

Hydrochemische Untersuchungsergebnisse im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes und seiner Randgebiete

Results of hydrochemical studies in the crystalline basement of the Black Forest and its borderlands

I. STÖBER¹⁾

Inhalt

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Einleitung..... | 104 |
| 2. Beschreibung der Wasseranalysen, Plausibilitätskontrolle und Prüfung der Daten auf Homogenität..... | 105 |
| 3. Klassifizierung und Beurteilung der Grundgebirgswässer..... | 106 |
| 3.1. Tiefe, Temperatur, gelöster Feststoff- und Kohlensäuregehalt..... | 108 |
| 3.2. Lithologie..... | 111 |
| 4. Überlegungen zur Genese der Thermalwässer, Mineralwässer und Sauerlinge des Schwarzwaldes..... | 113 |
| 4.1. Potentielle Ursachen für eine „Stockwerksgliederung“..... | 114 |
| 4.2. Thermalwässer..... | 118 |
| 4.2.1. Geotemperaturen, Sättigungszustände..... | 119 |
| 4.2.2. Diskussion früherer Modellvorstellungen zur Genese der Thermalwässer..... | 122 |
| 4.2.3. Modellvorstellung für die Tiefenzirkulation von Wässern und die Genese der Thermalwässer..... | 124 |
| 4.3. Mineralwässer und Sauerlinge..... | 128 |
| 4.3.1. Frühere Modellvorstellungen zur Genese der Mineralwässer und Sauerlinge..... | 129 |
| 4.3.2. Bedeutung des CO ₂ -Aufstieges für die Mineralisation, Sättigungszustände..... | 129 |
| 4.3.3. Potentielle CO ₂ -Quellen..... | 134 |
| 4.3.4. Modellvorstellung zur Genese der Mineralwässer und Sauerlinge..... | 135 |
| 4.4. Schlußfolgerungen..... | 135 |
| Zusammenfassung..... | 136 |
| Literatur..... | 137 |
| Summary..... | 143 |

¹⁾ Dr. habil. I. STÖBER, Geologisches Landesamt B.-W., Albertstraße 5, D-79104 Freiburg i. Br.

1. Einleitung

Die Untersuchung des Chemismus der Grundgebirgswässer erstreckt sich auf zahlreiche Bohrungen im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes und seiner Randgebiete (Fig. 1). Das Grundgebirge wird in dieser Arbeit erstmals hydrochemisch de-

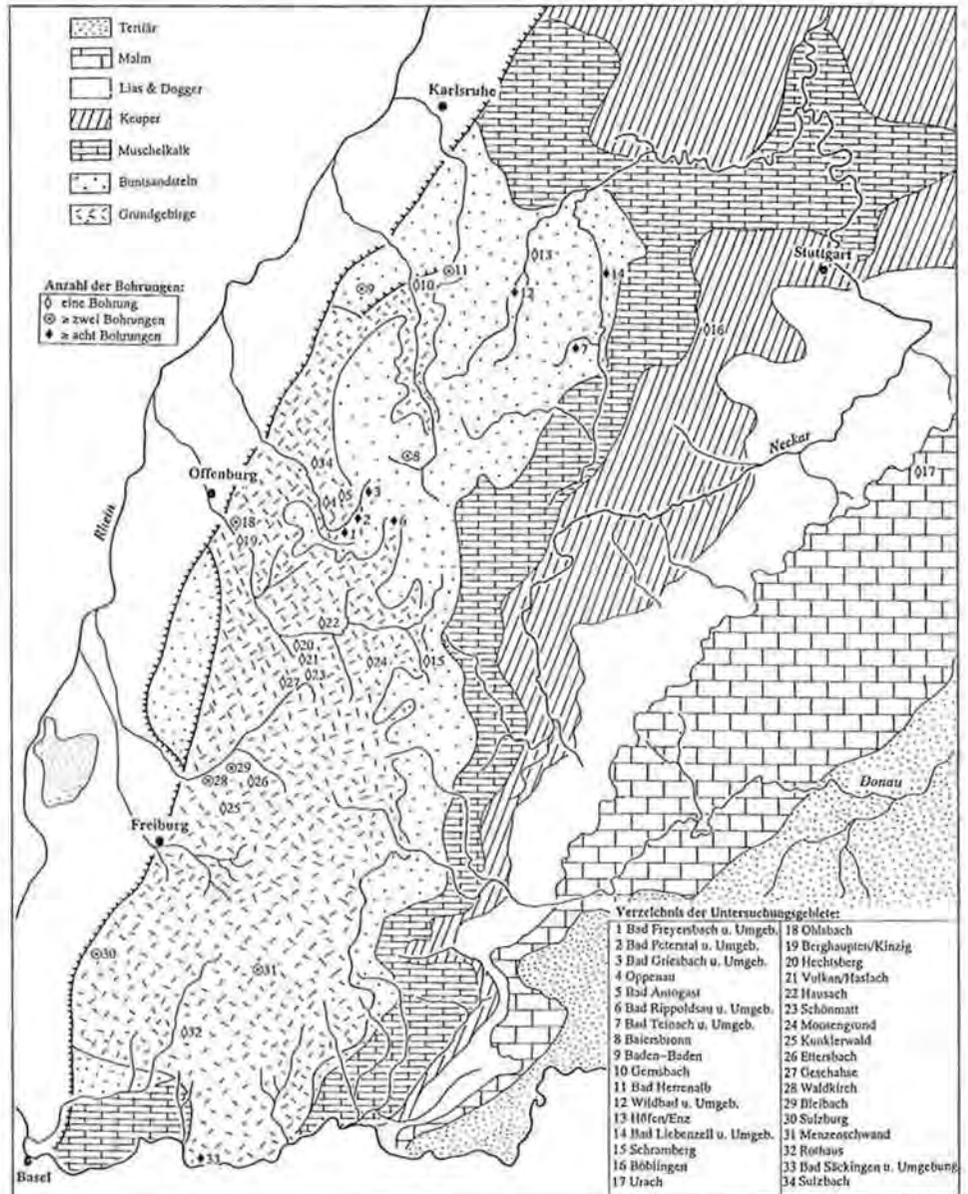


Fig. 1: Untersuchungsgebiete.
Study areas.

tailliert und großregional vergleichend erkundet und mit Analysenbefunden aus anderen Kristallingebieten verglichen. Die Untersuchung erfolgt anhand von bereits vorliegenden, hydrochemischen Analysen. Isotopen-physikalische Untersuchungen standen nicht zur Verfügung.

2. Beschreibung der Wasseranalysen, Plausibilitätskontrolle und Prüfung der Daten auf Homogenität

Die Bohrungen, aus denen Wasserproben gezogen wurden, liegen teilweise in reinen Granit- oder Gneisgebieten, teilweise aber auch in Granit-Gneis-Wechselfolgen oder in Gneisgebieten mit granitischen Einschaltungen. Manche Bohrungen durchfahren Störungszonen, mylonitisierte Bereiche oder Erz- und Mineralgänge, hydrothermal überprägte Zonen oder brekziöses, stark zerschertes und geklüftetes Gestein. Es wurden lediglich Wasseranalysen aus Bohrungen herangezogen, die ausschließlich an das kristalline Grundgebirge angeschlossen sind. Analysen von Bohrungen, die bereits wenige Meter unterhalb sedimentärer Deckschichten mit einem vom Hangenden zum Liegenden abnehmenden hydraulischen Potential aus dem kristallinen Grundgebirge fördern, wurden nicht berücksichtigt. Die zahlreichen Quellaustritte oberflächennaher Wässer wurden bewusst weggelassen. Die analysierten Wässer entstammen Bohrungen, die hydraulisch in verschiedenen Teufen an das kristalline Grundgebirge angeschlossen sind. Die maximale Entnahmetiefe reicht bis auf über 3000 m u. Gel. Teilweise liegen Analysenergebnisse von normal temperiertem, teilweise von Thermalwasser vor.

Insgesamt existieren mehrere hundert chemische Wasseranalysen aus Bohrungen im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes und seiner Randgebiete. „Historische“ Wasseruntersuchungen aus Mitte bis Ende des letzten Jahrhunderts und „alte“ Analysen aus den 20er und 30er Jahren dieses Jahrhunderts wurden lediglich zur qualitativen Untersuchung der Beständigkeit der Mineralisation herangezogen und blieben bei der Auswertung des hydrochemischen Untersuchungsmaterials unberücksichtigt.

Die Qualität des vorhandenen Analysenmaterials ist sehr unterschiedlich. Angaben zur Probenahme und den angewandten Analyseverfahren/Methoden lagen häufig nicht vor. Andererseits standen jedoch von etlichen Fassungen „Kleine“ oder „Große Heilwasseranalysen“ mit den entsprechenden umfangreichen Untersuchungen zur Verfügung.

Hydrochemische Analysenergebnisse können aus den verschiedensten Gründen vom tatsächlichen Chemismus des Grundwassers abweichen, wie Fehler bei der Probenahme, Analysefehler, Kontamination der Wasserprobe durch Mischung mit anderen Fluiden oder Feststoffen, Druckänderungen, Temperaturänderungen oder Entgasungen während der Probenahme u. ä.

Bei der Neuerschließung von Wässern kann es eine gewisse Zeit dauern, bis sich eine Konstanz der Mineralisation eingestellt hat, die beispielsweise durch eine „Kontamination“ des Grundwassers durch den Bohrvorgang (Bohrspülung, Bohrwerkzeug usw.) hervorgerufen wurde (DVWK, 1990). Danach bleibt der Chemismus bis auf natürliche Schwankungen in der Mineralisation, denen jedes Wasser unterworfen ist, in der Regel konstant. Werden Baumaßnahmen in der Nähe der Fassungsanlage durchgeführt, so kann sich die Mineralisation ändern. Die Mineralisation ändert sich ebenfalls, wenn oberflächennahe Wässer oder chemisch anders zusammengesetzte Wässer durch den

Förderbetrieb des Brunnens selbst oder anderer Fassungsanlagen beigezogen werden.

Vor der Auswertung der Daten wurden daher Plausibilitäts- und Homogenitätskontrollen (z. B. B. HÖLTING, 1989) durchgeführt. Für die weiterführenden Untersuchungen wurden chemische Analysen von 190 verschiedenen Lokalitäten im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes und seiner Randgebiete benutzt. Die Analysen sind im Anhang der Arbeit von I. STÖBER (1993), diejenigen aus der Nordschweiz in der Arbeit von C. WITTEW (1986), enthalten.

3. Klassifizierung und Beurteilung der Grundgebirgswässer

Um das „Typische“ von Grundgebirgswässern erfassen zu können und um möglicherweise Hinweise auf die Genese dieser Wässer zu erhalten, bedarf das umfangreiche hydrochemische Analysenmaterial einer gewissen „Ordnung“ oder „Sortierung“ durch eine Einteilung in bestimmte „Klassen“. Eine Klassifizierung von Grundwässern kann beispielsweise nach der Herkunft, dem Lösungsinhalt oder den Nutzungsmöglichkeiten erfolgen (DVWK, 1990, B. HÖLTING, 1989, G. MATTHESS, 1990).

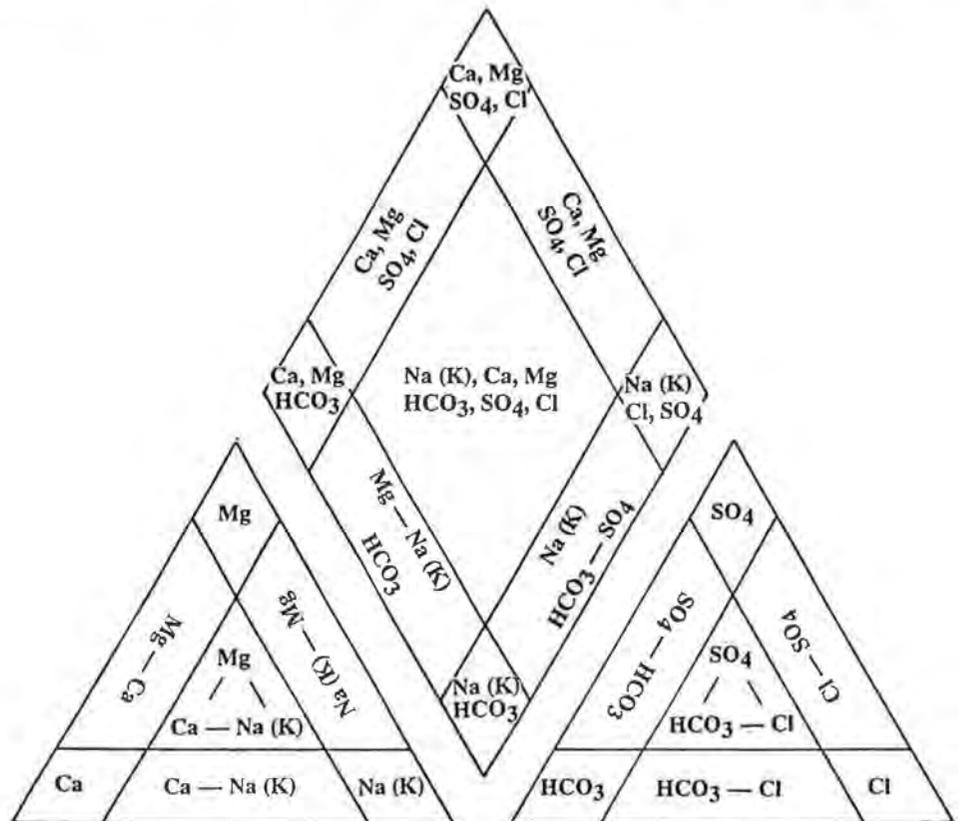


Fig. 2: PIPER-Diagramm unterteilt nach Wassertypen.
PIPER-diagram, different watertypes.

Die Hauptinhaltsstoffe der untersuchten Grundgebirgswässer sind im PIPER-Diagramm (Fig. 2 u. 3) dargestellt.

Alle diese Wässer besitzen niedrige Magnesiumanteile. Wässer mit hohen Sulfat- oder Sulfat-Chlorid-Anteilen scheinen ebenfalls untypisch für das kristalline Grundgebirge zu sein.

Die bekannten Ionenverhältnisse schwanken in weiten Grenzen:

- das Alkaliverhältnis liegt zwischen $\text{Na}/\text{K} = 1$ und $\text{Na}/\text{K} = 130$;
- das Erdalkaliverhältnis zwischen $\text{Ca}/\text{Mg} = 1$ und $\text{Ca}/\text{Mg} = 59$;
- das Erdalkali-Alkali-Verhältnis zwischen $[\text{Ca} + \text{Mg}]/[\text{Na} + \text{K}] = 0$ und $[\text{Ca} + \text{Mg}]/[\text{Na} + \text{K}] = 6$;
- das Hydrogencarbonat-Salinar-Verhältnis im Bereich zwischen $\text{HCO}_3/[\text{Cl} + \text{SO}_4] = 0$ und $\text{HCO}_3/[\text{Cl} + \text{SO}_4] = 11$;
- das Salinarverhältnis zwischen $\text{Cl}/\text{SO}_4 = 0$ und $\text{Cl}/\text{SO}_4 = 19$;
- das Chlorid-Natrium-Verhältnis zwischen $\text{Cl}/\text{Na} = 0$ und $\text{Cl}/\text{Na} = 2,2$.

Der Chemismus von Grundgebirgswässern scheint somit – anders als nach den Untersuchungen beispielsweise von H. HÖTZL (1973), R. LIPPERT (1986) oder W.-R. KÖHLER (1992) an oberflächennahen Wässern – recht vielfältig zu sein.

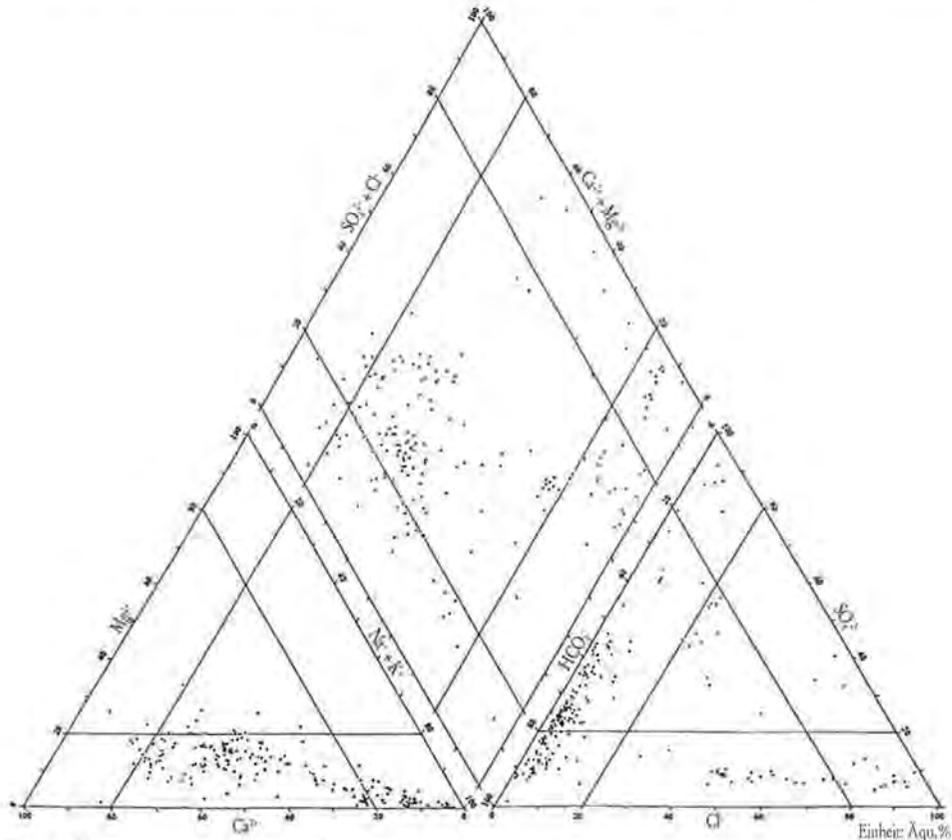


Fig. 3: Chemismus von Grundgebirgswässern.
Geochemistry of natural waters in crystalline rocks.

3.1. Tiefe, Temperatur, gelöster Feststoff- und Kohlensäuregehalt

Die chemische Zusammensetzung der Wässer ändert sich in Abhängigkeit von der Tiefenlage des Wasserzutrittes unter Gelände – eigentlich die mittlere Tiefe des hydraulischen Gebirgsanschlusses der betreffenden Bohrung.

In den obersten 200–300 m u. Gel. ist eine Streuung des Feststoffgehaltes zwischen ca. 100 und 4000 mg/kg festzustellen. Unterhalb von 300 m u. Gel. treten nur noch Wässer mit Feststoffgehalten von > 1000 mg/kg auf (Fig. 4).

Auch bezüglich der jeweiligen Hauptbestandteile sind die Wässer oberhalb von 300 m u. Gel. sehr heterogen zusammengesetzt, d. h. die Anteile der Ionengehalte streuen stark. Mit zunehmender Tiefe stellt sich ein einheitlicher Wassertyp ein.

Die Natriumanteile nehmen mit wachsender Tiefe zu. Unterhalb von 500 m u. Gel. beträgt der Natriumanteil bereits weit über 60 Äqu. % (> 300 mg/kg). Für sehr große Tiefen ist eine Tendenz zu ca. 90 Äqu. % festzustellen (Fig. 5a). Die Calciumanteile nehmen mit der Tiefe ab; in großen Tiefen liegen die Werte unter 6 Äqu. %. Die Magnesiumanteile betragen dann nur noch einige wenige %-Anteile. Die Kaliumanteile tendieren in großen Tiefen zu Werten zwischen 1 und 2 Äqu. %. In allen Wässern sind generell wenig Kaliumanteile enthalten (Abschnitt 4.1.).

Die Hydrogenkarbonatanteile nehmen in den untersuchten Wässern ab 200–300 m u. Gel. von Werten, die über 90 Äqu. % betragen können, auf Werte unter 40 Äqu. %

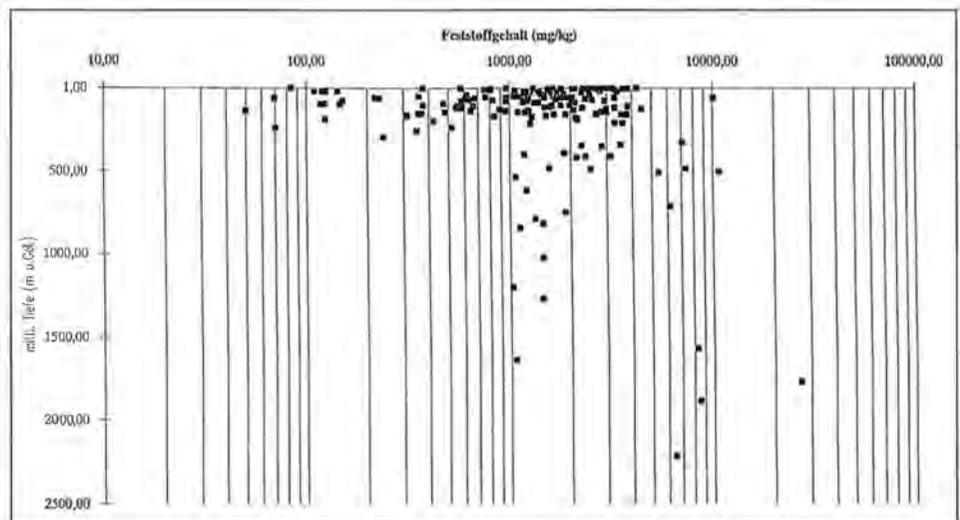


Fig. 4: Feststoffgehalte aller Grundgebirgswässer in Abhängigkeit von der mittleren Tiefe des Wasserzutrittes in die jeweilige Bohrung.

Total dissolved solids of water in crystalline basement with depth.

ab. Bei den Chloridionen können in sehr geringen Teufen sowohl Wässer mit sehr hohen als auch mit sehr niedrigen Chloridanteilen vorliegen. Bei ersteren handelt es sich um Thermalwässer. Mit zunehmender Tiefe steigen die Chloridgehalte (Fig. 5b) bis auf Werte von > 1000 mg/kg. Bei den Sulfatanteilen ist bis Tiefen von ca. 100 m u. Gel. eine Spannweite zwischen 5 und 45 Äqu. % zu beobachten. Darunter jedoch, oberhalb 500 m u. Gel., werden auch Werte erreicht, die > 90 Äqu. % betragen. Ab 500 m u. Gel.

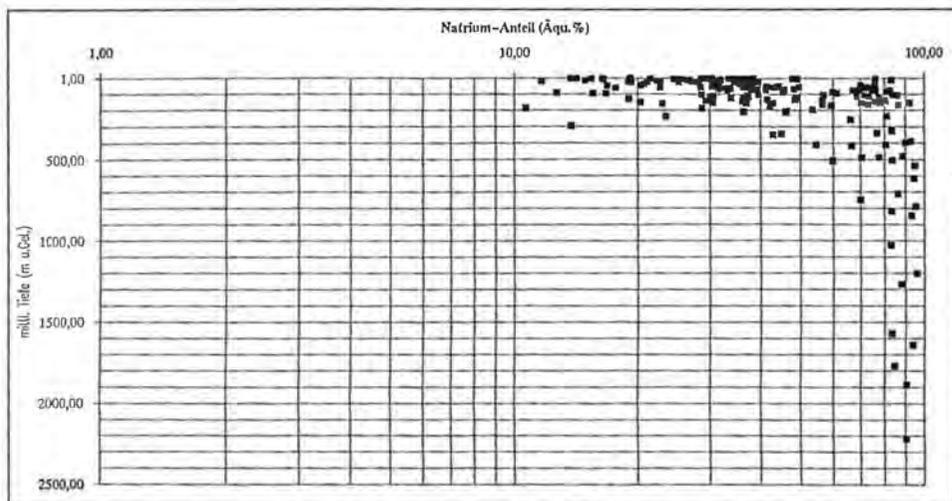


Fig. 5a: Natriumanteile aller Grundgebirgswässer in Abhängigkeit von der mittleren Tiefe des Wasserzutritts in die jeweilige Bohrung.
Na-portion in waters of crystalline rocks dependent on depth.

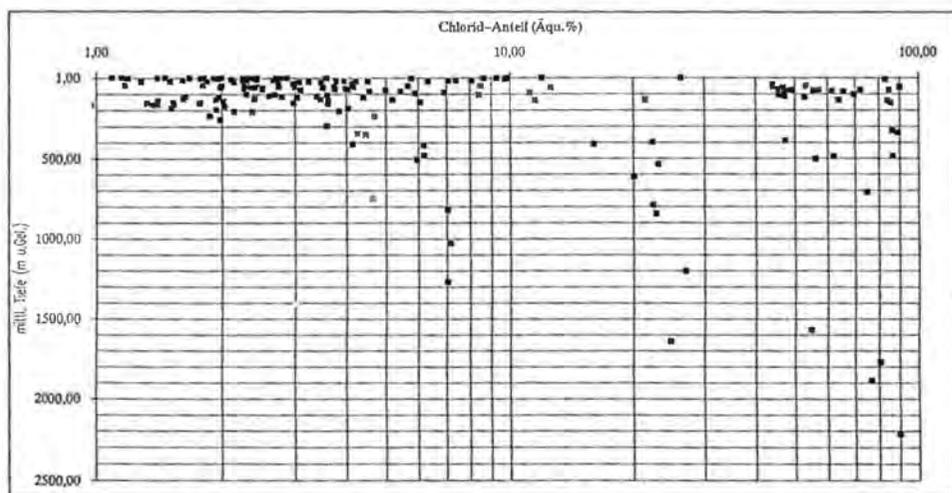


Fig. 5b: Chloridanteile aller Grundgebirgswässer in Abhängigkeit von der mittleren Tiefe des Wasserzutritts in die jeweilige Bohrung.
Cl-portion in waters of crystalline rocks dependent on depth.

ist eine Abnahme des Sulfatanteils zu verzeichnen. Die Sulfatanteile scheinen zunächst mit wachsender Tiefe (100–500 m u. Gel.) bis auf Werte anzusteigen, die > 90 Äqu. % betragen können; unterhalb von 500 m u. Gel. nehmen sie wieder ab (Abschnitt 4.1.). Die Sulfatgehalte betragen in großen Tiefen in der Regel > 200 mg/kg.

Grundgebirgswässer in großen Tiefen (> 2000–3000 m u. Gel.) dürften nach den vorstehenden Untersuchungen im Mittel Feststoffgehalte von > 5000 mg/kg aufweisen und bezüglich ihrer Hauptbestandteile, wie in Tab. 1 angegeben, zusammengesetzt sein.

Tab. 1: Hauptbestandteile tiefer Grundgebirgswässer.
Main contents of deep crystalline groundwaters.

| Kationen | Äqui.% | Anionen | Äqui.% |
|------------------|--------|-------------------------------|--------|
| Na ⁺ | ≥ 90 | Cl ⁻ | ≥ 80 |
| Ca ²⁺ | < 7 | HCO ₃ ⁻ | < 10 |
| Mg ²⁺ | < 1 | SO ₄ ²⁻ | < 10 |

Der Wassertyp ändert sich mit wachsender Tiefe hauptsächlich deshalb, weil die Natrium- und Chloridgehalte beträchtlich zunehmen.

Da die Tiefenlage des Wasserzutritts in eine Bohrung kein ausschließliches Kriterium für die Tiefenlage des Wasservorkommens, d. h. für die Tiefe aus der das Wasser stammt, ist, wurde untersucht, ob sich Thermalwässer (> 20° C) von normal temperierten Wässern unterscheiden, wobei durch die Einbeziehung des Temperaturgradienten bei den Thermalwässern eine Unterscheidung zwischen in-situ Wässern und aus größeren Tiefen aufsteigenden Wässern (beispielsweise gradT > 6° C/100 m) möglich ist.

Bei Temperaturen von < 18° C sind die Wässer bezüglich ihrer jeweiligen Hauptbestandteile sehr heterogen zusammengesetzt. Die Temperaturmarke von 18° C ist mit der Tiefenmarke von 200–300 m u. Gel. identisch. Mit steigender Temperatur ändern sich die Anteile der Hauptinhaltsstoffe entsprechend den vorstehenden Ausführungen, so daß Tab. 1 auch für die Extrapolation auf Temperaturen von > 80–100° C Gültigkeit hat.

Sehr hoch mineralisierte Wässer besitzen hohe Natriumanteile. Die Kalium-, Calcium- und Magnesiumgehalte nehmen mit steigendem gelöstem Feststoffgehalt anteilmäßig ab. Zu den extrem hoch konzentrierten Wässern (> 5000 mg/kg) gehören die Wässer der in Tab. 2 aufgelisteten Bohrungen.

Tab. 2: Hoch konzentrierte Wässer.
High concentrated waters.

| Bohrung | Feststoffgehalt (mg/kg) | Kationen | Anionen |
|---------------------------|-------------------------|-----------------------------------|--|
| Waldkirch | 5427 | Na ⁺ -Ca ²⁺ | SO ₄ ²⁻ |
| Böblingen 2 | 6150 | Na ⁺ | Cl ⁻ |
| Säckingen, Fridolinquelle | 7365 | Na ⁺ | Cl ⁻ |
| Ohlsbach HB | 10117 | Na ⁺ | Cl ⁻ |
| Schramberg | 10677 | Na ⁺ | Cl ⁻ -SO ₄ ²⁻ |
| Urach 3 (1774 m) | 26775 | Na ⁺ | Cl ⁻ |

Tabelle 2 illustriert, daß stark mineralisierte Wässer zumeist dem Na-Cl-Typ zuzurechnen sind. Der hohe Sulfatgehalt in der Thermalwasserbohrung Waldkirch wird auf die sulfidische Vererzung in hydrothermal umgewandelten Zersetzungs- und anatektisch überprägten Gneis zurückgeführt (R. HÜTNER, 1967). Die hoch mineralisierten Wässer der Bohrungen Weiach und Schafisheim in der Nordschweiz gehören meist ebenfalls dem Na-Cl-Typ an.

Wässer mit einem Gehalt an freier Kohlensäure von > 1000 mg/kg können nach den „Begriffsbestimmungen für Kurorte, Erholungsorte und Heilbrunnen“ (DEUTSCHER BÄDERVERBAND, 1982) als Sauerlinge bezeichnet werden.

Die Sauerlinge im Kristallin des Schwarzwaldes und seiner Randgebiete scheinen chemisch recht einheitlich zusammengesetzt zu sein. Bei Sauerlingen mit CO_2 -Gehalten von $> 3000 \text{ mg/kg}$ „handelt“ es sich um Ca - $[\text{Na}]$ - HCO_3 - $[\text{SO}_4]$ -„Wässer“. Bei Wässern mit Gehalten an freier Kohlensäure von $> 3000\text{--}4000 \text{ mg/kg}$ dominieren die Ca - und HCO_3 -Ionen; sie weisen etwa die in Tab. 3 angegebene Zusammensetzung auf.

Tab. 3: Zusammensetzung der Wässer mit hohen Kohlensäuregehalten.
Composition of groundwater with high CO_2 -concentrations.

| Kationen | Äqu.% | Anionen | Äqu.% |
|------------------|-------|--------------------|-------|
| Ca^{2+} | 50 | Cl^- | 2 |
| Na^+ | 30 | HCO_3^- | 75 |
| Mg^{2+} | 18 | SO_4^{2-} | 23 |
| K^+ | 1,5 | | |

Neben rein standortspezifischen Gegebenheiten wird der Gehalt an freier Kohlensäure von dessen Löslichkeit in Wasser bestimmt. Letztere nimmt mit wachsendem Druck zu und mit steigender Temperatur ab. Mit zunehmender Tiefe steigt die Löslichkeit von Kohlendioxid (CO_2) in Wasser wegen der Dominanz des Druckeinflusses rasch an, so daß unterhalb von 50 m Wassersäule bereits mehrere 1000 mg/kg CO_2 in Lösung gehen können. Die Löslichkeit von CO_2 ist außerdem vom Gesamtlösungsinhalt abhängig und nimmt mit diesem ab. Bei Gasgemischen wird sie zusätzlich von ihrem Partialdruck bestimmt (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1962).

3.2. Lithologie

„Echte Granitwässer“, d. h. Wässer aus Bohrungen, die in ausgedehnten Granitkomplexen stehen, sind im Schwarzwald und seinen Randgebieten nur aus Thermalgebieten bekannt. Bei den untersuchten „echten Granitwässern“ handelt es sich durchwegs um Thermalwässer, d. h. um Wässer aus größeren Tiefen. Thermalwässer aus Bohrungen in metamorphen Gebirgen liegen zwar ebenfalls vor, jedoch gibt es in Gneisgebieten im Gegensatz zu den Granitgebieten keine bedeutenden positiven Temperaturanomalien (Abschnitt 4.1).

In „echten Granitwässern“, bei denen es sich gleichzeitig um Thermalwässer mit mittleren Temperaturgradienten von $> 6^\circ \text{ C}/100 \text{ m}$ handelt, sind die Hauptbestandteile bei den Kationen die $\text{Na}(\text{K})$ - oder die $\text{Na}(\text{K})$ - Ca -Ionen und bei den Anionen die Cl - oder die Cl - HCO_3 -Ionen (beispielsweise Fig. 6a u. 6b). Der prozentuale Anteil der Natriumionen an den Kationen und der Chloridionen an den Anionen mag ein Indiz für die Tiefenlage der Herkunft des gefördertten Wassers darstellen.

Verglichen mit Wässern aus granitischen Gebirgen scheinen Wässer aus metamorphen Gebirgen bezüglich der Anionen vielfältiger zusammengesetzt. Die Ursache dürfte darauf beruhen, daß die untersuchten „Gneiswässer“ aus unterschiedlichen Teufen stammen, während es sich bei den vorliegenden „Granitwässern“ streng genommen nur um Wässer aus größeren Tiefen handelt. Von daher unterscheidet sich ein „Gneiswasser“ von einem „Granitwasser“. Dieser Unterschied ist jedoch nicht gesteinspezifisch im eigentlichen Sinn. Er mag gesteinspezifisch dahingehend sein, weil Granite aufgrund ihrer Textur in der Regel zu einer stärkeren Klüftung mit homogenem Klüftnetz neigen als Gneise (I. STÖBER, 1993), so daß in Granitplutonen eine hydraulische Verbin-

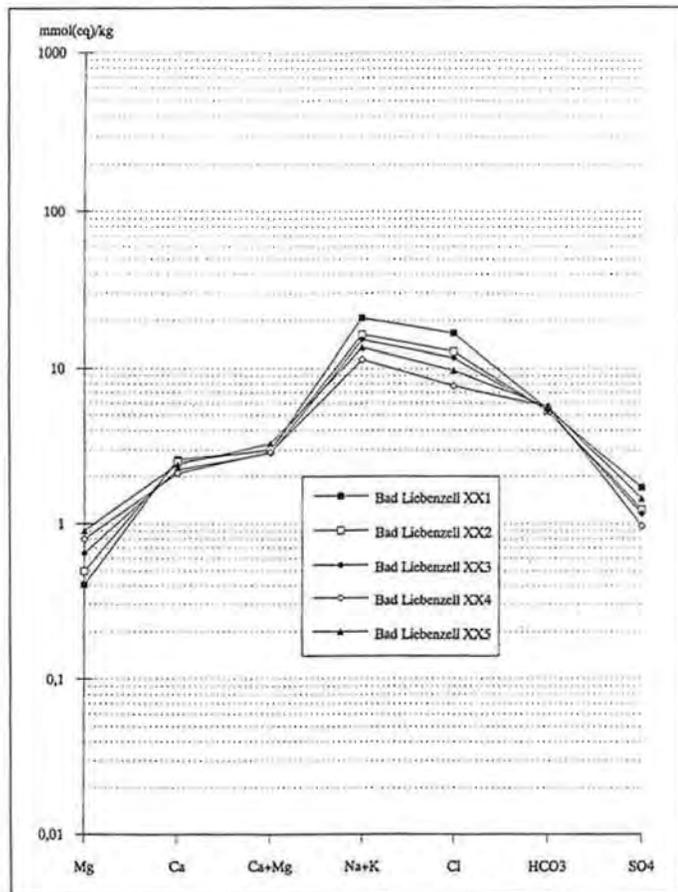


Fig. 6a: Thermalwässer in Bad Liebenzell.
Thermal waters in Bad Liebenzell.

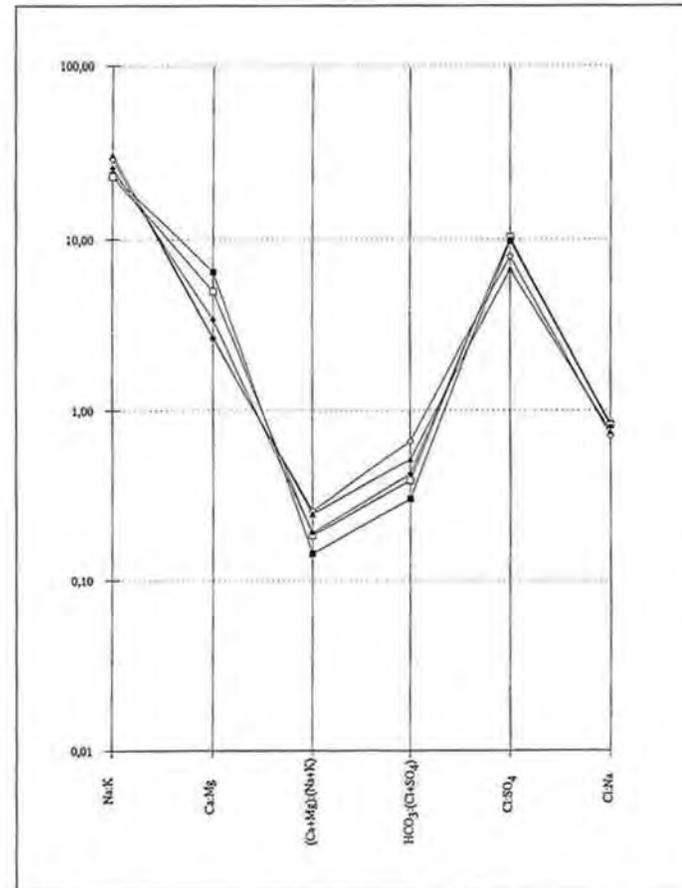


Fig. 6b: Ionenverhältnisse der Thermalwässer in Bad Liebenzell.
Ion status in the thermal waters in Bad Liebenzell.

dung zu größeren Tiefen auf „kurzem“ Weg eher gegeben ist als in metamorphen Gebirgen.

Das Erdalkali-Alkali-Verhältnis und das Hydrogenkarbonat-Salinar-Verhältnis scheint ein gutes Maß zu sein, um Wasser aus flachen bis mittleren Tiefen in Gneisgebirgen gegen Wasser aus granitischen und metamorphen Gebirgen, die thermal sind oder aus größeren Tiefen stammen, abzugrenzen. Bei letzteren liegt das Erdalkali-Alkali-Verhältnis unter $[Ca + Mg]/[Na + K] = 0,5$ und das Hydrogenkarbonat-Salinar-Verhältnis unter $HCO_3/[Cl + SO_4] = 1$. Ähnliches gilt für das Salinar- und das Chlorid-Natrium-Verhältnis. Das Salinarverhältnis liegt bei „Granit-“ und „Gneiswässern“, die thermal sind oder aus größeren Tiefen stammen, oberhalb von $Cl/SO_4 = 1,4$ und das Chlorid-Natrium-Verhältnis oberhalb von $Cl/Na = 0,6$.

4. Überlegungen zur Genese der Thermalwässer, Mineralwässer und Sauerlinge des Schwarzwaldes

Im mittleren bis nördlichen Schwarzwald treten auf engstem Raum niedrig temperierte Mineralwässer und Sauerlinge neben z. T. hoch mineralisierten Thermalwässern zu Tage, wobei die chemische Zusammensetzung beider Wasservorkommen grundlegend verschieden ist. Generell können aus dem kristallinen Grundgebirge nahezu benachbarter Fassungen sehr unterschiedliche Wassertypen gefördert werden.

Die bisherigen Untersuchungen lassen eine Abhängigkeit des gelösten Feststoffgehaltes und des Wassertyps von der Tiefe erkennen. Insbesondere außerhalb der eigentlichen Mineralwasser- und Kohlensäureprovinzen sowie der Gebiete mit bedeutenden Thermalwasseraufstiegen ist ein deutlicher Anstieg der Mineralisation verbunden mit einer Änderung des Wassertyps mit zunehmender Tiefe festzustellen (Tab. 4, Fig. 7). Die entsprechende Tiefenabhängigkeit ist jedoch auch in den Mineralwasser- und Sauerlingsprovinzen sowie in den Gebieten mit Thermalwasseraustritten zu beobachten (I. STÖBER, 1993).

Tab. 4: Wassertypen im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes in Abhängigkeit von der Tiefe. Watertypes in the crystalline basement of the Black Forest in dependence of depth.

| Tiefe | Kationen | Anionen |
|-----------------------------|---|-----------------------|
| oberflächennahe Wässer | $Ca^{2+}-Na^+-(Mg^{2+})$ od. Na^+-Ca^{2+} | $HCO_3^--(SO_4^{2-})$ |
| Wässer aus mittleren Tiefen | Na^+-Ca^{2+} | $SO_4^{2-}-HCO_3^-$ |
| tiefe Wässer | Na^+ | Cl^- |

Oberflächennahe und tiefe Grundwässer bilden kontinuierliche Übergänge, so daß eine eindeutige Grenzziehung oder Einteilung in bestimmte Grundwasserstockwerke nicht möglich ist.

Die für die tiefen Wässer im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes typischen hohen Chloridgehalte sind in großen Tiefen kristalliner Gebirge weltweit zu beobachten. Beispielsweise wurde in der KTB/Oberpfalz bis in > 7000 m u. Gel. ein hochsalin角度 Fluid von Ca-Na-Cl-Charakter erschlossen (R. EMMERMANN & H. RISCHMÜLLER, 1990, P. FRITZ & M. LODEMANN, 1990, mündl. Mitteil. Dr. H. DIETRICH, 1993). In der Forschungsbohrung Urach 3 wurde in 3270 m u. Gel. ein Na-Cl-Fluid mit einer Gesamtsalinität von nahezu 100 g/kg angetroffen (E. ALTHAUS et al., 1985). In den bis zu 4600 m

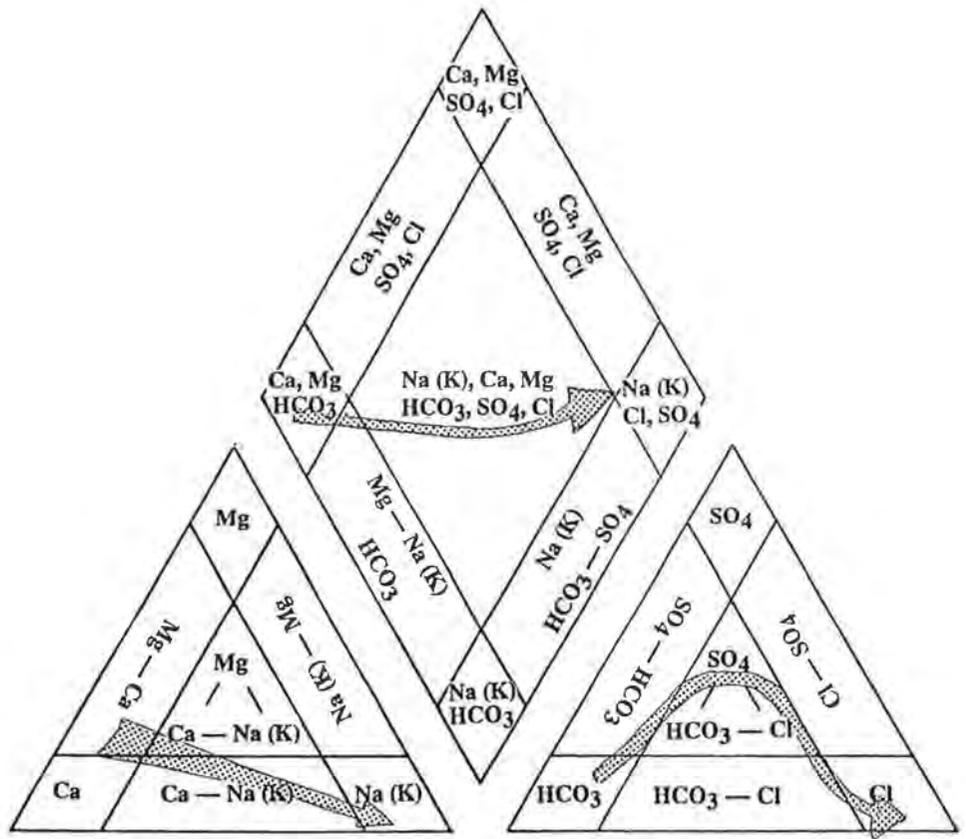


Fig. 7: Schematische Darstellung der Veränderung des Wassertyps mit zunehmender Tiefe im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes.
Schematic illustration of the changing of watertypes with increasing depth in the crystalline basement of the Black Forest.

tiefen HDR-Bohrungen von Los Alamos in Neu Mexiko wurden hochkonzentrierte Na-Cl-Wässer erschlossen (G. A. ZYVOLOSKI et al., 1981). D. K. NORDSTROM et al. (1985) sprechen von bedeutenden Chloridzunahmen unterhalb von 700 m im Stripa Testfeld von Schweden. Im Carnmenellis Granite von Cornwall/England wurden in Zinnminen in Tiefen von bis zu 800 m u. Gel. Chloridgehalte von > 19 g/kg gemessen (W. M. EDMUNDS et al., 1985). Extrem hohe Salinitäten sind aus supertiefen Bohrungen auf dem Kanadischen und Fennoscandischen Schild sowie der Osteuropäischen Tafel bekannt (S. K. FRAPE & P. FRITZ, 1982, 1987, P. FRITZ & S. K. FRAPE, 1983, P. A. NURMI et al., 1988). In der nahezu 13 km tiefen Kola-Bohrung der ehemaligen UdSSR wurden hochkonzentrierte CaCl₂-NaCl-Tiefenwässer erschlossen (Ye. A. KOZLOVSKY, 1984, P. A. NURMI et al., 1988).

4.1. Potentielle Ursachen für eine „Stockwerksgliederung“

Die oberflächennahen Wässer sind dadurch charakterisiert, daß ihr Chemismus im wesentlichen durch die hydrochemische Zusammensetzung der Wiederergänzung

(einschließlich anthropogene Einflüsse) bestimmt wird. Aufgrund der kurzen Verweilzeit dieser Wässer im Untergrund sind die Auswirkungen von Wasser-Gesteins-Reaktionen vergleichsweise gering und auf schnell ablaufende Prozesse beschränkt (siehe auch I. I. CHEBOTAREV, 1955, F. SCHWILLE, 1955, O. A. ALEKIN, 1962, H. SCHOELLER, 1962, DVWK, 1987, G. MATTHESS, 1990, D. GRIMAUD et al., 1990).

Die Grundwasserfließgeschwindigkeit ist in tief liegenden Gesteinsverbänden wegen der extrem niedrigen hydraulischen Gradienten und der Abnahme der Durchlässigkeit mit zunehmender Tiefe sehr gering. Außerdem ist die Erneuerung tiefer Wässer im allgemeinen wesentlich geringer als diejenige oberflächennaher Wässer. Das Wasser ist somit in der Regel alt.

In der Tiefe nimmt die Mineralisation des Grundwassers durch die chemische Reaktion zwischen Wasser und Kontaktgestein im allgemeinen zu. Die Rahmenbedingungen sind durch die mineralogische Zusammensetzung des Gesteins, die Kontaktfläche zwischen Gestein und Wasser, die Verweilzeit im Untergrund, die Ausgangskonzentration des Grundwassers am Anfang der hydrochemischen Entwicklung, die Druck- und Temperaturverhältnisse und die hydrogeologischen Eigenschaften des Grundwasserleiters vorgegeben (DVWK, 1983, DVWK, 1987). Die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges eines festen Körpers in einem Lösungsmittel ist proportional dem Sättigungsdefizit. Da dieses in der Regel mit steigender Temperatur zunimmt, ist ein Anstieg der Konzentration mit der Tiefe zwangsläufig.

Die Ionenverteilung im Grundwasser, wie sie sich als Resultat von Lösungsreaktionen (Verwitterung) ergibt, wird in tiefen Grundwässern häufig durch Ionenaustauschvorgänge weiter modifiziert (F. SCHWILLE, 1953, 1955). Nach R. W. FAIRBRIDGE (1967) ist der Chemismus außerdem eng mit der diagenetischen Entwicklung des Kontaktgesteins verknüpft. Als weiterer Faktor für die Ausbildung von „hydrochemischen Stockwerken“ ist die gravitative Differentiation zu nennen. Die Implosion bzw. Explosion von Flüssigkeitseinschlüssen wird in diesem Zusammenhang ebenfalls diskutiert (z. B. D. K. NORDSTROM et al., 1985).

Die hydrochemischen Veränderungen von Grundwasser im Kontakt mit silikatischen Gesteinen sind eine Folge der Verwitterung der Silikatminerale (Hydrolyse). Die meisten gesteinsbildenden Minerale sind unter Bedingungen, wie sie in oberflächennahen Bereichen der Erdkruste herrschen, thermodynamisch instabil. Die Stabilität der kaliumhaltigen Silikate wie Feldspat oder Muskovit ist gegenüber Verwitterung größer als die der eisen-, calcium- und natriumhaltigen Silikate wie Biotit, Hornblende, Anorthit usw. (P. HENDERSON, 1982, I. MEROLLI et al., 1984). Bei der Lösung von Silikaten werden in erster Linie die Kationen Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} und Fe^{2+} freigesetzt und im Grundwasser angereichert. Das Anion HCO_3^- nimmt ebenfalls zu. Sekundärminerale können ausfallen (inkongruente Lösung). Der pH-Wert steigt im Verlauf der Verwitterungsreaktionen durch den Verbrauch von H^+ -Ionen an (Abschnitt 4.3.2.).

Ein im Wasser erhöhter CO_2 -Gehalt und die damit verbundene pH-Wert-Erniedrigung bewirkt generell eine beschleunigte Silikatverwitterung mit Anreicherung von Kationen im Grundwasser. Der HCO_3^- -Gehalt im Wasser erhöht sich ebenfalls (G. K. PAGENKOPF, 1978, DVWK, 1987). Da die Löslichkeit des CO_2 -Gases mit zunehmendem Druck (merklich ab > 250 m WS) steigt, wird die Löslichkeit von Calcium- und Magnesiumkarbonaten indirekt erhöht (G. MATTHESS, 1990). Die Aktivität der zweiwertigen Kationen (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+}) kann generell soweit ansteigen, daß die Sättigung der entsprechenden Karbonate (Calcit, Dolomit, Siderit) erreicht bzw. überschritten wird und sie aus der Lösung ausfallen. Die Konzentration der zweiwertigen Kationen ist somit begrenzt (Abschnitt 4.3.2.). Anders verhalten sich die einwertigen

Kationen (Na^+ , K^+), deren Löslichkeit wesentlich größer ist und die sich dadurch nahezu unbegrenzt im Wasser anreichern können.

Spezielle mineralogische Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Studie nicht durchgeführt werden. Allgemein gilt, daß Orthoklase und Plagioklase, untergeordnet auch Glimmer, unter Freisetzung von Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ verwittern. Umfangreiche Untersuchungen und Laborversuche am Carnmenellis Granite (Cornwall, England) von W. M. EDMUNDS et al. (1985) zeigen, daß die Hauptquelle für Cl^- und Li^+ der Biotit darstellt, der aber auch Na^+ und Ca^{2+} liefern kann; die Hauptquelle letzterer Kationen ist der Plagioklas-Feldspat (vgl. auch D. GRIMAUD et al., 1990). In Tab. 5 sind durchschnittliche Ionengehalte in Magmatiten inklusive der wichtigsten Minerale, aus denen sie freigesetzt werden können, sowie zum Vergleich die Gehalte im Meerwasser aufgeführt.

Tab. 5: Zusammenstellung von Ionengehalten in Magmatiten und im Meerwasser.
Ion-contents in magmatites and sea-water.

| Ion | Meerwasser mg/kg \equiv mg/dm ³ | Magmatite mg/kg [mg/dm ³] | wichtigste Minerale |
|--------------------|---|--|---|
| Na^+ | 10760 | 28100 [10407] | Plagioklase, Nephelin u. a. |
| K^+ | 387 | 25700 [9519] | Kalifeldspäte, Glimmer, Leucit, Nephelin u. a. |
| Ca^{2+} | 413 | 36200 [13407] | Plagioklase, Amphibolite, Pyroxene, Granate, Epidote, Fluorit u. a. |
| Mg^{2+} | 1294 | 17600 [6519] | Olivine, Granate, Cordierit, Pyroxene, Amphibole, Glimmer u. a. |
| Cl^- | 19353 | 305 [113] | Skapolithe, Sodalith, Apatit, Glimmer, Hornblende, Feldspäte, (Flüssigkeitseinschlüsse) |
| HCO_3^- | 142 | Kohlenstoff: 320 | |
| SO_4^{2-} | 2712 | Schwefel: 410 | einige Feldspatvertreter, (Sulfiderze) |

Chemisch fallen die meisten tiefen Grundwässer, deren Temperatur im allgemeinen deutlich höher ist als die oberflächennaher Grundwässer, unter die Rubrik der Ionenaustauschwässer. Ionenaustauschvorgänge führen in tiefen Grundwasserleitern zu allmählichen systematischen Veränderungen des Grundwasserchemismus. Die Art und der Umfang des Ionenaustausches sind abhängig vom Austauscher, der Belegung der Austauschplätze, der Zusammensetzung der Lösung, der Temperatur und der Größe der wirksamen Oberfläche.

Bei den meisten Tonmineralen finden in natürlichen Grundwässern nur Kationenaustauschprozesse statt (siehe P. SCHACHTSCHABEL et al., 1984, H. J. SCHOELLER & M. H. SCHOELLER, 1985). Kationenumtauschende Eigenschaften haben ferner Glimmer und glimmerartige Minerale, Feldspäte sowie einige andere Minerale. Die Anionen passieren im Gegensatz zu den Kationen die „Austauscher“ mit geringen Ausnahmen nahezu unverändert.

Für die chemische Zusammensetzung der Wässer ist die geochemische Beweglichkeit der Elemente in einer gegebenen chemischen Umgebung wesentlich. Die Kationen Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium gehören zu den sehr löslichen chemischen Elementen. Ihre Beweglichkeit wird mit „genügend beweglich“, bei Kalium nur mit „beweglich“ angegeben. Kalium ist im Grundwasser wegen seiner hohen, nicht

reversiblen Affinität zu Glimmer und Montmorillonit geringer enthalten als Natrium. Trotz der hohen Löslichkeit der meisten Magnesiumverbindungen ist der Magnesiumgehalt im Wasser im allgemeinen niedriger als der des Calciums, wohl auch eine Folge der geringeren geochemischen Häufigkeit des Magnesiums (Tab. 5). Außerdem sorbieren austauschfähige Minerale Magnesium geringfügig fester als Calcium. Die Chlorid- und Sulfationen gehören zu den „sehr beweglichen“ Elementen.

Der pH-Wert bestimmt die Löslichkeit vieler Elemente. Nur einige Ionen, wie beispielsweise die Natrium-, die Kalium- und die Chloridionen, bleiben über die ganze Breite der pH-Werte in Lösung (G. MATTHESS, 1990). Die meisten Metallionen sind in sauren Grundwässern als Kationen löslich, fallen aber mit zunehmendem pH-Wert, d. h. langfristig bei Verwitterungsreaktionen in CO_2 -armen Wässern aus.

Nach G. MATTHESS (1990) ist in gering mineralisierten Wässern die Bindungsfähigkeit der zweiwertigen Kationen (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) stärker als diejenige der einwertigen (K^+ , Na^+ , Li^+). Ionenaustauschvorgänge in tiefen Grundwässern sind somit in der Regel durch den Anstieg der Natriumionenkonzentration bei gleichzeitiger Abnahme der Calciumionenkonzentration charakterisiert (F. SCHWILLE, 1953). Diese allgemeine Abfolge der Bindungskraft kann jedoch bei verschiedenen Austauschern und wechselndem pH-Wert beträchtlich variieren. In hoch konzentrierten Wässern kann sich eine umgekehrte Entwicklung eventuell zu Ca-Cl-Wässern einstellen (W. STUMM & J. J. MORGAN, 1981).

Mit zunehmender Tiefe und unter dem Einfluß der verschiedenen physikalischen und chemischen Vorgänge nehmen der Stoffinhalt und damit die Dichte zu, so daß mehr oder weniger Setzungs- oder Seigerungsprozesse wirksam werden können (gravitative Differentiation). Maßgebend dafür ist vor allem die Ionendichte (B. HÖLTING, 1970, O. A. ALEKIN, 1962), die bei den Anionen in der Reihenfolge HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- ansteigt.

Durch die unterschiedliche Löslichkeit der Wasserinhaltsstoffe verändern sich bei fortschreitender Konzentrationserhöhung der gelösten Stoffe die Anionenverhältnisse völlig (H. SCHOELLER, 1962), so daß sich mit zunehmender Tiefe eine „geochemische Zonierung“ nach den vorherrschenden Anionen ausbildet: $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$.

Die Hydrogenkarbonate sind am wenigsten beständig. Da die Löslichkeit der Kohlensäure mit steigender Temperatur und Konzentration des Lösungsinhaltes abnimmt, werden sie mit zunehmender Tiefe als Karbonate ausgeschieden. Bei der Erdalkalibarbonatbildung scheidet auch Magnesium aus (Dolomitisierung), so daß Magnesium mit zunehmender Tiefe anteilmäßig nur noch sehr gering vertreten ist. Die in mittleren Tiefen erhöhten Sulfatgehalte dürften hauptsächlich der Oxidation von Sulfid (Pyrit) entstammen (z. B. H. SCHMASSMANN et al., 1992, weitere potentielle Quellen vgl. z. B. G. MATTHESS, 1961). Wegen der geringen Löslichkeit können sie mit zunehmender Tiefe als Gips oder Anhydrit ausscheiden und so in großen Tiefen wiederum abnehmen.

Die Konzentrationsabnahme von SO_4^{2-} mit der Tiefe wird allgemein auf die sukzessive Veränderung von oxidierten zu reduzierten Wässern zurückgeführt (Abnahme des Redoxpotentials). Möglicherweise kann ein Teil des Sulfates im anaeroben Milieu mikrobiell zersetzt werden (W. SCHWARTZ, 1958, DVWK, 1988, W. BALDERER et al., 1987). Da die Sulfate meist als Calciumsulfate vorliegen, kann bei dieser Art der Sulfatreduktion Calcium übrig bleiben.

Ein Auftreten von Ca-Cl-dominierten Lösungen ist nur dort möglich, wo keine Verbindungen zu großen Kohlendioxidreservoirs bestehen, da sonst das Calcium als Karbonat gebunden wird. Die stark Ca-haltigen Wässer von Tiefbohrungen auf dem Ka-

nadischen und dem Fennoscandischen Schild sowie auf der Osteuropäischen Tafel enthalten daher kein oder kaum CO_2 . Es überwiegen die Gase CH_4 , N_2 , He , H_2 . Hohe CO_2 -Gasgehalte wurden nur in Na-Cl-Tiefenwässern vorgefunden, wie beispielsweise in der Forschungsbohrung Urach 3 (mehr als 5000 mg/kg).

Berechnungen von H. BEHR (1989) zufolge bereitet die Herleitung der Chloridmengen aus normalen Kristallingesteinen beträchtliche Schwierigkeiten. Geöffnete Flüssigkeitseinschlüsse (R. KLEMD, 1988) als alleinige Lieferanten kommen nicht in Frage, obwohl ein genetischer Zusammenhang zwischen den heute zu beobachtenden freien Fluiden und den sehr viel älteren Paläofluiden nicht abzustreiten ist (vgl. z. B. J. MULLIS & H. A. STADLER, 1986 oder J. MULLIS, 1987).

Untersuchungen von S. LINDBLÖM (1984) am Stripa Granit in Schweden ergaben, daß bei Öffnung aller Flüssigkeitseinschlüsse mit einer Chloridkonzentration von 28 g/l zu rechnen wäre (vgl. auch A. J. ELLIS & W. A. J. MAHON, 1967, D. E. MOORE et al., 1983).

Ein weiterer Prozeß, der in geologisch sehr alten Systemen für sekundäre Salzanreicherung verantwortlich sein kann, ist die radiolytische Zersetzung von Wasser unter Einfluß unterirdischer Neutronenflüsse. Durch die Ionisierung der Wassermoleküle über α -, β -, γ -Strahlung aus den radioaktiven Akzessorien der Gesteine soll u. a. eine relative Cl-Anreicherung bis zur Brine-Konzentration erfolgen können (L. F. VOVK, 1981).

Nach Untersuchungen von H. BEHR & J. GERLER (1987) an sedimentären Tiefenbrines, an Flüssigkeitseinschlüssen des salinaren Typs postvariszischer Mineralisationen, an Basement-Brines, an Wässern aus aktiven Geothermalsystemen und an Meerwasser ist es sehr wahrscheinlich, daß Formationswässer aus dem ehemaligen sedimentären Deckgebirge in das geklüftete kristalline Grundgebirge gravitativ abgesunken sind und daß deren Konzentration durch Wechselwirkungen mit dem Gestein zusätzlich angestiegen ist.

Somit existiert ein sehr komplexes Bild der möglichen Genese von Grundgebirgsolen. Allerdings deutet die Tatsache, daß alle bisher bekannten salinaren Tiefenwässer in kristallinen Gesteinen einen sehr ähnlichen Chemismus aufweisen, auf einen globalen Kontrollmechanismus, der wahrscheinlich in den Wasser-Gesteins-Reaktionen im kristallinen Milieu zu suchen sein dürfte.

4.2. Thermalwässer

Die bedeutenden und seit alters bekannten Thermalwässer im Schwarzwald sind an granitische Gebirge gebunden. „Natürliche“ Thermalwasseraustritte kommen im nord- und südschwarzwälder Granitpluton vor.

Bei Thermalwässern muß unterschieden werden zwischen Wässern aus Bohrungen, die vor ihrer Erschließung keine freien Austritte besaßen (beispielsweise Bad Herrenalb I, Böblingen 2, Schramberg) – vor der Erschließung möglicherweise nahezu stagnierten – und Wässern mit freien Austritten, sogenannte „natürliche“ Thermalwasseraustritte (beispielsweise Baden-Baden, Bad Wildbad, Bad Liebenzell, Bad Säckingen, Badenweiler – südlich von Freiburg gelegen), die einer ständigen, wenn auch langsamen Zirkulation unterworfen sind. Wahrscheinlich weisen deshalb erstere in der Regel höhere Feststoffgehalte auf. Die Höhe der Mineralisation ist in den Thermalwasserprovinzen generell sehr unterschiedlich. Nach Untersuchungen von I. STÖBER (1993) ist auch bei den Thermalwässern mit der Tiefe eine Zunahme der Natrium- und Chloridanteile festzustellen.

4.2.1. Geotemperaturen, Sättigungszustände

Mit Hilfe sogenannter Geothermometer lassen sich aus den hydrochemischen Analysendaten Rückschlüsse auf die Temperatur der Lagerstätte (Geotemperatur), der das Wasser letztlich entstammt, ziehen. Die Berechnung basiert auf gewissen Voraussetzungen. Beispielsweise muß ein temperaturabhängiges, thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Wasser und Kontaktgestein vorliegen, und es muß eine Mischung mit oberflächennahem Wasser ausgeschlossen sein. Weitere Forderungen sind z. B. in R. O. FOURNIER et al. (1974) aufgeführt.

Das klassische Geothermometer ist das SiO_2 -Geothermometer. Da das Angebot von SiO_2 im Wasser im Bereich von CO_2 -Austritten stärker von der Verwitterung als von der temperaturabhängigen Ausfällung SiO_2 -haltiger fester Phasen bestimmt wird, kann dieses Verfahren nur für Wässer ohne nennenswerte CO_2 -Gehalte angewandt werden. Für die Anwendung des SiO_2 -Geothermometers muß die SiO_2 -Modifikation (amorphes SiO_2 , Chalzedon, Quarz), die die SiO_2 -Konzentration im Wasser bestimmt, bekannt sein. Im vorliegenden Fall wurde von der SiO_2 -Modifikation Quarz ausgegangen.

Die Kationengeothermometer wie das NaK-, das NaLi- oder das NaKCa-Geothermometer basieren auf der Temperaturabhängigkeit von Ionenaustauschreaktionen. Die Ionenaustauschgleichgewichte stellen sich jedoch erst bei Temperaturen von $> 150^\circ \text{C}$ ein, weshalb eine Anwendung bei Temperaturen von $< 100^\circ \text{C}$ generell nicht möglich ist (R. O. FOURNIER, 1981). Das MgLi-Geothermometer ist relativ neu und basiert auf der Zunahme des Lithiumgehaltes und auf der Abnahme des Magnesiumgehaltes mit wachsender Temperatur (D. K. NORDSTROM et al., 1985). Es soll bereits ab Temperaturen von 40°C einsetzbar sein. Für die untersuchten Wässer lieferte es unplausible Ergebnisse.

Für verschiedene Thermalwässer wurde versucht, mit Hilfe der Geothermometer die Temperatur der Lagerstätte zu bestimmen. In Tab. 6 ist eine Auswahl der ermittelten Geotemperaturen zusammengestellt. In Spalte 4 sind die daraus ermittelten potentiellen Lagerstättentiefen aufgeführt. Die Berechnung basiert auf der Annahme einer mittleren Jahrestemperatur an der Erdoberfläche von 7°C und einem mittleren ungestörten geothermischen Gradienten von $2,8^\circ \text{C}/100 \text{ m}$, wie er sich aus dem mittleren im

Tab. 6: Berechnete Geotemperaturen und daraus abgeleitete potentielle Lagerstättentiefen.
Computed geo-temperatures and derived potential depths of deposits.

| Bohrung | Fördertemperatur [$^\circ \text{C}$] | Geotemperatur aus SiO_2 [$^\circ \text{C}$] | pot. Lagerstättentiefe [m u. Gel.] |
|------------------|---|---|---------------------------------------|
| Baden-B. Pfl.1 | 61,2 | 101 | 3400 |
| Baden-B. Pfl.2 | 53,6 | 101 | 3400 |
| Herrenalb TB1 | 26,3 | 27 | 700 |
| Wildbad B.III | 40,2 | 66 | 2100 |
| Wildbad B.IV | 40,1 | 74 | 2400 |
| Wildbad B.V | 35,8 | 73 | 2400 |
| Wildbad Qu.36 | 39,4 | 71 | 2300 |
| Liebenzell XX1 | 28,0 | 71 | 2300 |
| Liebenzell XX2 | 21,9 | 64 | 2000 |
| Liebenzell XX3 | 23,7 | 63 | 2000 |
| Liebenzell XX5 | 24,1 | 60 | 1900 |
| Säckingen Badqu. | 30,4 | 35 | 1000 |
| Schramberg | 27,0 | 42 | 1300 |
| Teinach Otto-Th. | 26,3 | 71 | 2300 |

Schwarzwald gemessenen Wärmestrom und der Wärmeleitfähigkeit für Granite abgeleitet. Mit Ausnahme des in Bad Herrenalb in der TBI geförderten Wassers stammen demnach alle Thermalwässer aus großen Teufen, steigen auf, um letztlich in wesentlich geringerer Tiefe von Bohrungen erschlossen zu werden. Die ermittelten potentiellen Lagerstättenteufen sind beträchtlich größer als die von H. KIDERLEN (1953) angegebenen „Herdtiefen“.

Programme der WATEQ-, PHREEQE- oder SOLMINEQ-Familie gestatten die Berechnung der Speziesverteilung natürlicher, komplex zusammengesetzter Wässer sowie der Sättigungsindizes gegenüber bestimmten Mineralen durch sukzessive Approximation. Auswirkungen von Druck- und Temperaturänderungen auf den Sättigungszustand der Lösung, hervorgerufen durch die Entnahme der Wasserprobe aus ihrem natürlichen Milieu, können mit Hilfe hydrogeochemischer Modellprogramme korrigiert werden. Programme aus der PHREEQE- und SOLMINEQ-Familie bieten außerdem umfangreiche Möglichkeiten für weitere Modellierungen (DVWK, 1992, F. J. PEARSON et al., 1989, H. SCHMASSMANN et al., 1984, 1992).

Mit Hilfe des Computerprogrammes PHREEQE (D. L. PARKHURST et al., 1980) wurde der chemische Istzustand ausgewählter Wässer mit dem theoretischen Gleichgewichtszustand verglichen, d. h. es wurde untersucht, inwieweit die Konzentration einzelner Inhaltsstoffe in den Wässern durch die Löslichkeit von Primär- und Sekundärmineralen kontrolliert wird.

Der Zustand einer chemischen Reaktion wird durch den Logarithmus des Verhältnisses von Reaktionsquotient und Gleichgewichtskonstanten beschrieben. Negative Werte bedeuten Untersättigung des Wassers in Bezug auf das entsprechende Mineral, was impliziert, daß die feste Phase gelöst werden kann. Positive Werte beschreiben eine Übersättigung mit potentiell Ausfällen der festen Phase. Wird der Wert 0 erreicht, so ist das Wasser gesättigt.

Im Gegensatz zu den Wässern aus den Mineralwasser- und Kohlensäureprovinzen sind die Thermalwässer des Schwarzwaldkristallins in Bezug auf Quarz leicht unter- bis leicht übersättigt und in Bezug auf amorphe Kieselsäure gesättigt bis leicht untersättigt. Die Übersättigung gegenüber dem primär im Kontaktgestein vorhandenen Quarz dürfte in diesem Fall auf der Lösung von Quarz bei den erhöhten Temperaturen beruhen.

In Bezug auf Muskovit sind die Thermalwässer, ausgenommen Bad Säckingen, übersättigt. Bezüglich Chlorit sind sie mit Ausnahme der Wässer von Baden-Baden stark untersättigt und gegenüber den Tonmineralen und Verwitterungsprodukten Kaolinit, Ca-Montmorillonit und Illit mit Ausnahme einiger Säckinger Thermalquellen deutlich übersättigt. In Bezug auf die Minerale der Plagioklasgruppe Albit und Anorthit sowie gegenüber der Kalifeldspatvarietät Adular sind die Thermalwässer teilweise übersättigt; die Wässer von Bad Säckingen scheinen generell untersättigt, die Thermalwässer von Baden-Baden generell übersättigt zu sein.

Die Fluoridgehalte der Thermalwässer scheinen unabhängig von der Fördertemperatur, möglicherweise daher auch unabhängig von der Tiefe zu sein. Die Thermalwässer sind bezüglich Fluorit (CaF_2) teilweise über- teilweise untersättigt.

Anders als bei den Mineralwässern und Sauerlingen sind hier bei den sekundär gebildeten Karbonaten (Calcit, Dolomit usw.) keine Übersättigungen feststellbar. Bezüglich Calcit sind die Thermalwässer gesättigt bis leicht untersättigt, bezüglich Dolomit, Siderit oder Rhodochrosit in jedem Fall untersättigt. Auf den Fig. 8a und 8b sind die Sättigungsindizes gegenüber Calcit und Dolomit für alle, d. h. auch für die Mineralwässer und Sauerlinge, mit dem Programm PHREEQE untersuchten Wässer in Abhängig-

keit von der Fördertemperatur aufgetragen. „Übersättigungen“ treten nur bei den niedrigen Temperaturen, d. h. bei den Mineralwässern und Sauerlingen auf.

Sämtliche Thermalwässer sind an Gips und Anhydrit deutlicher untersättigt als die Mineralwässer und Sauerlinge. Bezüglich vieler Schwermetallhydroxide, -oxide, -sulfate oder -sulfide (Pyrit, Braunstein, Zinkspat, Bleiglanz, Zinkblende usw.) und gewisser Inselsilikate (Olivin, Willemit) sind auch diese Wässer deutlich untersättigt und an Eisenoxid und -hydroxid (Hämatit, Geothit) übersättigt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung passen zu den Befunden der geologischen Aufnahmen der Thermalwasserbohrungen. Offene Klüfte sind teilweise mit Quarz-, Hämatit- oder Geothitmineralen besetzt. Dolomitkristalle wurden nicht beobachtet.

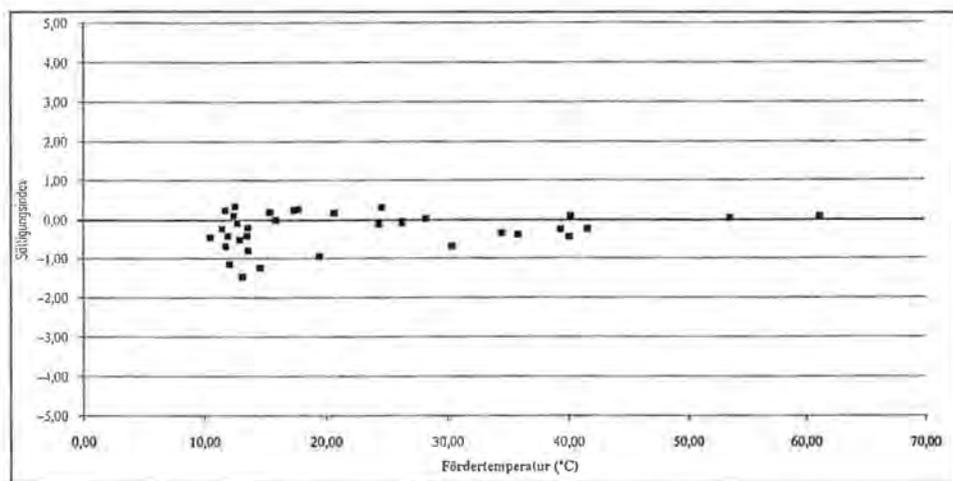


Fig. 8a: Sättigung gegenüber Calcit in Abhängigkeit von der Fördertemperatur.
Saturation of calcit in dependence of temperature.

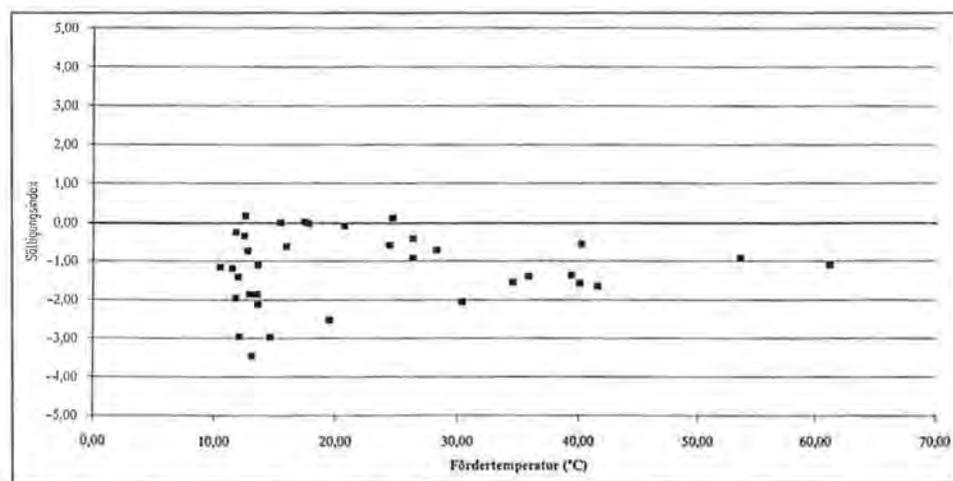


Fig. 8b: Sättigung gegenüber Dolomit in Abhängigkeit von der Fördertemperatur.
Saturation of dolomit in dependence of temperature.

Calcitabscheidungen sind lediglich bei der Thermalwasserbohrung Wildbad B.VI (einer Erkundungsbohrung) und bei den Bohrungen von Baden-Baden festgestellt worden. Die Calcitkristalle innerhalb von Klüften der Bohrung Wildbad B.VI traten jedoch weit unterhalb und außerhalb des „Thermalwasserlieferanten“ im Bereich des Wildbad-Granites, der als „Stauhorizont“ fungiert, auf.

Die Thermalwässer der Bohrungen Pflutterloch 1 und 2 von Baden-Baden scheinen nach den Untersuchungen mit dem Programm PHREEQE an Quarz leicht übersättigt und an Calcit gesättigt zu sein. Dieses Ergebnis paßt zu den Beobachtungen von Abscheidungen kieselensäurehaltiger Sinterkalke im Bereich der alten Thermalwasseraus-tritte von Baden-Baden.

4.2.2. Diskussion früherer Modellvorstellungen zur Genese der Thermalwässer

Bereits seit Mitte der 20er Jahre dieses Jahrhunderts beschäftigt man sich intensiv mit der Frage der Herkunft der Thermalwässer des Schwarzwaldes. Zur Erklärung der Genese der Thermalwässer wurden bislang mehrere Theorien herangezogen, von denen sich im Laufe der Zeit für die nordschwarzwälder Thermen von Baden-Baden, Bad Wildbad und Bad Liebenzell folgende These durchsetzte: In der Tiefe treffen zwei verschiedene Wasserströme zusammen; der erste entstammt den mit salzigen Porenwässern erfüllten tertiären Gesteinen des Oberrheingrabens; der andere Wasserstrom wird durch im Kristallin des Hochschwarzwaldes einsickernde Niederschlagswässer gespeist (W. CARLÉ, 1975, 1982, O. GEYER & M. GWINNER, 1986). Bislang nicht „geklärt“ erscheint die Herkunft der salinaren Komponente der südschwarzwälder Thermen von Bad Säckingen. Diskutiert werden die Herkunft aus dem in der Nordschweiz anstehenden Muschelkalk, Buntsandstein oder Rotliegenden, die Herkunft aus dem Dinkelberg sowie die Herkunft aus dem Permokarbondrog inclusive dem unterlagernden und seitlich begrenzenden kristallinen Grundgebirge.

Die meisten Erklärungsversuche zur Herkunft der Thermalwässer sind aus hydraulischer, thermischer und hydrogeologischer Sicht aus folgenden Gründen eher unwahrscheinlich:

- Fast immer handelt es sich um „verschiedene Wasserströme“ (Thermalwasser und Salzwasser), die aus unterschiedlichen Richtungen stammend sich im Bereich einer „hydraulischen Barriere“ vereinigen und an einer Stelle aus dem Gebirge als „Mischwasser“ austreten.
- Die Austrittsstellen der Thermalwässer im Nordschwarzwald liegen um bis zu 300 m höher als das Rheintal (Baden-Baden: 70 m, Bad Wildbad: 300 m, Bad Liebenzell: 200 m). In den tertiären Gesteinsverbänden des Oberrheingrabens, aus denen die „salinare Komponente“ stammen soll, müßte ein entsprechend hohes hydraulisches Potential vorliegen.
- Das ungewöhnlich hohe hydraulische Potential müßte unterirdisch entlang der Migrationswege im kristallinen Grundgebirge bis zur Austrittsstelle in Bad Liebenzell über eine Strecke von mindestens 40 km (Luftlinie) wirksam sein.
- Nach den geologischen Gegebenheiten in Bad Wildbad zu urteilen, strömt das „Mischwasser“ den Austrittsstellen aus südöstlicher Richtung zu. Eine westliche Komponente aus Richtung Oberrheingraben ist nicht erkennbar.
- Gering mineralisiertes Niederschlagswasser kann ohne „Aufmineralisation“ nicht in größere Tiefen einsickern, da durch die Temperaturzunahme – trotz paralleler Druckzunahme – die Dichte des einsickernden Wassers abnimmt, was einem Auftrieb gleichkäme (I. STÖBER, 1994).

- Die aus der Literatur bekannten „Aufheiztiefen“ für die Thermalwässer sind verglichen mit den gemessenen Fördertemperaturen und den daraus ermittelten Tiefen in der Regel wesentlich zu gering (Tab. 7). Diesen Berechnungen wurde ein für kristalline Gesteine typischer ungestörter Temperaturgradient von $\text{grad}T = 2,8^\circ \text{C}/100 \text{ m}$ zugrunde gelegt. Bei den auf diese Weise ermittelten Tiefen handelt es sich um Minimalwerte, da die Berechnung auf der Fördertemperatur basiert. Die Differenzen zwischen den „Aufheiztiefen“ und den aus „Geotemperaturen“ berechneten Lagerstättentiefen (Tab. 6) sind noch größer.

Tab. 7: Aufheiztiefen verglichen mit Mindesttiefen, berechnet aus den Fördertemperaturen. [] Quelle: 1 GEOLOGISCHES LANDESAMT (1956), 2 BILHARZ (1934), 3 H. KIDERLEN (1953), 4 W. CARLÉ (1975), 5 GEOLOGISCHES LANDESAMT (1981), 6 W. CARLÉ (1982).
Heating depth compared with minimum depth, computed from temperatures of pumped water. [] Literature: 1 GEOLOGISCHES LANDESAMT (1956), 2 BILHARZ (1934), 3 H. KIDERLEN (1953), 4 W. CARLÉ (1975), 5 GEOLOGISCHES LANDESAMT (1981), 6 W. CARLÉ (1982).

| Ort | Aufheiztiefe (m) | max. Förder- temperatur ($^\circ\text{C}$) | Mindesttiefe (m) |
|----------------|------------------|---|------------------|
| Bad Säckingen | 600– 700 [1] | 30,4 | 1100 |
| Baden-Baden | 1200–1800 [2] | 61,2 | 2200 |
| | ≥ 2000 [3] | | |
| | 550– 600 [4, 5] | | |
| Bad Liebenzell | > 700 [3] | 28,1 | 1000 |
| Bad Wildbad | > 1100 [3] | 41,6 | 1500 |
| | 1100 [6] | | |

Für die Erkundung der Herkunft der natürlich austretenden Thermalwässer sind die Gemeinsamkeiten zwischen den einzelnen Thermen von zentraler Bedeutung:

- **Geographische und geologische Lage:** Die Thermalwässer treten stets in Talnähe, am Fuße eines höheren Gebirges aus. Vereinzelt können die Quellen durch „hydrogeologische Barrieren“ zum Austritt einige Zehnermeter über Talgrund (Baden-Baden, Badenweiler) gezwungen werden. Die Lage der Austrittsstellen der Thermalwässer wird häufig durch gering durchlässige Deckschichten oder große Störungen mitbestimmt. Die Thermalquellen treten beispielsweise dort aus, wo die Deckschichten durch Erosion entfernt oder durch tektonische Kräfte unterbrochen wurden und somit als Abdichtung unwirksam sind.
- **Temperatur:** Da die Temperatur der austretenden Wässer stark erhöht ist, müssen die Wässer – zumindest ein Teil dieser Wässer – aus größeren Tiefen der Erdkruste stammen. Die Austrittstemperatur gibt Hinweise über die Tiefe der „Lagerstätte“. Zum Charakteristikum natürlicher Thermalquellen gehört es, daß die Rate des aufsteigenden Tiefenwassers beträchtlich ist, denn der durch den Tiefenaufstieg von Wasser nach oben transportierte Wärmestrom muß größer als der horizontale Abtransport durch die Wärmeleitfähigkeit des Gebirges sein.
- **Chemismus:** Sämtliche Thermalwässer zeichnen sich durch niedrige Gehalte an freier Kohlensäure aus, obwohl sich unmittelbar südlich der nordschwarzwälder Thermen die Kohlensäureprovinzen des Schwarzwaldes anschließen. Bei den Kationen sind die Natriumionen überaus stark vertreten. Bei den Anionen sind es in der Regel die Chloridionen. Die Feststoffgehalte der Thermalwässer sind im allgemeinen be-

trächtlich. Dem Chemismus der Thermalwässer nach zu urteilen, stammen sie aus größeren Tiefen (Abschnitt 3.1.).

- **Gesteinsverbände:** Die Gesteinsverbände, aus denen die Thermalwässer austreten, zeichnen sich durch hohe Durchlässigkeiten aus, die keine Abnahme mit zunehmender Tiefe erkennen ließen (I. STÖBER, 1993). Die guten hydraulischen Eigenschaften können ein Aufsteigen und Austreten größerer Wassermengen über längere Zeiten ermöglichen. Die Wasserwegsamkeiten müssen bis in größere Tiefen ähnlich gut ausgebildet sein. Als Thermalwasserleiter kommen beispielsweise stark geklüftete Gebirge mit gleichmäßig verteilten Klüften und/oder tief reichende, hochdurchlässige Störungszonen mit gutem hydraulischen Anschluß an das „Nebengestein“, d. h. mit Drainagewirkung eines großen Gebirgsbereiches, in Frage. Die Thermalwässer benutzen bevorzugt granitische Gebirge als Zirkulationsmedien, da diese in der Regel besonders stark durchlässig sind.
- **Durchlässigkeitsunterschiede:** Die Thermalwässer scheinen zu einem Aufstieg und zu einer gewissen Einengung im Sinne einer Sammlung und Drainage durch unterirdische „hydraulische Barrieren“ einerseits und Gesteinsverbände mit bevorzugter hydraulischer Leitfähigkeit andererseits gezwungen zu werden. Die hohen Ergiebigkeiten der Thermalquellen wären ansonsten bei den relativ geringen Neubildungsraten des kristallinen Grundgebirges nicht erklärbar. Den „hydraulischen Barrieren“ sind Grenzen zu geringer durchlässigen Gesteinen, abdichtenden Störungen, Gräben u. ä. zuzurechnen.

4.2.3. Modellvorstellung für die Tiefenzirkulation von Wässern und die Genese der Thermalwässer

In einem großräumig überwiegend homogenen isotropen Aquifer entsteht in Abhängigkeit von der Topographie des Geländes und der dadurch erzeugten hydraulischen Potentialdifferenz entweder ein großregionales, einheitliches Zirkulationssystem oder es entstehen mehrere lokale Zirkulationssysteme. Austrittsgebiete mit positiver Wasserbilanz, anormal hohem Temperaturgradienten, supernormalem Druck und möglichen Abscheidungen im Bereich der Wasseraustritte wechseln mit Neubildungsgebieten (subnormaler Druck, anormal niedriger Temperaturgradient). In Neubildungsgebieten erbohrtes Wasser ist im allgemeinen im Gegensatz zu Austrittsgebieten gering mineralisiert. In Zonen nahezu stagnierenden Grundwassers können besonders stark mineralisierte Grundwässer auftreten (J. TOTH, 1962, W. CARLÉ, 1963, 1964). Nach L. I. CHEBOTAREV (1955) ändert sich der Grundwassertyp vom Neubildungs- zum Austrittsgebiet von bikarbonatisch über sulfatisch nach chloridisch.

Derartige großräumige Strömungsvorgänge scheinen auch auf anisotrope und inhomogene Aquifere übertragbar. Die Theorie des sogenannten Cross-Formation-Flow (J. TOTH, 1980) wurde beispielsweise auf die Grabenfüllung des Oberrheintales inklusive der Vogesen- und Schwarzwaldränder zur Erklärung der sekundären Migration von Kohlenwasserstoffen übertragen. Nach Berechnungen mit numerischen Programmen durch die BGR/Hannover und das BRGM/Orléans sind derartige Zirkulationswege über „Schichtgrenzen“ hinweg möglich.

Wird das Modell eines topographisch initiierten Fließens auf das kristalline Grundgebirge des Schwarzwaldes übertragen, so gehören die Gebiete mit natürlich vorhandenen Thermalquellen zu den „Austrittsgebieten“; den „Neubildungsgebieten“ wären weite Teile des Grundgebirges zuzurechnen. Tiefenaufstiege mit oberflächennahen Wasseraustritten sind im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes relativ selten. Zu

den „Austrittsgebieten“ gehören die granitischen Gebirge mit Thermalwasseraustritten wie beispielsweise Baden-Baden, Bad Wildbad, Bad Liebenzell, Badenweiler, Bad Säckingen aber auch Störzonen mit Austritten von hochmineralisierten vorwiegend Na-Cl-Wässern. Bei den „Neubildungsgebieten“ erfolgt nicht in jedem Fall eine tatsächliche Erneuerung von „Tiefenwasser“, vielmehr dürften in den meisten Fällen flache Zirkulationen vorliegen.

Eine tatsächliche Erneuerung von „Tiefenwasser“ kann nur dort erfolgen, wo die „Antriebskraft“, d. h. die topographische Höhendifferenz zwischen „Neubildungsgebiet“ und „Austrittsgebiet“, die Reliefenergie sowie die Fläche des „Neubildungsgebietes“, entsprechend groß ist, so daß eine Zirkulation in größere Tiefen ermöglicht wird. Für die Thermalwassergebiete von Baden-Baden, Bad Wildbad, Bad Liebenzell, Badenweiler und Bad Säckingen treffen diese Kriterien zu. Die Höhendifferenzen zwischen den höchsten Erhebungen in den „Neubildungsgebieten“ und den Thermalwasseraustrittsstellen betragen mehrere hundert Meter. Deutlich sind zwei Gruppen zu unterscheiden. Bad Liebenzell sowie Bad Wildbad einerseits mit Höhendifferenzen um bis zu 500 m und Bad Säckingen sowie Baden-Baden andererseits mit Höhendifferenzen um 700 m und mehr. Die Reliefenergie zum „Hinterland“ ist in allen Thermalwassergebieten sehr groß.

Die Neubildungsrate im kristallinen Grundgebirge ist sehr gering. G. MATTHESS & K. UBELL (1983) geben beispielsweise 60–95 mm/a an. Diese Angaben beschränken sich jedoch auf den oberflächennahen Teil des kristallinen Grundgebirges. Der Erneuerung von Tiefenwasser müssen wesentlich geringere Raten zugrunde gelegt werden. Die tatsächlichen Einzugsgebiete der Thermalquellen sind daher beträchtlich größer als die aus der oberflächennahen Neubildungsrate abschätzbaren Flächen; sie dürften einige 10er km² Größe erreichen. Das unterirdische, intramontane Einzugsgebiet kann für alle Thermalwasserquellen nur grob umrissen werden. Außerdem können in Abhängigkeit von der Entnahmemenge, der Anzahl und Anordnung der Förderbohrungen zusätzliche „Bereiche“ aktiviert werden, die dann am „Kreislauf“ teilnehmen. Dem weiteren „Hinterland“ kommt primär die Aufgabe eines „Druckpolsters“ zu. Zum einen dürften bei tiefen Wässern große Teile nahezu stagnieren, möglicherweise auch deshalb, weil es an geeigneten Austrittsgebieten mit entsprechenden Durchlässigkeiten mangelt; zum anderen dürften des öfteren relativ flache Zirkulationen oberflächennaher Wässer vorliegen, die ihrerseits im Gleichgewicht stehen.

Eine weitere wichtige Voraussetzung für die Entstehung natürlicher Thermalquellen besteht in der „Sammlung“ bzw. „Bündelung“ des über die eigentliche Neubildung in die Tiefe vorgedruckenen Wassers. Dazu sind „hydraulische Barrieren“ einerseits und Gesteinsverbände mit höherer hydraulischer Leitfähigkeit andererseits notwendig. Möglicherweise wird ein Eindringen in große Tiefen ins Gebirge hinein durch eine reliefbedingte Temperaturanomale mit resultierender k_f -Wert-Anisotropie begünstigt (I. STÖBER, 1994). Für die einzelnen Thermalquellen sind nachstehende Modelle denkbar:

- **Baden-Baden:** Das aus südlichen bis südöstlichen Richtungen in größeren Tiefen nach N bis NW unter die Lichtentaler Senke strömende Wasser trifft wahrscheinlich auf Höhe des Battert Horstes auf große SW-NE-streichende Störungen. Diese stellen einerseits eine „hydraulische Barriere“ dar und verhindern ein weiteres Abströmen in Richtung Rheingraben; andererseits wird aufgrund der bereichsweise hohen Durchlässigkeit innerhalb der Störung(en) ein Aufsteigen von Thermalwasser ermöglicht.

- **Bad Wildbad:** Das hoch durchlässige Gebirge aus Kegelbach- und Forbachgranit (H. MAUS & K. SAUER, 1972) übernimmt die Funktion eines Drainagekörpers. In Bad Wildbad ist zwischen einem oberflächennahen und einem tiefen Thermalwasserabstrom zu unterscheiden. Der oberflächennahe Thermalwasserabstrom erfolgt aus SE bis ESE unterhalb des sogenannten Meisterrückens in Richtung Eberhardsbad. Das gneisähnliche Gebirge aus Wildbadgranit dürfte die Funktion einer „hydraulischen Barriere“ ausüben. Durch das Auskeilen des höher durchlässigen Gesteinsverbandes im NW in Verbindung mit dem Absinken des geringer durchlässigen Gebirges in südöstliche Richtungen wird ein Aufstieg von Thermalwasser ermöglicht. Die Quellgebiete liegen dort, wo die gering durchlässigen Deckschichten des Rotliegenden fehlen.
- **Bad Liebenzell:** Das Thermalwasservorkommen von Bad Liebenzell ist an das sehr gut durchlässige granitische Gebirge mit hydraulisch besonders leitfähigen Störungen bzw. kleineren Grabenstrukturen gebunden. Der Thermalwasserlieferant wird von den mächtigen Deckschichten des Buntsandsteins, bereichsweise auch des Rotliegenden bedeckt und ist somit der direkten Beobachtung entzogen. Die Störungen (Gabenstrukturen) im granitischen Gebirge dürften bis in größere Tiefen reichen und somit einerseits eine „hydraulische Barriere“ für einen weiteren Abstrom des aus südlichen bis westlichen Richtungen strömenden Thermalwassers darstellen. Andererseits dürften die Störungen aufgrund ihrer hohen Leitfähigkeit für den Tiefenaufstieg benutzt werden, d. h. sie sorgen für eine Sammlung und Umlenkung des Thermalwasserstromes. Der natürliche Austritt der Quellen erfolgt dort, wo die abdichtenden Deckschichten geringer mächtig und/oder durch Bruchtektonik stark geklüftet sind.
- **Bad Säckingen:** Das aus nördlichen bis nordöstlichen Richtungen in größerer Tiefe nach S strömende Wasser trifft unterhalb der sedimentären Deckschichten der Nordschweiz auf eine hydraulische Barriere, d. h. auf ein Gebiet geringerer Durchlässigkeit. Dabei könnte es sich beispielsweise um die südliche Begrenzung des Granitplutons gegen das geringer durchlässige metamorphe Gebirge oder um den Nordrand des nordschweizer Permokarbondrogens handeln. Das Thermalwasser steigt dort auf, wo die auf dem Granitpluton im S lagernden abdichtenden Schichten des Rotliegenden nach N auskeilen. Begünstigt wird der Aufstieg des Thermalwassers durch die hohe Durchlässigkeit des granitischen Gebirges mit seinen Verwerfungsspalten, wie sie beispielsweise bei den Sanierungsarbeiten an der Badquelle angefahren wurden.

Auf dem äußerst langsamen Weg des Regenerationswassers in immer größere Tiefen nimmt das Wasser die Temperatur des umgebenden Gebirges an, tritt mit ihm chemisch gesehen in Wechselwirkung und verändert seinen Habitus. Isotopenuntersuchungen, die eventuell Hinweise zum Alter der Wässer liefern könnten, liegen leider nicht vor. Die von I. I. CHEBOTAREV (1955) postulierte Abfolge der Grundwassertypen vom „Neubildungs-“ zum „Austrittsgebiet“ ist nach den bisherigen Untersuchungen über die Änderung des Wassertyps mit zunehmender Tiefe auch für das kristalline Grundgebirge des Schwarzwaldes zutreffend.

Das „Regenerationsgebiet“ ist durch vorwiegend Ca-Na-HCO₃- oder Na-Ca-HCO₃-Wässer gekennzeichnet, das „Austrittsgebiet“ durch den Chemismus der Tiefenwässer mit einer Vormacht der Na-Cl-Ionen (Fig. 9).

Die maßgebliche Ausbreitung und eigentliche Tiefenzirkulation dürfte weitgehend allein in Granitgebirgen erfolgen, die sich durch ihre intensive Klüftung und demzufolge größere Durchlässigkeit deutlich vom „Nebengestein“ abheben. Der Wasseraufstieg

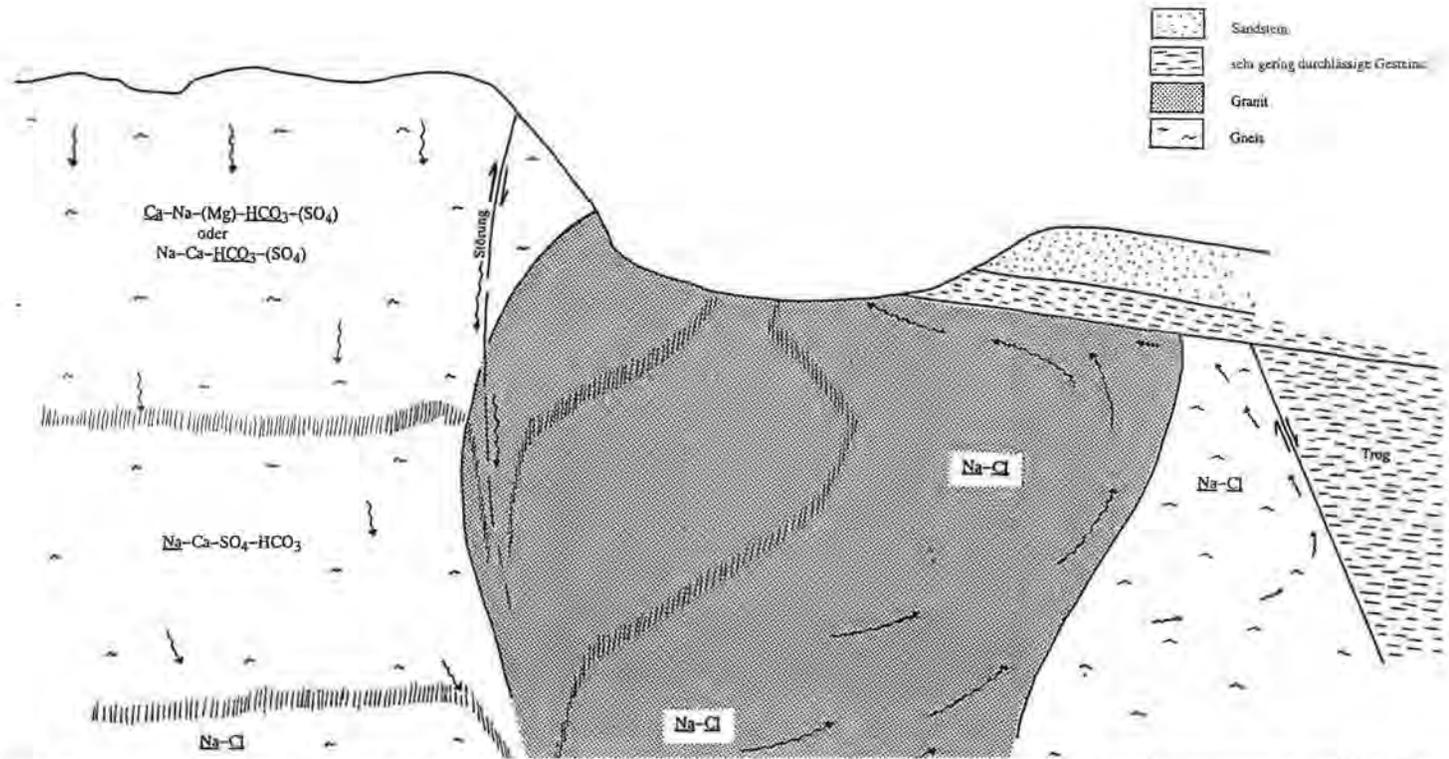


Fig. 9: Schemadarstellung zur Illustration der Tiefenabhängigkeit von Grundwassertypen, der Zirkulation von Grundgebirgswässern und der Thermalwässer.
 Schematic illustration of the depth-dependence of groundwater types, of the circulation of basement-rock waters and of thermal waters.

ergibt sich als Folge des ständigen Nachschubes bzw. des hydraulischen Gradienten sowie des „Abschnürens“ dieser besonderen Wasserwegsamkeiten und des „natürlichen“ Abstromes durch hydraulisch geringer leitfähige Gesteinsverbände im tieferen Untergrund. Dazu zählen beispielsweise gering durchlässige metamorphe Gebirge, quasi abdichtende Störzonen oder Tröge, die mit bindigen, kaum durchlässigen Materialien verfüllt sind. Die Thermalwasserquellen treten letztlich dort aus, wo gering durchlässige Deckschichten fehlen oder geologische Diskontinuitäten ein Austreten durch sie hindurch ermöglichen (I. STÖBER, 1993).

Während des Aufstiegs der Thermalwässer aus größeren Tiefen ist es möglich, daß es in manchen Fällen zu einer Aufnahme von Wässern aus geringeren Tiefen kommt, so daß an der Erdoberfläche letztlich Mischwässer austreten. Die geringe Mineralisation bei relativ hohem HCO_3^- -Anteil der Thermalwässer von Bad Wildbad lassen einen deutlichen Anteil an rezentem Wasser vermuten, deren Beimischung möglicherweise durch das hydrogeologisch vorgegebene Strömungsmodell unterstützt wird.

Ebenso ist es möglich, daß bereits in der Tiefe ein Beizug anderer Tiefenwässer über Störungen oder tief reichende Grabenstrukturen erfolgt. Bei den Thermalquellen von Bad Säckingen wäre beispielsweise an eine Tiefenkomponente aus dem Permokarbondrog zu denken, die dem zirkulierenden Wasser während des Aufstieges beigemischt wird.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß es zur Erklärung der „salinaren Komponente“ der Thermalwässer im kristallinen Grundgebirge keines Beizuges über Umwege aus anderen geologischen Einheiten, wie beispielsweise dem Tertiär des Oberrheingrabens oder mesozoischer und paläozoischer Schichtglieder, bedarf. Den Untersuchungen zufolge liegen autochthone Wässer vor. Aufgrund der tiefenabhängigen Abfolge bestimmter Wassertypen, den unterschiedlichen Durchlässigkeits- und Strömungsverhältnissen in granitischen und metamorphen Gebirgen sowie den topographischen und geologischen Voraussetzungen für eine Tiefenzirkulation inclusive Wiederaustritt ist es nicht erstaunlich, daß sich beispielsweise im nördlichen Schwarzwald an der Erdoberfläche auf engstem Raum verschiedene Wassertypen ablösen (Fig. 9).

4.3. Mineralwässer und Sauerlinge

Die chemische Zusammensetzung und das Auftreten der Mineralwässer und Sauerlinge scheint von geologischen Strukturen, wie beispielsweise Störungszonen oder Erzgänge, abhängig zu sein.

Für den Raum Bad Freyersbach und Bad Peterstal ist dieser Sachverhalt belegbar, da in diesem Gebiet eine relativ große Aufschlußdichte, bedingt durch einen in jüngerer Zeit aufgetretenen Schadensfall, vorliegt. Die höchsten gelösten Feststoffgehalte sind an die NE-SW durch Bad Peterstal verlaufende „Renchtalachse“ gebunden. Die Feststoffgehalte von Wässern aus Bohrungen in Seitentälern sind weitaus geringer, bzw. sie nehmen mit der Entfernung vom Renchtal ab. Die Durchlässigkeiten sind entlang dieser Achse ebenfalls wesentlich größer als seitlich (I. STÖBER, 1993). Die höchsten Gehalte an freier Kohlensäure treten in diesem Bereich auf, wobei die Konzentrationen im SW deutlich geringer sind. Die Wässer sind entlang der Renchtalachse chemisch anders zusammengesetzt als im Bereich der Talflanken und gewisser Seitentäler.

Es ist somit davon auszugehen, daß die mittelschwarzwälder und teinacher Mineralwässer und Sauerlinge an hydraulisch leitfähigere, geologisch vorgegebene Diskontinuitäten wie bedeutende Störzonen, Erz- und Mineralgänge gebunden sind. Im Bereich verstärkter CO_2 -Austritte sind diese Wässer calcium- (magnesium-) und hydrogencarbonatreich, wobei die Calcium- und Magnesiumgehalte bis zur Sättigung und

Übersättigung ansteigen können (Abschnitt 4.1.). Feststoffgehalt und Gehalt an freier Kohlensäure betragen teilweise bis zu mehreren 1000 mg/kg.

4.3.1. Frühere Modellvorstellungen zur Genese der Mineralwässer und Sauerlinge

Erste detaillierte Überlegungen zur Herkunft und Entstehung der Mineralwässer und Sauerlinge im mittleren Schwarzwald und im Raum Bad Teinach datieren aus den 50er und 60er Jahren dieses Jahrhunderts. Nach K. SAUER (1967a, 1967b, 1967c) treffen in relativ geringen Teufen, die Angaben schwanken zwischen 25 und 45 m, im mittleren Schwarzwald zwei Fluidströme, einerseits Mineralwasser andererseits Kohlendioxid, aus unterschiedlichen Richtungen aufeinander. Die Tiefenlage dieser „Kontaktzone“ wird mit der Abnahme der Klüftigkeit zum Liegenden begründet. Das Mineralwasser entsteht aus Niederschlagswasser, welches auf den benachbarten Hochflächen einsickert, „erhebliche Mengen angreifender Kohlensäure besitzt“ und die „Mineralstoffe aus dem Gneis herauslöst“. Der Feststoffgehalt des Niederschlagswassers steigt auf diese Weise während der oberflächennahen Passage durch den Untergrund beträchtlich an. Dieses „absteigende vadose Wasser, das bereits an Mineralstoffen angereichert ist“, trifft „in relativ geringer Tiefe auf die aufsteigende, juvenile Kohlensäure“ und mischt sich mit dieser. Zuvor hatte K. SAUER (1959) die Vorstellung, daß das vadose Niederschlagswasser erst im Kontaktbereich mit der aufsteigenden Kohlensäure seine Aufmineralisation erfährt.

Diese These wurde von W. CARLÉ (1975, 1982) zur Erklärung der Mineralwässersauerlinge von Bad Teinach wieder aufgegriffen und ausgebaut. Allerdings soll die Kontaktzone zwischen Niederschlagswasser und aufsteigender Kohlensäure erheblich tiefer liegen als bei K. SAUER (1959).

Zur Erklärung der gegenüber den Mineralwässersauerlingen des mittleren Schwarzwaldes leicht erhöhten Chloridgehalte fügt W. CARLÉ (1982) dem bisherigen „Zweistromsystem“ eine dritte Komponente hinzu, die „lateralen Tiefenwasserzuflüsse vom flüssigen Salinar des Oberrheingrabens“ (vgl. auch O. WENDT, 1988, H. RUCH, 1991). Darüberhinaus werden seitliche Zuströme der Mineralwässer in Erwägung gezogen (O. WENDT, 1984).

Als Lieferant für das Kohlendioxid wird „ein noch entgasender Herd im Grundgebirge“ (K. SAUER, 1959, 1966a, 1966b, 1967a, 1967b, 1967c) angenommen; die Kohlensäure wird als „vulkanogenes Gas aus peripheren Tiefenherden“ (W. CARLÉ, 1975), als Gas „magmatogenen Ursprungs“ (M. Y. MAYASI, 1976) oder als Gas aus „peripheren Magmenherden, die sich in der letzten Phase ihrer Aktivität befinden“ (O. GEYER & M. GWINNER, 1986), beschrieben. W. CARLÉ (1982) hält eine Herkunft „unmittelbar aus dem Erdmantel“ am wahrscheinlichsten. Gemäß der Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. (O. WENDT, 1988, H. RUCH, 1991) erfolgt der Aufstieg „entlang von Verwerfungsspalten aus der Tiefe, möglicherweise aus dem Erdmantel“.

4.3.2. Bedeutung des CO₂-Aufstieges für die Mineralisation, Sättigungszustände

Im Bereich der mittelschwarzwälder Mineralwasser- und Kohlensäureprovinz werden die bei den Verwitterungsreaktionen verbrauchten H⁺-Ionen (H. C. HELGESON et al., 1969) durch die Lösung und Dissoziation von CO₂ geliefert, wobei gleichzeitig der HCO₃⁻-Gehalt im Wasser ansteigt.

Die deutliche Abhängigkeit des Feststoffgehaltes vom Hydrogencarbonatgehalt (Fig. 10) unterstreicht die große Bedeutung des CO₂-Aufstieges und der Verwitterungsreaktionen für die Aufmineralisation der schwarzwälder Mineralwässer. Bei den

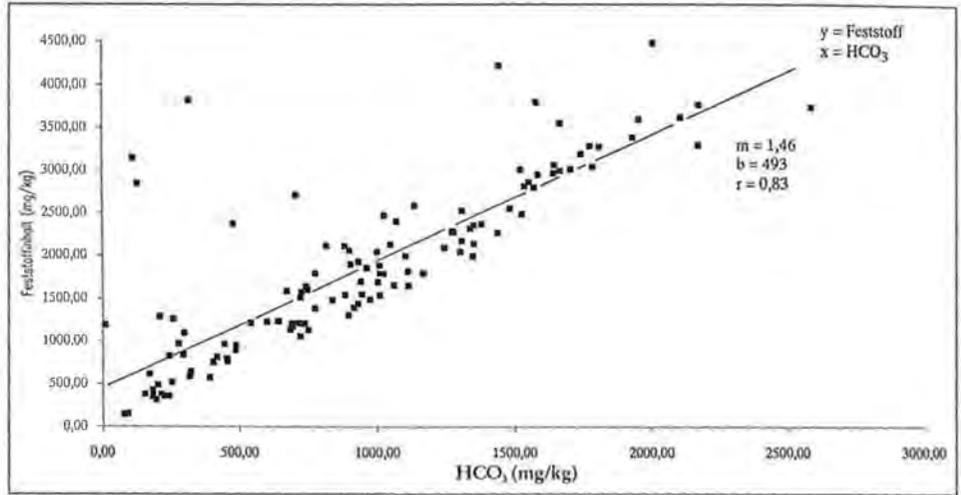


Fig. 10: Abhängigkeit des Feststoffgehaltes vom Hydrogenkarbonatgehalt für Wässer aus den Mineralwasser- und Kohlensäureprovinzen.
Dependence of dissolved solids of HCO_3^- -content of waters from mineralwater-provinces.

Ausreißern auf Fig. 10 handelt es sich um nahezu stagnierende Wässer aus ungenutzten, „trockenen“ Bohrungen ohne Kohlensäureaufstieg.

Die Verwitterung kann theoretisch so intensiv erfolgen und die HCO_3^- -, Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Konzentrationen im Grundwasser so stark ansteigen, daß die Löslichkeit der entsprechenden Karbonate überschritten wird und gegebenenfalls Calcit, Dolomit oder Siderit ausfallen (G. MATTHESS, 1990). Die dadurch hervorgerufene Begrenzung der Konzentration der zweiwertigen Kationen im Grundwasser, d. h. die Sättigung bzw. Übersättigung, ist bei den Ca^{2+} -Ionen auf Fig. 11a erkennbar, für die Mg^{2+} -Ionen liegt

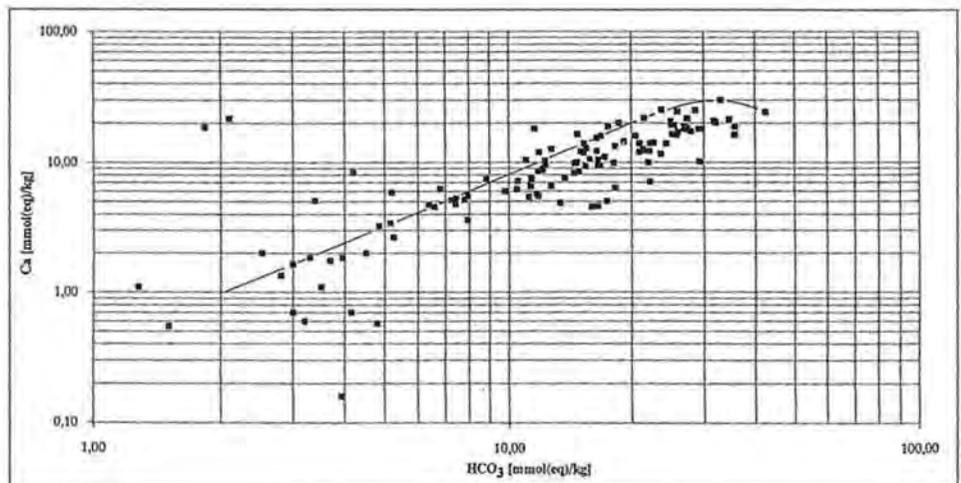


Fig. 11a: Beziehung zwischen Calcium- und Hydrogenkarbonatgehalt.
Connection between Ca- and HCO_3^- -content.

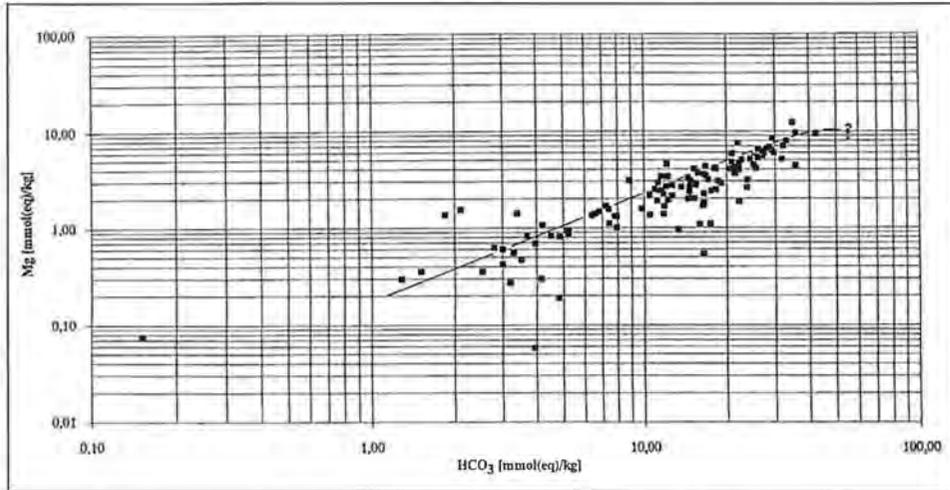


Fig. 11b: Beziehung zwischen Magnesium- und Hydrogenkarbonatgehalt.
 Connection between Mg- and HCO_3 -content.

sie nur näherungsweise vor (Fig. 11b und 12). In Abhängigkeit vom HCO_3 -Gehalt ist eine Zunahme aller Hauptinhaltsstoffe zu beobachten.

Die intensive Verwitterung, die durch den Aufstieg von CO_2 hervorgerufen wird, ist bei der Freilegung und Neufassung alter, flacher Quelfassungen häufig direkt beobachtbar. Die Gangfüllungen werden oftmals als „löcherartig zerfressen“ und das anstehende Gestein, in der Regel sind es Gneise, als „sehr mürbe und grünlich und bräunlich verfärbt“ beschrieben.

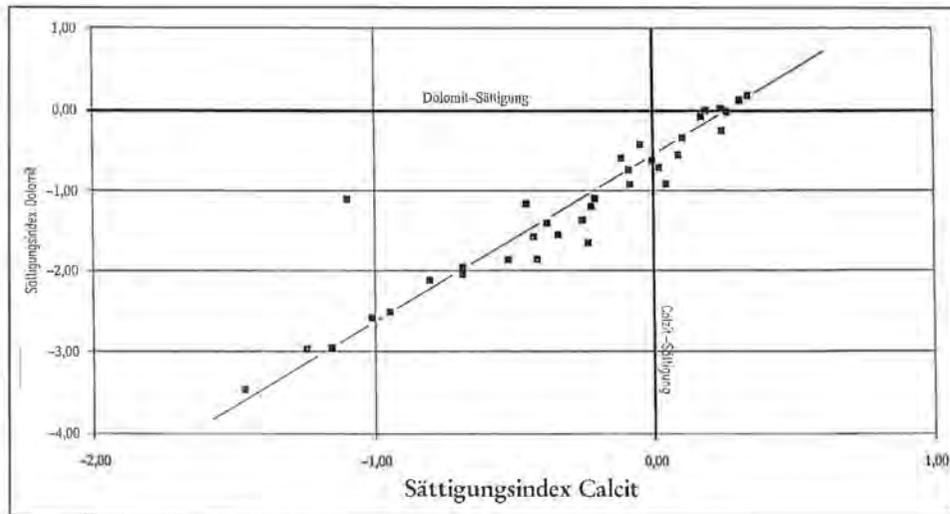


Fig. 12: Dolomit- gegen Calcitsättigungsindex.
 Dolomit- versus calcit-saturationindex.

Die Wässer aus den Mineralwasser- und Kohlensäureprovinzen sind durch eine Verschiebung des Cl/Na-Verhältnisses charakterisiert, verursacht durch eine wesentlich stärkere Na⁺- als Cl⁻-Konzentrationszunahme. In den CO₂-unbeeinflussten, oberflächennahen Grundwässern sowie in den Thermal- und Tiefenwässern liegt das Verhältnis nahe Cl/Na = 1, während in CO₂-beeinflussten Wässern die Na⁺-Konzentration bis auf das 25fache der Cl⁻-Konzentration ansteigen kann (Fig. 13, schraffierte Fläche).

Mit Hilfe des Computerprogrammes PHREEQE (D. L. PARKHURST et al., 1980) wurde der chemische Istzustand ausgewählter Thermalwässer mit dem Gleichgewichtszustand verglichen. Die Wässer aus den Mineralwasser- und Kohlensäureprovinzen des Schwarzwaldes scheinen demnach generell in Bezug auf Quarz leicht übersättigt und in Bezug auf amorphe Kieselsäure gesättigt bis leicht untersättigt zu sein. Die Übersättigung gegenüber dem primär im Kontaktgestein vorhandenen Quarz kann durch die intensive Silikatverwitterung hervorgerufen worden sein. Die Untersättigung gegenüber amorpher Kieselsäure ist wahrscheinlich durch die Ausfällung von schlecht löslichem Quarz bedingt (G. MATTHESS, 1990).

In Bezug auf Muskovit sind die Wässer nach den Untersuchungen mit dem Programm PHREEQE meistens untersättigt. Bezüglich Chlorit sind sie stark untersättigt; auch gegenüber den Tonmineralen und Verwitterungsprodukten Kaolinit, Ca-Montmorillonit und Illit liegt in den meisten Fällen eine Untersättigung vor. In Bezug auf die Minerale der Plagioklasgruppe Albit und Anorthit sind die Wässer generell untersättigt. Gegenüber der Kalifeldspatvarietät Adular ist eine leichte Unter- bis leichte Übersättigung zu beobachten.

Werden die Wässer auf die sekundär gebildeten Karbonate (Calcit, Dolomit, Siderit, Rhodochrosit) untersucht, so ergibt sich folgendes Bild: Bezüglich Calcit sind die Wässer leicht über- bis leicht untersättigt. Im Raum Bad Freyersbach und Bad Peterstal stammen die calcitgesättigten bis -übersättigten Wässer aus Bohrungen im mittleren bis nordöstlichen Renchtalabschnitt, die untersättigten Wässer aus solchen des südwestlichen Talabschnittes (Abschnitt 4.3.). Bezüglich Dolomit sind die meisten Wässer leicht un-

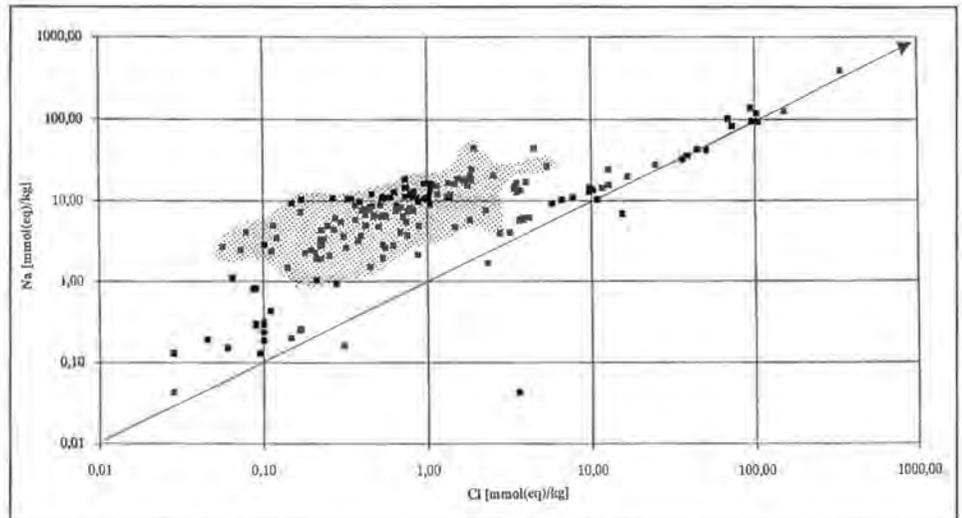


Fig. 13: Natrium- gegen Chloridkonzentration – alle Bohrungen.
Na- versus Cl-concentration – all wells.

tersättigt, allerdings gibt es auch gesättigte bis übersättigte Wässer. Räumlich gehören die gesättigten bzw. übersättigten Wässer im Bad Freyersbacher und Bad Peterstaler Raum zu denselben Talabschnitten wie die an Calcit gesättigten und übersättigten Wässer. Die Ergebnisse korrelieren somit mit den deskriptiven Befunden der Einflüsse geologischer Diskontinuitäten (Abschnitt 4.3.).

Die Übersättigung an Calcit wird anscheinend eher erreicht als diejenige an Dolomit (Fig. 11a, 11b). Die Sättigungsindizes aller untersuchten Wässer liegen auf einer Geraden (Fig. 12), d. h. die verwitterungsbedingte Freisetzung der Calcium- und Magnesiumionen erfolgt überall einheitlich.

Die calcit- und dolomitgesättigten Wässer besitzen höhere Feststoffgehalte, höhere Hydrogenkarbonatgehalte und höhere Gehalte an freier Kohlensäure (Abschnitte 4.3.). Bezüglich Siderit sind die Wässer leicht unter- bis leicht übersättigt. Gegenüber Rhodochrosit ist eine generelle Untersättigung feststellbar.

Eine Abhängigkeit des Fluoridgehaltes der Mineralwässer und Säuerlinge von der Fördertemperatur oder Tiefe war nicht nachweisbar. Fluor kommt im wesentlichen in den Mineralen Flußspat, Fluorapatit, Amphibol und Glimmer vor.

Nach den Autoren C. A. J. APPELO & D. POSTMA (1993) wird in Gegenwart von Calciumionen der Gehalt an Fluoridionen durch das Löslichkeitsprodukt des Fluorit bestimmt. Auf Fig. 14 ist das Aktivitätsprodukt für Fluorit für ausgewählte Mineralwässer, Säuerlinge, Thermalwässer und hochkonzentrierte Wässer oder Wässer aus Tiefbohrungen in Abhängigkeit von der Fördertemperatur zusammen mit der Sättigungskurve für Fluorit (D. K. NORDSTROM & E. A. JENNE, 1977) aufgetragen.

Sämtliche Wässer ordnen sich um die Sättigungskurve an und sind demnach teilweise über-, teilweise untersättigt. Die Aktivitäten von Ca^{2+} und F^- wurden mit dem Programm PHREEQE (D. L. PARKHURST et al., 1980) berechnet.

Sämtliche Wässer sind an Gips und Anhydrit leicht untersättigt und bezüglich vieler Schwermetallhydroxide, -oxide, -sulfate oder -sulfide (Pyrit, Braunstein, Zinkspat, Bleiglanz, Zinkblende usw.) und gewisser Inselsilikate (Olivin, Willemit) deutlich untersättigt. Sie sind übersättigt an Eisenoxid und -hydroxid (Hämatit, Goethit).

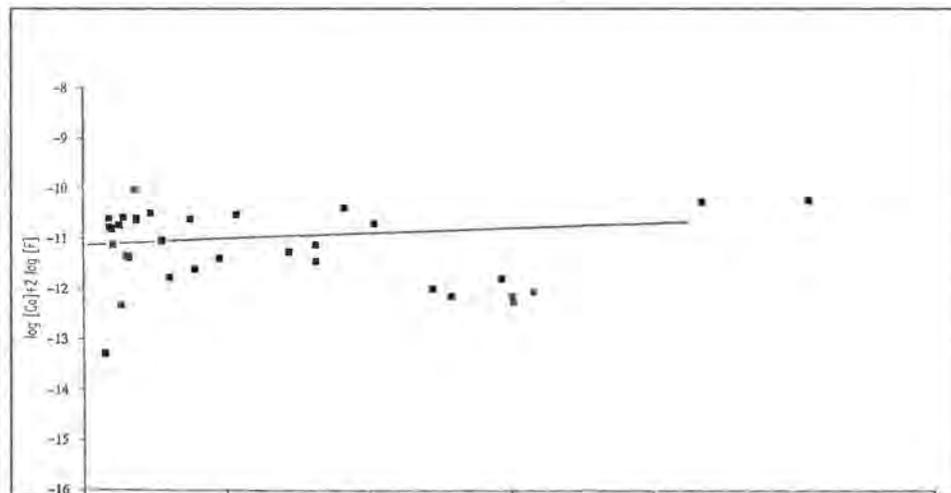


Fig. 14: Löslichkeitsprodukt für Fluorit in Abhängigkeit von der Fördertemperatur.
Solubility-product of fluorite in dependence of temperature.

Die geologischen Aufnahmen der Bohrungen aus den Mineralwasser- und Kohlensäureprovinzen bestätigen diese Untersuchungsergebnisse. Offene Klüfte sind häufig mit Quarz- oder Calcitkristallen besetzt oder verheilt. Hämatit- und Goethitvererzungen kommen vor. In einigen wenigen Fällen waren die Klüfte mit Dolomittapeten verkleidet.

4.3.3. Potentielle CO₂-Quellen

Für die Herkunft des CO₂-Gases in Wässern gibt es unterschiedliche Möglichkeiten. Zum einen kann CO₂ über den Kontakt des Niederschlags mit der atmosphärischen Luft bzw. des Sickerwassers mit der Bodenluft ins Grundwasser gelangen. Es kann jedoch auch bei der Mischung verschieden harter Grundwässer oder als Folge von Ionenaustauschprozessen (F. SCHWILLE, 1953, 1955) freigesetzt werden. Außerdem ist es möglich, daß CO₂ aus dem Erdmantel entgast oder im Grundwasserleiter bzw. in tieferen Bereichen der Erdkruste entsteht bzw. freigesetzt wird, beispielsweise durch den Abbau organischer Substanz, durch die Entgasung von Magmen, durch thermische Zersetzung von Kalkstein, durch die Metamorphose von Mergeln und kieseligen Karbonaten oder durch Im- oder Explosion von Flüssigkeitseinschlüssen infolge veränderter p,T-Bedingungen (siehe L. I. P. MUFFLER & D. E. WHITE, 1968, DVWK, 1987, W. JOHANNES, 1989, G. MATTHESS, 1990).

Diskutiert wird daneben ebenfalls der Anteil des anorganisch im Erdmantel gebildeten Methans sowie seine Resistenz gegenüber Oxidation zu CO₂ (H. BEHR, 1989). Bekannt ist weiterhin, daß sich aus Tectonic Brines bei Mischung mit stärker salinaren Vorlandfluiden große Mengen an Gasen entlösen, so auch CO₂, das freigesetzt im Quarz in Form von sekundären Fluideinschlüssen gespeichert wird. Seismische „low velocity channels“ der P-Wellen werden als Zonen geplatzter Flüssigkeitseinschlüsse gedeutet. In der Kola-Tiefbohrung wurde eine derartige Zone, die durch höhere Porositäten und geringere Gesteinsdichte gekennzeichnet ist, in 4500–8000 m u. Gel. durchbohrt (Ye. A. KOZLOVSKY, 1984).

Die CO₂-Gase in Grundgebirgswässern des Schwarzwaldes dürften demnach tieferen Bereichen der Erdkruste (oder dem Erdmantel) entstammen und entlang von tiefreichenden Störungszonen aufsteigen (Abschnitt 4.1). CO₂ kann unter bestimmten Voraussetzungen in tiefer liegenden Bereichen der Kruste entstehen. Ob im vorliegenden Fall von bestimmten Metamorphosereaktionen oder von einem thermischen Zersetzungsprodukt von Karbonatgesteinen, die im Verlauf tektonischer Vorgänge abgesunken sind, auszugehen ist oder ob andere Voraussetzungen für die Entstehung von CO₂ in der Tiefe anzunehmen sind, kann aufgrund der zur Verfügung stehenden Unterlagen nicht gesagt werden. Über die Herkunft des CO₂-Gases können dessen isotopische Zusammensetzung Auskunft geben. Leider fehlen bislang derartige systematische Untersuchungen an Wässern der mittelschwarzwälder Mineral- und Kohlensäureprovinz sowie im Raum Bad Teinach. Allerdings liegen von M. Y. MAYASI (1976) drei δ¹³C-Bestimmungen von Wasserproben aus Bohrungen im Renchtal mit Werten zwischen -5,4 und -6,9 ‰ vor. Danach wäre ein magmatischer (vulkanischer) Ursprung wahrscheinlich.

Ob das CO₂-Gas in einer bestimmten Tiefe in Wasser gelöst ist, oder ob daneben eine freie Gasphase existiert, hängt außer vom Gas-Wasser-Verhältnis primär vom herrschenden Druck und in zweiter Linie von der Temperatur ab (LANDOLT-BÖRNSTEIN, 1962). In 20° C warmem Wasser sind bei einem Druck von 1,01 bar 1688 mg/l CO₂ löslich. Wird der Druck auf 24,5 bar erhöht – dies entspricht einer „Absenkung“ um ca. 240 m –, so kann das Wasser bereits 20mal soviel, 32 200 mg/l, CO₂ aufnehmen. In der Regel dürfte somit in der Tiefe das gesamte CO₂-Gas im Wasser in gelöster Form vor-

liegen. Erst beim Aufstieg in ein höheres Niveau erfolgt eine Entmischung von CO_2 , d. h. eine Entgasung kann nur bei Wasserförderung bzw. bei artesischem Auslauf stattfinden.

4.3.4. Modellvorstellung zur Genese der Mineralwässer und Sauerlinge

Nach den bisherigen Untersuchungen ist von einem Tiefenaufstieg von CO_2 an Schwächezonen, Störungen, auszugehen, die bis in große Tiefen reichen und dort die Funktion der Drainage für das metamorphe Gebirge übernehmen. Da die Durchlässigkeiten in metamorphen Gebirgen im Gegensatz zu granitischen Gebirgen entsprechend geringer sind (I. STÖBER, 1993) und da sie zudem mit der Tiefe abnehmen, ist die „Drainagewirkung“, die von der Störung ausgeht, an und für sich gering; außerdem nimmt sie mit der Tiefe ab.

Aus diesem Grund kann ein bedeutender Aufstieg von Tiefenwässern ausgeschlossen werden. Dieser Sachverhalt wird durch die relativ „normalen“ Temperaturen der Wässer aus mittleren bis größeren Tiefen belegt.

Für die Genese der Mineralsauerlinge kann somit davon ausgegangen werden, daß die Wasserzutritte in die Störung von unten nach oben mengenmäßig zunehmen. Die Feststoffgehalte der zutretenden Wässer nehmen nach oben ab. In der Störung sammeln sich Wässer, die zu einem großen Teil zumindest im flacheren Bereich aus jüngeren Niederschlagswässern bestehen.

Die eigentliche Aufmineralisation erfolgt erst innerhalb der Störung im Kontaktbereich mit den CO_2 -belasteten Wässern in der Störung und nimmt dort von unten nach oben zu. Der im Wasser erhöhte CO_2 -Gehalt führt zu einer verstärkten Reaktion mit dem Kontaktgestein, so daß das Wasser in der Störung um die entsprechenden Mineralstoffe angereichert wird (Abschnitt 4.1.).

Der Hauptanteil der austretenden Wässer entstammt somit einer relativ flachen Zirkulation. Daß die Wässer hauptsächlich dem Niederschlag entstammen, wird zum einen in Anlehnung an die Untersuchungen von M. Y. MAYASI (1976) angenommen, wonach an einigen Quelfassungen im Renchtal (max. Bohrtiefe 100 m) erhöhte Tritiumwerte gemessen wurden, wobei der Tritiumgehalt mit der Tiefe des hydraulischen Anschlusses der Bohrung an das kristalline Grundgebirge abnimmt. Außerdem dürften die natürlichen Schüttungs- und Mineralisationsschwankungen, denen die Quellen in der Regel unterliegen, letztlich auf Niederschlagsvariationen beruhen.

Der gegenüber den Mineralwässern und Sauerlingen des mittleren Schwarzwaldes im Raum Bad Teinach leicht erhöhte Natrium- und Chloridgehalt beruht wahrscheinlich auf einem stärkeren Zustrom von tieferen Wässern. Ein Beizug aus dem „Salinar des Oberrheingrabens“, wie er von W. CARLÉ (1982) angenommen wird, ist zur Erklärung nicht erforderlich.

4.4. Schlußfolgerungen

Nach den bisherigen Untersuchungen ist zur Erklärung der Genese sowohl der Thermalwässer als auch der Mineralwässer und Sauerlinge kein Beizug von salinaren Wässern aus Gesteinsverbänden außerhalb des kristallinen Grundgebirges notwendig. Vielmehr läßt sich der Chemismus allein durch die Zirkulationstiefe erklären, der diese Wässer unterliegen. In diesem Zusammenhang stellen die Geologie und die hydraulischen Eigenschaften des Gebirges einen ganz entscheidenden Faktor dar.

Bei Thermalwässern ist die Zirkulation relativ tiefreichend. Sie sind daher ein Spiegelbild der Hydrochemie großer Tiefen des kristallinen Grundgebirges. Bei den Mineralwässern und Sauerlingen dominieren relativ flache Zirkulationen. Der eigentliche Mineralwassersauerling entsteht entlang von Störzonen vorwiegend in nicht allzu großen Tiefen durch eine verstärkte Verwitterung von Silikatgesteinen.

Aufgrund ihrer Genese werden Mineralwässer und Sauerlinge, solange es sich um natürliche Austritte handelt, immer empfindlicher auf oberflächennahe Einflüsse reagieren als Thermalwässer. Mineralisation oder Temperatur sind bei letzteren in der Regel konstant und keinen „natürlichen Schwankungen“ unterworfen. Dieser Umstand kann sich ändern, wenn die Wässer durch Pumpen, d. h. durch eine Änderung des vorhandenen hydraulischen Potentials und damit des natürlichen Zirkulationssystems, zutage gebracht werden.

Eine Entnahme von Grundwasser aus geringen bis mittleren Tiefen kann bereits zu starken und lang anhaltenden Veränderungen des Grundwasserströmungsfeldes führen. Die Grundwassererneuerung bzw. der Wasserumsatz im kristallinen Grundgebirge ist in der Regel sehr gering. Flachere und/oder tiefere Bereiche, denen chemisch anders zusammengesetzte Wässer zuzurechnen sind, können von der Förderung erfaßt werden. Änderungen des Feststoffgehaltes, des Gehaltes an freier Kohlensäure, des Wassertyps oder der Temperatur wären die Folge. Mit einem Rückgang der Schüttung (Überbewirtschaftung) des Brunnens ist unter gewissen Voraussetzungen ebenfalls zu rechnen. Im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes werden derartige Beobachtungen häufig gemacht.

Zusammenfassung

Bei vorliegenden hydrochemischen Daten handelt es sich um „ältere“ Analysen. Qualität und Umfang der Analysen sind sehr unterschiedlich. Die Daten wurden einer umfangreichen Plausibilitätsprüfung unterzogen. Von den mehrere hundert Analysen verblieben für die weiteren Untersuchungen 190.

Der Chemismus der Grundgebirgswässer ändert sich in Abhängigkeit von der Tiefe der Wasserzutrittsstellen – damit auch mit der Temperatur. Der Feststoffgehalt nimmt zu; der Wassertyp ändert sich von einem Ca-Na-HCO₃- (od. Na-Ca-HCO₃-) über einen Na-Ca-SO₄-HCO₃- zu einem Na-Cl-Typ. Ein lithologisch bedingter Unterschied war nicht feststellbar.

CO₂-Gehalte im Grundwasser führen zu einer verstärkten Wasser-Gesteins-Reaktion und erhöhen den Feststoffgehalt, wobei die HCO₃⁻, Ca- und Mg-Konzentrationen so stark ansteigen können, daß die Löslichkeit der entsprechenden Karbonate überschritten wird. Die mittelschwarzwälder Mineralwässer und Sauerlinge scheinen genetisch durch CO₂-Aufstiege an bedeutende Störzonen bzw. an Erz- und Mineralgänge gebunden zu sein.

Mit dem Computerprogramm PHREEQE wurde der chemische Istzustand ausgewählter Wässer mit dem theoretischen Gleichgewichtszustand verglichen, d. h. es wurde untersucht, inwieweit die Konzentration einzelner Inhaltsstoffe in den Wässern durch die Löslichkeit von Primär- und Sekundärmineralen kontrolliert wird.

Mit Hilfe sogenannter Geothermometer konnten aus den Analysendaten der Thermalwässer Rückschlüsse auf die Temperatur der Lagerstätte (Geotemperatur), der das Wasser letztlich entstammt, gezogen werden.

Es ergeben sich neue Erklärungen zur Genese der Thermalwässer, Mineralwässer und Säuerlinge des Schwarzwaldes. Aufgrund ihrer Genese werden Mineralwässer und Säuerlinge, solange es sich um natürliche Austritte handelt, immer empfindlicher auf oberflächennahe Einflüsse reagieren als Thermalwässer. Werden die Wässer künstlich durch Pumpen gefördert, so können flachere und/oder tiefere Bereiche, denen chemisch anders zusammengesetzte Wässer zuzuordnen sind, mit der Folge einer Änderung des Feststoffgehaltes, des Gehaltes an freier Kohlensäure, des Wassertyps, der Temperatur und/oder der Schüttung aktiviert werden. Derartige Auswirkungen sind im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes öfter zu beobachten.

Literatur

- ALEKIN, O. A. (1962): Grundlagen der Wasserchemie – Eine Einführung in die Chemie natürlicher Wässer.– 260 S., Leipzig (VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).
- ALTHAUS, E., F. BAUER, & H. KAROTKE (1985): Bericht des Arbeitskreises Geochemie.– In: Stadwerke Bad Urach, 3. Zwischenbericht über „Erweiterte Zirkulation wässriger Fluide im Hot Dry Rock-System (Gneisgebirge) der Bohrung Urach 3“.– Unveröff. Bericht, 59–61, Bad Urach.
- APPELO, C. A. J. & D. POSTMA (1993): Geochemistry, groundwater and pollution.– 536 S., Rotterdam/Brookfield (A. A. Balkema-Verlag).
- BALDERER, W., J.-Ch. FONTES, J.-L. MICHELOT & D. ELMORE (1987): Isotopic Investigations of the Water-Rock System in the Deep Crystalline Rock of Northern Switzerland.– In: FRITZ, P. & S. K. FRAPE (Hrsg., 1987): Saline water and gases in crystalline rocks.– Geol. assoc. can. spec. paper, 33, 175–195.
- BARTON, N. & O. STEPHANSSON (1990): Rock Joints.– Proceedings of the International Symposium on Rock Joints Loen/Norway/4–6 June 1990.– 814 S., Rotterdam/Brookfield (A. A. Balkema).
- BEHR, H. (1989): Die geologische Aktivität von Krustenfluiden.– Nds. Akad. Geowiss. Veröff., H. 1 Gesteinsfluide, 7–43, Hannover.
- BEHR, H. & J. GERLER (1987): Inclusions of sedimentary brines in postvariscan Mineralisations in the Federal Republic of Germany – A study by neutron activation analysis.– Chem. Geol., Vol. 61, 65–77.
- BOWERS, T. S., K. J. JACKSON & H. C. HELGESON (1984): Equilibrium Activity Diagrams for Coexisting Minerals and Aqueous Solutions at Pressures and Temperatures to 5 kb and 600° C.– 397 S., Berlin/Heidelberg/New York/Tokyo (Springer).
- CARLÉ, W. (1963): Salinare Tiefenwässer in Süddeutschland.– Wissenschaftl. Arbeiten aus dem Buirgenland, H. 30, 14 S., Eisenstadt.
- CARLÉ, W. (1964): Die Salzsuche in der Markgrafschaft und im Großherzogtum Baden (Geschichte der Salinen in Baden-Württemberg Nr.10).– Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br., H. 54, 5–86, Freiburg i. Br.
- CARLÉ, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa.– 419 S., Stuttgart (Wiss. Verlagsges.).
- CARLÉ, W. (1982): Vorkommen und Genese der Mineral-Säuerlinge und des Thermalwassers von Bad Teinach, Stadt Bad Teinach-Zavelstein, Landkreis Calw, Baden-Württemberg.– Geol. Jb., C 31, 73–225, 8 Abb., 7 Taf., Hannover.
- CARLSSON, L. & T. OLSSON (1985): Hydrogeological and Hydrochemical Investigations in Boreholes – Final report.– Nagra Technical Report, 85-57, 104 S., Baden/Schweiz.
- CHEBOTAREV, I. I. (1955): Metamorphism of natural waters in the crust of weathering.– Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 8, 22–48, 137–170, 198–212, London/New York.
- DEUTSCHER BÄDERVERBAND (Hrsg., 1982): Begriffsbestimmungen für Kurorte, Erholungsorte und Heilbrunnen.– Bonn.
- DVWK (1983): Beiträge zu tiefen Grundwässern und zum Grundwasser-Wärmehaushalt.– DVWK-Schriften, 61, 166 S., Hamburg/Berlin (Paul Parey Verlag).
- DVWK (1987): Erkundung tiefer Grundwasser-Zirkulationssysteme.– DVWK-Schriften, 81, 223 S., Hamburg/Berlin (Paul Parey Verlag).

- DVWK (1988): Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers.– DVWK-Schriften, 80, 322 S., Hamburg/Berlin (Paul Parey Verlag).
- DVWK (1989): Grundwasser – Redoxpotentialmessung und Probenahmegeräte.– DVWK-Schriften, 84, 172 S., Hamburg/Berlin (Paul Parey Verlag).
- DVWK (1990): Einflüsse von Meßstellenausbau und Pumpenmaterialien auf die Beschaffenheit einer Wasserprobe.– DVWK-Mitteilungen, 20, 141 S., Hamburg/Berlin (Paul Parey Verlag).
- DVWK (1990): Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten.– DVWK-Schriften, 89, 216 S., Hamburg/Berlin (Paul Parey Verlag).
- DVWK (1992): Anwendung hydrogeochemischer Modelle.– DVWK-Schriften, 100, 344 S., Hamburg/Berlin (Paul Parey Verlag).
- EDMUNDS, W. M., R. L. KAY & R. A. MCCARTNEY (1985): Origin of Saline Groundwaters in the Carnmenellis Granite (Cornwall, England): Natural Processes and Reaction during Hot Dry Rock Reservoir Circulation.– *Chemical Geology*, Nr. 49, 287–301, Amsterdam (Elsevier).
- ELLIS, A. J. & W. A. J. MAHON (1967): Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II).– *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 31, 519–538, London/New York.
- EMMERMANN, R. & H. RISCHMÜLLER (1990): Das kontinentale Tiefbohrprogramm der Bundesrepublik Deutschland (KTb).– *Die Geowissenschaften*, Jg. 8, Nr. 9, 241–257, Weinheim.
- FAIRBRIDGE, R. W. (1967): Phases of Diagenesis and Authigenesis.– In: LARSEN, G. & G. V. CHILINGAR (Hrsg., 1967): *Diagenesis in Sediments*.– 19–89, Amsterdam/London/New York (Elsevier).
- FOURNIER, R. O. (1981): Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir Engineering.– In: RYBACH, L. & L. I. P. MUFFLER (Hrsg., 1981): *Geothermal systems: Principles and case histories*.– 109–143, New York (Wiley & Sons).
- FOURNIER, R. O., D. E. WHITE & A. H. TRUESDELL (1974): Geochemical Indicators of Subsurface Temperature – Part I, Basic Assumptions.– *J. Res. U.S. Geol. Survey*, Vol. 2, Nr. 3, 259–262.
- FRAPE, S. K. & P. FRITZ (1982): The chemistry and isotopic composition of saline waters from the Sudbury Basin, Ontario. Can.– *J. Earth Sci.*, Vol. 19, 645–661.
- FRAPE, S. K. & P. FRITZ (1987): Geochemical Trends for Groundwaters from the Canadian Shield.– In: FRITZ, P. & S. K. FRAPE (Hrsg., 1987): *Saline water and gases in crystalline rocks*.– Geological Association of Canada Special Paper, 33, 19–38.
- FRITZ, P. & S. K. FRAPE (1983): Saline waters in the Canadian Shield – A first overview.– *Chem. Geol.*, Vol. 36, 179–190.
- FRITZ, P. & M. LODEMANN (1990): Die salinaren Tiefenwässer der KTb-Vorbohrung.– *Die Geowissenschaften*, Jg. 8, Nr. 9, 273–278, Weinheim.
- GALE, J., R. MACLEOD, J. WELHAN, C. COLE & L. VAIL (1987): Hydrogeological Characterization of the Stripa Site.– Nagra Technical Report, 87-34, 153 S., Baden/Schweiz.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT (1956): Gutachten des geologischen Landesamtes Nr. 2395/56/17/5/1.– Geologisches Landesamt Baden Württemberg.
- GEOLOGISCHES LANDESAMT (1981): Gutachten des geologischen Landesamtes Nr. II/3-77/79.– Geologisches Landesamt Baden Württemberg.
- GEYER, O. & M. GWINNER (1986): *Geologie von Baden-Württemberg*.– 3. Auflage, 472 S., Stuttgart (Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung).
- GRIMAUD, D., C. BEUCAIRE & G. MICHARD (1990): Modelling of the evolution of ground waters in a granite system at low temperature: the Stripa ground waters, Sweden.– *Applied Geochemistry*, Vol. 5, 515–525.
- HELDMANN, H. (1993): Zur Frage der Herkunft salinärer Wässer am Rande des südlichen Oberrheingraben.– Diss. an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 120 S., Freiburg i. Br. (in Vorbereitung).
- HELGESON, H. C. (1969): Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures.– *Am. J. Sci.*, Vol. 267, 729–804.
- HELGESON, H. C., R. M. GARRELS & F. T. MACKENZIE (1969): Evaluation of irreversible Reactions in Geochemical Processes involving minerals and aqueous solutions – II Applications.– *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 33, 455–481, London.
- HENDERSON, P. (1982): *Inorganic Geochemistry*.– 335 S., New York (Pergamon Press).
- HOFMANN, B. (1989): Genese, Alteration und rezentes Fließ-System der Uranlagerstätte Krunkelbach (Menzenschwand, Südschwarzwald).– Nagra Technischer Bericht, 88-30, 195 S., Anhang, Baden/Schweiz.

- HÖLTING, B. (1970): Beiträge zur Hydrochemie der Tiefenwässer.–Z. deutsch. geol. Ges., Jg. 1969, Bd. 121, 19–44, 6 Abb., Hannover.
- HÖLTING, B. (1989): Hydrogeologie.– 3. Aufl., 396 S., 109 Abb., 39 Tab., Stuttgart (Enke Verlag).
- HÖTZL, H. (1973): Die Hydrogeologie und Hydrochemie des Einzugsgebietes der obersten Donau–Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 25, 5–102, Graz.
- HÜTTNER, R. (1967): Erläuterungsbericht zur Mineralwasserbohrung Waldkirch.– Unveröff. Bericht, 6 S., Freiburg i. Br.
- JENKNER, B., I. JENKNER, H. KLEIN, K. SCHÄDEL & I. STÖBER (1986): Geothermievorbahrungen im Mittleren Schwarzwald für das Kontinentale Tiefbohrprogramm der Bundesrepublik Deutschland.– Unveröff. Abschlußbericht 1986 des Geologischen Landesamtes Baden-Württemberg vom 15. 12. 1986, 74 S., zahlr. Abb. u. Anl., Freiburg i. Br.
- JOHANNES, W. (1989): Die Bedeutung des Wassers für die Entstehung der Granite.– Nds. Akad. Geowiss. Veröff., H. 1 Gesteinsfluide, 49–56, Hannover.
- KANZ, W. (1987): Grundwasserfließwege und Hydrogeochemie in tiefen Graniten und Gneisen.– Geol. Rundschau, Nr. 76/1, 265–283, Stuttgart.
- KARRENERBERG, H. (1981): Hydrogeologie der nichtverkarstungsfähigen Festgesteine.– 284 S., Wien (Springer-Verlag).
- KIDERLEN, H. (1953): Zur Entstehung der Schwarzwaldthermen.– Neues Jb. Geol. u. Paläontol. Abh., H. 97, 496–506, Stuttgart.
- KIDERLEN, H. (1977): Die Thermalquellen von Wildbad (Schwarzwald), ihre Mechanik und Genese.– Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, Bd. 19, 165–217, 17 Abb., 12 Tab., Freiburg i. Br.
- KIDERLEN, H. (1981): Die thermalen Mineralquellen von Bad Liebenzell (Schwarzwald).– Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, Bd. 22, 7–14, 12 Abb., 5 Tab., Freiburg i. Br.
- KLEMD, R. (1988): Flüssigkeitseinschlüsse, Hinweise auf die Bildungsbedingungen von Lagerstätten.– Die Geowissenschaften, Jg. 6, Nr. 6, 182–186, Weinheim.
- KÖHLER, W.-R. (1992): Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beeinflusster oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg.– Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C, Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie, Nr. 10, 143 S., Tübingen.
- KOZLOVSKY, Ye. A. (1984): The World's Deepest Well.– Spektrum der Wissenschaft, 106–112, Heidelberg.
- LÄMMLIN, I. (1981): Petrographische und geochemische Untersuchungen im Gneisgebirge des Südschwarzwaldes.– Diss., Freiburg i. Br.
- LANDOLT-BÖRNSTEIN (1962): Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik.– Bd. II, 6. Aufl., Eigenschaften der Materie in ihren Aggregatzuständen, 2. Teil Gleichgewichte außer Schmelzgleichgewichten, Berlin/Göttingen/Heidelberg (Springer Verlag).
- LANEY, R., A. W. LAUGHLIN & M. J. ALDRICH (1981): Geology and Geochemistry of Samples from Los Alamos National Laboratory HDR Well EE-2, Fenton Hill, New Mexico.– Los Alamos Scientific Laboratory, LA-8923-MS, 32 S., University of California, Springfield/USA.
- LINDBLOM, S. (1984): Fluid inclusion studies of the Stripa granite.– Stripa Project, International Report, 84-07, Stockholm.
- LIPPERT, R. (1986): Hydrogeologische Untersuchungen in kristallinen Festgesteinen im Bereich der Pfluderer Berge/Pustertal (Südtirol/Italien).– Diss. an der Universität Erlangen/Nürnberg, 138 S., Erlangen/Nürnberg.
- MARTIN, D. & A. HÜBER-ALEFFI (1984): Das Kristallin des Südschwarzwaldes.– Nagra Technischer Bericht, 84-30, Baden/Schweiz.
- MATTHESS, G. (1961): Die Herkunft der Sulfat-Ionen im Grundwasser.– Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch., H. 35, 85 S., Wiesbaden.
- MATTHESS, G. & K. UBELL (1983): Allgemeine Hydrogeologie – Grundwasserhaushalt.– Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 1, 438 S., Berlin/Stuttgart (Gebrüder Borntraeger).
- MATTHESS, G. (1990): Die Beschaffenheit des Grundwassers.– Lehrbuch der Hydrogeologie, Bd. 2, 2. Aufl., 498 S., Berlin/Stuttgart (Gebrüder Borntraeger).
- MAUS, H. & K. SAUER (1972): Die Thermalwasserbohrungen im Gewann Pfluderloch auf Gemarkung Baden-Baden – Balneo- und regionalgeologische Ergebnisse.– Mitt. bad. Landesver. Naturkunde u. Naturschutz, N.F., 10, 3, 469–480, 2 Abb., Freiburg i. Br.

- MAUS, H. & K. SAUER (1976): Die Thermalwasseruntersuchungsbohrung 6 in Wildbad, Nördlicher Schwarzwald.– Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg, H. 18, 45–58, Freiburg i. Br.
- MAYASI, M. Y. (1976): Beiträge zur Geologie, Hydrogeologie und zur Bilanz der kohlenstoffhaltigen Mineralwässer des hinteren Renchtales (Ortenaukreis), Mittlerer Schwarzwald (Baden-Württemberg).– Unveröff. Diss. an der Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, 78 S., Heidelberg.
- MEROLLI, I., F. SCHENKER & H. A. STALDER (1984): Geochemie der Veränderungen von Granit durch hydrothermale Lösungen (Zentraler Aaregranit).– Schweiz. mineral. petrogr. Mitt., H. 64, 67–82.
- MOORE, D. E., C. A. MORROW & J. D. BYERLEE (1983): Chemical reactions accompanying fluid flow through granite held in a temperature gradient.– *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 47, 445–454, London/New York.
- MUFFLER, L. I. P. & D. E. WHITE (1968): The origin of CO₂ in the Salton Sea geothermal system, south eastern California, U.S.A.– 23 Int. Geol. Congr., Nr. 17, 185–192, Prag.
- MULLIS, J. & H. A. STALDER (1986): Salt-poor and salt-rich Fluid Inclusions in Quartz from two Boreholes in Northern Switzerland.– *Chemical Geology*, Vol. 61, 263–272, Amsterdam (Elsevier Science Publishers).
- MULLIS, J. (1987): Fluideinschluß-Untersuchungen in den Nagra-Bohrungen der Nordschweiz.– *Ecol. geol. Helv.*, Vol. 80, Nr. 2, 553–568, Basel.
- NAGRA (1985): Sondierbohrung Böttstein, Untersuchungsbericht.– Nagra Technischer Bericht, 85-01, 190 S., Anlagen, Baden/Schweiz.
- NAGRA (1989): Sondierbohrung Weiach, Untersuchungsbericht.– Nagra Technischer Bericht, 88-08, 183 S., Anlagen, Baden/Schweiz.
- NAGRA (1991a): Sondierbohrung Kaisten, Untersuchungsbericht.– Nagra Technischer Bericht, 88-12, 157 S., Anlagen, Baden/Schweiz.
- NAGRA (1991b): Sondierbohrung Leuggern, Untersuchungsbericht.– Nagra Technischer Bericht, 88-10, 168 S., Anlagen, Baden/Schweiz.
- NAGRA (1992): Sondierbohrung Schafisheim, Untersuchungsbericht.– Nagra Technischer Bericht, 88-11, 193 S., Anlagen, Baden/Schweiz.
- NORDSTROM, D. K. & E. A. JENNE (1977): Fluorite Solubility Equilibria in Selected Geothermal Waters.– *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 41, 175–188, London/New York.
- NORDSTROM, D. K., J. N. ANDREWS, L. CARLSSON, J.-C. FONTES, P. FRITZ, H. MOSER & T. OLSSON (1985): Hydrogeological and Hydrogeochemical Investigations in Boreholes – Final report of the phase I geochemical investigations of the Stripa groundwaters.– Technical Report STRIPA Project, 85-06, Stockholm.
- NURMI, P. A., I. T. KUKKONEN & P. W. LAHERMO (1988): Geochemistry and origin of saline groundwaters in the Fennoscandian Shield.– *Applied Geochemistry*, Vol. 3, 185–203, London.
- ORTLAM, D. (1974): Die Tektonik des nördlichen Schwarzwaldes und ihre Beziehung zum Oberrheinischen Graben.– *Approches to Taphrogenesis*, Sci. Rep., Bd. 8, 160–166, 4 Abb., Stuttgart.
- PACES, T. (1973): Steady-state and equilibrium between ground water and granitic rock.– *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 37, 2641–2663, London/New York.
- PAGENKOPE, G. K. (1978): Introduction to natural water chemistry.– Environmental science and technology series, Vol. 3, 272 S., New York/Basel (Marcel Dekker, Inc.).
- PARKER, R. (1988): The Camborne School of Mines: Hot Dry Rock Geothermal Energy Project.– International Workshop on Hot Dry Rock, 23 S., Anhang, Tsukuba City/Japan (unveröffentlicht).
- PARKHURST, D. L., D. C. THORSTENSON & L. N. PLUMMER (1980): PHREEQE – a computer program for geochemical calculations.– U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations, 80-96, 210 S. (revised and reprinted May 1982).
- PEARSON, F. J. (1985): Sondierbohrung Böttstein – Results of hydrochemical investigations: Analysis and interpretation.– Nagra Technischer Bericht, 85-05, 116 S., Baden/Schweiz.
- PEARSON, F. J., J. L. LÖLCAMA & A. SCHOLTIS (1989): Chemistry of waters in the Böttstein, Weiach, Riniken, Schafisheim, Kaisten and Leuggern Boreholes: A hydrochemically consistent data set.– Nagra Technischer Bericht, 86-19, 102 S., Anlagen, Baden/Schweiz.
- PETERS, Tj., A. MATTER, J. MEYER, Ch. ISENCHMID & H. J. ZIEGLER (1989): Sondierbohrung Kaisten, Geologie.– Nagra Technischer Bericht, 86-04, 286 S., Anlagen, Baden/Schweiz.

- PETERS, T.J., A. MATTER, H.-R. BLÄSI, Ch. ISENSCHMID, P. KLEBOTH, Ch. MEYER & J. MEYER (1989): Sondierbohrung Leuggern, Geologie.- Nagra Technischer Bericht, 86-05, 231 S., Anlagen, Baden/Schweiz.
- PLUM, H. (1989): Genetische Klassifikation und geochemische Interpretation der Mineral- und Thermalwässer der Eifel und Ardennen.- Mitt. Ing.- u. Hydrogeol., H. 34, 170 S., Aachen.
- PRESTEL, R. (1990): Untersuchungen zur Diagenese von Malm-Karbonatgesteinen und Entwicklung des Malm-Grundwassers im süddeutschen Molassebecken.- Diss. an der Universität Stuttgart, 217 S., Stuttgart.
- REHBINDER, G. (1978): Measurement of the Average Pore Velocity of Water Flowing Through a Rock Specimen.- Rock Mechanics, Vol. 11, 19-28, Berlin.
- RUCH, H. (1991): Hydrogeologisches Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. zum Antrag auf amtliche Anerkennung und Erteilung der Nutzungsgenehmigung für die „Hirschquelle“ und die „Teinacher Mineralquelle“, Nr. 0235.01/91-4763 vom 21. 2. 1991.- Unveröff. Gutachten, Landesamt Baden-Württemberg.
- RUMMEL, F. (1978): Thermal Properties, Porosity and Permeability of Crustal Rocks, rep. no. 2.-MAGES, KFA-Jülich, 44 S., Jülich (unveröffentlicht).
- SAUER, K. (1956): Die Säckinger Thermalquelle des St. Marienhauses.- Säckinger Ferienkurier, H. 2, Säckingen.
- SAUER, K. (Hrsg., 1957): Zur Geologie der Badener Mulde und der herzynischen Vogesen.- Exkursionsführer 78, Tagung oberrhein. geol. Ver. Rotenfels 23.-27. April 1957, Freiburg i. Br.
- SAUER, K. (1958): Geologie und Mineralgehalt der Margaretenquelle in Säckingen.- Mitt. bad. Landesver. Naturkunde u. Naturschutz, N.F., 7, 2, 127-131, Freiburg i. Br.
- SAUER, K. (1959): Ein neu erschlossener Mineralsäuerling in Bad Peterstal im Renchtal (Schwarzwald).- Mitt. bad. Landesver. Naturkunde u. Naturschutz, N.F., 7, 5, 315-320, Freiburg i. Br.
- SAUER, K. (1962): Thermal- und Mineralquellen am Hoch- und Oberrhein.- Heilbad und Kurort, Nr. 4/5, 7 S., Gütersloh.
- SAUER, K. (1966): Die Thermen von Baden-Baden und ihre erdgeschichtlichen Ursachen.- In: So heilt Baden-Baden.- 9-17, Uelzen.
- SAUER, K. (1966a): Geologisches Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. über die genutzten Mineralquellen des Mineral- und Moorbad Rippoldsau e.V., Nr. IV/3-285/65 vom 25. 1. 1966.- Unveröff. Gutachten, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg.
- SAUER, K. (1966b): Geologisches Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. über die genutzte Winfried-Mineralquelle der Rippoldsauer Mineralquellen, Nr. IV/3-1615/66 vom 8. 12. 1966.- Unveröff. Gutachten, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg.
- SAUER, K. (1967a): Geologisches Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. über die genutzte Mineralquelle Nr. 6 der Peterstaler Mineralquellen Huber & Co. K.G. auf Grundstück Lgb.-Nr. 116 Gemarkung Bad Peterstal, Nr. IV/3-704/67 vom 19. 6. 1967.- Unveröff. Gutachten, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg.
- SAUER, K. (1967b): Geologisches Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. über die genutzte Mineralquelle, genannt Hauptquelle, der Freyersbacher Mineralquellen Kimmig & Co. K.G. auf Grundstück Lgb.-Nr. 289/1 Gemarkung Bad Peterstal, Nr. IV/3-741/67 vom 26. 6. 1967.- Unveröff. Gutachten, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg.
- SAUER, K. (1967c): Geologisches Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. über die genutzte Mineralquelle, genannt Urbansquelle, der Gemeinde Bad Peterstal auf Grundstück Lgb.-Nr. 30/1 Gemarkung Bad Peterstal, Nr. IV/3-800/67 vom 30. 6. 1967.- Unveröff. Gutachten, Geologisches Landesamt Baden-Württemberg.
- SAUER, K. (1969): Die Wiedergewinnung der durch Kraftwerksbaumaßnahmen versiegten Natrium-Chlorid-Therme von Säckingen (Hochrhein) Baden-Württemberg.- Heilbad und Kurort, H. 21/2, 2-12, Bonn.
- SAUER, K. (1985): Abschlußbericht über die Thermalwassererschließung durch den St. Vincentiusverein Körperschaft des öffentl. Rechts in 7880 Bad Säckingen Waldshuterstraße 4 auf Grundstück Lagebuch Nr. 435 der Gemarkung Säckingen.- Unveröff. Bericht, 6 S., Merzhausen.
- SCHACHTSCHABEL, P., H.-P. BLUME, K.-H. HARTGE & U. SCHWERTMANN (1984): Lehrbuch der Bodenkunde.- 11. Aufl., 442 S., 186 Abb., 97 Tab., Stuttgart (Enke Verlag).
- SCHÄDEL, K. & I. STÖBER (1988): Neue Beobachtungen zur Gneis- und Granittektonik im mittleren Schwarzwald.- Geol. Jb., A 107, 34 S., 24 Abb., Hannover.

- SCHMASSMANN, H., W. BALDERER, W. KANZ & A. PEKDEGER (1984): Beschaffenheit der Tiefengrundwässer in der zentralen Nordschweiz und angrenzenden Gebieten.– Nagra Technischer Bericht, 84-21, 335 S., Baden/Schweiz.
- SCHMASSMANN, H., M. KULLIN & K. SCHNEEMANN (1992): Hydrochemische Synthese Nordschweiz: Buntsandstein-, Perm- und Kristallin-Aquifere.– Nagra Technischer Bericht, 91-30, 493 S., Anhang, Wettingen/Schweiz.
- SCHOELLER, H. (1962): Les eaux souterraines.– 642 S., 187 Abb., Paris (Masson).
- SCHOELLER, H. J. & M. H. SCHOELLER (1985): Study of the chemical composition of a Thermal Water in its circuit, in crystalline terrain, in the Pyrenees Mountains, France.– In: ROMIJN, E., E. GROBA, G. LÜTTIG, K. FIEDLER, R. LAUGIER, E. LÖHNERT & C. GARAGUNIS (1985): Geothermics Thermal-Mineral Waters and Hydrogeology.– Theophrastus Publications S.E., 71–96, Athens.
- SCHWARTZ, W. (1958): Die Bakterien des Schwefelkreislaufs und ihre Lebensbedingungen.– Freiburger Forsch.-H., C 44, 1–13, Berlin.
- SCHWILLE, F. (1953): Natriumhydrogenkarbonat- und Natriumchlorid-Wässer im tieferen Untergrund des Mainzer Beckens.– Notizbl. hess. L.-Amt Bodenforsch., H. 81, 314–335, 2 Abb., Wiesbaden.
- SCHWILLE, F. (1955): Ionenumtausch und der Chemismus von Grund- und Mineralwässern.– Z. deutsch. geol. Ges., Bd. 106/I, 16–22, 2 Abb., 1 Tab., Hannover.
- STOBER, I. (1990): Wasserwegsamkeit im kristallinen Grundgebirge.– DGM, Jg. 34, H. 5/6, 179–185, Koblenz.
- STOBER, I. (1993): Die Wasserführung des kristallinen Grundgebirges.– Unveröff. Habilitationsschrift an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 227 S., Freiburg i. Br.
- STUMM, W. & J. J. MORGAN (1981): Aquatic Chemistry.– 2. Aufl., 760 S., New York/London/Sydney (Wiley & Sons).
- TEOLLISUUDEN VOIMA OY (1992): Final Disposal of spent nuclear fuel in the Finnish Bedrock.– Report YJT-92-32, 324 S., Helsinki.
- THURY, M. & M. AMMANN (1990): Die sieben Tiefbohrungen der Nagra in der Nordschweiz, Zusammenstellung der Untersuchungen.– Nagra informiert, Jg. 12, Nr. 2, 7–15, Bern.
- TOTH, J. (1962): A theory of groundwater motion in small basins in Central Alberta, Canada.– J. Geophys. Res., Vol. 67, 4375–4387.
- TOTH, J. (1980): Cross-formational gravity flow of groundwater: A mechanism of transport and accumulation of petroleum (the generalized hydraulic theory of Petrol Migration).– In: ROBERTS, W. H. & H. J. CORDELL (Hrsg., 1980): Problems of petrol migration.– Am. Assoc. Petrol. Geologists, Studies in Geology, Vol. 10, 121–167, Tulsa.
- TRUESDELL, A. H. (1976): Summary of Section III Geochemical Techniques in Exploration.– Proc. 2nd. U.N. Symp. on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco 1975, 3–29, Washington (U.S. Government Printing Office).
- VOVK, L. F. (1981): Radiolytic model of formation of brine compositions in the crystalline basement of shields.– Geokhimiya, Vol. 4, 467–480 (translation in Geochem. Int., 1981, S. 80–93).
- WENDT, O. (1984): Hydrogeologisches Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. zu Grundlagen des Dargebots und der Bewirtschaftung der Mineralquellen von Bad Peterstal-Griesbach, Nr. II/1-828/84 vom 15. 6. 1984.– Unveröff. Gutachten, Geologisches Landesamt Baden Württemberg.
- WENDT, O. (1988): Hydrogeologisches Gutachten des Geologischen Landesamtes B.-W. zum Antrag des Mütterkurheimes St. Anna und der Fa. Schwarzwaldsprudel E. Heinrich Huber KG, Bad Peterstal-Griesbach 2 wegen Entnahme von Mineralwasser aus den Mineralwasserbrunnen Fassung A und B auf dem Grundstück Flst. Nr. 59/2 der Gemarkung Bad Griesbach, Ortenaukreis, Nr. 4763-6/88OG vom 11. 4. 1988.– Unveröff. Gutachten, Geologisches Landesamt Baden Württemberg.
- WIDMANN, R. (1993): The Canadian Underground Laboratory.– Felsbau, H. 11, Nr. 1, 32–34.
- WITTWER, C. (1986): Probenahmen und chemische Analysen von Grundwässern aus den Sondierbohrungen.– Nagra Technischer Bericht, 85-49, 142 S., Anlagen, Baden/Schweiz.

- YAHYA, A. R. (1975): Beiträge zur Hydrogeologie und Wasserhaushalt des Renchtales, zwischen Bad Griesbach und Oberkirch.- Unveröff. Diss. an der Ruprecht-Karl-Universität Heidelberg, 91 S., Heidelberg.
- ZYVOLOSKI, G. A., R. L. AAMODT, R. G. AQUILAR, D. A. COUNCE, H. N. FISHER, T. A. GRANT, C. O. GRIGSBY, R. H. HENDRON, C. E. HOLLEY, R. G. LAWTON, H. D. MURPHY, C. PEARSON, R. M. POTTER & P. E. TRUJILLO (1981): Evaluation of the Second Hot Dry Rock Geothermal Energy Reservoir: Results of Phase I, Run Segment 5.- Los Alamos National Laboratory LA-8940-HDR, UC-66a, 94 S., Los Alamos.

Summary

The quality and content of the existing chemical analyses of groundwater in crystalline rocks are very different. By examining these analyses it turned out, that the groundwater quality is changing with depth: the total concentration is increasing and the character of the groundwater quality changes from a Ca-Na-HCO₃-type (or Na-Ca-HCO₃-) to a Na-Ca-SO₄-HCO₃-type and at great depth to Na-Cl-type.

High CO₂-gas contents in groundwater accelerate the water-rock-interaction, dissolution and weathering: the total concentration is increasing and the concentrations of HCO₃, Ca and Mg can exceed the solubility of the equivalent carbonates.

By the aid of geothermometers using chemical analyses of thermal waters it was possible to determine temperatures of the deposits, the waters coming from. Some new aspects of the genesis of thermal waters, mineral waters and CO₂-rich waters are given.