

# Development of a protection concept as basis for a sustainable water supply in the Dong Van karst area, Northern Vietnam

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
von der KIT Fakultät für Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Dominik Richter

aus München

Tag der mündlichen Prüfung:

07.07.2023

Referent: Prof. Dr. Nico Goldscheider

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Dr.h.c. mult. Franz Nestmann

Karlsruhe 2023



## ABSTRACT

Karst aquifers are the result of dynamic water-rock interaction. Percolating rainwater absorbs carbon dioxide from the atmosphere and soil air and reacts by forming carbonic acid. Geochemical dissolution processes of this acidic seepage water can form fissures, conduits, and entire cave systems in sedimentary rocks. Warm and humid climatic conditions, as they occur mainly in tropical and subtropical climatic regions, lead to an increased proportion of biogenic carbon dioxide concentrations in the atmosphere; accordingly, karstification processes are considerably higher in these areas.

Karst aquifers represent an important freshwater resource, as many people worldwide depend on karst groundwater. Especially in tropical regions, karst aquifers offer great potential for water supply due to high karstification. However, it is precisely this high degree of karstification in combination with pronounced rainy and dry seasons that lead to a particularly large impact on water quality and quantity. In addition to water scarcity in the dry season, the high microbiological contamination in particular poses a great risk to the health of the population.

The region around Dong Van in northern Vietnam is characterized by karstified limestones with deeply incised valleys and numerous cave systems. In the city of Dong Van, a limited central water supply system exists, which is characterised by regularly shortages. In the surrounding mountain villages, the water supply is mostly decentralized via private installations for collecting rain and spring water. In 2010, the Dong Van Karst Plateau was designated a UNESCO Global Geopark, which led to a sharp increase in tourist numbers, further increasing the pressure on the already strained water supply. In order to meet this additional water demand and to avoid bottlenecks for the local population, the basis for a sustainable water supply for the Dong Van region with the surrounding mountain villages was created within the framework of the German-Vietnamese joint projects *KaWaTech* and *KaWaTech solutions* and the powerplant Seo Ho was implemented. For a sustainable and efficient management of the system and to protect the used water resources from contamination and overuse, an in-depth understanding of the hydrogeological conditions is required, especially with regard to the high variability of water quality. This high variability requires short-term strategies to estimate contamination parameters as well as adapted management and protection strategies in the catchment area.

Based on mapping, tracer tests and hydrogeological field investigations, a hydrogeological conceptual model for the geologically complex project area was developed, which is presented in chapter 2. The area is built up by Devonian sedimentary rocks as well as by a strongly karstified limestone unit of Carboniferous age. Tracer tests were used to define the catchment area for the powerplant. By reference date measurements it was shown that more than 50 % of the used water originates from karst springs, which flow into the Ma Le River and are transported through the

Ma Le cave system up to the powerplant. Conducted hydrochemical analyses in the catchment area show a high microbiological contamination of the utilized water resources, with quality fluctuating depending on the time of day due to the intensive anthropogenic cultivation of the catchment area. By means of vulnerability mapping, it was shown that especially drains into swallow holes in the catchment area and the direct inflow to the powerplant are particularly vulnerable to contaminating inputs. The greatest potential for contamination in the catchment area originates from agricultural use and existing settlements.

In addition to the high vulnerability, the strong spatial and temporal variability of water quality in particular leads to major challenges in the management of karst aquifers. Therefore, Chapter 3 focuses on the development of adapted protection strategies for the catchment area. Variability in water quality was assessed by suspended particle concentrations and microbial contamination at 49 sampling sites during both dry and rainy seasons. In addition, high temporal resolution time series were conducted at selected sites during hydraulically constant conditions and anthropogenic land use was mapped in catchment area. For the evaluation, this georeferenced information was combined with the analytical results. This data shows differences in water quality between dry and rainy seasons. The greatest potential for contamination in the catchment area emanates from agricultural land use and existing settlements. This land use has been shown to have a greater impact on water quality than hydrologic conditions. Suitable measures to reduce pollutants in the water would be a local restriction of agriculture and the hook-up of buildings to a municipal sewage disposal system in the catchment area. Water quality can also be improved by adjusting water withdrawals to the time of day.

Because of the strong hydrologic variability and spatial heterogeneity of transport properties in karst, water quality is subject to strong fluctuations. Therefore, Chapter 4 focuses on the characterization of transport and flow parameters in a karst conduit system. Suspended particles are an easily analyzed and important vector for contaminant transport in karst aquifers. By using natural sediment in combination with a dissolved conservative tracer, the hydrodynamic processes in the Ma Le cave system, in direct inflow at the Seo Ho powerplant, could be investigated. During low flow conditions, velocity distribution and hydrodynamic focusing of suspended particles in karst conduits results in higher flow velocity combined with lower retention compared to solutes. Due to the preferential and highly advective transport of particles in the center of karst conduits, flow paths can thus be detected individually. In contrast, the more dispersive transport of solutes results in a superposition of individual breakthrough curves, so different flow paths can no longer be differentiated. Higher discharge leads to more turbulent flow conditions in the Ma Le cave system and thus to homogeneous mixing. Small particles and solutes are then similarly transported through the cave system, while larger particles are retained by gravitational sedimentation.

In the context of this thesis, the water quality in a subtropical karst region is assessed with a differentiated view through various analytical approaches. The investigation approaches and the obtained results contribute to a better understanding of the functioning of subtropical karst aquifers. The results provide the basis for the development of adapted and sustainable strategies for the management of these vulnerable aquifers. The presented approaches and investigation methods can be transferred to other remote karst areas in subtropical and tropical climates regions.



## KURZFASSUNG

Karstaquifere entstehen aus einer dynamischen Wasser-Gesteins-Wechselwirkung. Versickerndes Niederschlagswasser nimmt Kohlendioxid aus der Atmosphäre und der Bodenluft auf und reagiert zu Kohlensäure. Durch geochemische Lösungsprozesse dieses sauren Sickerwassers können in Sedimentgesteinen Spalten, Röhren und ganze Höhlensysteme entstehen. Warme und feuchte Klimabedingungen, wie sie vor allem in tropischen und subtropischen Klimaregionen vorkommen, führen zu einem erhöhten Anteil an biogenen Kohlenstoffdioxidkonzentrationen in der Atmosphäre; dementsprechend sind die Verkarstungsprozesse in diesen Gebieten deutlich höher.

Karstaquifere stellen eine wichtige Süßwasserressource dar, da weltweit viele Menschen von Karstgrundwasser abhängig sind. Insbesondere in tropischen Regionen bieten diese Aquifere aufgrund der hohen Verkarstung großes Potential für die Wasserversorgung. Jedoch führen die Erosionen und ausgeprägte Regen- und Trockenzeiten zu einer besonders großen Beeinträchtigung von Wasserqualität und -quantität. Neben der Wasserknappheit in der Trockenzeit stellt vor allem die hohe mikrobiologische Belastung ein großes Risiko für die Gesundheit der Bevölkerung dar.

Die entlegene Region um die Stadt Dong Van im Norden Vietnams ist durch verkarstete Kalksteine mit tiefen Taleinschnitten und zahlreichen Höhlensystemen charakterisiert. In der Stadt Dong Van existiert teilweise ein zentrales Wasserversorgungssystem, welches durch regelmäßige Engpässe geprägt ist. In den umliegenden Bergdörfern erfolgt die Wasserversorgung größtenteils dezentral über private Installationen zum Sammeln von Regen- und Quellwasser. Im Jahr 2010 wurde das Dong Van Karst Plateau zum UNESCO Global Geopark ernannt, was in der Folge zu einer starken Zunahme der Touristenzahlen führte und damit den Druck auf die bereits ohnehin angespannte Wasserversorgung weiter verstärkt. Um diesen zusätzlichen Wasserbedarf decken zu können und um Engpässe für die lokalen Bevölkerung zu vermeiden, wurde im Rahmen der deutsch-vietnamesischen Verbundprojekte *KaWaTech* und *KaWaTech solutions* die Grundlage für eine nachhaltige Wasserversorgung für die Region Dong Van mit den umliegenden Bergdörfern geschaffen und die Pilotwasserförderanlage Seo Ho implementiert. Für eine nachhaltige und effiziente Bewirtschaftung des Systems und zum Schutz der genutzten Wasserressourcen vor Verunreinigung und Übernutzung ist ein tiefgreifendes Verständnis der hydrogeologischen Bedingungen erforderlich, insbesondere im Hinblick auf die hohe Variabilität der Wasserqualität. Diese hohe Variabilität erfordert kurzfristige Strategien zur Abschätzung von Kontaminationsparametern und angepasste Bewirtschaftungs- und Schutzstrategien im Einzugsgebiet.

Anhand von Kartierungen, Markierversuchen und hydrogeologischen Felduntersuchungen konnte für das geologisch komplexe Projektgebiet ein hydrogeologisches Konzeptmodell entwickelt werden, das in Kapitel 2 vorgestellt wird. Das Gebiet ist aus devonischen Sedimentgesteinen sowie von einer stark verkarsteten Kalksteineinheit aus dem Karbon aufgebaut. Mit Hilfe von Markierungsversuchen wurde das Einzugsgebiet für die Pilotwasserförderanlage definiert. Durch Stichtagsmessungen konnte gezeigt werden, dass über 50 % des genutzten Wassers aus Karst-Quellen stammen, die in den Ma Le-Fluss zusammenfließen und durch das Ma Le-Höhlensystem bis hin zur Pilotförderanlage transportiert werden. Hydrochemische Analysen im Einzugsgebiet zeigen eine hohe mikrobiologische Belastung der genutzten Wasserressourcen, wobei die Qualität durch die intensive anthropogene Bewirtschaftung des Einzugsgebietes tageszeitenabhängig schwankt. Mit Hilfe einer Vulnerabilitätskartierung konnte gezeigt werden, dass Abflüsse in Schlucklöcher im Einzugsgebiet und der direkte Zulauf zur Förderanlage für Schadstoffeinträge besonders anfällig sind.

Neben der hohen Vulnerabilität führt insbesondere die starke räumliche und zeitliche Variabilität der Wasserqualität zu großen Herausforderungen bei der Bewirtschaftung von Karstaquiferen. Daher konzentriert sich Kapitel 3 auf die Entwicklung von angepassten Schutzstrategien für das Einzugsgebiet. Die Variabilität der Wasserqualität wurde durch die Konzentration suspendierter Partikel sowie die mikrobielle Belastung an 49 Standorten in der Regen- und Trockenzeit ermittelt. Zudem wurden zeitlich hochaufgelöste Messreihen an ausgewählten Standorten während hydraulisch konstanter Bedingungen durchgeführt und die anthropogene Landnutzung im Einzugsgebiet kartiert. Für die Auswertung wurden diese georeferenzierten Informationen mit den Analyseergebnissen kombiniert. Diese Daten zeigen Unterschiede der Wasserqualität zwischen Trocken- und Regenzeit. Die größten Kontaminationspotentiale im Einzugsgebiet gehen von der landwirtschaftlichen Nutzung und von bestehenden Siedlungen aus. Es konnte nachgewiesen werden, dass diese Landnutzung einen größeren Einfluss auf die Wasserqualität hat als hydrologische Bedingungen. Geeignete Maßnahmen zur Reduktion der Schadstoffe im Einzugsgebiet wären eine lokale Einschränkung der Landwirtschaft sowie der Anschluss von Gebäuden an eine kommunale Abwasserentsorgung. Auch durch eine Anpassung der Wasserentnahme an die Tageszeiten ist eine Verbesserung der Wasserqualität möglich.

Aufgrund der starken hydrologischen Variabilität und räumlichen Heterogenität von Transporteigenschaften im Karst unterliegt die Wasserqualität starken Schwankungen. Daher konzentriert sich Kapitel 4 auf die Charakterisierung von Transport- und Fließparametern in einem Karströhrensystem. Suspendierte Partikel sind ein einfach zu analysierender und repräsentativer Vektor für den Transport von Schadstoffen in Karstaquiferen. Durch die kombinierte Eingabe natürlicher Sedimentfracht und gelöstem, konservativen Tracer in das Ma



Le-Höhlensystem konnten die hydrodynamischen Prozesse im direkten Zustrom der Pilotförderanlage Seo Ho untersucht werden. Bei Niedrigwasserabflüssen können Geschwindigkeitsverteilung und hydrodynamische Fokussierung der suspendierten Partikel in Karströhren im Vergleich zu gelösten Stoffen zu einer höheren Fließgeschwindigkeit mit einer geringeren Retention führen. Aufgrund dieses präferentiellen und advektiven Transports von Partikeln im Zentrum der Karströhren lassen sich einzeln Fließwege detektiert. Im Gegensatz dazu resultiert der dispersivere Transport von gelösten Stoffen in einer Überlagerung einzelner Durchgangskurven, sodass unterschiedliche Fließwege nicht mehr differenziert werden können. Höhere Abflüsse führen im Ma Le-Höhlensystem zu turbulenteren Strömungsbedingungen und somit zu einer homogenen Durchmischung. Somit werden kleine Partikel und gelöste Stoffe auf ähnliche Weise durch das Höhlensystem transportiert, während größere Partikel durch gravitative Sedimentation stärker rückgehalten werden.

In Rahmen dieser Arbeit wird die Wasserqualität in einer subtropischen Karstregion mit einem differenzierten Blick durch verschiedene Analysemöglichkeiten beurteilt. Die Untersuchungsansätze und die erzielten Ergebnisse tragen zum besseren Verständnis der Funktionsweise subtropischer Karstaquifere bei. Die Resultate bilden die Grundlage für die Entwicklung von angepassten und nachhaltigen Strategien zur Bewirtschaftung dieser vulnerablen Aquifere für eine Trinkwasserversorgung. Die präsentierten Ansätze und Untersuchungsmethoden können auf Untersuchungskampagnen in weitere, ebenfalls entlegene Karstgebiete in subtropischen und tropischen Regionen Klimaregionen übertragen werden.



# INHALTSVERZEICHNIS

ABSTRACT .....	I
KURZFASSUNG .....	V
INHALTSVERZEICHNIS .....	IX
ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	XIII
TABELLENVERZEICHNIS.....	XVII
1. EINFÜHRUNG .....	1
1.1    Allgemeine Motivation und Hintergrund.....	1
1.2    Verbundprojekte <i>KaWaTech</i> und <i>KaWaTech solutions</i> .....	4
1.3    Ziele und Fragestellungen .....	7
1.4    Aufbau der Thesis .....	9
2. GEOLOGISCHE UND HYDROGEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN .....	11
2.1    Geologische Situation .....	11
2.2    Hydrogeologische Modellvorstellung .....	15
2.2.1    Definition des Einzugsgebietes .....	16
2.2.2    Ermittlung des Wasserdargebots.....	19
2.3    Charakterisierung der Wasserqualität und Wasserressourcen.....	22
2.3.1    Mineralisierung der Wasserressourcen .....	23
2.3.2    Mikrobiologische Belastung .....	25
2.3.3    Zeitliche Variabilität der Wasserqualität.....	25
2.3.4    Zusammenfassende Beurteilung der Wasserqualität.....	28
2.4    Vulnerabilitätskartierung.....	31
2.4.1    Definitionen und Stand der Wissenschaft .....	31
2.4.2    Anpassung der Methode an lokale Besonderheiten .....	32
2.4.3    Anwendung für das Projektgebiet.....	34
2.5    Gefahren- und Risikokarten .....	36
2.6    Zusammenfassung.....	37

3.	SPATIAL AND TEMPORAL DYNAMICS OF SUSPENDED PARTICLES AND <i>E. COLI</i> .....	39
3.1	Introduction .....	40
3.2	Material and methods .....	42
3.2.1	Study site .....	42
3.2.2	Sampling campaigns.....	44
3.2.3	Measurements and analyses .....	45
3.2.3.1	Suspended particle concentration .....	45
3.2.3.2	Fecal indicator bacteria (FIB).....	46
3.2.4	Statistical analysis .....	46
3.3	Results and Discussion .....	47
3.3.1	Sampling campaign 1 .....	47
3.3.2	Sampling campaign 2 – high-resolution measurement series.....	49
3.3.3	Correlation analysis .....	52
3.3.4	GIS analyses of land use.....	53
3.4	Conclusions .....	55
4.	NEW INSIGHTS INTO PARTICLE TRANSPORT IN KARST CONDUITS .....	59
4.1	Introduction .....	60
4.2	Materials and methods.....	61
4.2.1	Test site and general experimental test setup .....	61
4.2.2	Conservative tracer.....	63
4.2.3	Sediment particles .....	63
4.2.4	Data analyses and modelling .....	65
4.3	Results .....	66
4.3.1	Tracer tests at low-flow conditions .....	66
4.3.2	Tracer tests at high-flow conditions .....	70
4.4	Discussion .....	72
4.4.1	Conceptual model of solute and particle transport at low-flow.....	72
4.4.2	Conceptual model of solute and particle transport at high-flow.....	74
4.5	Conclusion.....	77

## INHALTSVERZEICHNIS

---

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK .....	79
5.1 Allgemeiner Überblick.....	79
5.2 Wissenschaftliche Aspekte.....	79
5.3 Schutzkonzept für die Wasserversorgung .....	80
5.4 Übertragbarkeit .....	82
DANKSAGUNG .....	83
ERKLÄRUNG ZU AUTORENSCHAFTEN .....	87
REFERENZEN .....	89
SUPPLEMENTARY INFORMATION .....	101
Supplementary Material – Chapter 3 .....	101
Supplementary Material – Chapter 4 .....	107



# ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Figure 1: Schematische Beschreibung des Verkarstungsprozesses und dessen Verhalten auf das hydromechanische Verhalten von Quellschüttung (modifiziert nach Hartmann et al., 2014). .... 2

Figure 2: Konzeptionelles Modell für die Wechselwirkung zwischen Karströhren und umgebender Gesteinsmatrix für unterschiedliche hydraulische Bedingungen (modifiziert nach Goldscheider, 2005). ..... 3

Figure 3: Projektregion in der Regen- (links) und Trockenzeit (rechts); Fotos: P. Oberle. .... 5

Figure 4: Zentrale bzw. semizentrale Wasserversorgung in Dong Van via Pumpbrunnen mit marodem Leitungsnetz (oben), privaten Brunnen (unten links) und Speichertanks auf dem Hausdach (unten rechts). ..... 5

Figure 5: Dezentrale Wasserversorgung mittels Speicherbecken (oben links), aufgefangenem Regenwasser (oben rechts) und an Quellen abgefülltem (unten links) bzw. umgeleitetem Wasser (unten rechts). ..... 6

Figure 6: Schematische Darstellung der Pilotförderanlage Seo Ho (modifiziert nach Nestmann et al. 2017). ..... 7

Figure 7: Hydrostratigrafisches Profil der geologischen Einheiten im Projektgebiet. .... 12

Figure 8: Geologische Karte des Projektgebietes; das Profil A-B ist in Figure 9 dargestellt. .... 14

Figure 9: Doppelt überhöhtes, geologisches Profil durch das Untersuchungsgebiet (siehe Figure 8). ..... 15

Figure 10: a: Topografische Einzugsgebiete und Karstformationen im Untersuchungsgebiet; b: Ergebnisse der durchgeführten Markierungsversuche mit dargestellten Karstformationen. . 17

Figure 11: Tracereingabe in die Schlucklöcher 1 (links; Uranin) und 2 (rechts; AmidoG). ..... 18

Figure 12: Überblick des gesamten Einzugsgebietes für die Pilotwasserförderanlage Seo Ho mit Oberflächengewässer und Lage aller untersuchten Messstellen sowie der kartierten Karstformation. .... 20

Figure 13: Prozentuale Darstellung der Quellschüttungen im Einzugsgebiet der Pilotwasserförderanlage in der Regenzeit (links) und der Trockenzeit (rechts), unterteilt nach Karst-Quellen (grau), Quellen aus der Song Hien-Formation (braun) und der Tia Sung-Einheit (gelb). ..... 22

Figure 14: Piper-Diagramm nach (Piper A, 1944) mit den Anteilen der Hauptkationen und -anionen für eine Stichtagskampagne in der Regenzeit..... 24

Figure 15: Gruppierung der Wasserproben anhand ihres  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -Verhältnis in der Regenzeit (links) und Trockenzeit (rechts). ..... 24

Figure 16: Räumliche Verteilung der Belastung mit *E. coli* Bakterien im Projektgebiet in der Trockenzeit (oben) und der Regenzeit (unten)..... 26

Figure 17: Zeitlich hochaufgelöstes Monitoring an MS-4 mit einem Messintervall von 1h..... 27

Figure 18: Kontaminationsquellen im Projektgebiet: a) Einheimische waschen ihre Kleidung mit Waschmittel im Fluss. b) Entsorgung von häuslichem Abfall in Schlucklöchern. c) Der Ma Le-Fluss wird mit einem Moped gequert. d) Das Ma Le-Tal wird als Weideland von Landwirten genutzt, Rinder queren den Ma Le-Fluss. e) Verbrennung von Plastikmüll in unmittelbarer Nähe zum Fluss. f) Begräbnisstätte eines Bauern auf dem Feld in Flussnähe. g) Ableitung von häuslichem Abwasser über Reisterrassen in Dolinen..... 30

Figure 19: Darstellung der Dualität für die Bewertung der Vulnerabilität von Karstaquiferen. L gering; M moderat; H hoch; E extrem nach (Nguyet & Goldscheider, 2006b). ..... 33

Figure 20: Vulnerabilitätskarte (unten) nach der vietnamesischen Methode (Nguyet & Goldscheider, 2006b) mit den Karten des C-Faktors (oben links) und O-Faktors (oben rechts).35

Figure 21: a) Location of the study site on an excerpt of the World Karst Aquifer Map (Goldscheider et al., 2020). Distribution of carbonate rocks in Vietnam and adjacent countries in blue. b) Geological map of the Ma Le Valley, including surface streams and the known cave stream, and sampling sites for measurement campaigns 1 (black symbols) and 2 (colored stars); the topographical catchment delineation for drinking water withdrawal is highlighted. c) Cross section through the Ma Le Valley from Northeast to Southwest. .... 43



Figure 22: Concentrations of suspended particles, and *E. coli* for the karst springs, the non-karst springs, the surface stream locations, and the cave system locations. For the concentrations of suspended particles, the three size classes 1-2  $\mu\text{m}$ , 4-5  $\mu\text{m}$ , and 10-15  $\mu\text{m}$  in the rainy (blue) and dry (red) season are shown. *s* = number of sampling locations; *n* = number of samples per season. The Wilcoxon rank-sum test reveals the statistical differences between rainy and dry seasons, significant differences ( $p < 0.05$ ) are in italics. \* data quantity for statistical evaluation not sufficient..... 47

Figure 23: Mean particle concentrations (1-2 $\mu\text{m}$ ), *E. coli* concentrations, and discharge for selected sampling sites during the rainy (blue) and dry (red) seasons. .... 48

Figure 24: a) Location of sampling sites in the stylized Ma Le River. b) Distribution of particles (1-2 $\mu\text{m}$ , 4-5  $\mu\text{m}$ , 10-15  $\mu\text{m}$ ), *E. coli*, and turbidity for measurement series 1 (ms 1), 2, and 3. Black arrows indicate a downstream location of the second sampling site. .... 51

Figure 25: Map of the land use in the catchment, including all 49 sampling sites of sampling campaign 1. The land-use category “settlements” includes residential areas, public infrastructure, and military areas; the category “agriculture” includes pastureland, and cultivated areas. The estimated catchment areas of one spring and one sampling site in the surface stream are shown exemplarily. The data for streets are based on Open Street Map (2019), rivers are from MoNRE (modified, unpublished data, 2019), and land use from DoNRE Ma Le and DoNRE Ta Lung (modified, unpublished data, 2018). .... 54

Figure 26: Grouping of water-quality sampling sites into karst springs, non-karst springs, and sampling sites in the surface stream and the cave stream. The sampling sites in each group are ranked by increasing percentage of settlements and agriculture in their respective catchments. The land use is divided into four categories; red: settlements, yellow: agriculture; green: forest; grey: bare rock. Mean *E. coli* concentration of each sampling site is illustrated by black dots. The black line indicates the trend of increasing *E. coli* concentration by accretive agriculture and settlements in the catchment areas. .... 55

Figure 27: a) Location of the study site on an excerpt from the World Karst Aquifer Map (Goldscheider et al., 2020); distribution of carbonate rocks in Vietnam and adjacent countries in blue; test site is highlighted with a red square. b) Surface streams and the known cave stream, and sampling sites. c) cross-section, following the course of the caves (modified after Ender et al., 2018) with the sampling sites Ma Le 3 (ML 3), Ma Le 4 (ML 4), and Seo Ho 1 (SH 1). .... 62

Figure 28: Observed and modeled BTCs (2RNE model) of particles (9-10  $\mu\text{m}$ ) with two individual peak fits and wrapped modeled concentrations obtained by superposition. Normalized concentrations were obtained by dividing the concentrations C by the input quantity M (particle number). ..... 66

Figure 29: Observed (dots) and modeled (lines) BTCs of uranine, turbidity, and selected particle-size classes at high and low-flow conditions. Only the wrapped BTCs are shown. Normalized concentrations were obtained by dividing the concentrations C by the input mass (uranine) respectively input number (particles) M. .... 69

Figure 30: Recovery, mean flow velocities, and dispersion with standard deviation for uranine and particle-size classes at low (left) and high (right) flow conditions. Trend lines are given for the particulate transport with the coefficient of determination  $R^2$ , which indicates a fair correlation. Pearson's correlation p values demonstrate statistical significance. The parameters for sampling site SH 1 at high-flow conditions of the particle-size classes 1-4  $\mu\text{m}$  are modelled without the data over the coincidence level. The values of uranine are shown as horizontal lines. .... 71

Figure 31: Concept, illustrating the transport behavior of solutes (green) and suspended particles (brown) at low-flow (a-d) conditions: a-d: Frictional losses at the edges are caused by fissure and cavity geometry of the conduits, drainage from the matrix into the conduit leading to hydrodynamic focusing. Larger particles are transported in the center of conduits and are subject to sedimentation, while solutes are evenly spread in the entire pore space and matrix. The hydrodynamic focusing of suspended particles can highlight multiple flow paths, that are not visible in the BTC of the solute tracer because of its more dispersive transport. .... 73

Figure 32: Concept, illustrating the transport behavior of solutes (green) and suspended particles (brown) at high-flow (e-h) conditions: More turbulent flow conditions result in a homogeneous mixing of large and small particles, and solutes. Increasing water p water pressure in the conduit due to increased runoff leads to increased infiltration into the fractures and pores of the limestone, and the activation of higher situated flow paths. .... 75

Figure 33: Two-dimensional plot of mean flow velocity and Péclet number evolution at different sites at high-flow and low-flow conditions depicting different hydrodynamic behaviors. .... 76

---

# TABELLENVERZEICHNIS

Table 1: Ergebnisse der Markierversuche im Einzugsgebiet. ....	19
Table 2: Übersicht über die vor-Ort gemessen Parameter und die im Labor durchgeführten Analysen.....	23
Table 3: Zusammenfassung der Wasserqualität an der Sohlentnahme für die Pilotwasserförderanlage im Bezug zur WHO-Richtlinie für Trinkwasser (WHO, 2011) und der vietnamesischen Trinkwasserverordnung (Vietnamese Ministry of Health, 2018) in Regen- und Trockenzeit. Überschreitungen der Grenzwerte sind hervorgehoben. ....	29
Table 4: Principal goals and sampling intervals for sampling campaign 2 (for locations see Figure 21b) at constant conditions; * after (Ender et al., 2018); ** PSD = particle-size distribution. The data for distance and flow velocity refer to the two sampling sites of the respective measurement series. ....	45
Table 5: Statistical analysis of the difference between different types of sampling locations in the wet season (top right part of the table) and dry season (bottom left part of the table) of the particle concentrations: 1-2 $\mu\text{m}$ (first data value), 4-5 $\mu\text{m}$ (second data value), 10-15 $\mu\text{m}$ (third data value), and <i>E. coli</i> (last data value) with one-way variance analysis. Significant differences ( $p < 0.05$ ) are in italics. ....	49
Table 6: Tracer tests conducted in the Ma Le cave system; n.m. not measured. ....	64
Table 7: Descriptive and modeled parameters of the two-region nonequilibrium model (2RNE) for the solute tracer uranine and the particle-size classes from 1 to 15 $\mu\text{m}$ at the sampling site Ma Le 4 at low-flow conditions. ....	68

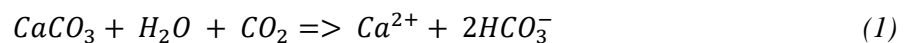


# 1. EINFÜHRUNG

## 1.1 Allgemeine Motivation und Hintergrund

Karst definiert ein Gebiet mit einer besonderen Hydrologie und charakteristischen Landschaftsformen, das hauptsächlich durch die hohe Gesteinslöslichkeit von Sedimentgesteinen mit großem Carbonatanteil entstanden ist. Typische Merkmale in Karstregionen sind eine Vielzahl von Schlucklöchern, Höhlen, Geländevertiefungen und (große) Quellen (Ford & Williams, 2013).

Karstgrundwasserleiter bestehen aus geklüfteten Sedimentgesteinen, in denen ein Teil der Klüfte durch geochemische Lösungsprozesse zu einem Netzwerk aus Spalten, Röhren und Höhlen erweitert werden. Versickerndes Niederschlagswasser nimmt Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) aus der Atmosphäre und der Bodenluft auf und reagiert zu Kohlensäure. Dieses saure Sickerwasser wirkt in der Gesteinsmatrix verstärkt kalklösend (Groves & Howard, 1994):



Die besondere Charakteristik von Karst basiert auf geomorphologischen Prozessen. Diese Karstphänomene sind ein Produkt ihrer gekoppelten Abläufe und Eigenschaften. Während der Sedimentation können durch inhomogene Ablagerungen sphärische Hohlräume und intergranulare Poren im Gestein entstehen. Diese primäre Porosität des Gesteins nimmt mit der Gesteinsalterung durch Zementierungs- und Rekristallisationsprozesse ab und ist daher für die erosiven Lösungsprozesse nur von geringer Bedeutung. Die sekundäre Porosität beschreibt die Öffnung von kleineren Trennflächen entlang von Schichtgrenzen sowie von kleineren Brüchen und Klüften während der Diagenese und durch mechanische Beanspruchung infolge tektonischer Prozesse. Durch Abfluss und chemische Lösung entlang von diesen Rissen im Gestein entsteht in einem weiteren Schritt ein zusammenhängendes Netzwerk aus Klüften. Dieser Prozess entwickelt sich ständig weiter und ist selbstverstärkend (siehe Figure 1): Verstärkte chemische Lösung führt zu größeren Klüften in denen mehr Wasser abfließen kann, was wiederum zu stärkerer chemischer Lösung führt. Durch diese Lösungsprozesse entsteht im Lauf der Zeit ein Netzwerk von hierarchisch verbundenen Klüften, Karströhren und Höhlensystemen (tertiäre Porosität). Oft laufen diese zu einem Hauptkanal zusammen, der von einer großen Quelle entwässert wird. Ein charakteristisches Merkmal von Karstaquifere sind daher die drei unterschiedlichen Strukturen an Porosität (Gabrovšek & Dreybrodt, 2001; Dreybrodt, 1989). Der selbstverstärkende Prozess wird meist erst durch tektonische Hebung des Karstsystems unterbrochen; wassergefüllte Hohlräume fallen trocken und entwickeln sich zu Paleo-Höhlen weiter. Karstaquifere sind somit

das Ergebnis dynamischer Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen. Der Aquifer entsteht durch die Interaktion zwischen versickerndem Wasser und Festgestein.

Karstaquifere entstehen vor allem in leicht löslichen Gesteinen wie Kalkstein und Dolomit, können aber auch in anderen Gesteinsarten mit überwiegend karbonatischer Zusammensetzung vorkommen, wie karbonatischen Konglomeraten (Goepfert et al., 2011) und karbonatisch-metamorphen Gesteinen, z.B. Marmor oder Schiefer (Skoglund & Lauritzen, 2011). Gips, Anhydrit und andere evaporitische Formationen sind ebenfalls stark verkarstungsfähig.

Warme und feuchte Klimabedingungen, wie sie vor allem in tropischen und subtropischen Klimaregionen vorkommen führen zu einem erhöhten Anteil an biogenen Kohlenstoffdioxidkonzentrationen in der Atmosphäre. Dementsprechend sind die Verkarstungsprozesse in diesen Gebieten signifikant höher (Waltham, 2011).

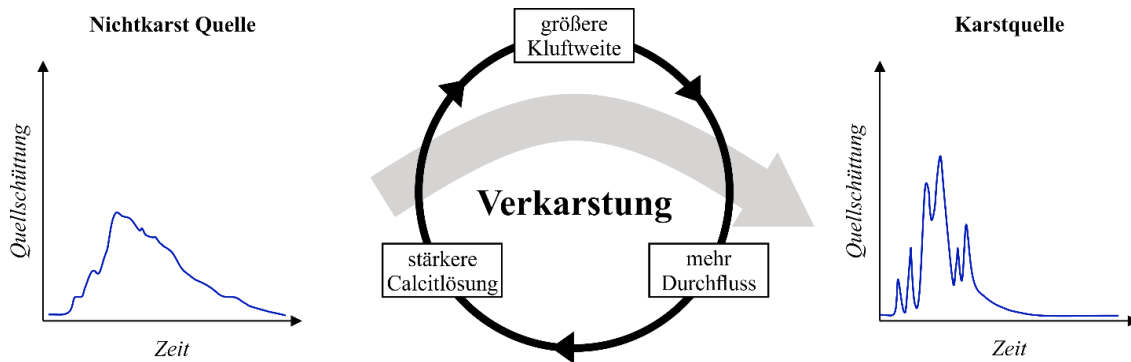


Figure 1: Schematische Beschreibung des Verkarstungsprozesses und dessen Verhalten auf das hydromechanische Verhalten von Quellschüttung (modifiziert nach Hartmann et al., 2014).

Eine weitere Charakteristik von Karstaquifere ist die Dualität von Grundwasserneubildung (Goldscheider & Drew, 2007): Grundwasserneubildung erfolgt entweder im Karstgebiet selbst (autochthon) oder durch lateralen Zustrom aus angrenzenden Gebieten (allochthon). Dabei kann die Grundwasserneubildung in Karstgebieten sowohl diffus über Infiltration auf großer Fläche, als auch konzentriert über Bachschwinden und Schlucklöcher erfolgen. Demzufolge müssen bei der Entwicklung von Wasserschutzkonzepten für Karstaquifere das autochthone und das allochthone Teilgebiet berücksichtigt werden.

Aktuelle Studien zeigen, dass Karbonatgesteine etwa 15 % der trockenen, eisfreien Landoberfläche der Erde bedecken, in Vietnam liegt dieser Anteil sogar bei über 25 % (Goldscheider et al., 2020). Karstaquifere gehören zu den wichtigsten nutzbaren Süßwasserressourcen und tragen entscheidend zur globalen Trinkwasserversorgung bei (Ford & Williams, 2013). Stevanović (2018) schätzt, dass weltweit 678 Millionen Menschen auf Trinkwasser aus Karstaquiferen angewiesen sind (Stand 2016). Gleichzeitig sind diese Aquifere aber aufgrund ihrer Struktur besonders vulnerabel gegenüber Schadstoffeinträgen sowie

schwierig zu erschließen und zu bewirtschaften. Schadstoffe können durch die oft geringmächtigen Böden und über offene Klüfte und Spalten leicht in den Untergrund eindringen und sich dort im Netzwerk aus Karströhren und Höhlen rasch ausbreiten (Goldscheider, 2005). Die Strömung in Karstaquiferen ist oft turbulent und wesentlich schneller als in Porenaquiferen, wo mittlere Fließgeschwindigkeiten von 0,5 bis 5 m/Tag typisch sind. Karstaquifere entwässern oftmals zu großen Karst-Quellen hin, die sich durch hohe mittlere Schüttungen (oft 1 bis über 100 m<sup>3</sup>/s) und starke Schüttungsschwankungen – oft um einen Faktor > 100 – auszeichnen (Ford & Williams, 2013). Aufgrund der hohen Fließgeschwindigkeiten und der geringen Filterwirkung im Karst ist die Wasserqualität besonders vulnerabel gegenüber Schadstoffeinträgen.

Die Strömung des versickernden Wassers verhält sich in Röhren und Höhlen aufgrund höherer Fließgeschwindigkeiten zumeist turbulent, in feinen Klüften und Poren (Matrix) eher laminar. Hierbei besteht eine dynamisch-hydraulische Wechselwirkung zwischen Matrix und Röhren: Üblicherweise entwässern die Röhren die Matrix; bei Hochwasserereignissen – oder durch den künstlichen Aufstau von Höhlengewässern – kann es aber auch zu einer Gradienten-Inversion kommen, sodass dieser Prozess umgekehrt wird und Wasser aus den Karströhren in die umliegende Matrix gedrückt wird (siehe Figure 2).

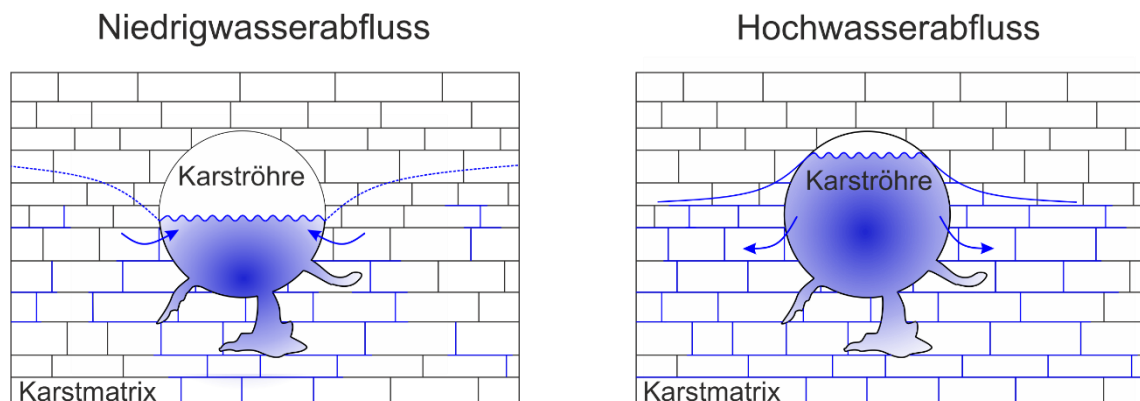


Figure 2: Konzeptionelles Modell für die Wechselwirkung zwischen Karströhren und umgebender Gesteinsmatrix für unterschiedliche hydraulische Bedingungen (modifiziert nach Goldscheider, 2005).

Der Großteil des unterirdischen Abflusses ist bei Karstaquiferen oft auf einzelne Röhren und Höhlen konzentriert, deren Lage meist nicht bekannt und von der Oberfläche aus nur schwer zu bestimmen ist. Daher sind Bohrbrunnen in Karstregionen mit einer erheblichen Unsicherheit (Fündigkeitsrisiko) behaftet. Für die Trinkwasserversorgung bietet sich die gezielte Nutzung und Fassung von Karst-Quellen und Höhlengewässern an, deren starke Schüttungsschwankungen aber zu erheblichen technischen Problemen führen können (Bakalowicz, 2005). Allerdings sind nicht nur Quellschüttungen und Grundwasserstände starken Schwankungen unterworfen, sondern auch die chemische und mikrobielle Wasserqualität. Längere Perioden guter Wasserqualität werden oft

durch kurze aber heftige Kontaminationsereignisse (z. B. nach Starkregen) unterbrochen. Eine Nutzung von Karst-Quellen für die Trink- oder Brauchwasser-Versorgung ist daher aus hydrogeologischer Sicht deutlich anspruchsvoller und aufwendiger; ein gutes hydrogeologisches Verständnis des Systems Voraussetzung.

Angesichts des Klimawandels und des steigenden Wasserbedarfs in vielen Teilen der Welt wird die Bedeutung von Karstaquiferen für die Trinkwasserversorgung zukünftig steigen. Insbesondere in tropischen Regionen bieten Karstaquifere aufgrund der hohen Verkarstung großes Potential für die Wasserversorgung. Auf der anderen Seite führt genau diese starke Verkarstung und die ausgeprägten Regen- und Trockenzeiten zu einer besonders großen Beeinflussung von Wasserqualität und –quantität.

Um daher eine nachhaltige Wasserversorgung gewährleisten zu können, ist ein besseres Verständnis tropischer Karstsysteme und ihrer hydraulischen Funktionsweise erforderlich, insbesondere im Hinblick auf die hohe Variabilität der Wasserqualität. Zudem erfordert diese hohe Variabilität kurzfristige Strategien zur Abschätzung von Kontaminationsparametern und angepasste Bewirtschaftungs- und Schutzstrategien im Einzugsgebiet.

## 1.2 Verbundprojekte *KaWaTech* und *KaWaTech solutions*

Die Region des *Dong Van Karst Plateaus* befindet sich im Norden Vietnams in unmittelbarer Nähe zur chinesischen Grenze (Figure 21a). Ein Großteil des Gebietes besteht aus stark verkarsteten Kalksteinen. Das morphologische Landschaftsbild ist geprägt von Karstkegeln, tiefen Tälern (Figure 3) und einer Vielzahl an Höhlensystemen. Die größten Erhebungen der Region liegen mehr als 1700 m über dem Meeresspiegel; die Stadt Dong Van befindet sich auf rund 1000 m ü. M. in einem breiten Taleinschnitt. Das subtropische Klima führt zu ausgedehnten Regen- und Trockenzeiten. Der Jahresniederschlag liegt im Mittel bei rund 1360 mm und konzentriert sich auf die Sommermonate Juni bis August (Nation Center for Hydro-Meteorological Forecasting, 2022). Der hohe Anteil an Karstgesteinen in der Region führt zu hohen Infiltrationsraten des Niederschlags, einer geringen Anzahl an Oberflächenabflüssen und wenigen natürlichen ober- und unterirdischen Wasserspeichern. Die Siedlungsstruktur ist mit Ausnahme der urbanen Distrikthauptstadt Dong Van durch weit verteilte, rurale Siedlungen in der Bergregion geprägt; die Bevölkerung lebt größtenteils von der Landwirtschaft.





Figure 3: Projektregion in der Regen- (links) und Trockenzeit (rechts); Fotos: P. Oberle.

Bedingt durch die Eigenschaften des Karstgesteins und den ausgeprägten Regen- und Trockenzeiten sind die zugänglichen Wasserressourcen für die lokale Bevölkerung defizitär und oft nur mittels großer Anstrengung zu erreichen. In der Stadt Dong Van existiert teilweise ein zentrales Wasserversorgungssystem. Aus Karst-Brunnen gefördertes Grundwasser wird mittels Sandfilteranlagen mechanische gereinigt und über ein urbanes Leitungssystem verteilt. Die allermeisten Haushalte verfügen über einen kleinen Wasserspeicher auf dem Hausdach, um kurzfristige Engpässe abpuffern zu können. Die urbane Wasserversorgung ist sehr anfällig gegenüber Stromausfällen. Aufgrund des maroden Rohrnetzes in Dong Van sind die Wasserverluste sehr hoch. Einige Anwesen verfügen über private Brunnen, die für die Wasserversorgung genutzt werden (Figure 4).



Urban

Figure 4: Zentrale bzw. semizentrale Wasserversorgung in Dong Van via Pumpbrunnen mit marodem Leitungsnetz (oben), privaten Brunnen (unten links) und Speichertanks auf dem Hausdach (unten rechts).

In den entlegeneren Bergdörfern erfolgt die Wasserversorgung hauptsächlich dezentral und individuell. Einerseits wird Regen- und Quellwasser gesammelt und über private Installationen zu den Haushalten geleitet, andererseits wird Wasser aus öffentlichen Wasserspeichern, die über Oberflächenabflüsse aufgefüllt werden, entnommen (Figure 5). In Gebieten, wo diese Möglichkeiten nicht zur Verfügung stehen, muss Wasser in Kanistern oder von Tankwagen gekauft werden.



Figure 5: Dezentrale Wasserversorgung mittels Speicherbecken (oben links), aufgefangenem Regenwasser (oben rechts) und an Quellen abgefülltem (unten links) bzw. umgeleitetem Wasser (unten rechts).

Seit der Ernennung des *Dong Van Karst Plateaus* zum Globalen Geopark durch die UNESCO im Jahr 2010 ist die Zahl der Touristen in der Region stark angestiegen und der Wasserbedarf hat entsprechend zugenommen, was die ohnehin schon angespannte Wasserversorgung vor Ort weiter belastet (Zindler & Stolpe, 2018). Um diesen zusätzlichen Wasserbedarf decken zu können und um Engpässe für die lokalen Bevölkerung der Bergdörfer zu vermeiden, wurde im Rahmen der deutsch-vietnamesischen Verbundprojekte *KaWaTech* und *KaWaTech solutions* die Grundlage für eine nachhaltige Wasserversorgung für die Region Dong Van mit den umliegenden Bergdörfern geschaffen. Hierfür wurde das große Wasserkraftpotential aufgrund der topographischen Höhenunterschiede in der Region genutzt und eine bestehende Kleinwasserkraftanlage am Seo Ho-Fluss umgebaut und erweitert. Für den Betrieb der Anlage wird an einem Wehr mittels Sohlentnahme Flusswasser aus dem Seo Ho-Fluss entnommen und über einen Sandfang, ein Einlaufbecken und eine Fallleitung in ein Kraftwerkhaus abgeleitet. Diese Energie treibt zwei parallel geschaltete Fördermodule an, welche aus einer mechanisch gekoppelten Einheit aus „Pumpe als Turbine“ (PAT) und Förderpumpe bestehen. Auf diese Weise

kann ein Teil des entnommenen Wassers aus dem Seo Ho-Fluss über ein wasserkraftbetriebenes Fördersystem in einen zentralen Verteilbehälter gepumpt werden. Von diesem ist mittels dargebotsorientiertem Verteilkonzept eine gravitative Verteilung in die ruralen Bereiche der Projektregion sowie eine Einspeisung in das Rohrnetz der Stadt Dong Van möglich (Figure 6). Der Seo Ho-Fluss entspringt nur wenige Meter oberhalb des Entnahmebauwerks aus dem Ma Le-Höhlensystem. Dementsprechend sind Wasserdargebot und -qualität im Höhlensystem für den Schutz der Anlagenmodule und die Gewährleistung einer Mindestrohwasserqualität von entscheidender Bedeutung. Insbesondere die hohe Variabilität der genutzten Wasserressourcen in der subtropischen Region mit ausgeprägten Regen- und Trockenzeiten stellen eine große Herausforderung für den Betrieb der Pilotförderanlage Seo Ho dar. Für eine nachhaltige und effiziente Bewirtschaftung des Systems und zum Schutz der genutzten Wasserressourcen vor Verunreinigung und Übernutzung ist ein tiefgreifendes Verständnis der lokalen hydrogeologischen Bedingungen erforderlich.

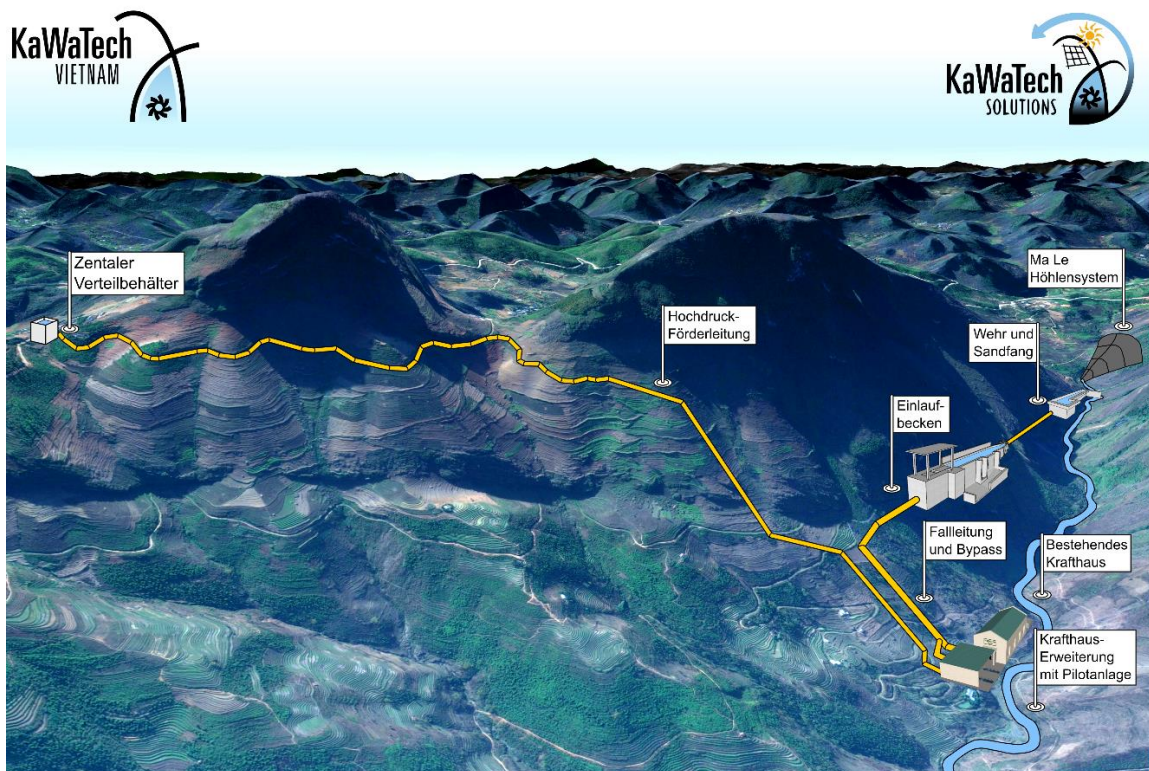


Figure 6: Schematische Darstellung der Pilotförderanlage Seo Ho (modifiziert nach Nestmann et al. 2017).

### 1.3 Ziele und Fragestellungen

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zum besseren Verständnis subtropischer Karstsysteme und ihrer Funktionsweise zu leisten, insbesondere im Hinblick auf die hohe Variabilität der Wasserqualität und -quantität aufgrund von Trocken- und Regenzeiten. Da viele Menschen in

subtropischen und tropischen Regionen von Karstgrundwasserleitern abhängig sind, werden in dieser Arbeit exemplarische und tiefgehende Untersuchungen eines sehr abgelegenen und komplexen Karstgebietes vorgestellt. Dazu gehört die Entwicklung eines konzeptionellen hydrogeologischen Modells für das Projektgebiet durch eine Kombination von hydrogeologischen Kartierungen, Tracerversuchen und hydrochemischen Analysen. Auf der Grundlage des entwickelten konzeptionellen Modells wurden eine Bewertung der Wasserqualität der verschiedenen Wasserressourcen durchgeführt und mögliche Ansätze für ein Schutzkonzept aufgezeigt.

In der Region Dong Van wird das Seo Ho-Wasserversorgungssystem Teil eines nachhaltigen und angepassten Karstwassermanagements sein, weshalb die Ermittlung und Charakterisierung des Einzugsgebiets ein wichtiger erster Aspekt dieser Arbeit ist. Im Rahmen der Projektarbeit wurden dabei folgende Fragen untersucht:

- Wie ist das Einzugsgebiet des Wasserversorgungssystems definiert?
- Welche Wasserressourcen werden für die Wasserversorgung genutzt?
- Wie unterscheiden sich das Wasserdargebot zwischen Trocken- und Regenzeit?
- Welche Wasserressourcen in der Projektregionen haben eine besonders hohe Vulnerabilität? Wo ist das Risiko einer Kontamination besonders hoch?

Basierend auf der Entwicklung eines konzeptionellen Modells für die Projektregion wurde die Qualität der unterschiedlichen an der Pilotförderanlage Seo Ho genutzten Wasserressourcen untersucht. In diesem Zusammenhang haben sich die folgenden Forschungsfragen ergeben:

- Gibt es Unterschiede in der Qualität der verschiedenen Wasserressourcen?
- Welche Faktoren beeinflussen die Wasserqualität besonders stark?
- Wie beeinflussen die Transportprozesse im Einzugsgebiet die Wasserqualität?
- Wie stark beeinflusst die anthropogene Landnutzung die Wasserqualität?

Da das Ma Le-Höhlsystem im direkten Zustrom des Wasserversorgungssystems liegt, wurde die Transportcharakteristik in diesem Höhlsystem im Detail untersucht. Für die Anlagentechnik des Wasserversorgungssystems ist die Größe und Konzentration der Sedimentfracht von großer Bedeutung; für die Wasserqualität sind die Transportmechanismen von gelösten Schadstoffen für die Beurteilung der Wasserqualität wichtig. Deshalb wurde das Höhlsystem systematisch untersucht, wobei folgende Fragen beantwortet wurden:

- Welche Auswirkungen haben unterschiedliche hydraulische Bedingungen auf den Partikeltransport natürlicher Sedimente im Karstgrundwasserleiter?
- Wie unterscheidet sich der Transport von Sedimentpartikeln zu gelösten Stoffen?
- Welchen Einfluss hat die Partikelgröße auf die Strömungs- und Transportprozesse?

Durch die Beantwortung dieser spezifischen Forschungsfragen konnte eine hydrogeologische Modellvorstellung mit einem tiefgreifenden Verständnis für das untersuchte Karstgebiet entwickelt werden, was insbesondere für die geplante Wasserversorgung wichtig ist. Darüber hinaus ermöglichen die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse neue Einblicke in die hydraulischen Prozesse und die Dynamiken der Wasserqualität in subtropischen Karstsystemen. Basierend auf den in dieser Thesis vorgestellten Ergebnissen kann eine angepasste Schutzstrategie entwickelt werden und zu einem besseren Schutz und einer nachhaltigen Nutzung von subtropischen Karstwasserressourcen beitragen.

## 1.4 Aufbau der Thesis

Die vorliegende Arbeit ist eine kumulative Dissertation. Kapitel 2 basiert auf einer Zusammenfassung des Arbeitspaket 2 im veröffentlichten Abschlussberichtes des Forschungsprojektes *KaWaTech solutions*. Die Kapitel 3 und 4 bestehen aus wissenschaftlichen Studien, die verschiedene Aspekte der Karsthydrogeologie abdecken und sind in ISI-gelisteten Fachzeitschriften veröffentlicht. Kapitel 5 fasst alle Schlussfolgerungen zusammen und gibt einen Ausblick.

**Kapitel 2** zeigt die Ergebnisse und Auswertungen der Projektarbeit für das Forschungsprojekt *KaWaTech solutions*. In diesem Teil werden die geologischen und hydrogeologischen Kartierungen sowie die durchgeführten hydrogeologischen Untersuchungen zusammengefasst.

**Kapitel 3** zeigt ein mögliches Schutzkonzept für das Einzugsgebiet einer Flusswasserentnahmestelle in einem ländlichen Gebiet in Nordvietnam. Die Variabilität der Wasserqualität wurde durch simultane Messungen von Schwebstoffen und mikrobieller Verunreinigung an 49 Messstellen in der Regen- und Trockenzeit sowie durch Zeitreihen an drei weiteren Messstellen unter konstanten hydraulischen Bedingungen untersucht und bewertet. Die anthropogene Landnutzung im Einzugsgebiet wurde kartiert, um möglich Kontaminationsquellen zu ermitteln.

**Kapitel 4** zeigt die Ergebnisse von Tracerversuchen in einem aktiven Höhlensystem, jeweils bei konstanten Hoch- und Niedrigwasserbedingungen. Gleichzeitig mit einem konservativen, gelösten Tracer wurden Sedimente aus dem Einzugsgebiet, die den natürlichen Feststofftransport widerspiegeln, injiziert. Die Ergebnisse zeigen die Unterschiede von partikulärem und gelöstem Stofftransport in Karstsystemen auf.

**Kapitel 5** fasst die wichtigsten Ergebnisse sowie Besonderheiten zusammen und gibt eine Schlussfolgerung, um die Bedeutung der Ergebnisse für die Forschung in Bezug auf hydraulische Prozesse und Wasserqualitätsdynamik insbesondere in subtropischen Karstsystemen zu verstehen. Zudem werden mögliche Ansätze für ein Wasserschutzkonzept aufgezeigt.



## 2. GEOLOGISCHE UND HYDROGEOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN

*Reproduced from: Richter D, Goepfert N, Goldscheider N (2022) Teilprojekt 2: Charakterisierung und Quantifizierung der Wasserressourcen. Kapitel 5, S. 166-211. In: Nestmann F, Oberle P, Goldscheider N, Neumann T, Dehn F (2022) KaWaTech Solutions Abschlussbericht [Förderkennzeichen 02WCL1415A].*

### 2.1 Geologische Situation

Die Gesteinseinheiten im Nordosten Vietnams bestehen hauptsächlich aus mächtigen Karbonatgesteinen mit Einschaltungen siliziklastischer Lagen und Schieferlinsen, die in der Zeitspanne vom Ordovizium bis zur frühen Trias gebildet wurden. Überschiebungen, Verfaltung und Zerschering führen zu einer komplexen geologischen Situation. Die Indisch-Eurasische Plattenkollision hat das Bergland Nordvietnams zu Beginn des Eozäns aufgeschoben und angehoben. Insbesondere Bruchstücke östlich dieser Hauptkollisionszone wurden infolge der Orogenese stark tektonisch überprägt (Tapponnier et al., 1986; Tong & Vu, 2006).

Im Folgenden wird der Fokus auf die lithostratigraphischen Einheiten ab dem Devon gelegt, da dies den ältesten im Projektgebiet vorkommenden Einheiten entspricht. Ein stratigraphisches Profil mit allen wichtigen geologischen Einheiten im Projektgebiet ist in Figure 7 dargestellt.

Die älteste relevante geologische Einheit - Mia Le - ist im Unteren Devon unter flachmarinen Bedingungen entstanden. Sie wird aus grüngrauen Sand- und Siltsteinen mit dünnen Zwischenlagen aus Ton und Mergel aufgebaut. Im unteren Bereich dieser geologischen Einheit sind vereinzelt Zwischenlagen von Glimmerschiefer und Glimmersandstein zu finden (Tinh, 2001). Zusätzlich haben Tong & Vu (2006) in der Nähe von Ma Le Linsen aus dunkelgrauem Mergelschiefer im oberen Teil der Formation nachgewiesen. Die einzelnen Lagen sind wenige Zentimeter bis zu einem Dezimeter mächtig; die Mächtigkeit der gesamten stratigraphischen Einheit liegt bei etwa 500 m. Die Mia Le Einheit ist die fossilreichste paläozoische Einheit in Vietnam mit über 300 verschiedenen Arten von Korallen und einer Vielzahl an Brachiopoden und Invertebraten (Thanh, 1979; Thanh et al., 1986). Aufgrund des hohen Siltanteils ist die Permeabilität dieser Einheit sehr gering, Regenwasser läuft größtenteils oberirdisch in topografische Rinnen ab. Dennoch kommen im Untersuchungsgebiet Abschnitte mit mehreren Metern mächtigen Sandsteinlagen vor, in denen vereinzelt wasserführende Klüfte vorhanden sein

können. An den Grenzen zu undurchlässigeren, siltigen Lagen liegen einige Austritte von hangwasserführenden Schichtquellen. Durch die impermeablen Schichten sind geringe Schüttungen mit nur kleinen Unterschieden zwischen Trocken- und Regenzeit für diese Quellen charakteristisch. Die dünnbankige Schichtung und der hohe Anteil an Silt bilden ideale Gleitflächen für Hangrutschungen. Diese treten im Untersuchungsgebiet insbesondere nach Starkregenereignissen in der Regenzeit auf.

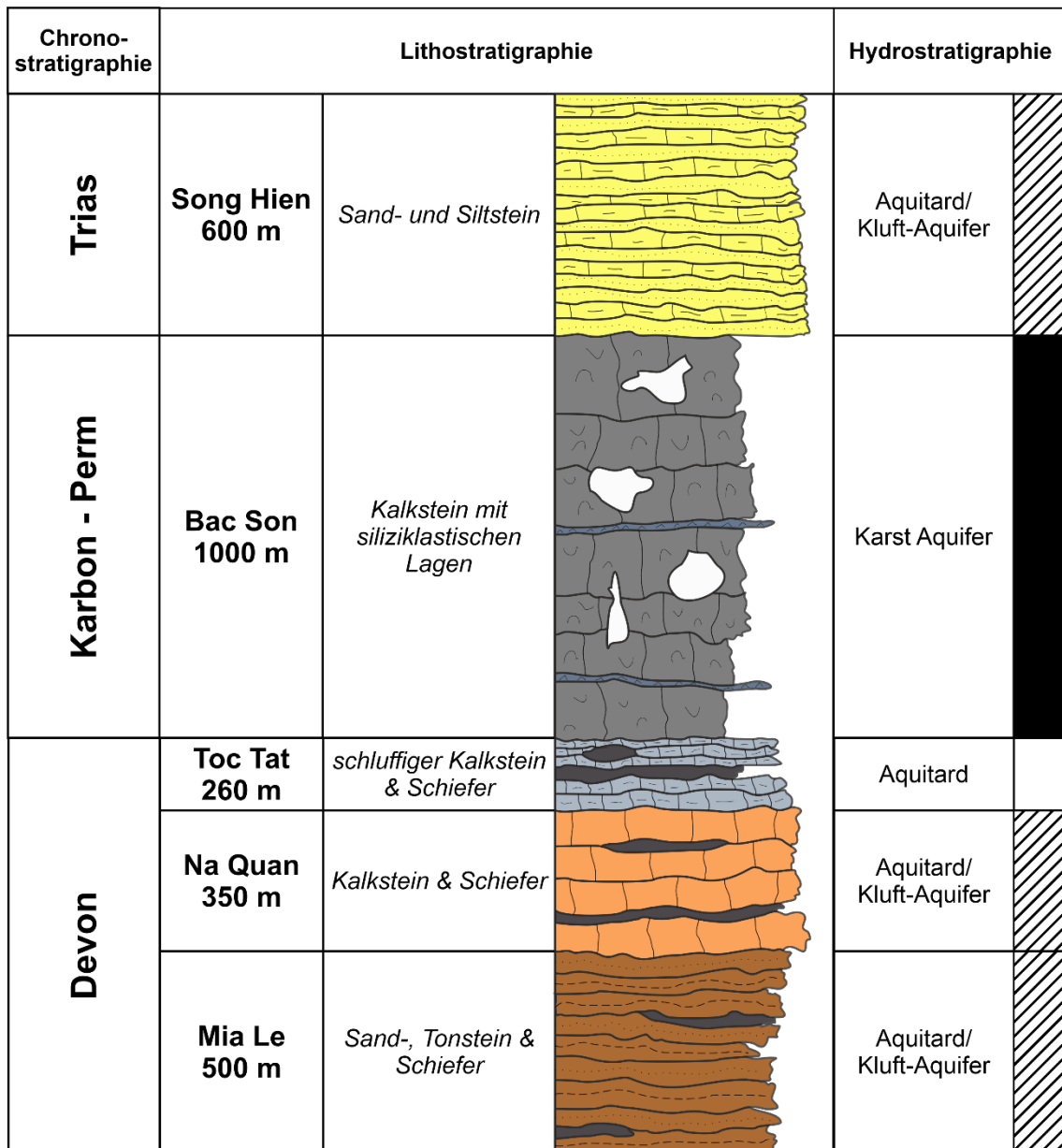


Figure 7: Hydrostratigraphisches Profil der geologischen Einheiten im Projektgebiet.

Im Hangenden sind schwarze bis dunkelgraue, feinkörnige Kalksteinlagen der Na Quan-Formation zu finden. Die Kalksteinlagen sind wenige Zentimeter bis zu mehreren Dezimetern mächtig. Im unteren Bereich der Formation sind dünnbankige Schichten aus Ton



sowie Schieferlinsen mit hohem organischem Anteil eingelagert. Der Kalkstein ist teilweise dolomitisiert, in einigen Bereichen wurden Calcitgänge nachgewiesen. Die Einheit enthält Fossilien aus der pelagischen Fauna, die Gesamtmächtigkeit der Formation beträgt etwa 350 m (Khuc & My, 1990). An einigen Aufschlüssen dieser Einheit wurden vertikale Klüfte mit schwachen Verkarstungen festgestellt. Regenwasser läuft in dieser Einheit zumeist oberirdisch ab, nur entlang der Klüfte ist die hydraulische Durchlässigkeit höher. Demzufolge gibt es an der Sohle der Na Quan-Formation lokal Quellaustritte.

Die Toc Tat-Formation wurde im Oberen Devon in marinem Milieu abgelagert, die Gesamtmächtigkeit liegt bei etwa 260 m. Die untere Hälfte besteht aus dunkelbraunen, dünnbankigen (wenige Millimeter bis zu Zentimetern) Kalksteinen mit Zwischenlagen aus Schiefer und graugrünen Kalksteinlinsen. Die obere Hälfte wird aus dunkelgrauen dünn- bis dickbankigen (bis zu 80 cm) Kalksteinen mit lokal eingelagerten rotbraunen, siltigen Sandsteinen aufgebaut. In der Nähe von Dong Van gibt es lokale Vorkommen von Manganflözen an der Basis der Formation (Long, 1973). Aufgrund des hohen Feinkornanteils ist die Einheit ein Grundwasserstauer und nicht verkarstet.

Die Kalksteinformation Bac Son ist wegen der hohen Mächtigkeit von etwa 1000 m und der starken Verkarstung für das Landschaftsbild im Projektgebiet die prägende Einheit. Die marin gebildeten, dunkelgrauen Kalksteine bestehen aus mächtigen Bänken (10 bis 50 m), entstanden von Karbon bis Perm durch Akkumulation von abgestorbenen Korallen und Muscheln. Lokal eingelagert finden sich dünne Lagen (wenige Zentimeter mächtig) aus siliziklastischen Sedimenten. Starke Verkarstungsprozesse in der Kalksteinformation führen zu paläogener und rezenter Speläogenese, Karstkegeln, Karrenfeldern und Dolinenstrukturen an der Oberfläche. Niederschlag versickert ohne Oberflächenabfluss direkt im Untergrund. Die hydraulische Durchlässigkeit ist sehr hoch, insbesondere entlang von ausgeprägten Klüften und verbundenen Höhlensystemen. Die Bac Son-Formation hat als Karstaquifer eine wichtige Bedeutung für die Hydrogeologie im Projektgebiet. An der Basis der Formation (Schichtgrenze zu Toc Tat-Formation) treten eine Vielzahl an Karst-Quellen aus.

Im Hangenden zu dieser geologischen Einheit streichen dünnbankige, wenige Zentimeter mächtige, gelbgraue, feinkörnige Sand- und Siltsteine der triassischen Song Hien-Formationen an der Oberfläche aus. Die Einheit hat eine maximale Mächtigkeit von bis zu 1500 m, im Projektgebiet liegt die Mächtigkeit allerdings nur bei rund 600 m. Die Anzahl der Fossilien dieser marinen Einheit ist gering. An der Basis der Einheit treten lokal Mergeleinschlüsse auf. Die Formation ist aufgrund der dünnen Schichten stark verfaltet. Der hohe Anteil an Feinsand und Silt führt zu einer sehr geringen hydraulischen Durchlässigkeit. Dennoch gibt es im Untersuchungsgebiet einige Quellen mit geringer Schüttung aus porösen und geklüfteten Sandsteinlagen dieser Formation (Vasilevskaia, 1962; Tong & Vu, 2006).

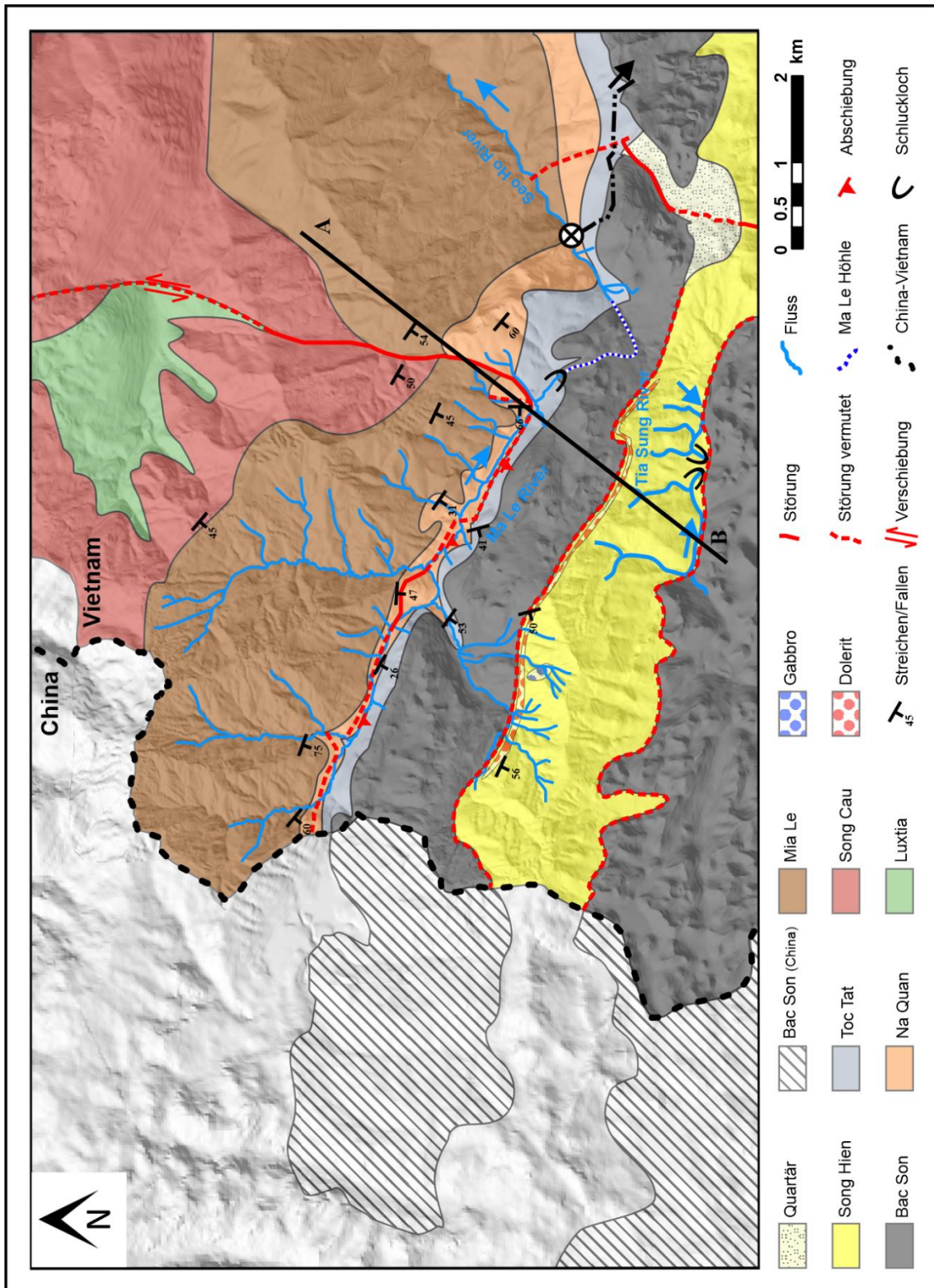


Figure 8: Geologische Karte des Projektgebietes; das Profil A-B ist in Figure 9 dargestellt.

Quartäre, fluviatile Sedimente mit Mächtigkeiten von wenigen Dezimetern bis mehreren Metern lagern sich im Projektgebiet insbesondere in Depressionen und Taleinschnitten ab. Der hohe Anteil an siltig-tonigem Gestein führt zu sehr feinkörnigen Verwitterungsprodukten, die an

einigen Stellen gering permeable Verwitterungshorizonte ausbilden. Auf Flächen mit quartären Lockergesteinen ist daher der Oberflächenabfluss dominierend, Versickerung oder Grundwasserneubildung findet dort nur in sehr geringem Maß statt.

Als Grundlage für alle weiteren Untersuchungen wurde das Projektgebiet detailliert geologisch kartiert. Figure 8 zeigt die resultierende Karte mit dem geologischen Profil A-B (Figure 9).

Die Gesteinseinheiten streichen im Projektgebiet von Nordwest nach Südost und sind zwischen  $26^\circ$  und  $60^\circ$  nach Südwesten verkippt. Eine Hauptstörung durchzieht das Ma Le-Tal parallel zum Streichen der Einheiten. Diese Abschiebung der Toc Tat-Einheit zeigt sich im Gelände an mehreren Aufschlüssen durch scharfe und steile Trennflächen zur Na Quan-Formation sowie dem tief eingeschnittenen Flusslauf entlang der tektonischen Schwächezone. Eine weitere markante Störung ist die Nord-Süd verlaufende sinistrale Blattverschiebung. Im Süden hat die tertiäre Bildung einer Grabenstruktur die Bac Son-Formation zweigeteilt und in der Folge die Song Hien-Formation in einen Graben verkippt. Somit liegt die Song Hien-Formation diskordant zur im Norden und Süden angrenzenden Bac Son-Einheit. Entlang der nördlichen Randzone des Grabens sind an den tektonisch geschwächten Bereichen magmatische Intrusionen aus dem Cao Bang-Komplex (Gabbro und Dolerit) aufgestiegen.

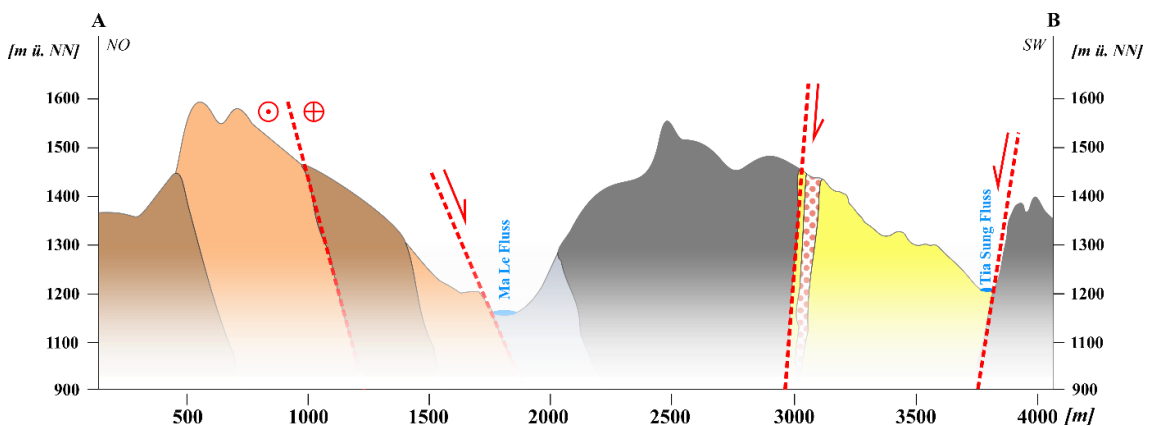


Figure 9: Doppelt überhöhtes, geologisches Profil durch das Untersuchungsgebiet (siehe Figure 8).

Die Karstformation Bac Son ist für die Hydrogeologie des Projektgebietes von entscheidender Bedeutung. Da das chinesische Gebiet im Rahmen der Projektarbeit nicht zugänglich war, wurde der chinesische Teil dieser Einheit via Fernerkundung anhand von Satellitenbildern kartiert und ist in Figure 8 ebenfalls dargestellt.

## 2.2 Hydrogeologische Modellvorstellung

Um die Wasserqualität der Pilotwasserförderanlage von Seo Ho langfristig sicherzustellen, sollen im Einzugsgebiet entsprechende Schutzmaßnahmen wie z.B. Nutzungseinschränkungen und

Schutzzonen implementiert werden. Informationen über die Grenzen des Einzugsgebietes (EZG) und präferenzielle Fließwege sind aus diesem Grund eine wichtige Voraussetzung. Daher wurde in einem ersten Schritt das Einzugsgebiet für die Förderanlage abgegrenzt, anschließend das Wasserdargebot und dessen Variabilität zwischen Regen- und Trockenzeit untersucht. Basierend auf diesen Ergebnissen wurde als Grundlage für die Beurteilung der Wasserqualität eine hydrogeologische Modellvorstellung des Projektgebietes entwickelt.

### 2.2.1 Definition des Einzugsgebietes

Im Zuge des *KaWaTech*-Projekt es wurden bereits drei Teilgebiete für das Einzugsgebiet der Pilotwasserförderanlage Seo Ho definiert (Figure 10):

- I. Mit Markierungsversuchen wurde eine Verbindung des Ma Le-Tals zum Fluss Seo Ho nachgewiesen. Das Ma Le-Tal definiert somit *Teilgebiet I* des gesamten Einzugsgebietes.
- II. Das oberirdische Einzugsgebiet des Seo Ho-Tals bis zur Förderanlage, das anhand topografischer Informationen abgegrenzt wurde, definiert *Teilgebiet II*.
- III. Ebenfalls mit einem Markierungsversuch nachgewiesen wurde eine Verbindung der Doline Sang Ma Sao südlich der Pilotwasserförderanlage zu einer Karst-Quelle im unmittelbaren Zustrom der Sohllentnahme der Wasserförderanlage (*Teilgebiet III*).

Die beiden Einzugsgebiete II und III sind durch die topografische Abgrenzung bereits ausreichend definiert, für *Teilgebiet I* erfolgten bisher keine weiteren Erkundungen. Allerdings stammt ein Großteil des geförderten Wassers aus EZG I. Daher liegt der Fokus im Folgenden auf EZG I und dessen Abgrenzung.

In einem ersten Schritt erfolgte auf Grundlage eines digitalen Geländemodells eine topografische Abgrenzung für den Ma Le-Fluss mit dem Schluckloch am südöstlichen Ende des Tals (Figure 10). Das topografische EZG I hat eine Gesamtfläche von etwa 50 km<sup>2</sup>, wovon 30 km<sup>2</sup> in Vietnam liegen und rund 20 km<sup>2</sup> in China. Weite Teile bestehen aus verkarsteten Kalksteinen der Bac Son-Formation. Aufgrund der Größe war eine präzise Abgrenzung nicht möglich; der chinesische Teil des Einzugsgebietes war im Rahmen der Projektarbeit unzugänglich. Im Bereich der Nichtkarst-Einheiten erfolgte die Abgrenzung topografisch; mit Markierungsversuchen detaillierter untersucht wurde in einem zweiten Schritt das Einzugsgebiet der Karst-Formation.

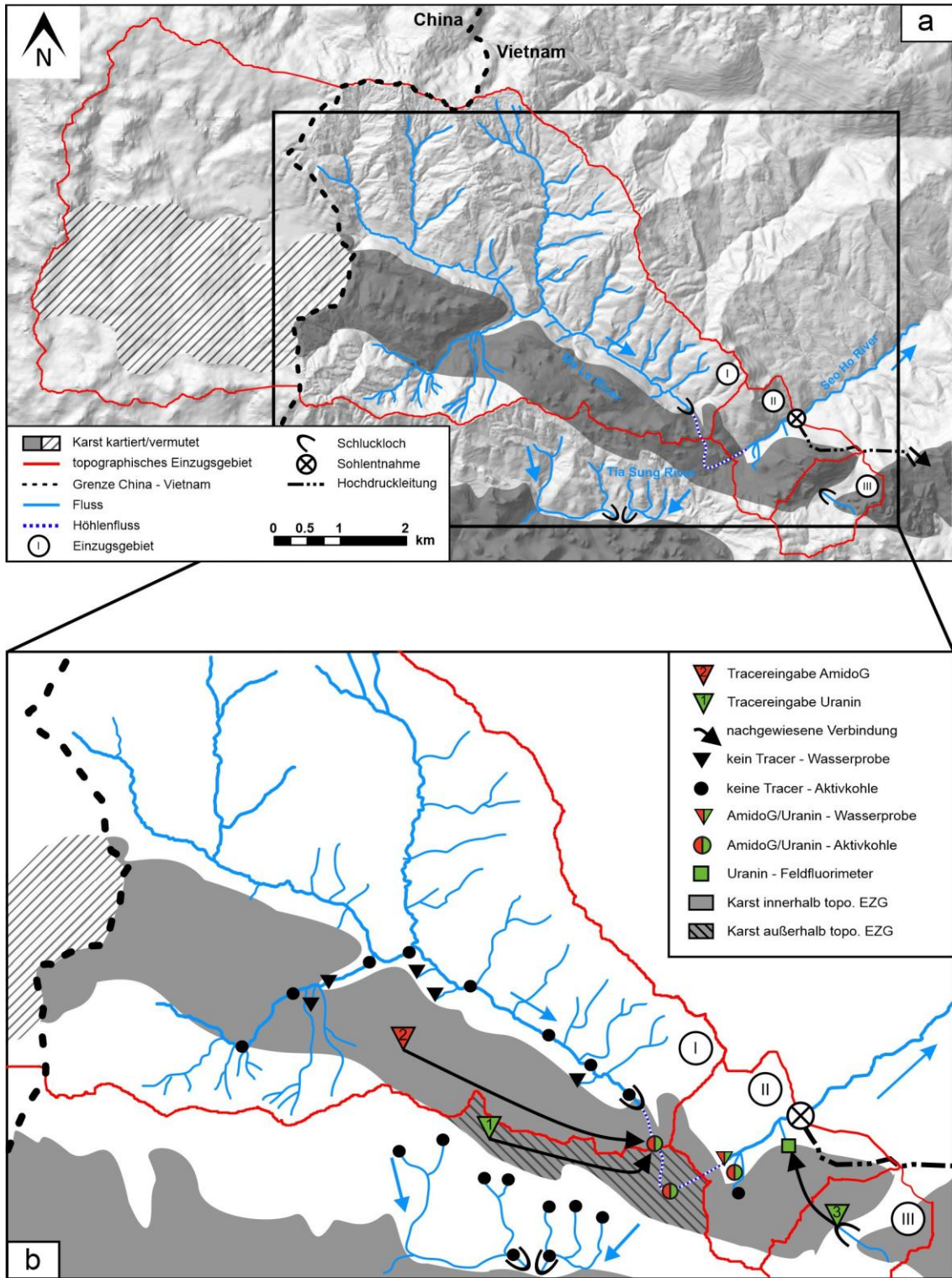


Figure 10: a: Topografische Einzugsgebiete und Karstformationen im Untersuchungsgebiet; b: Ergebnisse der durchgeführten Markierungsversuche mit dargestellten Karstformationen.

Dafür wurden in der Regenzeit die zwei aktiven Schlucklöcher 1 und 2 als Eingabestellen für die human- und ökotoxikologisch unbedenklichen Fluoreszenzfarbstoffe Uranin und Amidorhodamin G (AmidoG) genutzt (Figure 10b, Figure 11). Eine der beiden Eingabestellen

(Schluckloch 1) liegt innerhalb des berechneten topografischen Einzugsgebietes, die zweite Eingabestelle (Schluckloch 2) außerhalb davon. Beide Schwinden liegen jeweils im Zentrum von Dolinen und bilden Karsthöhlen aus. Zusammen mit dem Projektpartner SPEKUL konnten die Höhlen bis zu einer Länge von 30 m bzw. 55 m erkundet werden. Die einheimische Bevölkerung nutzt die Schlucklöcher zum Ableiten des Abwassers, daher sind die Fließwege dieses Wassers von besonderer Relevanz für das Projekt.



Figure 11: Tracereingabe in die Schlucklöcher 1 (links; Uranin) und 2 (rechts; AmidoG).

Die Ergebnisse der Versuche sind in Table 1 und Figure 10b dargestellt. Weder im südlich angrenzenden Tia Sung-Tal noch an Messstellen im nördlich gelegenen Ma Le-Tal konnte der eingesetzte Tracer nachgewiesen werden. Am Austritt des Ma Le-Höhlenflusses erfolgte der erste positive Tracer-Nachweis für Uranin 8,6 h nach der Eingabe, für AmidoG nach 9,6 h. An den Aktivkohleadaptern im Ma Le-Höhlensystem wurden ebenfalls beide Tracer nachgewiesen. Diese Ergebnisse zeigen, dass Grundwasser im Streichen der Karstformation nach Südosten direkt in das Ma Le-Höhlensystem läuft. Das Einzugsgebiet für die Quellen des Seo Ho-Flusses und damit auch für die Pilotwasserförderanlage schließt somit das gesamte Karstgebiet – auch das Teilgebiet außerhalb des topografischen EZG – nordwestlich des Seo Ho-Flusses ein (Figure 10b, Figure 12).

In einem weiteren Markierungsversuch wurde in das Schluckloch 3 der Doline Sang Ma Sao Tracer injiziert, um die Ergebnisse aus dem *KaWaTech*-Projekt zu bestätigen. In Table 1 und Figure 10b sind die Ergebnisse zusammengefasst. Der Ersteinsatz des Tracers erfolgte 1,9 h nach der Eingabe, die maximale Fließgeschwindigkeit liegt bei 684 m/h. Durch die bestätigte Verbindung zwischen Eingabestelle 3 und der Karst-Quelle oberhalb der Wehranlage ist auch *Teilgebiet III* Einzugsgebiet für die Wasserversorgung.

Insgesamt umfasst das Einzugsgebiet für die Pilotwasserförderanlage im Seo Ho-Tal somit die Teilgebiete I bis III sowie die gesamte Karstformation südlich des Ma Le-Tals (siehe Figure 12).

Table 1: Ergebnisse der Markerversuche im Einzugsgebiet.

Eingabestelle [Menge / Tracer]	Datum	Ersteinsatz [Messstelle]	Peak-Konzentration	maximale Fließgeschwindigkeit	mittlere Fließgeschwindigkeit
Schluckloch 1 [1kg Uranin]	30.07.2018	8,6 h [MS-4]	26,10 µg/l	304 m/h	109 m/h
Schluckloch 2 [1 kg AmidoG]	30.07.2018	9,6 h [MS-4]	7,01 µg/l	208 m/h	100 m/h
Schluckloch 3 [10 g Uranin]	21.07.2018	1,9 h [MS-2]	8,26 µg/l	684 m/h	569 m/h

### 2.2.2 Ermittlung des Wasserdargebots

In einem zweiten Schritt wurde das Wasserdargebot im definierten Einzugsgebiet erfasst und dessen Variabilität zwischen Regen- und Trockenzeit untersucht. Im Zuge einer hydrogeologischen Kartierung wurden dafür folgende Parameter aufgenommen und charakterisiert:

- Oberflächengewässer
- Lage und Schüttung von Quellen, inkl. geologischer Formation
- Dolinen
- Höhlen

Für alle weiteren Untersuchungen wurden 56 Messstellen (MS) festgelegt (Figure 12) und in mehreren Stichtagskampagnen bei unterschiedlichen hydrologischen Bedingungen untersucht. Als Probenahmestellen wurden alle Quellen, wichtige Zuflüsse bzw. Zusammenflüsse im Oberflächengewässer und alle zugänglichen Messpunkte im Ma Le-Höhlensystem definiert. Im Nordwesten und Südwesten des Einzugsgebiets waren mehrere Quellen aufgrund ihrer Nähe zur chinesischen Grenze und der exponierten Lage in Gelände unzugänglich. Hierfür wurden Messstellen im nächstmöglichen Abstrom der Quellen beprobt. Aufgrund der Ergebnisse der Markierungsversuche und der tieferen Lage der Schlucklöcher im Tia Sung-Tal im Vergleich zum Ma Le-Höhlensystem liegen die sieben Quellen im Tia Sung-Tal nicht im Einzugsgebiet der Pilotwasserförderanlage am Seo Ho-Fluss.

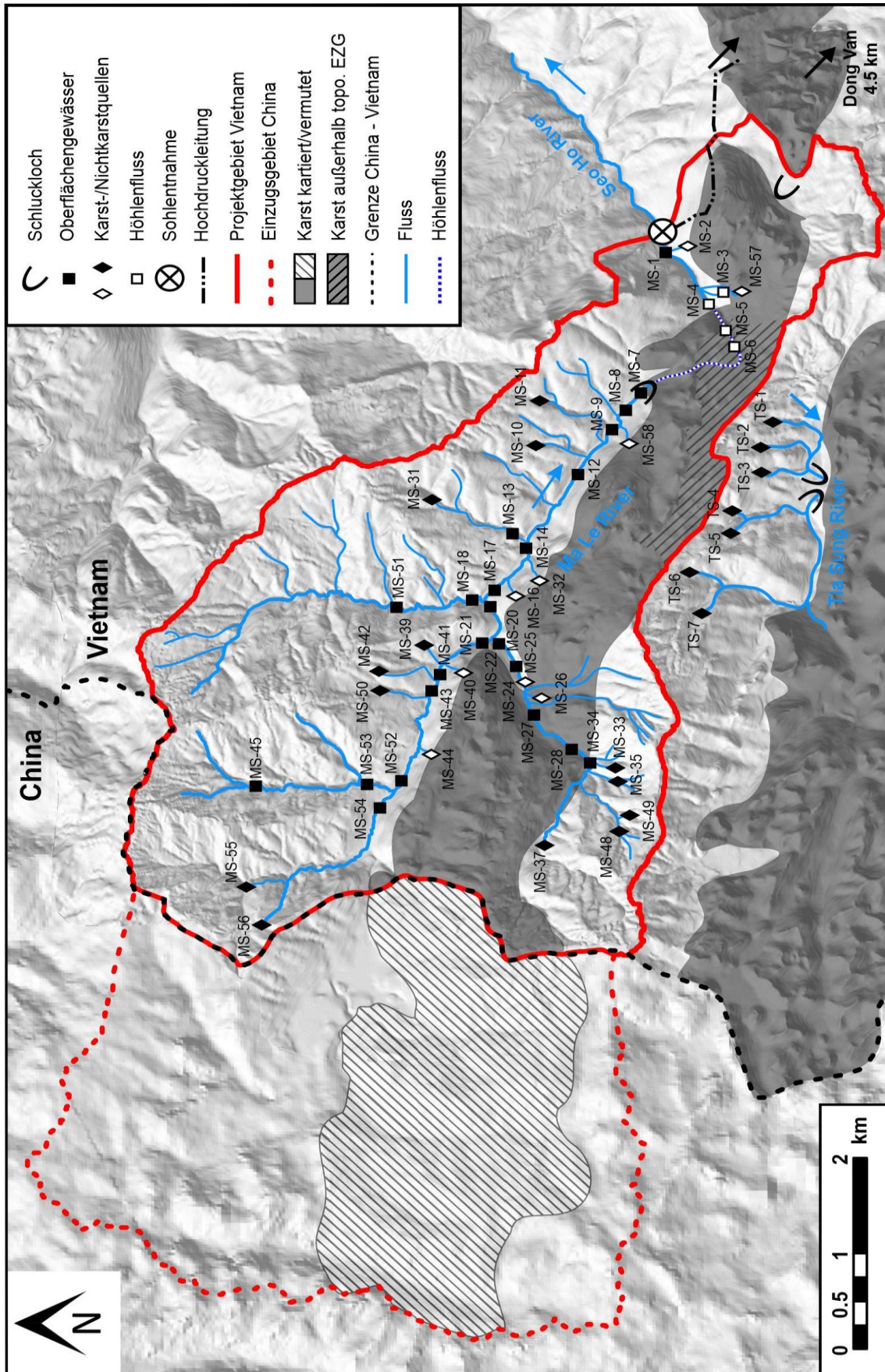


Figure 12: Überblick des gesamten Einzugsgebietes für die Pilotwasserförderanlage Seo Ho mit Oberflächengewässer und Lage aller untersuchten Messstellen sowie der kartierten Karstformation.



Somit wurden für die hydrogeologischen Untersuchungen in Summe 49 Messstellen im Einzugsgebiet untersucht. Diese setzten sich aus 22 Quellen, 23 Messstellen im Oberflächenabfluss sowie vier Messpunkten im Ma Le-Höhllensystem zusammen (Figure 12). Von den 22 Quellen entwässern neun die Karstformation Bac Son, acht aus der Mia Le-Einheit und fünf aus der geologischen Formation Song Hien. Die sieben Quellen im Tia Sung-Tal entwässern ebenfalls aus den triassischen Sedimenten der Song Hien-Formation. Das Wasser des Ma Le-Flusses besteht demnach aus Mischwasser der drei geologischen Einheiten Bac Son, Mia Le und Song Hien.

Schüttungsmessungen aus Stichtagsmessungen in der Regen- und Trockenzeit zeigen, dass ein Großteil des am Kraftwerk Seo Ho genutzten Wassers aus Karst-Quellen stammt (Figure 13). In der Regenzeit schütten Karst-Quellen etwa zwei Drittel der gesamten Wassermenge. In der Trockenzeit nimmt die zur Verfügung stehende Wassermenge deutlich ab, der Anteil an Karstwasser steigt jedoch auf über 75 % an. Insbesondere die beiden Karst-Quellen MS-24 und MS-44 sind für die Wasserversorgung von großer Bedeutung, da der Abfluss dieser beiden Quellen sowohl in der Regen- als auch in der Trockenzeit bereits über die Hälfte des gesamten Wasserabflusses im Ma Le-Tal ausmacht. In der Regenzeit kann der Gesamtabfluss im Ma Le-Tal nach starken Regenereignissen kurzfristig auch auf die zwei- bis dreifache Menge ansteigen, wobei vor allem die Abflüsse der Karst-Quellen zunehmen. Die Schüttung der Karst-Quelle MS-2 ist in Figure 13 nicht berücksichtigt, da eine Messung aufgrund der örtlichen Gegebenheit dort nicht möglich ist. In der Trockenzeit liegt die Schüttung bei ca. 5 l/s, in der Regenzeit bei rund dem fünffachen Abfluss.

Detaillierte Wasserbilanzierungen sind für das Untersuchungsgebiet nicht möglich, da die einheimische Bevölkerung im gesamten Ma Le-Tal Wasserkanäle zur Bewässerung der Reisfelder angelegt hat. Das Wasser wird hierfür teilweise im Ma Le-Fluss aufgestaut, mit Kanälen über die Felder geleitet und anschließend über diffuse Einträge wieder in den Fluss zurückgeführt. Abhängig vom Niederschlag werden die Richtungen der Abflüsse von den Landwirten teilweise mehrmals täglich geändert. Über die gesamte Länge des Ma Le-Tals erfolgt daher nicht im Detail zu quantifizierende Wasserentnahme und Rückeinspeisung. Die Messungen der Quellschüttungen sind demnach für Wasserbilanzierungen am aussagekräftigsten.

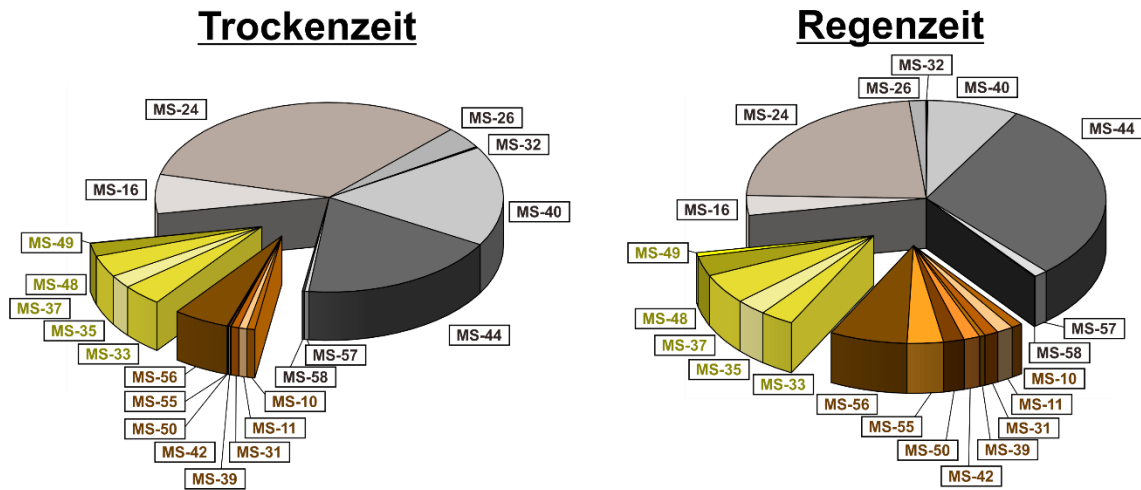


Figure 13: Prozentuale Darstellung der Quellschüttungen im Einzugsgebiet der Pilotwasserförderanlage in der Regenzeit (links) und der Trockenzeit (rechts), unterteilt nach Karst-Quellen (grau), Quellen aus der Song Hien-Formation (braun) und der Tia Sung-Einheit (gelb).

Für alle weiteren hydrogeologische Untersuchungen sind die beprobten Messstellen in vier Kategorien unterteilt:

- Karst-Quellen (9 Stück)
- Nichtkarst-Quellen (13 Stück)
- Oberflächengewässer (23 Stück)
- Höhlenfluss (4 Stück)

Mit der Beprobung der Quellen wird der Ausgangszustand der Wasserqualität im Projektgebiet erfasst, unterteilt zwischen Karst- und Nichtkarst-Quellen. Über die Untersuchung der Oberflächengewässer wird die Veränderung der Wasserqualität im Ma Le-Tal dokumentiert. Da das Höhlensystem im direkten Zustrom der Wasserentnahme aus dem Seo Ho-Fluss liegt sind die Einflüsse dieses Höhlensystems auf die Wasserqualität ebenfalls von besonderer Bedeutung für die Wasserversorgung und daher in einer separaten Gruppe zusammengefasst.

### 2.3 Charakterisierung der Wasserqualität und Wasserressourcen

Für die Charakterisierung der Wasserressourcen hinsichtlich Qualität und Variabilität als wichtige Eingangsgröße für ein Frühwarnsystem und die Trinkwasseraufbereitung sowie für die Entwicklung angepasster Schutzkonzepte wurden je zwei hydrochemische Probenahmen in der Trocken- und Regenzeit an allen Messstellen durchgeführt. Zudem wurden an ausgewählten Standorten die Wasserqualität in zeitlich hochauflösenden Messreihen detektiert. Alle Probenahmen erfolgten, soweit umsetzbar, nach DIN 38402-11 (2009) bzw.

DIN 38402-13 (2016). Die analysierten Parameter sind in Table 2 aufgelistet. Neben den besonders sensitiven physiko-chemischen Parametern wurde auch die Konzentration an Hydrogenkarbonat an den Probenahmestellen vor Ort bestimmt. Aufgrund der besonders hohen Sensitivität wurde die Größenverteilung an suspendierten Partikeln an jeder Messstelle in-situ gemessen. Die Konzentrationen der Hauptkationen – und anionen sowie der organische Kohlenstoff (gesamt und gelöst) und die mikrobiologische Belastung wurden durch Laboranalysen ermittelt.

Table 2: Übersicht über die vor-Ort gemessen Parameter und die im Labor durchgeführten Analysen.

<b><i>Vor-Ort Messungen</i></b>	<b><i>Laboranalysen</i></b>
<i>Wassertemperatur</i>	<i>Hauptkationen</i>
<i>Elektrische Leitfähigkeit</i>	<i>Hauptanionen</i>
<i>Sauerstoffgehalt</i>	<i>Organischer Kohlenstoff (TOC / DOC)</i>
<i>pH-Wert</i>	<i>E. coli</i>
<i>Trübe</i>	
<i>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></i>	
<i>Partikelgrößenverteilung</i>	

### 2.3.1 Mineralisierung der Wasserressourcen

Die Ergebnisse der Laboranalysen für die Mineralisierung aller Probenahmestellen sind für eine Stichtagskampagne in der Regenzeit als Piper-Diagramm (Piper A, 1944) in Figure 14 zusammengefasst. Alle Wässer entsprechen dem erdalkalischen, hydrogenkarbonatischen Typ (Furtak & Langguth, 1965).

Alle Karst-Quellen im Einzugsgebiet zeigen eine ähnliche Mineralisierung mit sehr hohen Calcium-Konzentrationen. In Nichtkarst-Quellen unterscheiden sich die Magnesium- und Calcium-Konzentrationen deutlich. Dies liegt daran, dass Quellen aus mehreren geologischen Formationen zusammengefasst sind. Dolomitisierte Zwischenlagen führen bei einigen Quellen zu hohen Magnesium-Konzentrationen. Erhöhte Kalium- und Natriumkonzentrationen an Nichtkarst-Quellen und flussabwärts liegenden Messpunkten im Ma Le-Fluss lassen auf anthropogene Einflüsse schließen (z. B. Einsatz von Dünger). Da die Probenahmestellen im Oberflächengewässer aus einem Mischwasser von Karst- und Nichtkarst-Quellen besteht, liegt die Mineralisierung dieser Messstellen dementsprechend auch auf der gesamten Bandbreite dazwischen. Im Ma Le-Höhlensystem wird dieses Wasser noch weiter mineralisiert, daher sind dort die Calcium-Konzentrationen im Vergleich zu den Messstellen im Fluss leicht erhöht.

In der Regenzeit sind die Fließgeschwindigkeiten im Karst deutlich höher, sodass dementsprechend die Verweildauer niedriger und damit die Mineralisierung ebenfalls geringer ist (siehe Figure 15).

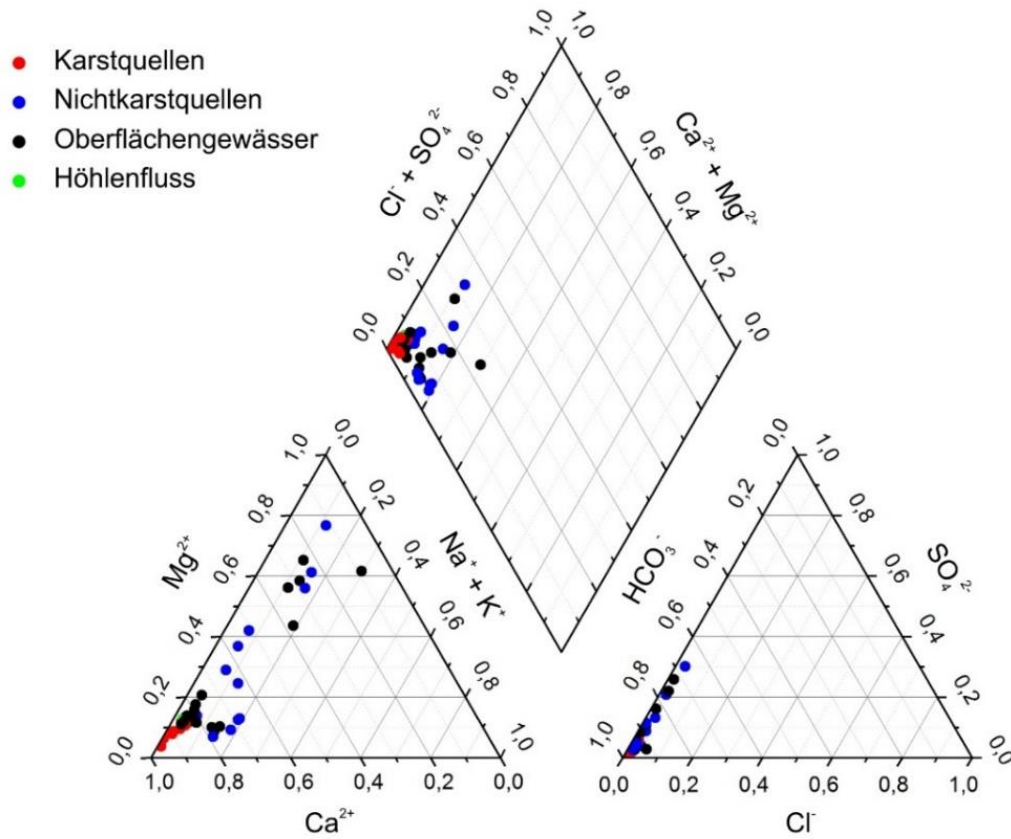


Figure 14: Piper-Diagramm nach (Piper A, 1944) mit den Anteilen der Hauptkationen und -anionen für eine Stichtagskampagne in der Regenzeit.

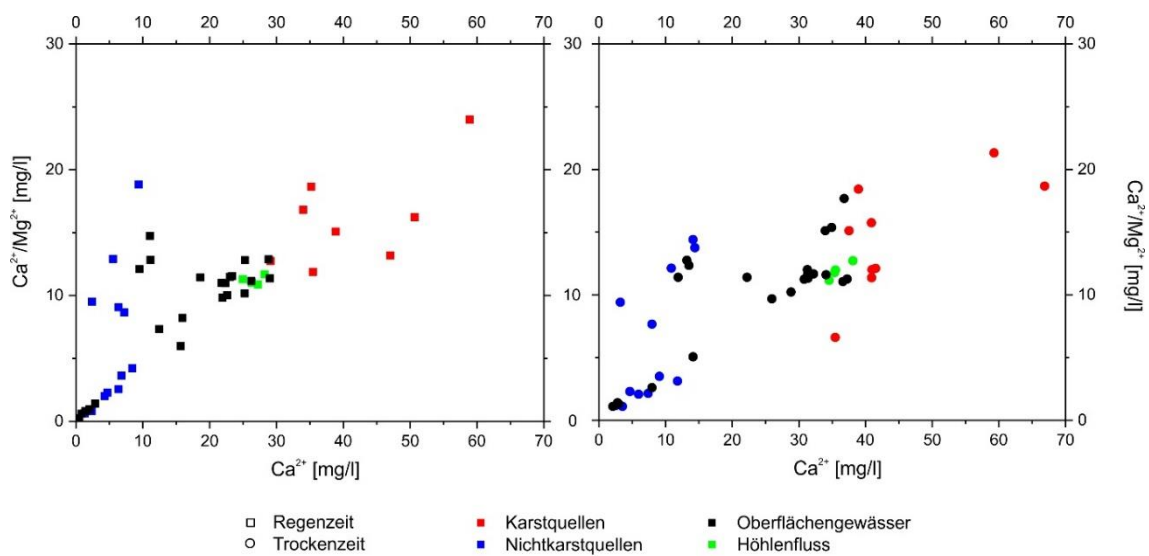


Figure 15: Gruppierung der Wasserproben anhand ihres  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ -Verhältnis in der Regenzeit (links) und Trockenzeit (rechts).

### 2.3.2 Mikrobiologische Belastung

Da es vorgesehen ist das über die Anlage Seo Ho geförderte Wasser als Trinkwasser zu nutzen, lag der Fokus für die Beurteilung der Wasserressourcen insbesondere auf der mikrobiellen Belastung. Hierfür wurden während aller Stichtagsbeprobungen die Anzahl der Gesamtcoliformen Bakterien und die Anzahl der fäkalen Indikatorbakterien *Escheriachia coli* (*E. coli*) bestimmt. Die Analysen der mikrobiellen Wasserqualität erfolgten mit einem mobilen Feldlabor vor Ort.

In einem ersten Schritt wurde die räumliche Verteilung der Belastung mit Fäkalindikatorbakterien im Einzugsgebiet untersucht. Hierfür wurden im Zuge der Stichtagskampagnen jeweils in der Regen- und Trockenzeit die Konzentrationen an *E. coli* an allen Messstelle bestimmt. Die räumliche Verteilung der mikrobiologischen Belastung im Einzugsgebiet ist in Figure 16 dargestellt, die statistische Auswertung dieser Ergebnisse fassen Figure 22 und Table 5 zusammen.

Die Ergebnisse zeigen - unabhängig von Jahreszeiten - an der Wasserentnahmestelle im Seo Ho-Fluss immer eine hohe bis sehr hohe Belastung mit Fäkalkeimen. Die Konzentration an *E. coli* in Karst- und Nichtkarst-Quellen ist geringer als im sehr stark verunreinigten Ma Le-Fluss und Höhlensystem. Saisonale Unterschiede sind bei den Karst-Quellen, im Ma Le-Fluss und im Höhlensystem feststellbar. Während die Konzentration an *E. coli* in Karst-Quellen in der Trockenzeit niedriger ist als in der Regenzeit, ist es beim Oberflächenabfluss und im Höhlensystem vice versa. Durch die ungefilterte Ableitung von häuslichem Abwasser werden große Mengen an Schadstoffen in den Ma Le-Fluss gespült und verunreinigen auf diese Weise das Oberflächengewässer; diese Einleitungen unterliegen keinen saisonalen Schwankungen. Durch verstärkten Oberflächenabfluss und höhere Schüttungen der Quellen werden die hohen Konzentrationen an *E. coli* im Ma Le-Fluss in der Regenzeit verdünnt, während dieser Effekt in trockeneren Perioden deutlich abgeschwächt ist.

### 2.3.3 Zeitliche Variabilität der Wasserqualität

In einem zweiten Schritt wurde die zeitliche Variabilität der Wasserqualität detailliert untersucht. Da das Ma Le-Höhlensystem im direkten Zustrom der Wasserentnahme aus dem Seo Ho-Fluss liegt, ist insbesondere dessen Einfluss auf die Wasserqualität von hoher Bedeutung für das Projekt. Ender et al. (2017) haben bereits ein Monitoring am Quellaustritt des Höhlenflusses (MS-4) mit 4-stündigem Messintervall über einen Zeitraum von 10 Tagen durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Wasserqualität täglichen Schwankungen unterliegt, deren Ursachen im Detail jedoch noch nicht charakterisiert werden konnten. Zudem ist bei diesen Untersuchungen der Input am Schluckloch MS-7 und damit auch der Einfluss auf das Höhlensystem nicht

berücksichtigt. Daher wurde eine Messkampagne konzipiert, die sowohl zeitlich hochauflösende Schwankungen der Wasserqualität als auch die räumlichen Einflüsse des Höhlensystems auf die Wasserqualität bewertet.

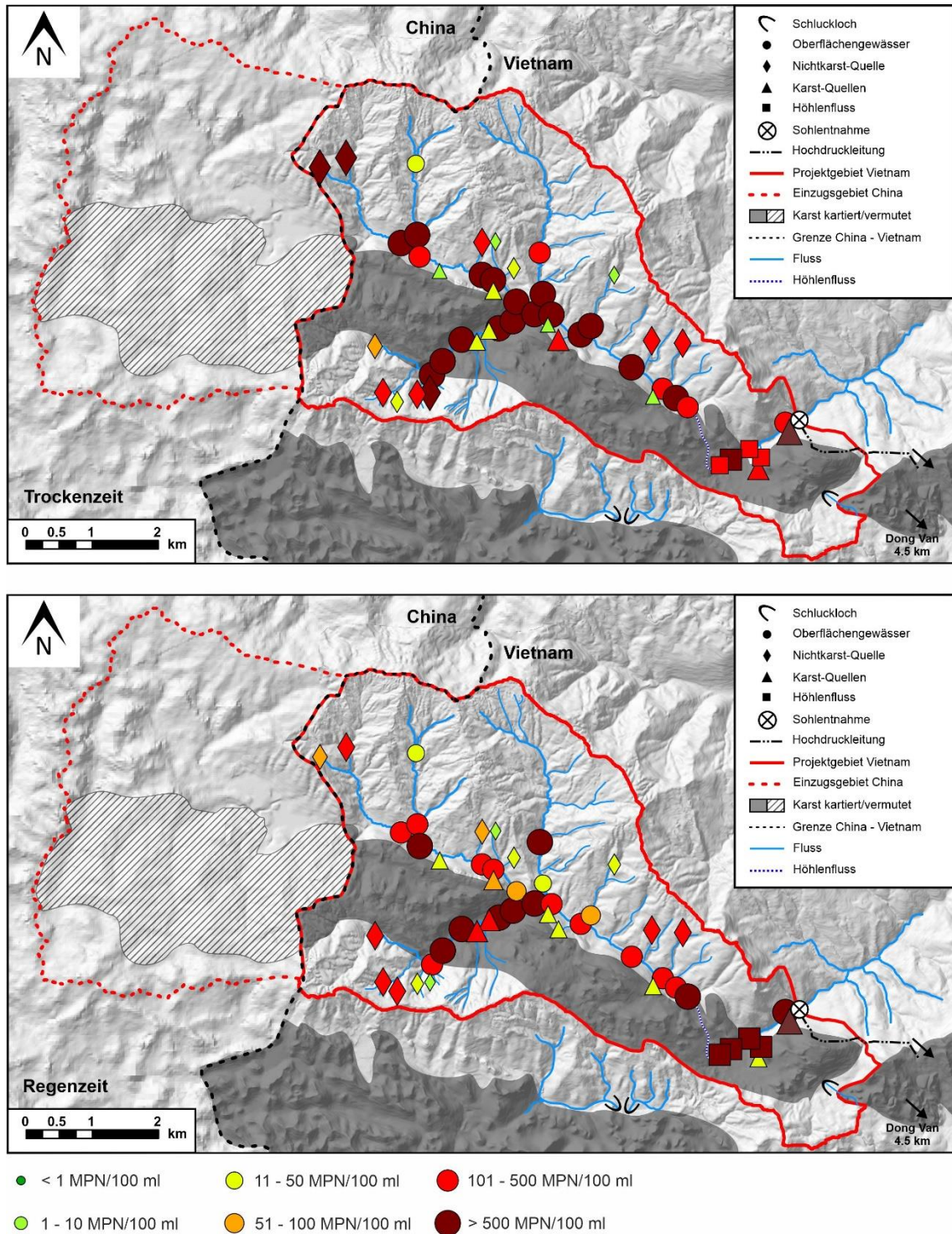


Figure 16: Räumliche Verteilung der Belastung mit *E. coli* Bakterien im Projektgebiet in der Trockenzeit (oben) und der Regenzeit (unten).

Über einen Zeitraum von 17 Stunden (6 Uhr bis 23 Uhr) wurden jeweils gleichzeitig am Schluckloch (MS-7) und am Austritt des Höhlenflusses (MS-4) die Wasserqualität gemessen. Die zeitliche Auflösung der simultanen Beprobungen lag bei 60 Minuten. Da es vorgesehen ist, die Pilotwasserförderanlage bei einer Verschlechterung der Wasserqualität infolge von starken Niederschlagsereignissen abzuschalten, sind für die Messkampagne konstante Abflussbedingungen - wie für den Betrieb der Anlage vorgesehen - gewählt worden. Die Schüttung an MS-7 lag über die gesamte Dauer der Messreihe bei 640 l/s und entspricht damit einem moderaten Abfluss, wie er in den Übergangszeiten zwischen Regen- und Trockenzeit üblich ist. Gemäß Ender et al. (2018) liegt die mittlere Fließzeit zwischen den beiden Messpunkten bei diesen Abflussbedingungen bei rund 2,1 h.

Im Rahmen der Messreihe wurden die Parameter Trübe, TOC, *E. coli*, Temperatur, pH-Wert und Sauerstoff gemessen. Die Ergebnisse für beide Messstellen sind in Figure 17 zusammengefasst. Neben den o.a. Parametern ist zudem auch die Konzentration suspendierter Partikel an beiden Messstellen erfasst worden. Diese Messwerte sind in Kapitel 3 gesondert dargestellt und statistisch ausgewertet. Neben den in Figure 17 dargestellten Parametern sind zudem die Hauptkationen und -anionen ebenfalls stündlich an beiden Messstellen beprobt worden. Die Schwankungen für diese Parameter liegen im Bereich der Messfehlertoleranz, Veränderungen in Abhängigkeit von der Tageszeit konnten für diese Parameter nicht festgestellt werden. Daher sind diese nicht gesondert graphisch dargestellt.

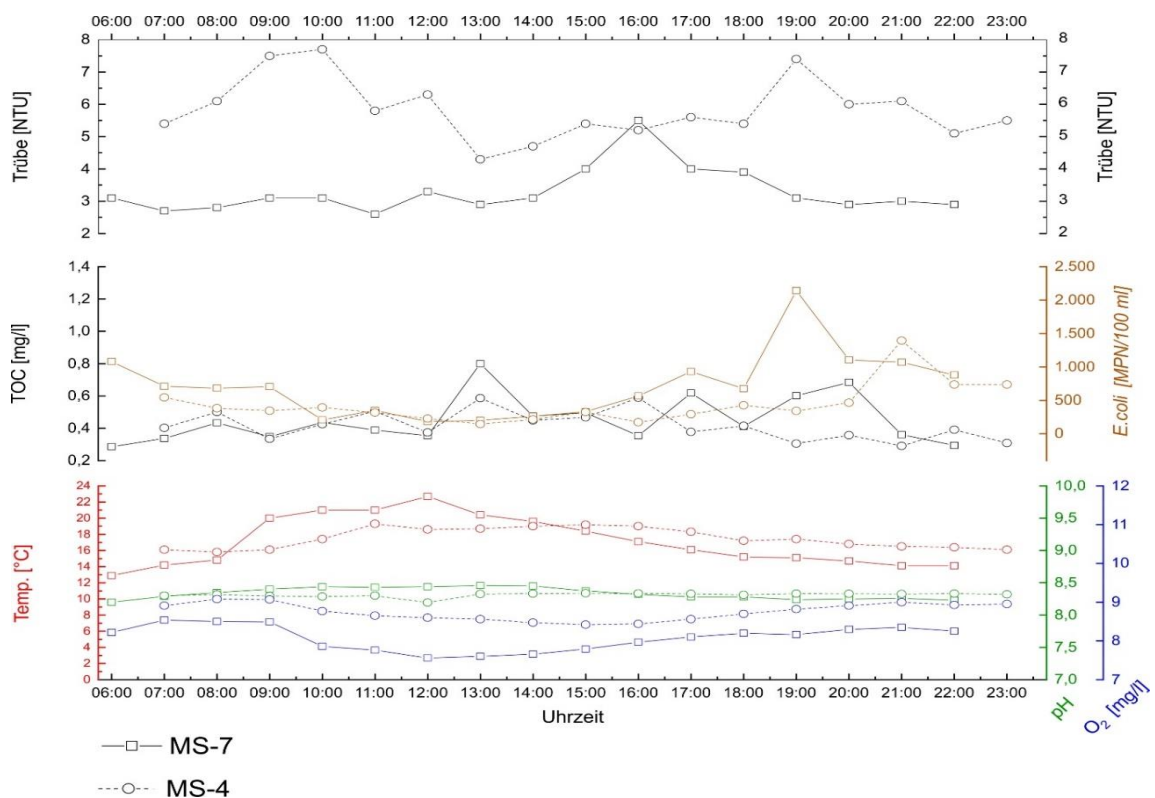


Figure 17: Zeitlich hochaufgelöstes Monitoring an MS-4 mit einem Messintervall von 1h.

Die Messdaten zeigen, dass die Wassertemperatur im Tagesverlauf ansteigt; während der Mittagsstunden ist diese am Einlauf in das Höhlensystem mit rund 24 °C am höchsten; entsprechend nimmt die von der Wassertemperatur abhängige Sauerstoffkonzentration proportional ab. Durch das Höhlensystem wird dieser Effekt leicht gedämpft. TOC-Konzentration, Bakterienzahl und Trübe zeigen über den Tagesverlauf mehrere Peaks. Morgens und abends ist die mikrobiologische Belastung jeweils am höchsten.

Bei einem Vergleich der beiden Messstellen miteinander ist zu erkennen, dass die Konzentration an Fäkalbakterien an MS-7 (Input in Höhlensystem) fast über den gesamten Messzeitraum geringer ist als am Ausfluss aus dem Höhlensystem (MS-4). Bei der Trübe wurde genau der gegengleiche Effekt beobachtet. Die Trübe ist teilweise am Output aus dem Höhlensystem doppelt so hoch wie am Zufluss. Die Ergebnisse der Messreihe unterstreichen die Resultate des Multi-Tracer-Versuches. Beim Ma Le-Höhlensystem handelt es sich um ein hochdynamisches und komplexes System mit unterirdischen Zuflüssen. Vermutlich durch autochthone Mobilisierung von intrakarstischen Sedimenten wird die Sedimentfracht und somit die Trübe im Höhlensystem erhöht.

Die mikrobiologische Belastung im Ma Le-Fluss resultiert hauptsächlich aus anthropogenem Eintrag, der insbesondere morgens und abends erfolgt. Da am Auslass des Höhlensystems die Konzentration an *E. coli* Bakterien fast über die gesamte Dauer der Messreihe niedriger ist, kann man davon ausgehen, dass die Zuflüsse weniger stark mikrobiologisch belastet sind und es so zu Verdünnungseffekten im Höhlensystem kommt.

#### 2.3.4 Zusammenfassende Beurteilung der Wasserqualität

Da es geplant ist das geförderte Wasser als Trinkwasser zu verwenden, sind die untersuchten Parameter in Bezug zur WHO-Richtlinie für Trinkwasser (WHO, 2011) und der vietnamesischen Trinkwasserverordnung (Vietnamese Ministry of Health, 2018) gesetzt worden. Direkt an der Sohlentnahme für die Pilotwasserförderanlage (MS-1) wurden jeweils in der Regen- und Trockenzeit Wasserproben entnommen und untersucht. Die Ergebnisse sind in Table 3 zusammengefasst.



Table 3: Zusammenfassung der Wasserqualität an der Sohlentnahme für die Pilotwasserförderanlage im Bezug zur WHO-Richtlinie für Trinkwasser (WHO, 2011) und der vietnamesischen Trinkwasserverordnung (Vietnamese Ministry of Health, 2018) in Regen- und Trockenzeit. Überschreitungen der Grenzwerte sind hervorgehoben.

Parameter		WHO-Richtlinien	viet. Grenzwert für Anlagen < 1000 m <sup>3</sup> /d	Messwerte Regenzeit Trockenzeit
Trübe	[NTU]	Zielwert für 95 % aller Messungen: 0,3	2	<b>6,5</b> <b>2,3</b>
pH-Wert	[-]	kein gesundheitsbasierter Richtwert	6,0 – 8,5	7,5 8,4
Cl <sup>-</sup>	[mg/l]	kein gesundheitsbasierter Richtwert	< 250	0,7 0,8
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	[mg/l]	kein gesundheitsbasierter Richtwert	< 50	4,5 3,8
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/l]	kein gesundheitsbasierter Richtwert	< 250	2,5 3,5
Na <sup>+</sup>	[mg/l]	kein gesundheitsbasierter Richtwert	< 200	0,9 2,0
E. coli	[MPN/100 ml]	< 1	< 1	<b>395</b> <b>285</b>

Die Parameter Trübe und *E. coli* erfüllen die Anforderungen der Trinkwasserverordnungen nicht, weder in der Trocken- noch in der Regenzeit. Alle relevanten Hauptkationen- und anionen liegen deutlich unter den geforderten Grenzwerten. Diese mikrobielle Belastung des Rohwassers stellt eine erhebliche Beeinträchtigung der Gesundheit dar. Für die Verwendung als Trinkwasser ist eine entsprechende Aufbereitung zwingend erforderlich.

Alle Ergebnisse zeigen starke anthropogene Beeinflussungen im gesamten Projektgebiet. Bei Geländeaufenthalten wurde beobachtet, dass die einheimische Bevölkerung den Ma Le-Fluss teilweise für die Körperhygiene nutzt, Kleidung im Fluss wäscht, Motorräder reinigt und Müll entsorgt (Figure 18).

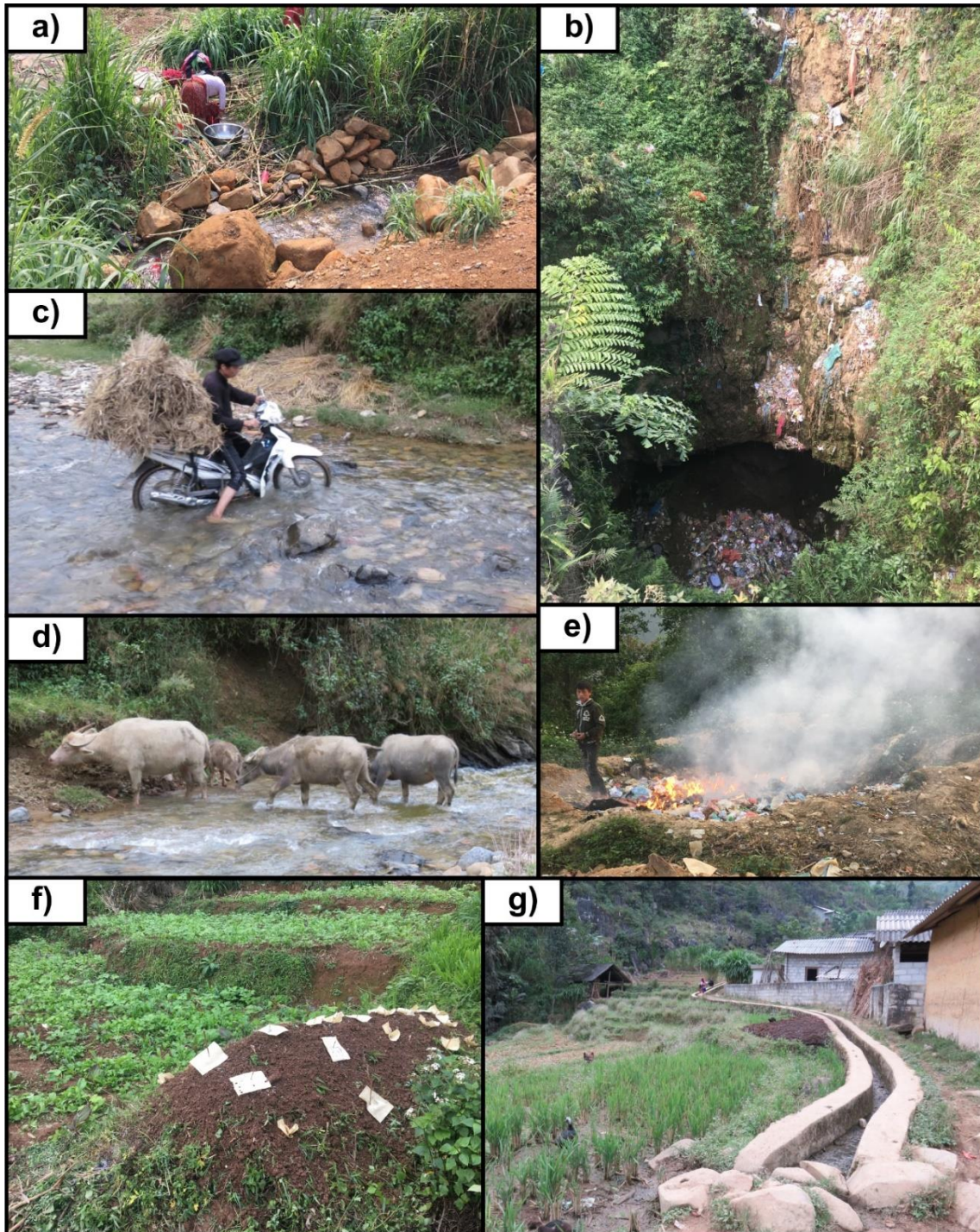


Figure 18: Kontaminationsquellen im Projektgebiet: a) Einheimische waschen ihre Kleidung mit Waschmittel im Fluss. b) Entsorgung von häuslichem Abfall in Schlucklöchern. c) Der Ma Le-Fluss wird mit einem Moped gequert. d) Das Ma Le-Tal wird als Weideland von Landwirten genutzt, Rinder queren den Ma Le-Fluss. e) Verbrennung von Plastikmüll in unmittelbarer Nähe zum Fluss. f) Begräbnisstätte eines Bauern auf dem Feld in Flussnähe. g) Ableitung von häuslichem Abwasser über Reisterrassen in Dolinen.

## 2.4 Vulnerabilitätskartierung

### 2.4.1 Definitionen und Stand der Wissenschaft

Der Terminus „Vulnerabilität von Grundwasser gegenüber Schadstoffen“ wurde erstmals von Margat (1968) definiert. Die Grundidee dabei ist, die natürlichen Gegebenheiten für den Schutz des Grundwassers gegenüber anthropogenen Einflüssen, insbesondere Schadstoffeinträgen in den Untergrund, zu bewerten (Vrba & Zaporozec, 1994). Je höher der natürliche Schutz ist, desto geringer ist die Vulnerabilität. Dementsprechend gibt es Flächen, die vulnerabler gegenüber Schadstoffeinträgen sind als andere. Das Konzept einer Vulnerabilitätskarte zielt darauf ab diese Unterschiede graphisch darzustellen (Goldscheider, 2002). Vulnerabilitätskarten visualisieren somit lithologische, bodenkundliche, hydrogeologische, meteorologische, hydrologische und geomorphologische Informationen und können als Grundlage für Entscheidungsfindungen in der Landnutzung und im Wassermanagement dienen (Witkowski et al., 2014).

Bei der Beurteilung der Vulnerabilität wird zwischen der intrinsischen Vulnerabilität und der spezifischen Vulnerabilität unterschieden. Dabei beschreibt die intrinsische Vulnerabilität die Anfälligkeit des Grundwassers gegenüber einer anthropogenen Verunreinigung unter Berücksichtigung der geologischen, hydrogeologischen und hydrologischen Gegebenheiten. Die Art der Verunreinigung wird allerdings in die Bewertung nicht einbezogen; es wird von einem konservativen Schadstoff mit advektivem Transportverhalten ausgegangen (Zwahlen, 2003). Demgegenüber berücksichtigt die spezifische Vulnerabilität zusätzlich die spezifischen Eigenschaften der Schadstoffe und deren Wechselwirkungen mit dem hydrogeologischen System (Ravbar, 2007; Vrba & Zaporozec, 1994). Die intrinsische Vulnerabilität wird normalerweise zur universellen Beurteilung verwendet, während die spezifische Vulnerabilität nur dann bestimmt wird, wenn die potentiellen Schadstoffe und deren Verwendung im Detail bekannt sind.

Karstaquifere sind aufgrund der hohen Fließgeschwindigkeiten und hohen Permeabilität besonders anfällig für den Eintrag von Schadstoffen über Schlucklöcher oder rasche Versickerung durch geringmächtige Verwitterungshorizonte. Diese hohe Sensibilität erfordert daher besonders wirksame und exakte Schutzstrategien (Drew & Hötzl, 1999). Durch die oft sehr heterogenen Verhältnisse wie Dualität der Grundwasserneubildung (autochthon - allochthon), Infiltration (diffus – konzentriert) und Porosität (Karströhren – Kluftmatrix) sind solche Konzepte für Karstsysteme besonders komplex (Bakalowicz, 2005).

Einer der ersten und weit verbreiteten Ansätze zur Bewertung der Vulnerabilität wurde von Aller et al. (1985) mit der Methode DRASTIC entwickelt. Die ersten Empfehlungen von Schutzkonzepten für Karst beinhalten die Beurteilung der Grundwasser-Vulnerabilität als präventive Maßnahme (COST action 65, 1995). Speziell für die Beurteilung der Vulnerabilität von Karstaquiferen veröffentlichten Doerflinger et al. (1999) die Anwendung EPIK. Die

COST-Action 620 erstellte umfassende pan-europäische Strategien zum Schutz von Grundwasser, insbesondere in Karstgebieten. Dieser Ansatz kann an die hydrogeologischen Bedingungen und Eigenschaften im jeweiligen Projektgebiet angepasst werden (Zwahlen, 2003). Seit der ersten Definition hat sich das Konzept der Vulnerabilität erheblich verändert und in viele verschiedene Richtungen weiterentwickelt. Inzwischen gibt es eine Vielzahl an veröffentlichten Methoden, die für regionale Besonderheiten der Untersuchungsgebiete modifiziert oder vereinfacht sind, wie zum Beispiel den PI-Ansatz (Goldscheider et al., 2000), die Slowenische Methode (Ravbar & Goldscheider, 2007), das COP-Verfahren (Vías et al., 2006) oder auch die Methode KARSTIC (Davis et al., 2002).

#### 2.4.2 Anpassung der Methode an lokale Besonderheiten

Für die Entwicklung eines nachhaltigen und angepassten Grundwasserschutzkonzeptes für das Einzugsgebiet der Pilotwasserförderanlage Seo Ho wurde ebenfalls eine Vulnerabilitätskarte für das Einzugsgebiet angefertigt. Aufgrund der Größe und Komplexität des Gebietes sowie der limitierten Datenlage wurde hierfür ein vereinfachter Ansatz gewählt, der speziell für bergige und tropische Karstregionen in Vietnam entwickelt wurde (Nguyet & Goldscheider, 2006b). Die erforderliche Qualität und Quantität an Daten sind bei dieser Methode auf ein Minimum reduziert, sodass dieser pragmatischere Ansatz für schwer zugängliche und rurale Regionen besonders geeignet ist.

Diese Methode beruht auf dem Konzept „*Herkunft-Fließweg-Ziel*“, wobei die Terrainoberfläche als Ursprung der Kontamination, der Aquifer als Ziel und der Fließweg als die Bereiche dazwischen definiert sind (Goldscheider et al., 2000; Daly et al., 2002). Berücksichtigt werden die Überdeckung (O-Faktor) und die Abflusskonzentration (C-Faktor) als eigene Karten, die durch Überschneidung miteinander mit einer Gewichtungsmatrix die intrinsische Vulnerabilität ergeben (Figure 19).

Der O-Faktor beschreibt den Schutz der geologischen Formationen, die den Aquifer überdecken. Mächtigkeit und Eigenschaften dieser Schichten beeinflussen die autogene Grundwasserneubildung durch Infiltrationsrate und Geschwindigkeit der Versickerung. Je mächtiger die Einheiten und größer der Flurabstand, desto höher ist entsprechend auch der Schutz (O-Faktor). Als Besonderheiten für Karstformationen berücksichtigt der C-Faktor die Vulnerabilität gegenüber allochthoner Grundwasserneubildung. Oberflächenabfluss, der von Nichtkarst-Einheiten stammt, kann Schadstoffe über Schlucklöcher besonders schnell und mit sehr geringer Filterwirkung in den Aquifer transportieren. Daher bewertet dieser Faktor die direkte Versickerung in den Karstaquifer sowie den Oberflächenabfluss. Schlucklöcher und dessen Zuflüsse werden mit einer Pufferzone (Schlucklöcher: 20 m Durchmesser; Zuflüsse: 1 km Länge) als besonders gefährdet eingestuft.

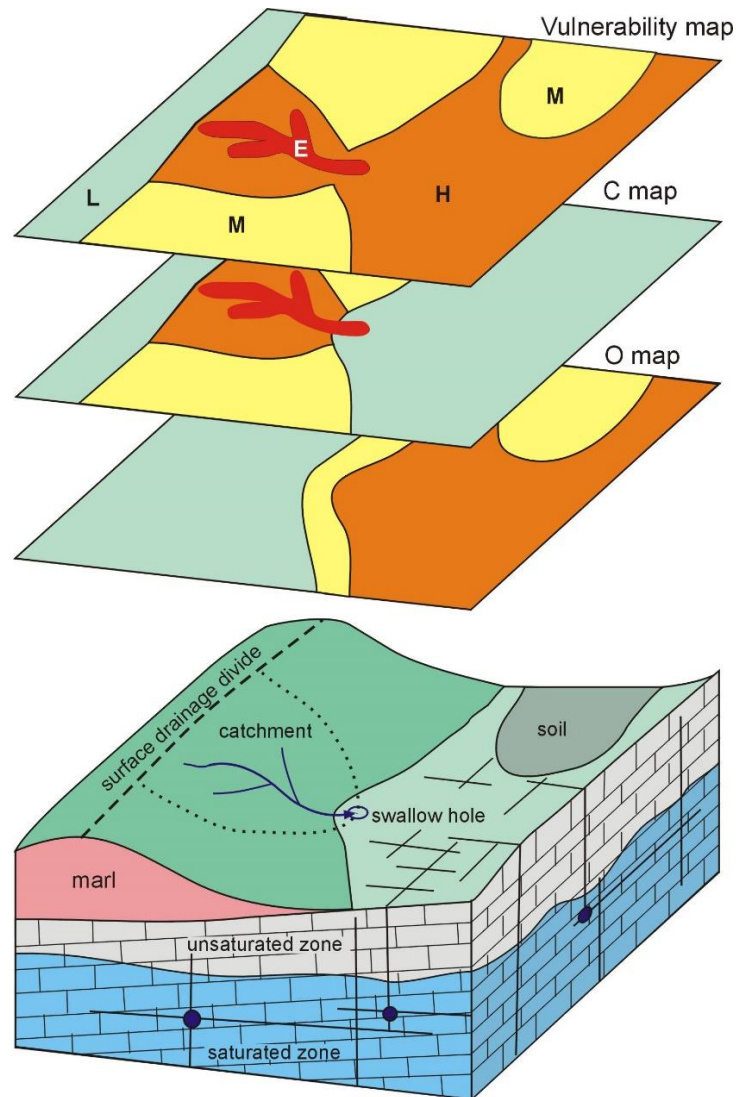


Figure 19: Darstellung der Dualität für die Bewertung der Vulnerabilität von Karstaquiferen. L gering; M moderat; H hoch; E extrem nach (Nguyet & Goldscheider, 2006b).

Für das Untersuchungsgebiet wurde diese Methode leicht modifiziert, da das Ziel für die Bewertung der Vulnerabilität nicht ein Grundwasserleiter, sondern die Entnahmestelle der Pilotwasserpumpenanlage im Seo Ho-Fluss ist. Zum einen wurde nur das Projektgebiet (Figure 12) kartiert, da alle Zonen außerhalb für die Wasserentnahme irrelevant sind und somit keine Bewertung der Vulnerabilität erforderlich ist. Zum anderen wurden die Pufferzonen für den C-Faktor angepasst. Die Region ist geprägt von tief eingeschnittenen Tälern mit großen morphologischen Unterschieden, die Fließgeschwindigkeit der Gebirgsbäche dementsprechend hoch. Daher wurde als Pufferzone für Oberflächengewässer, die in einer Schwinde versickern, nicht nur eine Entfernung von 1000 m eingesetzt. Stattdessen sind alle Oberflächenabflüsse, die während Regen- und Trockenzeit kontinuierlich schütten mit einem hohen C-Faktor bewertet. Die maximale Fließzeit der Oberflächenabflüsse innerhalb dieser Pufferzone bis zur Wasserentnahmestelle liegt in der Trockenzeit mit geringer Schüttung bei wenigen Stunden und

damit deutlich unter der Lebensdauer von Bakterien. Bei höheren Abflussraten reduziert sich die Fließgeschwindigkeit weiter. Für den direkten Zustrom der Wasserentnahme entlang des Seo Ho-Flusses bis zur Sohlentnahme wurde die Pufferzone von 20 m auf 40 m verdoppelt. In diesem Bereich fließt das Wasser als Oberflächenabfluss auf den tonigen Sandsteinen der Mia Le-Formation innerhalb kürzester Zeit ohne große Sickerraten direkt zur Entnahmestelle.

### 2.4.3 Anwendung für das Projektgebiet

Die Ergebnisse der Kartierung für die Bewertung des C-Faktors sind in Figure 20 (oben links) dargestellt und können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- **Extrem:** Ganzjähriger Oberflächenabfluss im Ma Le-Tal aufgrund der direkten Verbindung zu den Quellen im Seo Ho-Tal mit 20 m Pufferzone; Seo Ho-Fluss mit 40 m Pufferzone, da dieser im Zustrom der Pilotwasserförderanlage liegt; Schlucklöcher im Einzugsgebiet mit 20 m Pufferzone.
- **Hoch:** Oberflächenabfluss auf impermeablen Schichten in den Einzugsgebieten von Schlucklöchern, die nachweislich zur Wasserentnahme der Pilotwasserförderanlage Seo Ho entwässern.
- **Moderat:** Karstgebiete im Einzugsgebiet, die mit siltig-tonigen Verwitterungshorizonten überdeckt sind.
- **Gering:** Karstformationen im Einzugsgebiet mit direkter Infiltration durch hochpermeable Schichten.

Die Ergebnisse der Kartierung für die Bewertung des O-Faktors sind in Figure 20 (oben rechts) dargestellt und können folgendermaßen zusammengefasst werden:

- **Hoch:** Zonen mit Flurabstand von über 20 m; mächtige Verwitterungshorizonte aus Sand- und Tonsteinen aus den Mia Le und Song Hien-Einheiten.
- **Moderat:** Depressionen in der Karst-Einheit, die mit bis zu 2 m mächtigen Verwitterungshorizonten bedeckt sind; geologische Einheiten im Einzugsgebiet mit verringerter Permeabilität durch siltige und tonige Zwischenlagen (Toc Tat-Formation, Na Quan-Formation).
- **Gering:** An der Geländeoberfläche anstehende Karstformation, die mit weniger als 30 cm Verwitterungshorizont bedeckt werden.

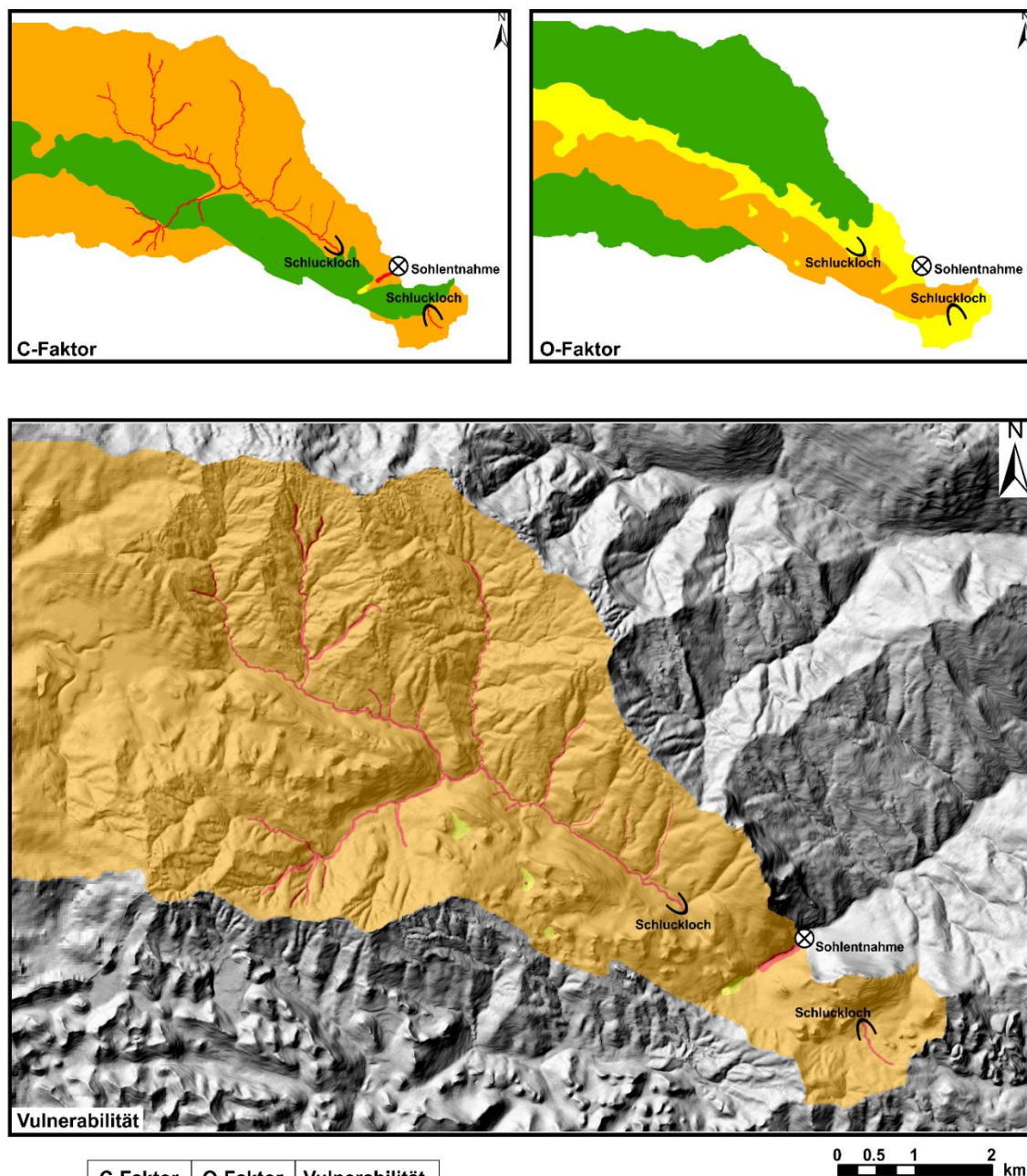


Figure 20: Vulnerabilitätskarte (unten) nach der vietnamesischen Methode (Nguyet & Goldscheider, 2006b) mit den Karten des C-Faktors (oben links) und O-Faktors (oben rechts).

Die Vulnerabilität als Resultat der Matrix-Verschneidung dieser beiden Faktoren ist in Figure 20 (unten) dargestellt und lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

- **Extrem** vulnerabel sind Oberflächenabflüsse in Schlucklöcher im Einzugsgebiet sowie der direkte Zulauf zur Pilotwasserförderanlage. Ebenfalls besonders vulnerabel sind zudem Schlucklöcher in der Karstformation, die nur abhängig vom Niederschlag temporär als aktive Schwinden fungieren.
- Eine **hohe** Vulnerabilität weist fast das gesamte Einzugsgebiet auf, exklusive der kartierten Oberflächenabflüsse und einiger morphologischer Depressionen mit mächtigen, impermeablen Verwitterungshorizonten.
- Als **moderat** vulnerabel eingestuft sind vier kleine Flächen im Süden des Einzugsgebietes aufgrund der dort vorhandenen mächtigen Verwitterungshorizonte.

Die Vulnerabilitätskarte zeigt eindeutig, dass aufgrund der besonderen Bewertung (Sohlentnahme der Pilotwasserförderanlage als Ziel) insbesondere Abflüsse in Schlucklöcher im Einzugsgebiet und der direkte Zulauf zur Förderanlage besonders gefährdet sind gegenüber Schadstoffeinträgen. Mächtige und gering durchlässige Verwitterungsschichten im Projektgebiet in Kombination mit einer ausgeprägten Morphologie verstärken den Oberflächenabfluss zu diesen Schlucklöchern und führen so zu einer hohen Vulnerabilität im Großteil des Projektgebietes. Nur in kleinen Teilgebieten innerhalb des Karsts reduzieren mächtigere Verwitterungshorizonte die Vulnerabilität punktuell.

## 2.5 Gefahren- und Risikokarten

Neben der Vulnerabilitätskarte wurde für das Projektgebiet eine Gefahrenkarte angefertigt, welche die potentielle Kontamination des Oberflächen- und Grundwassers auf Basis der Qualität und Quantität der Landnutzung bewertet (Figure 25). Durch eine grafische Verschneidung dieser Informationen mit der Vulnerabilitätskarte entsteht eine Risikokarte für die genutzten Wasserressourcen. Diese kann als Grundlage für die Entwicklung von geeigneten Wasserschutzmaßnahmen unter Berücksichtigung von soziokulturellen Aspekten eingesetzt werden.

Die größten Kontaminationspotentiale im Einzugsgebiet gehen einerseits durch die landwirtschaftliche Nutzung, andererseits durch bestehende Siedlungen aus. Aus landwirtschaftlicher Sicht besteht durch diffuse Einträge von Schadstoffen aus Pflanzenschutzmitteln und Düngung in das Grundwasser und das Oberflächenwasser ein hohes Kontaminationspotential. Für keine der Siedlungen im Einzugsgebiet der Pilotwasseranlage Seo Ho wurden bisher Abwasseraufbereitungen installiert. Dementsprechend geht auch von allen



privaten Gebäuden eine generelle Gefährdung für das Grundwasser und Oberflächenwasser aus. Ein besonders hohes Kontaminationspotential hat dabei die Krankenstation Ma Le durch die Ableitung von Chemikalien, Medikamenten und pathogenen Keimen (Zindler et al., 2020).

In Kapitel 3.3.4 wird der Einfluss der Landnutzung auf die mikrobiologische Belastung der Quellen und Oberflächenabflüsse anhand der mikrobiologischen Belastung detailliert bewertet (Figure 25, Figure 26).

## 2.6 Zusammenfassung

Anhand einer geologischen Kartierung und hydrogeologischer Felduntersuchungen konnte eine hydrogeologische Modellvorstellung des Projektgebietes entwickelt werden. Das Gebiet wird von devonischen Sedimentgesteinen sowie von einer stark verkarsteten Kalksteineinheit aus dem Karbon aufgebaut. Die Resultate der durchgeführten Markierungsversuchen zeigen, dass das Einzugsgebiet für die Pilotwasserförderanlage Seo Ho rund 50 km<sup>2</sup> groß ist, wovon sich jedoch rund 40 % auf chinesischem Territorium befinden. Karstgebiete außerhalb des topografischen Einzugsgebietes entwässern ebenfalls in den Seo Ho-Fluss und liegen dementsprechend ebenfalls innerhalb des Einzugsgebietes.

Durch Stichtagsmessungen der Quellschüttungen im Einzugsgebiet konnte gezeigt werden, dass über die Hälfte des genutzten Wassers an der Förderanlage aus Karst-Quellen stammen, die in den Ma Le-Fluss zusammenfließen und durch das Ma Le-Höhlensystem bis hin zur Pilotförderanlage transportiert werden. Durchgeführte hydrochemische Analysen im Einzugsgebiet zeigen grundsätzlich eine hohe mikrobiologische Belastung der genutzten Wasserressourcen, wobei die Qualität durch die intensive anthropogene Bewirtschaftung des Einzugsgebietes tageszeitenabhängig schwankt.

Basierend auf diesem konzeptionellen Modell für die Projektregion wurden die Faktoren für die Unterschiede der Wasserqualität im Detail untersucht. Die Ergebnisse sind in Beziehung zur anthropogenen Landnutzung im Einzugsgebiet gesetzt und dienen als Input für ein angewandtes Schutzkonzept, welches in der wissenschaftlichen Studie in Kapitel 3 aufgeführt wird.

Das Ma Le-Höhlensystem am südöstlichen Ende des Ma Le-Tals hat aufgrund seiner besonderen Lage im direkten Zustrom der Pilotanlage Seo Ho einen großen Einfluss auf die Wasserqualität. Daher wurden die hydrodynamischen Prozesse von suspendierten Partikeln in dem Höhlensystem in einer weiteren eigenen Studie detailliert untersucht. Die suspendierten Partikel dienen dabei zum einen als Indikator für die mikrobiologische Belastung, zum anderen können durch die Ergebnisse die anlagentechnischen Risiken durch Hydroabrasion von Partikeln besser beurteilt werden. Die Ergebnisse dieser Studie sind in Kapitel 4 zusammengefasst.



### 3. SPATIAL AND TEMPORAL DYNAMICS OF SUSPENDED PARTICLES AND *E. COLI*

*Reproduced from: Richter D, Goepfert, N, Goldscheider N (2021) Spatial and temporal dynamics of suspended particles and E. coli in a complex surface-water and karst groundwater system as a basis for an adapted water protection scheme, Northern Vietnam, Hydrogeology Journal 29: 1965-1978, doi 10.1007/s10040-021-02356-6.*

#### **Abstract**

Karst aquifers in subtropical regions are characterized by high variability of water availability and quality due to changes associated with rainy and dry seasons. An additional challenge for water management is the combination of surface-water and karst groundwater systems since high spatiotemporal dynamics cause high variability of water quality. In these cases, adapted protection strategies are required. In this study, a protection approach for the catchment of a river-water diversion point in a rural area in Northern Vietnam is developed. The variability of water quality was evaluated by rainy and dry season synoptic surveys of suspended particles and microbial contamination at 49 sites and time series at three sets of paired sites under constant hydraulic conditions. The anthropogenic land-use activities in the catchment were mapped to identify potential contamination sources and to highlight the challenging combination of surface-water and karst groundwater management. The analyzed data indicate differences in water quality between the dry and rainy seasons and a higher influence on water quality from land use than from hydrologic conditions. Furthermore, the results suggest a high risk of contamination resulting from residential areas, agriculture, and livestock farming, and reveal the necessity of implementation of appropriate measures such as restricted farming and the hook-up of buildings to municipal sewage disposal. Finally, the data show that water quality can be improved by adjusting water withdrawals by the time of day. The applied methods can be transferred to other surface-water and karst groundwater systems in similar subtropical environments.

### 3.1 Introduction

Asia is the continent with the largest absolute surface area underlain by carbonate rocks. In Vietnam, carbonate rocks are present over an area of 99,300 km<sup>2</sup>; more than a quarter of the total area of the country (Goldscheider et al., 2020). These carbonates formed during the Early Cambrian to Late Cretaceous (Thanh Tran et al., 2013; van Nguyen et al., 2013). Dissolution processes, assisted by the subtropical climate, created a karst terrain characterized by sinking streams, caves, enclosed depressions, fluted rock outcrops, and large springs (Ford & Williams, 2013).

Due to rapid percolation and concentrated infiltration through swallow holes, the filtration capacities of karst aquifers are weak. Karst aquifers, therefore, are highly vulnerable to pollutants. This vulnerability is intensified by high flow velocities in fissures and conduits, short residence times, and high hydraulic and hydrochemical variability after rain events (e.g. Pronk et al., 2007; Ford & Williams, 2013; Guanghui et al., 2015). Low- to middle-income countries, including Vietnam, are facing major concerns with water resource management in karst areas due to inadequate water supply, lack of source protection, and lack of wastewater disposal and treatment (Ender, 2018). One of the main problems is fecal contamination of the water caused by human settlements, farming, and livestock, leading to a widespread occurrence of waterborne diseases (Montgomery & Elimelech, 2007). Nguyet & Goldscheider (2006a) found that poor microbial water quality is a common problem for subtropical Vietnamese karst regions, and poses a threat to human health as locals are dependent on the use of the poor-quality water sources. The analysis of fecal indicator bacteria (FIB) is commonly used to assess the hygienic quality of water. Analysis of total coliforms (TC), fecal coliforms (FC), *Escherichia coli* (*E. coli*), and enterococci are well-established indicators. As *E. coli* has the highest sanitary significance, while TC and FC can partly originate from non-fecal sources and overestimate pollution (Cabral & Marques, 2006; Doyle & Erickson, 2006), *E. coli* is used for this study as the indicator for fecal contamination. To determine the presence of *E. coli*, standard culture-based techniques with incubation times between 18 and 24 h are commonly used. In remote areas, insufficient technical infrastructure and the time required for analyses often make it impossible to prevent contaminated water from entering the distribution system.

Suspended particles play an important role in the transport of pollutants because bacteria tend to adhere to particles (Dussart-Baptista et al., 2003; Pronk et al., 2006; Schillinger, 1982). In contrast, free-floating bacteria are less persistent within the aquatic environment. In karst aquifers, particulate substances are transported over long distances in short times and are influenced by processes such as sedimentation and remobilization. Due to the attachment of *E. coli* to a mobile

solid phase, they are strongly influenced by these hydrodynamic processes (Mahler et al., 2000; Goldscheider et al., 2010). Several studies have established particle concentration as an indicator of microbial pollution (Mahler et al., 2004; Pronk et al., 2007). To date, only a few studies measure particle concentration in-situ with a high temporal resolution, despite this being crucial for measurement accuracy and reliability (Wilkinson & Lead, 2007). Previous studies mainly deal with the concentration of suspended particles at springs (e.g. Schipperski et al., 2015); only a few studies take into account the system's input (swallow hole) (Pronk et al., 2007; Fournier et al., 2008; Goepfert & Goldscheider, 2019).

The full range of factors influencing water quality in a complex surface water and groundwater system – contamination potentials, transport processes of pollutants, cave systems, hydraulic conditions, and daytime – has to be considered in its entirety. Especially in karst systems with high flow velocities and low filtration, it is crucial to take into account a comprehensive perspective and to use data with high temporal resolutions when assessing water quality in terms of sediment-contaminant interaction. High temporal resolution time series have so far primarily been event-based, collected during and after precipitation events or snowmelt (Pronk et al., 2009; Schipperski et al., 2015). In addition to hydro-meteorological parameters, local land-use practices (farming, sewage disposal) can have a major impact on water quality. Therefore, detailed time series under constant discharge conditions can be a valuable tool for the assessment of water quality. For example, Grimmeisen et al. (2016) were able to identify the impact of leakages in an intermittent water supply system on urban groundwater by high-resolution monitoring.

In order to consider an appropriate and suitable number of local factors influencing water quality, the following methods were combined in this study: measurements across the catchment at high and low flow conditions; high temporal resolution simultaneous sampling with in-situ measurements under constant hydraulic conditions at selected paired sites; and GIS analyses of the anthropogenic land use in the catchment to highlight the contamination potentials for the water resources.

This study aims to (1) characterize seasonal fluctuations in water quality at karst springs, non-karst springs, cave streams, and surface streams in a complex surface and karst groundwater system, (2) identify variations of water quality at springs – karst and non-karst – and in a surface stream under constant discharge conditions, and (3) develop the basis for a pragmatic protection scheme based on a GIS analysis of the land use.

## 3.2 Material and methods

### 3.2.1 Study site

Dong Van City is located in the northernmost Vietnamese province Ha Giang, close to the Chinese border (Figure 21a). This remote region faces problems regarding water availability and quality due to the influence of a subtropical climate with extended rainy and dry seasons. Since the 2010 UNESCO designation of the "*Dong Van Karst Plateau*" as Global Geopark, the number of tourists in the region has risen sharply, and the water demand is increasing accordingly, which puts more pressure on the already stressed water supply situation (Zindler & Stolpe, 2018). To meet this additional water demand and to prevent shortages for the mountain villages of the local minorities, a new water supply has been built (Oberle et al., 2018; Walter, 2020). To protect the water resources against contamination and overexploitation, a profound understanding of the local hydrogeological conditions is essential.

The water used to supply the region originates from springs in the catchment of the Ma Le River, which sinks underground via a swallow hole at the southeastern end of the valley into a 1,492 m-long, active, and partly accessible cave system (Figure 21). A connection from the swallow hole to the resurgence of the cave stream (*cs-out*) was confirmed by tracer tests; the mean flow velocity in the cave system varies between 183 m/h in the dry season and 1,043 m/h in the rainy season (Ender et al., 2018). After its cave passage, water from the Ma Le catchment enters the Seo Ho River. The raw water for the water supply is abstracted from the surface water of the Seo Ho River.

The catchment area of the Ma Le Valley is characterized by two stratigraphic zones (Figure 21). The northern part consists of the Devonian formations Toc Tat, Na Quan, and Mia Le, composed of unkarstified silty limestone and sandstone, from the shelf facies in the Middle Devonian to the pelagic facies in the Upper Devonian. To the southwest, the 800 m thick Carboniferous and Permian Bac Son formation, structured by marine and siliceous limestone, overlies the Devonian formations dipping southwest. This massive unit is intensely karstified. Due to neotectonic activities and resulting karstification, the region is characterized by high relief with deeply incised valleys and large cave systems (Komatsu et al., 2019; Lepvrier et al., 2011; Tam & Batelaan, 2011). Several springs draining into the Ma Le River are located at the boundary between karst and non-karst. There is no surface runoff in the entire karst area. Rainwater percolates through vertical karst fractures, swallow holes, and depressions. The subtropical monsoon climate, with a rainy season from May until October and a dry season from November until April, intensifies karstification processes (Khang, 1985).

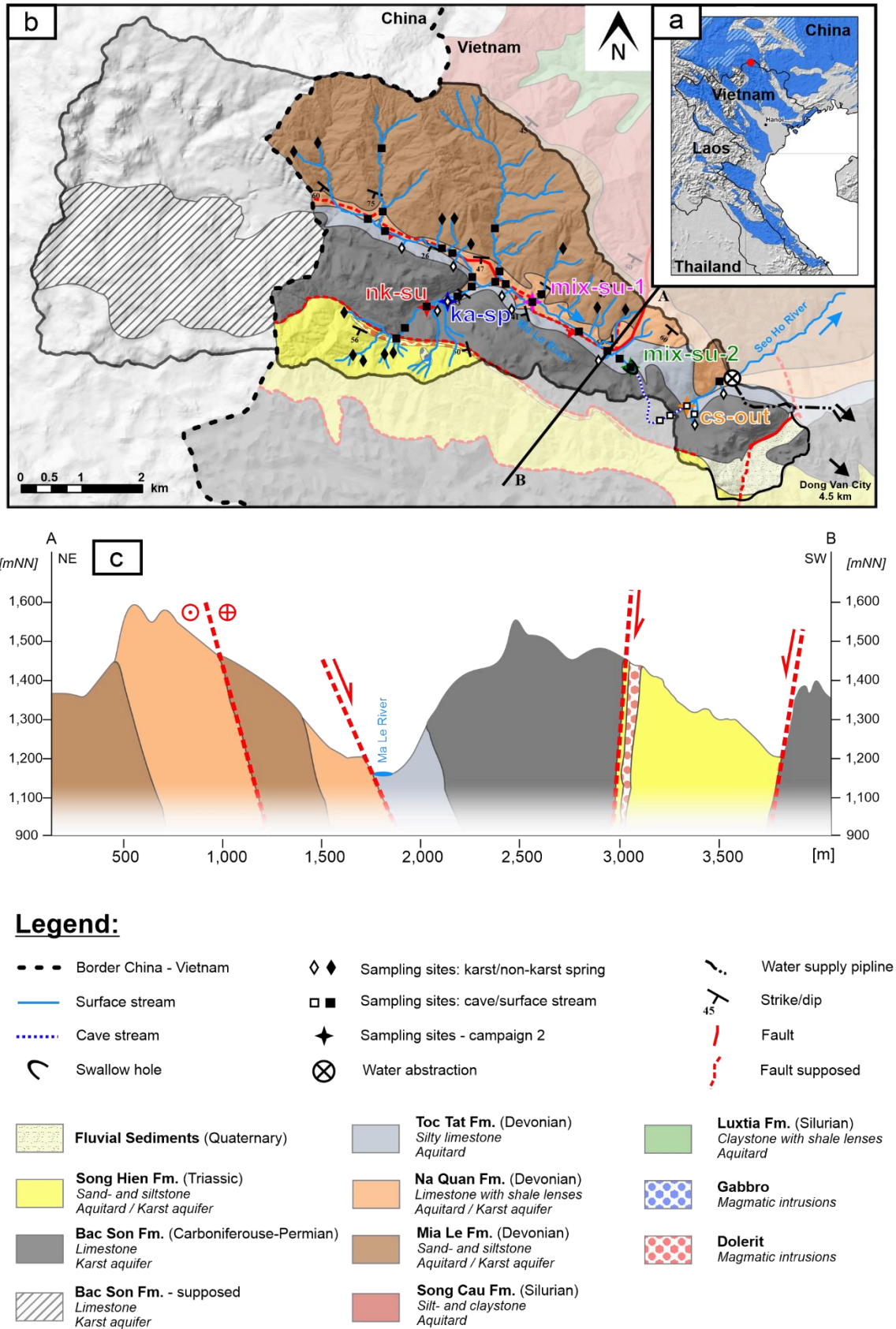


Figure 21: a) Location of the study site on an excerpt of the World Karst Aquifer Map (Goldscheider et al., 2020). Distribution of carbonate rocks in Vietnam and adjacent countries in blue. b) Geological map of the Ma Le Valley, including surface streams and the known cave stream, and sampling sites for measurement campaigns 1 (black symbols) and 2 (colored stars); the topographical catchment delineation for drinking water withdrawal is highlighted. c) Cross-section through the Ma Le Valley from Northeast to Southwest.

### 3.2.2 Sampling campaigns

The water withdrawn for human use (Figure 21b) consists of a mix of surface runoff, water from karst springs, and water from non-karst springs. Some of these springs are more than 7 km away from the diversion point. Due to this great distance, water quality can be influenced by several factors in this way: agricultural use of the area, transport processes in the surface stream, and the Ma Le cave system. To investigate the spatial changes and the heterogeneity of transport parameters and water quality, two sampling campaigns were carried out. For the first sampling campaign, 49 sampling sites were defined in the entire catchment area (Figure 21b) and categorized into the following four hydrogeological groups: karst springs, non-karst springs, surface stream, and cave stream. The sampling sites at the springs record the initial water quality and provide information about the characteristics of their catchment areas. For the sampling sites in the surface stream and the cave system, changes in water quality and their influences were documented. Additionally, the study distinguishes between karst and non-karst springs. During several field campaigns, the concentration of suspended particles, *E. coli*, and discharge was measured at all 49 sampling sites twice during both rainy and dry seasons.

The non-karst springs in the study area are near-surface springs with a mostly low discharge (< 5 L/s) draining the silt- and sandstones in the north of the catchment area. The karst springs drain the limestone formation in the southwest of the catchment area, and their discharge fluctuates strongly depending on the season.

Based on the results of the preliminary investigations, a subset of representative locations was selected for more detailed measurement series to further characterize particle concentration, turbidity, and *E. coli*; each series consists of two paired locations sampled simultaneously for 17 hours. These investigations aimed to obtain precise information about fluctuations in water quality, depending on the time of day and changes between the springs/sampling locations and the tapping site. In total, three measurement series were carried out at constant flow conditions (Figure 21b, Table 4).

The first targets the differences in water quality between the karst springs and non-karst surface runoff in the catchment area. For this purpose, the water quality at a karst spring and a nearby surface runoff site was monitored. Measurement series 2 focuses on the effects of surface inflow and intensive agriculture on the water quality of the river. For this purpose, water quality was monitored at the swallow hole in the Ma Le Valley (*mix-su-2*) and 1,800 m upstream (*mix-su-1*) simultaneously. Measurement series 3 was designed to characterize transport processes and possible underground inflows in the cave system. For this purpose, water quality was monitored at the swallow hole (*mix-su-2*) and the resurgence of the cave stream (*cs-out*) simultaneously. The specific sampling intervals for each site (Figure 21b) are listed in Table 4.



Table 4: Principal goals and sampling intervals for sampling campaign 2 (for locations see Figure 21b) at constant conditions; \* after (Ender et al., 2018); \*\* PSD = particle-size distribution. The data for distance and flow velocity refer to the two sampling sites of the respective measurement series.

	MEASUREMENT SERIES 1		MEASUREMENT SERIES 2		MEASUREMENT SERIES 3	
	non-karst - karst		surface stream		cave system in - out	
sampling site	non-karst surface (nk-su)	karst spring (k-sp)	mix surface stream 1 (mix-su-1)	mix surface stream 2 (mix-su-2)	mix surface stream 2 (mix-su-2)	cave system out (cs-out)
<b>PRINCIPAL GOALS</b>						
all sampling sites	- water quality - fluctuations during time of day					
single measurement series	- differences in water quality non-karst - karst - influence of catchment area to water quality		- overland inflow - anthropogenic influence		- transport processes in cave stream - underground inflow	
<b>GENERAL INFORMATION</b>						
date	16.11.2017		25.10.2017	25.10.2017	04.11.2017	04.11.2017
sampling time	06:30 - 23:00		06:50 - 23:00	06:20 - 23:00	06:00 - 22:00	06:45 - 23:00
discharge	48 L/s	78 L/s	547 L/s	754 L/s	462 L/s	640 L/s
distance	-		2,150 m		1,492 m	
flow velocity	-				663 m/h *	
<b>SAMPLING INTERVAL</b>						
PSD	90 s		90 s		90 s	
turbidity	60 min		60 min		60 min	
<i>E. coli</i>	60 min		60 min		60 min	

Depending on local conditions, the discharge was measured for both sampling campaigns with a bucket and a stopwatch (low discharge, clear capture of entire flow), or with the salt-dilution method (high discharge, turbulent flow conditions) (Goldscheider & Drew, 2007). For sampling campaign 2, the discharge was measured every three hours. Since the deviation between individual measurements is less than 5 % and there was no precipitation, constant hydrologic conditions are assumed for all measurement series.

### 3.2.3 Measurements and analyses

#### 3.2.3.1 Suspended particle concentration

The concentration of suspended particles in a range from 1  $\mu\text{m}$  to 450  $\mu\text{m}$  was measured with portable particle counters (PCSS fluid lite, Klotz GmbH, Bad Liebenzell, Germany). To avoid

sedimentation and aggregation, particle concentrations were measured in-situ. At each sampling site, the differences in variations between 1 and 10  $\mu\text{m}$  are small, and the number of particles larger than 15  $\mu\text{m}$  is negligibly low. For reasons of clarity, this study focuses only on three classes: 1-2  $\mu\text{m}$ ; 4-5  $\mu\text{m}$ ; 10-15  $\mu\text{m}$ . The size of coliform bacteria is between 1 and 3  $\mu\text{m}$  (Reshes et al., 2008); Pronk et al. (2007) found a strong correlation between fine particles and fecal contamination. Therefore, the smallest fraction was compared with *E. coli*.

For the initial sampling campaign at 49 sites, ten 10 mL measurements for each sample were taken to ensure reproducibility and calculated the arithmetic mean. Before each series of measurements, the instrument was flushed with 30 mL of ultrapure water and 50 mL of sample water. For the second, high temporal resolution sampling campaign, a rinsing cycle and a subsequent measurement every 90 seconds were performed.

### 3.2.3.2 Fecal indicator bacteria (FIB)

For FIB analysis, water samples were taken in 100 mL sterile, plastic bottles containing 250  $\mu\text{L}$  sodium thiosulfate. The samples were stored in the dark at 4°C and analyzed within 12 hours. The analysis was performed according to the Idexx colisure procedure (Idexx Laboratories Inc., Westbrook, USA). Based on the Quanti-Tray®/2000 method, bacteria are identified as the most probable number (MPN) of colony-forming units in 100 mL. This analysis is approved by U.S. EPA, included in the Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, and recommended for remote applications (Abramson et al., 2013).

### 3.2.4 Statistical analysis

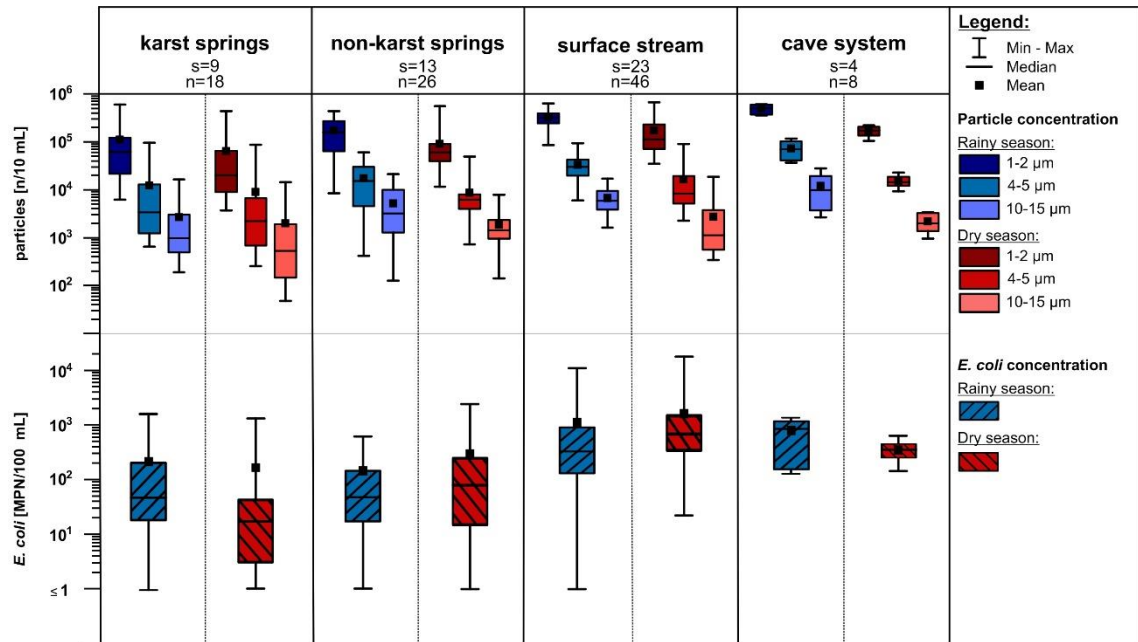
To quantify relationships between data populations from the rainy and dry seasons, the Wilcoxon rank-sum test was performed. A seasonal difference is considered significant at the 99 % confidence level. Statistical analysis of differences between different types of sampling locations in the wet season and dry season for the parameters of particle concentration and *E. coli* were performed with a one-way variance analysis (ANOVA). The homogeneity of the variances was calculated for all measurement series in sampling campaign 2 with Levene's test by testing the null hypothesis against the alternative hypothesis. Spearman's rank correlation was applied to examine the relationship between two variables (analyzed parameters: particle, turbidity, *E. coli*) without assuming a probability distribution.

Statistical data analyses were conducted using the software package OriginPro 9.6 (Levene's test, ANOVA) and PAST 3.25 (Wilcoxon rank-sum test, Spearman's rank correlation).

### 3.3 Results and Discussion

#### 3.3.1 Sampling campaign 1

Figure 22 summarizes the results of sampling campaign 1 graphically, and statistically evaluates the seasonal variations by using the Wilcoxon rank-sum test. Table 5 shows the significant difference between the individual sampling site categories for rainy and dry seasons.



Wilcoxon rank-sum test				
rainy season - dry season				
	karst springs s=9	non-karst springs s=13	surface stream s=23	cave system s=4
1-2 $\mu\text{m}$	<i>0.021</i>	<i>&lt; 0.001</i>	<i>&lt; 0.001</i>	.*
4-5 $\mu\text{m}$	<i>0.035</i>	<i>0.001</i>	<i>&lt; 0.001</i>	.*
10-15 $\mu\text{m}$	<i>0.099</i>	<i>0.002</i>	<i>&lt; 0.001</i>	.*
<i>E. coli</i>	<i>0.138</i>	<i>0.310</i>	<i>0.023</i>	.*

Figure 22: Concentrations of suspended particles, and *E. coli* for the karst springs, the non-karst springs, the surface stream locations, and the cave system locations. For the concentrations of suspended particles, the three size classes 1-2  $\mu\text{m}$ , 4-5  $\mu\text{m}$ , and 10-15  $\mu\text{m}$  in the rainy (blue) and dry (red) season are shown.  $s$  = number of sampling locations;  $n$  = number of samples per season. The Wilcoxon rank-sum test reveals the statistical differences between rainy and dry seasons, significant differences ( $p < 0.05$ ) are in italics. \* data quantity for statistical evaluation not sufficient.

In the rainy season, the range of all measured values for particle concentrations is largest for karst springs (1-2  $\mu\text{m}$ : 6,000 - 595,000 n/10 mL) and smallest for samples in the cave system (1-2  $\mu\text{m}$ : 360,000 - 611,000 n/10 mL). Particle concentrations of all size classes were significantly higher in the rainy season than in the dry season, except for karst springs (10-15  $\mu\text{m}$ ; Figure 22). The larger the diameter of the suspended particles, the lower their concentration. Particle

concentrations increase for all size classes from springs (karst and non-karst) to the surface runoff and cave system. In the rainy season, these differences are significant (Table 5). Furthermore, the microbial pollution at springs in the project area is lower than at sampling sites in surface streams and cave systems (Figure 22). Nevertheless, the number of bacteria always exceeds the maximum value recommended by the (WHO, 2011) for drinking water (< 1 MPN/100 mL) at all monitoring sites. In contrast to other studies (e.g. Kapembo et al., 2016), a significantly higher concentration of *E. coli* at karst springs during the rainy season was not observed (Figure 22).

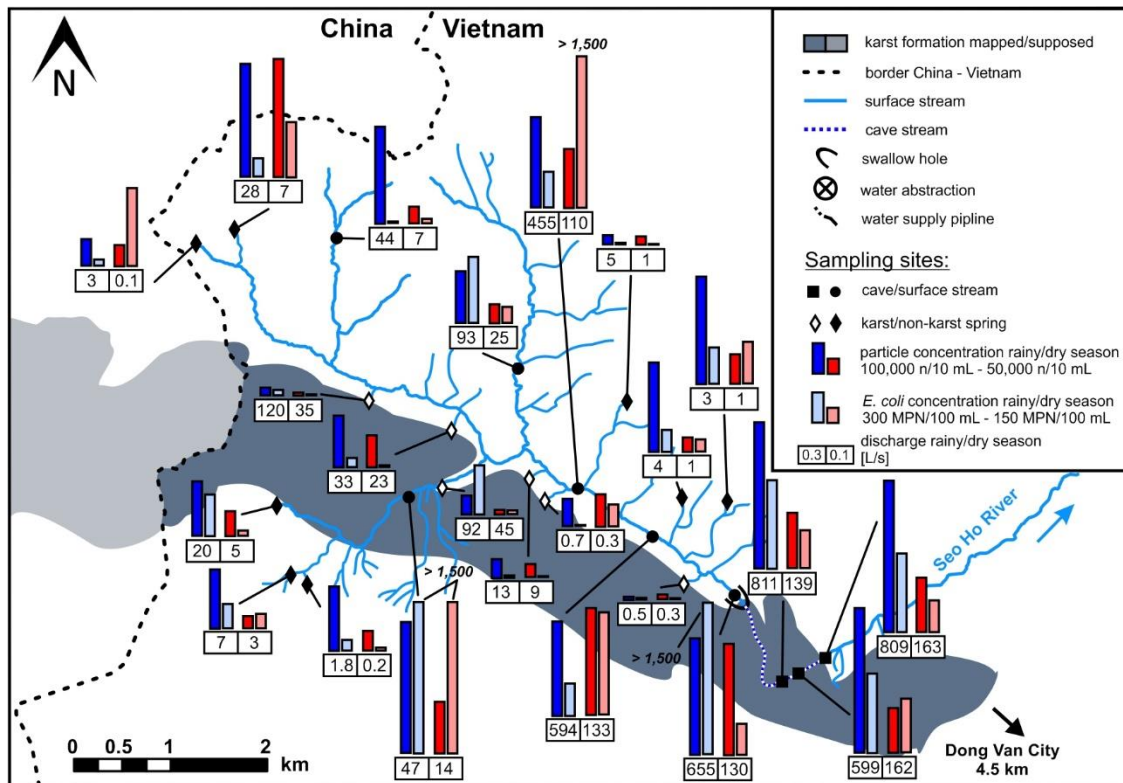


Figure 23: Mean particle concentrations (1-2 μm), *E. coli* concentrations, and discharge for selected sampling sites during the rainy (blue) and dry (red) seasons.

Seasonal differences in water quality are caused by more and stronger precipitation events in the rainy season, leading to more surface runoff that flushes particles from the surface into the stream and swallow holes (Pronk et al., 2009). During the rainy season, discharge is higher than in the dry season (e.g. *cs-out*: 809 L/s – 163 L/s). As previous studies on particle-size investigations at karst springs showed, higher discharge leads to more turbulent flow and thus more suspended particles (Schiperski et al., 2015; Atteia & Kozel, 1997). Despite higher discharge during the rainy season, the particle concentration is lower at karst springs than at non-karst springs and surface stream sampling sites with comparable or even lower discharge conditions (Figure 23). Because of their high permeability, karst aquifers are particularly vulnerable to contamination (Iván & Mádl-Szőnyi, 2017); (Nguyet & Goldscheider, 2006a). However, the karst springs in the study

area show lower pollution levels in comparison to the heavily polluted surface stream. Large quantities of pollutants are flushed into the Ma Le River by unfiltered sewage disposal and thus worsen the water quality of the surface stream. This disposal has no seasonal fluctuations.

Table 5: Statistical analysis of the difference between different types of sampling locations in the wet season (top right part of the table) and dry season (bottom left part of the table) of the particle concentrations: 1-2  $\mu\text{m}$  (first data value), 4-5  $\mu\text{m}$  (second data value), 10-15  $\mu\text{m}$  (third data value), and *E. coli* (last data value) with one-way variance analysis. Significant differences ( $p < 0.05$ ) are in italics.

	karst springs	nonkarst springs	surface stream	cave system
karst springs	-	0.382 0.733 0.153 0.243	< 0.001 0.004 0.019 0.243	< 0.001 < 0.001 < 0.001 0.442
nonkarst springs	0.440 0.133 0.045 0.929	-	< 0.001 0.002 0.301 0.697	< 0.001 < 0.001 < 0.001 0.835
surface stream	0.005 0.676 0.041 0.057	< 0.001 0.159 0.612 0.087	-	< 0.001 < 0.001 0.004 0.980
cave system	< 0.001 0.112 0.418 0.962	< 0.001 0.004 0.271 0.977	0.008 0.026 0.384 0.153	-

These findings suggest that, in this study area, anthropogenic land-use activities in the individual catchment areas, such as farming and settlements, have a higher influence on water pollution than the hydrologic and hydrogeological conditions and must be particularly considered for the development of a water protection concept.

### 3.3.2 Sampling campaign 2 – high-resolution measurement series

The degradation of water quality from the springs to the diversion site guided the selection of sampling sites for campaign 2. The sites were chosen for detailed investigations of different hydrological components (karst and non-karst springs, Ma Le Valley, cave system) and their influences in the catchment area. The results of the three-measurement series are summarized in Figure 24; time series and statistical analyses are given in the Supplementary Information.

Over half of the total discharge originates from several small karst springs in the Ma Le Valley (Figure 23). To assess their water quality, measurement series 1 compares the water quality at a karst spring (*ka-sp*; blue) and a nearby surface stream (*nk-su*; red). The karst spring and the surface stream show significant differences in water quality for particle concentrations and FIB (Supplementary 5). At the karst spring, particle concentrations, turbidity and *E. coli* were constant over the entire 17-hour period of the measurement series. Measured particle and bacterial concentrations at *ka-sp* were the lowest in the entire study area (Supplementary 1, Supplementary 4). At site *nk-su*, several peaks were detected for all parameters. *E. coli* concentration indicates very high microbial contamination (Supplementary 4: mean: 6,332 MPN/100 mL). In the surface stream, fluctuations in particle concentration always happen within a few minutes without distinct tailing. Therefore, the sampling site must be located close to the origin of contamination disposal. Series 2 focused on the water quality of the Ma Le River to assess anthropogenic impacts in the intensively cultivated Ma Le Valley. For this purpose, time series in the Ma Le River were recorded simultaneously at two sampling sites: *mix-su-1* and *mix-su-2* (1,800 m downstream). The concentration of suspended particles shows short-term variability between 7:30 and 17:30 at both sampling sites; after 21:00, particle concentrations return to the initial level recorded at the beginning of the measurement period. Particle concentrations increase significantly between the two sampling sites with  $p < 0.001$  (Supplementary 6). *E. coli* concentrations indicate strong microbial contamination at both sites (Supplementary 2, Supplementary 4: *mix-su-1*, mean: 866 MPN/100 mL; *mix-su-2*, mean: 691 MPN/100 mL).

Following the catchment area of the springs (measurement series 1) and surface runoff (series 2), the cave system is the third important hydrologic compartment influencing water quality in the study site. To understand the cave system's impacts, the water quality at the sink of the Ma Le River (*mix-su-2*) was monitored, along with the resurgence of the cave stream (*cs-out*) over 17 hours (series 3). Large fluctuations in the concentration of suspended particles were measured depending on the time of day. At sampling site *mix-su-2*, single events cause rapid increases of particle concentrations in the afternoon. At *cs-out*, the lowest particle concentrations were measured in the afternoon and at night. Fluctuations in particle concentrations at *mix-su-2* occur over a few minutes. Fluctuations at *cs-out* are more attenuated. Considered over the entire measurement period, particle concentrations on average are significantly higher at the resurgence than at the swallow hole (Figure 24, Supplementary 7). The microbial contamination is high at both sampling sites (Supplementary 3, Supplementary 4: *mix-su-2*, mean: 711 MPN/100 mL; *cs-out*, mean: 439 MPN/100 mL), no significant differences were found. Several concentration peaks (*E. coli*, and particles) were measured at the swallow hole, which was no longer or only in a reduced form detectable at the resurgence of the cave stream.

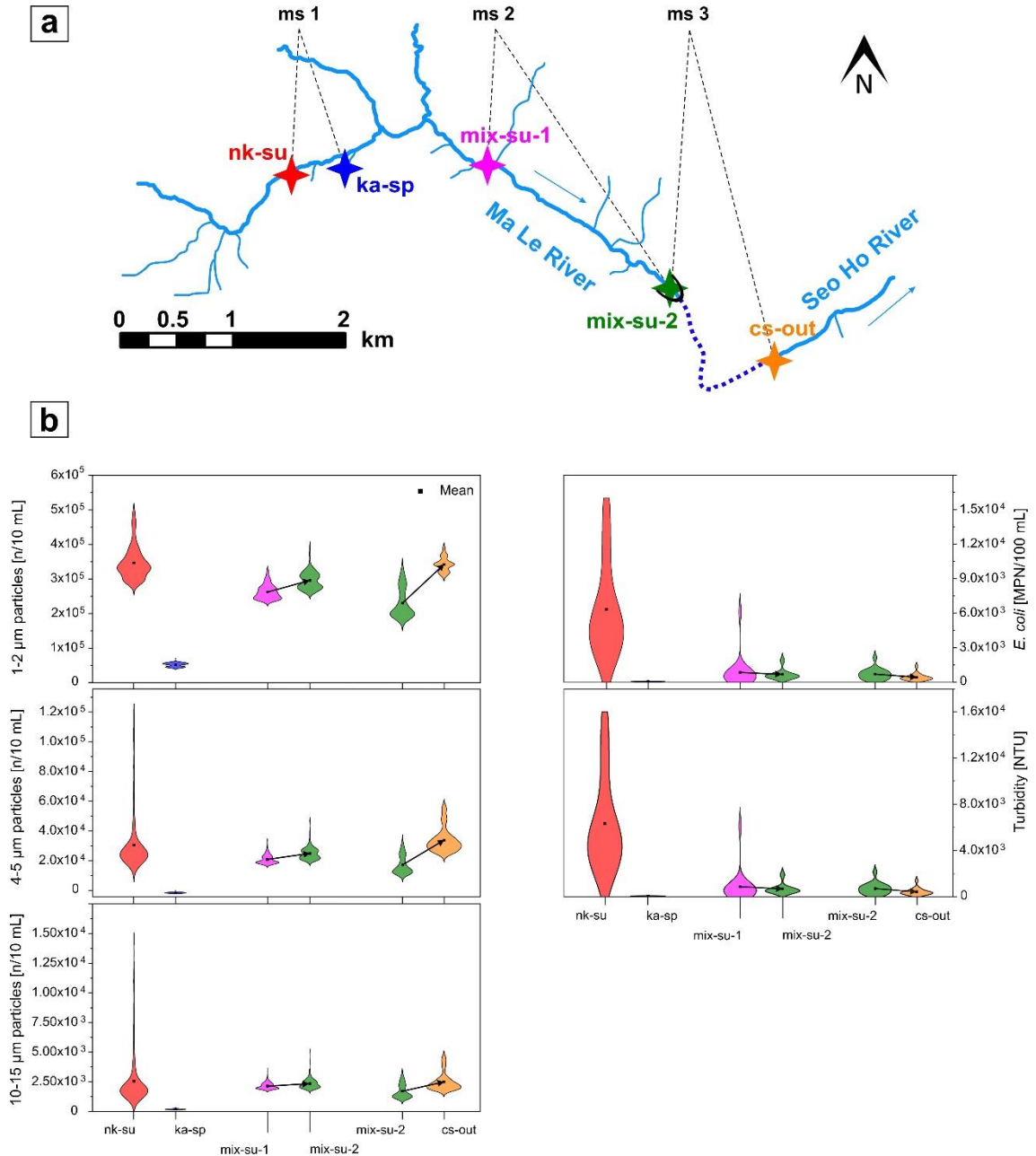


Figure 24: a) Location of sampling sites in the stylized Ma Le River. b) Distribution of particles (1-2 μm, 4-5 μm, 10-15 μm), *E. coli*, and turbidity for measurement series 1 (ms 1), 2, and 3. Black arrows indicate a downstream location of the second sampling site.

The results reveal the lowest microbial pollution at the small karst springs in the upper section of the valley and a significant deterioration of the water quality in further surface runoff. The cave system also influences the water quality. Furthermore, the data demonstrate that constant hydraulic conditions do not always accompany constant water quality, as already mentioned by Frank et al., (2018). The influence of an intensively cultivated, rural area can significantly increase the number of pollutants in the water within a few minutes.

Constant and moderate concentrations of all measured parameters at *ka-sp* indicate that its recharge area is more pristine and mountainous, as human settlements over a karst aquifer increase the number of particles (Mahler et al., 1999). Nevertheless, percolation following rainfall on karst could increase direct particle transfer from the soil, often accompanied by high levels of fecal bacteria (Pronk et al., 2009).

Single peaks of particle concentrations in the surface stream can be assigned to single mobilization events, flattened peaks after sunset originate from events further upstream. As more and higher particle peaks are detected at the downstream sampling site *mix-su-2*, several contamination hotspots are located in the Ma Le Valley, close to the stream. In addition to the spatial variations in water quality, temporal differences can also be found. Higher particle concentrations in the daytime are associated with anthropogenic activities like farming (fishing, plowing, grazing cows) and sewage disposal (Supplementary 1, Supplementary 2).

The results of measurement series 3 emphasize, that the Ma Le cave system is a highly dynamic system with additional inflows and partly active bypass flowpaths. Similar to previous studies of particle concentrations in karst systems, the damping of the larger particles in the cave system is most likely achieved by kinetic processes, such as sedimentation or attachment to an immobile phase and surface (Schiperski et al., 2016; Cholet et al., 2017). However, autochthonous remobilization of intrakarstic sediments by erosion in the cave system may lead to partly higher particle concentrations at the resurgence. Since measurement series 3 was performed under constant hydrologic conditions, particle peaks detected at the cave stream resurgence, but not at the swallow hole, and a higher discharge at *cs-out*, indicate underground inflows to the system. Particularly for larger particles ( $> 10 \mu\text{m}$ ), sedimentation effects were ascertained in the cave stream. Consequently, the Ma Le cave system can act as a buffer for particle peaks from the Ma Le Valley during constant hydrologic conditions. But potential effects of remobilization and subsurface inflows can also increase the background particle concentrations. Therefore, daytime activity-induced fluctuations from the Ma Le Valley can only be detected to a limited extent at the resurgence of the cave stream.

### 3.3.3 Correlation analysis

Spearman's rank correlation was applied to determine the correlation coefficient  $r_s$  for all six sampled sites (Supplementary 5, Supplementary 6, Supplementary 7). At every site, individual particle classes show a strong correlation with each other. Turbidity correlates significantly with all three particle classes at four sites; the smaller the particle diameter the stronger the correlation. Several studies show significant correlations between suspended particles and microbial contamination, especially *E. coli*. The process of mobilization is often similar, and bacteria attached to particles are more persistent (e.g. Pronk et al., 2007; Mahler et al., 2000; Abberton et



al., 2016; Abia et al., 2016) posited that riverbed disturbances increase the risk of infection due to *E. coli* 10-fold. But the data of the study area indicate an increase in particle concentration, which does not always come along with degradation of microbial water quality. Due to intensive land use in the catchment, mobilization of sediments from the river bed (e.g. roads are crossing the river without bridges) can lead to a short-term, large increase in suspended particles without a significant change in the number of FIB. Similarly, direct dumping of wastewater can cause a large degradation in water quality without directly affecting turbidity or counts of suspended particles in river water. In this respect, monitoring indicator parameters such as turbidity alone is not sufficient for a comprehensive assessment of water quality in the study site.

### 3.3.4 GIS analyses of land use

To evaluate the data in the context of land use and to identify areas facilitating the mobilization of contaminants, GIS analyses were conducted. The results are presented in a map of the catchment area (Figure 25). For this purpose, land use was grouped into four categories based on contaminant potential: settlements, agriculture, forest, and bare rock. Settlements include rural residential and commercial buildings, public infrastructure, and military areas; agriculture includes pastureland and cultivated areas.

Large areas of the catchment are forested or fallow. The steep slopes of the valley are mostly used for growing corn; close to springs and little creeks, rice terraces are stepped into the hillsides, through which water is drained in daily changed patterns of channel systems. The flat valley plains serve as grazing land for cows and goats, often on fallows. Local people live in far-flung settlements in the mountainous area; the majority sustaining themselves on agriculture. The biggest potential sources of contamination are concentrated in the basin of Ma Le Valley and around settlements.

To highlight the impact of land use on the water quality of the Ma Le River, Figure 26 illustrates the microbial pollution in combination with the distribution of land use in the catchment area for each sampling site. For the sites in the surface stream and cave stream, the catchment areas were calculated with the watershed tool of the software package ArcSWAT for ArcGIS 10.7 from a hybrid digital elevation model and the river network (Zindler et al., 2020). The catchment delineation of the individual springs was estimated based on the mean annual discharge, the local hydrostratigraphy and geological structure, and the groundwater recharge (Vu & Merkel, 2019; Lacombe et al., 2017). Due to limited accessibility, for transboundary catchments, only the land use in the Vietnamese part is to be considered.

Despite partly small distances of karst springs to agricultural areas and settlements, these springs are mostly only slightly microbial contaminated (Figure 26). Consequently, these areas only have a small influence on the water quality of karst springs in the project area; groundwater recharge

occurs mainly from areas with bare rocks. Only one karst spring shows very high *E. coli* concentrations, originating from discharged wastewater from the populated area in the south of the study site.

Non-karst springs with largely forested catchments and bare rocks have a similar low microbial contamination as karst springs. However, the results also show that area-wise increasing agriculture and settlement in the catchments of non-karst springs are leading to a degradation of water quality (Figure 26). Three non-karst springs show very low concentrations of *E. coli*, despite agricultural land in their catchments. These springs are used by the local population for drinking water.

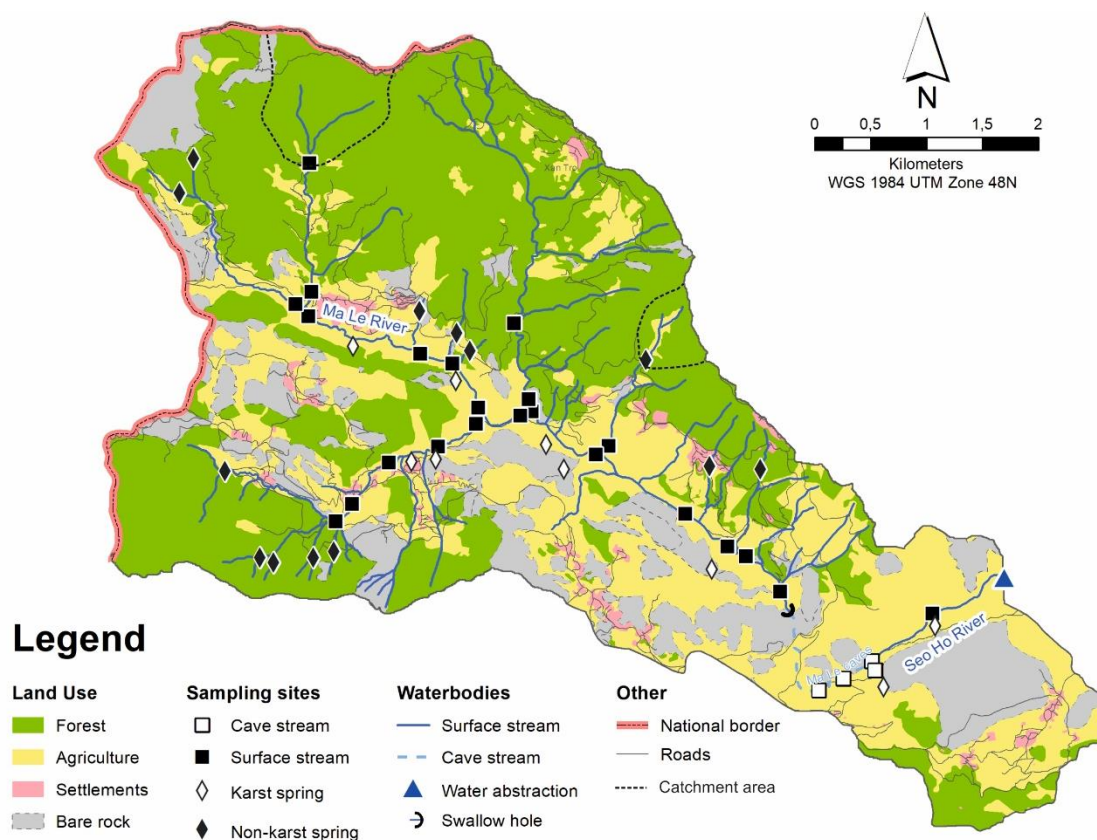


Figure 25: Map of the land use in the catchment, including all 49 sampling sites of sampling campaign 1. The land-use category “settlements” includes residential areas, public infrastructure, and military areas; the category “agriculture” includes pastureland, and cultivated areas. The estimated catchment areas of one spring and one sampling site in the surface stream are shown exemplarily. The data for streets are based on Open Street Map (2019), rivers are from MoNRE (modified, unpublished data, 2019), and land use from DoNRE Ma Le and DoNRE Ta Lung (modified, unpublished data, 2018).

The sampled sites in the Ma Le River also show the trend of higher contamination with more agricultural land in their catchments. Due to the proximity of farmland and settlements to surface streams in the study site, microbial contamination is highest here. In particular, very high concentrations of *E. coli* were measured at three sampling sites, located near settlements; the high levels of FIB indicate unfiltered sewage disposal immediately upstream.

Despite contrasting juxtaposition of karst and non-karst terrain on either side of the basin, the water quality in Ma Le Valley is mainly influenced by residential areas and farmland. The distinct surface runoff and high flow velocities in the mountainous study site cause a high risk of contamination for the surface stream. Low contamination risks are only present in areas where natural vegetation covers the aquifers or bare rocks lead to the direct percolation of rainwater.

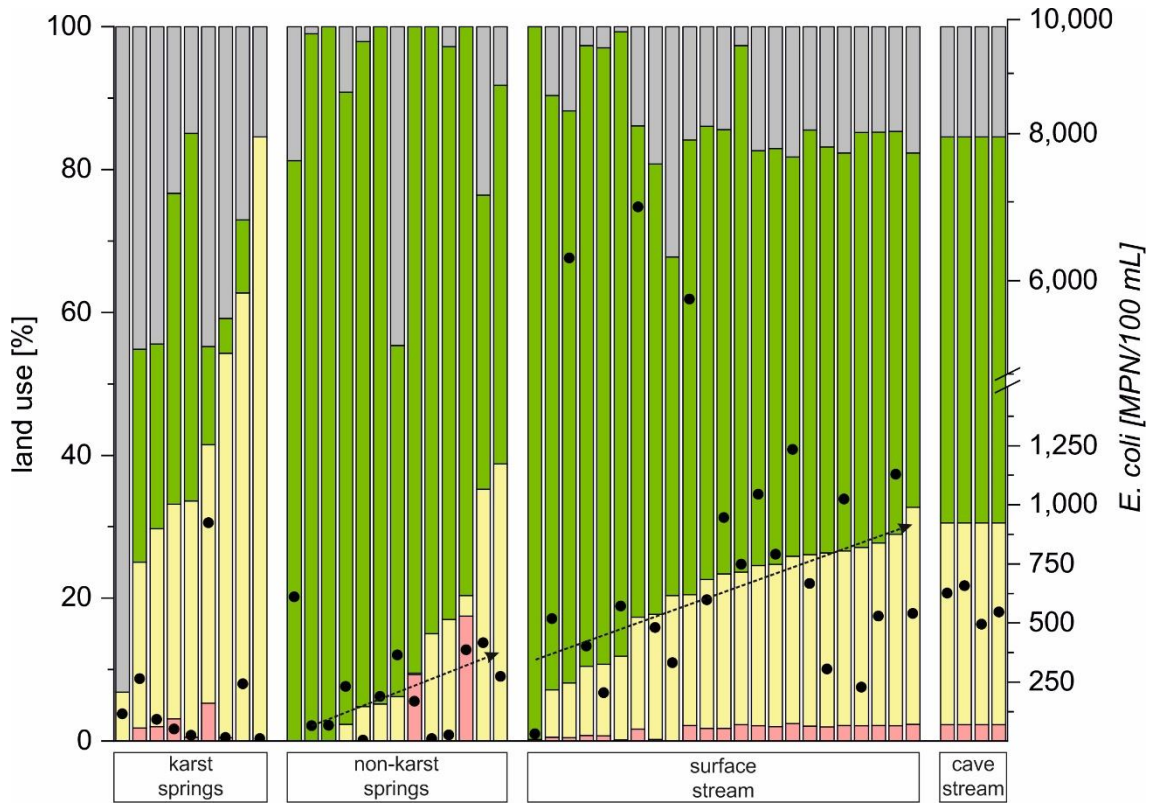


Figure 26: Grouping of water-quality sampling sites into karst springs, non-karst springs, and sampling sites in the surface stream and the cave stream. The sampling sites in each group are ranked by increasing percentage of settlements and agriculture in their respective catchments. The land use is divided into four categories; red: settlements, yellow: agriculture; green: forest; grey: bare rock. Mean *E. coli* concentration of each sampling site is illustrated by black dots. The black line indicates the trend of increasing *E. coli* concentration by accretive agriculture and settlements in the catchment areas.

### 3.4 Conclusions

This study presents the basis for an adapted protection approach for a complex surface water and karst groundwater system for the Ma Le Valley, Northern Vietnam. The characteristic contamination risks for the surface stream and the groundwater in the catchment were addressed by monitoring the spatial and temporal dynamics of suspended particles and *E. coli*. Additionally, a GIS-based assessment of the impacts of different land uses on the water quality in the catchment is presented and linked to the results of water-quality monitoring.

This study revealed significant seasonal differences in water quality at springs and in the surface stream, and fecal impacts at all sampled sites. In cultivated and agriculturally used regions, short-term and unpredictable deterioration of water quality in the surface stream is possible at any time, especially during the day. Constant discharge does not automatically imply constant water quality; even under stable conditions, a high variability of water quality can occur. The monitoring efforts were able to identify the sources of contamination and the likelihood of contamination in different parts of the catchments. Land-use activities in the study area generally have a higher influence on water quality than hydrologic conditions.

Suspended particle concentrations are a good low-cost proxy for bacterial contamination in catchments with high temporal and spatial variability of water quality. But in the study site, particle concentrations are insufficient to capture all bacterial concentration spikes. Due to the different mobilization of particles and bacteria, only monitoring turbidity is not sufficient as an early-warning system for microbial pollution. Furthermore, the results of this study demonstrate clear differences in water quality depending on the time of day; at night the water is less polluted. Based on the combination of GIS analyses of land use and the FIB data, several measures are recommended to reduce pollutant input:

- treatment of the accruing sewage or equipping buildings with septic tanks
- prohibition of burning garbage and littering
- restricted use of agrochemicals, especially in the rainy season
- reduced farming activities (particularly livestock breeding) in the valley basin
- shift the timing of drinking water withdrawals to the nighttime

Besides, socio-cultural aspects such as education and awareness of the local population are essential for the downstream users of the river water. To respond to increasing water demand, the existing water supply system could be further enhanced by diverting water from springs with low microbial contamination and adapted protection strategies for their catchments.

This study highlights the seasonal variability of water quality and the large fluctuations in quality, even under constant discharge conditions, in a complex surface water and karst groundwater system. These fluctuations indicate the utility of advanced measurement techniques, such as high-resolution particle measurements, to detect and predict the variability of contamination, and provides the basis for innovative and locally adapted water protection strategies. The outlined methodology is also transferable to other complex surface water and karst groundwater sites in subtropical environments.

## **Acknowledgments**

This project was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) [grant number 02WCL1415]. The authors thank the whole sampling team, especially Patrick Keinarth, Nina Schwark, Joel Pompei, Oliver Dott, Niclas Danielzik, Ho Tien Chung, Doan The Anh, Tran Diep Anh, and Nguyen Van Dong for their help during fieldwork. We are grateful to Markus Klotz for the good cooperation and thank him for providing particle counters. Special thanks are given to Chloé Fandel for language checking the manuscript and for her valuable feedback.



## 4. NEW INSIGHTS INTO PARTICLE TRANSPORT IN KARST CONDUITS

*Reproduced from: Richter D, Goepfert N, Goldscheider N (2022) New insights into particle transport in karst conduits using comparative tracer tests with natural sediments and solutes during low-flow and high-flow conditions, Hydrological Processes doi 10.1002/hyp.14472*

### **Abstract**

Colloidal particles are an important vector for the transport of contaminants in karst aquifers, characterized by a high degree of hydrologic variability. Understanding this heterogeneity and hydrogeological functioning is of particular importance for water management strategies. Until now, transport parameters for particles were mostly determined by injection of solutes or surrogates for natural sediments. But suspended particles are easier to analyze, less expensive, and better represent natural conditions. Therefore, tracer tests with sediments represent natural transport and a conservative solute dye were conducted simultaneously in an active and partly accessible cave system in Vietnam during constant high-flow and low-flow conditions. Breakthrough curves (BTCs) for 10 different particle sizes classes ranging from 1  $\mu\text{m}$  to 15  $\mu\text{m}$  and the solute were recorded in situ at the two main resurgences of the cave stream at high temporal resolution.

This study gives new insights into the transport processes of suspended particles and the highly dynamic exchange between mobile and immobile regions. Major findings include: (1) at low-flow conditions, inflow from the surrounding aquifer matrix and the velocity distribution inside the karst conduits themselves lead to hydrodynamic focusing, mainly affecting particles; (2) this highly advective, preferential transport of particles in the center of the karst conduits results in narrow BTC. The more dispersive transport of solutes results in a longer tailing; (3) at high-flow conditions a more homogeneous distribution of the particles indicates a reversal of the conduit-matrix interaction; (4) by comparing the results at different hydraulic conditions, the activation of additional flow paths with increasing discharge could be identified.

This study also presents the first tracer test in the field resulting in pronounced double peaks for the particulate tracer but only a single, right-skewed BTC for the simultaneously injected solute, including a conceptual model for particle transport.

## 4.1 Introduction

Karst aquifers are characterized by large fissures and large conduit apertures, leading to long travel distances of suspended particles with high flow velocities. This rapid flow through the karst aquifer makes them prone to transport of particulate matter (e.g. Pronk et al., 2009). The potentially high mobility of suspended particles in karst aquifers has to be taken into account for water management, predicting the behavior of contaminants and understanding the natural distribution of chemicals and bacteria in the aquifer (e.g. Ryan & Meiman, 1996; Schipperski et al., 2016). Therefore, a profound understanding of particle transport in karst aquifers is of crucial importance.

Particles are omnipresent in surface water and karst aquifers. They have been pointed out as vectors for pollutant transport because they can act as sorbents towards pathogens or other hydrophobic contaminants (e.g. Mahler et al., 2004; McCarthy & Zachara, 1989; Vuilleumier, 2017). Anthropogenic pollutants, such as heavy metals, are mainly adsorbed onto suspended particulates (Vesper & White, 2003). Bacteria tend to adhere to particles; free-floating bacteria are less persistent within the aquatic environment (Dussart-Baptista et al., 2003; Pronk et al., 2006; Schillinger, 1982). Mahler et al. (2000) observed, that bacteria are likely be mobilized together with fine sediments; therefore, large proportions of fecal bacteria in karst aquifers are associated with suspended sediments.

Furthermore, karst terranes are often characterized by scarce soils and serious erosion. Due to rapid infiltration through the epikarst and very low filtration and storage capacities, karst aquifers are highly vulnerable to the input of these eroded sediments and their associated pollutants from the land surface (e.g. Schipperski et al., 2015; Rügner et al., 2019; Bakalowicz, 2005). Additionally, autogenic sediments are released during carbonate rock dissolution and are transported in the conduit network (Dreybrodt, 1996; Pronk et al., 2006).

Suspended sediments in surface streams and groundwater can also cause an environmental risk in terms of ecological water quality. High suspended sediment loads increase turbidity which affects aquatic life (Carling & McCahon, 1987; Quinn et al., 1992). The organic parts of the suspended solids cause oxygen depletion with their decomposition by microorganisms and thus harm the flora and fauna of water bodies (Hillebrand, 2008).

The mechanisms and characteristics of particle transport in karst aquifers have been investigated in several field studies with fluorescent polystyrene microspheres (Göppert & Goldscheider, 2008; Schipperski et al., 2016), biological tracers such as bacteriophages (Auckenthaler et al., 2002; Flynn & Sinreich, 2010), and bacteria (Sinreich et al., 2009) as surrogates for colloidal particles.



However, the behavior of these particles cannot be transferred in their entirety to natural particles that are normally present in the aquifer. Furthermore, the application of chemicals as tracers has several restrictions as toxicity, visibility, or costs and are not globally to be obtained compared to sediments.

For an improved understanding of the transport properties of natural suspended particles, Goeppert & Goldscheider (2019) injected sediment particles as an artificial, particulate tracer simultaneously with a solute dye tracer into a swallow hole and monitored the breakthrough curves at a karst spring. The results of this study show that sediment particles can be used efficiently as an artificial tracer in the alpine benchmark site and highlight the different transport behaviors of solute and particulate transport in karst conduits.

Large parts of karst areas are located in subtropical or tropical regions with distinct dry and rainy seasons (Goldscheider et al., 2020), and big rain events can have a large impact on the transport of suspended particles (Pronk et al., 2009). Thus, the objectives of this study were a) to assess the impact of different hydrologic conditions on the particulate transport processes of natural sediments in karst aquifers, b) to compare the transport of particles and solutes, and c) to study the impact of particle sizes on the flow and transport parameter.

The aim is to gain a deeper understanding of the processes and mechanisms of particulate transport in karst aquifers. This knowledge about deposition behavior of fine sediments in combination with information on particle-bound contaminants can be used to improve forecasts, to better assess factors influencing sediment transport processes, and can help to improve the management of karst groundwater resources.

## 4.2 Materials and methods

### 4.2.1 Test site and general experimental test setup

The experimental test site is located in the northernmost Vietnamese province Ha Giang (Figure 27a). Non-karstified Devonian silty limestone and schists interbedded with sandstone dip southwest under a Carboniferous-Permian karst formation. In the test site, the surface stream Ma Le River sinks underground into a 1.492 m long cave system at the boundary of these two formations (Figure 27b). The cave system consists of the swallow hole Ma Le 1 (ML 1), two cave sections with phreatic zones in between an open channel flow, a separate entrance chamber facilitating access to each (ML 2 and ML 3), and the two resurgences of the cave stream ML 4 and Seo Ho 1 (SH 1) forming the Seo Ho River (Figure 27). Ender et al. (2018) provided evidence of a connection from the swallow hole to the two resurgences of the cave stream with a fluorescent dye tracer. Furthermore, their results show, that the cave system does not only have a single cave stream. The stream can be divided into several tributaries. The tributaries vary in quantity

and their relative proportions based on the hydrologic conditions. Depending on the discharge rates additional flow paths could be activated.

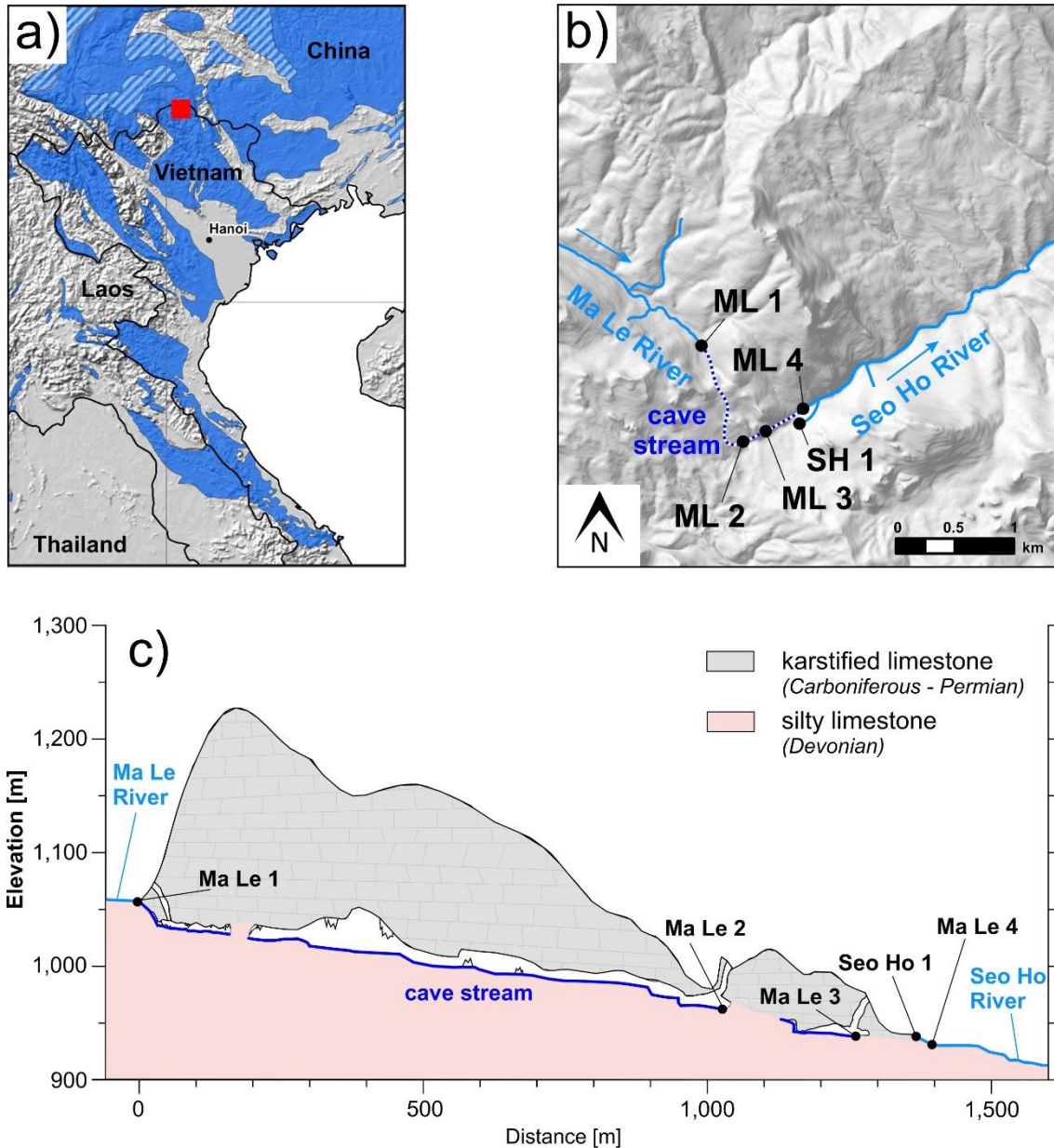


Figure 27: a) Location of the study site on an excerpt from the World Karst Aquifer Map (Goldscheider et al., 2020); distribution of carbonate rocks in Vietnam and adjacent countries in blue; test site is highlighted with a red square. b) Surface streams and the known cave stream, and sampling sites. c) cross-section, following the course of the caves (modified after Ender et al., 2018) with the sampling sites Ma Le 3 (ML 3), Ma Le 4 (ML 4), and Seo Ho 1 (SH 1).

The Belgian caving club SPEKUL explored large sections of the cave system except the phreatic zones. The hydraulic gradient of the three cave sections ML 1 to ML 3 decreases along the flow direction from 11 % (ML 1) over 5 % (ML 2) to 2 % (ML 3) (Lagrou, 2005). The cave section from ML 3 to ML 4/SH 1 is not accessible. But since the discharge of SH 1 is almost constant at all hydraulic conditions and the rates of ML 4 vary distinctly, it can be assumed, that ML 4 acts

as an overflow spring (Table 6). As the flow velocities to ML 4 and SH 1 are very similar, the branch-off to the two springs must be located nearby.

The tracer tests with particulate and dissolved tracers were carried out in both the rainy season and the dry season. Table 6 summarizes the surrounding conditions of the two tests (input quantities, sampling sites, discharge, distances). The discharge at every sampling site was measured with the salt-dilution method several times while conducting the tracer tests (Goldscheider & Drew, 2007). During the tracer tests hydrologic conditions were constant, so interpretations of the data due to variable discharge can be excluded. For the tracer test, 50 g (low-flow) and 60 g (high-flow) uranine were used.

To ensure comparability between the two tracers used, the same method was applied for injection: Particles and uranine were diluted with river water in a tub (270 l) and injected instantaneous Dirac-like in the swallow hole ML 1. To rule out coagulation of particles in the tracer mixture, particles and uranine were injected with a time lag of 25 minutes. To our best of knowledge, no other relevant natural or artificial input of sediments into the studied sinking stream and cave stream occurred during the time of the experiments.

#### 4.2.2 Conservative tracer

The fluorescent dye uranine (AppliChem GmbH, Darmstadt, Germany) was used as conservative tracer. The solubility of uranine is very high; the detection limit is extremely low ( $\approx 0.005 \mu\text{g/L}$ ), and it is harmless for humans and the environment (Behrens et al., 2001). The input mass was adapted to the seasonal discharge (Table 6). For an onsite analysis, online field fluorimeters GGUN-FL30 (Albillia Co., Neuchatel, Switzerland) with optics for uranine and turbidity were used. Additionally, water samples were collected manually in 50 mL brown glass bottles and stored in the dark at 4°C until analysis. On site, the samples were analyzed using the portable field fluorimeter Trilogy (Turner Design, California, USA) following standard procedures (Käss, 2004). Selected samples were transported to Germany and measured with a LS55 fluorescence spectrometer (Perkin Elmer Inc., Waltham, USA) for reference. The measurement results from the laboratory confirm the measured tracer concentrations on site. All fluorimeters were calibrated using local water from the sampling locations. The calibrations for all used devices resulted in a  $R^2$  of 0.99, the residuals were below 1 %. The measurement intervals of the field fluorimeter were 30 s; for manual sampling, these intervals were adjusted.

#### 4.2.3 Sediment particles

In order to replicate the process of soil erosion most realistically, local fine sediments, collected in the catchment of the swallow hole, were used as particulate tracers. Before injection, the sediments were suspended. Input numbers and particle-size distribution (PSD) were determined

by using a portable particle counter (PCSS fluid lite, Klotz GmbH, Bad Liebenzell, Germany) after dilution of 1 mL suspension and sonication for 60 s in an ultrasonic bath. The input numbers were adapted to the seasonal discharge (Table 6). To avoid sedimentation and aggregation in bottles, particle concentration was measured in situ. For this study, a rinsing cycle of 10 mL and subsequent measurement of 10 mL every 90 s was performed. The size classes for measurements are adjustable, ranging from 1  $\mu\text{m}$  to 450  $\mu\text{m}$ . Before starting the measurement series, all particle counters used were calibrated with latex spheres. This study focuses on particles up to a diameter of 15  $\mu\text{m}$ . Only little variations for concentrations of particles in this range were found beforehand at the sampling point and the injection point. The background noise of particle concentrations at the sampling sites was subtracted according to Goeppert & Goldscheider (2019).

Table 6: Tracer tests conducted in the Ma Le cave system; n.m. not measured.

conditions	injection mass	sampling			
		ML 1	ML 3	SH 1	ML 4
low-flow	uranine: 50 g  particles: $3.62 \times 10^{14}$ n	injection	particles: <i>manually</i>	particles: <i>PCSS fluid lite</i>	particles: <i>PCSS fluid lite</i>
			uranine: <i>field fluorimeter</i>	uranine: <i>manually</i>	uranine: <i>field fluorimeter</i>
			discharge: $168 \pm 6$ L/s	discharge: $28 \pm 1$ L/s	discharge: $132 \pm 5$ L/s
high-flow	uranine: 60 g  particles: $5.47 \times 10^{14}$ n	injection	n.m.	particles: <i>PCSS fluid lite</i>	particles: <i>PCSS fluid lite</i>
				uranine: <i>manually</i>	uranine: <i>field fluorimeter</i>
				discharge: $23 \pm 1$ L/s	discharge: $986 \pm 13$ L/s
	distance from injection		$1.314$ m	$1.454$ m	$1.492$ m

For logistical reasons (remote area, cave system) the in situ particle concentrations at low-flow conditions were measured up to 10.5 h after the injection, when the important parts of the particles breakthrough were completed. The particle data from this time on are based on a correlation with the measured turbidity of the field fluorimeters. This correlation was carried out separately for each particle-size class (PSC); the coefficient of determination for particles up to 15  $\mu\text{m}$  diameter ranges from 0.94 to 0.99. At high-flow conditions, the coincidence level of the sensor was exceeded for 16 measurements (only 1-4  $\mu\text{m}$ ). For sampling site ML 4 these data were also extrapolated based on the established correlation between turbidity and individual particle-size classes ( $R^2$  ranging from 0.94 – 0.97). Since there is no turbidity signal for SH 1 at high-flow, the model for this site is calculated without these 16 data points.

#### 4.2.4 Data analyses and modelling

To simplify comparison, all breakthrough curves (BTC) were normalized by dividing the measured concentrations by the injected mass (for uranine), of the number of particles (for the particulate tracer), as it levels out the effect of different tracer types and input quantities (Käss, 2004). Basic transport parameters for uranine and each particle-size class were calculated directly from the BTCs. These robust parameters include the time of first detection ( $t_1$ ), and the peak concentration time ( $t_p$ ), with the corresponding maximum flow velocity ( $v_{max}$ ) and peak velocity ( $v_p$ ). By integration of the BTCs, the recovery rates (R) for the tracers were calculated as follows:

$$R = \frac{1}{M} \int_{t=0}^{t_{end}} (Q * C) dt \quad (2)$$

where M is the injected tracer quantity (mass or particle number), Q is the discharge, and C is the (solute or particle) concentration at time t (Leibundgut et al., 2009). For the determination of further transport parameters, the software Stanmod (CXTFIT code; Toride et al., 1999) was used. The transport of the tracers can thereby be described with a one-dimensional (1D) analytical solution. This simplification is justified as flow in karst conduits is mainly one-dimensional in the direction of flow and thus dispersion and advection are most dominant in this direction. Several BTCs show a skewness in the form of a distinct tailing. Therefore, the two-region nonequilibrium (2RNE) model, originally developed to describe the exchange between mobile and immobile fluid regions as a first-order mass transfer process, was applied (Toride et al., 1993).

As it has been described in an earlier study of Ender et al. (2018) a higher coefficient of determination was obtained with the nonlinear least-square fitting procedure of the 2RNE model than by simulating the breakthrough curves with the advection-dispersion-equation.

The four parameters advection (expressed as mean flow velocity  $v_m$ ), longitudinal dispersion (D), distribution coefficient  $\beta$ , and mass transfer coefficient  $\omega$  were fitted, while the remaining parameters retardation and degradation were kept constant. The distribution coefficient  $\beta$  ( $0 < \beta < 1$ ) indicates the proportion of mobile fluid within the aquifer, and the mass transfer coefficient  $\omega$  ( $\omega > 0$ ) quantifies the exchange rate between mobile and immobile regions. This model has been successfully applied to characterize tracer tests in karst aquifers (e.g. Field & Pinsky, 2000). Despite accounting for mobile and immobile fluid regions, the shape of right-skewed BTCs can also result from a combination of two or more peaks caused by dominating components of turbulent flow in the center of conduits and laminar flow along the margins of conduits (Massei et al., 2006), variable flow rates or length along different flow paths, or multiple flow paths (Field & Leij, 2012). For the BTCs with a double peak, a multi-dispersion model was applied (Käss, 2004; Leibundgut et al., 2009). A stepwise determination of the transport

parameters needs to be realized for modeling multiple peaks with CXTFIT code. First, the earliest peak is fitted, then this fit is subtracted from the BTC. These residual concentrations are used for further fitting. Summing up the individual models yields the wrapped curve (Figure 28). Since each peak has a pronounced tailing and the background concentration is almost reached between the two peaks, the 2RNE model was used. This approach provides a much higher coefficient of correlation than the advection-dispersion equation.

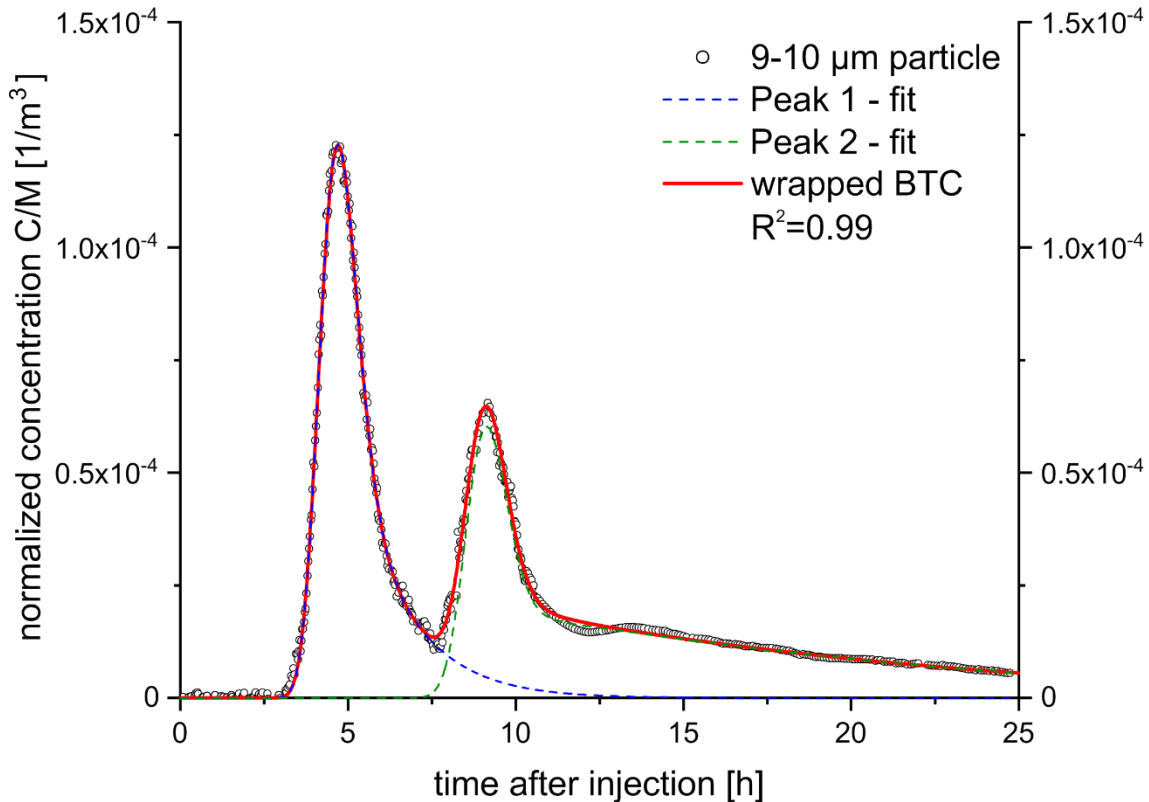


Figure 28: Observed and modeled BTCs (2RNE model) of particles (9-10  $\mu\text{m}$ ) with two individual peak fits and wrapped modeled concentrations obtained by superposition. Normalized concentrations were obtained by dividing the concentrations  $C$  by the input quantity  $M$  (particle number).

## 4.3 Results

### 4.3.1 Tracer tests at low-flow conditions

The BTCs for the solute tracer and the particulate tracer at low-flow conditions are visualized in Figure 29. The descriptive and modeled transport parameters are listed in Table 7 for ML 4, for ML 3 in Supplementary 9, and for SH 1 in Supplementary 10.

All three BTCs for uranine have a distinct tailing and show only one peak. Uranine was first detected in ML 3 after 2.22 h, in ML 4 and SH 1 simultaneously one hour later. The total recovery rates at the springs (ML 4: 58.6 % and SH 1: 13.9 %) indicate that they are the main resurgences of the cave stream (Table 7). By applying a 2RNE model, the mean flow velocity from the swallow hole ML 1 to the karst spring ML 4 is calculated as 245 m/h for uranine (Table 7).

The results of the tracer test at low-flow conditions demonstrate transport of suspended particles up to 15  $\mu\text{m}$  in diameter through the Ma Le cave system. Particularly remarkable are the narrow but pronounced double peaks, which were detected at all three sampling sites for all PSCs and turbidity. Since no other known input of sediments occurred during the experiment, we suppose that these double peaks results from the single injection of suspended sediments and the subsequent transport processes in the karst system. Therefore, all transport parameters were calculated for both peaks and are listed separately in tables (Table 7, Supplementary 9, Supplementary 10).

At the resurgences of the cave stream (ML 4, SH 1), the maximum concentration of the first particle peak was detected 4.64 - 4.72 h after injection, and the maximum of the second peak after 8.94 - 9.17 h. The mean flow velocity in the first peak is constant for all size classes at the sampling sites ML 3 and SH 1, while at ML 4 mean flow velocity decreases slightly starting with a particle diameter larger than 9  $\mu\text{m}$  (Figure 30). The highest mean flow velocity was determined for sampling location ML 3 (349 - 356 m/h). The mean flow velocities of the second peak are distinctly slower. At all three sampling sites, the recoveries decrease with increasing particle size. Corresponding to the different discharges, the highest recoveries were found at ML 3, the lowest at SH 1 (Figure 30). A linear Pearson's correlation proves the trend of decreasing dispersion with increasing particle diameter, with statistical significance for the first particle peak at the two sites ML 4 and SH 1 (Figure 30). For the second peak, the model calculated lower dispersions at all sampling sites, regardless of the particle diameter.

Table 7: Descriptive and modeled parameters of the two-region nonequilibrium model (2RNE) for the solute tracer uranine and the particle-size classes from 1 to 15  $\mu\text{m}$  at the sampling site Ma Le 4 at low-flow conditions.

units	uranine		1-2 $\mu\text{m}$		2-3 $\mu\text{m}$		3-4 $\mu\text{m}$		4-5 $\mu\text{m}$		5-6 $\mu\text{m}$	
	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak
<b>descriptive parameters</b>												
M	[g]/[l]	50	$1.44 \cdot 10^{14}$	$9.13 \cdot 10^{13}$	$4.72 \cdot 10^{13}$	$2.72 \cdot 10^{13}$	$1.78 \cdot 10^{13}$					
t <sub>1</sub>	[h]	3.21	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15	3.15
V <sub>max</sub>	[m/h]	465	474	474	474	474	474	474	474	474	474	474
t <sub>p</sub>	[h]	4.70	4.72	4.72	4.72	4.72	4.72	4.72	4.69	4.69	4.64	9.07
V <sub>p</sub>	[m/h]	317	316	316	316	316	316	316	318	318	322	164
R	[%]	58.6 ± 5.9	411 ± 4.1	37.3 ± 3.7	29.9 ± 3.0	25.9 ± 2.6	25.2 ± 2.5					
<b>modelled parameters</b>												
V <sub>m</sub>	[m/h]	245 ± 1	289 ± 1	290 ± 1	10 ± 1	19 ± 1	18 ± 1	292 ± 1	128 ± 1	128 ± 1	292 ± 1	18 ± 1
D	[m <sup>2</sup> /h]	3.382 ± 23	3.005 ± 174	2.987 ± 241	357 ± 15	412 ± 27	2.945 ± 90	483 ± 18	2.941 ± 89	410 ± 22	2.941 ± 89	410 ± 22
$\alpha$	[-]	13.8 ± 0.1	10.4 ± 0.6	4.3 ± 0.1	3.2 ± 0.2	10.3 ± 0.5	3.5 ± 0.3	10.1 ± 0.3	3.8 ± 0.2	10.1 ± 0.3	3.5 ± 0.2	3.5 ± 0.2
$\beta$	[-]	0.80 ± 0.01	0.84 ± 0.01	0.79 ± 0.01	0.67 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.73 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.79 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.72 ± 0.01	0.72 ± 0.01
$\omega$	[-]	0.41 ± 0.01	2.14 ± 0.28	0.75 ± 0.01	0.86 ± 0.32	1.20 ± 0.01	0.86 ± 0.12	0.91 ± 0.02	0.72 ± 0.07	0.71 ± 0.01	0.76 ± 0.08	0.93 ± 0.01
P <sub>e</sub>	[-]	108	143	145	461	429	145	429	147	395	148	428
R <sup>2</sup>	[-]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>descriptive parameters</b>												
M	[g]/[l]	$1.11 \cdot 10^{13}$	$7.30 \cdot 10^{12}$	$5.27 \cdot 10^{12}$	$4.25 \cdot 10^{12}$	$1.29 \cdot 10^{12}$	$3.86 \cdot 10^{12}$					
t <sub>1</sub>	[h]	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17	3.17
V <sub>max</sub>	[m/h]	471	471	471	474	471	474	471	471	471	478	478
t <sub>p</sub>	[h]	4.69	4.69	4.69	4.67	4.67	4.67	4.67	4.74	4.74	4.67	9.07
V <sub>p</sub>	[m/h]	318	318	318	319	319	319	319	315	315	321	164
R	[%]	24.1 ± 2.4	23.5 ± 2.4	23.6 ± 2.4	24.0 ± 2.4	19.7 ± 2.0	19.8 ± 2.0					
<b>modelled parameter</b>												
V <sub>m</sub>	[m/h]	290 ± 1	288 ± 2	285 ± 4	99 ± 1	88 ± 1	263 ± 10	15 ± 2	258 ± 11	102 ± 2	258 ± 11	102 ± 2
D	[m <sup>2</sup> /h]	2.901 ± 86	2.882 ± 84	2.899 ± 79	337 ± 15	294 ± 15	2.863 ± 101	436 ± 35	2.861 ± 97	403 ± 30	2.861 ± 97	403 ± 30
$\alpha$	[-]	10.0 ± 0.3	10.0 ± 0.4	3.5 ± 0.2	3.4 ± 0.2	10.5 ± 0.8	3.4 ± 0.2	10.9 ± 2.9	3.8 ± 0.4	11.1 ± 3.3	4.0 ± 0.4	4.0 ± 0.4
$\beta$	[-]	0.91 ± 0.01	0.91 ± 0.01	0.66 ± 0.01	0.60 ± 0.01	0.88 ± 0.02	0.54 ± 0.01	0.84 ± 0.07	0.71 ± 0.01	0.82 ± 0.07	0.63 ± 0.01	0.63 ± 0.01
$\omega$	[-]	0.69 ± 0.07	0.62 ± 0.06	1.08 ± 0.01	0.54 ± 0.05	1.22 ± 0.01	0.58 ± 0.03	0.76 ± 0.01	0.58 ± 0.03	0.76 ± 0.01	0.64 ± 0.04	0.89 ± 0.01
P <sub>e</sub>	[-]	149	149	146	437	444	142	444	167	392	164	376
R <sup>2</sup>	[-]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99



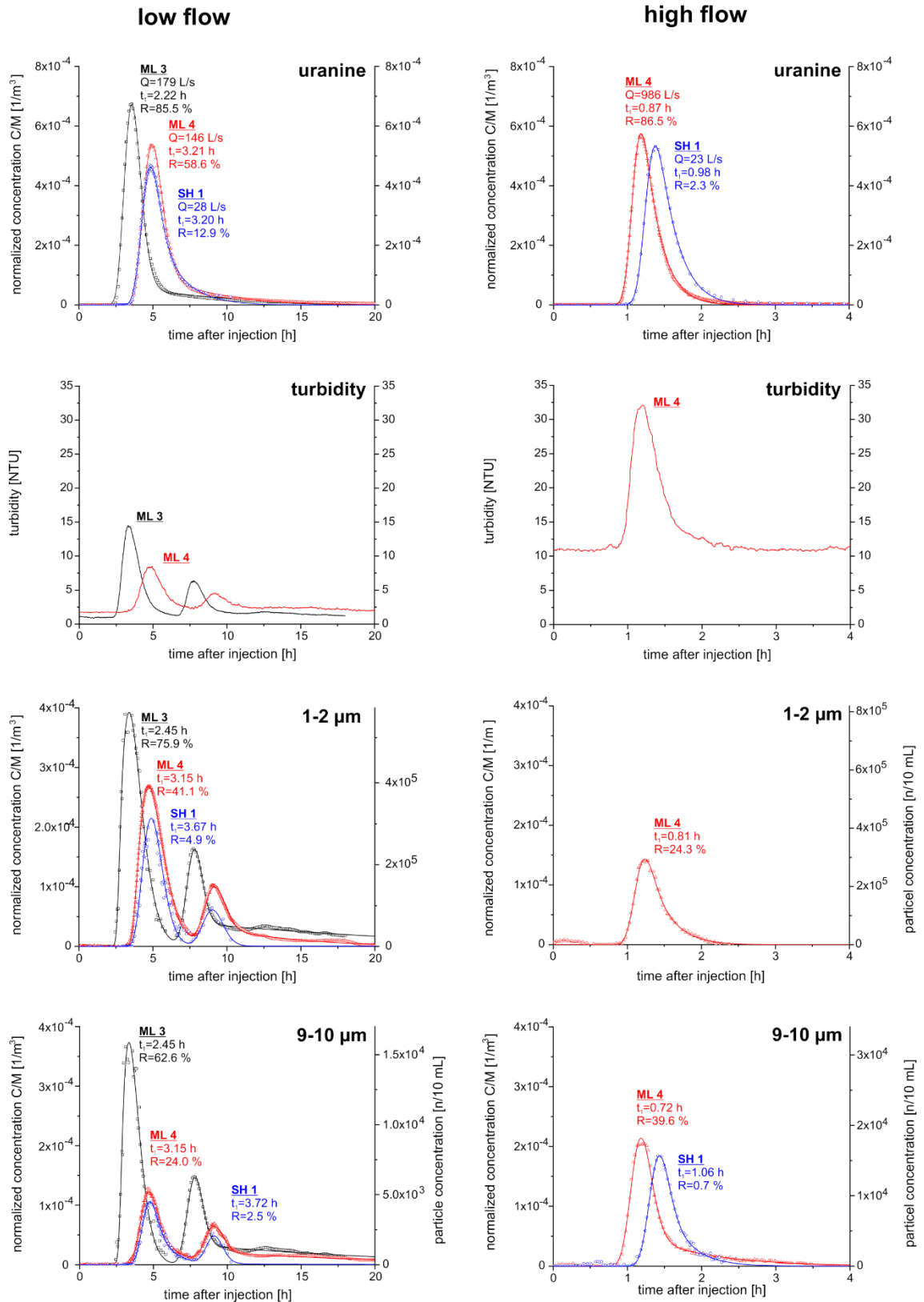


Figure 29: Observed (dots) and modeled (lines) BTCs of uranine, turbidity, and selected particle-size classes at high and low-flow conditions. Only the wrapped BTCs are shown. Normalized concentrations were obtained by dividing the concentrations  $C$  by the input mass (uranine) respectively input number (particles)  $M$ .

The recovery for the dissolved tracer is greater than for the injected particles at all sampling sites. But the mean flow velocities of all PSCs are higher than for uranine (Figure 30). All three BTCs of the solute tracer show pronounced tailings, assuming partly active bypasses and retention from mobile to immobile fluid regions (Dewaide et al., 2016). As there are two individual peaks observed for the BTCs of the particles, and the hydraulic conditions were constant throughout the tracer test, at least two flow channels or pathways in the karst system can be assumed (Goldscheider et al., 2008; Leibundgut et al., 2009).

#### 4.3.2 Tracer tests at high-flow conditions

The BTCs for the solute tracer and the particulate tracer at high-flow conditions are visualized in Figure 29. The descriptive and modeled transport parameters are listed in Supplementary 8.

Both BTCs for uranine are asymmetric right-skewed and show only one peak. Uranine was first detected in ML 4 0.87 h after injection, in SH 1 a few minutes later after 0.98 h. By applying a 2RNE model, mean flow velocity from the swallow hole ML 1 to the karst spring ML 4 is calculated with 1,1515 m/h for uranine at high-flow conditions (Supplementary 8), indicating a well-developed karst network.

The BTCs of the particles at high-flow conditions have to be considered in a somewhat differentiated way. In contrast to low-flow conditions, at high-flow all PSCs show only a single peak with pronounced tailing. This single peak occurs between 1.10 h and 1.31 h after the injection at ML 4, at SH 1 1.44 h after injection. The mean flow velocity at sampling site ML 4 decreases with increasing particle size (Figure 30). The smallest particles (1-2  $\mu\text{m}$ ) are transported through the karst system with a mean flow velocity of 1,082 m/h, whereas the largest particles (10-15  $\mu\text{m}$ ) are transported only with 855 m/h. The recovery of the suspended particles also depends strongly on their size. At ML 4 only 24.3 % of the smallest particles (1-2  $\mu\text{m}$ ) could be detected. Up to a diameter of 3-4  $\mu\text{m}$ , the recovery increases to 40.4 % and decreases again to 20.2 % up to the maximum detectable size class of 10-15  $\mu\text{m}$ . Due to the considerably smaller discharge, the percentages of recoveries are lower at SH 1. Pearson's test proves linear correlation of increasing dispersion with increasing PSC with statistical significance at the two sites ML 4 and SH 1 (Figure 30).

At high-flow conditions, both recoveries and mean flow velocities are greater for the solute tracer than for the injected particles (Figure 30). The high velocities of the tracers of > 1,000 m/h are a clear indication that the cave stream consists of a well-developed network of karst conduits, which allow a channeled and rapid transport of dissolved substances at high discharge conditions (Goldscheider & Drew, 2007).

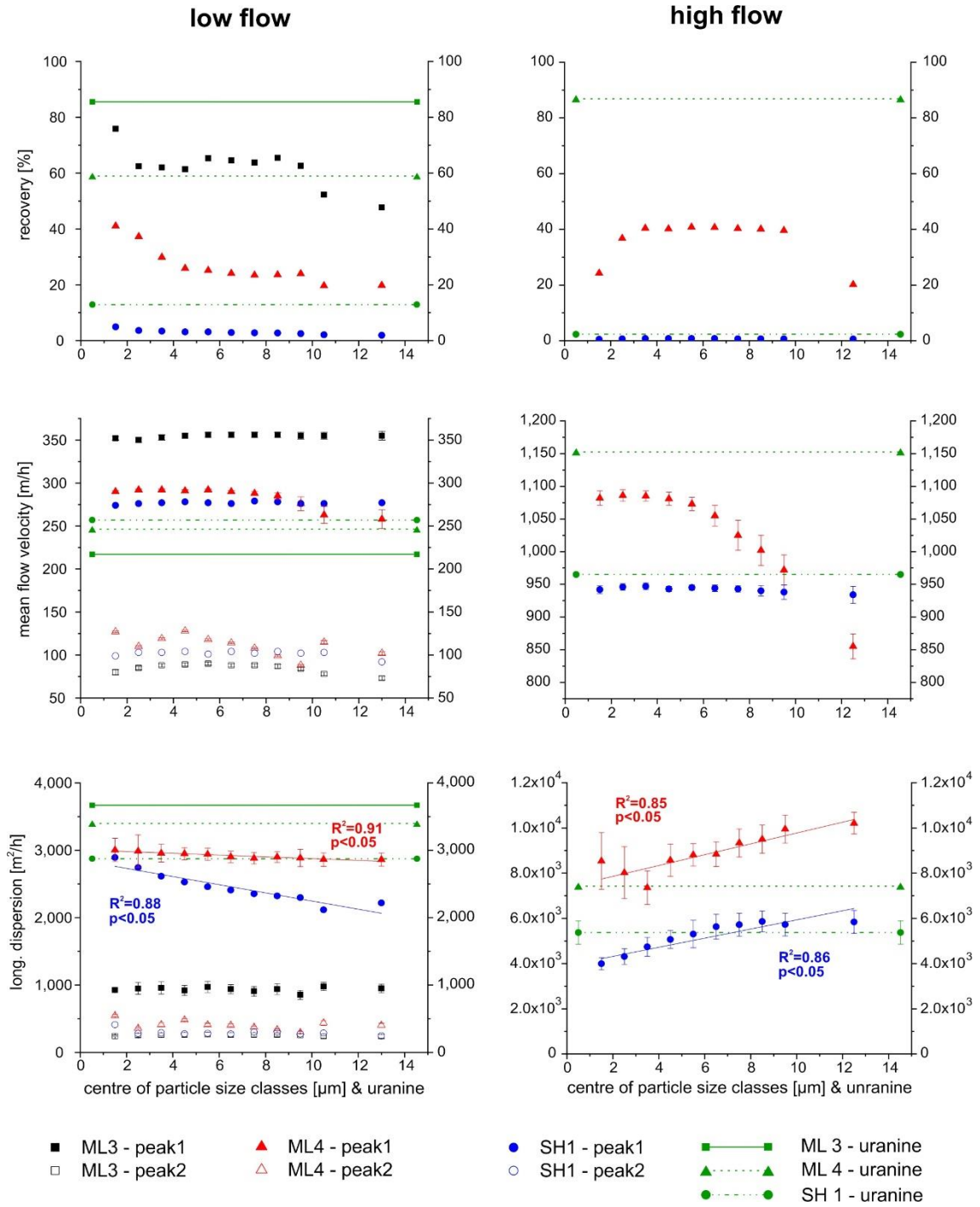


Figure 30: Recovery, mean flow velocities, and dispersion with standard deviation for uranine and particle-size classes at low (left) and high (right) flow conditions. Trend lines are given for the particulate transport with the coefficient of determination  $R^2$ , which indicates a fair correlation. Pearson's correlation  $p$  values demonstrate statistical significance. The parameters for sampling site SH 1 at high-flow conditions of the particle-size classes 1-4  $\mu\text{m}$  are modelled without the data over the coincidence level. The values of uranine are shown as horizontal lines.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Conceptual model of solute and particle transport at low-flow

In karst systems, the groundwater flow in the phreatic zone is mostly concentrated in often highly conductive conduits (Chen et al., 2017). The fissure and cavity geometry in karst has a high impact on suspended particles on the frictional losses at the edges of these karst conduits (Massei et al., 2006). Hence, the largest flow velocities prevail in the center of the conduits (Gale, 1984). Central streamlines result in faster velocities and straighter paths (Keller et al., 2004).

Depending on the distribution of the hydraulic heads within the karst aquifer, the conduits exchange water with the adjacent matrix. Stable low-flow conditions often cause water to flow from the surrounding matrix into the conduits (Frank et al., 2019). Therefore, the drainage from the matrix to the conduit and the velocity distribution may lead to a hydrodynamic focusing of the transported particles. The particles are not homogeneously transported in the entire conduit, but are mainly concentrated in the center with the highest flow velocities and thus have less diverse flow paths (Figure 31 a-b). Additionally, larger particles are affected by sedimentation processes, leading to a decreasing recovery with increasing particle diameter. Sedimentation might also influence the decreasing dispersion with increasing particle size.

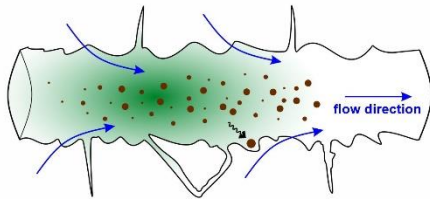
As already highlighted by (Keller et al., 2004), the lower dispersion coefficient with increasing particle size (first peak ML 4 & SH 1) indicates that larger suspended particles are mainly channelled in the center of the conduits, move in faster streamlines, and have less diverse flow paths. In contrast, smaller particles can be transported more easily through a larger proportion of the entire conduit and enter the low-flow volumes of the adjacent fissured and porous rock matrix. This is in good agreement with the findings of Goepfert & Goldscheider (2019). They transferred these size exclusion processes, observed by Sirivithayapakorn & Keller (2003) and Auset & Keller (2004) for the pore scale in micromodels of porous media, to the dimensions of karst conduits with double porosity. At low-flow conditions, the hydrodynamic focusing of the suspended particles leads to less interaction between the center of the karst conduit and the immobile regions, such as the adjacent fissures and matrix. Additionally, the immobile regions in karst result from eddies and pools. Therefore, the BTCs of the particle tracer for all size classes are narrow and show only very little tailing.

Although both tracers were injected with direct input into the water, recoveries of the small particles were only slightly lower than the recoveries for the dissolved tracer. The recoveries of the particles decrease with increasing size. Nevertheless, the observation of a lower recovery for particles compared to dissolved tracers at low-flow conditions is consistent with the results of other tracer experiments in karst systems (e.g. Auckenthaler et al., 2002) and gives countenance to the findings of Göppert & Goldscheider (2008), who also measured higher solute tracer

recoveries. Attenuation processes such as attachment to rocks and sedimentation influence particles, but not solutes. Furthermore, different processes as aggregation, straining, filtration and settling can affect the removal of particles (Schipperski et al., 2016).

**low flow**

a) top view karst conduit



hydrodynamic focusing by inflow and velocity distribution

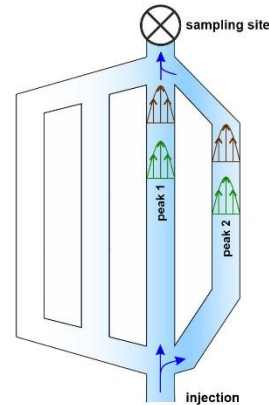
larger particles ⇨ focused transport in the center of conduits:

R↓ D↓

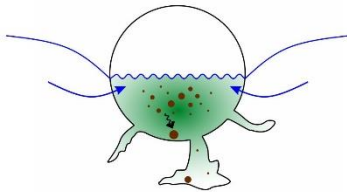
fine particles / solutes ⇨ enter low-flow volumes:

R↑ D↑

c) top view velocity profiles



b) cross section karst conduit



d) breakthrough curves at spring

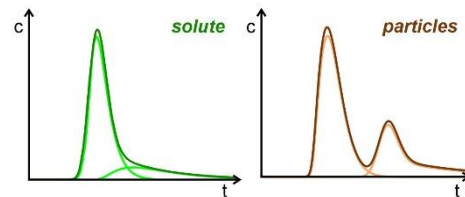


Figure 31: Concept, illustrating the transport behavior of solutes (green) and suspended particles (brown) at low-flow (a-d) conditions: a-d: Frictional losses at the edges are caused by fissure and cavity geometry of the conduits, drainage from the matrix into the conduit leading to hydrodynamic focusing. Larger particles are transported in the center of conduits and are subject to sedimentation, while solutes are evenly spread in the entire pore space and matrix. The hydrodynamic focusing of suspended particles can highlight multiple flow paths, that are not visible in the BTC of the solute tracer because of its more dispersive transport.

As Ender et al. (2018) pointed out, that additional input from outside the cave system is very unlikely, and hydraulic conditions were constant, the data of this study indicate that the suspended particles traveled along preferential flow paths. Thus, these particles bypassed slower pathways and arrived slightly ahead of the conservative tracer; the particles diffused less in the fracture network or matrix. Also, the hydrodynamic focusing to the center of the conduit at low-flow conditions affects mainly particles, so that in total particles are transported faster than solutes through the conduit network (Figure 30). In contrast, solutes enter immobile or low-flow zones as carbonate rock matrix or fine fissures, leading to a tailing of the BTC. The observed skewness

of the solutes can be related to the diffusion of the tracer to immobile water zones (Field & Pinsky, 2000). As hydrological conditions were constant during the tracer tests, remobilization of particles might have only a minor influence on the recoveries.

Hauns et al. (1998) and Dewaide et al. (2018) linked a secondary peak to the presence of a pool in the conduit system, where the injected tracer might get trapped at the eddies, producing double-peaked BTCs. In this study, only the BTCs for the suspended particles show a double peak, but not the BTC for the conservative solutes. This is a highly peculiar finding, but since we did not observe any additional input of sediments during the experiment, the double peaks can be attributed to the transport processes in the karst system. Conduit geometries are considered to have the strongest influence on the resulting BTCs of the suspended particles (Hauns et al., 2001; Massei et al., 2006). As both particle peaks seem to have a similar shape, they could be the result of two similar processes (Dewaide et al., 2018). The hydrodynamic focusing of particulate transport gives BTCs of particles a stronger temporal delineation. The existence of two consecutive flow paths in the conduit network can thus be visualized by particulate tracers in the form of multiple peaks at resurgences, which are not visible in the tailing of BTCs from solutes as their multiple peaks may hide in the smooth and skewed pattern (Figure 31 a-d).

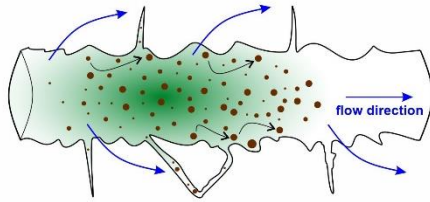
#### 4.4.2 Conceptual model of solute and particle transport at high-flow

Overall, the discharge of the Ma Le cave system is characterized by high seasonal variability. It can be assumed that the hydraulic head within the conduits is greater than the head in the surrounding limestone at high-flow conditions. The increased water pressure in the karst conduits leads to infiltration into the fractures and pores of the limestone (Figure 32 e-f) (Ford & Williams, 2013). The activation of additional flow paths by higher discharge increases the interaction of the water with the surfaces of the conduits (Massei et al., 2006).

The increased water level may lead to a reversal of the hydrodynamic focusing, resulting in a water flow from the conduit to the fissures and pores (Figure 32 e-f). At high-flow conditions, the transport of particles is no longer channeled within the karst conduits but homogeneously distributed (Göppert & Goldscheider, 2008); in more turbulent flow, particles are suspended over the whole water body (Atteia, 1998). Therefore, the interaction between conduit and matrix increases; larger fissure, cavity geometry (eddies, pools, siphons), and frictional forces at the conduit walls influence particles and can reduce the flow velocities of the larger particles. In immobile regions particles might settle, while solutes don't.

**high flow**

e) top view karst conduit



homogeneous mixing due to turbulent discharge

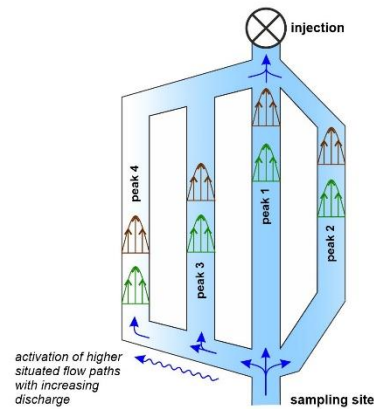
larger particles  $\Rightarrow$  friction losses on conduit walls:

$$v_m \downarrow \quad R \downarrow \quad D \uparrow$$

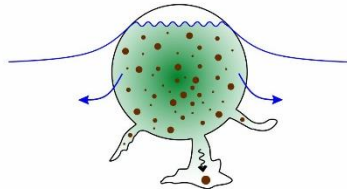
fine particles / solutes  $\Rightarrow$  flow from conduit to matrix:

$$v_m \uparrow \quad R \downarrow \quad D \downarrow$$

g) top view velocity profiles



f) cross section karst conduit



h) breakthrough curves at spring

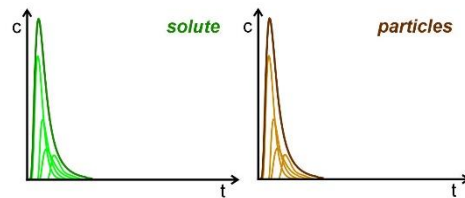


Figure 32: Concept, illustrating the transport behavior of solutes (green) and suspended particles (brown) at high-flow (e-h) conditions: More turbulent flow conditions result in a homogeneous mixing of large and small particles, and solutes. Increasing water p water pressure in the conduit due to increased runoff leads to increased infiltration into the fractures and pores of the limestone, and the activation of higher situated flow paths.

The results of this study indicate flow from the conduit into small fractures and fissures. But the results also show that the size of the suspended particles is of crucial importance for this process. The lower recoveries of the small particles (1-3  $\mu\text{m}$ ) demonstrate that these particles especially tend to infiltrate from the conduit into the fractured matrix and micro-fissures or attach to the rock surface due to the higher interaction energies. Small particles may also coagulate to larger particles (Atteia, 1998). Even attachment of small particles to larger ones might be a possible effect, reducing the recovery of small particles. Larger particles are influenced more by attenuation processes and gravitational sedimentation (Figure 32 e-f). Due to these effects, the dispersion increases with increasing particle size, and the mean flow velocity decreases (Figure 30).

Due to the high flow velocities and the activation of additional flow paths, the individual BTCs are overlapping; singular peaks might merge into a single peak so that the individual flow paths can be detected neither with particle counters nor by analyzing the solute tracer (Figure 31 c-d, Figure 32 g-h). So, the cumulative BTCs at the resurgence of the cave stream could cover the evidence of the single pathways, as visible for suspended particles at low-flow conditions.

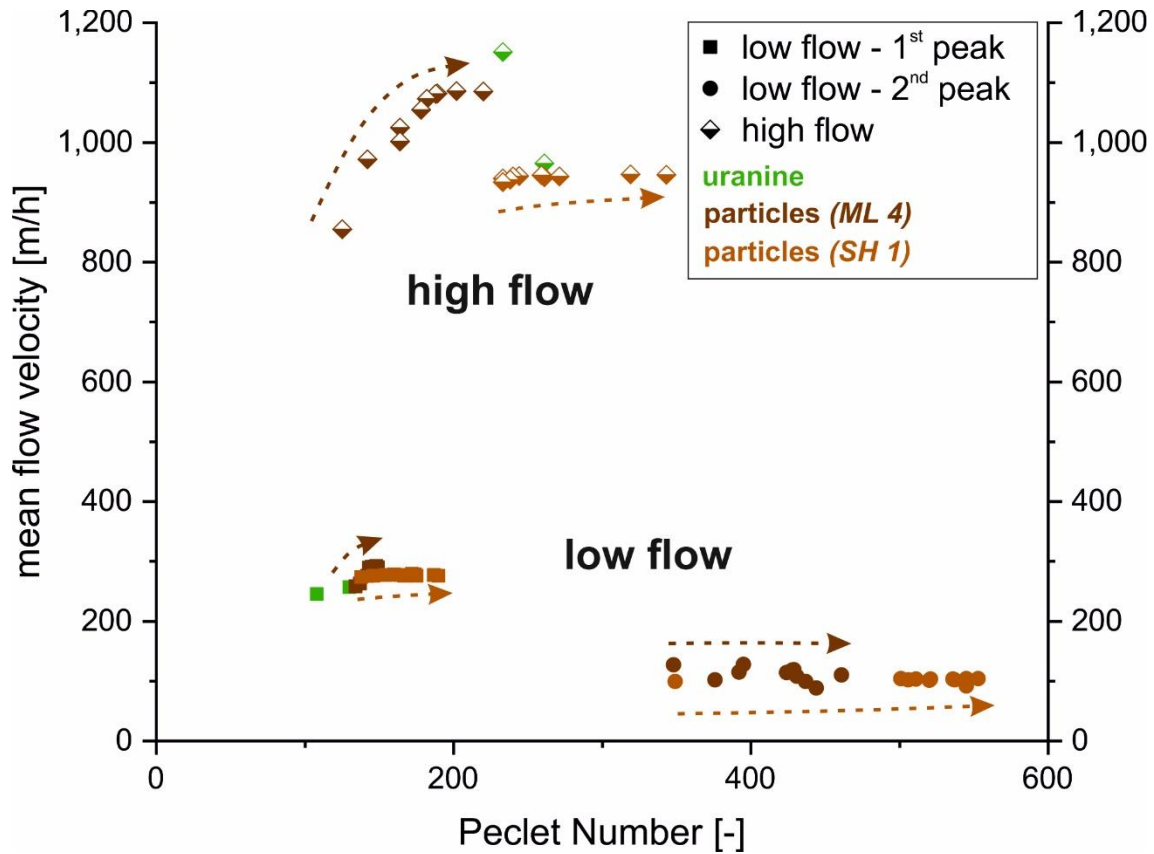


Figure 33: Two-dimensional plot of mean flow velocity and Péclet number evolution at different sites at high-flow and low-flow conditions depicting different hydrodynamic behaviors.

Figure 33 shows the influence of the discharge on the transport dynamics and allows the characterization of the hydrodynamic behavior of the different BTCs quantitatively. The results confirm contrasting behaviors at different hydraulic conditions. With increasing discharge in the conduit network, the ratio advection/dispersion becomes larger due to stronger increasing advection in comparison to the longitudinal dispersion. At high-flow conditions, the results reveal a very quick and advective transport in karst conduits with high dispersion and a high Péclet number. At low-flow conditions, both peaks of the BTCs reveal a still advective transport in the karst conduits, but with lower flow velocities. The higher Péclet numbers for the second peak indicate an increasing ratio of flow velocity to longitudinal dispersion for the additional flow path. Dewaide et al. (2018) also found a second peak in their BTCs for tracer tests at constant hydraulic conditions in a karst system. As they calculated for their second peak a lower Péclet number ( $< 50$ ) than for their first peak, they attributed their second peak to a slow and dispersive transport, caused by an underground lake. However, in this study, the Péclet number even rises for suspended particles in the second peak. So, the transport is even more advective and cannot be caused by immobile zones or pools, but points to an additional flow path.



## 4.5 Conclusion

This study compares the transport behavior of a conservative solute and suspended sediment particles of different sizes in a cave system at low-flow and high-flow conditions. For this purpose, uranine and fine sediments were simultaneously injected into a swallow hole and sampled in the cave stream and at its resurgence.

By comparing BTCs of particles versus conservative solutes, the interaction with the surrounding matrix and hydrodynamic processes in the conduits can be deduced. Our results indicate a time shift in the tracer's breakthrough at low-flow conditions, arising from hydrodynamic focusing of the particles in karst conduits. Most of the suspended transport takes place in the center of the conduits, where flow velocities are highest and retention is lowest. Therefore, flow velocities for particulate transport are higher than for solutes at low-flow conditions. A reversal of the conduit-matrix interaction and more turbulent flow conditions at a higher discharge leads to a more homogenous mixing of the tracers at high-flow conditions. Small particles and the solute show a similar transport through the cave system, while bigger particles are affected by attenuation processes and gravitational sedimentation.

When solutes are used as a tracer, multiple pathways in karst systems mostly lead to right-skewed BTCs with significant tailing, but only one visible peak. But with this study, injection of fine sediments allowed multiple flow paths to be identified with the double-peaked BTCs of the suspended particles at low-flow conditions (that cannot be attributed to any known other sediment source), while the BTC of the injected solute does not indicate a multiple path system. The preferential transport in the center of karst conduits and the highly advective transport of the particles leads to narrow BTCs with separate peaks, while the more dispersive transport of solutes hides the multiple flow paths in the smooth tailing of the BTCs. At high-flow conditions, the activation of additional flow paths and the higher flow velocities might result in an overlapping of multiple peaks in the detected BTC, so that only one single, right-skewed peak is visible.

Several previous studies use the response to natural recharge events (snowmelt, rain events) or artificial tracer tests as an indicator for the characterization of karst aquifers. This study shows that the artificial injection of fine sediments as tracers may provide additional insights into flow path geometry in conduit-dominated systems, especially by comparing results of low-flow with high-flow conditions. When dealing with larger and more complex karst systems, this field experiment might reach its limitations. Nevertheless, our findings demonstrate a suitable approach and highlight the advantages of natural, local fine sediments as a tracer.

## **Acknowledgments**

This project was funded by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) [grant number 02WCL1415]. The authors thank the whole sampling team, especially Nina Schwark, Joel Pompei, Niclas Danielzik, Patrick Keinarth, Ho Tien Chung, Doan The Anh, Tran Diep Anh, and Nguyen Van Dong for their help during fieldwork. A big thanks to Oliver Dott for his support during the fieldwork and in processing the data. We are grateful to Markus Klotz for the good cooperation and thank him for providing particle counters. Thank you to the Belgian caving club SPEKUL for exploring and mapping the Ma Le cave system. Special thanks are given to Chloé Fandel for language checking the manuscript and for her valuable comments.

## 5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

### 5.1 Allgemeiner Überblick

Subtropische Karstgebiete bieten ein großes Potential für zukünftige Wasserversorgungen. Aber eine nachhaltige Bewirtschaftung von Karstwasserressourcen stellt aufgrund der Komplexität und Heterogenität der Aquifere eine große Herausforderung dar und erfordert ein tiefgreifendes Verständnis der dort herrschenden Bedingungen. Die besonderen klimatischen Einflüsse führen zu einer hohen Variabilität von Wasserdargebot und Wasserqualität und erschweren dadurch das Wassermanagement.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden innovative Methoden angewandt und neue Ansätze entwickelt, um ein subtropisches Karstsystem in Nordvietnam zu charakterisieren. In einer sehr entlegenen und armen Region Vietnams leiden die Menschen unter Wasserknappheit. Um eine nachhaltige Trinkwasserversorgung aufzubauen, wurden die deutsch-vietnamesischen Verbundprojekte *KaWaTech* und *KaWaTech solutions* initiiert. Durch den Umbau des bestehenden Kleinwasserkraftwerks am Seo Ho-Fluss im Verlauf der beiden Forschungsprojekte kann Wasser aus dem Seo Ho-Fluss in die Stadt Dong Van und die umliegenden Bergdörfer gefördert werden. Für die Realisierung sind diverse hydrogeologische Aspekte zu berücksichtigen. Neben der generellen Wasserverfügbarkeit in der Region stellen insbesondere Abflussschwankungen, stark variierende Wasserqualität, Schadstoff- und Sedimenttransport sowie die hohe Vulnerabilität von Karstgrundwasserleitern eine große Herausforderung dar.

Um diese Fragestellungen zu untersuchen, wurden umfangreiche Feldarbeiten durchgeführt. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen zusammengefasst und mögliche Perspektiven für eine nachhaltige Bewirtschaftung von subtropischen Karstwasserressourcen für die Trinkwassernutzung aufgezeigt.

### 5.2 Wissenschaftliche Aspekte

Als Basis für alle weiteren Untersuchungen wurde mit Hilfe von Markierungsversuchen, geologischen Kartierungen und hydrochemischen Analysen ein hydrogeologisches Modell des Einzugsgebietes für die Pilotförderanlage Seo Ho entwickelt. In diesem Gebiet wurden in der Folge weitere hydrogeologische Untersuchungen durchgeführt, um das Einzugsgebiet detailliert charakterisieren zu können.

Die durchgeführten hydrogeologischen Untersuchungen zeigen signifikante jahreszeitliche Unterschiede in der Wasserqualität an Quellen und im Oberflächengewässer. In der landwirtschaftlich geprägten Region ist eine kurzfristige, anthropogen verursachte Verschlechterung der Wasserqualität jederzeit möglich, insbesondere tagsüber. Ein konstanter

Abfluss weist nicht automatisch auf eine konstante Wasserqualität hin; selbst unter hydraulisch konstanten Abflussbedingungen kann eine hohe Variabilität der Wasserqualität auftreten. Zudem konnte über eine GIS-Analyse aufgezeigt werden, dass die Flächennutzung im Untersuchungsgebiet im Allgemeinen einen größeren Einfluss auf die Wasserqualität hat als die hydrologischen Bedingungen.

Durch den Einsatz einer natürlichen Sedimentfracht in Kombination mit einem gelösten, konservativen Tracer konnten die hydrodynamischen Prozesse im Ma Le-Höhlensystem, im direkten Zustrom zum Wasserentnahme an der Pilotförderanlage Seo Ho, untersucht werden. Bei Niedrigwasserabflüssen kann die hydrodynamische Fokussierung der suspendierten Partikel in Karströhren im Vergleich zu gelösten Stoffen zu einer höheren Fließgeschwindigkeit in Kombination mit einer geringeren Retention führen. Dieser präferentielle und hoch advektive Transport von Partikeln im Zentrum der Karströhren führt zu schlanken Durchgangskurven. Mehrere Fließwege können so einzeln detektiert werden. Der dispersivere Transport von gelösten Stoffen resultiert hingegen in breiteren Durchgangskurven. Mehrere Fließwege können dadurch zu einer Überlagerung der einzelnen Durchgangskurven führen, sodass diese an den Resultaten nicht zu erkennen sind. Höhere Abflüsse führen im Ma Le-Höhlensystem zu turbulenteren Strömungsbedingungen und somit zu einer homogenen Durchmischung. Kleine Partikel und gelöste Stoffe werden dann auf ähnliche Weise durch das Höhlensystem transportiert, während größere Partikel durch gravitative Sedimentation teilweise rückgehalten werden.

### 5.3 Schutzkonzept für die Wasserversorgung

Im Rahmen der deutsch-vietnamesischen Verbundprojekte *KaWaTech* und *KaWaTech solutions* konnte aufgezeigt werden, dass mittels Implementierung innovativer Technologien durch ein interdisziplinäres Team an Fachkräften eine nachhaltige Nutzung von subtropischen Karstwasserressourcen möglich ist. Es wurden jedoch auch die Herausforderungen und Schwierigkeiten deutlich. Während die Menschen in der Region in der Trockenzeit unter Wasserknappheit leiden, führen starke Niederschläge in der Regenzeit oft zu einer Mobilisierung von Sedimenten und Schadstoffen, die die Qualität des Grundwassers verschlechtern und eine Gefahr für die menschliche Gesundheit darstellen.

Die dauerhafte Gewährleistung einer Mindestanforderung der Rohwasserqualität ist nur durch eine Kombination von mehreren geeigneten Maßnahmen möglich:

- Unter Berücksichtigung des Kontaminationsrisikos für das an der Pilotanlage Seo Ho geförderte Wasser sollten Wasserschutzzonen ausgewiesen werden. In diesen kann mit einem abgestuften Maßnahmenkatalog der Bau neuer Gebäude und die Landnutzung von

Seiten der Behörden reguliert werden. Dabei sollten insbesondere die Einzugsgebiete der beiden Karst-Quellen MS-24 und MS-44 berücksichtigt werden, da diese aufgrund ihrer hohen Schüttungen eine große Bedeutung für die Wasserversorgung haben.

- In Zusammenarbeit mit den örtlichen Behörden sollte ein Konzept zur dauerhaften Reduktion der Kontamination im Ma Le-Tal ausgearbeitet werden. Neben der Aufbereitung des häuslichen Abwassers wären die Abgrenzung von Weideflächen, Richtlinien für die Müllentsorgung und ein deutlich reduzierter Einsatz von Pestiziden und Düngemittel in der Landwirtschaft wichtige Einflussfaktoren.
- Dennoch sind durch die subtropische Witterung insbesondere im Sommer starke Niederschlagsereignisse zu erwarten, die in der Karstregion zu einem kurzfristigen, aber erheblichen Eintrag von Schadstoffen führen können. Das Wasser sollte während dieser Zeiträume nicht in der Pilotanlage Seo Ho gefördert werden. Durch ein zeitlich eng aufgelöstes Monitoring der Rohwasserqualität im Zufluss zur Förderanlage mit geeigneten Leitparametern wie z. B. der Trübe oder der Konzentration suspendierter Partikel kann ein geeignetes Frühwarnsystem aufgebaut werden. Für das Monitoring sollte sowohl die Wasserqualität im Hinblick auf die Nutzung durch den Endverbraucher, aber auch die technischen Anforderungen der Pilotförderanlage berücksichtigt werden.
- Die Ergebnisse der durchgeführten Studien zeigen einen großen anthropogenen Einfluss in Abhängigkeit der Tageszeit. Um diesen Einfluss zu minimieren, sollte das Wasser an der Förderanlage Seo Ho insbesondere nachts gefördert werden, während die Wasserentnahme aus dem Seo Ho-Fluss insbesondere morgens und abends auf ein Minimum reduziert werden sollte.
- Für eine dauerhafte und nachhaltige Verbesserung der Wasserqualität sind zudem auch soziale Aspekte von hoher Bedeutung. Durch Aufklärungskampagnen und regelmäßige Schulungen über die spezifischen Eigenschaften von Karstaquiferen, insbesondere der hohen Vulnerabilität gegenüber Schadstoffeinträgen, sollte die lokale Bevölkerung und Mitarbeiter in Fachbehörden sensibilisiert werden.
- Aufgrund der teilweisen sehr hohen mikrobiologischen Belastung des geförderten Wassers aus dem Seo Ho sollte zur Verbesserung der Wasserqualität eine Desinfektionsanlage (z.B. UV) installiert werden, um das Rohwasser vor dem Einspeisen in das öffentliche Leitungsnetz aufzubereiten.

## 5.4 Übertragbarkeit

Neben der Projektregion auf dem Dong Van Karst Plateau existieren im Norden von Vietnam, aber auch in den angrenzenden Ländern, weitere große Karstregionen, die eine sehr ähnliche Charakteristik aufweisen. Auch diese Gebiete bieten ebenfalls ein enormes Potential für eine künftige Wasserversorgung der lokalen Bevölkerung, weisen jedoch ähnlich große Herausforderungen im Hinblick auf ein nachhaltiges Wassermanagement auf.

In dieser Arbeit konnte aufgezeigt werden, dass die angewandten und entwickelten Methoden - einschließlich Markierungsversuchen, hydrochemischen Untersuchungen und Ermittlung der suspendierten Partikelfracht - geeignete Ansätze zur Untersuchung subtropischer Karstgrundwasserleiter in abgelegenen Gebieten mit stark eingeschränkter Infrastruktur sind.

Angesichts des Klimawandels und des steigenden Wasserbedarfs in vielen Gebieten wird die nachhaltige Nutzung und Bewirtschaftung von Karstwasserressourcen zukünftig weiter an Bedeutung gewinnen und noch spezifischere und detailliertere Untersuchungen von Karstgrundwasserleitern erfordern. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere geeignete Untersuchungsmöglichkeiten vorgestellt und angewandt, die auch auf andere subtropische Karstgrundwasserleiter übertragbar sind. Die so gewonnenen Informationen schaffen eine wichtige Grundlage für ein besseres Verständnis der Funktionsweise subtropischer Karstaquifere und unterstützen bei der Entwicklung von angepassten Strategien für eine nachhaltige Bewirtschaftung dieser vulnerablen Aquifere.

## DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde von vielen Menschen begleitet und wäre ohne deren Hilfe und Unterstützung nicht möglich gewesen.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Nico Goldscheider bedanken, der mich während meiner gesamten akademischen Ausbildung begleitet und in dieser Zeit für das spannende Gebiet der Karsthydrogeologie begeistert hat. Vielen Dank für Deine Unterstützung und dafür, dass Du mir die Möglichkeit gegeben hast eigene Ideen zu entwickeln und zu verwirklichen, insbesondere während meiner Geländearbeit in Vietnam. Ich bin Dir sehr dankbar für Deinen wissenschaftlichen Rat und Deine Unterstützung, wann immer sie nötig war, insbesondere aber auch über den weiterhin guten Kontakt und Austausch über meine Zeit am KIT hinaus. Ich habe die Zusammenarbeit mit Dir und dem gesamten Hydrogeologie-Team am KIT sehr genossen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Nadine Göppert für die Unterstützung und Hilfe in den vergangenen Jahren, für viele anspruchsvolle, aber sehr hilfreiche wissenschaftliche Diskussionen, für ihren wissenschaftlichen Rat und auch für die Zusammenarbeit bei zahlreichen Drittmittelprojekten.

Ein weiterer großer Dank geht an Prof. Dr. Franz Nestmann mit seinem Team Dr. Peter Oberle, Dr. Katrin Trautwein und Dr. David Walter für die erfolgreiche Koordination und gute Zusammenarbeit während des *KaWaTech solutions* Projektes in Deutschland und in Vietnam. Insbesondere möchte ich mich für die Unterstützung trotz der unsicheren Situation während der Corona-Zeit bedanken, die einen erfolgreichen Abschluss meiner Promotion möglich gemacht hat.

Dem gesamten *KaWaTech solutions* Team in Deutschland, Belgien und Vietnam möchte ich danken. Jeder von Euch hat durch seine individuelle Art, seine Begeisterung für das Projekt und seinen unermüdlichen Einsatz einen großen Anteil daran, dass mir die Zeit während meiner Promotion als sehr besondere in Erinnerung bleiben wird. Die zahlreichen Abstimmungen, Diskussionen und gemeinsamen Geländearbeiten sind zudem wichtige Grundbausteine meiner Dissertation:

- Dr. Elisabeth Eiche und Philipp Holz für die engen und guten Abstimmungen und die spontane Unterstützung während der Gelände- und Laborarbeiten.
- Prof. Dr. Harro Stolpe und Björn Zindler für die kurzfristige und sehr erfolgreiche Zusammenarbeit während meiner ersten Publikation und die vielen Ratschläge und Tipps für die GIS-Anwendungen.

- dem gesamten SPEKUL-Team, insbesondere David Lagrou, für die gute Zusammenarbeit in Dong Van, die beeindruckenden Höhlenerkundungen an Orten, wo noch nie Menschen vor uns gewesen sind, und die gemeinsamen, abwechslungsreichen Abende in Dong Van.
- Markus Klotz für seine offene und herzliche Unterstützung, für kreative, kurzfristige Anpassungen der Partikelzähler, die unvergesslichen gemeinsamen Tage in Dong Van und diverse Wanderungen und Grillabende in Bad Liebenzell.
- dem gesamten Team des VIGMR, insbesondere Ho Tien Chung, Doan The Anh, Tran Diep Anh und Nguyen Van Dong. Neben Eurem unermüdlichen Einsatz während der vielen und langen Geländeaufenthalte in Dong Van habt ihr es zudem geschafft, mir in unzähligen Momenten die Menschen und die Kultur in Dong Van auf eine sehr beeindruckende Art und Weise näher zu bringen.
- den Studenten Matthias Hofer, David Machoczek, Patrick Keinarth, Nina Schwark, Joel Pompei, Oliver Dott und Daniel Danielzik für die wochenlange Unterstützung bei der Geländearbeit in Vietnam.

Ein besonderer Dank geht an Chloé Fandel für die schnellen und kurzfristigen Sprachkorrekturen der beiden Publikationen, die hilfreichen fachlichen Diskussionen und die entspannten Kochabende gemeinsam in Karlsruhe. Vielen Dank auch an die schönen Berg- und Klettertouren gemeinsam mit Cameron in den Alpen und die schönen Abende in München.

Vielen herzlichen Dank an Brigitte, die in kürzester Zeit der Arbeit den letzten grammatikalischen Schliff gegeben hat.

Ein großer Dank an Nguyen Kien Ngoc, seine Frau Dang Thi Ngan und deren gesamtes Hotelteam. Während der vielen Monaten in Dong Van habt ihr mich herzlich in Eure Familie aufgenommen, mich von der oft stressigen Geländearbeit abgelenkt und alles, was ich benötigt habe in Dong Van kurzfristig organisiert.

Auch Dang Dinh Thu, seine Frau Trieu Thi Binh und das gesamte Team des Au Viet Restaurants haben meine Aufenthalte in Dong Van besonders gemacht. Vielen Dank für das beste Essen in Vietnam, die tollen Rezepte, die leckeren Lunch-Pakete und die unvergesslichen gemeinsamen Karaoke-Abende.

Außerdem möchte ich dem Laborteam des KIT, Daniela Blank, Chris Buschhaus und Christine Roske-Stegemann, für ihre Hilfe bei der Analyse der zahlreichen Wasserproben danken.

Ein besonderer Dank geht auch an die Sekretärin Petra Linder für ihre Unterstützung und die angenehme Zusammenarbeit.



Herzlichen Dank an Simon Frank für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, auch weit nach Feierabend und am Wochenende, das motivierte Verkosten aller meiner kulinarischen Kreationen und eine ganz besondere Schlauchboottour auf dem Rhein.

Ich möchte mich auch bei meinen Kollegen am KIT, Tanja Liesch, Markus Merk, Andreas Wunsch, Marc Ohmer, Nikolai Fahrmeier, Sina Hale, Diep Anh Tran, Julian Xanke, Anna Ender, Alexander Kaltenbrunn, Yanina Müller und Zhao Chen und allen anderen Kollegen aus der Abteilung Hydrogeologie und Ingenieurgeologie am KIT für die schöne Zeit am Institut und im Gelände bedanken.

Das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) hat das *KaWaTech solutions* Projekt gefördert [Fördernummer: 02WCL1415], herzlichen Dank dafür.

Zum Schluss möchte ich meiner Familie, insbesondere meinen Eltern danken, die mich die ganze Zeit über motiviert und unterstützt haben. Ein ganz besonderer Dank gilt Yvonne Bernauer, die mich in den letzten Jahren abgelenkt hat, wann immer es nötig war, oft auf gemeinsame Zeit verzichtet hat und ein sehr großer Rückhalt über die gesamte Dauer meiner Promotion war.



# ERKLÄRUNG ZU AUTORENSCHAFTEN

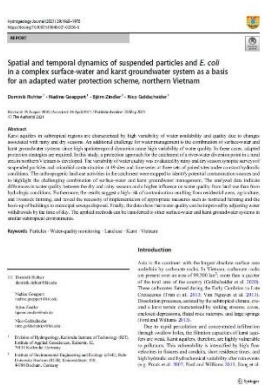
## Kapitel 2:



**Zitat:** Richter D, Goeppert N, Goldscheider N (2022) Teilprojekt 2: Charakterisierung und Quantifizierung der Wasserressourcen. Kapitel 5, S. 166-211. In: Nestmann F, Oberle P, Goldscheider N, Neumann T, Dehn F (2022) *KaWaTech solutions* Abschlussbericht [Förderkennzeichen 02WCL1415A].

**Erklärung:** Dominik Richter (DR) führte die Markierungsversuche, Kartierungen, Probenahmen und Messungen durch, die in Absprache mit Nadine Göppert und Nico Goldscheider konzipiert und ausgewertet wurden. Das Manuskript wurde von DR verfasst und von allen Co-Autoren editiert.

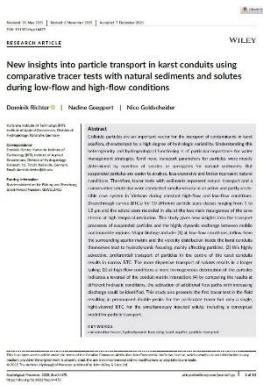
## Kapitel 3:



**Zitat:** Richter D, Goeppert, N, Goldscheider N (2021) Spatial and temporal dynamics of suspended particles and *E. coli* in a complex surface-water and karst groundwater system as a basis for an adapted water protection scheme, Northern Vietnam, *Hydrogeology Journal* 29: 1965-1978, doi 10.1007/s10040-021-02356-6.

**Erklärung:** Kartierung, Probenahmen und Messreihen wurden von Dominik Richter (DR) durchgeführt und in Absprache mit Nadine Göppert und Nico Goldscheider konzipiert und ausgewertet. Das Manuskript wurde von DR verfasst, von allen Co-Autoren kommentiert und editiert.

## Kapitel 4:



**Zitat:** Richter D, Goeppert N, Goldscheider N (2022) New insights into particle transport in karst conduits using comparative tracer tests with natural sediments and solutes during low-flow and high-flow conditions, *Hydrological Processes* doi 10.1002/hyp.14472.

**Erklärung:** Dominik Richter (DR) führte die Markierungsversuche und Messreihen durch, die in Absprache mit Nadine Göppert und Nico Goldscheider konzipiert und ausgewertet wurden. Das Manuskript wurde von DR verfasst, von allen Co-Autoren kommentiert und editiert.



## REFERENZEN

- Abberton, C. L., Bereschenko, L., van der Wielen, P. W. J. J., & Smith, C. J. (2016). Survival, biofilm formation, and growth potential of environmental and enteric *Escherichia coli* strains in drinking water microcosms. *Applied and Environmental Microbiology*, 82(17), 5320–5331.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.01569-16>
- Abia, A. L. K., Ubomba-Jaswa, E., Genthe, B., & Momba, M. N. B. (2016). Quantitative microbial risk assessment (QMRA) shows increased public health risk associated with exposure to river water under conditions of riverbed sediment resuspension. *Science of the Total Environment*, 566–567, 1143–1151.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.155>
- Abramson, A., Benami, M., & Weisbrod, N. (2013). Adapting enzyme-based microbial water quality analysis to remote areas in low-income countries. *Environmental Science and Technology*, 47(18), 10494–10501.  
<https://doi.org/10.1021/es402175n>
- Aller, L., Bennett, T., Lehr, J., & Petty, R. (1985). DRASTIC: A standardized systems for evaluationg ground water pollution potential using Hydrologic Settings.
- Atteia, O. (1998). Evolution of size distributions of natural particles during aggregation: modelling versus field results. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 139, 171–188.
- Atteia, O., & Kozel, R. (1997). Particle size distributions in waters from a karstic aquifer: from particles to colloids. *Journal of Hydrology*, 201, 102–119.
- Auckenthaler, A., Raso, G., & Huggenberger, P. (2002). Particle transport in a karst aquifer: natural and artificial tracer experiments with bacteria, bacteriophages and microspheres. *Water Science and Technology*, 46(3), 131–138.
- Auset, M., & Keller, A. A. (2004). Pore-scale processes that control dispersion of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research*, 40(3).  
<https://doi.org/10.1029/2003WR002800>
- Bakalowicz, M. (2005). Karst groundwater: A challenge for new resources. *Hydrogeology Journal*, 13(1), 148–160.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-004-0402-9>

- Behrens, H., Reims, U., Dieter, H., Dietze, G., Eikmann, T., Grummt, T., Hanisch, H., Henseling, H., Käß, W., Kerndorff, H., Leibundgut, C., Müller-Wegener, U., Rönnefahrt, I., Scharenberg, B., Schleyer, R., Schloz, W., & Tilkes, F. (2001). Toxicological and ecotoxicological assessment of water tracers. *Hydrogeology Journal*, 9(3), 321–325.  
<https://doi.org/10.1007/s100400100126>
- Cabral, J. P., & Marques, C. (2006). Faecal coliform bacteria in febras river (Northwest Portugal): Temporal variation, correlation with water parameters, and species identification. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118(1–3), 21–36.  
<https://doi.org/10.1007/s10661-006-0771-8>
- Carling, P. A., & McCahon, C. P. (1987). Natural Siltation of Brown Trout (*Salmo trutta* L.) Spawning Gravels During Low-Flow Conditions. In *Regulated Streams* (pp. 229–244). Springer US.  
[https://doi.org/10.1007/978-1-4684-5392-8\\_15](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-5392-8_15)
- Chen, Z., Auler, A. S., Bakalowicz, M., Drew, D., Griger, F., Hartmann, J., Jiang, G., Moosdorf, N., Richts, A., Stevanovic, Z., Veni, G., & Goldscheider, N. (2017). The world karst aquifer mapping project: concept, mapping procedure and map of europe. *Hydrogeology Journal*, 25(3), 771–785.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-016-1519-3>
- Cholet, C., Charlier, J. B., Moussa, R., Steinmann, M., & Denimal, S. (2017). Assessing lateral flows and solute transport during floods in a conduit-flow-dominated karst system using the inverse problem for the advection-diffusion equation. *Hydrology and Earth System Sciences*, 21(7), 3635–3653.  
<https://doi.org/10.5194/hess-21-3635-2017>
- COST action 65. (1995). Hydrogeological aspects of groundwater protection in karstic areas: Vol. (Cost action 65). European Commission, Directorat-General XII Science, Research and Development, Report EUR 16547 EN.
- Daly, D., Dassargues, A., Drew, D., Dunne, S., Goldscheider, N., Neale, S., Popescu, I. C., & Zwahlen, F. (2002). Main concepts of the ‘European approach’ to karst-groundwater-vulnerability assessment and mapping. *Hydrogeology Journal*, 10(2), 340–345.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-001-0185-1>
- Davis, A. D., Long, A. J., & Wireman, M. (2002). KARSTIC: A sensitivity method for carbonate aquifers in karst terrain. *Environmental Geology*, 42(1), 65–72.  
<https://doi.org/10.1007/s00254-002-0531-1>

- Dewaide, L., Bonniver, I., Rochez, G., & Hallet, V. (2016). Solute transport in heterogeneous karst systems: Dimensioning and estimation of the transport parameters via multi-sampling tracer-tests modelling using the OTIS (One-dimensional Transport with Inflow and Storage) program. *Journal of Hydrology*, 534, 567–578.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.01.049>
- Dewaide, L., Collon, P., Poulain, A., Rochez, G., & Hallet, V. (2018). Double-peaked breakthrough curves as a consequence of solute transport through underground lakes: a case study of the Furfooz karst system, Belgium. *Hydrogeology Journal*, 26(2), 641–650.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-017-1671-4>
- DIN 38402-11. (2009). Deutsch Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Teil 11: Probenahme von Abwasser.
- DIN 38402-13. (2016). Deutsch Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Teil 13: Probenahme aus Grundwasserleitern.
- Doerflinger, N., Jeannin, P.-Y., & Zwahlen, F. (1999). Water vulnerability assessment in karst environments: a new method of defining protection areas using a multi-attribute approach and GIS tools (EPIK method). *Environmental Geology*, 39(2).
- Doyle, M. P., & Erickson, M. C. (2006). Closing the Door on the Fecal Coliform Assay. *Microbe*, 1(4), 162–163.
- Drew, D., & Hötzl, H. (1999). Karst Hydrology and Human Activities-Impacts, Consequences and Implications. *Hydrology and Earth Systems Sciences*, 3, 446–446.
- Dreybrodt, W. (1989). The role of dissolution kinetics in the development of karst aquifers in limestone: a model simulation of karst evolution. *JOURNAL OF GEOLOGY*, 98, 639–655.
- Dreybrodt, W. (1996). Principles of early development of karst conduits under natural and man-made conditions revealed by mathematical analysis of numerical models. *Water Resources Research*, 32(9), 2923–2935.  
<https://doi.org/10.1029/96WR01332>
- Dussart-Baptista, L., Massei, N., Dupont, J.-P., & Jouenne, T. (2003). Transfer of Bacteria-contaminated particles in a karst aquifer: evolution of contaminated materials from a sinkhole to a spring. *Journal of Hydrology*, 284(1–4), 195–204.
- Ender, A. (2018). Evaluation of the highly variable water quality as basis for a sustainable water supply in the Dong Van karst region, Northern Vietnam [Dissertation]. *Karlsruher Institut für Technologie (KIT)*.

- Ender, A., Goeppert, N., & Goldscheider, N. (2018). Spatial resolution of transport parameters in a subtropical karst conduit system during dry and wet seasons. *Hydrogeology Journal*, 26(7), 2241–2255.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-018-1746-x>
- Ender, A., Goeppert, N., Grimmeisen, F., & Goldscheider, N. (2017). Evaluation of  $\beta$ -D-glucuronidase and particle-size distribution for microbiological water quality monitoring in Northern Vietnam. *Science of the Total Environment*, 580, 996–1006.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.054>
- Field, M. S., & Leij, F. J. (2012). Solute transport in solution conduits exhibiting multi-peaked breakthrough curves. *Journal of Hydrology*, 440–441, 26–35.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.03.018>
- Field, M. S., & Pinsky, P. F. (2000). A two-region nonequilibrium model for solute transport in solution conduits in karstic aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 44, 329–351.
- Flynn, R. M., & Sinreich, M. (2010). Characterisation of virus transport and attenuation in epikarst using short pulse and prolonged injection multi-tracer testing. *Water Research*, 44(4), 1138–1149.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.11.032>
- Ford, D., & Williams, P. D. (2013). *Karst hydrogeology and geomorphology*. John Wiley & Sons.
- Fournier, M., Massei, N., Mahler, B., Bakalowicz, M., & Dupont, J. P. (2008). Application of multivariate analysis to suspended matter particle size distribution in a karst aquifer. *Hydrological Processes*, 22(13), 2337–2345.  
<https://doi.org/10.1002/hyp.6828>
- Frank, S., Goeppert, N., & Goldscheider, N. (2018). Fluorescence-based multi-parameter approach to characterize dynamics of organic carbon, faecal bacteria and particles at alpine karst springs. *Science of The Total Environment*, 615, 1446–1459.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.095>
- Frank, S., Goeppert, N., Ohmer, M., & Goldscheider, N. (2019). Sulfate variations as a natural tracer for conduit-matrix interaction in a complex karst aquifer. *Hydrological Processes*, 33(9), 1292–1303.  
<https://doi.org/10.1002/hyp.13400>
- Furtak, H., & Langguth, H. R. (1965). Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen.



- Gabrovšek, F., & Dreybrodt, W. (2001). A model of the early evolution of karst aquifers in limestone in the dimensions of length and depth. *Journal of Hydrology*, 240, 206–224.
- Gale, S. J. (1984). The hydraulics of conduit flow in carbonate aquifers. *Journal of Hydrology*, 70, 309–327.
- Goeppert, N., & Goldscheider, N. (2019). Improved understanding of particle transport in karst groundwater using natural sediments as tracers. *Water Research*, 166. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115045>
- Goeppert, N., Goldscheider, N., & Scholz, H. (2011). Karst geomorphology of carbonatic conglomerates in the Folded Molasse zone of the Northern Alps (Austria/Germany). *Geomorphology*, 130(3–4), 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.04.011>
- Goldscheider, N. (2002). Hydrogeology and vulnerability of karst systems: examples from the Northern Alps and the Swabian Alb. *Schriftenreihe Angewandte Geologie Karlsruhe*.
- Goldscheider, N. (2005). Karst groundwater vulnerability mapping: Application of a new method in the Swabian Alb, Germany. *Hydrogeology Journal*, 13(4), 555–564. <https://doi.org/10.1007/s10040-003-0291-3>
- Goldscheider, N., Chen, Z., Auler, A. S., Bakalowicz, M., Broda, S., Drew, D., Hartmann, J., Jiang, G., Moosdorf, N., Stevanovic, Z., & Veni, G. (2020). Global distribution of carbonate rocks and karst water resources. *Hydrogeology Journal*, 28(5), 1661–1677. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02139-5>
- Goldscheider, N., & Drew, D. (2007). *Methods in Karst Hydrogeology*. Taylor & Francis.
- Goldscheider, N., Klute, M., Sturm, S., & Hötzl, H. (2000). The PI method—a GIS-based approach to mapping groundwater vulnerability with special consideration of karst aquifers. *Zeitschrift Für Angewandte Geologie*, 46(3), 157–166.
- Goldscheider, N., Meiman, J., Pronk, M., & Smart, C. (2008). Tracer tests in karst hydrogeology and speleology. *Journal of Speleology*, 37(1), 27–40.
- Goldscheider, N., Pronk, M., & Zopfi, J. (2010). New insights into the transport of sediments and microorganisms in karst groundwater by continuous monitoring of particle-size distribution. *Geologia Croatica*, 63(2), 137–142.
- Göppert, N., & Goldscheider, N. (2008). Solute and colloid transport in karst conduits under low- and high-flow conditions. *Ground Water*, 46(1), 61–68. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2007.00373.x>

- Grimmeisen, F., Zemann, M., Goeppert, N., & Goldscheider, N. (2016). Weekly variations of discharge and groundwater quality caused by intermittent water supply in an urbanized karst catchment. *Journal of Hydrology*, 537, 157–170.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.03.045>
- Groves, C. G., & Howard, A. D. (1994). Early development of karst systems. 1. Preferential flow path enlargement under laminar flow. *Water Resources Research*, 30(10), 2837–2846.
- Guanghui, J., Fang, G., Jason S., P., Zhiqiang, K., & Jichun, W. (2015). Delineating vulnerability of karst aquifers using hydrochemical tracers in Southwestern China. *Environmental Earth Sciences*, 74(2), 1015–1027.  
<https://doi.org/10.1007/s12665-014-3862-9>
- Hartmann, A., Goldscheider, N., Wagener, T., Lange, J., & Weiler, M. (2014). Karst water resources in a changing world: Review of hydrological modeling approaches. In *Reviews of Geophysics* (Vol. 52, Issue 3, pp. 218–242).  
<https://doi.org/10.1002/2013RG000443>
- Hauns, M., Jeannin, P. Y., & Hermann, F. (1998). Tracer transport in karst underground rivers: tailing effect from channel geometry. *Bulletin d'hydrogéologie*, 16, 123–141.
- Hauns, M., Jeannin, P.-Y., & Atteia, O. (2001). Dispersion, retardation and scale effect in tracer breakthrough curves in karst conduits. *Journal of Hydrology*, 241, 177–193.
- Hillebrand, G. (2008). Transportverhalten kohäsiver Sedimente in turbulenten Strömungen-Untersuchungen im offenen Kreisgerinne [Dissertation]. Universität Karlsruhe (TH).
- Iván, V., & Mádl-Szőnyi, J. (2017). State of the art of karst vulnerability assessment: overview, evaluation and outlook. *Environmental Earth Sciences*, 76(3).  
<https://doi.org/10.1007/s12665-017-6422-2>
- Kapembo, M. L., Laffite, A., Bokolo, M. K., Mbanga, A. L., Maya-Vangua, M. M., Otamonga, J. P., Mulaji, C. K., Mpiana, P. T., Wildi, W., & Poté, J. (2016). Evaluation of Water Quality from Suburban Shallow Wells Under Tropical Conditions According to the Seasonal Variation, Bumbu, Kinshasa, Democratic Republic of the Congo. *Exposure and Health*, 8(4), 487–496.  
<https://doi.org/10.1007/s12403-016-0213-y>
- Käss, W. (2004). Geohydrological marking techniques. In *Hydrogeologische Markierungstechnik*. Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung.

- Keller, A. A., Sirivithayapakorn, S., & Chrysikopoulos, C. v. (2004). Early breakthrough of colloids and bacteriophage MS2 in a water-saturated sand column. *Water Resources Research*, 40(8).  
<https://doi.org/10.1029/2003WR002676>
- Khang, P. (1985). The development of karst landscapes in Vietnam. *Acta Geologica Polonica*, 35, 305–324.
- Khuc, V., & My, BP. (1990). Địa chất Việt Nam, Tập I Địa tầng Tổng cục Mô- Địa chất, Hà Nội.
- Komatsu, T., Urakawa, R., Inada, T., Yamauchi, K., Maekawa, T., Takashima, R., Williams, M., Nguyen, P. D., Doan, H. D., Nguyen, M. T., Niko, S., Tanaka, G., & Yamaguchi, T. (2019). The Kellwasser events in the Upper Devonian Frasnian to Famennian transition in the Toc Tat Formation, northern Vietnam. *Island Arc*, 28(1).  
<https://doi.org/10.1111/iar.12281>
- Lacombe, G., Douangsavanh, S., Vongphachanh, S., & Pavelic, P. (2017). Regional assessment of groundwater recharge in the lower mekong basin. *Hydrology*, 4(4).  
<https://doi.org/10.3390/hydrology4040060>
- Lagrou, D. (2005). Unpublished report.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P., Külls, C., & others. (2009). *Tracers in hydrology*. Wiley-Blackwell Chichester.
- Lepvrier, C., Faure, M., Van, V. N., Vu, T. van, Lin, W., Trong, T. T., & Hoa, P. T. (2011). North-directed Triassic nappes in Northeastern Vietnam (East Bac Bo). *Journal of Asian Earth Sciences*, 41(1), 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2011.01.002>
- Long, P. D. (1973). Các trầm tích Devon muộn chứa mangan ở vùng Hạ Lang - Tóc Tát, Tin Bản đồ. 9, 9–15.
- Mahler, B., Lynch, L., & Bennett, P. (1999). Mobile sediment in an urbanizing karst aquifer: implications for contaminant transport. *Environmental Geology*, 39(1).
- Mahler, B., Personné, J.-C., Lods, G. F., & Drogue, C. (2000). Transport of free and particulate-associated bacteria in karst. *Journal of Hydrology*, 238, 179–193.
- Mahler, B., Personne, J.-C., Lynch, F. L., & Van Metre, P. C. (2004). Sediment and sediment-associated contaminant transport through karst. In *Studies of cave sediments - physical and chemical records of paleoclimate* (pp. 23–46).

- Margat, J. (1968). Vulnérabilité des nappes d'eau souterraine à la pollution. BRGM Publication 68.
- Massei, N., Wang, H. Q., Field, M. S., Dupont, J. P., Bakalowicz, M., & Rodet, J. (2006). Interpretixng tracer breakthrough tailing in a conduit-dominated karstic aquifer. *Hydrogeology Journal*, 14(6), 849–858.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-005-0010-3>
- McCarthy, J. E., & Zachara, J. M. (1989). Subsurface transport of contaminants - Mobile collids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants. *Environmental Science & Technology*, 23(5), 496–502.
- Montgomery, A. A., & Elimelech, M. (2007). water and sanitation in developing countries: Including health in the equation. *Environmental Science & Technology*, 1, 17–24.
- Nestmann, F., Oberle, P., Goldscheider, N., Neumann, N., & Müller, T. (2017). KaWaTech - Vietnamesisch-Deutsche Kooperation zur Entwicklung nachhaltiger Technologien für die Karstwasserwirtschaft.
- Nguyet, V. T. M., & Goldscheider, N. (2006a). Tracer tests, hydrochemical and microbiological investigations as a basis for groundwater protection in a remote tropical mountainous karst area, Vietnam. *Hydrogeology Journal*, 14(7), 1147–1159.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-006-0038-z>
- Nguyet, V. T. M., & Goldscheider, N. (2006b). A simplified methodology for mapping groundwater vulnerability and contamination risk, and its first application in a tropical karst area, Vietnam. *Hydrogeology Journal*, 14(8), 1666–1675.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-006-0069-5>
- Oberle, P., Stoffel, D., Walter, D., Kahles, G., Riester, K., & Nestmann, F. (2018). Implementierung innovativer Wasserförder-und-verteilkonzepte in einer Gebirgsregion im Norden Vietnams [Implementation of innovative water supply and distribution concepts in a mountainous region in northern Vietnam. *Wasserwirtschaft*, 4, 31–37.
- Piper A. (1944). A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 25(6), 914–928.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1029/TR025i006p00914>
- Pronk, M., Goldscheider, N., & Zopfi, J. (2006). Dynamics and interaction of organic carbon, turbidity and bacteria in a karst aquifer system. *Hydrogeology Journal*, 14(4), 473–484.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-005-0454-5>

- Pronk, M., Goldscheider, N., & Zopfi, J. (2007). Particle-size distribution as indicator for fecal bacteria contamination of drinking water from karst springs. *Environmental Science and Technology*, 41(24), 8400–8405.  
<https://doi.org/10.1021/es071976f>
- Pronk, M., Goldscheider, N., Zopfi, J., & Zwahlen, F. (2009). Percolation and particle transport in the unsaturated zone of a karst aquifer. *Ground Water*, 47(3), 361–369.  
<https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2008.00509.x>
- Quinn, J. M., Davies-Colley, R. J., Hickey, C. W., Vickers, M. L., & Ryan, P. A. (1992). Effects of clay discharges on streams 2. Benthic invertebrates. *Hydrobiologica*, 248, 235–247.
- Ravbar, N., & Goldscheider, N. (2007). Proposed Methodology of vulnerability and contamination risk mapping for the protection of karst aquifers in Slovenia. *Acta Carsologica*, 36(3), 397–411.
- Ravbar, N., & Kranjc, A. (2007). The protection of karst waters: a comprehensive slovene approach to vulnerability and contamination risk mapping.
- Reshes, G., Vanounou, S., Fishov, I., & Feingold, M. (2008). Cell shape dynamics in *Escherichia coli*. *Biophysical Journal*, 94(1), 251–264.  
<https://doi.org/10.1529/biophysj.107.104398>
- Rügner, H., Schwientek, M., Milačič, R., Zuliani, T., Vidmar, J., Paunović, M., Laschou, S., Kalogianni, E., Skoulikidis, N. T., Diamantini, E., Majone, B., Bellin, A., Chiogna, G., Martinez, E., López de Alda, M., Díaz-Cruz, M. S., & Grathwohl, P. (2019). Particle bound pollutants in rivers: Results from suspended sediment sampling in Globaqua River Basins. *Science of the Total Environment*, 647, 645–652.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.027>
- Ryan, M., & Meiman, J. (1996). An examination of short-term variations in water quality at a karst spring in Kentucky. *Ground Water*, 34(1), 23–30.
- Schillinger, J. E. (1982). *Bacterial Adsorption and Suspended Particles in Urban Stormwater*. University of Michigan.
- Schiperski, F., Zirlewagen, J., Hillebrand, O., Licha, T., & Scheytt, T. (2015). Preliminary results on the dynamics of particles and their size distribution at a karst spring during a snowmelt event. *Journal of Hydrology*, 524, 326–332.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.02.035>

- Schiperski, F., Zirlewagen, J., & Scheytt, T. (2016). Transport and attenuation of particles of different density and surface charge: a karst aquifer field study. *Environmental Science and Technology*, 50(15), 8028–8035.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00335>
- Sinreich, M., Flynn, R., & Zopfi, J. (2009). Use of particulate surrogates for assessing microbial mobility in subsurface ecosystems. *Hydrogeology Journal*, 17(1), 49–59.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-008-0362-6>
- Sirivithayapakorn, S., & Keller, A. (2003). Transport of colloids in unsaturated porous media: A pore-scale observation of processes during the dissolution of air-water interface. *Water Resources Research*, 39(12).  
<https://doi.org/10.1029/2003WR002487>
- Skoglund, R. Ø., & Lauritzen, S. E. (2011). Subglacial maze origin in low-dip marble stripe karst: Examples from Norway. *Journal of Cave and Karst Studies*, 73(1), 31–43.  
<https://doi.org/10.4311/jcks2009ES0108>
- Stevanović, Z. (2018). Global distribution and use of water from karst aquifers. In *Geological Society Special Publication* (Vol. 466, Issue 1, pp. 217–236). Geological Society of London.  
<https://doi.org/10.1144/SP466.17>
- Tam, V. T., & Batelaan, O. (2011). A multi-analysis remote-sensing approach for mapping groundwater resources in the karstic Meo Vac Valley, Vietnam. *Hydrogeology Journal*, 19(2), 275–287.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-010-0684-z>
- Tapponnier, P., Peltzer, G., & Armijo, R. (1986). On the mechanics of the collision between India and Asia. *Geological Society Special Publication*, 19, 113–157.  
<https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1986.019.01.07>
- Thanh, T. (1979). Địa tầng Devon ở khu vực Bắc Bộ, Liên đoàn Bản đồ Địa chất, Hà Nội. *Bản Đồ Địa*, 42, 32–52.
- Thanh, T., Dang, T., Nguyen, D., Nguyen, D., Nguyen, H., Ta Hoa, P., Nguyen, T., & Pham, K. (1986). Hệ Devon ở Việt Nam. *Nhà Xuất Bản Khoa Học và Kỹ Thuật*, 141.

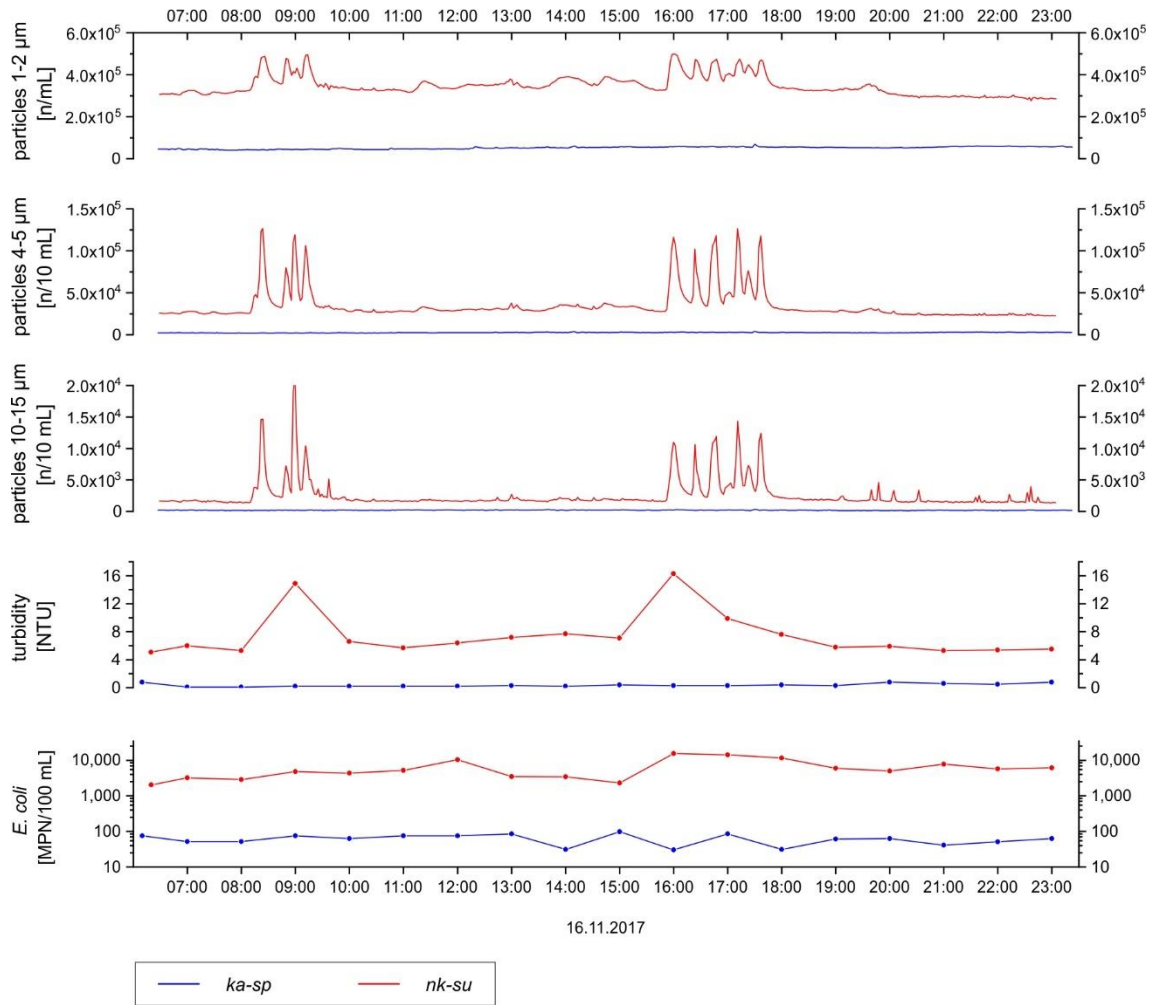
- Thanh Tran, H., van Dang, B., Kim Ngo, C., Dinh Hoang, Q., & Minh Nguyen, Q. (2013). Structural controls on the occurrence and morphology of karstified assemblages in northeastern Vietnam: A regional perspective. *Environmental Earth Sciences*, 70(2), 511 - 520.  
<https://doi.org/10.1007/s12665-011-1057-1>
- Tinh, H. (2001). *Bản đồ địa chất và khoáng sản tờ Bảo Lạc, Cục Địa chất và Khoáng sản Việt Nam Xuất Bản, Hà Nội.*
- Tong, D. T., & Vu, K. (2006). *Stratigraphic units of Vietnam. Vietnam National University Publishing House.*
- Toride, N., Leij, F., & van Genuchten, M. (1993). A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first-order decay and zero-order production. *Water Resources Research*, 29(7), 2167–2182.
- Toride, N., Leij, F.J., & van Genuchten, M. T. (1999). The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments.
- van Nguyen, L., Nguyen, N. K., van Hoang, H., Tran, T. Q., & Vu, N. T. (2013). Characteristics of groundwater in karstic region in northeastern Vietnam. *Environmental Earth Sciences*, 70(2), 501–510.  
<https://doi.org/10.1007/s12665-012-1548-8>
- Vasilevskaia, ED. (1962). Vấn đề diệp thạch Sông Hiến. *Địa Chất*, 24–28.
- Vesper, D. J., & White, W. B. (2003). Metal transport to karst springs during storm flow: An example from Fort Campbell, Kentucky/Tennessee, USA. *Journal of Hydrology*, 276(1–4), 20–36.  
[https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(03\)00023-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(03)00023-4)
- Vías, J. M., Andreo, B., Perles, M. J., Carrasco, F., Vadillo, I., & Jiménez, P. (2006). Proposed method for groundwater vulnerability mapping in carbonate (karstic) aquifers: the COP method. *Hydrogeology Journal*, 14(6), 912–925.  
<https://doi.org/10.1007/s10040-006-0023-6>
- Vietnamese Ministry of Health. (2018). *National Regulations and Supervision for Drinking Water quality.*
- Vrba, J., & Zaporozec, A. (1994). *Guidebook on mapping groundwater vulnerability.* Heise.

- Vu, H. v., & Merkel, B. J. (2019). Estimating groundwater recharge for Hanoi, Vietnam. *Science of the Total Environment*, 651, 1047–1057.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.225>
- Vuilleumier, C. (2017). *Hydraulics and sedimentary processes in the karst aquifer of Milandre (Jura Mountains, Switzerland) [Dissertation]*. University of Neuchatel.
- Walter, D. (2020). *Wasserverteilungssysteme zur Umsetzung einer gerechten Verteilung eines limitierten Wasserdargebots [Dissertation]*. Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- Waltham, T. (2011). Fengcong, fenglin, cone karst and tower karst. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*, 35(3), 77–88.
- WHO. (2011). *Guidelines for drinking-water quality (4th ed., pp. 303–304)*.
- Wilkinson, K., & Lead, J. (2007). *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation (Vol. 10)*. John Wiley & Sons.
- Witkowski, A. J., Kowalczyk, A., & Vrba, J. (2014). *Groundwater Vulnerability Assessment and Mapping (Vol. 11)*. Taylor & Francis.
- Zindler, B., & Stolpe, H. (2018). *FuE-Verbundvorhaben KaWaTech: Vietnamesisch-Deutsche Kooperation zur Entwicklung nachhaltiger Technologien für die Karstwasserwirtschaft, Teilprojekt 7, Ländliche Entwicklung, Ressourcenschutz und soziokulturelle Aspekte*.
- Zindler, B., Stolpe, H., & Greassidis, S. (2020). *FuE-Verbundvorhaben KaWaTech Solutions Vietnam, Fachlicher Abschlussbericht, Teilprojekt 4*.
- Zwahlen, F. (2003). *Vulnerability and risk mapping for the protection of carbonate (karst) aquifers*. Office for Official Publications of the European Communities Luxembourg.



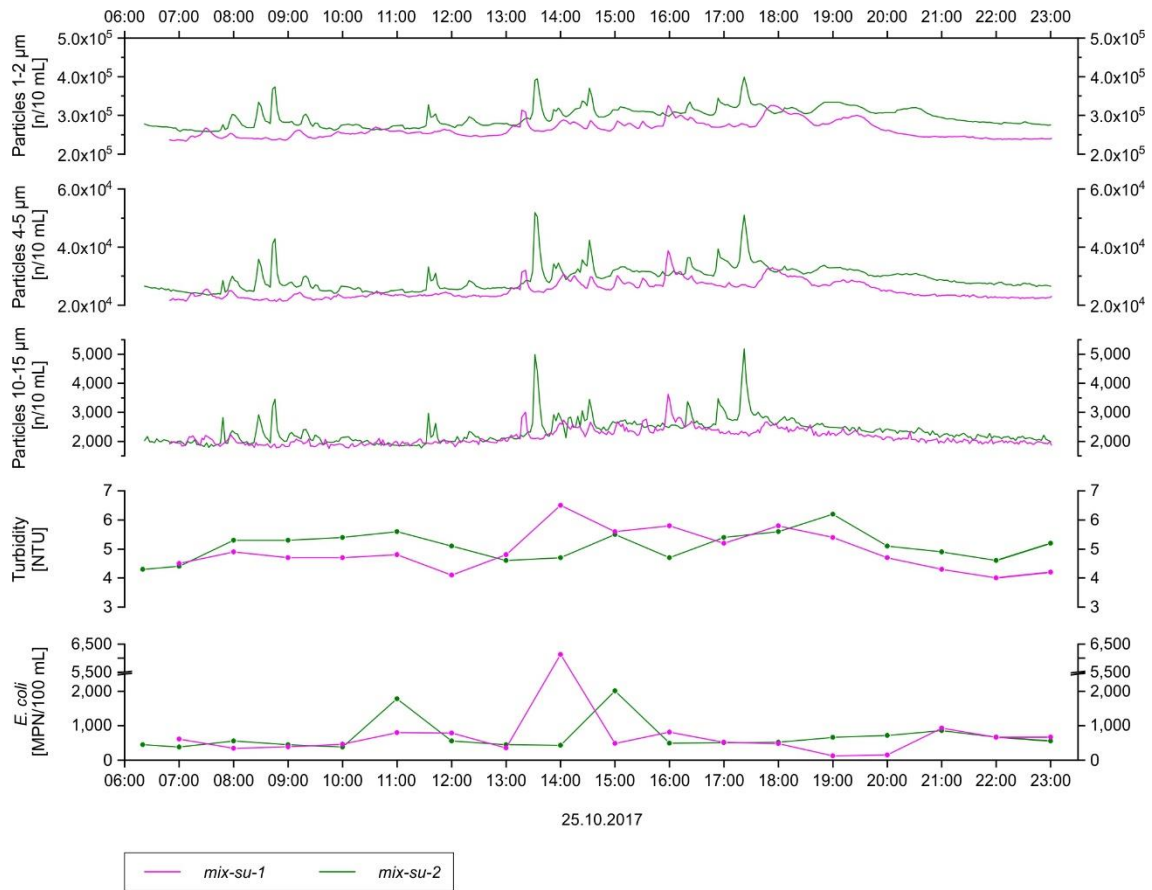
# SUPPLEMENTARY INFORMATION

## Supplementary Material – Chapter 3



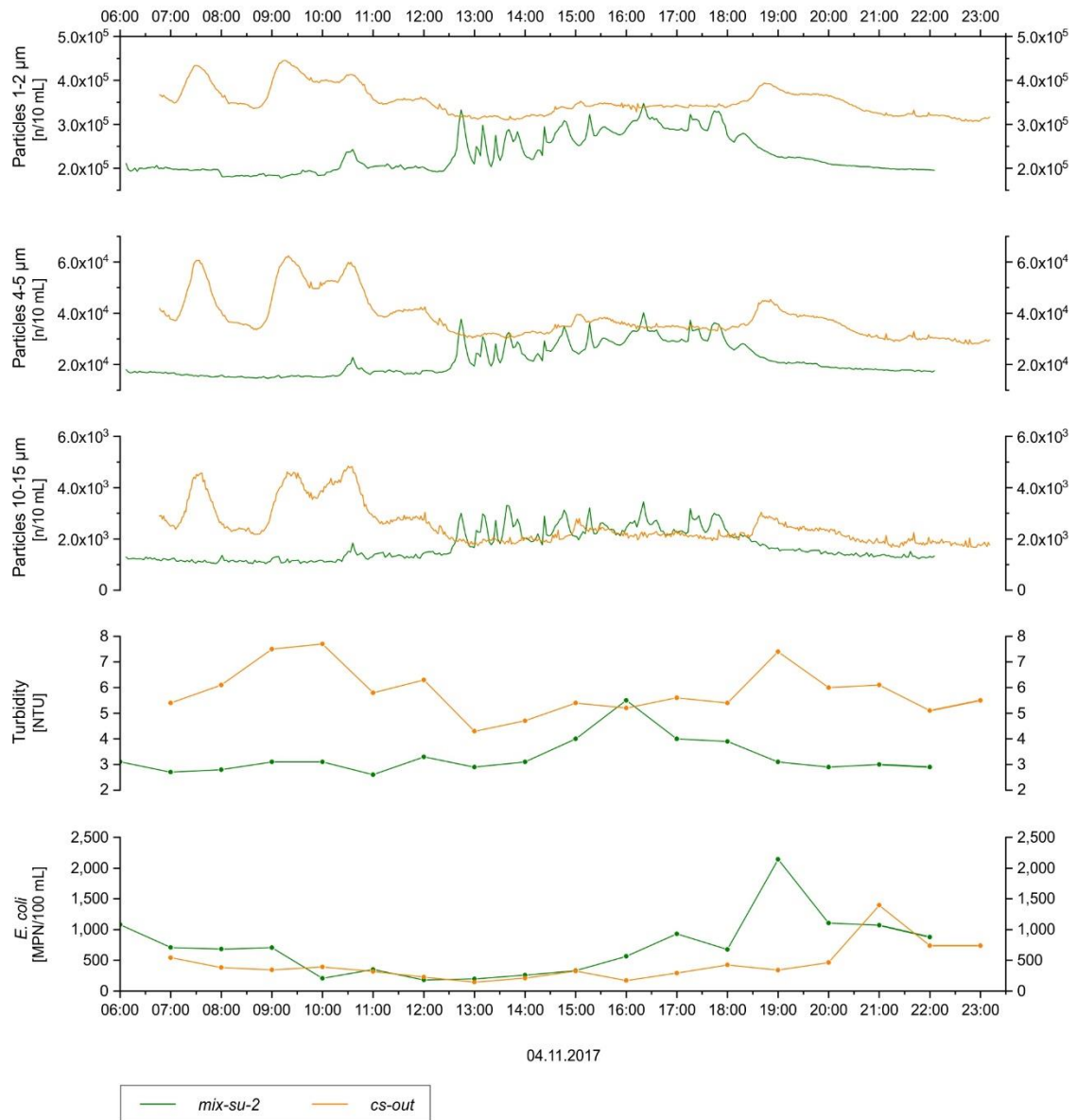
Supplementary 1: Measurement series 1 at the surface stream nk-su (red) and the karst spring ka sp (blue) on November 16th 2017 at constant hydraulic conditions, showing the concentration of three different particle-size classes (1 2  $\mu\text{m}$ , 4-5  $\mu\text{m}$ , 10-15  $\mu\text{m}$ , turbidity, and E. coli concentration. Constant discharge at nk-su: 50 L/s, at ka-sp: 80 L/s.

SUPPLEMENTARY INFORMATION



Supplementary 2: Measurement series 2 at sampling site mix-su-1 (pink) and mix-su-2 (green) on October 25th 2017 at constant hydraulic conditions, showing the concentration of three different particle-size classes (1-2  $\mu\text{m}$ , 4-5  $\mu\text{m}$ , 10-15  $\mu\text{m}$ ), turbidity, and *E. coli* concentration. Constant discharge at mix-su-1: 550 L/s; at mix-su-2: 750 L/s.

SUPPLEMENTARY INFORMATION



Supplementary 3: Measurement series 3 at sampling site mix-su-2 (green) and cs-out (orange) on November 4th 2017 at constant hydraulic conditions, showing the concentration of three different particle-size classes (1-2  $\mu\text{m}$ , 4-5  $\mu\text{m}$ , 10-15  $\mu\text{m}$ ), turbidity, and *E. coli* concentration. Constant discharge at mix-su-2: 460 L/s, at cs-out: 640 L/s.

SUPPLEMENTARY INFORMATION

*Supplementary 4: Summary statistics for particles (1-2 µm; 4-5 µm; 10-15 µm), turbidity, and E. coli for measurement series 1, 2, and 3. n, number of samples; S.D., standard deviation; p, significance after LSD; λ, significant differences for variance after Levene's test. Significant differences (p < 0.05) are in italics.*

		MEASUREMENT SERIES 1		MEASUREMENT SERIES 2		MEASUREMENT SERIES 3	
		<i>ka-sp</i>	<i>nk-su</i>	<i>mix-su-1</i>	<i>mix-su-2</i>	<i>mix-su-2</i>	<i>cs-out</i>
particles	n	380	500	420	378	366	623
1-2 µm	min [n/10 mL]	4.02*10 <sup>4</sup>	2.76*10 <sup>5</sup>	2.34*10 <sup>5</sup>	2.59*10 <sup>5</sup>	1.78*10 <sup>5</sup>	3.07*10 <sup>5</sup>
	max [n/10 mL]	6.93*10 <sup>4</sup>	4.98*10 <sup>5</sup>	3.26*10 <sup>5</sup>	3.99*10 <sup>5</sup>	3.48*10 <sup>5</sup>	4.46*10 <sup>5</sup>
	mean [n/10 mL]	5.14*10 <sup>4</sup>	3.47*10 <sup>5</sup>	2.63*10 <sup>5</sup>	2.96*10 <sup>5</sup>	2.30*10 <sup>5</sup>	3.52*10 <sup>5</sup>
	initial value [n/10 mL]	4.52*10 <sup>4</sup>	3.07*10 <sup>5</sup>	2.37*10 <sup>5</sup>	2.78*10 <sup>5</sup>	2.11*10 <sup>5</sup>	3.67*10 <sup>5</sup>
	last value [n/10 mL]	5.57*10 <sup>4</sup>	2.86*10 <sup>5</sup>	2.41*10 <sup>5</sup>	2.76*10 <sup>5</sup>	1.96*10 <sup>5</sup>	3.17*10 <sup>5</sup>
	S.D.	5.64*10 <sup>3</sup>	4.66*10 <sup>4</sup>	2.09*10 <sup>4</sup>	2.52*10 <sup>4</sup>	4.28*10 <sup>4</sup>	3.20*10 <sup>4</sup>
	<i>p</i>	< 0.001		< 0.001		< 0.001	
<i>λ</i>	< 0.001		< 0.001		< 0.001		
particles	n	380	500	420	378	366	623
4-5 µm	min [n/10 mL]	1.93*10 <sup>3</sup>	2.23*10 <sup>4</sup>	2.13*10 <sup>4</sup>	2.35*10 <sup>4</sup>	1.46*10 <sup>4</sup>	2.79*10 <sup>4</sup>
	max [n/10 mL]	4.09*10 <sup>3</sup>	1.27*10 <sup>5</sup>	3.88*10 <sup>4</sup>	5.19*10 <sup>4</sup>	4.03*10 <sup>4</sup>	6.24*10 <sup>4</sup>
	mean [n/10 mL]	2.59*10 <sup>3</sup>	3.48*10 <sup>4</sup>	2.51*10 <sup>4</sup>	2.91*10 <sup>4</sup>	2.15*10 <sup>4</sup>	3.81*10 <sup>4</sup>
	initial value [n/10 mL]	2.30*10 <sup>3</sup>	2.59*10 <sup>4</sup>	2.16*10 <sup>4</sup>	2.65*10 <sup>4</sup>	1.81*10 <sup>4</sup>	4.19*10 <sup>4</sup>
	last value [n/10 mL]	2.81*10 <sup>3</sup>	2.26*10 <sup>4</sup>	2.29*10 <sup>4</sup>	2.65*10 <sup>4</sup>	1.75*10 <sup>4</sup>	2.96*10 <sup>4</sup>
	S.D.	3.24*10 <sup>2</sup>	1.83*10 <sup>4</sup>	2.89*10 <sup>3</sup>	4.19*10 <sup>3</sup>	6.17*10 <sup>3</sup>	8.06*10 <sup>3</sup>
	<i>p</i>	< 0.001		< 0.001		< 0.001	
<i>λ</i>	< 0.001		< 0.001		< 0.001		
particles	n	380	500	420	378	366	623
10-15 µm	min [n/10 mL]	1.17*10 <sup>2</sup>	1.31*10 <sup>3</sup>	1.75*10 <sup>3</sup>	1.77*10 <sup>3</sup>	1.04*10 <sup>3</sup>	1.67*10 <sup>3</sup>
	max [n/10 mL]	3.38*10 <sup>2</sup>	2.13*10 <sup>4</sup>	3.63*10 <sup>3</sup>	5.19*10 <sup>3</sup>	3.45*10 <sup>3</sup>	4.84*10 <sup>3</sup>
	mean [n/10 mL]	1.91*10 <sup>2</sup>	2.56*10 <sup>3</sup>	2.15*10 <sup>3</sup>	2.34*10 <sup>4</sup>	1.71*10 <sup>3</sup>	2.50*10 <sup>3</sup>
	initial value [n/10 mL]	1.91*10 <sup>2</sup>	1.65*10 <sup>3</sup>	1.91*10 <sup>3</sup>	2.03*10 <sup>3</sup>	1.30*10 <sup>3</sup>	2.90*10 <sup>3</sup>
	last value [n/10 mL]	1.77*10 <sup>2</sup>	1.40*10 <sup>3</sup>	1.87*10 <sup>3</sup>	1.99*10 <sup>3</sup>	1.34*10 <sup>3</sup>	1.76*10 <sup>3</sup>
	S.D.	3.40*10 <sup>1</sup>	2.33*10 <sup>3</sup>	2.63*10 <sup>2</sup>	4.26*10 <sup>2</sup>	5.90*10 <sup>2</sup>	7.55*10 <sup>2</sup>
	<i>p</i>	< 0.001		< 0.001		< 0.001	
<i>λ</i>	< 0.001		< 0.001		< 0.001		
turbidity	n	18	18	17	18	17	17
	min [NTU]	0.1	5.1	4.0	4.3	2.6	4.3
	max [NTU]	0.8	16.3	6.5	6.2	5.5	7.7
	mean [NTU]	0.4	7.4	5.0	5.1	3.3	5.9
	initial value [NTU]	0.8	5.1	4.5	4.3	3.1	5.4
	last value [NTU]	0.8	5.5	0	5.2	2.9	5.5
	S.D.	0.2	3.2	0.7	0.5	0.7	0.9
	<i>p</i>	< 0.001		0.420	< 0.001		
	<i>λ</i>	0.001		0.193	0.238		
<i>E. coli</i>	n	18	18	17	18	17	17
	min [MPN/100 mL]	30	2044	127	379	183	146
	max [MPN/100 mL]	97	15402	6131	2014	2143	1396
	mean [MPN/100 mL]	61	6332	866	691	711	439
	initial value [MPN/100 mL]	75	2044	613	448	1081	545
	last value [MPN/100 mL]	63	6160	670	554	880	738
	S.D.	19	4020	1334	445	475	290
	<i>p</i>	< 0.001		0.611	0.060		
	<i>λ</i>	< 0.001		0.263	0.136		

SUPPLEMENTARY INFORMATION

Supplementary 5: Spearman's rank correlation  $r_s$  with significance  $p$  and the number of measurements  $n$  for measurement series 1 at ka-sp (white) and nk-su (grey). Significant correlations ( $p < 0.05$ ) are in italics.

rs $p$ $n$	1-2 $\mu\text{m}$	4-5 $\mu\text{m}$	10 - 15 $\mu\text{m}$	turbidity	<i>E. coli</i>
1-2 $\mu\text{m}$		0.83 <i>&lt; 0.001</i> 380	0.05 0.858 380	0.35 0.158 18	0.32 0.196 18
4-5 $\mu\text{m}$	0.98 <i>&lt; 0.001</i> 500		0.26 0.297 380	0.32 0.198 18	0.08 0.752 18
10 - 15 $\mu\text{m}$	0.94 <i>&lt; 0.001</i> 500	0.91 <i>&lt; 0.001</i> 500		0.29 0.240 18	0.11 0.675 18
turbidity	0.94 <i>&lt; 0.001</i> 18	0.90 <i>&lt; 0.001</i> 18	0.94 <i>&lt; 0.001</i> 18		0.14 0.584 18
<i>E. coli</i>	0.15 0.565 18	0.12 0.627 18	0.23 0.354 18	0.29 0.245 18	

Supplementary 6: Spearman's rank correlation  $r_s$  with significance  $p$  and the number of measurements  $n$  for measurement series 2 at mix-su-1 (grey) and mix-su-2 (white). Significant correlations ( $p < 0.05$ ) are in italics.

rs $p$ $n$	1-2 $\mu\text{m}$	4-5 $\mu\text{m}$	10 - 15 $\mu\text{m}$	turbidity	<i>E. coli</i>
1-2 $\mu\text{m}$		0.97 <i>&lt; 0.001</i> 378	0.92 <i>&lt; 0.001</i> 378	0.35 0.151 17	0.23 0.365 17
4-5 $\mu\text{m}$	0.93 <i>&lt; 0.001</i> 420		0.94 <i>&lt; 0.001</i> 378	0.36 0.138 17	0.17 0.489 17
10 - 15 $\mu\text{m}$	0.83 <i>&lt; 0.001</i> 420	0.93 <i>&lt; 0.001</i> 420		0.27 0.273 17	0.03 0.916 17
turbidity	0.84 <i>&lt; 0.001</i> 17	0.82 <i>&lt; 0.001</i> 17	0.83 <i>&lt; 0.001</i> 17		0.40 0.096 17
<i>E. coli</i>	0.01 0.970 17	0.02 0.926 17	0.07 0.801 17	-0.08 0.764 17	

SUPPLEMENTARY INFORMATION

---

Supplementary 7: Spearman's rank correlation  $r_s$  with significance  $p$  and the number of measurements  $n$  for measurement series 3 at mix-su-1 (grey) and cs-out (white). Significant correlations ( $p < 0.05$ ) are in italics.

rs $p$ $n$	1-2 $\mu\text{m}$	4-5 $\mu\text{m}$	10 - 15 $\mu\text{m}$	turbidity	<i>E. coli</i>
1-2 $\mu\text{m}$		0.94 <i>&lt; 0.001</i> 623	0.90 <i>&lt; 0.001</i> 623	0.80 <i>&lt; 0.001</i> 17	0.01 0.996 17
4-5 $\mu\text{m}$	0.96 <i>&lt; 0.001</i> 366		0.96 <i>&lt; 0.001</i> 623	0.73 <i>0.001</i> 17	-0.24 0.345 17
10 - 15 $\mu\text{m}$	0.85 <i>&lt; 0.001</i> 366	0.94 <i>&lt; 0.001</i> 366		0.70 <b>0.002</b> 17	-0.17 0.525 17
turbidity	0.68 <i>0.003</i> 17	0.64 <i>0.006</i> 17	0.60 <i>0.010</i> 17		0.24 0.346 17
<i>E. coli</i>	0.06 0.830 17	0.05 0.837 17	-0.10 0.694 17	-0.15 0.561 17	

# Supplementary Material – Chapter 4

Supplementary 8: Descriptive and modeled parameters of the two-region nonequilibrium model (2RNE) for the solute tracer uranine and the particle-size classes from 1 to 15  $\mu\text{m}$  at the sampling sites ML 4 and SH 1 at high-flow conditions.

ML 4	units	uranine	1-2 $\mu\text{m}$	2-3 $\mu\text{m}$	3-4 $\mu\text{m}$	4-5 $\mu\text{m}$	5-6 $\mu\text{m}$	6-7 $\mu\text{m}$	7-8 $\mu\text{m}$	8-9 $\mu\text{m}$	9-10 $\mu\text{m}$	10-15 $\mu\text{m}$
<b>descriptive parameters</b>												
M	[g]/[n]	60	$2.05 \cdot 10^{14}$	$1.38 \cdot 10^{14}$	$8.08 \cdot 10^{13}$	$4.96 \cdot 10^{13}$	$3.43 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$1.50 \cdot 10^{13}$	$1.08 \cdot 10^{13}$	$8.42 \cdot 10^{12}$	$1.25 \cdot 10^{13}$
$t_r$	[h]	0.87	0.85	0.85	0.90	0.85	0.85	0.90	0.85	0.80	0.72	0.80
$V_{\text{max}}$	[m/h]	1715	1755	1755	1658	1755	1755	1658	1755	1865	2072	1865
$t_p$	[h]	118	126	126	126	126	126	126	128	131	123	123
$V_p$	[m/h]	1264	1243	1184	1184	1184	1184	1184	1166	1139	1213	1213
R	[%]	86.5 $\pm$ 8.7	24.3 $\pm$ 2.4	36.8 $\pm$ 3.7	40.4 $\pm$ 4.0	40.2 $\pm$ 4.0	40.8 $\pm$ 4.1	40.7 $\pm$ 4.1	40.3 $\pm$ 4.0	40.1 $\pm$ 4.0	39.6 $\pm$ 4.0	20.2 $\pm$ 2.0
<b>modelled parameters</b>												
$V_m$	[m/h]	1151 $\pm$ 1	1082 $\pm$ 11	1086 $\pm$ 9	1085 $\pm$ 8	1081 $\pm$ 10	1073 $\pm$ 10	1055 $\pm$ 16	1025 $\pm$ 23	1002 $\pm$ 23	972 $\pm$ 23	855 $\pm$ 19
D	[m <sup>2</sup> /h]	7,372 $\pm$ 107	8,538 $\pm$ 1252	8,020 $\pm$ 1,145	7,356 $\pm$ 740	8,572 $\pm$ 717	8,807 $\pm$ 495	8,838 $\pm$ 544	9,336 $\pm$ 622	9,500 $\pm$ 623	9,950 $\pm$ 617	10,210 $\pm$ 479
$\alpha$	[m]	6.4 $\pm$ 0.1	7.9 $\pm$ 1.3	7.4 $\pm$ 1.1	6.8 $\pm$ 0.7	7.9 $\pm$ 0.7	8.2 $\pm$ 0.5	8.4 $\pm$ 0.6	9.1 $\pm$ 0.8	9.1 $\pm$ 0.9	10.5 $\pm$ 1.5	11.9 $\pm$ 2.2
$\beta$	[-]	0.90 $\pm$ 0.01	0.89 $\pm$ 0.01	0.89 $\pm$ 0.02	0.89 $\pm$ 0.01	0.90 $\pm$ 0.01	0.90 $\pm$ 0.01	0.89 $\pm$ 0.01	0.87 $\pm$ 0.02	0.85 $\pm$ 0.02	0.79 $\pm$ 0.03	0.70 $\pm$ 0.04
$\omega$	[-]	102 $\pm$ 0.02	0.89 $\pm$ 0.22	0.97 $\pm$ 0.22	0.88 $\pm$ 0.13	0.67 $\pm$ 0.1	0.53 $\pm$ 0.06	0.45 $\pm$ 0.05	0.45 $\pm$ 0.05	0.46 $\pm$ 0.05	0.49 $\pm$ 0.03	0.64 $\pm$ 0.03
$P_e$	[-]	233	189	202	220	188	182	178	164	164	142	125
R <sup>2</sup>	[-]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>SH 1</b>												
<b>descriptive parameters</b>												
M	[g]/[n]	60	$2.05 \cdot 10^{14}$	$1.38 \cdot 10^{14}$	$8.08 \cdot 10^{13}$	$4.96 \cdot 10^{13}$	$3.43 \cdot 10^{13}$	$2.2 \cdot 10^{13}$	$1.50 \cdot 10^{13}$	$1.08 \cdot 10^{13}$	$8.42 \cdot 10^{12}$	$1.25 \cdot 10^{13}$
$t_r$	[h]	0.98	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.08	1.08	1.08	1.06	1.08
$V_{\text{max}}$	[m/h]	1484	1310	1310	1310	1310	1310	1346	1346	1346	1372	1346
$t_p$	[h]	142	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
$V_p$	[m/h]	1024	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010	1010
R	[%]	2.3 $\pm$ 0.2	0.5 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.1	0.8 $\pm$ 0.1	0.8 $\pm$ 0.1	0.8 $\pm$ 0.1	0.8 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.1	0.7 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1
<b>modelled parameters</b>												
$V_m$	[m/h]	965 $\pm$ 5	942 $\pm$ 6	946 $\pm$ 5	947 $\pm$ 5	943 $\pm$ 4	945 $\pm$ 4	944 $\pm$ 5	943 $\pm$ 5	940 $\pm$ 8	938 $\pm$ 11	934 $\pm$ 13
D	[m <sup>2</sup> /h]	5,370 $\pm$ 516	3,994 $\pm$ 274	4,314 $\pm$ 348	4,711 $\pm$ 412	5,064 $\pm$ 398	5,307 $\pm$ 606	5,631 $\pm$ 547	5,717 $\pm$ 510	5,863 $\pm$ 458	5,723 $\pm$ 503	5,842 $\pm$ 501
$\alpha$	[m]	5.6 $\pm$ 0.6	4.2 $\pm$ 1.0	4.6 $\pm$ 0.9	5.0 $\pm$ 0.9	5.4 $\pm$ 0.9	5.6 $\pm$ 0.7	6.0 $\pm$ 0.6	6.1 $\pm$ 0.6	6.2 $\pm$ 0.5	6.1 $\pm$ 0.6	6.3 $\pm$ 0.8
$\beta$	[-]	0.89 $\pm$ 0.01	0.85 $\pm$ 0.03	0.88 $\pm$ 0.02	0.90 $\pm$ 0.01	0.90 $\pm$ 0.01	0.91 $\pm$ 0.01	0.92 $\pm$ 0.01	0.92 $\pm$ 0.01	0.92 $\pm$ 0.01	0.92 $\pm$ 0.01	0.92 $\pm$ 0.01
$\omega$	[-]	115 $\pm$ 0.18	118 $\pm$ 0.29	161 $\pm$ 0.34	102 $\pm$ 0.27	125 $\pm$ 0.31	103 $\pm$ 0.24	0.80 $\pm$ 0.17	0.75 $\pm$ 0.16	0.64 $\pm$ 0.11	0.61 $\pm$ 0.12	0.63 $\pm$ 0.18
$P_e$	[-]	261	343	318	290	271	259	244	240	233	238	233
R <sup>2</sup>	[-]	0.99	0.98	0.96	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99

Supplementary 9: Descriptive and modeled parameters of the two-region nonequilibrium model (2RNE) for the solute tracer uranine and the particle-size classes from 1 to 15 µm at the sampling site Ma Le 3 at low-flow conditions.

units	uranine		1-2 µm		2-3 µm		3-4 µm		4-5 µm		5-6 µm	
	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak
<b>descriptive parameters</b>												
M [g]/[m]	50	1.44*10 <sup>14</sup>	9.13*10 <sup>13</sup>	4.72*10 <sup>13</sup>	2.72*10 <sup>13</sup>	1.78*10 <sup>13</sup>						
t <sub>1</sub> [h]	2.22	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45						
V <sub>max</sub> [m/h]	592	536	536	536	536	536						
t <sub>0</sub> [h]	3.45	3.58	3.12	7.74	7.74	7.74	3.58	7.74	3.58	7.74	3.58	7.74
V <sub>0</sub> [m/h]	381	367	170	170	170	170	421	170	421	170	421	170
R [%]	85.5 ± 8.6	75.9 ± 7.6	62.5 ± 6.3	62.0 ± 6.2	62.0 ± 6.2	62.0 ± 6.2	62.0 ± 6.2	62.0 ± 6.2	61.4 ± 6.1	61.4 ± 6.1	61.4 ± 6.1	65.3 ± 6.6
<b>modelled parameters</b>												
V <sub>m</sub> [m/h]	217 ± 3	349 ± 2	80 ± 3	85 ± 2	85 ± 2	85 ± 2	353 ± 3	88 ± 2	355 ± 3	89 ± 2	356 ± 3	90 ± 2
D [m <sup>2</sup> /h]	3,667 ± 85	925 ± 25	243 ± 12	254 ± 31	254 ± 31	254 ± 31	957 ± 91	260 ± 32	920 ± 73	263 ± 33	972 ± 82	266 ± 33
α [m]	16.9 ± 0.6	2.7 ± 0.4	3.0 ± 0.5	3.0 ± 0.4	3.0 ± 0.4	3.0 ± 0.4	2.7 ± 0.2	3.0 ± 0.4	2.6 ± 0.3	3.0 ± 0.4	2.7 ± 0.2	2.9 ± 0.4
β [-]	0.60 ± 0.01	0.74 ± 0.01	0.48 ± 0.04	0.51 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.77 ± 0.05	0.53 ± 0.01	0.78 ± 0.05	0.53 ± 0.01	0.79 ± 0.05	0.54 ± 0.01
ω [-]	0.37 ± 0.01	3.54 ± 0.01	1.32 ± 0.01	1.17 ± 0.02	1.17 ± 0.02	1.17 ± 0.02	3.59 ± 0.01	1.11 ± 0.02	3.62 ± 0.02	1.08 ± 0.02	3.49 ± 0.01	1.07 ± 0.02
P <sub>e</sub> [-]	78	496	431	485	439	485	485	443	506	444	481	446
R <sup>2</sup> [-]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
<b>descriptive parameters</b>												
M [g]/[m]	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45	2.45
t <sub>1</sub> [h]	536	536	536	536	536	536	536	536	536	536	536	536
V <sub>max</sub> [m/h]	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12
t <sub>0</sub> [h]	421	421	421	421	421	421	421	421	421	421	421	421
V <sub>0</sub> [m/h]	64.6 ± 6.5	63.8 ± 6.4	65.5 ± 6.6	62.6 ± 6.3	62.6 ± 6.3	62.6 ± 6.3	62.6 ± 6.3	62.6 ± 6.3	62.6 ± 6.3	62.6 ± 6.3	62.6 ± 6.3	62.6 ± 6.3
R [%]	356 ± 3	88 ± 2	88 ± 2	88 ± 2	88 ± 2	88 ± 2	355 ± 4	84 ± 2	355 ± 4	84 ± 2	355 ± 4	84 ± 2
V <sub>m</sub> [m/h]	939 ± 69	262 ± 32	262 ± 32	262 ± 32	262 ± 32	262 ± 32	855 ± 67	256 ± 28	979 ± 59	243 ± 31	950 ± 63	236 ± 28
D [m <sup>2</sup> /h]	2.6 ± 0.2	3.0 ± 0.4	3.0 ± 0.4	3.0 ± 0.4	3.0 ± 0.4	3.0 ± 0.4	2.4 ± 0.1	3.1 ± 0.4	2.6 ± 0.2	3.1 ± 0.5	2.7 ± 0.3	3.2 ± 0.5
α [m]	0.79 ± 0.05	0.53 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.52 ± 0.01	0.79 ± 0.06	0.50 ± 0.01	0.79 ± 0.06	0.47 ± 0.01	0.79 ± 0.07	0.44 ± 0.01
β [-]	3.48 ± 0.01	1.10 ± 0.02	1.10 ± 0.02	1.16 ± 0.02	1.16 ± 0.02	1.16 ± 0.02	3.43 ± 0.03	1.22 ± 0.01	3.30 ± 0.01	1.29 ± 0.02	3.20 ± 0.02	1.42 ± 0.02
ω [-]	498	442	442	437	437	437	546	431	508	422	491	406
P <sub>e</sub> [-]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
R <sup>2</sup> [-]	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99



SUPPLEMENTARY INFORMATION

Supplementary 10: Descriptive and modeled parameters of the two-region nonequilibrium model (2RNE) for the solute tracer uranine and the particle-size classes from 1 to 15 µm at the sampling site Seo Ho 1 at low-flow conditions.

units	uranine		1-2 µm		2-3 µm		3-4 µm		4-5 µm		5-6 µm	
	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak	1 <sup>st</sup> peak	2 <sup>nd</sup> peak
<b>descriptive parameters</b>												
M [g]/[m]	50		1.44*10 <sup>-14</sup>		9.13*10 <sup>-13</sup>		4.72*10 <sup>-13</sup>		2.72*10 <sup>-13</sup>		1.78*10 <sup>-13</sup>	
t <sub>i</sub> [h]	3.20		3.67		3.67		3.67		3.67		3.67	
v <sub>max</sub> [m/h]	454		396		396		396		396		396	
t <sub>p</sub> [h]	4.80		4.93		4.93		4.93		4.93		4.93	
v <sub>s</sub> [m/h]	303		295		295		295		295		295	
R [%]	12.9 ± 1.3		4.9 ± 0.5		3.6 ± 0.4		3.4 ± 0.3		3.1 ± 0.3		3.1 ± 0.3	
<b>modelled parameters</b>												
v <sub>m</sub> [m/h]	257 ± 4		274		276		277		278		277	
D [m <sup>2</sup> /h]	2,876 ± 111		2,896		2,744		2,615		2,528		2,458	
α [m]	11.2 ± 0.01		10.6		10.0		9.0		9.1		8.9	
β [-]	0.86 ± 0.05		0.93		0.93		0.93		0.93		0.92	
ω [-]	0.65 ± 0.05		0.32		0.38		0.44		0.49		0.53	
P <sub>s</sub> [-]	130		138		146		154		160		164	
R <sup>2</sup> [-]	0.99		0.96		0.98		0.98		0.99		0.99	
<b>descriptive parameters</b>												
M [g]/[m]	1.11*10 <sup>-13</sup>		7.30*10 <sup>-15</sup>		5.27*10 <sup>-15</sup>		4.25*10 <sup>-15</sup>		1.29*10 <sup>-15</sup>		3.86*10 <sup>-15</sup>	
t <sub>i</sub> [h]	3.72		3.72		3.72		3.72		3.72		3.72	
v <sub>max</sub> [m/h]	391		391		391		391		391		391	
t <sub>p</sub> [h]	4.77		4.80		4.80		4.80		4.80		4.80	
v <sub>s</sub> [m/h]	305		303		303		303		303		303	
R [%]	2.9 ± 0.3		2.8 ± 0.3		2.7 ± 0.3		2.5 ± 0.3		2.1 ± 0.2		1.9 ± 0.2	
<b>modelled parameter</b>												
v <sub>m</sub> [m/h]	276		279		278		276		276		277	
D [m <sup>2</sup> /h]	2,409		2,355		2,323		2,297		2,117		2,150	
α [m]	8.7		8.5		8.4		8.3		7.7		7.8	
β [-]	0.91		0.92		0.91		0.90		0.90		0.89	
ω [-]	0.53		0.61		0.65		0.62		0.71		0.83	
P <sub>s</sub> [-]	167		172		174		175		190		187	
R <sup>2</sup> [-]	0.99		0.99		0.98		0.98		0.97		0.97	