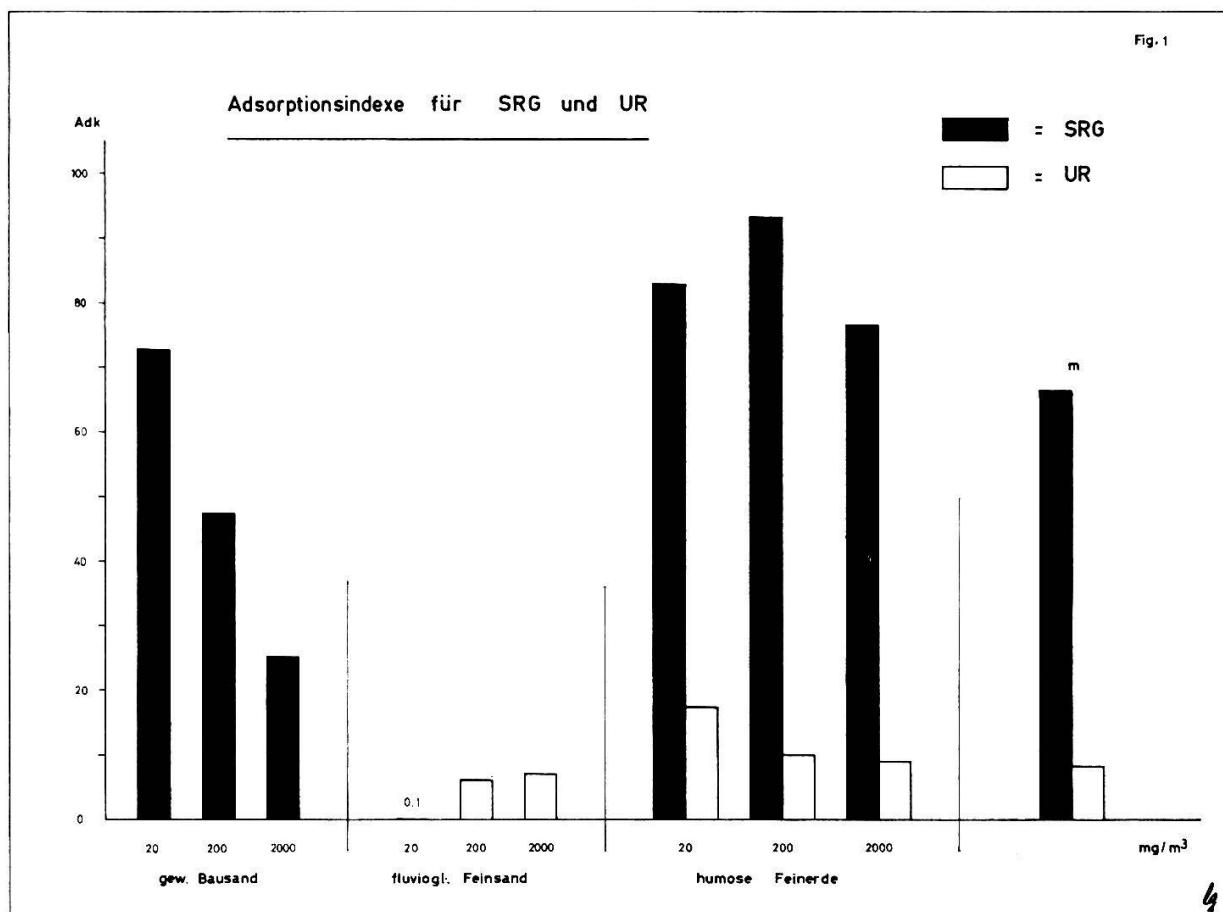


Fig. 1 Adsorptionsindexe für Sulforhodamin G extra (SRG) und Uranin (UR) in verschiedenen Böden. SRG wird gesamthaft in allen untersuchten Böden stark adsorbiert. Beim Passieren von humosen Bodenschichten erreicht der SRG-Adsorptionskoeffizient (Adk) Werte gegen 100. Für quantitative Versuche in Lockergesteinen kann daher SRG nicht verwendet werden.

Definition: Adsorptionsindex (relative Adsorption) = im Boden zurückgebliebener Farbstoff in Prozenten der eingespiesenen Menge

Figur 1 zeigt die Resultate der Versuche. Untersucht wurde das Adsorptionsverhalten der beiden Farbstoffe in verschiedenen Bodenarten und bei wechselnder Konzentration.

SRG verhält sich in den verschiedenen Böden auch verschieden. Die Bodenzusammensetzung hat einen deutlichen Einfluß auf den Adsorptionsbetrag. Im gewaschenen Sand verhält sich SRG der Erwartung entsprechend: von niedrigen Konzentrationen wird relativ mehr adsorbiert als von hohen Konzentrationen. Beim Humusboden (aus Wässermatten) ist dieser Effekt nur unvollständig vorhanden. Eine Erklärung für den hohen Wert bei der mittleren Konzentration könnte allerdings darin liegen, daß bei dieser Bodenprobe die Durchlaufzeit des Spülwassers extrem hoch (9 Stunden) war. SRG kann höchstens in sandigen Böden in hohen Konzentrationen verwendet werden, da in Erden mit Humusbeimengungen der Farbstoff fast gänzlich adsorbiert wird.

Bei der Betrachtung der Prozentzahlen darf nicht vergessen werden, daß je nach Einspeisungskonzentration die absolut adsorbierten Mengen stark variieren. Wahrscheinlich addieren sich dabei zwei Erscheinungen. Erstens enthält das im Boden zurückgebliebene Wasser eine relative Farbstoffkonzentration in Funktion der Initialkonzentration, zweitens nimmt der Boden bei größerem Angebot entsprechend mehr Farbstoff auf. Dazu kommen die variablen Durchflußverhältnisse, deren Rolle schwer zu erfassen ist.

Das verschiedene Verhalten der einzelnen Konzentrationen spielt bei der Berechnung der Einspeisungsmengen bei Feldversuchen eine entscheidende Rolle. Bei zu geringer Menge wird die Konzentration durch Verdünnung sehr schnell einem Grenzwert zustreben und unter die Nachweisgrenze fallen.

UR unterliegt in den untersuchten Böden einer nur geringen Adsorption. Der Adsorptionsbetrag von UR beträgt im Mittel nur 13 % der Adsorption von SRG. Für quantitative Versuche in Lockergesteinsmassen kommt daher nur UR in Betracht.

Die allgemein bekannte Erkenntnis, daß Kationen in den meisten Böden adsorbiert werden, wurde damit bestätigt. UR liegt als Anion vor (unechter Farbstoff) und kann die Bodenschichten praktisch ungehindert passieren. SRG als basischer Farbstoff aber erleidet große Verluste.

Mit dem bis heute zur Verfügung stehenden Material kann keine endgültige Aussage gemacht werden. Die bisherigen Laborresultate werden jedoch durch die Erfahrungen in den Feldversuchen voll gestützt.

In der Literatur wird bezüglich der Adsorption von Farbstoffen im Untergrund einhellig die gleiche Meinung vertreten. Während für UR (unechter Farbstoff) sehr geringe bis keine Adsorption angegeben wird, liegen die Werte für die echten Farbstoffe (SRG, Rhodamin B u. a.) nahe bei 100 %.

Käss (1966) gibt Zahlen aus Laborversuchen bekannt. Die geprüften Farbstoffe wurden über Membranfilter (0,2 Mikron Porengröße) gesogen:

	UR	Eosin	Rhodamin B	SRG
Adsorption in %	0	1	99,3	97,5

### 5.2.3 Fotochemischer Effekt

Der uneingeschränkten Anwendung von UR, wie sie nach den Adsorptionsresultaten gegeben wäre, stehen einige Hindernisse im Wege. UR ist unter anderem dem fotochemischen Effekt (Fluoreszenzzerfall durch Lichteinwirkung) unterworfen.

In einem Laborversuch wurden verschiedene Konzentrationen beider Farbstoffe von 0,010 bis  $10^4$  mg/m<sup>3</sup> in Glasflaschen dem Tageslicht (ohne direkte Sonnenbestrahlung) ausgesetzt. Dabei gilt es zu beachten, daß nicht sämtliche Konzentrationen streng gleichen Bedingungen unterworfen waren. Bedingt durch die Aufstellung, erhielten einzelne Proben etwas mehr Licht als andere. Weiter dürften Spiegelreflexe gespielt haben. Um diese Einwirkungen abzuschwächen

und nach Möglichkeit auszugleichen, wurden je Doppelproben dem Licht ausgesetzt und verschieden angeordnet. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte aus den Messungen beider Konzentrationen dar.

Die Testlösungen wurden während knapp eines Monats exponiert und am 12., 19. und 27. Tag gemessen. Zur Auswertung wurden die Ausgangskonzentrationen gleich 100 % gesetzt. Die gemessenen Konzentrationen nach den verschiedenen Exponierungszeiten sind umgerechnet in Prozente bezogen auf die Ausgangskonzentration.

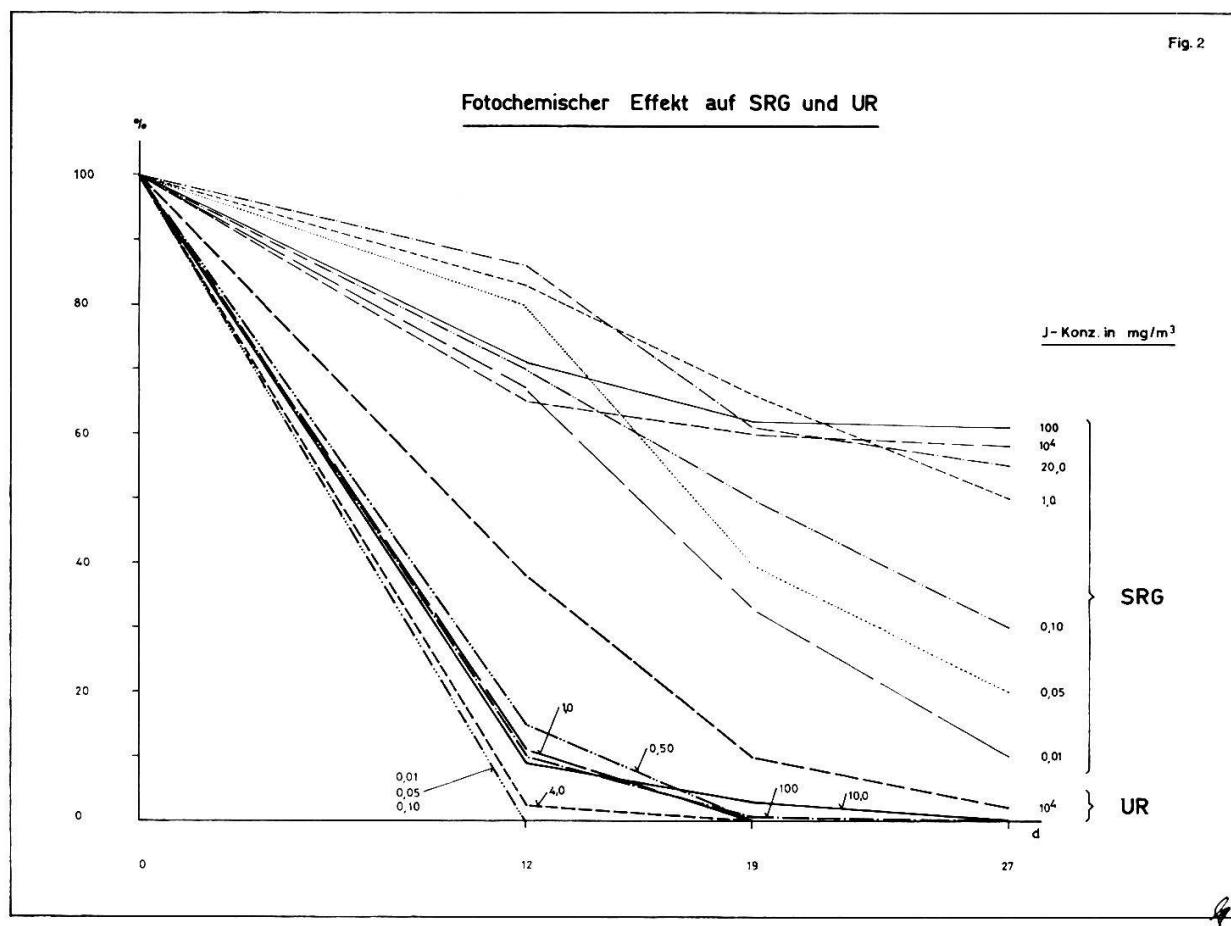


Fig. 2 Fotochemischer Effekt auf die Farbstoffe SRG und UR. UR zerfällt unter Einwirkung von Tageslicht schnell. SRG ist relativ lichtbeständig und eignet sich daher für Anwendungen in Oberflächengewässern (I-Konz. = Initial-Konzentrationen der exponierten Proben).

Die Resultate sind in Figur 2 zusammengestellt. Die vor allem beim SRG unregelmäßige Abnahme der einzelnen Konzentrationen dürfte auf die erwähnten, nicht kontrollierbaren Einwirkungen zurückzuführen sein. Wie erwartet, verhalten sich SRG und UR gegenüber Lichteinwirkung nicht gleich. Die Mittelwerte der aufgetragenen Kurven zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Fotochemischer Effekt. Mittelwerte der Fluoreszenzabnahme verschiedener Konzentrationen (vgl. Fig. 2) unter Einwirkung von Tageslicht

	0.	12.	19.	27.	Tag
SRG	100	75	56	41	‰
UR	100	14	5	1	‰

Während UR durch den fotochemischen Effekt beinahe vollständig zerstört wird, hält sich SRG weit stabiler. Wie bereits gesagt, handelt es sich nicht um einen Versuch, der streng reproduzierbare Werte ergibt. Ohne aus dem Zahlenmaterial Schlüsse ziehen zu wollen, die nicht zulässig sind, kann doch neben dem grundsätzlichen Unterschied zwischen SRG und UR folgendes herausgelesen werden:

- Die SRG-Konzentrationen unter  $0,5 \text{ mg/m}^3$  verhalten sich nach längerer Lichteinwirkung (etwa 2 Wochen) verschieden von den höheren Konzentrationen, indem die Fluoreszenz stark abfällt.
- UR zerfällt bereits nach kurzer Zeit sehr stark (siehe Abnahme in der ersten Exponierungsphase).
- Hohe UR-Konzentrationen scheinen relativ weniger lichtempfindlich zu sein.

Das hier ermittelte Resultat stimmt nur zum Teil mit den Angaben anderer Autoren überein. So wird die Empfindlichkeit von SRG gegenüber Licht allgemein mit «sehr klein» angegeben (WILSON 1968, MOSER und SAGL 1967 u. a.). Für die hohe, gemessene Zerfallsrate könnten zwei Gründe verantwortlich sein: die Spiegelreflexe und die geringen Schichtdicken von wenigen Zentimetern der ausgesetzten Proben. Ohne an den angegebenen Zahlen der erwähnten Autoren zweifeln zu wollen, müssen wir hier doch feststellen, daß die von uns angegebenen Werte gemessen wurden. JUFER hat inzwischen weitere Versuche in dieser Richtung unternommen und bestätigt den fotochemischen Zerfall auch für SRG. Da auch bei der Anwendung der Markierstoffe im Felde nicht überall genau gleiche Bedingungen herrschen, sind dort Effekte wie auf dem Fenstersims durchaus denkbar. Jedenfalls muß dieser Frage bei der Anwendung von SRG in offenen Gerinnen mit quantitativer Fragestellung besondere Aufmerksamkeit geschenkt werden. Käss (1964) hat in einem ähnlichen Test mit UR für die untersuchte Konzentration von  $1 \text{ mg/m}^3$  UR das gleiche Resultat erhalten. Die Fluoreszenz war bereits nach sieben Tagen ganz zerstört.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß für UR die bekannte große Lichtempfindlichkeit experimentell bestätigt wurde. SRG verhält sich unter Lichteinwirkung stabiler, doch darf die Zerfallsrate bei quantitativen Feldversuchen nicht vernachlässigt werden.

#### 5.2.4 Weitere Störungsmöglichkeiten

##### Temperaturempfindlichkeit

Die Fluoreszenz ist temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur sinkt die Fluoreszenzausbeute. WILSON (1968) gibt eine Korrekturkurve für Markier-

stoffe amerikanischer Herkunft (Rhodamin B, Rhodamin WT und Pontacyl). BEHRENS (1971) hat für SRG eine Abnahme der Fluoreszenz von 0,35 % pro 1 ° C Temperaturerhöhung gefunden. Die Temperaturabhängigkeit von UR ist (nach FEUERSTEIN und SELLECK 1963) so gering, daß sie für praktische Anwendungen vernachlässigt werden kann.

In der Praxis läßt sich dieses Problem durch eine geeignete Meßtechnik umgehen. Voraussetzung ist, daß Eichung und Messungen bei gleicher Temperatur, im Normalfalle Zimmertemperatur, vorgenommen werden. Die Proben sind also vor der Messung genügend lange im gleichen Raum wie die Meßgeräte aufzubewahren, und die Raumtemperatur muß konstant gehalten werden (in unserem Falle 20 ° C). Als Quellen der Erwärmung bleiben bei dieser Methode noch die Erwärmung der Cuvette im Probenhalter des Apparates sowie durch einen Teil des durchfallenden Lichtstrahles. Erfolgt jedoch die Messung schnell genug, fällt auch dieses Problem weg. Eigene Tests haben ergeben, daß die Emissionsenergie der Probe nach 30 Sekunden konstant bleibt, um eine dreifache Ablesung an der Skalenscheibe zu gewährleisten.

### Fluoreszenzlösung

Bei Anwesenheit anderer fluoreszierender Stoffe kann die Fluoreszenz eines Farbstoffes gelöscht werden. Die angeregten Moleküle geben ihre Energie direkt an den andern fluoreszierenden Stoff ab und gehen wieder in den Grundzustand zurück. Die Aussendung von Fluoreszenzphotonen, deren Intensität gemessen werden könnte, findet nicht statt. Käss (1964) gibt in ausschließlicher Formulierung an, daß neben UR keine andern fluoreszierenden Stoffe mitverwendet werden dürfen. Beim aufgeführten Beispiel, einer Lösung von je 10 mg/m<sup>3</sup> UR und Eosin, tritt vollständige Fluoreszenzlösung auf.

Die eigenen Versuche mit UR und SRG haben ein abweichendes Resultat ergeben. UR und SRG sind kombiniert durchaus anwendbar. Die gegenseitige Beeinflussung in einem Lösungsgemisch von je 10 mg SRG und UR zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3: Fluoreszenzlösung bei gleichzeitiger Anwendung von SRG und UR in einem Lösungsgemisch von je 10 mg/m<sup>3</sup> der beiden Farbstoffe

	Skalenteile	SRG in % von UR	
	UR	SRG	
Gemisch	58,5	22,0	38 %
bei Einzelmessung	115,0	40,0	35 %
Gemisch in % von Einzelmessung	51 %	55 %	

Es ist somit eine gegenseitige teilweise Fluoreszenzlösung vorhanden. Unsere Ergebnisse werden durch die Angaben von BEHRENS (1971) gestützt. Die Frage der Fluoreszenzlösung muß daher bei kombinierten Anwendungen von Fall zu Fall getestet werden.

## Oxydative Einflüsse

Die Empfindlichkeit gegenüber oxydierenden Einflüssen ist bei den beiden verwendeten Farbstoffen sehr unterschiedlich. Für SRG wird eine fast vollständige Resistenz angegeben (WILSON 1968). Demgegenüber wird UR sehr schnell zerstört (KÄSS 1964, WILSON 1968). Im Gegensatz zur vorübergehenden Fluoreszenzlösung des UR-Moleküls in sauren Medien ist sie bei Oxydation irreversibel (quenching).

Eine spezielle Störung bei den UR-Untersuchungen, die wahrscheinlich diesem Kapitel zugeordnet werden muß, nennen MAURIN und ZÖTL (1959). Ohne weitere Erklärung geben sie an, daß UR durch nitrifizierende Bakterien zerstört wird. Praktische Bedeutung hat dies bei Untersuchungen in Trinkwasserversorgungsanlagen mit installierter Chlorierungs- oder Ozonierungsanlage. In solchen Fällen müssen die Proben vor der Entkeimungsanlage gezogen werden.

Die Zerstörung der Fluoreszenz kann in besonderen Fällen von Vorteil sein. Bei einer eventuellen Überdosierung des Farbstoffes kann der Betrieb einer Wasserversorgungsanlage mit Aufbereitung aufrechterhalten werden, da nach der Aufbereitung keine Grünfärbung mehr sichtbar sein wird (KÄSS 1964).

## 6 Anwendungen und erste Ergebnisse

### 6.1 Übersicht

Die Ergebnisse setzen sich zusammen aus den Grundlagenforschungen im Labor und den gemachten Erfahrungen der Feldversuche. Im Sinne einer Standortbestimmung der angewendeten Methodik soll diese im folgenden kritisch beleuchtet werden. Wenn wir dabei von den Resultaten der Feldversuche ausgehen, so darum, weil uns letztlich ja die Anwendung unter natürlichen Verhältnissen interessiert. Die Beherrschung der Methodik unter Laborverhältnissen ist relativ einfach.

Bei der Anwendung von fluoreszierenden Markierstoffen in der Hydrologie unterscheiden wir vier methodisch verschiedene Gruppen. Die einzelnen Resultate können nur innerhalb der Gruppen verglichen werden. Da grundsätzliche Unterschiede bestehen, bedingt dies für jede Gruppe auch spezielle Versuchsanordnungen.

#### A. Versuche in Lockergesteinsmassen mit direkter Einspeisung ins Grundwasser

Diese Gruppe umfaßt jene Versuche, bei denen die Gesamtmenge des eingespeisten Farbstoffes direkt ins Grundwasser gelangt. Die Einspeisungen erfolgen über Piezometerrohre oder in Versickerungsstellen und -gruben. In diese Gruppe gehören auch die Markierversuche in Verbindung mit Pumpversuchen. Hauptziele sind hier die Nachweise hydrologischer Verbindungen und die Bestimmung von Fließgeschwindigkeiten.

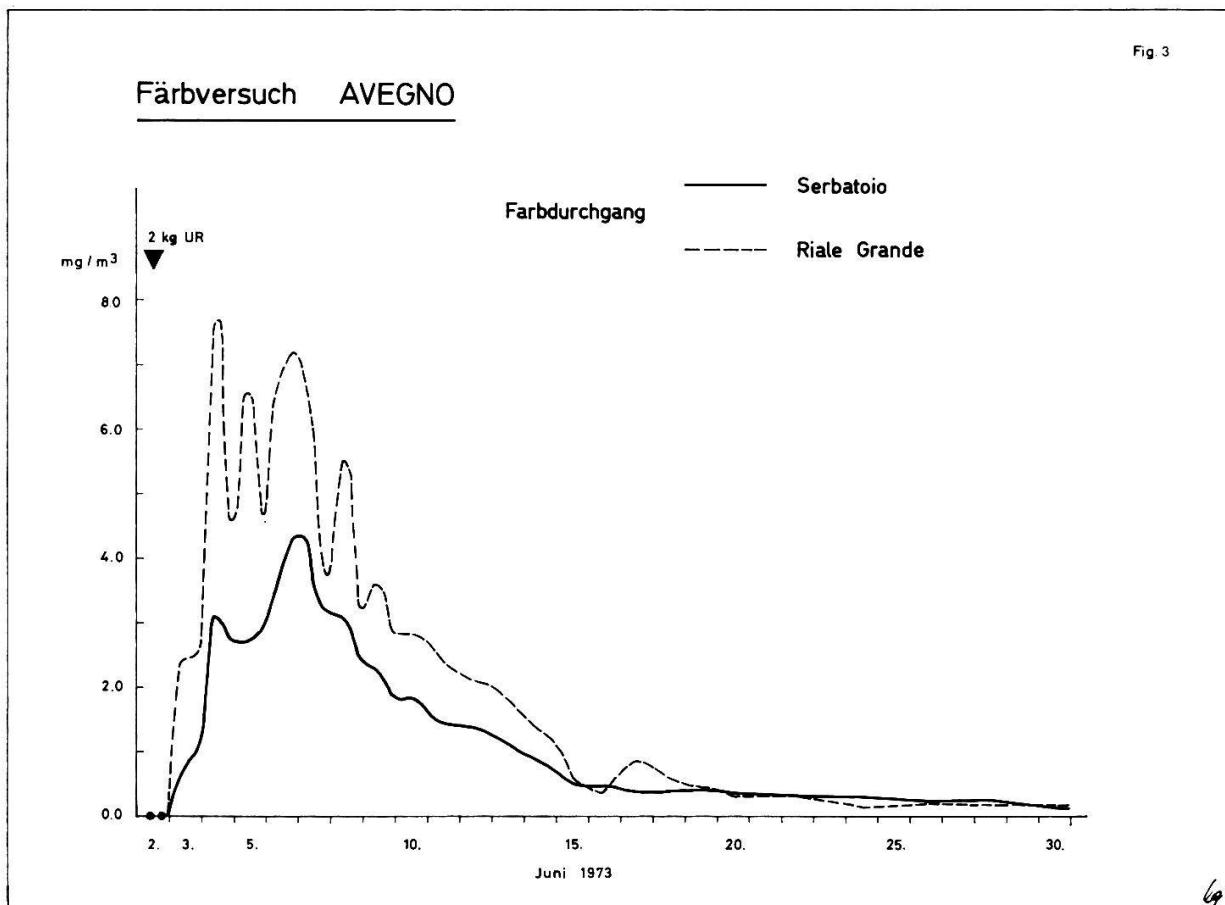


Fig. 3 Die Beeinflussung von gefaßtem Quellwasser (Hangschuttquelle) durch ein Oberflächengewässer. Die Farbdurchgangskurven zeigen einen direkten hydrologischen Zusammenhang.

#### B. Versuche in Lockergesteinsmassen mit Einspeisung in Vorfluter

Das Hauptproblem dieser Versuchsgruppe sind die Infiltrationen aus einem Vorfluter in Einzugsbereiche von Grundwasserfassungen oder Quellen. Kennzeichen dieser Gruppe sind der Wegtransport des größten Teils der Farbstoffe durch die Vorfluter und der daraus folgenden, oft geringen Konzentration in den Grund- und Quellwassern. Der Spuren nachweis ist daher meist unumgänglich. Als Beispiel sei mit der Figur 3 der Feldversuch «Avegno» aufgeführt.

#### C. Versuche in Karstgebieten

Färbversuche in Karstgebieten bringen im Normalfalle wesentlich weniger Schwierigkeiten mit sich als solche in Lockergesteinsmassen. Im übrigen sind ganz andere Maßstäbe gültig als bei den obengenannten Versuchsgruppen. Ohne Kenntnis der Gebiets-Karstgeologie sollten aber solche Versuche nicht angesetzt werden. Die Karstfärbversuche bedingen oft einen sehr großen Aufwand (Probeentnahme), da grundsätzlich alle in Frage kommenden Wasseraustritte überwacht werden sollten.

#### D. Versuche in Oberflächengewässern

Die Anwendungsmöglichkeiten von fluoreszierenden Farbstoffen in Oberflächengewässern sind zahlreich. Die Möglichkeiten werden in Kapitel 6.3 näher betrachtet. Verschiedene Feldversuche (z. B. Maggia, Langete-Grunholz) haben trotz anderer Zielsetzung wertvolle Aufschlüsse über die Fließvorgänge in offenen Gerinnen geliefert.

Das Schwergewicht liegt auf der Abflußmessung mittels der altbekannten und früher mit Salz durchgeführten Verdünnungsmethode. Die Wahl des richtigen Farbstoffes vorausgesetzt, ist dieses Verfahren mit fluoreszierenden Farbstoffen relativ problemlos. Zur Anwendung kam bis heute nur das Dauerinjektionsverfahren, das die Kenntnis der Fließgeometrie des Wasserlaufes überflüssig macht.

#### 6.2 Resultate der Versuche in Lockergesteinsmassen und Karst

In der Tabelle 4 sind die beschriebenen Versuche, deren Resultate und die dabei verwendeten Farbstoffe zusammengestellt. Bei total 37 Versuchen wurde in 28 Fällen (76 %) eine hydrologische Verbindung nachgewiesen. Diese Zahl besagt nicht, daß neun Versuche mißglückt sind; sie sagt aber auch nicht, daß in neun Fällen wirklich keine hydrologische Verbindung besteht. Mit diesem Punkt kommen wir bereits zu einer der Kardinalfragen bei Feldversuchen. Nur ein positives Resultat ist bei Markierversuchen ein sicheres Resultat. Beim negativen Ausgang eines Tests bleibt stets die Unsicherheit zurück, ob nun tatsächlich keine hydrologische Verbindung besteht oder andere Faktoren (z. B. Adsorption) die Schuld am Ausbleiben des Markierstoffes tragen.

Ob die negativen Resultate auf eine nicht bestehende Verbindung hinweisen oder ob andere Faktoren für das erhaltene Resultat maßgebend waren, kann hier nicht gesamthaft entschieden werden. Diese Frage muß in jedem einzelnen Versuch, unter Berücksichtigung aller beteiligten Faktoren, beurteilt werden.

Um die Frage nach der Eignung der Farbstoffe (siehe Kapitel 6.3) beantworten zu können, treffen wir für die Auswertung der Versuchsresultate folgende Annahme: Die hydrologische Verbindung hat in jedem Falle bestanden. Aus den Resultaten läßt sich somit auf die Qualität der Versuchsanordnungen schließen.

Interessant ist die «Erfolgsquote» bei den einzelnen Versuchsarten. Während bei Versuchen mit direkter Einspeisung ins Grudwasser 80 % der Versuche ein positives Resultat ergaben, sind es bei Einspeisung in den Vorfluter nur 60 %. Die Karstversuche scheinen mit einem hundertprozentigen Erfolg problemlos zu sein. Die größten Schwierigkeiten liegen offensichtlich bei der Einspeisung des Markierstoffes in den Vorfluter. Bei den Feldversuchen der Gruppen A und B wurde mit SRG in 47 % der Fälle ein positives Resultat erzielt, mit UR aber in 100 % (Tab. 4). Auch wenn 28 Versuche noch kein genügendes statistisches Material ergeben, ist diese große Differenz doch ein deutlicher Hinweis. Damit

dürften wir bereits zu einer der möglichen Erklärungen für negativ verlaufene Versuche vorgestoßen sein.

Tabelle 4: Übersicht über die Versuchsresultate

Art der Versuche	A	B	C	Total	D
Anzahl	15	15	7	37	3
Hydrologische Verbindung nachgewiesen	12	9	7	28	
Anteil in %	80	60	100	76	
Markierstoff	9 × SRG	8 × UR	10 × SRG	4 × UR	7 × SRG
Hydrologische Verbindung nachgewiesen	4	8	5	4	7
Anteil in %	44	100	50	100	100

Erläuterungen zur Tabelle:

- Versuche mit mehreren Einspeisungsstellen wurden nach der Anzahl der Einspeisestellen gezählt.
- Dort, wo gleichzeitig Untersuchungen in Lockergesteinsmassen und im Karst stattfanden, sind die Versuche in jeder Kategorie berücksichtigt.

### 6.3 Eignung der Farbstoffe

Die Wahl des Farbstoffes scheint für den Versuchsausgang entscheidend. Bei der Versuchsplanung sind die in den Kapiteln 5 und 6.2 dargestellten Resultate zu berücksichtigen. In jeder einzelnen Versuchskategorie werden sich spezielle Probleme stellen.

Nach den bisherigen Erfahrungen, die in 12 Versuchen in den verschiedensten Gesteinen mit UR 12mal Erfolg brachten, muß diesem Farbstoff bei Anwendungen in Lockergesteinsmassen unbedingt der Vorzug gegeben werden. Dieser Schluß wird vor allem durch die Resultate der Adsorptions-Laborversuche gestützt. Bei der Anwendung nach A (direkte Einspeisung ins Grundwasser) wird bei UR höchstens der pH-Wert als Störfaktor auftreten können. Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in der Vorbereitungsphase des Versuches kann dieses Problem leicht erkennen lassen. Wenn sich aus anderen Gründen, trotz eines pH-Wertes unter 7,0, die Anwendung von UR aufdrängt, muß bei der Einspeisung das Medium alkaliert werden.

In Deutschland, wo die Untergrundverhältnisse wie beispielsweise im Schwarzwaldgebiet häufig saure Wasser zur Folge haben, sind bereits verschiedene Versuche mit dem Alkalisieren des Grundwassers erfolgreich verlaufen. CLASSEN (1967) schlägt zur Neutralisierung saurer Wasser Ätnatron vor. Eine andere, nach unserer Meinung einfachere Methode besteht darin, erst die zu untersuchenden Proben zu alkalisieren. Der Vorgang der Fluoreszenzlösung infolge Überganges der Lösung in den sauren Bereich ist reversibel. Es genügt also, wenn nur in den zu messenden Proben die Fluoreszenz wieder aktiviert wird. Bei

genügend starker Konzentration und einem pH > 7,0 können die Proben am einfachsten ohne Vorbehandlung gemessen werden.

SRG fällt für die Anwendung in Lockergesteinsmassen wegen der hohen Adsorptionsrate grundsätzlich weg.

Das Verhalten von UR und SRG konnte bisher nur in einem Fall unter genau gleichen Bedingungen getestet werden. Im «Färbversuch Rubigen» wurden gleichzeitig ins selbe Piezometerrohr je 1 kg UR und SRG eingespielen. Das Resultat war eindeutig: Schöner Farbdurchgang von UR (Maximalkonzentration 12,5 mg/m<sup>3</sup>) und gänzliches Ausbleiben von SRG. Das SRG wurde offenbar restlos vom Lockermaterial adsorbiert. In geringem Maße könnte auch die gegenseitige Fluoreszenzlösung mitbeteiligt sein, da bei gleichzeitiger Anwendung die spezifische Fluoreszenz um rund 50 % abfällt. Dieser Versuch zeigt auch deutlich auf, daß bei falscher Wahl des Farbstoffes sich Fehlresultate einstellen können, die zu schweren Fehlinterpretationen der hydrologischen Verhältnisse führen.

Bei der Anwendung nach B (Einspeisung in Vorfluter) können alle möglichen Störungen einzeln oder kombiniert auftreten. Eine genaue, vorgängige Unter-

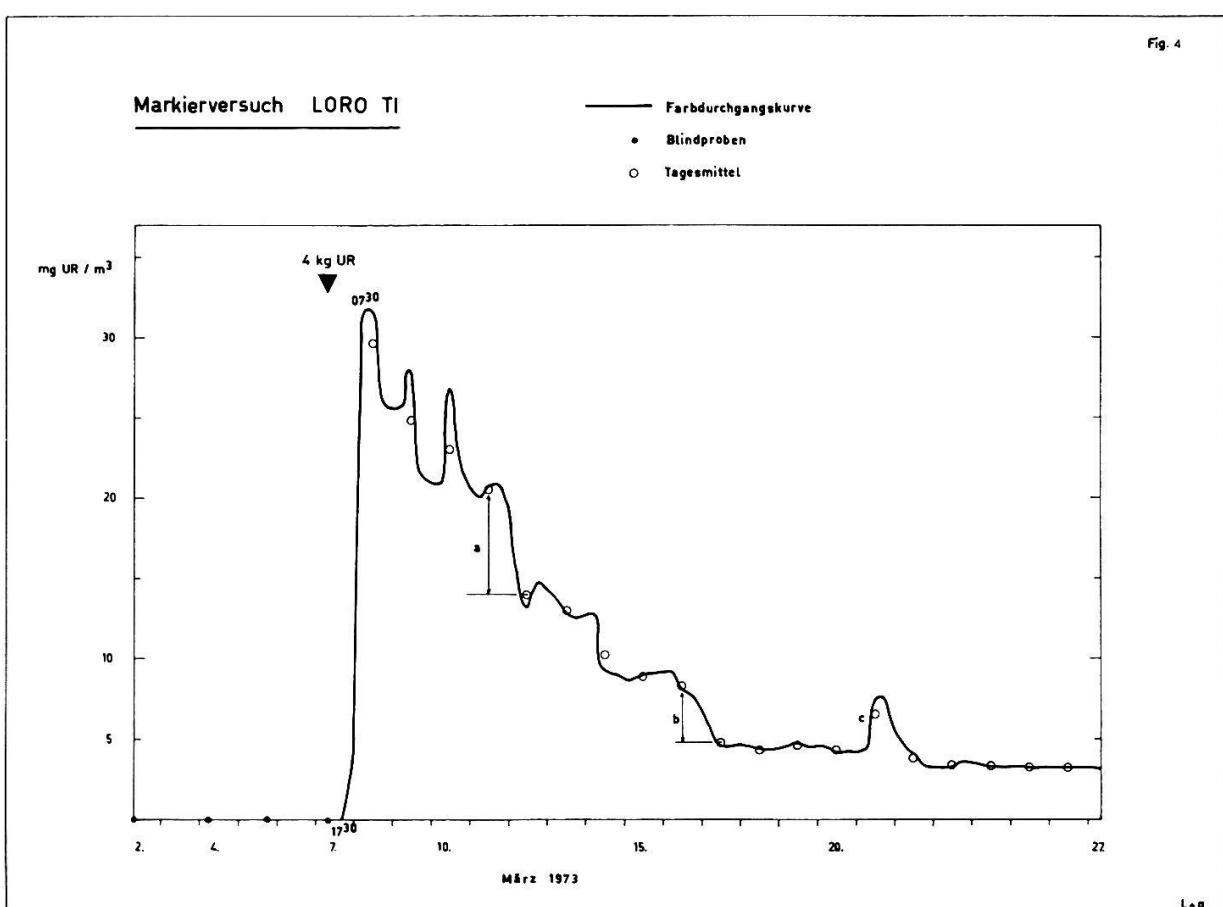


Fig. 4 Feldversuch «Loro»: Die starken Schwankungen der Farbdurchgangskurve haben den fotochemischen Zerfall des Markierstoffs UR als Ursache. Das in den Vorfluter eingespeiste UR wird vom Tageslicht teilweise zerstört; die UR-Konzentration wird vorübergehend herabgesetzt.

suchung des Vorfluterwassers ist daher Bedingung. Allerdings wechseln die Verhältnisse im Vorfluter oft so schnell, daß die Voruntersuchung des Wassers keine totale Sicherheit bringt. Die plötzliche Einleitung von Abwässern (Versuch Vedeggio) vermag einen laufenden Versuch derart zu beeinflussen, daß die verfolgten Ziele nicht erreicht werden können.

Eine Einspeisung während der Nacht ausgenommen, wird der fotochemische Effekt stets vorhanden sein. Handelt es sich darum, ein nur qualitatives Ergebnis zu erhalten, wird diese Störung über eine Erhöhung der Farbmenge zu beheben sein. Kann die Einfärbung des Vorfluters nicht auf eine Nacht beschränkt bleiben, fällt UR als Markierstoff für quantitative Versuche aus.

Als Beispiel aus den Feldversuchen sei der «Markierversuch Loro» (Fig. 4) aufgeführt. Die starken Schwankungen in den ersten fünf Tagen sind auffallend. Obwohl es auch andere Interpretationsmöglichkeiten gibt, haben die Schwankungen mit größter Wahrscheinlichkeit den fotochemischen Zerfall als Ursache. Die einzelnen Maxima folgen sich in einem streng täglichen Rhythmus. Nachdem die letzten Farbreste im Vorfluter ausgeschwemmt sind, verschwinden auch die täglichen Spitzen.

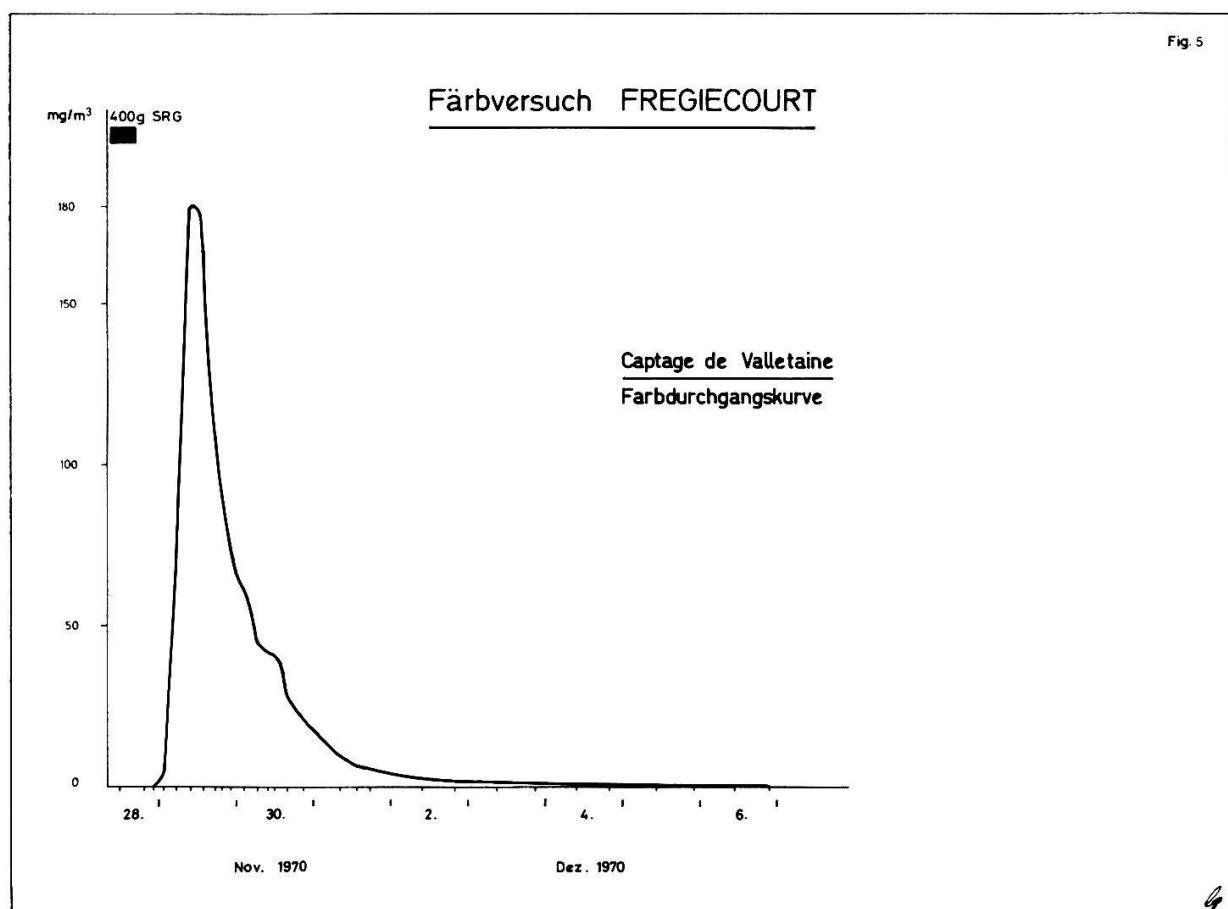


Fig. 5 Typische Farbdurchgangskurve für Färbversuche im Karst. Die offenen hydrologischen Verbindungen im Karst zeigen sich beim Färbversuch in den steilen Schenkeln der Farbdurchgangskurve und der hohen Farbstoffkonzentration.

Anders als in Lockergesteinsmassen hat sich SRG in Karstverhältnissen sehr gut bewährt. Da SRG gegen die erwähnten Störungen weitgehend unempfindlich ist, darf SRG als der geeignete Farbstoff für Karstuntersuchungen bezeichnet werden. Wie weit SRG an den Wandungen der Karstwasserwege hängen bleibt, ist noch ungeklärt. Die Resultate der Feldversuche C zeigen aber, daß diese Frage mindestens für qualitative Problemstellungen belanglos ist. Die Figur 5 zeigt eine für Karstverhältnisse typische Farbdurchgangskurve: dem steilen, ansteigenden Schenkel steht ein fast ebenso steil abfallender Ast gegenüber.

Wegen der geringen Anfälligkeit gegenüber Störungen kommt für Untersuchungen nach D nur SRG in Betracht. Die Abflußmengen nach dem Verdünnungsverfahren sind ein rein quantitatives Problem. Bereits ein geringer Abbau der Fluoreszenz durch Lichteinwirkung (wie ihm UR stark unterworfen ist) führte hier zu Fehlresultaten. Zur Anwendung in offenen Gerinnen ist SRG der geeignete Farbstoff.

Verschiedene Versuche haben gezeigt, daß nicht die fluorometrische Meßtechnik die entscheidende Schwierigkeit bietet, sondern die von Gewässer zu Gewässer stark variierenden Fließvorgänge. Als Beispiel ist der «Markierversuch Maggia» (Fig. 6 und 7) aufgeführt. An zwei Stellen, «Ma II» (Oberstrom) und «Ma III» wurden Konzentrationsquerprofile aufgenommen. Die Entfernungen von der Einspeisungsstelle betrugen:

für Ma II = 0,900 km

Ma III = 1,800 km

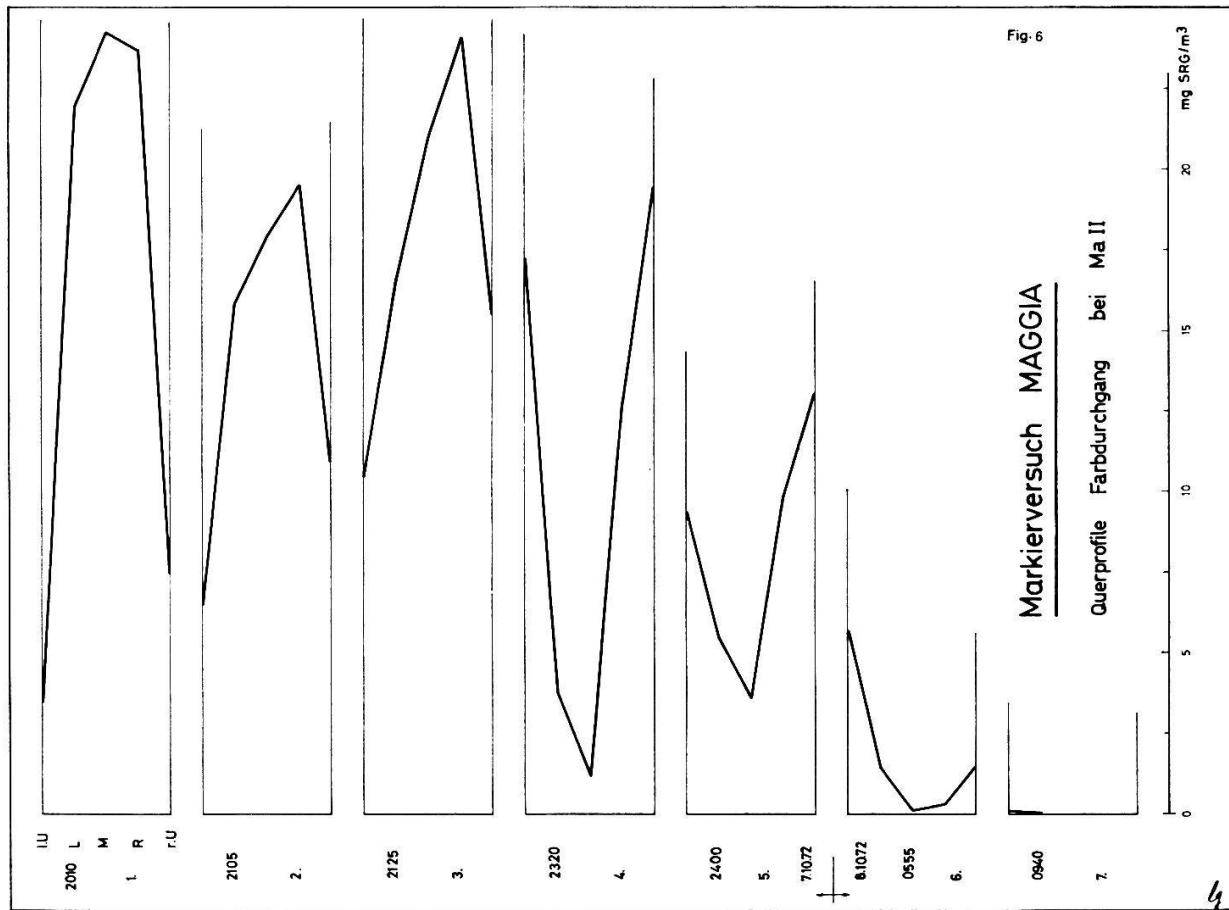
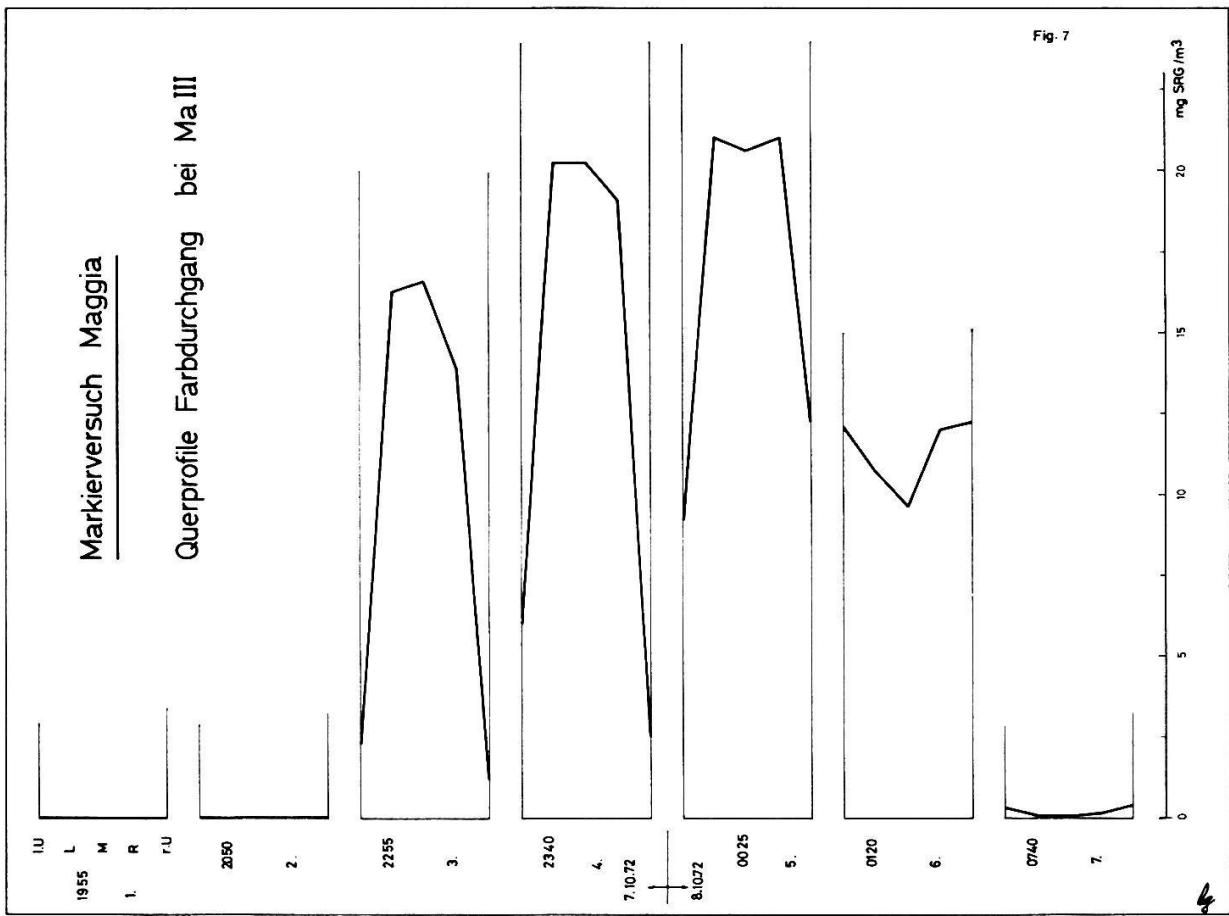
Die Darstellungen zeigen deutlich die unterschiedliche Verteilung der Farbe im Flußbett zu einem bestimmten Zeitpunkt, die eine Abflußmessung nach der Verdünnungsmethode verunmöglicht.

Für viele hydrologische Fragestellungen ist die gleichzeitige Anwendung verschiedener Markierstoffe erwünscht. Als Beispiel zeigt Figur 8 den «Färbversuch Loro II», der die Infiltrationen von zwei Vorflutern in einer Fassung abklären sollte. Wie die Graphik zeigt, ist eine qualitative Beeinflussung der Quellenfassung durch beide Vorfluter vorhanden. Die quantitative Beeinflussung ist wegen der unsicheren Adsorptionsrate des SRG nicht genau bestimmbar. Leider ist es bis heute nicht gelungen, einen dem UR vergleichbaren Markierstoff zu finden, der sich für parallele Anwendungen ohne Einschränkungen eignen würde.

Beim «Färbversuch Langenthal» (Fig. 9) wurde diese Schwierigkeit umgangen, indem der gleiche Farbstoff zeitlich gestaffelt in zwei verschiedenen Einspeisestellen eingegeben wurde. Die Entfernungen von der Probeentnahmestelle

---

Fig. 6 und 7 Untersuchung zum Fließverhalten eines Fließgewässers. Die Konzentrationsquerprofile des geimpften Maggiawassers an zwei Meßstellen zeigen die unterschiedlichen Farbstoffgehalte des Wassers an verschiedenen Punkten der Meßquerschnitte. Die Voraussetzungen für eine Abflußmessung nach dem Verdünnungsverfahren sind damit nicht erfüllt. (l. U. = linkes Ufer, L = Mitte der linken Flußhälfte, M = Flußmitte usw.).



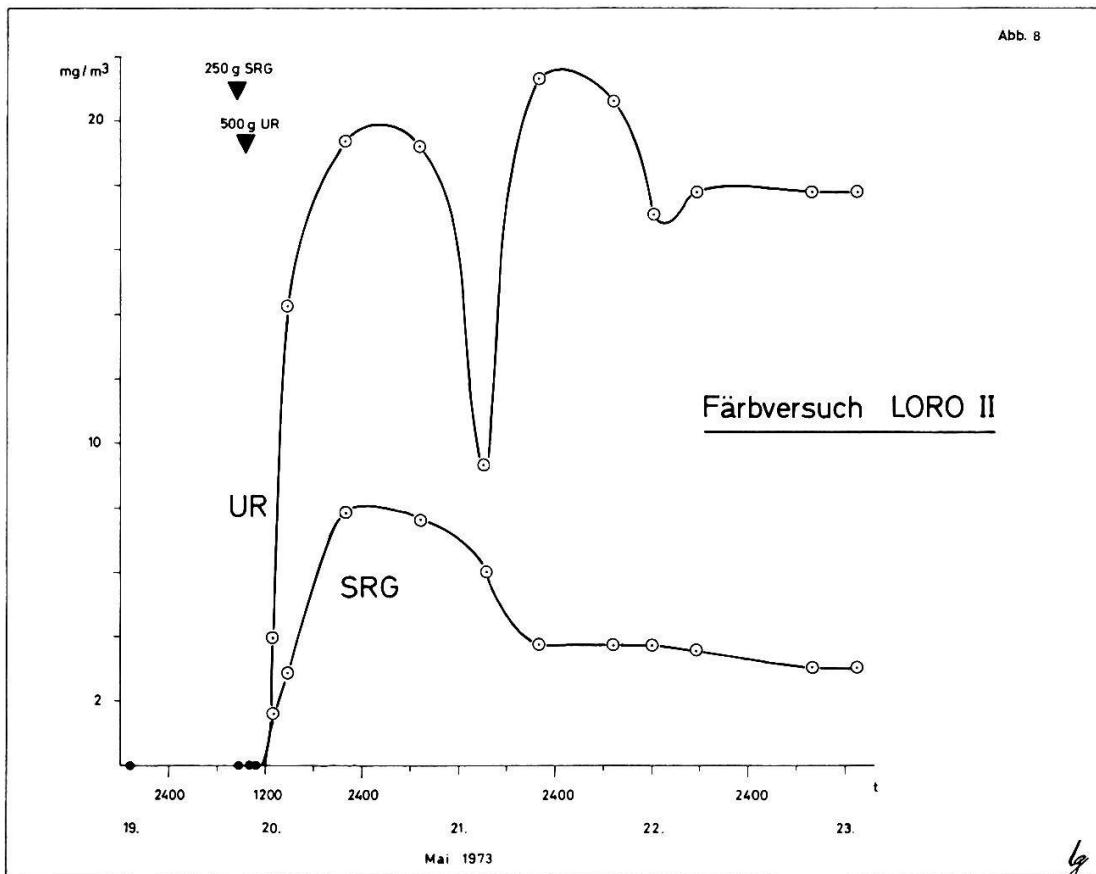


Fig. 8 Synchron Anwendung zweier Farbstoffe (Färbversuch «Loro II»). Die in zwei verschiedene Vorfluter eingespeisten Farbstoffe UR und SRG treten gleichzeitig in verschiedenen Konzentrationen im Wasser der gleichen Quellfassung auf. Die unterschiedlichen Absorptions-/Fluoreszenzspektren der beiden Farbstoffe ermöglichen die analytische Trennung im Probewasser.

betrugen für die erste Einspeisung ( $t_0$ ) = 28,40 m, für die zweite ( $t_{00}$ ) = 240 m. Die quantitative Bestimmung erlaubte die eindeutige Zuordnung des dritten Peak (zwischen  $t_6$  und  $t_7$ ) zur zweiten Einspeisung.

#### 6.4 Schlußfolgerungen

Die Meßtechnik der optisch-elektrischen Bestimmung mittels Fluorometer hat sich sowohl im Labor wie im Felde bewährt. Die Messung der Fluoreszenz bietet mit den heute zur Verfügung stehenden Meßgeräten keine besonderen Schwierigkeiten. Der Schlüssel zur erfolgreichen Anwendung liegt in der Beherrschung der Störfaktoren. Von entscheidender Bedeutung ist dabei die Ausmessung der einzelnen Fluoreszenzspektren mittels Fluorospektrometer. Bei genügender Kenntnis der Störfaktoren können Fehldiagnosen vermieden werden. Zur Bewältigung von Reihenuntersuchungen und für Direktmessungen im Felde sind speziell die Filterfluorometer geeignet. Während einerseits die erarbeiteten Grundlagen eine verbesserte Planung der Feldversuche erlaubten, brachten diese eine Bestätigung der Laborresultate. Besonders die Resultate der Feld-

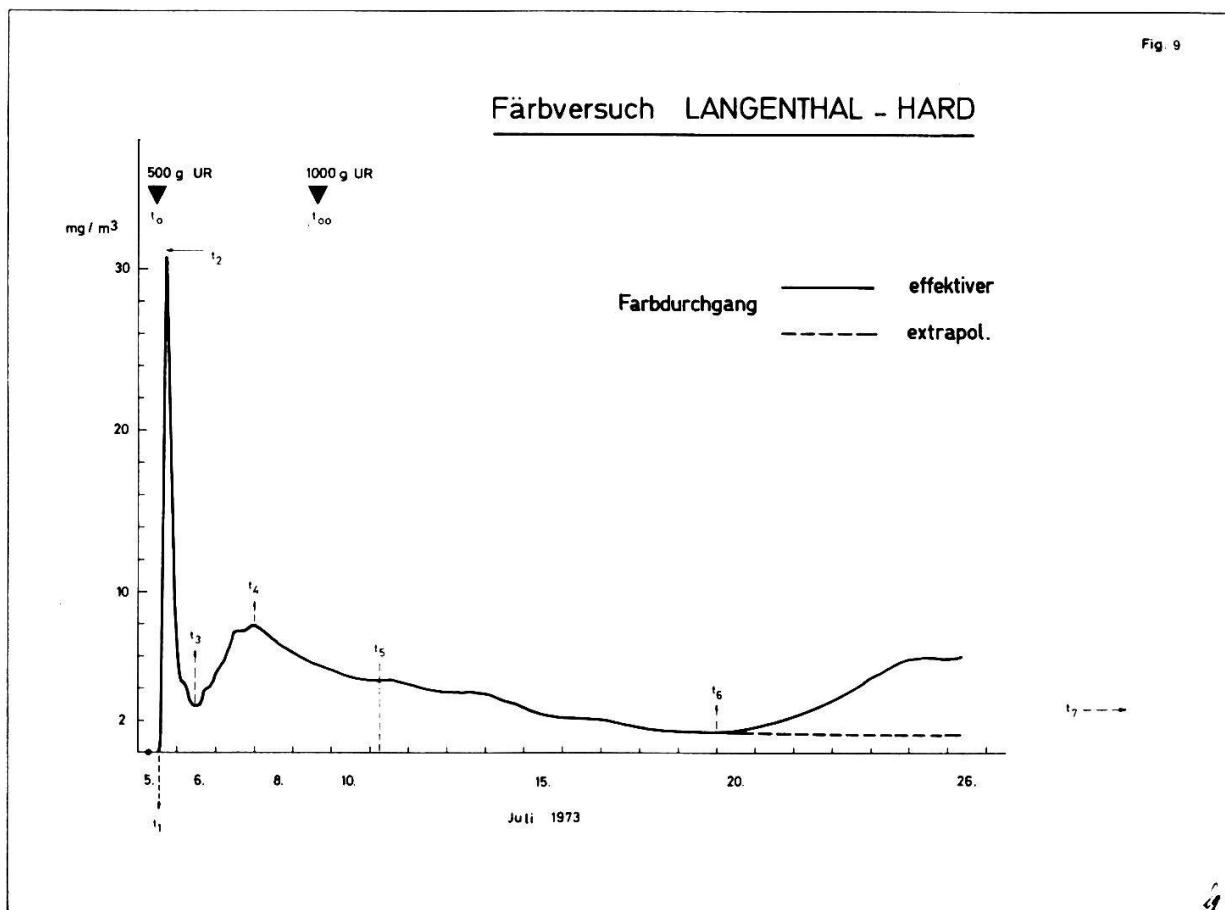


Fig. 9 Zweimalige Anwendung des gleichen Farbstoffes im gleichen Versuch. Die Möglichkeit der quantitativen Erfassung des Farbstoffes ist dabei Bedingung.  $t_0 = 1$ . Einspeisung,  $t_{00} = 2$ . Einspeisung,  $t_1$  = Beginn des Farbdurchganges im Versuchsbrunnen,  $t_2$  = 1. Maximum,  $t_4$  = 2. Maximum,  $t_5$  = 50 %-Grenze,  $t_6$  = Beginn des Farbdurchganges aus 2. Einspeisung,  $t_7$  = Ende des Farbdurchganges.

versuche zeigen, daß das Kennen der Grundlagen von ausschlaggebender Bedeutung ist. Es wird nötig sein, die hier begonnenen Arbeiten der Grundlagenforschung weiterzuführen, um die lückenhaften, vorläufigen Resultate erhärten oder verbessern zu können.

Die Verfeinerung der Meßtechnik, die einen sicheren Spurennachweis ermöglicht, hat zu neuen Erkenntnissen geführt. So wurden hydrologische Verbindungen gefunden, die man ohne Spurennachweismöglichkeit als inexistent erklärt hätte. Ebenso erbrachten die Feldversuche hohe Fließgeschwindigkeiten, die sich nicht mit den bisherigen Erfahrungen decken. Durch die Möglichkeit, geringste Konzentrationen von Markierstoffen nachzuweisen, wurde der Zeitpunkt des ersten Eintreffens von markierten Wasserteilchen auf der Zeitachse nach vorn verschoben. Die Resultate zeigten deutlich, daß nur eine ausgearbeitete Meßtechnik und die Kenntnis der Randbedingungen eine hinreichend sichere Interpretation der Färbversuche erlauben.

Die hervorragendste Bedeutung unter den Anwendungsmöglichkeiten wird dem Markierversuch zufallen. Dabei verstehen wir unter Markierversuch jede Impfung von Wasser, die mit dem Zweck der Verfolgung des ganz oder teilweise unterirdischen Wasserlaufes vorgenommen wird (vgl. 6.1).

Mit jedem Markierversuch können Vorgänge unter der Oberfläche untersucht werden, die sonst unsrern Augen und unserem Zugriff entzogen wären.

Für den unvoreingenommenen Forschenden ist es faszinierend, berechnete hydrologische Größen durch den Markierversuch beweisen zu können. Ebenso faszinierend ist es, wenn ein Markierversuch plötzlich völlig neue Wege aufzeigt und altbekannte und altbewährt geglaubte Prinzipien umstößt.

Zur Abklärung einiger Fragen in der Hydrologie ist der Markierversuch unerlässlich. Wohl bestehen andere Methoden, doch liefern sie meist nur Indizien und nicht Beweise. Die Fließgeschwindigkeit des Wassers im Untergrund kann mittels Markierversuch sicher bestimmt werden. Ebenso können bei geeigneter Versuchsanordnung quantitative Beziehungen im Grundwasser ermittelt werden.

Die große Bedeutung des Markierversuches bei der Lösung folgender hydrologischer Probleme dürfte unbestritten sein:

1. Hydrologische Verbindungen
2. Fließgeschwindigkeit und Fließrichtungen
3. Infiltrationsraten
4. Mischwasseranteile
5. Hydrologische Wasserscheiden
6. Schutzzonenbestimmungen

Mit dieser Beurteilung des Markierversuches wollen wir dessen Bedeutung nicht überschätzen. Es ist eine Binsenwahrheit, daß mit einem Markierversuch jedesmal nur ein momentaner Zustand erfaßt wird. Die gefundenen Resultate, ermittelt bei einem Versuch unter Niederwasserverhältnissen, brauchen nicht zu gelten für Hochwasserverhältnisse. Computermodelle und Simulationstechnik bieten heute die Möglichkeit, hydrologische Zustände dynamisch zu erfassen. Zur Beibringung von Berechnungsgrundlagen und Beweisen ist der Markierversuch wieder unerlässlich. Die Lösung des Problems, welche Methode angewendet werden soll, liegt aber nicht in der Konfrontation der verschiedenen Methoden, sondern in deren Kombination.

Ein breites Anwendungsspektrum für die fluoreszierenden Farbstoffe findet sich bei den *Oberflächengewässern*. Dank der spezifischen Eigenschaften dieser Gruppe von Markierfarbstoffen sind sie zur Abklärung folgender Fragen geeignet:

- a) Fließgeschwindigkeiten in offenen Gerinnen
- b) Fließverhalten
- c) Abflußmessungen in turbulenten Gerinnen
- d) Mischungsprozesse in stehenden Gewässern

- e) Einschichtungen bestimmter Wassermassen
- f) Strömungsverhältnisse verschiedener Wasserschichten in stehenden Gewässern

Die Anwendung von fluoreszierenden Markierstoffen zur Lösung von Fragen, wie sie unter a bis f genannt sind, erfolgte bis jetzt nur spärlich. Einzelne Feldversuche (z. B. Maggia, Pugerna, Langete-Grunholz) haben trotz anderer Zielsetzung wertvolle Hinweise zu den Fließvorgängen in offenen Gerinnen geliefert. Wesentlich ist daraus die Erkenntnis, daß bei Einspeisung in den Vorfluter der Einspeisungstechnik und der Art der Probeentnahme große Bedeutung zukommt. Die Gesamtbedeutung ist schwer abzuschätzen, da bis heute entsprechende Fragestellungen fehlten.

### *Verdankungen*

Prof. Dr. F. Gygax für die stete Unterstützung, Ulrich Jufer für seine im Rahmen einer Assistentenstelle geleistete Mitarbeit im Labor und im Felde und für die Durchsicht des Manuskriptes, meiner Frau für die Erstellung des endgültigen Manuskriptes, Rudolf Leibundgut für die Reinzeichnung einzelner Figuren und den vielen Mitarbeitern im Felde, vorab Frau Renate Gygax-Däppen.

### *Literatur*

- BANDOW F. (1950): Lumineszenz. Ergebnisse und Anwendung in Physik, Chemie und Biologie. Stuttgart.
- BEHRENS H. (1971): Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen bei ihrer Anwendung als hydrologische Markierstoffe. München.
- CLASSEN H. J. (1967): Der Einsatz von Färbversuchen unter Anwendung von Uranin im Untertagbetrieb des Ruhrbergbaues und seine Handhabung. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie.
- EISENBRAND J. (1966): Fluorometrie. Stuttgart.
- GYGAX F. und SCHWAB W. (1969): Neue Wege in der Markierung von Grundwasser. Geogr. Helv.
- KÄSS W. (1965): Erfahrungen bei Färbversuchen mit Uranin. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie.
- (1967): Erfahrungen mit Uranin bei Färbversuchen. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie.
- KLATTE O. J. (1962): Eine verbesserte Methode des Uraninnachweises im Grundwasser. Arch. Hyg. Bakt.
- LEIBUNDGUT Ch. (1971–1974): 27 Versuchsberichte. Geogr. Institut der Universität Bern. Unveröffentlicht.
- (1973): Anwendung von Markierfarbstoffen in der Hydrologie unter besonderer Berücksichtigung der Grundwasserverhältnisse. Geogr. Institut der Universität Bern.
- MATHEY B. (1970): La méthode au charbon actif dans les essais de coloration à la fluorescéine. Stalactite.
- MAURIN V. (1967): Vorbereitung und Organisation größerer Markierungsversuche zur Verfolgung unterirdischer Wässer. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie.

- MAURIN V. und ZÖTL J. (1959): Die Untersuchungen der Zusammenhänge unterirdischer Wässer mit besonderer Berücksichtigung der Karstverhältnisse. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie.
- MOSER H. und SAGL H. (1967): Die Direktmessung hydrologischer Farbtracer im Gelände. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie.
- TURNER Ass.: Traces. Palo Alto, Periodika.
- WHITE W. B. (1967): Modification of Fluorescein Dye Groundwater Tracing Techniques. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie.
- WILSON J. F. (1968): Fluorometric Procedures for Dye Tracing. New York.
- WITTWEN R., WASER H., MATHEY B. (1970): Essai de fixation de la sulforhodamine B et la sulforhodamine G extra sur charbon actif. Stalactite, Neuenburg.
- ZÖTL J. (1967): Entwicklung und Anwendung der Sporeentrift. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie.