

INAUGURAL - DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Geologe Sami Al Najem
aus Bad Emstal, Deutschland

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2016

Hydrogeochemische Charakterisierung von Grundwässern des Oberrheingrabens zur Identifizierung störungsbedingter Tiefenwasser-Einflüsse

Gutachter: Prof. Dr. Margot Isenbeck-Schröter
Prof. Dr. Werner Aeschbach-Hertig

Danksagung

An erster Stelle danke ich meiner Betreuerin Margot Isenbeck-Schröter. Du hast mit zahlreichen Vorschlägen, Anregungen und Korrekturen maßgeblich zur Qualität dieser Arbeit beigetragen. Durch die vielen Freiheiten bei der Gestaltung der Dissertation hast du mir ein immenses Vertrauen entgegen gebracht. Die Zweitbetreuung durch Werner Aeschbach-Hertig, seine Ratschläge und seine kompetente und freundschaftliche Kooperation während der Projektbearbeitung weiß ich sehr zu schätzen.

Für die zahlreichen, häufig frustrierenden Messtage an der ICP-MS und die Hilfe bei der Entwicklung der Methode zur Messung der Seltenerdelemente gilt mein Dank Stefan Rheinberger. Dir, deinem Zimmergenossen Christian und Silvia danke ich für die Analytik im Labor und eure Unterstützung. Ihr drei hattet stets ein offenes Ohr für meine Probleme und habt mir mit unzähligen Ratschlägen viele Probleme erleichtert. Gleiches gilt auch für die weiteren Kollegen aus dem zweiten Stock: Danke Amanda, Martin, Simon, Jan, Ibbes, Lukas, Flo (ich zähle dich mal zu unserer Arbeitsgruppe dazu - Haben dich ja halb adoptiert...), Daniela und Tobe für die vielen wissenschaftlichen Anregungen und die Unterstützung in Gelände und Labor. Durch verschiedene (häufig auch sportliche) Aktivitäten habt ihr maßgeblich dazu beigetragen, mir den Unialltag zu versüßen, allzu stressigen Phasen zu entfliehen und seid während dieser Zeit gute Freunde für mich geworden. Die Zusammenarbeit mit euch werde ich sehr vermissen. Die häufig kredenzten kulinarischen Süßspeisen haben an manch langem Tag für den dringend notwendigen Zuckernachschub gesorgt.

Weiterhin bedanke ich mich bei meinen Kollegen Gerhard Schmidt und Florian Freundt für die erfolgreiche und meist amüsante Zusammenarbeit. Ohne euch hätte es nur halb so viel Spaß gemacht! Weiterhin gilt mein Danke den Mitarbeitern GeoThermal Engineering Axel, René, Michael und Marco für die Projektidee und -initiierung sowie die vielen Anregungen, Ratschläge und der Eingliederung der Ergebnisse dieser Arbeit in den anwendungsorientierten Kontext.

Ohne die Finanzierung des Projektes TRACE durch das Bundesministerium für Wirtschaft und das Bundesministerium für Umwelt wäre diese Doktorarbeit nicht zustande gekommen.

Meiner Familie und im Besonderen meiner Mutter und meinen Geschwistern Sinann und Lara sowie meinen Freunden danke ich von ganzem Herzen für die Motivation, Geduld und die mitunter notwendige Förderung. Ohne euch wäre diese Arbeit nicht entstanden.

Kurzfassung

Im Rahmen der Entwicklung kostengünstiger Methoden für die Geothermie-Prospektion wurde oberflächennahes Grundwasser des südlichen und nördlichen Oberrheingrabens (ORG) auf den Eintrag eines Tiefenwassers untersucht. Dieser Eintrag basiert auf dem Aufstieg und der Zirkulation von Tiefenwässern an hydraulisch aktiven Abschnitten von Störungszonen. Zur Rekonstruktion der Entstehung und Entwicklung dieser Tiefenwässer wurden, ergänzend zu den oberflächennahen Grundwässern, mesozoische und känozoische Thermalwässer des ORG untersucht. Die Wässer wurden durch einen Multimethodenansatz charakterisiert. Dabei wurden relevante Haupt- und Spurenelemente (einschließlich der Seltenerdelemente) sowie $^3\text{He}/^4\text{He}$ - und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse bestimmt.

Das oberflächennahe Grundwasser ist gering mineralisiert und durch die Calcit- und Dolomit-Lösung sowie die Pyrit-Verwitterung im quartären Aquifer geprägt. Durch den Multimethodenansatz wurden lokal vorkommende geogene und anthropogene Stoffeinträge detektiert und in ihrer Herkunft abgegrenzt: Sedimentär- und kristallin-geprägte Grundwässer wurden anhand der Seltenerdelemente unterschieden. Gneis- und Granit-Wässer sind durch positive bzw. negative Eu-Anomalien in Kombination mit niedrigen $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ -Verhältnissen charakterisiert. Sedimentäre Wässer zeigen keine markante Eu-Anomalie auf. Ebenso eignen sich die SEE zur Erkundung anthropogener Kontaminationen und als Redoxmilieu-Indikator. Oxische Wässer weisen negative, anoxische Wässer keine markanten Cer-Anomalien auf. Eine Beeinflussung durch Rotliegend-Gesteine wurde durch hohe Sr- und Li-Konzentrationen gemeinsam mit hohen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen belegt.

Im nördlichen und südlichen ORG ist das oberflächennahe Grundwasser mit Salzgehalten im Bereich von mehreren Gramm pro Liter lokal versalzen. Hohe Na-, Cl^- -, Sr- und Br-Konzentrationen in Kombination mit erhöhten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - und $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnissen belegen einen störungsbedingten Tiefenwasser-Aufstieg im nördlichen ORG. Der Anteil des Tiefenwassers im oberflächennahen Grundwasser wird auf maximal 5 % abgeschätzt. Anhand von Na/Cl^- - und Cl^-/Br^- -Verhältnissen wird die Tiefenwasser-Herkunft weitgehend auf fossiles Meerwasser zurückgeführt. Durch die Detektion des Tiefenwasser-Aufstiegs wurde die Eignung des Multimethodenansatzes belegt und auf weitere Gebiete übertragen.

Das oberflächennahe Grundwasser des südlichen ORG weist atmosphärische Helium- und quartäre Strontium-Isotopen-Signaturen auf. Ein Tiefenwasser-Einfluss ist dementsprechend nicht nachweisbar. Hohe Na-, K- und Cl-Konzentrationen sind vorwiegend auf die anthropogene Kontamination aus undichten Absetzbecken des französischen Kalibergbaus zurückzuführen. Die anthropogene Versalzung durch Abraumhalden des Kalibergbaus auf deutscher Seite und durch die geogene Lösung tertiärer Salzdiapire haben nur lokale Auswirkungen. Die drei Versalzungsursachen wurden durch die eingehende Betrachtung der Haupt- und Spurenelemente eindeutig gegeneinander abgegrenzt.

Die Genese des versalzenen Grundwassers des nördlichen ORG wurde durch eine hydrogeochemische Simulation mit PHREEQC Interactive überprüft und verifiziert. Das Tiefenwasser wurde durch Meerwasser und ein känozoisches Thermalwasser repräsentiert. Letzteres stellt ein typisches NaCl-dominiertes Tiefenfluid des Oberrheingrabens dar. Es ist vorwiegend durch fossiles Meerwasser und durch eine geringe Fraktion an Halit-Lösung geprägt. Im Hinblick auf einen möglichen Tiefenwasser-Aufstieg im südlichen ORG wurden Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein charakterisiert und deren Genese mit PHREEQC Interactive hydrogeochemisch modelliert. Die Wässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein sind im Vergleich mit dem känozoischen Thermalwasser gering salinar. Sie sind stark durch die karbonatische Zusammensetzung der Grundwasserleiter und die Calcit-, Dolomit- und Anhydrit-Lösung geprägt. Darüber hinaus sind die Hauptrogenstein-Wässer durch fossiles Meerwasser beeinflusst.

Der Tiefenwasser-Aufstieg ist Folge lokal erhöhter Reservoir-Permeabilitäten und wird als Indiz für ein geringes Fündigkeitsrisiko bei der geothermischen Exploration angesehen. Regionen, die durch einen solchen Aufstieg charakterisiert sind, eignen sich daher zur weiterführenden geothermischen Prospektion. Für Regionen, die einen solchen Aufstieg nicht aufweisen, kann anhand der Wasserzusammensetzung allein keine Empfehlung bezüglich weiterer Erkundungsmaßnahmen gegeben werden.

Abstract

In order to develop cost-efficient methods for the geothermal exploration, shallow groundwater from the northern and southern Upper Rhine Graben (URG) was analysed regarding the input of a deep fluid. This input is based on the ascent and circulation of saline fluids at hydraulically active fault segments. For the purpose of reconstructing the deep fluids' origin and evolution appropriately, mesozoic and cenozoic thermal waters were analysed, in addition to shallow groundwater. Relevant main and trace elements (including the rare earth elements) as well as $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of these waters were determined by means of a multi-method combination.

The groundwater possesses a low salinity and is characterised by the dissolution of calcite and dolomite and the weathering of pyrite in the quaternary aquifer. Locally occurring geogenic and anthropogenic inputs were detected and described using the multi-method approach. Sedimentary and crystalline waters were distinguished based on the rare earth elements. Gneissic and granitic waters exhibit positive respectively negative europium anomalies in combination with low $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ ratios. Sedimentary waters do not possess a marked europium anomaly. Furthermore, the rare earth elements are used to investigate anthropogenic contaminations and to indicate redox conditions. Oxidic waters possess negative and anoxic waters no marked cerium anomalies. High strontium and lithium concentrations in combination with high $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios reveal the influence of permian "Rotliegend" rocks.

Locally increased salt contents of several grams per litre in the shallow groundwater are caused by several salinization processes. High sodium, chloride, strontium and bromide concentrations in combination with elevated $^3\text{He}/^4\text{He}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios reveal the ascent of a deep fluid in the northern URG. Its fraction within the shallow groundwater is an estimated 1.5 to 5 %. Based on Na/Cl- and Cl-/Br- ratios, the origin of the deep fluid is attributed to fossil seawater. The verified detection of the fluid and the assessment of its origin prove the multi-method approach to be applicable to other research areas.

Atmospheric helium and quaternary strontium signatures show no influence of an ascending deep fluid in the shallow groundwater of the southern URG. The salinization, causing high sodium, potassium, and chloride concentrations, is mainly attributed to the anthropogenic contamination from leaky settling basins of French potash mines. The anthropogenic contamination by German mine dumps and the geogenic dissolution of tertiary salt domes have only minor impacts. The three origins of salinization their effects were distinguished and demarcated by the observation of relevant main and trace elements within the shallow groundwater.

The formation of the salinized groundwater of the northern URG was examined and verified by a hydrogeochemical model with *PHREEQC Interactive*. The deep fluid is represented by seawater and a cenozoic thermal water which is characterized as a typical NaCl-dominated deep fluid. The thermal water mainly originates from fossil seawater. A minor fraction is derived from the dissolution of Halite.

Regarding a potential ascent of a deep fluid in the southern URG, the formation of thermal waters from triassic and jurassic aquifers (Upper "Muschelkalk" and "Hauptrogenstein") was described and modelled with *PHREEQC Interactive*. These waters are indicated by the dissolution of calcite, dolomite and anhydrite and reveal the carbonatic composition of the aquifer. Waters taken from the Hauptrogenstein aquifer are furthermore influenced by fossil seawater. In comparison with the cenozoic thermal water, the triassic and jurassic waters possess low salinities.

A deep fluid ascent is caused by locally increased reservoir permeabilities and indicates a high geothermal potential. Thus, regions characterized by such an ascent are qualified for further geothermal prospection. However, for regions without a detectable ascent, no advice can be given regarding further research by means of the water composition alone.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GEOLOGIE UND HYDROGEOLOGIE DES OBERRHEINGRABENS.....	5
2.1	GEOLOGIE.....	5
2.1.1	Nördlicher Oberrheingraben	7
2.1.2	Südlicher Oberrheingraben	10
2.2	HYDROGEOLOGIE UND HYDROGEOCHEMIE	12
2.2.1	Oberflächennahes Grundwasser	13
2.2.2	Tiefes Grundwasser	14
2.2.3	Arbeitsgebiet - Nördlicher Oberrheingraben	16
2.2.4	Arbeitsgebiet - Südlicher Oberrheingraben.....	17
3	MATERIAL & METHODEN	21
3.1	MESSSTELLEN-AUSWAHL	21
3.2	PROBENAHMEN	22
3.3	MESS-ANALYTIK	23
3.3.1	Seltenerdelemente.....	24
3.4	AUSWERTEMETHODEN.....	29
3.5	INTERPRETATIONSMETHODEN - SELTENERDELEMENTE UND YTTRIUM (SEE).....	31
4	ERGEBNISSE	35
4.1	NÖRDLICHER OBERRHEINGRABEN	35
4.1.1	Grundwasser - Region Groß-Gerau	36
4.1.2	Mineralwasser - Bad Weilbach	45
4.1.3	Thermalwasser - Weinheim.....	46
4.1.4	Thermalwasser - Brühl.....	46
4.2	SÜDLICHER OBERRHEINGRABEN.....	47
4.2.1	Grundwasser - Region Neuenburg	47
4.2.2	Thermalwasser – Südlicher Oberrheingraben.....	56
5	DISKUSSION.....	63
5.1	GRUNDWASSER - REGION GROß-GERAU.....	63
5.1.1	Redoxmilieu.....	63
5.1.2	Genese des Neubildungswassers	64
5.1.3	Anthropogene Belastung.....	68
5.1.4	Seltenerdelemente und Yttrium.....	72
5.1.5	Genese des versalzten Grundwassers	73
5.1.6	Genese des aufsteigenden Tiefenfluides.....	80
5.1.7	Hydrogeochemische Modellierung	84
5.2	GRUNDWASSER - REGION NEUENBURG	88
5.2.1	Redoxmilieu.....	88
5.2.2	Genese des Neubildungswassers	89
5.2.3	Kristallin- und sedimentär-geprägtes Grundwasser.....	89

5.2.4	Genese des versalzenen Grundwassers	91
5.3	THERMALWASSER - SÜDLICHER OBERRHEINGRABEN	95
5.3.1	Quarz-Geothermometer.....	96
5.3.2	Geothermischer Gradient.....	98
5.3.3	Genese der Wässer aus dem Oberen Muschelkalk	99
5.3.4	Genese der Wässer aus dem Hauptrogenstein	102
5.3.5	Vergleich der untersuchten Thermalwässer	104
5.3.6	Hydrogeochemische Modellierung	105
6	SCHLUSSFOLGERUNGEN.....	109
7	LITERATURVERZEICHNIS.....	115
ANHANG	125

1 Einleitung

Im Zuge der Energiewende erlangt die Energiegewinnung aus der Tiefengeothermie zunehmend an Bedeutung. Sie stellt eine wetterunabhängige, grundlastfähige, regenerative, CO₂-arme Quelle zur Strom- und Wärmeproduktion dar. Nach heutigem Stand von Wissenschaft und Technik ist die Anwendung der Tiefengeothermie in Deutschland auf drei Regionen beschränkt: i) Das Norddeutsche Becken, ii) das bayerische Molassebecken und iii) den Oberrheingraben (Barbier 1997, Stober & Jodocy 2009). Der anomal hohe geothermische Gradient von lokal bis zu 10 °C pro 100 m und die Zirkulation heißer Tiefenwässer bewirken das hohe hydrogeothermale Potential des Oberrheingrabens (Pauwels et al. 1993, Agemar et al. 2013). Relevante Reservoirs beschränken sich auf oligozäne Sandsteine und das permische Rotliegende im nördlichen Abschnitt, den Oberen Muschelkalk und den Buntsandstein im zentralen und südlichen Abschnitt, den Hauptrogenstein im Süden sowie das kristalline Grundgebirge im gesamten Oberrheingraben (Stober & Jodocy 2009, Stober & Bucher 2015).

Aktuell existieren im Oberrheingraben wenige Geothermiekraftwerke. Hierzu gehören die Kraftwerke in Soultz-sous-Forêts, Landau, Insheim und Bruchsal. In den dortigen Gebieten kam es während des Betriebs vereinzelt zu erhöhter induzierter Seismizität, die vorwiegend auf den Kraftwerksbetrieb zurückgeführt wird. Diese führte in der Bevölkerung zu Bedenken und Protesten gegen die Tiefengeothermie im Oberrheingraben und sogar zum Stillstand erfolgreicher Geothermie-Bohrungen (Lotz 2013).

Hohe Investitionskosten im Zuge der Prospektion und Exploration und das Abteufen von Bohrungen erfordern aufwendige geophysikalische Messungen. Fundierte Rückschlüsse bezüglich einer wirtschaftlichen Nutzbarkeit können jedoch erst durch die Prüfung der Fündigkeit einer Bohrung in der Endphase der Exploration getroffen werden. Temperatur und Förderrate des Thermalwassers sind die wichtigsten Parameter für die Fündigkeit einer Geothermiebohrung. Sind diese ausreichend hoch, so ist die Fündigkeit gewährleistet und die wirtschaftliche Machbarkeit zunächst gegeben. Die maximale Förderrate des Thermalwassers ist von der Durchlässigkeit des Festgesteins-Grundwasserleiters abhängig und charakterisiert die Ergiebigkeit des Aquifers. Sie beruht auf einer ausreichend hohen Permeabilität und dem Vorkommen offener Klüfte und Störungszonen (Stober et al. 2011).

Ziel dieser Studie ist die Entwicklung einer Methodik zur Prospektion hoher Reservoir-Permeabilitäten, die anhand tiefreichender Störungen bis in oberflächennahe Bereiche verfolgt werden können. Es sollen kostengünstige Methoden eingesetzt werden, die zu einer Verringerung des Fündigkeitsrisikos beitragen und den finanziellen Aufwand der geophysikalischen Erkundung minimieren. Die Arbeit ist Teil des Verbundprojektes „Tiefenreservoir-Analyse und Charakterisierung von der Erdoberfläche“ (TRACE). Ziel ist die Entwicklung einer hydrogeochemischen und isotopischen Methodenkombination im Vorlauf der klassischen Prospektion für die geothermische Energiegewinnung. Hierbei soll ein störungsgebundener Aufstieg von Tiefenfluiden in oberflächennahe Grundwasserleiter anhand natürlich vorkommender geochemischer Inhaltsstoffe und ausgewählter Isotopensysteme lokalisiert werden. Die Ursprünge der Tiefenfluide und ihre Entwicklungen während des Aufstiegs sollen darüber hinaus identifiziert und charakterisiert und die Anteile innerhalb des oberflächennahen Grundwassers quantifiziert werden.

Die Salinität und Zusammensetzung des Grundwassers im Oberrheingraben weist einen tiefenabhängigen Trend auf. Oberflächennahes Grundwasser ist vorwiegend schwach salinar und Ca-HCO_3 -dominiert. Tiefenwässer sind hingegen höher salinar und hauptsächlich NaCl -dominiert (Stober & Bucher 2000). Diese Unterschiede basieren auf der Herkunft der Wässer und ihrer Entwicklung. Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen einschließlich der Lösung von Evaporiten, der Eintrag fossilen Meerwassers oder die Mischung verschiedener Wässer stellen die wichtigsten Prozesse bei der Entwicklung von Tiefenwässern dar (He et al. 1999, Stober & Bucher 2000, Aubert et al. 2002, Schloz & Stober 2006, Göb et al. 2013). Anthropogene Einflüsse wie der Eintrag von Abwässern oder Düngemitteln spielen eine wichtige Rolle für die Qualität oberflächennaher Grundwässer (z.B. Vengosh et al. 2005, Lucas et al. 2010, Kulaksiz & Bau 2011a).

Der Oberrheingraben wird vorwiegend von präkänozoischen Höhenzügen begrenzt. Sie stellen das Neubildungsgebiet für tiefe Grundwässer im Oberrheingraben dar (Pauwels et al. 1993, Aquilina et al. 1997, He et al. 1999, Cathelineau & Boiron 2010). An hydraulisch aktiven Abschnitten von Störungszonen, wie beispielsweise den Hauptgrabenrand-Störungen, können Tiefenwässer bis in oberflächennahe Bereiche aufsteigen oder an Quellen artesisch austreten (z. B. May et al. 1996, Wagner et al. 2005, Göb et al. 2013). Thermalbäder, die im Oberrheingraben in einzelnen Regionen konzentriert auftreten, geben einen Anhaltspunkt für einen lokalen störungsgebundenen hydraulischen Aufstieg. Dies ist beispielsweise im südlichen Oberrheingraben im Bereich von Freiburg gegeben. Dort sind artesische Thermalwässer des Oberen Muschelkalk und des Hauptrogenstein gefasst.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Grundwässer mithilfe eines vollständigen geochemischen Datensatzes einschließlich der Spurenelemente Strontium, Bor, Lithium, der Seltenerdelemente und Yttrium geochemisch charakterisiert. Die Seltenerdelemente sind infolge der ubiquitären Verbreitung in diversen geologischen Materialien, der chemischen Analogie untereinander und verschiedener Fraktionierungseffekte außerordentlich gut geeignet verschiedene Quellen gegeneinander abzugrenzen (z.B. Michard 1989, Möller et al. 2004, Hannigan 2005, Kulaksiz & Bau 2007, Göb et al. 2013). Darüber hinaus werden Edelgas-Konzentrationen, $^3\text{He}/^4\text{He}$ - und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse sowie weitere stabile und radioaktive Isotope auf ihre Anwendbarkeit zur Eingrenzung der Herkunft aufsteigender Tiefenfluide untersucht. Die Ergebnisse der Analyse dieser Grundwasser-Komponenten werden im Rahmen weiterer Abhandlungen innerhalb des Verbundprojektes bearbeitet und sind unter anderem in Freundt et al. (2014) und Schmidt et al. (in Vorbereitung) detailliert beschrieben. Im Kontext dieser Arbeit werden sie im Sinne des Multimethodenansatzes für die Ermittlung der Herkunft und Entwicklung der aufsteigenden Tiefenwässer zusammenfassend genannt und diskutiert.

Der Multimethodenansatz wird an zwei Regionen, die durch tiefreichende Störungen bis in oberflächennahe Bereiche charakterisiert sind, getestet. Sie befinden sich südwestlich von Frankfurt im nördlichen und südwestlich von Freiburg im südlichen Oberrheingraben (Abbildung 1, Kapitel 2).

Nördlicher Oberrheingraben

In der Region südwestlich von Frankfurt ist der Aufstieg eines Tiefenfluides im Bereich der westlichen Hauptgrabenrand-Störung bereits im oberflächennahen Grundwasser nachgewiesen (Schmitt 1992). Der Aufstieg führt zu einer Versalzung mit einer hauptsächlichlichen Anreicherung von Natrium und Chlorid und zu einem Salzgehalt der im oberflächennahen Grundwasser lokal 5 g/L übersteigt

(Schmitt & Steuer 1974a). Die Herkunft des aufsteigenden Fluides wird auf miozäne Aquifere zurückgeführt (Hölting 1969), ist aber nicht ausreichend belegt. Im Zuge der geothermischen Prospektion wurden in der Region seismische Messungen durchgeführt.

Aufgrund des bereits vorhandenen geochemischen und geophysikalischen Datensatzes wurde die Region als günstig eingestuft, um die Eignung des Multimethodenansatzes zu verifizieren und die Herkunft und Entwicklung sowie den Aufstieg der Tiefenfluide besser nachvollziehen zu können. Unter Verwendung des gesamten Datensatzes des Verbundprojektes sollte ein hydrogeochemisches Mischungsmodell des aufsteigenden Tiefenfluides in den obersten Grundwasserleiter mit dem Programm *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) simuliert werden. Zur Kalibration des Modells wurden Thermalwässer aus dem Buntsandstein und dem Tertiär analysiert und mit weiteren in der Literatur präsentierten regional vorkommenden Tiefenwässern aus verschiedenen Aquiferen verglichen. Geeignete Wässer wurden anschließend in das Modell eingebaut.

Südlicher Oberrheingraben

Nach verifizierter Eignung des Multimethodenansatzes soll er auf weitere Regionen im Oberrheingraben übertragen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Gebiet südlich von Freiburg betrachtet. Der pliozäne bis pleistozäne Grundwasserleiter weist dort eine hohe hydraulische Durchlässigkeit und eine große Mächtigkeit auf. Im zentralen Bereich des südlichen Oberrheingrabens ist er vorwiegend durch Sedimente alpiner Herkunft und am östlichen Rand vorwiegend durch ehemals kristallines Gestein aus dem Schwarzwald geprägt (HGK 1977, RPF/LGRB 2008).

Bis vor wenigen Jahren wurden dort oligozäne Salz-Formationen zur Kaliumgewinnung abgebaut. Sylvinit- und halitreicher Abraum wurde in Absetzbecken und auf Halden deponiert. Undichte Stellen der Absetzbecken sowie die Lösung des Haldenmaterials führten zu einem Salztransport in das Grundwasser und hatten eine anthropogene Versalzung des pliozänen bis pleistozänen Grundwasserleiters zur Folge (Bauer et al. 2005, Lang et al. 2005, Lucas et al. 2010). An der Aquiferbasis erreichen die Salzkonzentrationen lokal bis zu 23 g/L. Ferner kam es zur Ausbildung einer Salz-Fahne mit erhöhten Natrium-, Chlorid- und Kalium-Konzentrationen (Bram et al. 2005). Oligozäne Salzdiapire, die nahezu bis an die Erdoberfläche aufsteigen können, sorgen für eine geogene Versalzung (Eßlinger 1968).

Die Region eignet sich demnach sehr gut, um verschiedene anthropogene und geogene Versalzungen, die von dem Einfluss eines Tiefenfluides unabhängig sind, gegeneinander und gegen einen möglichen Eintrag eines Tiefenfluides abzugrenzen. Diesbezüglich soll die Anwendbarkeit des Multimethodenansatzes im südlichen Oberrheingraben überprüft werden. Ferner sollen die hydrogeologischen Einzugsgebiete der Sedimente alpiner und kristalliner (Schwarzwald) Herkunft im Grundwasser geochemisch voneinander abgegrenzt werden. Diese Arbeit soll daher auch zu einem besseren Verständnis der Grundwasserneubildung und der Hydraulik im pliozänen bis pleistozänen Grundwasserleiter beitragen.

Unter der Annahme, dass der Aufstieg eines Tiefenfluides im südlichen Untersuchungsgebiet nachgewiesen werden kann, soll dieser hydrogeochemisch modelliert werden. In Anlehnung an die Vorgehensweise im nördlichen Untersuchungsgebiet werden für diesen Zweck regionale Thermalwässer des Oberen Muschelkalk und des Hauptrogenstein analysiert und für die Kalibration

des Modells verwendet. Für ein besseres Verständnis der Genese triassischer und jurassischer Tiefenwässer im Oberrheingraben soll darüber hinaus deren Entstehung und Entwicklung herausgearbeitet und hydrogeochemisch modelliert werden.

Für die erfolgreiche Realisierung des Projektvorhabens werden die Expertisen der Arbeitsgruppe Hydrogeochemie und Hydrogeologie (Institut für Geowissenschaften), der Arbeitsgruppe Grundwasser und Paläoklima (Institut für Umweltphysik, beide Universität Heidelberg) und des Karlsruher Ingenieurbüros „Geothermal Engineering“ gebündelt eingesetzt. Das Vorhaben wurde zunächst vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit und später vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie finanziert und gefördert.

2 Geologie und Hydrogeologie des Oberrheingrabens

Der Oberrheingraben (ORG) ist etwa 300 km lang, zwischen 35 und 40 km breit und Teil des Europäisch-Känozoischen Riftsystems, das sich über eine Länge von mehr als 1000 km von der Nordsee bis zum Mittelmeer hinzieht. Der ORG erstreckt sich in Richtung NNE-SSW zwischen dem Rheinischen Massiv im Norden und dem Schweizer Jura im Süden und zwischen den deutschen und französischen Abschnitten des SW-NE streichenden, variszischen Orogens (Abbildung 1, Ziegler 1992, Schumacher 2002, Dèzes et al. 2004, Ziegler & Dèzes 2005). Steil einfallende Störungen, die vermutlich mehrere Kilometer tief bis in den oberen Erdmantel reichen, trennen den Oberrheingraben mit seiner känozoischen Sedimentfüllung vom variszischen Grundgebirge und den permio-mesozoischen Ablagerungen. Im Osten sind dies Schwarzwald, Kraichgau und Odenwald, im Westen die Vogesen, das Pfälzer Bergland, die Haardt und das Mainzer Becken (Lampe & Persson 2000, Walter 2007).

In *Abbildung 1* ist die Lage des Oberrheingrabens und angrenzender Gebiete inklusive der geologischen Einheiten auf einer schematischen geologischen Karte dargestellt. Überdies sind das nördliche (Gebiet Groß-Gerau) und das südliche Arbeitsgebiet (Gebiet Neuenburg / Südbaden) hervorgehoben und die Lokalitäten der beprobten Thermalwässer aus Weinheim und Brühl sowie die Mineralquellen aus Bad Weilbach vermerkt.

2.1 Geologie

Das kristalline Grundgebirge aus paläozoischen Metamorphiten und Intrusivgesteinen der Moldanubischen und Saxothuringischen Zone ist in den angrenzenden Regionen Odenwald, Schwarzwald und Vogesen aufgeschlossen. Es dominieren Granite und Gneise, die diskordant von permisch-mesozoischen marinen, brackischen, limnischen und fluviatilen Sedimenten überdeckt wurden (Schloz & Stober 2006, Walter 2007). Im Zuge der beginnenden alpidischen Orogenese wurde der nördliche Oberrheingraben in der Oberkreide und im Paleozän mit dem Rheinischen Schild herausgehoben. Nördlich von Mannheim hatte dies die vollständige Erosion der mesozoischen Deckschichten und die Freilegung der Oberrotliegend-Sedimente zur Folge. Im südlichen und zentralen Oberrheingraben wurden jurassische und triassische Sedimente nicht oder nur teilweise abgetragen (Schumacher 2002, Ziegler & Dèzes 2005, Walter 2007). Durch die Entstehung des alpinen Kollisionsorogens kam es zu nordwärts gerichteten Kompressionsdrücken, die ab dem mittleren Eozän an präexistenten spätvariszischen und permokarbonischen Schwächezonen zum Einbruch des ORG führten (Schumacher 2002, Schwarz & Henk 2005). Zeitgleich kam es auch zu Horizontalbewegungen, die den östlichen Grabenrand relativ zum westlichen in Form von großräumigen Blattverschiebungen etwa 30 km nach Norden versetzt haben. Als Folge dieser Scherkräfte wurde der ORG in viele Bruchschollen (Gräben, Horste und Staffelschollen) zerlegt (Rothe 2005, Geyer et al. 2011). Durch krustale Extension und starke Plume Aktivität kam es zur Aufdomung des lithosphärischen und asthenosphärischen Mantels. Infolgedessen ist der geothermische Gradient im ORG stark erhöht. Im Mittel liegt er bei etwa 50 °C/km, kann aber lokal auf mehr als 100 °C/km ansteigen (Pauwels et al. 1993, Pribnow & Schnellschmidt 2000, Haimberger et al. 2005, Ziegler & Dèzes 2005, Stober & Bucher 2015).

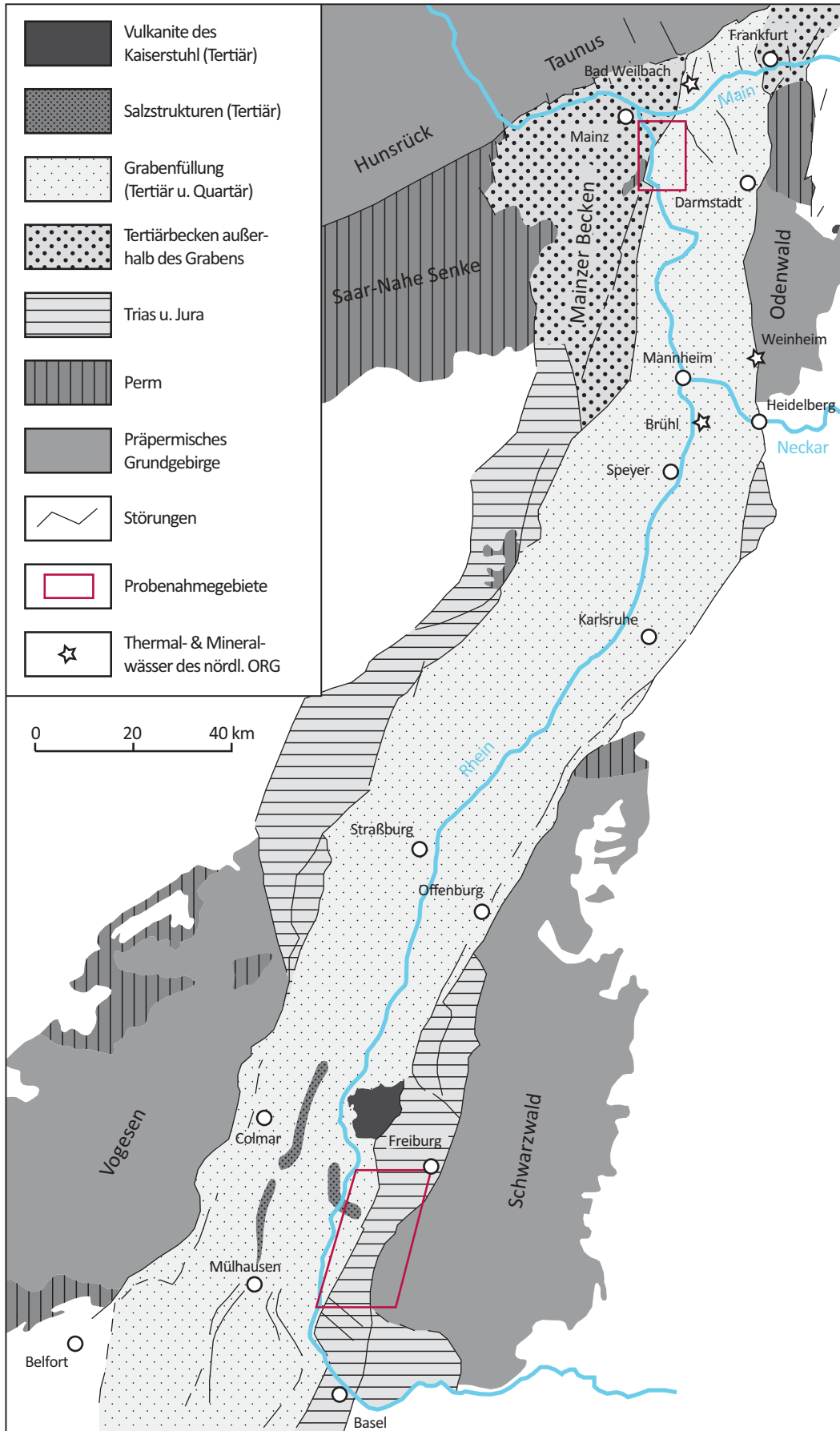


Abbildung 1: Schematische geologische Karte des Oberrheingrabens und angrenzender Regionen (nachgezeichnet und vereinfacht nach Walter 2007). Die Arbeitsgebiete sind farblich hervorgehoben.

Das Rifting setzte im südlichen Bereich ein und propagierte sukzessiv nach Norden. Der südliche ORG ist durch verstärkte krustale Ausdünnung und Aufdomung des lithosphärischen und asthenosphärischen Mantels geprägt. Die Grabenschultern sind stark herausgehoben (bis 2.500 m und mehr) und legen das variszische Grundgebirge frei. Der nördliche ORG ist durch eine hohe Sedimentakkumulation mit bis zu 3.200 m mächtigen känozoischen Sedimenten geprägt (Doebl & Olbrecht 1974, Illies & Fuchs 1974, Villemin et al. 1986). Über die letzten 40 Ma ist der nördliche ORG durch eine relativ einheitliche Subsidenzrate, der südliche Bereich hingegen durch eine diskontinuierliche Subsidenz geprägt. Letztere ist zwischen 40 und 30 Ma hoch, nimmt dann stark ab und führt zu einer leichten Heraushebung und Erosion vor etwa 10 Ma. Im Anschluss daran kam es im gesamten ORG zu einer relativ einheitlichen Subsidenz. Die Intensität ist vergleichbar mit der des beginnenden Riftings während des Eozän (Villemin et al. 1986, Sissingh 1998).

Im Obereozän bis Unteroligozän kam es mit WNW-ESE gerichteter Krustenextension zur ersten Haupt-Rifting Phase (Sissingh 1998, Schumacher 2002, Ziegler & Dèzes 2005, Walter 2007). Im südlichen und zentralen Bereich kam es zur Bildung größerer Subsidenz-Becken und zu episodischen Meeres-Ingressionen aus dem alpinen Vorlandbecken. Es wurden marine, brackische und limnische Mergel (Lymnänenmergel und anschließend Pechelbronner Schichten) sowie Dolomite abgelagert. Im Süden entstanden mächtige Steinsalzfolgen in episodisch abgeschlossenen Becken (Illies & Fuchs 1974, Sissingh 1998, Schumacher 2002, Walter 2007). Das oligozäne Rifting (Rupelium) führte mit einer weiteren marinen Ingression zu einer durchgehenden Meeresstraße. Das Meer drang von der Nordsee über die Hessische Senke und von der Paratethys über das Molassebecken in den ORG ein. Das Subsidenz-Zentrum lag im zentralen ORG. Dort wurden bis zu 1000 m mächtige flachmarine Foraminiferen und marine bis brackische, sandig-tonige Mergel der Niederrödener Schichten abgelagert (Illies & Fuchs 1974, Sissingh 1998, Walter 2007). Im Ober-Oligozän und Unter-Miozän kam es von der Nordsee über die Niederrheinische Bucht zur letzten marinen Ingression. Die Sedimentation mariner, lagunärer und brackischer Tonmergel, Mergel und Sandsteine (Cerithien und Hydrobien Schichten) mit Kalk, Anhydrit, Steinsalz und Dolomit Einschaltungen ist auf die nördliche Hälfte des ORG beschränkt (Sissingh 1998, Schumacher 2002, Walter 2007). Ab dem mittleren Miozän ist die Ablagerung mit limnischen und fluviatilen Sedimenten im gesamten ORG ausschließlich kontinental geprägt. Zeitgleich kam es zur starken Heraushebung des Rheinischen Schildes einschließlich der Hessischen Senke sowie der Grabenschultern im südlichen ORG und zur Entstehung des Kaiserstuhl-Vulkanismus (Sissingh 1998, Ziegler & Dèzes 2005). Vom späten Miozän bis zum Quartär kam es im gesamten ORG zur letzten Rifting-Phase. Dabei lag das Hauptsubsidenz-Zentrum am nordöstlichen Grabenrand im Heidelberger Becken (Ziegler 1992, Sissingh 1998, Peters et al. 2007, Walter 2007). Dort wurden bis zu 600 m mächtige pliozäne und bis zu 400 m mächtige quartäre fluviatile Sande und Kiese abgelagert (Illies & Fuchs 1974, Bartz 1982, Haimberger et al. 2005, Walter 2007, Lucas et al. 2010). Ellwanger et al. (2003) gehen von noch höheren Sedimentakkumulationen aus. Parallel kam es mit der Ausbildung des Rheins zur Entwicklung eines Flusssystemes, das seine Haupt-Sedimentquelle in den Alpen hat und in die Nordsee abfließt.

2.1.1 Nördlicher Oberrheingraben

Der nördliche Oberrheingraben wird im Westen durch das Tertiär des Mainzer Beckens, im Osten durch den kristallinen Odenwald und im Norden durch den rhenoharzynischen Taunus begrenzt. Die känozoische Sedimentfüllung des nördlichen ORG liegt diskordant auf Rotliegend-Gesteinen des Perm auf. Bei letzteren handelt es sich neben Ablagerungen in Playas, alluvialen Fächern und Deltas um fluviatile und limnische rot-braune Sand-, Silt- und Tonsteine mit vereinzelt Karbonathorizont-

Einschaltungen des Saar-Nahe-Beckens. Das Rotliegende ist an drei Horst-Strukturen, dem Alzey-Niersteiner-, dem Hofheimer- und dem Sprendlinger Horst, die an den ORG grenzen, aufgeschlossen (Marell 1989, Haimberger et al. 2005, Lutz et al. 2013). Die westliche Hauptgrabenrand-Störung trennt das Mainzer Becken und den Alzey-Niersteiner Horst vom ORG und streicht in NNE-Richtung von Hofheim am Tanuns, am nördlichen Ende des Grabens, über Rüsselsheim, Nierstein, Oppenheim, Osthofen nach Bad Dürkheim (Abbildung 2, Peters et al. 2005).

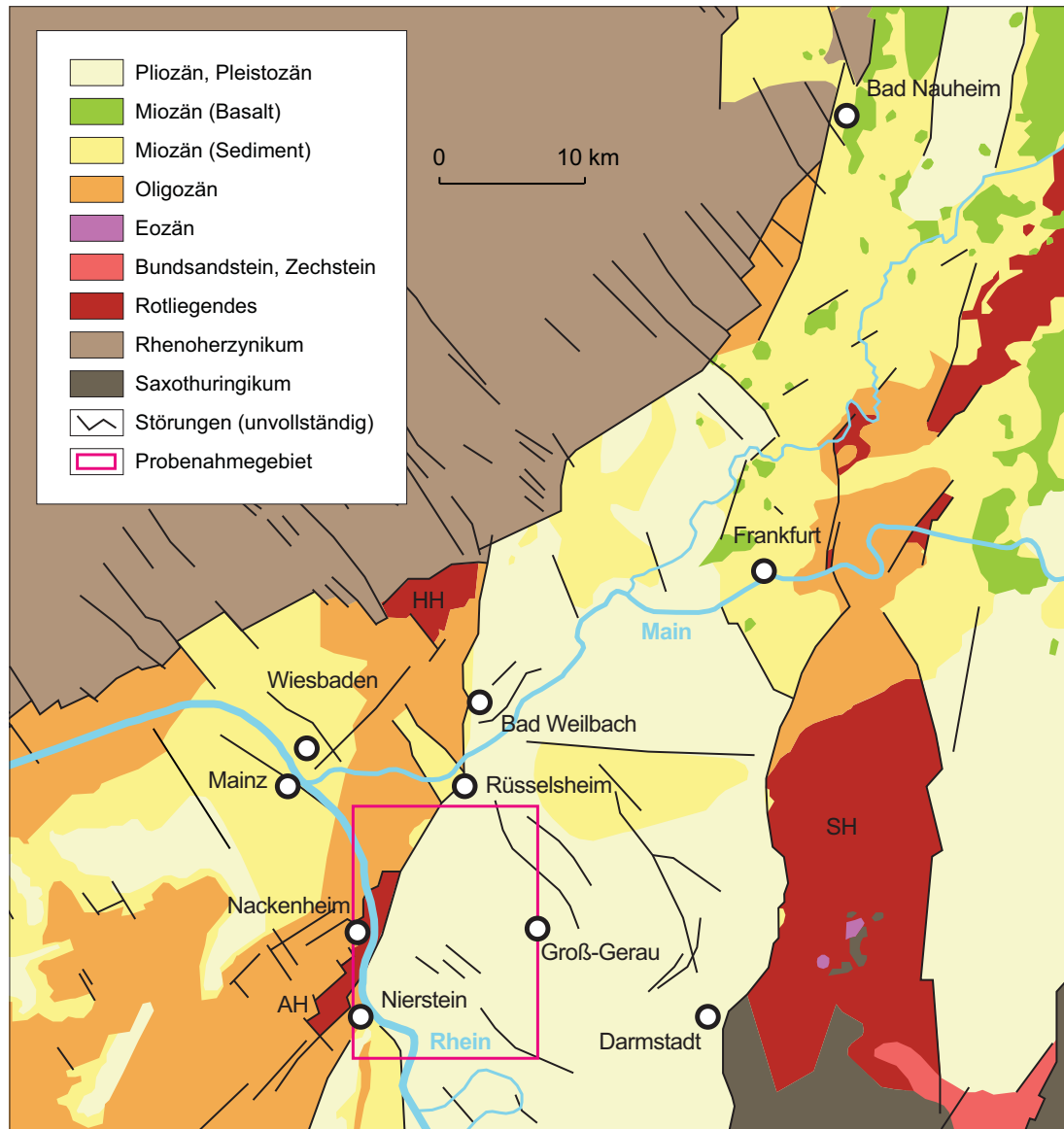


Abbildung 2: Schematische geologische Karte des nördlichen Oberrheingrabens und angrenzender Regionen (nachgezeichnet und vereinfacht nach Anderle 1974). Die Lage der Mineral- und Thermalquellen aus Bad Weilbach, Bad Nauheim und Wiesbaden sind hervorgehoben. Abkürzungen: AH: Alzey-Niersteiner-Horst; HH: Hofheimer Horst; SH: Sprendlinger Horst.

Das Rifting im nördlichen ORG startete im unteren Oligozän und umfasste auch das Mainzer Becken. Erst ab dem oberen Oligozän wurde es durch eine geringere Subsidenzrate vom ORG abgekoppelt. Zwischen dem unteren Pliozän und unteren Pleistozän nahm das Mainzer Becken an der Heraushebung des Rheinischen Schildes teil. Aufgrund der geringeren Anhebung im Vergleich zum Rheinischen Schild ist das variszische Grundgebirge im Mainzer Becken nicht aufgeschlossen. Zeitgleich kam es zur Heraushebung des Alzey-Niersteiner Horsts und dort zur erosiven Freilegung

der permischen Gesteine (Lampe & Person 2000, Peters et al. 2005, Peters et al. 2007, Walter 2007). In der Region des Alzey-Niersteiner-Horstes kam es bereits im frühen Eozän, direkt an der sich entwickelnden Hauptgrabenrand-Störung, zu phreatomagmatischem, pyroklastischem Vulkanismus. Dieser gibt einen Anhaltspunkt auf eine lokale hydraulische Aktivität im Bereich der Störung noch vor dem beginnenden Rifting (Lutz et al. 2013).

Die känozoische Grabenfüllung im nördlichen ORG ist stark asymmetrisch. Im Gebiet um Mannheim wurden bis zu 3200 m, im Gebiet um Darmstadt etwa 400 m mächtige Sedimente abgelagert. Das Quartär ist an der westlichen Hauptgrabenrand-Störung nur etwa 20 m, im Heidelberger Becken bis zu 400 m mächtig. Dies spiegelt den nach Osten geneigten Trog des nördlichen ORG mit leichter Heraushebung im Westen und starker und kontinuierlicher Subsidenz im Osten wider (Doebel & Olbrecht 1974, Illies & Fuchs 1974, Villemin et al. 1986, Peters et al. 2005). Im Oligozän kam es zur Ablagerung mariner, brackischer und limnischer Kalke und Mergel (Cyrenen-, Cerithien-, Corbicula- und Hydrobien-Schichten). Diese stehen im Mainzer Becken an, sind von einzelnen Rotliegend-Aufschlüssen unterbrochen und von maximal 6 m mächtigen Quartär-Sedimenten überlagert (Haimberger et al. 2005, Peters et al. 2007). Seit dem frühen Miozän ist die Sedimentation des nördlichen ORG durch fluviatile und limnische Sand- und Kies- und zwischengelagerte Ton- und Silt-Horizonte geprägt. Seit dem Pliozän dominiert ein fluviatiles Milieu. Es wurden Rhein-, Main- und Neckar-Terrassen gebildet und Kiese, Sande, Silte und Tone abgelagert. Im Pleistozän kam es darüber hinaus zur Ablagerung von Flugsanden und Löss (Schmitt & Steuer 1974b, Lampe & Person 2000, Haimberger et al. 2005, Peters et al. 2007).

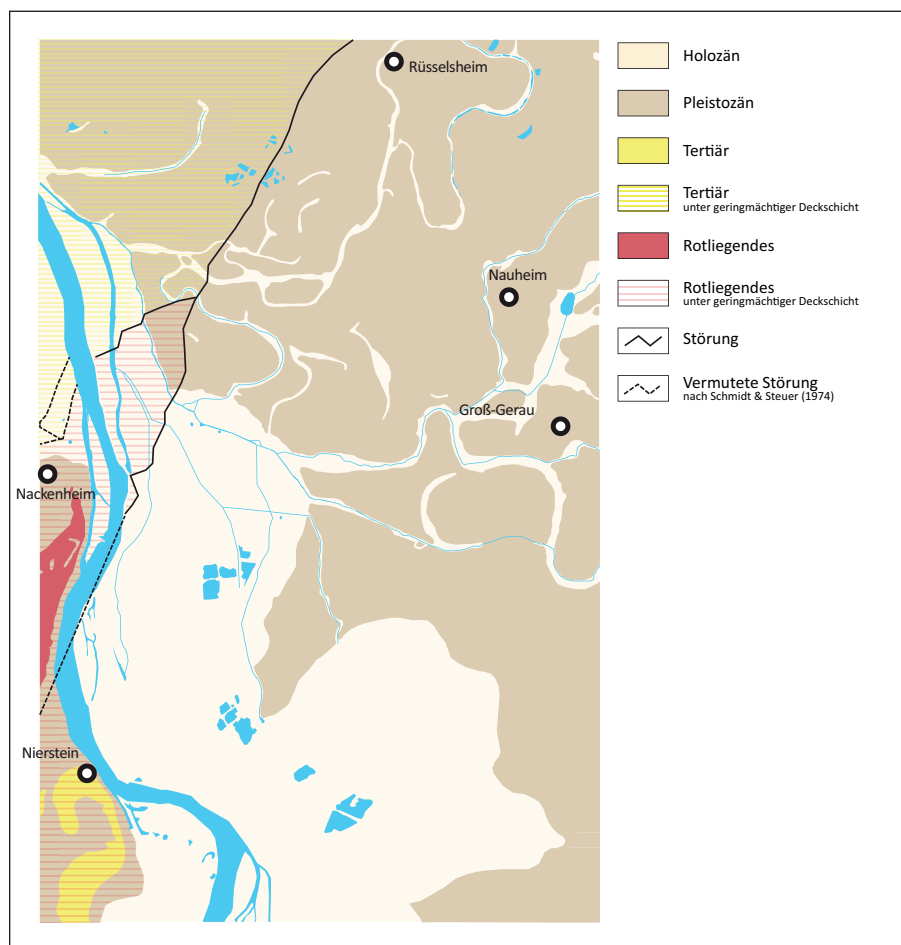


Abbildung 3: Geologische Karte des Arbeitsgebietes im nördlichen Oberrheingraben (nachgezeichnet und verändert nach Steuer 1908, Schmitt & Steuer 1974a, b).

Das Arbeitsgebiet befindet sich im westlichen Abschnitt des nördlichen ORG zwischen Nierstein im Südwesten, Rüsselsheim im Norden und Groß-Gerau im Osten (Abbildung 1, 2). Abbildung 3 zeigt eine geologische Karte des Arbeitsgebiets (nach Steuer 1908, Schmitt & Steuer 1974a). Westlich des Rheins sind vorwiegend Gesteine des Rotliegenden und des Tertiär aufgeschlossen. Direkt an der Hauptgrabenrand-Störung ist das Rotliegende im Bereich von Nackenheim (linksrheinisch) aufgeschlossen und stellt den nördlichen Ausläufer des Alzey-Niersteiner Horstes dar. Rechtsrheinisch, in nordöstlicher Verlängerung, ist das Rotliegende unter maximal 6 m mächtigen quartären Ablagerungen anzutreffen. Wenige Kilometer weiter östlich stehen Pliozäne und Pleistozäne Sedimente an und das Rotliegende befindet sich in mehreren hundert Metern Tiefe. Schmitt & Steuer (1974a) veranschaulichen, dass die westliche Hauptgrabenrand-Störung den Rhein im Untersuchungsgebiet auf Höhe Nackenheim kreuzt (Abbildung 3).

2.1.2 Südlicher Oberrheingraben

Der südliche Oberrheingraben wird im Westen durch die Vogesen und im Osten durch den kristallinen Schwarzwald begrenzt. Letzterer ist von Freiburg bis nach Badenweiler hauptsächlich aus Paragneisen und von Badenweiler bis nach Kandern aus Graniten, Granodioriten und Gneisen aufgebaut. Diese zwei Gebiete werden von der aus marinen Sanden und Konglomeraten bestehenden Badenweiler-Lenzkirch-Zone getrennt (Henningsen & Katzung 2006). Neben den grabenparallelen tektonischen Hauptelementen ist der südliche ORG durch NW-SE gerichtete Querstörungen charakterisiert. Diese bewirken eine staffelförmige Bruchschollen-Tektonik mit westwärts gerichtetem Einfallen der prä-quartären Formationen. Der östliche Grabenrand ist durch gegenläufige Hebungen gekennzeichnet (HGK 1977).

Zwischen dem Schwarzwald und dem ORG befindet sich die Vorbergzone. Sie ist nach Osten durch die äußere und nach Westen durch die innere Rheingrabenverwerfung begrenzt und besteht aus einer Abfolge stark nach Westen einfallender mesozoischer bis alt-tertiärer Gesteine (Wittmann 1973). Es dominieren triassische (Buntsandstein, Muschelkalk, Keuper), jurassische (Hauptrogenstein) und obereozäne bis oberoligozäne (Mergel) Gesteine. Das Alter der an der Oberfläche anstehenden Gesteine nimmt generell von Osten nach Westen ab (Abbildung 4, HGK 1977).

Im Zentrum des südlichen ORG befindet sich das im Schwarzwald aufgeschlossene kristalline Grundgebirge in etwa 3,5 km Tiefe. Im Hangenden stehen die kontinentalen bis marinen Ablagerungen des Mesozoikums an. Die hydrogeothermisch wichtigsten Nutz-Horizonte sind der Buntsandstein, der Obere Muschelkalk und der Hauptrogenstein (Stober & Jodocy 2009). Im Folgenden werden deren geologischen und hydrogeologischen Eigenschaften zusammenfassend genannt. Der Buntsandstein (Untere Trias) ist kontinental und grobklastisch geprägt und aus massigen Sandsteinen (Plattensandstein-, Geröllsandstein- und Bausandstein-Formation) mit kieseligen oder karbonatischem Bindemittel aufgebaut (RPF/LGRB 2008). Der Buntsandstein hat im Untersuchungsgebiet eine Mächtigkeit von etwa 150 – 175 m und steht im Hartheimer Becken in etwa 3000 m Tiefe an. Die ECK-Formation, ein markanter Konglomerat-Horizont, bildet die Basis und die Röt-Formation, bestehend aus siltig-sandigen Tonsteinen, das Top des Buntsandstein. Die Gebirgsdurchlässigkeit schwankt stark und liegt im Mittel bei $2,4 \cdot 10^{-7}$ m/s (Stober & Jodocy 2009, 2011, Stober & Bucher 2015). Der Obere Muschelkalk (Mitteltrias) wird von oolithischen, mikritischen und bioklastischen Kalk-, Dolomit- und Tonmergel-Gesteinen, die einen etwa 80 m mächtigen Grundwasserleiter bilden, aufgebaut und weist generell einen hohen Anteil an nicht

karbonatischen Mineralen auf. Er wird in Trochitenkalk, Plattenkalk und Trigonodusdolomit untergliedert und steht im Untersuchungsgebiet (Hartheimer Becken) in einer Tiefe von circa 3000 m an. Die Salinar-Formation des Mittleren Muschelkalk bildet den unterlagernden Grundwasserstauer (Stober & Jodocy, 2011). Die mittlere Gebirgsdurchlässigkeit liegt bei $2 \cdot 10^{-6}$ m/s (Stober & Jodocy 2009). Der Obere Muschelkalk weist eine verhältnismäßig variable mineralogische Zusammensetzung mit einem hohen Anteil an nicht-karbonatischen Mineralen auf. Er besteht überwiegend aus Calcit, Dolomit, Quarz, Anhydrit, Chlorit, Kaolinit, Muskovit und Alkalifeldspat (He et al. 1999). Die weiß bis hellgelblichen Kalkoolithe des Hauptrogenstein des mittleren und oberen Dogger (Mitteljura) bilden einen meist schräg geschichteten, porenreichen, klüftigen, und in der Nähe von Störungen häufig stark verkarsteten Gesteinskomplex (RPF/LGRB 2008, Stober & Jodocy 2011). Er ist im Norden bis nach Straßburg und Appenweier anzutreffen, hauptsächlich aus Calcit, Dolomit, Quarz und Pyrit aufgebaut und generell wesentlich karbonatreicher als der Obere Muschelkalk (He et al. 1999). Die Mächtigkeit des Hauptrogenstein steigt nach Süden an und beträgt im Untersuchungsgebiet bis zu 100 m (RPF/LGRB 2008, Stober & Jodocy 2011). Im Hartheimer Becken steht er in Tiefen von etwa 2500 m an. Der Hauptrogenstein weist eine mittlere Gebirgsdurchlässigkeit von $1,8 \cdot 10^{-6}$ m/s auf (Stober & Jodocy 2009).

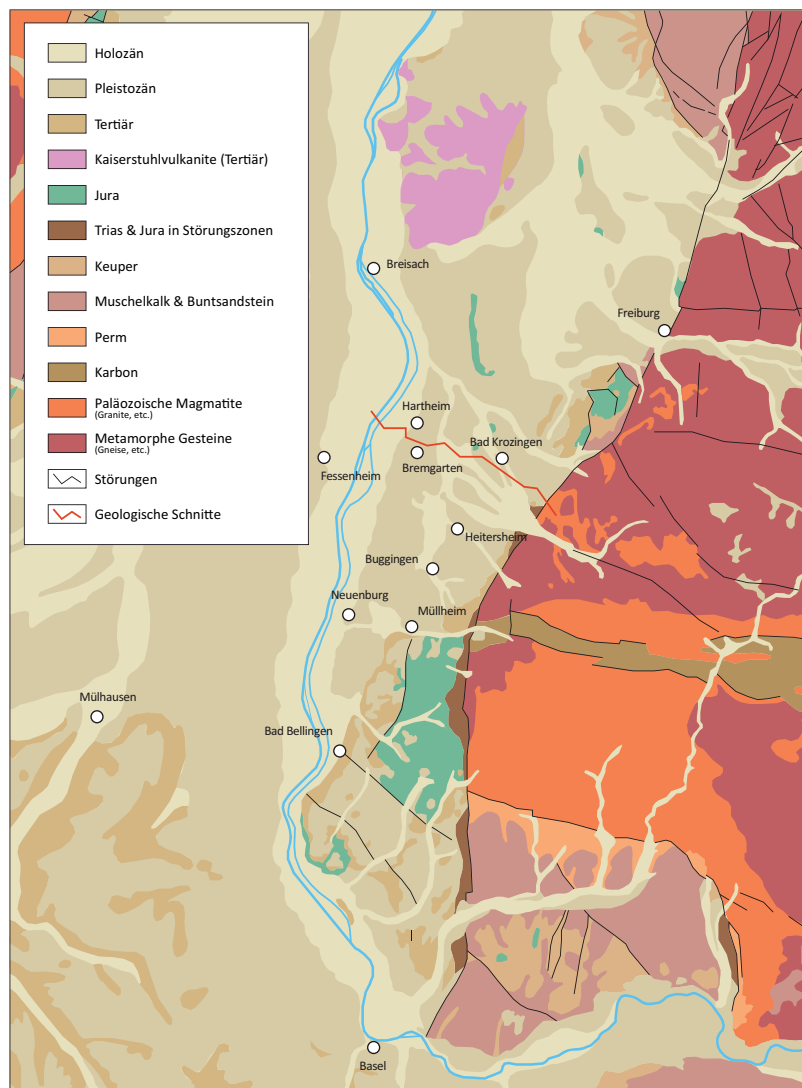


Abbildung 4: Geologische Karte des Arbeitsgebietes im südlichen Oberrheingraben (nachgezeichnet und verändert nach Hüttner & Schreiner 1989). Die Lage des hydrogeologischen Schnittes (Abbildung 7) ist vermerkt.

Die känozoische Grabenfüllung liegt diskordant auf den Sedimenten des Mesozoikums. Vom Ober-Eozän bis zum Unter-Oligozän wurden mächtige, salzhaltige Sedimente abgelagert. Hierzu gehört auch die obere Steinsalzfolge, die innerhalb der bunten und streifigen Mergel-Formation im Unter-Oligozän gebildet wurde. In den Becken von Hartheim und Buggingen ist die Absenkung und somit auch die Sedimentakkumulation am höchsten. Es kam zur Bildung mächtiger Steinsalz- und Sylvinschichten (Schumacher 2002, Walter 2007, Stober & Jodocy 2011). Diese stiegen in Form von Salz-Diapiren bis zu 1000 m auf und stellen ein typisches Merkmal des südlichen ORG dar. Ein prominentes Beispiel ist der Weinstetter Diapir, der bei Heitersheim/Eschbach/Bremgarten auf badischer Seite beginnt und dort die quartäre Basis der Rheinschotter erreicht. Er setzt sich in nordwestlicher Richtung auf französischer Seite über Fessenheim/Balgau bis zum Dom von Hettenschlag fort (Eßlinger 1968, LUBW 2006, Walter 2007). Im Zuge der inaktiven Grabenbildung im Miozän entstand der Kaiserstuhl-Vulkanismus. Der südliche ORG stellte ein Hebungs- und Abtragungsgebiet dar (Schumacher 2002, Walter 2007). Seit dem Pliozän ist der südliche ORG Senkungsgebiet und durch mächtige sandig-kiesige fluviatile und tonige Auen-Sedimente charakterisiert (Geyer et al. 2011). An den Grabenrändern stellen die Vogesen und der Schwarzwald, im Grabenzentrum die Alpen das Hauptliefergebiet dar (HGK 1977, Lang et al. 2005).

2.2 Hydrogeologie und Hydrogeochemie

Der Oberrheingraben besitzt eines der größten Untergrund-Trinkwasser-Reservoirs in Europa. Die miozänen bis holozänen, fluviatilen Sedimente lagern auf undurchlässigen Kalk- und Mergelschichten des Oligozän. Die pliozänen bis quartären Sedimente der Lockergesteinsabfolge stellen einen großen alluvialen Aquifer dar (Lucas et al. 2010). In den folgenden Abschnitten werden die hydrogeologischen Eigenschaften dieses Aquifers genauer erläutert (Kapitel 2.2.1, 2.2.3 und 2.2.4). In Kapitel 2.2.2 wird hingegen auf tiefere, präpliozäne Festgesteinsaquifere eingegangen.

Im Grabenzentrum ist der pliozäne bis quartäre Grundwasserleiter mehrere 100 Meter, am Grabenrand lediglich wenige Meter bis 10er Meter mächtig. Er wird in mehrere Aquifere bzw. Aquiferstockwerke unterteilt, die in der Regel durch Grundwassergeringleiter voneinander abgegrenzt werden (Schmitt 1992, Lucas et al. 2010). Dies ist in einem hydrogeologischen Nord-Süd-Schnitt durch den Oberrheingraben veranschaulicht (Abbildung 5, RPF/LGRB 2008). Im südlichen ORG wird der pliozäne bis quartäre Grundwasserleiter (GWL) in einen oberen und einen unteren eingeteilt. Im nördlichen ORG ist der Aquifer komplexer aufgebaut. Es erfolgt eine Dreiteilung in oberen, mittleren und unteren GWL. Diese Stockwerke werden durch lokal ausgeprägte Grundwassergeringleiter noch weiter untergliedert.

Das oberflächennahe Grundwasser wird an den herausgehobenen Grabenschultern und durch meteorisches Sickerwasser im ORG neugebildet. Die Grundwasserfließrichtung ist über den gesamten ORG nicht einheitlich weist aber eine generelle Tendenz auf. An den Grabenschultern fließt das Grundwasser von Ost nach West beziehungsweise von West nach Ost in Richtung Grabenzentrum und somit auf den Rhein zu (Bauer et al. 2005). Im zentralen Graben dominiert eine von Süd nach Nord gerichtete Fließrichtung (Lucas et al. 2010). Demnach kommt es von Grabenrand zu Grabenzentrum zu einer Änderung der Grundwasserfließrichtung. Dieser generelle Trend kann durch den als Vorfluter fungierenden Rhein lokal verändert werden. Rhein- und Grundwasserstand beeinflussen demnach die Grundwasserfließrichtung und können zu einer Infiltration bzw. Exfiltration führen.

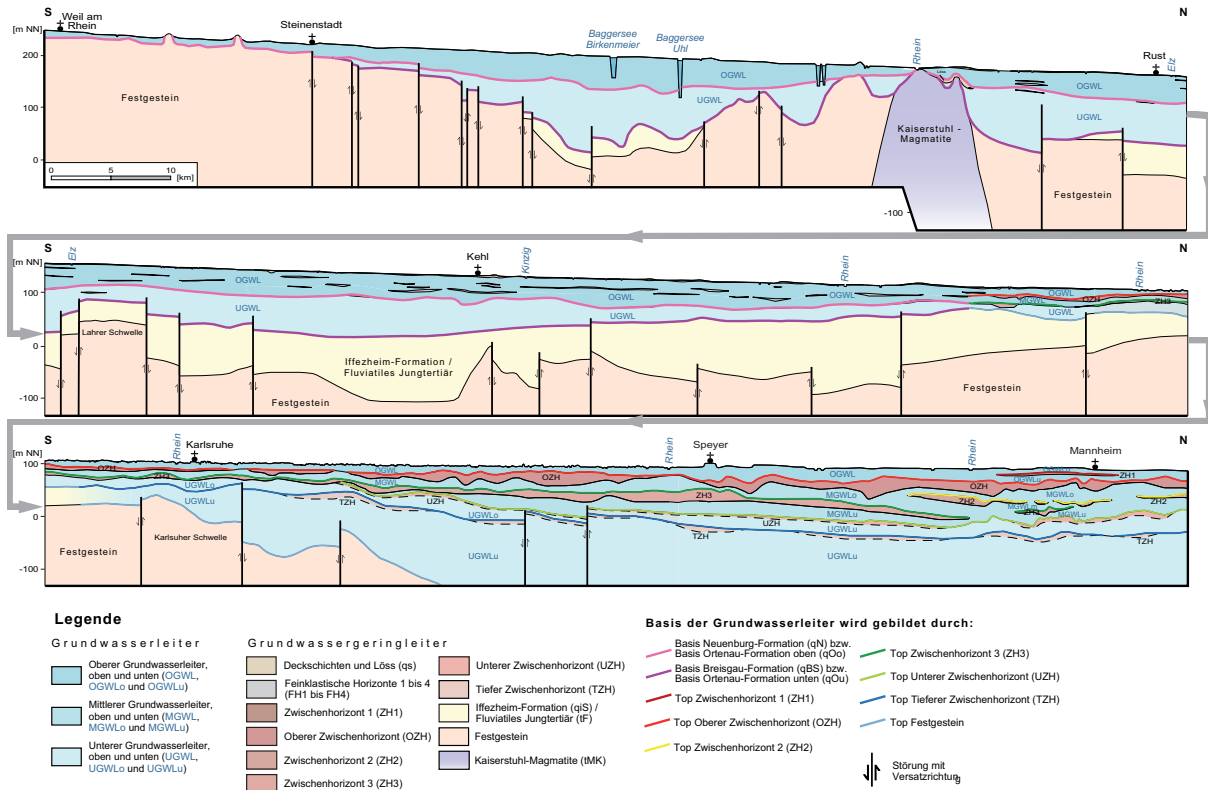


Abbildung 5: Schematischer hydrogeologischer N-S Schnitt durch den Oberrheingraben entlang des Rheins (nach RPF/LGRB 2008).

2.2.1 Oberflächennahes Grundwasser

Die chemische Zusammensetzung des Grundwassers im ORG ist generell von Wechselwirkungen mit dem durchflossenen Aquifermaterial abhängig (Stober & Bucher 1999a, b, Aubert et al. 2002, Ludwig et al. 2011) und ist typisch für die jeweilige hydrogeologische Einheit. Hinzu kommt eine hauptsächlich in oberflächennahem Grundwasser nahezu ubiquitär auftretende anthropogene Überprägung (Plum et al. 2009). Sie wirkt sich vor allem in dicht besiedelten Gebieten wie großen Städten sowie der Oberrhein-Ebene mit viel Industrie, aber auch bei intensiver Landwirtschaft stark aus (Bauer et al. 2005, Lucas et al. 2010, Kulaksiz & Bau 2011a, b). Infolge von Lösungs- und Verwitterungsprozessen agieren Abraumhalden als Punktquellen für den Eintrag unterschiedlicher Haupt- und Spurenelemente ins Grundwasser. Saure Wässer mit hohen Gehalten an Schwermetallen und Seltenerdelementen sowie versalzene Grundwässer sind häufig Produkt intensiven Bergbaus (Elbaz-Poulichet & Dupuy 1999, Protano & Riccobono 2002, Bauer et al. 2005, Lucas et al. 2010). Abwässer und Flusswässer dicht besiedelter und industrialisierter Regionen weisen oftmals anomal hohe Gadolinium- (medizinische Industrie; Elbaz-Poulichet et al. 2002, Petelet et al. 2009, Kulaksiz & Bau 2011a) und Lanthan-Konzentrationen (Erdöl-Industrie; Elbaz-Poulichet 2002, Petelet et al. 2009, Kulaksiz & Bau 2011b) sowie erhöhte Bor-Konzentrationen (Waschmittel in Abwässern; Vengosh et al. 1999, 2005) auf und sind als markante Quellen anzusehen. Anorganische Düngemittel sowie in geringerem Maße Streusalz stellen diffuse Nitrat-, Phosphat-, Chlorid-, Natrium- und Kalium-Quellen für das Grundwasser dar (Schmitt & Steuer 1974a, Négrel 1999).

Geogen wird die Grundwasserzusammensetzung hauptsächlich durch Verwitterungs-, Lösungs-, Fällungs- sowie Sorptions- und Kationenaustausch-Prozesse bestimmt. Im Unterschied zu vielen anderen gesteinsbildenden Mineralen weist Plagioklas eine hohe Verwitterungsrate auf. Die

Plagioklas-Verwitterung dominiert daher häufig den Chemismus der Grundwässer im ORG und im angrenzenden kristallinen Schwarzwald (Stober & Bucher 1999a). Die Verwitterung wird durch erhöhte CO_2 -Konzentrationen in Böden beschleunigt und ist für Anorthit stärker als für Albit. Dies führt überwiegend zu einem Konzentrations-Anstieg von Ca , Na , HCO_3^- und H_4SiO_4 . Die Calcium-Konzentration ist durch die Calcit-Lösung beschränkt, welches in den Porenräumen und als Kluftbelag ausfallen kann (May et al. 1996, Scholz & Stober 2006). Erhöhte Sulfat-Konzentrationen sind primär Resultat der Oxidation von Sulfiden wie Pyrit. Darüber hinaus ist die Lösung von Halit, Gips, Anhydrit, Kalzit und Dolomit im sedimentären Deckgebirge des ORG bedeutsam (Schloz & Stober 2006).

2.2.2 Tiefes Grundwasser

Die chemische Zusammensetzung und Salinität eines Grundwassers ist in aller Regel durch die Aquifertiefe dominiert. Oberflächennahes Grundwasser ist meist gering mineralisiert und CaHCO_3 -dominiert. Mit der Tiefe steigt zunächst der Anteil an Sulfat. In tiefen Aquiferen des ORG gewinnt die Verwitterung resistenter Minerale wie Biotit, Albit und Kalifeldspat aufgrund der längeren Residenzzeit an Bedeutung. Hierdurch kommt es im Tiefenwasser zu einer verstärkten Chlorid-, Bromid-, Fluorid-, Natrium-, Kalium- und Lithium-Anreicherung (Stober & Bucher 1999b, 2000, Schloz & Stober 2006). Tiefenwässer sind im Allgemeinen salinar und NaCaCl - bis NaCl -dominiert (Stober & Bucher 2000, Göb et al. 2013, Stober & Bucher 2015). Frei zirkulierende Tiefenwässer können an Störungen aufsteigen oder sind aus tiefen Bohrungen (z.B. Forschungs-, Geothermie-, Erdöl-, Erdgas-Bohrungen) bekannt (Fritz & Frape 1982, Edmunds et al. 1985, Pauwels et al. 1993, Möller et al. 2005). Auf dem Kanadischen Schild wurden in 1-2 km Tiefe CaNaCl -Wässer mit einem Lösungsinhalt von über 200 g/L erschlossen (Fritz & Frape 1982). In der deutschen Kontinentalen Tiefbohrung kommen in etwa 4 km Tiefe salinare CaNaCl -dominierte Fluide mit einem Gesamtlösungsgehalt von über 60 g/L vor (Möller et al. 2005).

Im Oberrheingraben zirkulieren in den mesozoischen und känozoischen Deckschichten sowie im kristallinen Grundgebirge NaCaCl -dominierte Fluide mit teilweise mehr als 100 g/L Salzgehalt. In der Hot-Dry-Rock Bohrung bei Soultz-sous-Fôrets am westlichen Rand des ORG werden sie aus dem kristallinen Grundgebirge in mindestens 4 km Tiefe erschlossen (Pauwels et al. 1993, Cathelineau & Boiron 2010, Sanjuan et al. 2010, Stober & Bucher 2015). Die in mesozoischen und paläozoischen Deckschichten und im kristallinen Grundgebirge zirkulierenden, salinaren Tiefenfluide steigen an hydraulisch aktiven Bereichen der Hauptgrabenrand-Störungen in oberflächennahe Bereiche auf und treten an Quellen als Thermal- und Mineralwässer aus (May et al. 1996, Lorenz 2002, Wagner et al. 2005). Wässer, die dem kristallinen Grundgebirge, paläozoischen Sedimenten oder dem Buntsandstein entstammen, sind in der Regel NaCl -dominiert. Als prominente Beispiele sind die Quellen aus Baden-Baden am östlichen Grabenrand (Göb et al. 2013) und die Quellen aus Wiesbaden und Bad Nauheim im Taunus am nördlichen Grabenrand zu nennen (Loges et al. 2012). Muschelkalk- und Hauptrogenstein-Wässer sind in nicht zu großen Tiefen in der Regel durch erhöhte Calcium- und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen mit bis zu einigen g/L Gesamt-Lösungsinhalt geprägt. Die Wässer des Oberen Muschelkalk weisen ferner erhöhte Sulfat- und CO_2 -Konzentrationen auf. Als Beispiele hierfür sind die Quellen aus Bad Bellingen und Bad Krozingen im südlichen ORG zu nennen (He et al. 1999). Oberflächennahe Wässer aus dem Buntsandstein sind analog zu den Wässern des Oberen Muschelkalk reich an Calcium, Hydrogenkarbonat und Sulfat. Generell sind die Tiefenwässer der Formationen Buntsandstein, Oberer Muschelkalk und Hauptrogenstein durch Natrium und Chlorid dominiert und weisen Salzgehalte von einigen 10er g/L auf (Stober & Jodocy 2011).

Die hochsalinaren Tiefenfluide stellen in der Regel tertiäre und mesozoische Beckenfluide dar, die gravitativ bis in das kristalline Grundgebirge versenkt und aufgeheizt werden (Aquilina et al. 1997, Lorenz et al. 2002). Die hohe Mineralisation wird durch verschiedene Prozesse begründet: i) Modifiziertes, teilweise eingetrocknetes, fossiles Meerwasser, ii) die Freisetzung von „fluid inclusions“ (He et al. 1999, Stober & Bucher 1999b, Stober & Bucher 2000, Lorenz 2002) und iii) die Verwitterung silikatischer Minerale wie Plagioklas, Biotit und Kalifeldspat (Stober & Bucher 1999b) haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Salinität. Darüber hinaus sind die Lösung und Fällung von Evaporiten wie Halit, Calcit und Sylvin (Aquilina et al. 1997, Lorenz 2002, Loges et al. 2012) die am häufigsten diskutierten Prozesse. Streng genommen fallen Wasser-Evaporit-Interaktionen in die Kategorie der Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen. Aufgrund der meist unterschiedlichen Genese werden Wechselwirkungen mit silikatischen und evaporitischen Mineralen häufig separat betrachtet. Wechselwirkungen mit Evaporiten werden im Folgenden als Fällungs- und Lösungsprozesse und Wechselwirkungen mit Silikaten als Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen bezeichnet.

Während die Grundwasserneubildung der oberflächennahen Grundwasserleiter des ORG nur anteilig auf die herausgehobenen Grabenschultern zurückgeführt wird, stellt dieser Prozess die maßgebliche Grundwasserneubildung der tiefen Aquifere im ORG dar (Pauwels et al. 1993, Hölting 1977, Aquilina 1997). An den Grabenhaupttrand-Störungen kommt es infolge des hydraulischen Gefälles zu einer Versenkung bis in das kristalline Grundgebirge und zu einer Mischung mit den dort vorkommenden salinaren Fluiden (Person & Garven 1992, Lorenz 2002, Cathelineau & Boiron 2010). Durch diesen Eintrag von gering mineralisiertem, kaltem Neubildungswasser aus den Mittelgebirgen sind niedrigere Temperaturgradienten an den Grabenrandbereichen und erhöhte Gradienten im Grabenzentrum zu erwarten (López & Smith 1995). Eine einheitliche Prognose in Bezug auf die Fließrichtung der vor-känozoischen Tiefenwässer im ORG ist aufgrund des komplizierten tektonischen Aufbaus des ORG mit der Segmentierung in viele Bruchschollen schwierig. Eine viel diskutierte Fließrichtung tiefer Grundwässer orientiert sich an den Hauptgrabenrand-Störungen des ORG und ist von Süden nach Norden gerichtet (Hölting 1977, Schmitt 1992, Lorenz 2002). Überwiegend wird allerdings davon ausgegangen, dass die Tiefenfluide aufgrund des nach Osten geneigten ORG Trops über ein komplexes Störungssystem von Ost nach West fließen (Clauser & Villinger 1990, Cathelineau & Boiron 2010, Sanjuan et al. 2010).

Extensionale Rift-Systeme wie der ORG sind aufgrund des anomal hohen geothermischen Gradienten vorrangige Standorte für die Nutzung geothermischer Energie (Pauwels et al. 1993, Barbier 1997, Genter et al. 2010, Agemar et al. 2013, Stober et al. 2013/2014, Stober & Bucher 2015). Aquifere mit großer Tiefenlage stellen durch die erhöhten Temperaturen hydrogeothermische Nutzhorizonte dar. Hierzu gehören der Buntsandstein und der Obere Muschelkalk im südlichen und zentralen ORG, der Haupttrogenstein im südlichen ORG und das Rotliegende im nördlichen ORG sowie das kristalline Grundgebirge im gesamten ORG (Stober & Jodocy 2011).

Aufgrund der erhöhten Fluidbewegung stellen lokal hydraulisch aktive Bereiche von Störungszonen primäre Regionen für den Einsatz geothermischer Anlagen innerhalb des ORG dar. Steigen Tiefenfluide in oberflächennahes Grundwasser auf oder treten an Quellen aus, so können oberflächennahe Voruntersuchungen durchgeführt werden. Der hydraulisch aktive Bereich einer Störungszone kann besser eingegrenzt und das in der Tiefe vorkommende Fluid chemisch charakterisiert und dessen Quellen, Reaktionen und maximale Tiefe abgeschätzt werden. Ist eine Störung hydraulisch inaktiv, also sekundär verfüllt und nicht bis in oberflächennahe Bereiche permeabel, so kommt es hingegen zu keinem signifikanten Aufstieg der Tiefenwässer.

2.2.3 Arbeitsgebiet - Nördlicher Oberrheingraben

Das pliozäne bis quartäre Grundwasser ist im nördlichen ORG in einen oberen, mittleren und unteren GWL zergliedert. Diese sind vorwiegend sandig-kiesig und sandig-siltig aufgebaut und durch Feinsediment-Lagen (Zwischenhorizonte) voneinander getrennt. Zusätzliche lokal existente Zwischenhorizonte führen zu einer weiteren Untergliederung (HGK 1999, RPF/LGRB 2008). Die Unterteilung des mächtigen pliozän-quartären Aquifers ist in N-S- und E-W-Schnitten in den Abbildungen 5 und 6 dargestellt.

Im Untersuchungsgebiet besteht der oberste Grundwasserleiter (GWL) aus fluviatilen pleistozänen Sanden und Kiesen. Im zentralen Grabenbereich ist er etwa 90 m und am westlichen Grabenrand nur 6 m mächtig. Der obere Zwischenhorizont grenzt den oberen von dem mittleren GWL ab. Er ist häufig unterbrochen, fehlt zum Teil komplett und tritt in Form von etwa 2 m mächtigen auskeilenden Ton-Linsen auf (Schmitt & Steuer 1974b, Schmitt 1992, Hoselmann & Lehne 2012). Der mittlere GWL ist annähernd 40 m mächtig und hauptsächlich mittelsandig ausgebildet. Er enthält vereinzelte gröbere Kalk- und Sandstein-Komponenten. Unterlagernd sind zwischen 130 und 180 m unter GOK bzw. unterhalb von 180 m unter GOK zwei pliozäne Grundwasserstockwerke vorhanden (Schmitt 1992). Sie werden dem mittleren oder unteren GWL zugeordnet, bestehen vorwiegend aus dunkelgrauen Mittel- und Feinsanden mit hohem Anteil an Holzresten und werden durch eine etwa 2 m mächtige, dunkelgraue Tonlage voneinander abgegrenzt.

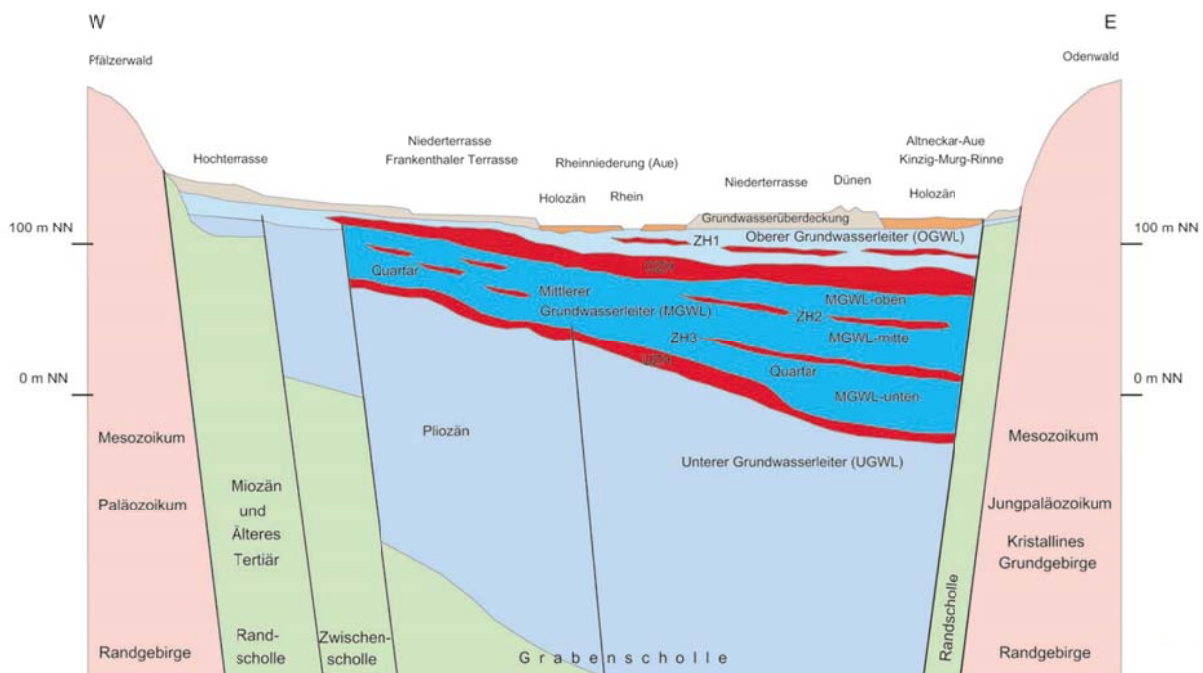


Abbildung 6: Schematischer hydrogeologischer E-W Schnitt durch den Oberrheingraben auf Höhe Heidelberg (nach HGK 1999).

Das Grundwasser der unteren beiden Aquifere ist mit Chlorid-Konzentrationen von 4 bzw. 10 g/L höher salinar (Schmitt 1992). Es ist NaCaCl-dominiert und weist erhöhte Sulfat-Konzentrationen auf. Letzteres ist auf die Lösung mergeliger, gipsreicher Sedimente oder auf die Oxidation von Sulfid-Mineralen zurückzuführen (Schmitt & Steuer 1974b). Die Versalzung wird auf die Lösung miozäner Salzlager in den Gebieten um Bruchsal, Worms und Pfungstadt und den Transport im tieferen Grundwasser in Richtung Norden zurückgeführt (Wagner 1955, Hölting 1969). An der westlichen

Hauptgrabenrand-Störung des ORG im Bereich von Oppenheim bis Bad Weilbach steigt das saline Grundwasser bis in den obersten GWL auf und führt dort zu einer Versalzung. Dies ist auf eine erhöhte Permeabilität im Bereich der hydraulisch aktiven Störungszone und die dort stark sandig ausgebildeten Sedimente zurückzuführen. Der hohe Druckwasserspiegel im unteren GWL und die Lage als morphologisch tiefster Punkt im nördlichen ORG sind die primären Triebkräfte für diesen Aufstieg (Schmitt 1992, May et al. 1996). Schmitt & Steuer (1974b) gehen des Weiteren davon aus, dass die Astheimer Rotliegend-Scholle als Teil des Alzey-Niersteiner Horstes als stauender Block agiert, an dem das Weiterfließen des salinaren Grundwassers nach Westen verhindert und der Aufstieg begünstigt wird. Das saline Grundwasser unterlagert das Süßwasser, breitet sich entgegen der Fließrichtung nach Osten aus und sinkt dort in größere Tiefen ab. Dementsprechend ist es nur wenige km östlich des Aufstiegsbereiches im oberflächennahen Grundwasser nicht mehr nachweisbar (Schmitt & Steuer 1974b, Siemon et al. 2001). Das in der Region vorkommende Süßwasser ist gering mineralisiert, Ca-HCO₃-dominiert und weist Calcium- und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen von maximal 200 bzw. 500 mg/L auf (Schmitt & Steuer 1974b). Sofern es durch landwirtschaftliche Einträge nicht anthropogen überprägt wurde, sind die Chlorid- und Nitrat-Konzentrationen kleiner 20 mg/L (Schmitt & Steuer 1974b).

2.2.4 Arbeitsgebiet - Südlicher Oberrheingraben

Die pliozänen bis quartären Sedimente stellen ein mächtiges fluviatiles Grundwasserleiter-System dar. Dieses überlagert oligozäne Tonmergel und Mergel und ist im Grabenzentrum hauptsächlich aus alpinem Material aufgebaut. In Richtung des östlichen Grabenrandes steigt der Anteil an fluviatilen und alluvialen, bereits stark verwittertem Sediment, das aus kristallinem Gestein des Schwarzwalds hervorgeht. Diese Sedimente sind schlechter sortiert und wenig gerundet, nur gering mächtig und meist dichter gepackt. (HGK 1977, Ellwanger et al. 2003, Bauer et al. 2005, Lang et al. 2005, LUBW 2006, RPF/LGRB 2008, Lucas et al. 2010). Im zentralen Grabenbereich führen die lockerere Packungsdichte und der höhere Kiesanteil zu einer hohen hydraulischen Durchlässigkeit (HGK 1977, Lang et al. 2005, LUBW 2006, RPF/LGRB 2008).

Anhand hydrogeologischer N-S- und E-W-Schnitte durch das Arbeitsgebiet (Abbildungen 5 und 7) kann die Geometrie des Aquifers und dessen Unterteilung gut nachvollzogen werden (RPF/LGRB 2008). Die Mächtigkeit nimmt vom östlichen Grabenrand in Richtung Grabenzentrum zu und ist mit bis zu 240 m im sogenannten Hartheimer Becken am größten. Wenige Kilometer weiter südlich, im Bereich von Bremgarten, ist die Aquiferbasis als Folge salztektonischer Bewegungen domartig aufgewölbt (RPF/LGRB 2008). Durch unterschiedliche Anteile grob- und feinklastischer Sedimente sowie unterschiedlicher Liefergebiete, Verwitterungsgrade und Packungsdichten wird der Aquifer in zwei Formationen zergliedert (HGK 1977, Bram et al. 2005). Die Neuenburg-Formation stellt den oberen und die Breisgau-Formation den unteren Grundwasserleiter dar. Generell nimmt die Permeabilität innerhalb des Aquifers mit der Tiefe ab und der Alterationsgrad zu (HGK 1977, Lucas et al. 2010). Der Aquifer ist nach unten durch die Iffezheim-Formation sowie den Festgesteins-Untergrund abgegrenzt. Erstere steht nur im nördlichen Bereich des Arbeitsgebietes an und ist dort bis zu 40 m mächtig. Sie besteht aus rötlich-grüngrau-beigen, dicht gepackten Sanden und Silten mit geringem Anteil an Ton und verwittertem Kies (Bram et al. 2005, Bauer et al. 2005, LUBW 2006, RPF/LGRB 2008).

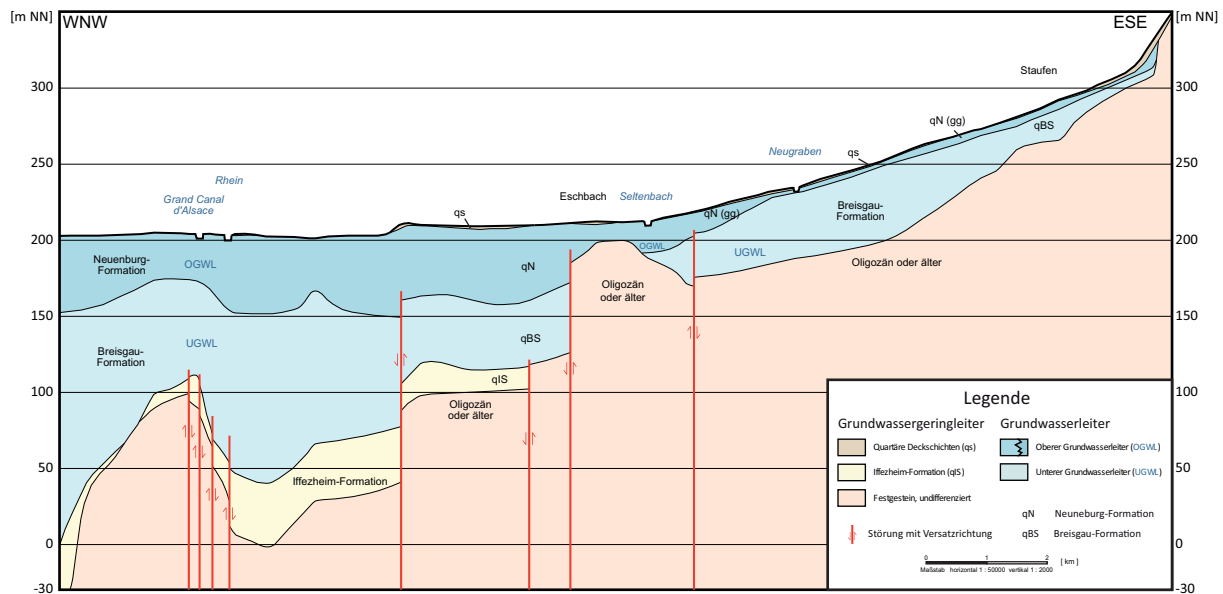


Abbildung 7: Hydrogeologischer E-W Schnitt durch das Arbeitsgebiet im südlichen Oberrheingraben (nach RPF / LGRB 2008). Der Verlauf des Schnittes ist in Abbildung 4 gekennzeichnet.

Die Neuenburg-Formation stellt das Top des quartären Grundwasserleiters dar und besteht aus bis zu 70 m mächtigen, grauen bis rötlich-grauen Kiesen mit variablen Sand- und Silt-Anteilen (Lang et al. 2005, LUBW 2006, RPF/LGRB 2008). Sie ist im gesamten Arbeitsgebiet verbreitet und fehlt lediglich lokal am östlichen Grabenrand. Im Grabenzentrum, im Gebiet von Hartheim, ist die Mächtigkeit maximal (LUBW 2006, RPF/LGRB 2008). Innerhalb des gesamten pliozänen bis quartären Grundwasserleiter-Systems ist die hydraulische Durchlässigkeit der Neuenburg-Formation am höchsten. Der Durchlässigkeitsbeiwert liegt im Grabenzentrum bei Werten größer 10^{-3} m/s (bis zu $2 \cdot 10^{-2}$ m/s) und ist damit etwa eine Zehnerpotenz größer als am östlichen Grabenrand. Mit der Tiefe nimmt der Durchlässigkeitsbeiwert sukzessiv ab (RPF/LGRB 2008). Die Breisgau-Formation besteht aus unterschiedlich stark zersetzten, sandig-siltigen Kiesen alpiner und kristalliner Herkunft aus dem Schwarzwald. Am östlichen Grabenrand fehlt die Formation lokal und nimmt in Richtung Grabenzentrum zu. Dort variiert die Mächtigkeit zwischen 40 und 140 m (Bauer et al. 2005, LUBW 2006, RPF/LGRB 2008). Zersetzungsgrad und Packungsdichte nehmen mit der Tiefe und der Nähe zum Grabenrand zu und die hydraulische Durchlässigkeit ab. Demnach wird die Breisgau-Formation in eine obere und eine untere unterteilt (Bram et al. 2005, Lang et al. 2005, LUBW 2006, RPF/LGRB 2008).

An den Grabenrändern fließt das Grundwasser aufgrund des hydraulischen Gefälles in Richtung Westen auf den Rhein zu. In Richtung Grabenzentrum ändert sich die Richtung und das Grundwasser fließt im zentralen Graben mit etwa 3-5 Metern pro Tag von Süden nach Norden (Lang et al. 2005, Lucas et al. 2010). Das Grundwasser ist durch den diffusen Eintrag von Düngemitteln, Streusalz, etc. anthropogen überprägt. Dies führt zu regionalen Chlorid-Hintergrundkonzentrationen von maximal 60 mg/L, die der dreifachen Konzentration im Rhein entsprechen (Bauer et al. 2005).

Wesentlich gravierender sind andere lokale und regionale anthropogene Einträge, die sehr hohe Salinitäten mit Natrium-, Kalium- und Chlorid-Konzentrationen bis in den Grammbereich verursachen. Sie sind Folge des deutschen und französischen Abbaus oligozäner Salz-Formationen zur Kaliumgewinnung zwischen 1910 und 2002. Sylvinit- und halitreicher Abraum wurde als hochsalinares „Brine“ in Absetzbecken in der Region von Fessenheim und auf Halden nahe der

Ortschaften Heitersheim und Buggingen deponiert (Lang et al. 2005). Undichte Stellen der Absetzbecken stellen die hauptsächliche Punktquelle dar. Ein kleiner Anteil wird von dort mit der Grundwasserströmung transportiert. Bedingt durch die höhere Dichte sinkt der Großteil in größere Tiefen ab und gelangt so bis an die gering permeable Basis der Breisgau-Formation. Die höchsten Chlorid-Konzentrationen von bis zu 23 g/L befinden sich daher in großer Tiefe in der Nähe der Absetzbecken. Durch tief zirkulierendes Rhein-Filtrat kommt es zur Remobilisierung des hochsalinaren Fluides, zum Transport und zur Verdünnung mit dem Grundwasser sowie zum anteiligen Aufstieg in oberflächennahe Bereiche (Bauer et al. 2005, Lang et al. 2005, Lucas et al. 2005). Infolge dieses Prozesses hat sich im Grundwasser zwischen Fessenheim und Breisach eine lokale Salz-Fahne mit erhöhten Natrium-, Chlorid- und Kalium-Konzentrationen ausgebildet (Bram et al. 2005). Darüber hinaus stellen die Abraumhalden nahe der Ortschaften Buggingen und Heitersheim weitere lokale Quellen der Grundwasserversalzung dar. Durch Regenwasser wird Material der Halden gelöst, ausgewaschen und mit dem Grundwasser transportiert und verdünnt (Lang et al. 2005, Bauer et al. 2005).

Im nordwestlichen Bereich des Untersuchungsgebietes kommt es infolge der dortigen Aufdomung des Weinstetter Diapirs zu einem Anstieg der Quartär- und gleichzeitig auch der Aquiferbasis auf etwa 100 m unter Gelände. Unterlagernd stehen tertiäre Festgesteine inklusive der oligozänen evaporit-haltigen Pechelbronner Schichten an (Eßlinger 1968, Bram et al. 2005). Diese liefern einen natürlichen Beitrag zur Versalzung des Grundwassers. Verglichen mit dem anthropogenen Eintrag aus den Absetzbecken ist dieser geogene Eintrag eher gering und nur lokal ausgeprägt (Bauer et al. 2005).

3 Material & Methoden

3.1 Messstellen-Auswahl

Im nördlichen ORG wurden in der Region Groß-Gerau von September 2012 bis November 2013 drei Probenahme-Kampagnen (September/Oktober 2012, März 2013 und Oktober/November 2013) durchgeführt. Das Grundwasser wurde dem obersten Grundwasserleiter entnommen. In *Abbildung 11* (Kapitel 4.1) ist die Verteilung der Messstellen im nördlichen ORG dargestellt. Der Fokus lag hierbei auf dem Bereich östlich des Rheins. Zu Vergleichszwecken wurden an vereinzelt Messstellen westlich des Rheins Proben gezogen. Ziel der ersten Probenahme war eine regionale Eingrenzung des Einflussbereichs des aufsteigenden Tiefenfluides. Die zweite und dritte Probenahme sollten diesen Bereich besser auflösen und die Reproduzierbarkeit der ersten Messkampagne verifizieren. Darüber hinaus sollten saisonale, anthropogene Kontaminationen identifiziert werden und daraus der für kommende Kampagnen beste Probenahme-Zeitpunkt mit geringer anthropogener Beeinflussung ermittelt werden. Insgesamt wurden 31 Grundwassermessstellen (19 Güte- und 12 Produktions-Brunnen) und drei gefasste Quellen beprobt. Die Brunnen sind zwischen 5,8 und 33 m tief ausgebaut und wurden mindestens einmal während der drei Messkampagnen beprobt (weitere Erläuterungen zu den Messkampagnen siehe Anhang, *Tabelle I*). Der Wasserspiegel liegt bis auf wenige Ausnahmen zwischen 1 und 5 m unter GOK. Für die Ergebnisdarstellung und -diskussion wurden, sofern eine Messstelle mehrmals beprobt wurde, Mittelwerte über alle Messungen verwendet. Die Strontium-Isotopenverhältnisse wurden für alle Proben der dritten und für die GG26 der zweiten Messkampagne von Schmidt et al. (in Vorbereitung) bestimmt. Daher können für diesen Tracer keine Mittelwerte gebildet werden. Eine Auflistung, welche Messstelle wann und wie häufig beprobt wurde, ist im Anhang in *Tabelle I* dargestellt.

Am 25.07.2014 wurden zwei gefasste Mineralquellen aus Bad Weilbach, einem kleinem Kurort etwa 10 km südwestlich von Frankfurt, beprobt. Die Brunnen sind in tertiären Sedimenten bis in 29 m Tiefe verfiltert. In der Stadt Weinheim, etwa 15 km nördlich von Heidelberg, ist bis in 1150 m Tiefe in tonig-sandige, fluviatil bis lakustrine, miozäne Sedimente eine Geothermie-Bohrung abgeteuft (<http://www.geotis.de> Stand: 12.2015). Am 03.02.2015 wurde eine Probe des salinaren Fluides dieser Bohrung genommen. Darüber hinaus wurde für die vorliegende Arbeit eine Rückstellprobe der Hydroisotop GmbH aus den Spülversuchen des Geothermie-Kraftwerks in Brühl zur Messung von Kationen und Spurenelementen bereitgestellt. Die Bohrung ist bis zu 3290 m in den Buntsandstein abgeteuft (<http://www.geotis.de> Stand: 12.2015).

Im südlichen ORG wurden in der Region von Neuenburg, südwestlich von Freiburg, im Zeitraum vom 16.09.2013 bis 25.09.2013 18 Grundwassermessstellen (16 Güte- und 2 Produktions-Brunnen) beprobt. Mit Ausnahme einer Messstelle, die 170 m tief ausgebaut ist (FR2), sind die restlichen Brunnen zwischen 15 und 64 m tief. Der Wasserspiegel liegt mit nur wenigen Ausnahmen zwischen 10 und 22 m unter GOK.

Darüber hinaus wurden in derselben Region am östlichen Grabenrand im Zeitraum vom 17.06.2013 bis 19.06.2013 insgesamt 9 Tiefenwässer aus vier verschiedenen Thermalbädern beprobt. In Bad Krozingen und Bad Bellingen wurden jeweils drei, in Freiburg-Mooswald zwei und in Steinstadt ein Thermalwasser beprobt. Die Wässer werden allesamt mit einer Tauchpumpe gefördert. Die Lage der Messstellen kann gemeinsam mit der Lage der Grundwasser-Proben aus dem südlichen ORG

Abbildung 16 entnommen werden (Kapitel 4.2). Der Tiefbrunnen I aus Freiburg sowie Wässer aus Bad Krozingen entstammen dem Oberen Muschelkalk Aquifer. Der Tiefbrunnen III aus Freiburg sowie die Thermalwässer aus Bad Bellingen und Stein Stadt stammen aus dem Hauptrogenstein Aquifer.

3.2 Probenahme

Die Grundwasserprobenahmen wurden in Anlehnung an das Regelwerk der DVGW (2011) durchgeführt. Eine Tauchpumpe vom Typ MP1 der Firma Grundfos wurde 1 bis 3 m unter den ungestörten Wasserspiegel eingebaut. Das Brunnenvolumen wurde mit einer Rate von etwa 0,4 L/s gefördert und über einen By-Pass teilweise in eine Woulf'sche Meßbirne geleitet. Dort wurden im Durchstrom die Vor-Ort-Parameter elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotenzial, Sauerstoff-Konzentration und Temperatur kontinuierlich mit Feld-Sonden der Firma WTW gemessen. Bei annähernd konstanten Werten und einem Austausch von mindestens dem 2,5-fachen Brunnenvolumen wurde mit der Beprobung des Grundwassers begonnen. Bei einer Sauerstoff-Konzentration zwischen 0 und 1 mg/L wurde die Konzentration mit einem Schnelltest (Chemets, Firma CHEMetrics, Inc.) erneut gemessen. Aufgrund der exakten Messwerte wurde bei Sauerstoff-Konzentrationen zwischen 0 und 1 mg/L auf den Wert des Schnelltests zurückgegriffen. Die Quellen wurden möglichst direkt am Auslauf beprobt und analog den Grundwasser-Proben in eine Woulf'sche Meßbirne geleitet. Durch den nicht zu vermeidenden Kontakt mit Atmosphären-Sauerstoff kann es bereits zu Redoxreaktionen gekommen sein.

Die Thermalwässer werden über fest installierte, im Regelbetrieb befindliche Tauchpumpen gefördert. Dies hat den Vorteil, dass die vorangehende Pumpphase wegfällt, da das Brunnenvolumen kontinuierlich ausgetauscht wird. Des Weiteren ist das Bohrloch dadurch bereits auf die Fluidtemperatur aufgeheizt wodurch eine gravierende Fluid-Abkühlung bei der Förderung vermieden wird. Das unter hohem Druck stehende Thermalwasser wurde über einen By-Pass mit regelbarer Förderrate in die Woulf'sche Meßbirne geleitet, wo die oben genannten Vor-Ort-Parameter im Durchfluss gemessen wurden. Bei dem Einleiten des Wassers in die Meßbirne kommt es zu einem starken Druckabfall auf 1013 hPa, wodurch es zu starker Blasenbildung infolge der CO₂-Entgasung kommt. Aufgrund der daraus resultierenden starken Fluktuation der elektrischen Leitfähigkeit an der Messsonde wurde dieser Parameter gemeinsam mit dem Druck und der Förderrate, an fest im Förderrohr eingebauten Sonden abgelesen. Sind diese nicht vorhanden (lediglich in Stein Stadt), so wird der höchste in der Woulf'schen Meßbirne gemessene und beobachtete Wert für die elektrische Leitfähigkeit verwendet. Möglicherweise ist dieser gegenüber dem Wert im unter Druck stehenden Förderrohr leicht erniedrigt, dient aber als beste Annäherung.

Neben den Vor-Ort-Parametern wurden die chemischen Komponenten Nitrit und Hydrogenkarbonat für alle Wasser-Typen noch im Gelände bestimmt. Die Alkalität wird mit 0,1 N HCl bis zu einem pH-Wert von 4,3 titrimetrisch bestimmt. Die Nitrit-Konzentration wird mit einem Schnelltest der Firma Merck (Spectroquant) photometrisch bestimmt. Durch die starke CO₂-Entgasung der Thermalwässer kommt es wahrscheinlich zu einer geringfügigen Unterbewertung der Alkalität.

Vor der Probenahme wurde die Messbirne abgekoppelt. Unter Verwendung von 50 ml Einwegspritzen wurden die Proben direkt dem Förderstrom entnommen, mit Spritzenvorsatzfiltern mit einer Porengröße von 0,45 µm gefiltert und in jeweils zwei 15 ml bzw. 50 ml PE-Gefäße für die Kationen- bzw. Anionen-Analyse und in ein 250 ml HDPE-Gefäß für die Spurenelement-Analytik

abgefüllt. Um den sekundären Sauerstoff-Eintrag aus der Atmosphäre gering zu halten, wurden die Anionengefäße randvoll gefüllt. Um Fällungsprozesse in der Probe zu verhindern wurde der pH-Wert der Kationenprobe durch die Zugabe von 50 µl konzentrierter Salpetersäure auf einen Wert kleiner 2 herabgesetzt. Die HDPE-Gefäße für die Spurenelement-Analytik wurden vor der Probenahme etwa drei Wochen mit 6,5 %iger 2*subboiled HNO₃ gereinigt. Bei der Probenahme wurden die verwendeten Gefäße, Spritzen und Membranfilter mit dem entnommenen Grundwasser gespült und somit erneut gereinigt. Auf 250 ml Probe wurde 1 ml 2*subboiled HNO₃ zugegeben (pH < 2). Alle Proben wurden kühl (2 - 4 °C) und dunkel gelagert und transportiert.

3.3 Mess-Analytik

Relevante anorganische Anionen, Kationen und Spurenelemente wurden in Laboren des Institutes für Geowissenschaften der Universität Heidelberg bestimmt. Die dafür und während der Probenahme verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Anionen wurden mit einem Ionenchromatographen (Dionex ICS 1100, Säule AS9 4*250, Eluent 9 mM/L Na₂CO₃) gemessen. Für Chlorid, Sulfat und Nitrat wurde ein Leitfähigkeitsdetektor, für Bromid ein photometrischer Detektor (208 nm) verwendet. Die Konzentrationen von Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium und Silicium sowie die Konzentrationen der Spurenelemente Eisen, Mangan, Strontium, Barium und Bor wurden unter Verwendung einer ICP-OES (Agilent 720 ICP-OES, Agilent Technologies) bestimmt. Zur Vermeidung von Anregungsinterferenzen, die durch hohe Alkali- und Erdalkalimetallgehalte verursacht werden, wurden die Proben bei der Messung von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium mit Cäsiumchlorid (1 g/L) modifiziert (Nölte 2002). Lithium sowie weitere Spurenelemente wie Uran, Blei, Cäsium, Rubidium und einige Schwermetalle wurden mit einer ICP-MS (Element 2, Thermo Finnigan) in Reinraumlaboren der Klasse 100 im „Low und High Resolution Modus“ gemessen. Indium wurde als interner Standard verwendet und jeder Probe mit einer Konzentration von 1 µg/L zugegeben. Um technische Schwankungen des ICP-MS auszugleichen, werden die Messergebnisse auf die Indium-Zählrate normiert. Um die Plausibilität und die zeitliche Konstanz der Messung zu überprüfen, wurde jeweils nach sechs gemessenen Proben ein Referenzmaterial (SLRS-5) gemessen. Die Abweichung vom Sollwert ist in der Regel kleiner 10 %.

Neben den bereits genannten Spurenelementen wurden auch die Seltenerdelemente und Yttrium (SEE) mit dem ICP-MS gemessen. Auf die Spezialmethodik wird im folgenden Abschnitt genauer eingegangen.

Tabelle 1: Bei den Probenahmen und in den Laboren verwendete Chemikalien.

Produkt / Lösung	Konzentration	TYP / Verwendung	Hersteller, Reinheit
Reinstwasser		Typ 1 / Divers	18.2 MΩ
HCl	0,1 mol/L	Alkalinitäts-Bestimmung (Titration)	VWR International, p.A.
NO ₂ ⁻ - Standard-Lösung	1000 mg/L	Nitrit-Photometrie	MERCK, Certipur
NO ₂ ⁻ - Test		Nitrit-Photometrie	MERCK, Spectroquant
<i>IC - Messung</i>			
Cl ⁻ - Standard-Lösung	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
SO ₄ ²⁻ - Standard-Lösung	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
Br ⁻ - Standard-Lösung	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
NO ₃ ⁻ - Standard-Lösung	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
SPS-NUTR WW1		zerertifiziertes Referenzmaterial	Spectrapure Standards As
<i>ICP-OES - Messung</i>			
HNO ₃ konz.	65 %	Ansäuern Kationen-Proben	J. T. Baker, p.A.
Multi-Element - ICP-Standard - IV	1000 mg/L	Fe, Mn, Sr, B, Ba - Kalibration	MERCK, Certipur
Na - ICP-Standard	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
K - ICP-Standard	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
Ca - ICP-Standard	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
Mg - ICP-Standard	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
Si - ICP-Standard	1000 mg/L	Kalibration	MERCK, Certipur
CsCl - Lösung	10000 mg/L	Na-, K-, Ca-, Mg-Messung	MERCK, p.A.
SPS-SW2		zerertifiziertes Referenzmaterial	Spectrapure Standards As
TMDA-53.3		zerertifiziertes Referenzmaterial	Environment Canada
<i>ICP-MS - Messung</i>			
Multi-Element - ICP-Standard - VI	10 mg/L	Li (U, Pb, Ca, Rb) - Kalibration	MERCK, Certipur
Multi-Element - ICP-Standard - 39-CCS-1	100 mg/L	SEE - Kalibration	SPETEC
In - ICP-Standard	1000 mg/L	Interner Standard	MERCK, Certipur
Eisessig	100 %	Puffer - SEE-Messung	MERCK, p.A.
Ammoniumhydroxid-Lösung	22 %	Puffer - SEE-Messung	Riedel-de Haën, p.A.
HNO ₃ konz.	65 %	Ansäuern ICP-MS-Proben, Eluent - SEE-Messung	J. T. Baker, 2*subboiled

3.3.1 Seltenerdelemente

Aufgrund der geringen Konzentrationen der SEE müssen diese online aufkonzentriert und von der Matrix abgetrennt werden. Hierfür wurde das seaFAST 2 (Elemental Scientific), ein kommerziell erhältliches, auf Säulenchemie basierendes System, verwendet (Abbildung 8). 2 ml der zu analysierenden Lösung werden über eine Probenschleife auf eine Säule (Seawater Column CF-N-0200) gegeben. Um Rückstände in der Probenschleife zu vermeiden, wird diese mit Reinstwasser (Typ 1, 18,2 MΩ) gespült und ebenfalls über die Säule gegeben. Dort wurden die Spurenmetalle einschließlich der Seltenerdelemente zurückgehalten. Die Hauptelemente passieren sie größtenteils und werden auf diese Weise von den Spurenelementen abgetrennt. Um die Matrix komplett von der Säule zu entfernen, wird sie mit einem Essigsäure-Ammoniak-Puffer gespült. Im Anschluss daran wird eine auf Salpetersäure basierende Elutionslösung über die Säule gegeben. Dabei werden die zurückgehaltenen Spurenmetalle desorbiert und automatisiert in das ICP-MS injiziert. Am

Säulenauslauf sind die Spurenmetalle von der Matrix abgetrennt und etwa um den Faktor 100 angereichert.

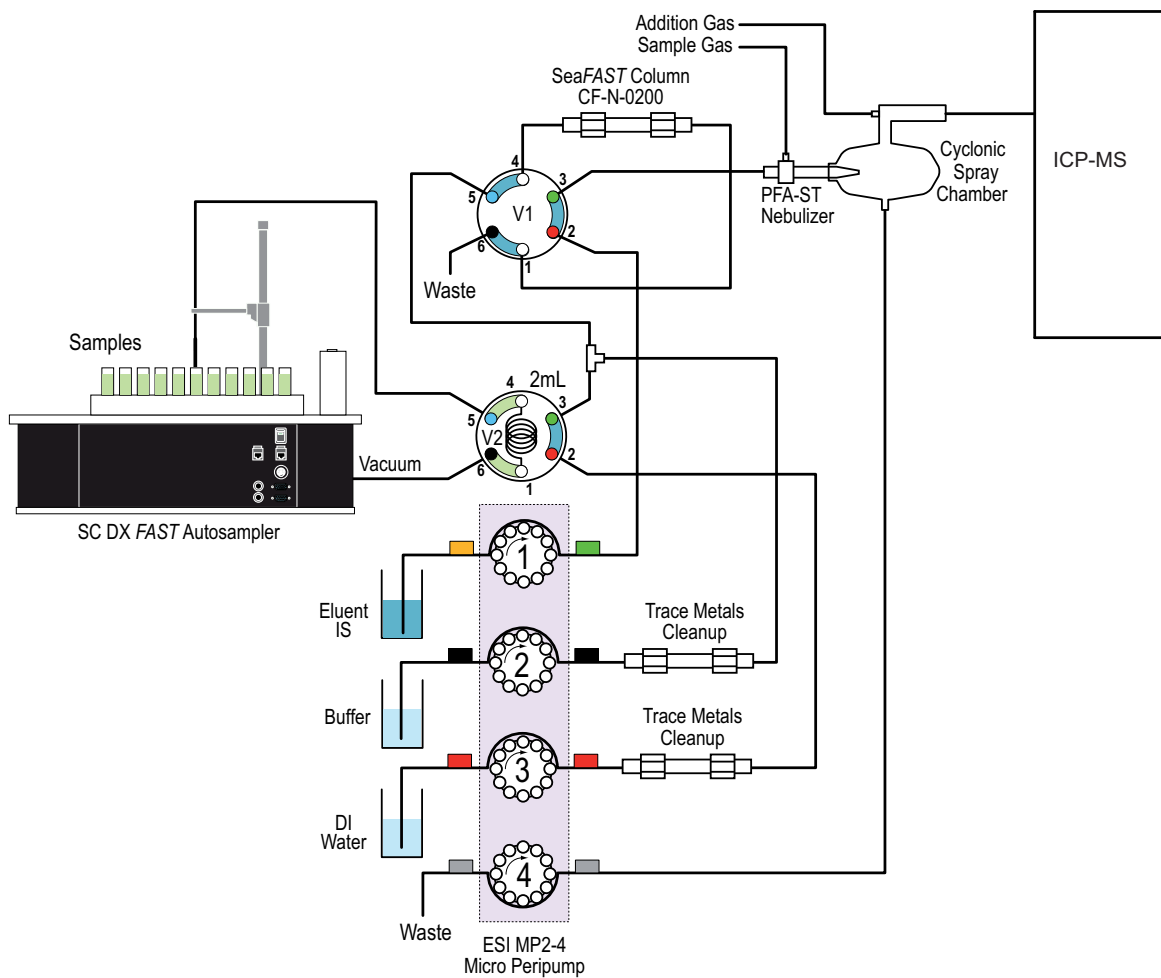


Abbildung 8: Schematischer Aufbau und Funktionsweise des seaFAST-Systems zur Aufkonzentration der Seltenerdelemente in wässrigen Lösungen (verändert nach ESI 2015).

Neben Reinstwasser werden in dem seaFAST 2 System ein Essigsäure-Ammoniak-Puffer und eine auf Salpetersäure basierende Elutionslösung verwendet. Der Puffer besteht aus 94 ml einer 22 %igen Ammoniumhydroxid-Lösung und 70 ml Eisessig, die mit Reinstwasser auf 1 L aufgefüllt werden. Der pH-Wert sollte im Bereich von $6,0 \pm 0,2$ liegen und kann mit Ammoniumhydroxid- und Eisessig-Lösung gegebenenfalls nachjustiert werden. Der Eluent besteht aus einer etwa 6,3 %igen Salpetersäure-Lösung. Der Elutionslösung wird $1 \mu\text{g/L}$ Indium für den Einsatz als interner Standard hinzugegeben. Vor der Eingabe in die Aufkonzentrations-Säule werden das Reinstwasser und der Puffer unter Verwendung weiterer Säulen von den Spurenmetallen gereinigt und die Kontamination durch verunreinigte Chemikalien verhindert.

An dem ICP-MS werden die SEE im hochauflösenden Modus gemessen. Dies gewährleistet, dass Oxid- und Element-Peaks ohne Interferenz getrennt voneinander gemessen werden können. Durch die etwa 100-fache Aufkonzentration der Spurenmetalle an der Säule ist das Signal am Detektor in dem Modus noch ausreichend hoch, um verlässliche Messergebnisse zu liefern. Jedes Element wird auf einer Masse gemessen. Auf dieser sollte wenn möglich ein großer prozentualer Anteil der natürlichen Gesamtkonzentration des Elementes vorkommen. Des Weiteren sollte eine

Massenüberlagerung durch andere Elemente mit gleicher Isotopenmasse vermieden werden. Bei der Messung werden 80 % des gesamten Massenfensters jedes Elementes betrachtet. 60 % von jedem Massenfenster wird über sechs Messwerte integriert. Da die Elution der SEE von der Säule eine Funktion der Zeit darstellt, ist die Konzentration der SEE am Säulenauslauf bzw. am ICP-MS-Eingang auch eine Funktion der Zeit. Um den gesamten an der Säule sorbierten SEE-Gehalt der Probe zu erfassen, wird jede ausgewählte Masse jeder Probe etwa alle 2,5 Sekunden 30 Mal gemessen. Die Zählraten dieser 30 Messungen werden für jede Masse gegen die Zeit aufgetragen. Hierbei entstehen typische, transiente Signale, die mit der Chromatografie-Software Chromeleon über die Zeit integriert werden. *Abbildung 9* zeigt diese Signale an ausgewählten Massen einer Grundwasser-Probe und des 50 ng/L Kalibrier-Standards beispielhaft. Beide Messungen zeigen die höchsten Intensitäten der verschiedenen Massen nach ungefähr 35 Sekunden und einen leicht asymmetrischen Kurvenverlauf mit geringem Nachschleppen auf. Mit Ausnahme der Masse 115, die den Indium-Peak darstellt, sinkt die Intensität aller Massen nach spätestens 70 s wieder auf Hintergrundwerte der verwendeten Chemikalien. Die Indium-Intensität sinkt zwar auch nach etwa 40 Sekunden, bleibt aber bis zum Ende der Messung auf einem relativ konstanten, merklich erhöhten Niveau. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass Indium dem Eluenten als interner Standard zugegeben wurde. Nachdem das an der Säule sorbierte Indium der Probe komplett eluiert wurde, fließt weiterhin das im Elutionsmittel gelöste Indium über die Säule und wird am Detektor gemessen. Um letzte Rückstände des Elutionsmittels von der Säule zu entfernen, wird diese nach jeder Messung mit Reinstwasser gereinigt. Pro Probe beträgt die reine Messzeit etwa 73 Sekunden und die Säuberung 220 Sekunden. Vor jeder Messung muss die Säule konditioniert werden. Dies benötigt etwa 360 Sekunden. Demnach erfordert die Messung der SEE pro Probe etwa 11 Minuten.

Da Indium als interner Standard verwendet wird, erfolgt eine Normierung auf die Indium-Zählrate. Für die Massen 141, 144, 153 und 159 wird im Anschluss daran die Korrektur über die Massen-Überlagerung durch Isotope anderer Elemente durchgeführt. In *Tabelle 2* sind die für jedes Element gemessenen Massen und die eventuellen Überlagerungen durch andere Isotope sowie die elementspezifischen Nachweis- und Bestimmungsgrenzen dargestellt.

Die Plausibilität und Reproduzierbarkeit der SEE-Messungen wurde anhand des SLRS-5 geprüft. Hierbei handelt es sich um ein natürliches Flusswasser, das für zahlreiche Spurenmetalle ein zertifiziertes Referenzmaterial darstellt. Für die Seltenerdelemente sind lediglich nicht zertifizierte Informationswerte vorhanden. *Yeghicheyan et al. (2013)* gibt Mittelwerte der SEE-Konzentrationen über mehrere Messungen verschiedener Labore an. Weitere Ergebnisse liefern *Heimbürger et al. (2013)* und *Wang et al. (2014)*. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das SLRS-5 an vier Messtagen insgesamt 14 Mal gemessen. Mittelwert, Standardabweichung und Fehler jedes Seltenerdelementes (2σ -Bereich) sind in *Tabelle 2* gemeinsam mit den Ergebnissen von *Yeghicheyan et al. (2013)*, *Heimbürger et al. (2013)* und *Wang et al. (2014)* dargestellt. Die relative Standardabweichung (RSD) der eigenen Messungen des Referenzmaterials liegt für die überwiegende Mehrheit der SEE bei Werten kleiner 10 %. Lediglich die Elemente Samarium und Gadolinium weisen geringfügig erhöhte Standardabweichungen zwischen 10 und 12 % auf. In Konzentrationsbereichen kleiner 50 ng/L ist diese RSD als gering zu erachten. Die Messergebnisse werden daher gut reproduziert. In *Abbildung 10* sind die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten SEE-Konzentrationen auf die von *Yeghicheyan et al. (2013)* ausgewerteten Gehalte normiert. Die Ergebnisse beider Messungen stimmen sehr gut überein. Mit Ausnahme von Europium sind die in diesem Projekt bestimmten Konzentrationen der Seltenerdelemente geringfügig gegenüber denen von *Yeghicheyan et al. (2013)* erhöht. Die relative Abweichung ist bei Gadolinium mit einem Wert von +8 % maximal und liegt ansonsten bei -1

(Europium) bis +6 % (Lanthan und Cer). Die SEE-Konzentrationen der Messungen von Heimbürger et al. (2013) und von Wang et al. (2014) sind gegenüber den eigenen Messungen und denen von Yeghicheyan et al. (2103) meist geringfügig niedriger. Generell stimmen die Ergebnisse aller Institute innerhalb ihrer Fehlergrenzen gut überein. Aus den Messergebnissen des Referenzwertmaterials und dem Vergleich mit Daten aus der Literatur kann geschlossen werden, dass die Reproduzierbarkeit und die Plausibilität der SEE-Messungen am Institut für Geowissenschaften der Universität Heidelberg gewährleistet sind.

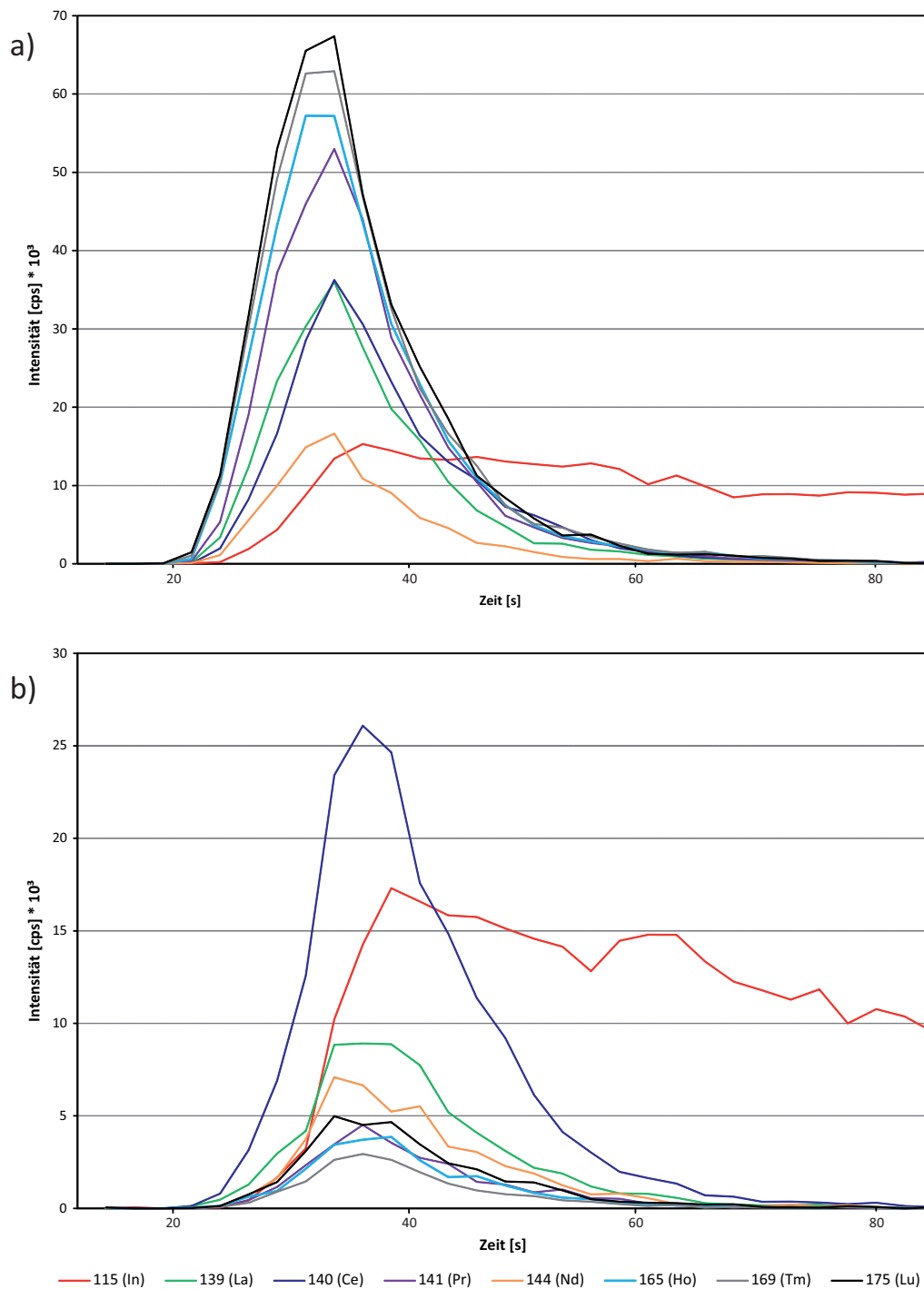


Abbildung 9: Transiente Signale von Seltenerdelementen des (a) 50 ng/L Kalibrierstandards und (b) einer Grundwasser-Probe am Detektor der ICP-MS.

Tabelle 2: An der ICP-MS gemessene Massen der SEE inklusive relevanter Überlagerungen und der ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Darüber hinaus sind die bestimmten SEE-Konzentrationen des verwendeten Referenzmaterials im Vergleich mit Literaturwerten (Heimbürger et al. 2013, Wang et al. 2014, Yeghicheyan et al. 2013) dargestellt.

Element	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Masse	139	140	141	144	152	153	158	159	164	89	165	166	169	172	175
Überlagerung			3,1 % ¹⁵² Sm	0,1 % ¹⁵⁸ Gd		0,1 % ¹⁶⁴ Dy		1,6 % ¹⁶⁶ Er							
NWG * [ng/L]	0,09	0,08	0,07	0,15	0,13	0,05	0,24	0,06	0,12	0,10	0,02	0,11	0,03	0,18	0,03
BG ** [ng/L]	0,28	0,25	0,20	0,45	0,38	0,16	0,72	0,17	0,37	0,30	0,07	0,34	0,09	0,53	0,10
<i>Referenzmaterial SLRS-5 ***</i>															
<i>Eigene Ergebnisse (N=14 ****)</i>															
SLRS-5*** [ng/L]	220	267	51,5	192	33,8	6,02	27,7	3,51	19,9	115	3,98	11,4	1,57	10,6	1,72
2σ [ng/L]	18	28	6,4	23	7,3	1,13	6,5	0,64	2,1	13	0,51	1,6	0,23	1,8	0,34
RSD [%]	4,03	5,33	6,19	6,05	10,8	9,35	11,8	9,12	5,34	5,62	6,42	7,00	7,35	8,22	9,87
<i>Heimbürger et al. (2013)</i>															
SLRS-5*** [ng/L]	196	236	46,9	185	32,4	5,62	24,9	3,18	18,2	120	3,60	10,5	1,30	9,3	1,51
2σ [ng/L]	11	16	2,5	20	3,3	1,40	3,0	0,60	2,5	10	0,50	1,0	0,30	0,7	0,20
<i>Wang et al. (2014)</i>															
SLRS-5*** [ng/L]	198	245	47,3	187	32,8	5,78	24,2	3,50	18,4	114	3,63	10,5	1,30	9,3	1,49
2σ [ng/L]	17	12	3,8	15	3,9	0,46	4,1	0,48	1,0	36	0,49	1,0	0,30	0,7	0,18
<i>Yeghicheyan et al. (2013)</i>															
SLRS-5*** [ng/L]	207	252	49,1	192	33,7	6,1	26,7	3,4	19,1	112	3,7	10,9	1,5	10,1	1,7
Minimum [ng/L]	198	244	44,2	185	30,5	5,81	25,0	3,19	17,8	108	3,51	10,4	1,41	9,3	1,53
Maximum [ng/L]	214	266	51,5	200	35,4	6,75	30,6	3,80	19,7	114	3,91	11,4	1,68	11,2	1,90

- * NWG = Nachweisgrenze
 ** BG = Bestimmungsgrenze
 *** SLRS-5 = Verwendetes Referenzmaterial
 **** N = Anzahl der Messungen

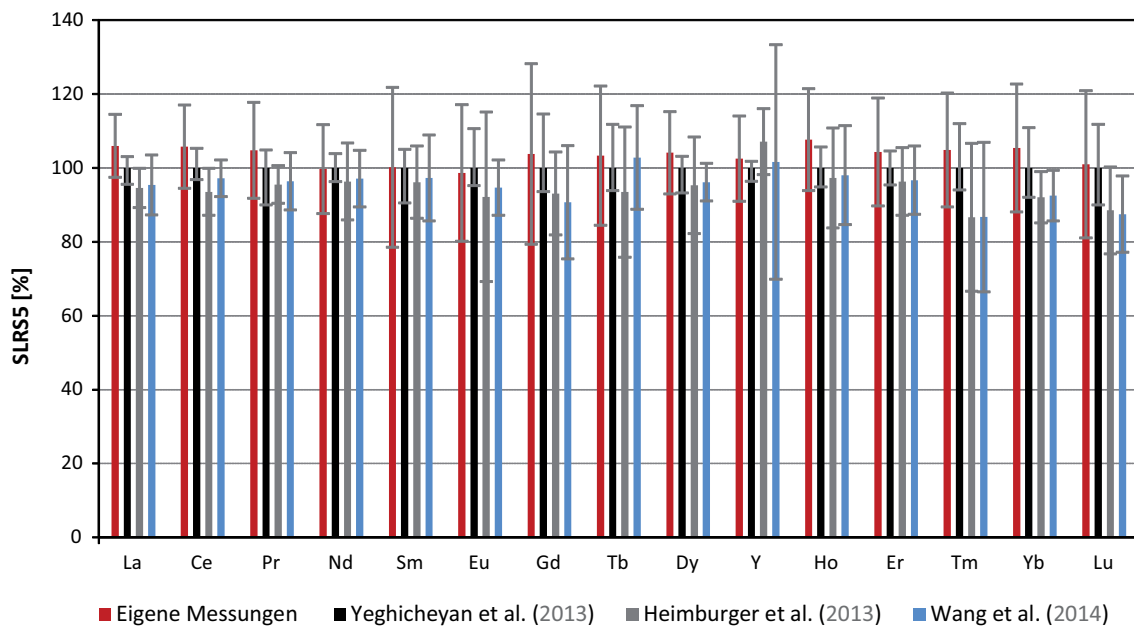


Abbildung 10: Plausibilitäts-Prüfung der SEE-Messung - Vergleich der eigenen Messergebnisse eines Referenzmaterials mit Daten von Heimbürger et al. (2013), Yeghicheyan et al. (2013) und Wang et al. (2014). Normierung auf die Ergebnisse von Yeghicheyan et al. (2013).

3.4 Auswertemethoden

Im folgenden Abschnitt werden die verwendeten Auswertemethoden und Auswertungsprogramme kurz beschrieben. Zur Überprüfung der Plausibilität der analytischen Messungen wurde für jede Probe eine Ionenbilanz nach Gleichung 1 berechnet. Für diese Berechnung werden die Äquivalentkonzentrationen der Kationen und Anionen verwendet. Die Ionenbilanz ist für alle Proben durchweg kleiner 5 % und zeigt die Plausibilität der Analytik an.

$$\text{Ionenbilanz [\%]} = \frac{\sum \text{Kationen} \left[\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right] - \sum \text{Anionen} \left[\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right]}{\sum \text{Kationen} \left[\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right] + \sum \text{Anionen} \left[\frac{\text{meq}}{\text{L}} \right]} \quad (\text{Gl. 1})$$

Sofern eine Probe mehr als einmal gemessen wurde, wird bei der weiteren Betrachtung der Mittelwert verwendet. In den Kapiteln 4.1 und 5.1 werden die Grundwasser-Proben der Region Groß-Gerau in verschiedene Gruppen eingeteilt. Für die Gruppen werden Konzentrationen einzelner relevanter chemischer Inhaltsstoffe inklusive Variationsbereich berechnet. Die Konzentrationen sind Mittelwerte der einzelnen Grundwasser-Proben innerhalb der Gruppe. Der Variationsbereich wird durch die Standardabweichung ($1 \cdot \sigma$) der Proben bestimmt. Im vorangegangenen Abschnitt wurden für das Referenzmaterials SLRS-5 der Mittelwert und der Fehler der Seltenerdelemente des aus 14 Einzelmessungen bestimmt. Der Fehler ist definiert als die doppelte Standardabweichung ($2 \cdot \sigma$) der 14 einzelnen Messungen. Wird eine Probe mehrfach gemessen, so liegt der gemessene Wert mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % innerhalb der so bestimmten Fehlergrenzen. Die relative Standardabweichung (RSD, [%]) ist als einfache, auf den Mittelwert normierte Standardabweichung ($1 \cdot \sigma$) definiert. Der relative Fehler ist hingegen als doppelte, auf den Mittelwert normierte Standardabweichung ($2 \cdot \sigma$) definiert.

In den Ergebnis- und Diskussions-Kapiteln werden Element-Verhältnisse berechnet und graphisch dargestellt. Sofern nicht anders deklariert handelt es sich hierbei um molare Verhältnisse. Werden SEE-Verhältnisse berechnet, so sind diese aus Vergleichszwecken mit Literaturwerten konsistent als Massenverhältnisse (Gew.-%) angegeben.

Zur Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der Elemente Lithium, Bor sowie der Seltenerdelemente wurden in Reihe zehn Blanks an der ICP-OES (für Bor) und an der ICP-MS (für Li und die SEE) gemessen. Mit einer Kalibrierung im niedrigen Konzentrationsbereich wurde für jeden Blank und jedes Element eine Konzentration bestimmt. Aus den zehn Blank-Messungen wurde für jedes Element die Standardabweichung berechnet. Die dreifache Standardabweichung ($3 \cdot \sigma$) entspricht der Nachweisgrenze und die neunfache Standardabweichung ($9 \cdot \sigma$) ist als die Bestimmungsgrenze definiert.

Die in den Kapiteln 4 und 5 verwendeten PIPER-Diagramme dienen der Darstellung der prozentualen Äquivalentanteile der Kationen Ca^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Mg^{2+} und der Anionen $\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$, SO_4^{2-} und Cl^- der Grund- und Thermalwasserproben. Es dient der Charakterisierung und Klassifizierung des Grundwassers (nach Furtak und Langguth 1967). Verschiedene Wassertypen werden gut gegeneinander abgegrenzt. Des Weiteren können Entwicklungspfade wie beispielsweise Versalzungsprozesse innerhalb eines Aquifers gut erkannt werden. Im Stiff-Diagramm werden die Äquivalent-Konzentrationen der Ionenpaare $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ und Cl^- , Ca^{2+} und HCO_3^- sowie Mg^{2+} und SO_4^{2-}

gegeneinander dargestellt. Es dient zur Rekonstruktion der Genese verschiedener Grundwässer. Neubildungswässer können gut von salinaren Wässern sowie von Versalzungs- und Aufsüßungs-Wässern unterschieden werden.

Die Grund- und Thermalwässer werden durch die Bestimmung von Sättigungsindizes (SI) geochemisch charakterisiert. Sie kennzeichnen den Grad der Sättigung eines Minerals in einem Wasser in Bezug auf die während der Probenahme herrschenden Druck- und Temperatur-Verhältnisse. Der Sättigungsindex eines Gases ist als der dekadische Logarithmus des Partialdruckes des entsprechenden Gases definiert. Der Sättigungsindex eines Minerals ist nach Gleichung 2 als der dekadische Logarithmus des Quotienten aus dem Ionenaktivitätsprodukt (IAP) und dem Löslichkeitsprodukt (K) definiert (z.B. Appelo & Postma 2007):

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K} \right) \quad (Gl. 2)$$

Ist ein Wasser in Bezug auf ein Mineral untersättigt ($SI < 0$), so ist dessen Chemismus kaum bzw. nicht durch die Lösung dieses Minerals beeinflusst. Liegt eine Sättigung vor ($SI = 0$), deutet dies auf die Lösung des jeweiligen Minerals hin. Das Mineral ist dementsprechend maßgeblich an dem Chemismus des Wassers beteiligt. Eine Übersättigung vor ($SI > 0$) ist häufig Folge der Mischung verschiedener Wässer sowie der Änderung von Druck- und/ oder Temperaturverhältnissen. Die im Wasser gelösten Komponenten befinden sich infolge kinetischer Effekte in einem metastabilen Zustand. Bei ausreichend hoher Übersättigung kommt es zur Fällung des Minerals.

Mit dem Interpolationsprogramm *Surfer (Golden Software)* wird die Chlorid-Konzentration in den Untersuchungsgebieten zweidimensional (flächhaft) dargestellt. Die Messwerte werden als Punktdatensatz entsprechend der Messstellenkoordinate in das Programm geladen und mit der mathematischen Methode der „Minimum Curvature“ interpoliert. Im nördlichen Untersuchungsgebiet wird der Rhein als „Breakline“ verwendet und grenzt unterschiedliche Einzugsgebiete voneinander ab. Die äußeren Messstellen bilden die Ränder der Interpolation. Es entsteht eine unregelmäßig begrenzte Flächendarstellung.

Das Softwareprogramm *PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999)* ist ein hydrochemisches Modellierungsprogramm. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Grund- und Thermalwässer unter Verwendung der Datenbank „phreeqc.dat“ geochemisch charakterisiert. Hierfür wurden Sättigungsindizes in Bezug auf bestimmte Minerale und Speziesverteilungen ermittelt. Das Programm ermöglicht die Mischung verschiedener Lösungen in variablen Verhältnissen, das Einstellen von Gleichgewichten zwischen wässrigen Lösungen und Mineralen sowie die Addition von Reaktionsmitteln. Des Weiteren können Temperatur- und Gas-Partialdruck-Veränderungen, Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen, Fällungs- und Lösungsreaktionen und Kationenaustausch-Prozesse mit in Betracht gezogen werden. Die chemische Zusammensetzung und Veränderung einer Lösung einschließlich des pH- und pe-Wertes kann somit in Abhängigkeit der ablaufenden Reaktionen simuliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Thermalwässer sowie ein versalztes Grundwasser modelliert. Letzteres entsteht durch die Mischung eines salinaren Tiefenfluides und eines Neubildungswassers. Für die Modellierung der Wässer wurden die oben genannten Prozesse einbezogen.

3.5 Interpretationsmethoden - Seltenerdelemente und Yttrium (SEE)

Die Seltenerdelemente (SEE) sind aufgrund ihres ubiquitären Vorkommens in verschiedenen geologischen Materialien und Milieus, der chemischen Analogie sowie verschiedener Fraktionierungseffekte außerordentlich gut geeignet, die Herkunft eines Grundwassers, die bei der Entwicklung stattfindenden Prozesse sowie anthropogene Einträge abzuschätzen (Hannigan 2005). Zahlreiche Studien beschäftigen sich daher mit dem Verhalten der Seltenerdelemente in Flüssen (z. B. Kulaksiz & Bau 2011b), im Meerwasser (z. B. Sholkovitz et al. 1994, Bau & Dulski 1999), im Grundwasser (z. B. Leybourne et al. 2000, Johannesson et al. 2005), in sauren Minenwässern (z. B. Wood et al. 2005) und in hydrothermalen Fluiden (z.B. Möller et al. 1997, Möller et al. 2005, Loges et al. 2012).

Für die Interpretation und zur besseren graphischen Darstellung werden die SEE auf den „Post-Australian-Archaean-Shale“ (PAAS, Taylor & McLennan 1985), ein krustales Gestein, das die mittlere chemische Zusammensetzung der oberen Erdkruste symbolisieren soll, normiert. Die Normierung hat eine Glättung innerhalb des SEE-Musters zur Folge und wird durch den Zusatz „ $_{SN}$ “ („Shale“ normiert) hinter dem jeweiligen Element deutlich. Durch die Normierung können An- und Abreicherungstrends der leichten, mittleren und schweren SEE sowie atypische Konzentrationen einzelner Elemente als sogenannte positive oder negative Anomalien gut erkannt und dargestellt werden. Diese Effekte können auf unterschiedliche Differenzierungsprozesse innerhalb der kontinentalen Erdkruste und des sedimentären Deckgebirges, auf vererbte Gesteinsmuster sowie auf anthropogene Einträge zurückgeführt werden. Die Elemente Yttrium und Holmium verhalten sich aufgrund nahezu gleicher Größe und gleicher Ladung geochemisch sehr ähnlich. Daher wird Yttrium, obwohl es kein SEE ist, als Pseudo-Lanthanid angesprochen und gemeinsam mit den Lanthaniden diskutiert. In einem normierten SEE-Diagramm wird es zwischen Dysprosium und Holmium eingesetzt (Bau & Dulski 1995, Möller et al. 1997, Möller et al. 2003).

In wässrigen Milieus kommen die SEE in gelöster (freie Ionen und Lösungskomplexe) und in kolloidaler Form vor (Kulaksiz & Bau 2007). Im Grundwasser werden sie hauptsächlich komplexiert, in Flüssen vorwiegend kolloidal und partikulär gebunden transportiert (Shand et al. 2005). Die wichtigsten Komplexierungsliganden sind das Karbonat (CO_3^{2-}) und das Dikarbonat ($(\text{CO}_3^{2-})_2$). Hinzu kommen noch OH^- , F^- , SO_4^{2-} und PO_4^{3-} . Relevante Partikel sind Tonminerale sowie Eisen- und Mangan-Oxide und -Hydroxide (Shand et al. 2005, Johannesson et al. 2005). Die leichten SEE weisen gegenüber den schweren eine stärkere Tendenz zur Sorption an Tonmineralen und kolloidalen Partikeln auf. An Eisen- und Mangan-Oxiden werden vorwiegend die mittleren und schweren SEE sorbiert. An den Liganden kommt es durch die Bildung stabilerer Lösungskomplexe zu einer bevorzugten Komplexierung der schweren SEE (Goldstein & Jacobsen 1988, Shand et al. 2005, Johannesson et al. 2005, Biddau et al. 2009). Des Weiteren werden sie vorwiegend in weniger stark verwitterungsresistente Minerale eingebaut. Bei der Mineral-Verwitterung kommt es daher zu einer relativen Anreicherung der schweren gegenüber den leichten SEE (Johannesson et al. 2005).

Als Konsequenz aus den soeben geschilderten, leicht unterschiedlichen Eigenschaften der leichten und schweren SEE steigt die PAAS-normierte Anreicherung der schweren gegenüber den leichten SEE mit dem Anteil der Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen positiv an. In einem SEE-Diagramm wird dies durch eine positive Steigung deutlich. Häufig wird es auch quantitativ durch das $\text{Er}_{SN}/\text{Nd}_{SN}$ -Verhältnis berechnet. Erbium wird stellvertretend für die schweren und Neodym für die leichten SEE verwendet. Anhand des $\text{Er}_{SN}/\text{Nd}_{SN}$ -Verhältnisses können Gneis- und Granit-Wässer gut unterschieden

werden. Erstere weisen eine geringere Anreicherung der schweren SEE auf. Diese einheitlichere Laugung der SEE aus dem Gestein beruht auf der gleichmäßigen Verteilung der einzelnen SEE auf die Minerale bei der Metamorphose. Die stärkere Anreicherung der schweren SEE in Graniten und Granit-Wässern deutet auf eine Fraktionierung der einzelnen SEE bei der Kristallisation aus der Granit-Schmelze hin (Möller et al. 1997).

Trotz der großen geochemischen Ähnlichkeit zwischen Yttrium und Holmium wird das Pseudo-Lanthanid Yttrium schwächer an Oberflächen sorbiert. Häufige Ad- und Desorptionsprozesse führen zu einer Fraktionierung mit einer Yttrium-Anreicherung im Fluid (Bau & Dulski 1995, Möller et al. 1997). Dies wird durch das Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnis berechnet und als positive Anomalie tituliert. Leicht positive Er_{SN}/Nd_{SN} - und Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse stellen gemeinsam ein typisches Merkmal für oberflächennahes Grundwasser dar (Möller et al. 2004). Je höher die Anreicherung der schweren SEE und die Y_{SN}/Ho_{SN} Anomalie, desto größer der Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen (Bau & Möller 1992, Göb et al. 2013).

Europium ist ein gängiger Tracer für Hoch-Enthalpie-Fluide. Bei Temperaturen größer 250 °C wird Eu(III) zu Eu(II) reduziert. Eu(II) wird bevorzugt an Stelle von Calcium in Plagioklas eingebaut und in der Fluidphase abgereichert. In Grundwässern, die solchen Temperaturen nicht ausgesetzt waren, kommt es nicht zur Europium Reduktion (Möller et al. 2005). Die Europium-Konzentration wird dann vom Wirtsgestein an das Grundwasser vererbt und kann zur Interpretation seiner Herkunft verwendet werden. Granitwässer weisen typischerweise negative, Gneiswässer positive und sedimentäre Wässer keine vererbte Europium-Anomalie auf (Möller et al. 1997, Göb et al. 2013). Eine mögliche Europium-Anomalie wird nach Gleichung 3 berechnet (Göb et al. 2013):

$$Eu_{SN} / Eu_{SN}^* = Eu_{SN} / (Sm_{SN} \cdot Gd_{SN})^{0.5} \quad (Gl. 3)$$

Eu_{SN} stellt die gemessene Europium-Konzentration, Eu_{SN}^* hingegen die aus dem SEE-Muster theoretisch zu erwartende Konzentration dar. Letztere beruht auf der Annahme, dass das Grundwasser keine vom PAAS abweichende Europium-Fraktionierung erfahren hat und basiert auf den Konzentrationen der im Periodensystem benachbarten SEE. Die gemessene Konzentration (Eu_{SN}) wird auf die theoretische (Eu_{SN}^*) normiert. Ist das Verhältnis markant größer bzw. kleiner als 1, so spricht man von einer positiven bzw. negativen Anomalie. Andernfalls ist keine Anomalie vorhanden. Diese Notation gilt analog für die Berechnung einer möglicher Cer- und Gadolinium-Anomalien.

Cer ist ein redoxsensitives Element und wird zur Unterscheidung oxischer, suboxischer und anoxischer Bedingungen verwendet. In anoxischen Milieus liegt es in dreiwertiger Form als Ce(III) vor. In oxischen Milieus kommt es durch Sauerstoff-Zufuhr zur Cer-Oxidation und zu einer Dominanz von Ce(IV). Diese Spezies wird an Mangan- und Eisen-Oxid-Oberflächen bevorzugt adsorbiert und somit verstärkt aus der wässrigen Phase entfernt. (Bau & Möller 1992, Möller et al. 2004, Göb et al. 2013). Die Cer-Abreicherung hat demnach eine negative Anomalie zur Folge die vom Ausgangsgestein unabhängig ist und nach Gleichung 4 berechnet wird (Göb et al. 2013):

$$Ce_{SN} / Ce_{SN}^* = Ce_{SN} / (La_{SN} \cdot Pr_{SN})^{0.5} \quad (Gl. 4)$$

Oxische Wässer sind durch eine negative, anoxische Wässer durch keine Cer-Anomalie geprägt. Je höher die Sauerstoff-Konzentration, desto ausgeprägter die negative Anomalie. Grundwässer zeigen je nach Redoxmilieu unterschiedliche Cer-Signaturen. Generell kann ein tiefenabhängiger Trend erkannt werden. Dieser resultiert aus vermehrt oxidierenden Bedingungen in oberflächennahen Grundwässern und reduzierenden Bedingungen in größeren Tiefen. Oberflächennahe Grundwässer weisen daher häufig negative Cer-Anomalien auf, Thermal- und Mineralwässer hingegen eher selten (Bau & Möller 1992, Dia et al. 2000, Möller et al. 2004, Göb et al. 2013). Negative Anomalien sind darüber hinaus typisch für Meer- und Flusswasser (Bau & Möller 1992, Shand et al. 2005).

Zur Rekonstruktion anthropogener Belastungen eignet sich das Seltenerdelement Gadolinium sehr gut. Es wird bei der Magnetresonanztomographie (MRT) als Kontrastmittel verwendet und ist dementsprechend in verschiedenen hydrogeochemischen Milieus urbaner, industrialisierter Regionen besonders hoch konzentriert. Da es in Klärwerken nicht aus der wässrigen Phase entfernt werden kann, gelangt es über das Abwasser in die Flüsse. Infolgedessen ist die Gadolinium-Konzentration deutscher Ströme anthropogen überprägt. Größere Flüsse im Abstrom urbaner Regionen weisen gegenüber dem geogenen Hintergrundwert eine um bis zu drei Größenordnungen erhöhte anthropogene Gadolinium-Konzentration auf. Im Rheinwasser ist dies zusammen mit einer Anreicherung der PAAS-normierten schweren SEE deutlich ausgeprägt. Durch Infiltration gelangt das Gadolinium in das Grundwasser und von dort bis in das Trinkwasser (Kulaksiz & Bau 2007, 2011a). Ein erheblicher anthropogener Gadolinium Eintrag wurde bereits im Trinkwasser von Berlin und anderer Großstädte nachgewiesen (Kulaksiz & Bau 2011b). Quantitativ wird eine mögliche Gadolinium-Anomalie nach Gleichung 5 berechnet (Möller et al. 2003):

$$\text{Gd}_{\text{SN}} / \text{Gd}_{\text{SN}}^* = \text{Gd}_{\text{SN}} / [(\text{Eu}_{\text{SN}} + \text{Tb}_{\text{SN}}) \cdot 0,5] \quad (\text{Gl. 5})$$

4 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Grund- und Thermalwasser-Probenahmen aus dem nördlichen und südlichen ORG dargestellt

4.1 Nördlicher Oberrheingraben

Geologische Kartierungen, die im Rahmen des Verbundprojektes durchgeführt wurden, konnten das Rotliegende südlich von Nackenheim noch einige hunderte Meter östlich des Rheins, in Form zahlreicher Lesesteine und in Flussläufen anstehend, antreffen (Schmidt et al. in Vorbereitung). Der Verlauf des Rotliegenden und gleichzeitig auch der Verlauf der westlichen Hauptgrabenrand-Störung wird in Anlehnung an den Grenzverlauf zwischen Rotliegendem und Quartär weiter östlich vermutet als in Abbildung 3 dargestellt (Schmitt & Steuer 1974a). Die Störung kreuzt den Rhein daher erst im Süden des Untersuchungsgebietes auf Höhe Nierstein und das Rotliegende steht im Süden auch östlich des Rheins an. Dies ist jedoch nur auf einen schmalen Streifen begrenzt. In Abbildung 11 ist dieser vermutete Störungsverlauf zusätzlich zu dem von Schmidt & Steuer (1974a) postulierten Verlauf in einer regionalen geologischen Karte dargestellt. Die Karte basiert auf den bereits in Abbildung 3 (Kapitel 2.1) dargestellten Ergebnissen von Schmitt & Steuer (1974a) und Steuer (1908).

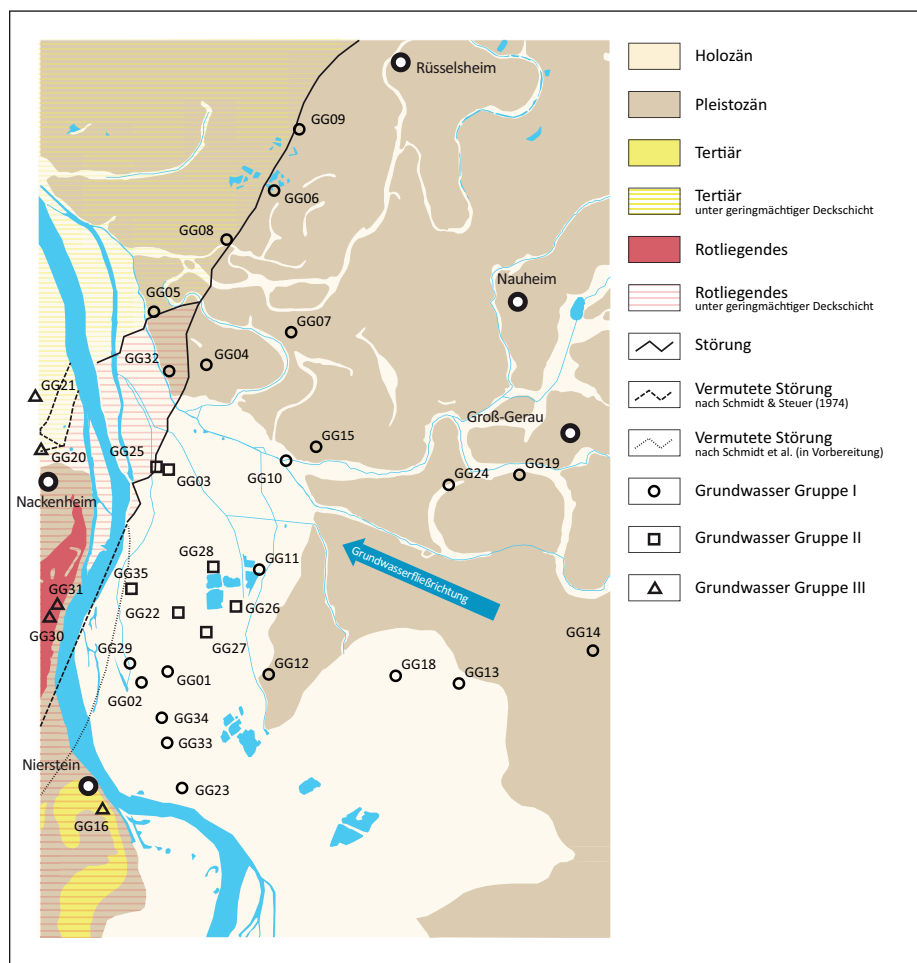


Abbildung 11: Geologische Karte des Arbeitsgebietes im nördlichen Oberrheingraben (nachgezeichnet und verändert nach Steuer 1908, Schmitt & Steuer 1974a, b). Die Probenahmepunkte und der von Schmidt et al. (in Vorbereitung) postulierte Verlauf der westlichen Hauptgrabenrand-Störung sind vermerkt.

In *Abbildung 11* sind darüber hinaus die Lage und Verteilung der beprobten oberflächennahen Quell- und Grundwasser-Messstellen (GG1 - GG35) der Region Groß-Gerau und die Unterteilung der Wässer in drei Gruppen zu entnehmen. Die Standorte der Thermalwässer aus Weinheim und Brühl sowie der Mineralquellen aus Bad Weilbach sind in *Abbildung 1* vermerkt (*Kapitel 2.1*).

4.1.1 Grundwasser - Region Groß-Gerau

Das Wasser wurde aus dem obersten Grundwasserleiter vorwiegend östlich des Rheins entnommen. Zu Vergleichszwecken wurde darüber hinaus das Grundwasser westlich des Rheins an einzelnen Messstellen beprobt.

Basierend auf den Ergebnissen von Schmidt et al. (in Vorbereitung) bezüglich des Grenzverlaufs zwischen Rotliegendem und Quartär im südwestlichen Abschnitt des Untersuchungsgebietes, ist ein hydraulischer Kontakt zwischen dem Grundwasser und dem Rotliegenden in diesem Bereich wahrscheinlich. Schmitt & Steuer (1974b) gehen zwar davon aus, dass die Astheimer Rotliegend-Scholle einen Grundwassergeringleiter darstellt. Allerdings agiert er zumindest im Bereich der Hauptgrabenrand-Störung, möglicherweise bedingt durch ein Netz aus Störungen und Klüften, als Grundwasserleiter. Dementsprechend wird eine chemische Beeinflussung des Grundwassers durch Gesteine des Rotliegenden im Bereich der Störung vermutet. Folglich werden die Proben GG03 bis GG05, GG16, GG20, GG21, GG25, GG30 bis GG32 und GG35 dem geochemischen Einzugsgebiet des Rotliegenden zugeordnet. Alle anderen Proben sind vom Rotliegenden nicht beeinflusst und tertiären bzw. quartären Ursprungs.

4.1.1.1 Grundwasser Klassifikation

Tabelle 3 listet alle Proben einschließlich der stratigraphischen Einheit der sie entnommen wurden und der im Gelände und im Labor bestimmten chemischen Inhaltsstoffe auf. Wie bereits in *Kapitel 2.2.3* beschrieben ist das oberflächennahe Grundwasser infolge des Aufstiegs eines salinaren Fluides lokal versalzen. Durch geoelektrische und aeroelektromagnetische Messungen wird die räumliche Ausbreitung des salinaren Grundwassers gut dargestellt und von dem gering mineralisiertem abgegrenzt (Siemon et al. 2001). Die elektrischen Leitfähigkeiten, der Gesamtlösungsgehalt (TDS) und die Chlorid-Konzentrationen der Grund- und Quellwasser-Proben stimmen gut mit den Ergebnissen von Siemon et al. (2001) überein. *Abbildung 12* zeigt interpolierte Chlorid-Konzentrationen des oberflächennahen Grundwassers. Hohe Konzentrationen sind in einem engen Bereich bei Astheim und südlich von Trebur, direkt an der westlichen Hauptgrabenrand-Störung und bis zu 2 km östlich davon fokussiert und zeigen die Beeinflussung durch ein salinares Fluid. Weiter südlich und nördlich entlang der Hauptgrabenrand-Störung ist die Versalzung im oberflächennahen Grundwasser nicht mehr erkennbar. In östlicher Richtung nimmt die Konzentration relativ schnell und kontinuierlich ab und erreicht bereits westlich von Groß-Gerau gewöhnliche Hintergrundwerte der Region.

Ergebnisse - Nördlicher Oberrheingraben

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der analysierten Quellen, Grund- und Thermalwässer im nördlichen ORG.

Proben Name	Nachweisgrenze	Gruppe I																					Bereich Gruppe I	Mittelwert Gruppe I	Varianz Gruppe I		
		GG01	GG02	GG04	GG05	GG06	GG07	GG08	GG09	GG10	GG11	GG12	GG13	GG14	GG15	GG18	GG19	GG23	GG24	GG29	GG32	GG33				GG34	
Aquifer Proben Typ ²		Q P B	Q P B	Q Gw B	R Qc Gw B	Q / T Gw B	Q Gw B	T Qc Gw B	Q / T Gw B	Q Gw B	Q Gw B	Q Gw B	Q Gw B	Q Gw B	Q Gw B	Q Gw B	Q P B	Q Gw B	Q P B	R Qc Gw B	Q P B	Q P B					
Messsonden (Gelände)																											
Temperatur	[°C]	12,7	12,6	12,6	13,3	15,9	13,0	15,7	12,8	13,1	11,7	13,5	11,6	11,8	12,7	12,2	13,7	12,1	12,1	11,8	10,6	11,8	11,3	10,6 - 15,9	12,7	1,2	
pH		7,2	6,9	7,0	6,9	7,2	7,2	7,0	7,1	7,2	7,3	7,1	7,3	6,9	7,1	7,1	6,9	7,1	7,0	6,9	6,9	6,9	7,1	6,9 - 7,3	7,1	0,1	
E. Leitfähigkeit	[µS/cm]	1640	1317	1276	1502	800	1108	1817	915	1198	1549	923	858	978	1304	1052	1222	992	1330	1390	1326	1139	1254	800 - 1817	1222	256	
Redox Potenzial	[mV]	30	97	289	91	132	342	351	340	295	32	359	88	119	230	89	112	78	96	-117	217	72	12	-117 - 359	152	128	
O ₂	[mg/L]	0,1	b.d.l.	b.d.l.	0,1	0,1	b.d.l.	0,5	6,9	6,0	b.d.l.	b.d.l.	4,7	b.d.l.	b.d.l.	1,1	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	1,3	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l. - 6,9	0,9	2,0	
TDS	[mg/L]	1347	1066	1041	1207	574	833	1321	704	955	1078	816	713	800	1086	889	1050	781	1088	1189	1102	941	1124	574 - 1347	987	199	
Titration HCO ₃ ⁻	[mg/L]	494	470	445	360	250	284	525	272	401	354	378	320	369	464	328	450	320	485	442	372	448	576	250 - 576	400	84	
IC Cl ⁻	[mg/L]	0,02	155	121	111	157	122	111	219	89	119	188	39	46	61	95	36	54	87	106	142	89	90	75	39 - 219	105	46
Br ⁻	[mg/L]	0,01	0,14	0,12	0,15	0,36	0,08	0,11	0,11	0,12	0,12	0,36	0,08	0,07	0,16	0,09	b.d.l.	0,09	0,08	0,10	0,12	0,24	0,11	0,09	b.d.l. - 0,36	0,13	0,08
NO ₃ ⁻	[mg/L]	0,01	0,1	0,1	19,3	11,4	0,3	23,9	21,2	23,9	19,7	b.d.l.	59,0	b.d.l.	0,8	43,1	0,1	0,1	0,1	b.d.l.	0,3	140	1,5	0,7	b.d.l. - 140	16,6	31,2
SO ₄ ²⁻	[mg/L]		331	183	187	340	22	175	150	113	128	215	119	148	141	159	277	252	147	199	266	211	136	170	22 - 340	185	72
ICP-OES Ca	[mg/L]		252	208	146	210	75	172	193	122	136	206	164	144	153	179	189	204	168	208	248	203	195	222	75 - 252	182	41
Na	[mg/L]		33	21	51	74	79	29	135	49	80	66	33	15	44	57	17	29	29	31	29	25	25	26	15 - 135	44,4	27,7
Mg	[mg/L]		63,6	46,5	67,5	40,7	10,3	28,4	28,8	22,3	21,8	31,2	15,4	23,4	18,3	24,6	25,4	21,3	17,2	42,5	36,4	51,6	27,1	30,1	17,2 - 67,5	31,6	14,7
K	[mg/L]		1,42	1,50	6,80	4,03	4,52	2,70	32,5	4,91	40,8	1,37	0,94	2,97	3,52	54,4	1,56	27,2	0,84	2,75	2,19	3,55	1,52	1,90	0,84 - 54,4	9,26	14,62
Si	[mg/L]		5,92	8,14	5,09	4,95	8,06	6,71	16,1	6,87	8,33	8,90	6,15	9,74	6,27	10,5	9,37	7,13	6,46	5,50	7,15	4,90	7,30	8,05	4,90 - 16,1	8	2,39
Fe	[µg/L]	0,3	8040	6060	b.d.l.	2303	89	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	5	5997	b.d.l.	2930	2260	b.d.l.	4700	4550	4840	6590	14200	b.d.l.	9195	12200	b.d.l. - 14200	3816	4159
Mn	[µg/L]	0,2	770	774	149	724	1714	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	315	412	b.d.l.	328	316	34	427	1084	287	521	818	128	516	515	b.d.l. - 1714	447	409
Sr	[µg/L]	0,2	1646	1326	1125	1343	448	539	868	557	429	850	910	523	454	490	605	434	723	713	818	1310	871	1140	429 - 1646	824	347
B	[µg/L]	1	54	20	96	160	35	28	102	71	479	30	93	26	99	139	20	76	26	24	19	63	18	13	13 - 479	76,7	96,9
ICP-MS Li	[µg/L]	0,005	11	15	27	146	9	10	30	7	19	10	7	5	5	14	5	8	2	7	29	36	8	6	2 - 146	18,9	29,3
La	[ng/L]	0,09	2,05	4,49	4,34	8,93	14,0	1,37	3,51	2,70	11,7	7,04	3,03	3,16	13,5	0,81	2,62	3,84	3,81	1,41	13,2	2,76	4,84	2,89	0,81 - 14,0	5,27	4,09
Ce	[ng/L]	0,08	5,04	10,6	4,43	13,4	42,7	1,66	7,91	1,55	22,2	13,7	2,03	6,42	34,3	0,79	5,67	8,59	9,48	2,77	22,3	3,26	12,4	5,87	0,79 - 42,7	10,8	10,6
Pr	[ng/L]	0,07	0,56	1,07	0,97	1,75	2,84	0,29	0,87	0,85	3,03	1,46	0,75	0,81	3,81	0,19	0,65	0,95	1,00	0,34	2,62	0,61	1,21	0,68	0,19 - 3,81	1,24	0,95
Nd	[ng/L]	0,15	2,38	5,23	5,04	9,50	14,3	1,49	4,20	3,98	16,7	7,31	3,51	3,02	23,5	0,86	3,01	4,48	4,92	1,60	12,6	2,79	5,98	3,27	0,86 - 16,7	6,35	5,55
Sm	[ng/L]	0,13	0,85	1,57	1,30	2,47	3,37	0,65	1,30	1,24	5,53	1,86	1,06	1,10	8,61	0,37	1,01	1,42	1,59	0,49	2,79	0,93	1,71	0,92	0,37 - 8,61	1,92	1,84
Eu	[ng/L]	0,05	0,24	0,44	0,47	0,71	0,86	0,18	0,31	0,40	1,84	0,58	0,34	0,39	2,75	0,12	0,32	0,46	0,61	0,20	0,66	0,32	0,57	0,32	0,12 - 2,75	0,59	0,58
Gd	[ng/L]	0,24	0,95	2,48	1,93	4,07	4,22	0,66	1,79	2,97	12,9	2,87	1,42	1,52	13,9	0,36	1,58	1,87	2,60	0,64	4,19	1,06	2,93	1,58	0,36 - 13,9	3,11	3,44
Tb	[ng/L]	0,06	0,15	0,34	0,34	0,69	0,66	0,10	0,29	0,45	1,79	0,45	0,25	0,28	2,41	0,05	0,24	0,36	0,47	0,11	0,55	0,20	0,44	0,25	0,05 - 2,41	0,49	0,54
Dy	[ng/L]	0,12	1,35	2,93	2,69	4,91	4,29	0,69	2,19	3,96	15,4	3,13	2,05	1,58	16,1	0,39	1,70	2,52	3,08	0,93	4,01	1,44	3,20	1,47	0,39 - 16,1	3,64	4,01
Y	[ng/L]	0,1	16,7	33,0	39,3	67,7	44,8	12,6	26,8	48,8	139	35,9	29,1	15,0	121	4,92	23,5	26,1	27,5	10,2	54,2	16,9	36,2	20,6	12,6 - 139	38,6	32,6
Ho	[ng/L]	0,02	0,33	0,68	0,74	1,21	0,99	0,24	0,51	1,09	4,39	0,77	0,55	0,37	4,13	0,11	0,47	0,61	0,69	0,17	1,00	0,30	0,78	0,44	0,11 - 4,39	0,94	1,09
Er	[ng/L]	0,11	1,01	2,32	2,29	4,13	2,96	0,70	1,77	3,98	19,3	2,65	1,80	0,93	12,2	0,38	1,59	2,11	2,47	0,69	3,52	1,07	2,70	1,19	0,38 - 19,3	3,26	4,22
Tm	[ng/L]	0,03	0,14	0,25	0,28	0,53	0,37	0,09	0,24	0,65	3,26	0,35	0,28	0,13	1,51	0,05	0,26	0,34	0,34	0,08	0,43	0,17	0,34	0,19	0,05 - 1,51	0,47	0,68
Yb	[ng/L]	0,18	1,64	2,43	2,36	4,08	3,16	0,67	1,89	5,46	34,1	2,36	1,88	1,20	13,0	0,55	1,78	2,44	2,23	0,61	2,80	1,10	2,77	1,32	0,61 - 34,1	4,08	7,02
Lu	[ng/L]	0,03	0,30	0,41	0,37	0,69	0,60	0,16	0,32	1,32	7,61	0,41	0,30	0,17	2,72	0,08	0,32	0,50	0,46	0,11	0,52	0,19	0,55	0,24	0,16 - 2,72	0,83	1,58
Σ REY	[ng/L]		35,6	67,8	71,4	131	100	21,1	50,4	92,7	294	74,6	55,6	33,5	299	10,1	45,6	51,5	65,5	16,3	131	39,3	79,6	47,4	10,1 - 299	82,4	74,6

Ergebnisse - Nördlicher Oberrheingraben

Tabelle 3: Fortsetzung.

Proben Name	Gruppe II										Gruppe III							Bad Weilbach		Weinheim	Brühl	
	GG03	GG22	GG25	GG26	GG27	GG28	GG35	Bereich Gruppe II	Mittel-Wert Gr. II	Varianz Gr. II	GG16	GG20	GG21	GG30	GG31	Bereich Gruppe III	Mittel-Wert Gr. III	Varianz Gr. III	QBW 1	QBW 2	T	S
Aquifer-Geologie ¹	Q	Q	Q / R	Q	Q	Q	Q				T / R Qc	T / R Qc	T Qc	R Qc	R Qc				Q / T	T	T	S
Proben Typ ²	P B	P B	Gw B	P B	P B	P B	P B				Quelle	Gw B	Gw B	Quelle	Quelle				Quelle	Quelle	Gt B	Gt B
Messsonden (Gelände)																						
Temperatur [°C]	12,6	12,2	11,6	13,4	11,1	11,8	12,1	11,1 - 13,4	12,1	0,7	12,8	14,3	12,2	11,0	8,4	8,4 - 14,3	11,7	2,0	13,5	14,2	60,5	n. B.
pH	7,1	6,9	7,2	7,0	6,8	7,0	7,1	6,8 - 7,2	7,0	0,1	7,4	7,2	6,7	7,6	7,5	6,7 - 7,6	7,3	0,3	6,85	6,84	5,45	n. B.
E. Leitfähigkeit [µS/cm]	2630	2630	3640	3720	2630	3275	2935	2630 - 3720	3066	445	1039	1187	2035	1280	1270	1039 - 2035	1362	347,4	4040	2040	125000	n. B.
Redox Potenzial [mV]	43	130	21	-121	9	1	58	-121 - 130	20	70	72	351	26	148	190	26 - 351	157	112,4	5,2	-314	-78	n. B.
O ₂ [mg/L]	b.d.l.	b.d.l.	0,4	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l. - 0,4	0,1	0,1	3,5	0,4	b.d.l.	10,2	10,3	b.d.l. - 10,3	4,9	4,5	0,05	0	b.d.l.	n. B.
TDS [mg/L]	1848	1666	1802	2210	1781	2331	2192	1666 - 2331	1976	242	749	937	1691	1052	1064	752 - 1691	1098	317	3066	1752	106521	n. B.
Titration																						
HCO ₃ ⁻ [mg/L]	442	415	336	308	485	389	534	308 - 534	415	74	285	384	547	415	445	285 - 547	415	85,2	1254	997	564	n. B.
IC																						
Cl ⁻ [mg/L]	424	555	684	1048	593	705	529	424 - 1048	648	185	84	89	183	66	64	64 - 183	97,0	43,8	664	197	65578	n. B.
Br ⁻ [mg/L]	0,74	1,32	1,78	2,73	1,42	1,20	1,26	0,74 - 2,73	1,49	0,58	0,25	0,22	0,28	0,13	0,11	0,11 - 0,28	0,2	0,1	1,01	0,586	109	n. B.
NO ₃ ⁻ [mg/L]	0,1	1,6	4,0	b.d.l.	b.d.l.	0,3	0,2	b.d.l. - 4,0	0,90	1,38	16,6	48,9	b.d.l.	174	137	b.d.l. - 174	75,2	68,2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	n. B.
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	411	156	151	75	142	502	453	75 - 502	270	164	163	175	522	136	145	136 - 522	228	147,3	143	56,5	b.d.l.	n. B.
ICP-OES																						
Ca [mg/L]	246	303	191	296	313	405	350	191 - 405	301	64	85	109	200	141	135	85 - 200	134	38,3	33,4	124	8580	7920
Na [mg/L]	250	146	370	409	145	231	243	145 - 409	256	94	48	43	87	29	54	29 - 87	52,0	19,3	911	244	27400	27800
Mg [mg/L]	56,7	61,9	41,6	51,4	72,4	77,8	58,6	41,6 - 77,8	60,0	11,3	54,7	74,1	135	77,0	70,3	54,7 - 135	82,1	27,3	17,2	66,2	288	105
K [mg/L]	2,55	10,2	13,3	4,44	13,9	3,36	4,89	2,55 - 13,3	7,52	4,47	4,28	7,08	4,73	4,59	5,53	4,28 - 7,08	5,2	1,0	22,2	36,6	3505	4160
Si [mg/L]	5,80	6,34	5,89	7,24	5,80	5,64	6,70	5,64 - 7,24	6,20	0,55	5,31	6,24	4,75	7,43	7,22	4,75 - 7,43	6,2	1,0	4,8	6,92	9,64	57,3
Fe [µg/L]	5570	6910	1285	6630	7830	7980	8000	1285 - 8000	6315	2211	1	b.d.l.	4455	b.d.l.	27	b.d.l. - 4455	897	1779	339	66,2	67200	70400
Mn [µg/L]	834	1254	518	801	856	850	1032	518 - 1254	878	208	13	4	767	b.d.l.	1	b.d.l. - 767	157	305	343	39,6	12600	40600
Sr [µg/L]	1922	1582	2595	1710	1560	2010	2405	1560 - 2595	1969	372	2110	975	2510	943	867	867 - 2510	1481	690	1740	5580	319000	270000
B [µg/L]	65	33	118	40	27	35	45	27 - 118	51,8	29,3	119	245	493	219	413	119 - 493	298	136	2388	748	22950	34000
ICP-MS																						
Li [µg/L]	32	25	169	26	14	31	70	14 - 169	52,3	50,2	133	51	91	95	105	51 - 133	95,1	26,3	2040	1000	74800	117500
La [ng/L]	4,66	2,66	5,65	11,9	5,55	8,88	10,4	2,66 - 11,9	7,11	3,11	2,69	3,74	13,5	8,99	14,1	2,69 - 14,1	8,61	4,76	1,25	0,77	236	4,97
Ce [ng/L]	9,12	4,30	13,0	23,7	12,0	18,1	20,8	4,30 - 23,7	14,4	6,3	4,74	2,36	21,5	16,9	20,1	2,36 - 21,5	13,1	8,0	4,28	2,21	324	44
Pr [ng/L]	1,03	0,53	1,23	2,46	1,09	1,78	2,23	0,53 - 2,46	1,48	0,65	0,70	0,98	2,68	2,88	3,02	0,70 - 3,02	2,05	1,00	0,68	0,29	36,0	11,1
Nd [ng/L]	5,24	2,62	5,78	11,9	4,92	8,77	11,2	2,62 - 11,9	7,21	3,22	3,50	4,08	12,7	12,2	15,4	3,05 - 15,4	9,58	4,85	3,63	1,01	159	69,6
Sm [ng/L]	1,95	0,91	1,41	3,15	0,95	2,19	2,82	0,91 - 3,15	1,91	0,81	1,10	1,18	2,96	3,64	4,94	1,10 - 4,94	2,77	1,47	1,47	0,42	35,1	31,3
Eu [ng/L]	0,46	0,18	0,45	0,94	0,35	0,62	0,87	0,18 - 0,94	0,55	0,25	0,23	0,31	0,86	0,88	1,33	0,23 - 1,33	0,72	0,41	0,53	0,10	10,7	7,67
Gd [ng/L]	2,17	0,93	1,89	8,29	1,87	3,81	4,14	0,93 - 8,29	3,30	2,29	1,01	1,55	4,54	4,32	5,69	1,01 - 5,69	3,42	1,82	3,84	0,49	61,7	28,8
Tb [ng/L]	0,39	0,17	0,36	0,70	0,31	0,58	0,69	0,17 - 0,70	0,46	0,19	0,21	0,25	0,67	0,65	0,89	0,21 - 0,89	0,53	0,26	0,49	0,11	8,99	4,52
Dy [ng/L]	2,38	1,09	2,18	4,53	2,06	4,22	4,83	1,09 - 4,83	3,04	1,35	1,04	1,76	4,46	3,97	6,20	1,04 - 6,20	3,49	1,87	4,21	0,57	54,4	22
Y [ng/L]	27,5	17,5	19,7	56,3	27,7	51,4	52,7	17,5 - 56,3	36,1	15,5	9,77	20,7	52,7	51,2	52,4	9,77 - 52,4	34,4	16,8	34,3	5,83	579	85,9
Ho [ng/L]	0,55	0,34	0,54	1,16	0,49	1,01	1,17	0,34 - 1,17	0,75	0,33	0,23	0,41	1,08	0,95	1,23	0,23 - 1,23	0,78	0,39	0,98	0,18	11,6	3,87
Er [ng/L]	1,92	0,97	2,05	3,94	1,78	3,18	3,69	0,97 - 3,94	2,50	1,02	0,74	1,34	3,53	2,97	4,34	0,74 - 4,34	2,58	1,35	2,42	0,57	35,6	8,69
Tm [ng/L]	0,28	0,14	0,31	0,50	0,24	0,45	0,54	0,14 - 0,54	0,35	0,14	0,07	0,16	0,47	0,41	0,63	0,07 - 0,63	0,35	0,20	0,36	0,11	3,83	1,01
Yb [ng/L]	2,01	0,95	2,49	3,68	2,05	3,07	3,48	0,95 - 3,68	2,53	0,89	0,55	1,41	5,66	3,32	4,74	0,55 - 5,66	3,14	1,93	2,25	0,67	21,7	5,02
Lu [ng/L]	0,24	0,19	0,46	0,61	0,28	0,53	0,63	0,19 - 0,63	0,42	0,17	0,09	0,17	0,63	0,68	1,09	0,09 - 1,09	0,53	0,37	0,40	0,11	3,89	0,56
Σ REY	47,8	35,7	53,2	143	64,1	114	122	35,7 - 143	82,9	39,4	26,6	48,6	132	110	149	26,6 - 149	93,3	47,7	61,1	13,4	1581	329

1 Aquifer-Geologie wurde durch Bohrloch-Logs (Schmitt & Steuer 1974b) und durch die Interpretation der geologischen Karten von Steuer (1908) und Schmitt & Steuer (1974a) bestimmt;
 Q = Quartäre Sedimente; R Qc = Rotliegend Sedimente unter einer dünnen quartären Deckschicht; Q / T = Grenze zwischen quartären und tertiären Sedimenten; T Qc = Tertiäre Sedimente unter einer dünnen quartären Deckschicht;
 Q / R = Grenze zwischen quartären und Rotliegend Sedimenten; T R Qc = Grenze zwischen tertiären und Rotliegend Sedimenten unter einer dünnen quartären Deckschicht; T = Tertiäre Sedimente; S = Buntsandstein
 2 Gw B = Grundwasser Brunnen; P B = Produktions-Brunnen; Gt B = Geothermaler Brunnen
 b.d.l. = unterhalb der Nachweisgrenze (< NWG)

Östlich des Rheins fließt das oberflächennahe Grundwasser in Richtung WNW auf den als Vorfluter agierenden Rhein zu. Westlich des Rheins ist die Grundwasserfließrichtung hiervon abweichend. Es handelt sich um zwei separate Aquifere mit unterschiedlichen Einzugsgebieten, die vom Rhein getrennt werden. Demzufolge wird das Grundwasser östlich (Gruppe I und II) und westlich (Gruppe III) des Rheins gesondert betrachtet. Die Unterscheidung zwischen Gruppe I und II erfolgt anhand der elektrischen Leitfähigkeit, des TDS-Gehaltes und der Chlorid-Konzentration.

Gruppe I stellt das typische Neubildungswasser des oberen quartären Grundwasserleiters dar und ist von dem aufsteigenden salinaren Fluid unbeeinflusst. Elektrische Leitfähigkeit und TDS-Gehalt liegen zwischen 800 und 1550 $\mu\text{S}/\text{cm}$ bzw. 700 und 1650 mg/L. Die Chlorid-Konzentration schwankt zwischen 35 und 220 mg/L. Gruppe II stellt das durch das aufsteigende Fluid beeinflusste Grundwasser des oberen Aquifers dar und befindet sich im Abstrom von Gruppe I. Elektrische Leitfähigkeit, TDS-Gehalt und Chlorid-Konzentration schwanken im Bereich von 2600-3750 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 2100-3000 mg/L bzw. 550-1050 mg/L. Die Gruppe III weist höhere elektrische Leitfähigkeiten, TDS-Gehalte und Chlorid-Konzentrationen auf als die Wässer der Gruppe I. Verglichen mit den Wässern der Gruppe II sind sie allerdings niedriger (Tabelle 3).

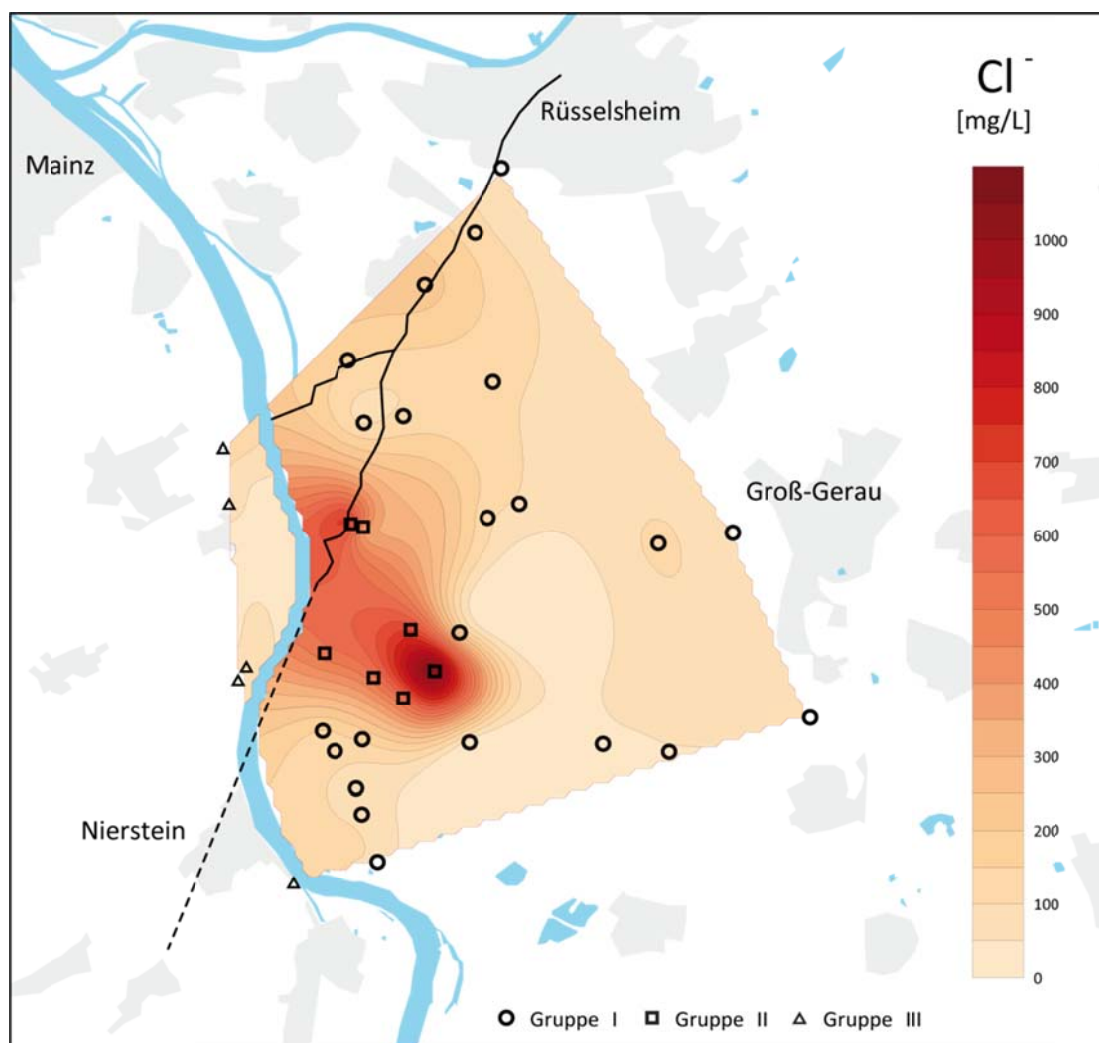


Abbildung 12: Interpolierte Chlorid-Konzentration des oberflächennahen Grundwassers in der Groß-Gerau-Region. Aufgrund seiner Wirkung als Wasserscheide wird der Verlauf des Rheins als natürliche Breakline der hydrogeologischen Teilräume dargestellt. Verwendetes Programm: Surfer Golden Software, Methode: Minimum Curvature.

4.1.1.2 Haupt- und Spurenelemente

Die Zusammensetzung der Hauptinhaltsstoffe der Proben ist in einem PIPER-Diagramm dargestellt (Abbildung 13). Die drei Gruppen können gut voneinander unterschieden werden. Gruppe I ist durch hohe Calcium- und Hydrogenkarbonat-Gehalte charakterisiert. Gruppe III hat einen ähnlichen Chemismus, weist aber zusätzlich erhöhte Magnesium-Konzentrationen auf. Gruppe II ist durch erhöhte Chlorid- und Natrium- plus Kalium-Gehalte gekennzeichnet. Von Gruppe I zu Gruppe II ist ein klarer Trend erkennbar. Dieser ist auf das NaCl-dominierte thermale Fluid aus Weinheim, welches im weiteren Verlauf des Kapitels beschrieben wird, gerichtet. In Abbildung 14 sind typische Proben der drei Gruppen in einem Stiff-Diagramm aufgezeigt. Gruppe I und III stellen typische CaHCO_3 - bzw. CaMgHCO_3 -dominierte Neubildungswässer dar. Gruppe II ist hingegen NaCaCl -dominiert.

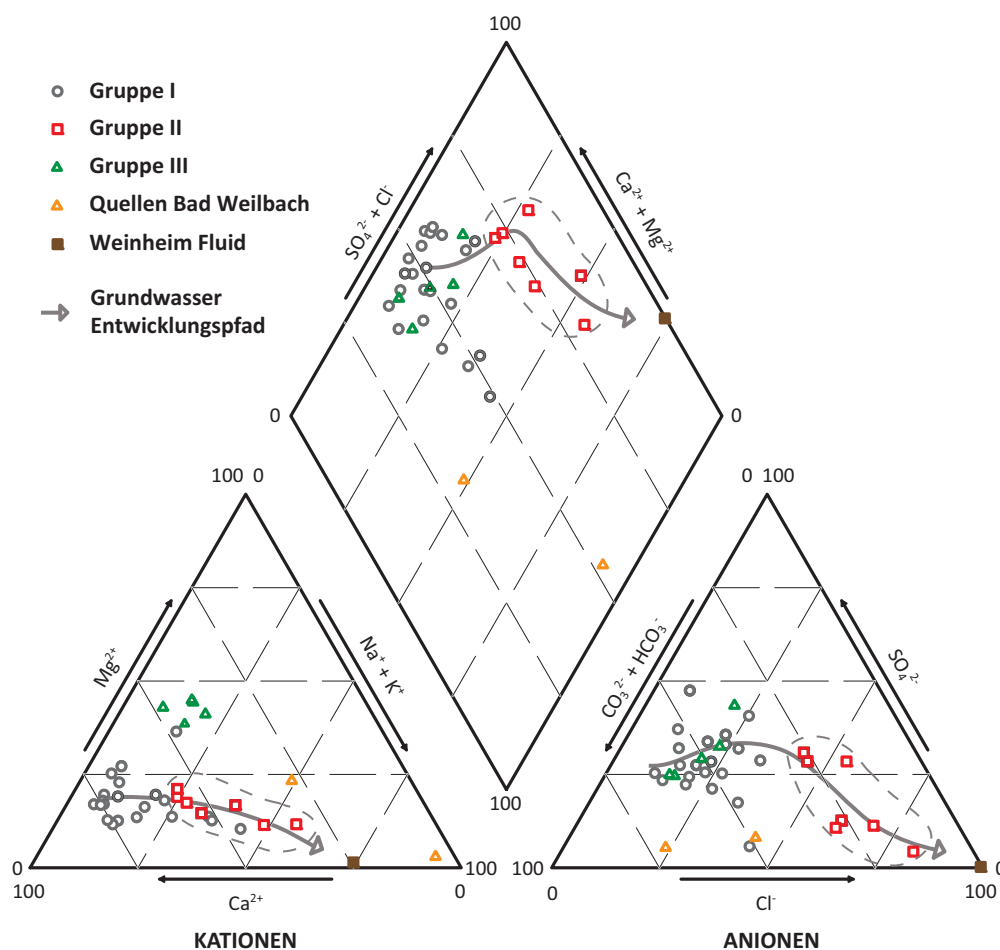


Abbildung 13: PIPER-Diagramm der oberflächennahen Grundwässer der Region Groß-Gerau, der Mineralwässer aus Bad Weilbach und des Thermalwassers aus Weinheim. Die chemische Entwicklung hin zu hoch mineralisierten Wässern ist durch Pfeile markiert. Die Abgrenzung der verschiedenen Gruppen ist farblich angedeutet.

Das Grundwasser östlich und westlich des Rheins hat einen annähernd neutralen pH-Wert und eine Wasser-Temperatur zwischen 8,4 und 15,9 °C. Die Stoffkomponenten Hydrogenkarbonat, Sulfat und Kalium weisen über das Untersuchungsgebiet relativ einheitliche Konzentrationen auf. Die Gruppen I und III haben ähnliche Calcium-, Natrium-, Chlorid- und Bromid-Konzentrationen (maximal 252, 135, 219 bzw. 0,36 mg/L), die im Vergleich mit den Konzentrationen der Gruppe II gering sind. Die hohen Salzgehalte der Grundwässer der Gruppe II sind hauptsächlich Resultat der hohen Chlorid- (bis zu

1048 mg/L, im Mittel 648 mg/L), Natrium- (bis zu 409 mg/L, im Mittel 256 mg/L) und Calcium-Konzentrationen (bis zu 405 mg/L). Einhergehend sind die Bromid- und Strontium-Konzentrationen erhöht bis stark erhöht (bis zu 2,7 mg/L). Die Probe GG26 (Gruppe II) weist innerhalb der Messreihe den höchsten TDS- sowie die höchsten Chlorid-, Natrium- und Bromid-Gehalte auf.

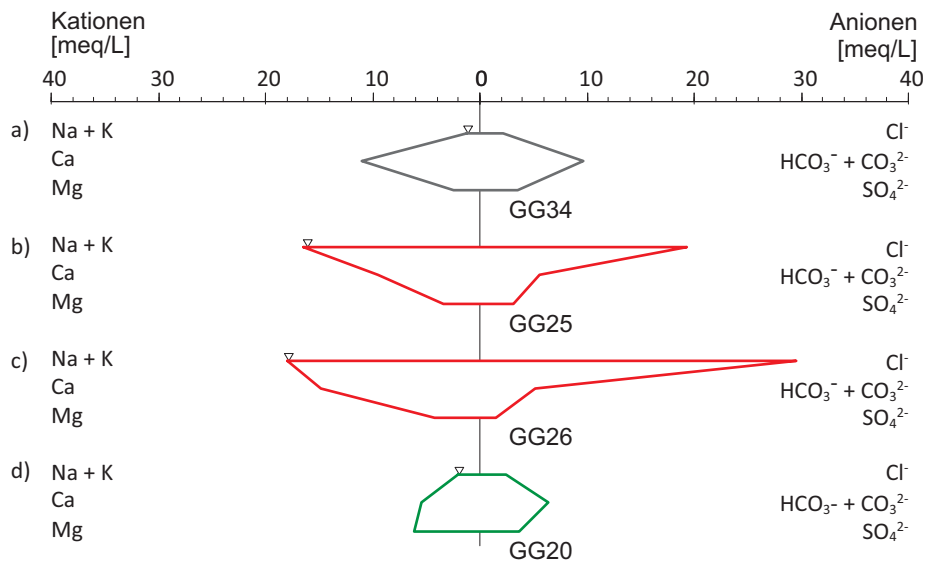


Abbildung 14: Stiff-Diagramme typischer oberflächennaher Grundwasser-Proben der Region Groß-Gerau. (a) CaHCO₃-dominiertes quartäres Neubildungswasser (Gruppe I), (b) und (c) NaCaCl-dominierte Versalzungswässer und d) CaMgHCO₃-dominiertes tertiäres Neubildungswasser westlich der Hauptgrabenrand-Störung.

Die Konzentrationen der Spurenelemente Strontium, Lithium und Bor sind neben der Einteilung in die drei Gruppen stark von der Geologie des Aquifers abhängig. Als Konsequenz daraus werden die Gruppen östlich des Rheins jeweils in zwei Unter-Gruppen unterteilt und mit dem Zusatz 'K', bzw. 'R' versehen. Das 'K' steht für die känozoischen Grundwasser-Proben ohne eine Rotliegend-Beeinflussung und das 'R' dementsprechend für Grundwasser-Proben im Einzugsgebiet des Rotliegenden. Die Grundwasser-Proben westlich des Rheins (Gruppe III) sind ausnahmslos durch das Rotliegende beeinflusst. Typische quartäre Neubildungswässer (Gruppe I-K) sind durch niedrige Strontium-, Lithium- und Bor-Konzentrationen geprägt. Versalzene quartäre Grundwässer (Gruppe II-K) sind durch niedrige Lithium- und Bor- und durch hohe Strontium-Konzentrationen charakterisiert. Rotliegendwässer (überwiegend Gruppe III) weisen hohe Lithium-, Strontium- und Bor-Konzentration auf. Dementsprechend sind Wässer, die eine Versalzung aufweisen und durch den Rotliegend-Aquifer beeinflusst sind (Gruppe II-R) durch die höchsten Strontium- sowie durch hohe Lithium- und Bor-Konzentrationen geprägt.

Die Herkunft eines Grundwassers wird häufig durch die Verwendung von Ionen-Verhältnissen ermittelt. Relevante Verhältnisse sind in Tabelle 4 als Mittelwerte der drei Gruppen angegeben. Die Gruppen I und III haben relativ ähnliche molare (Ca+Mg)/HCO₃⁻-Verhältnisse (< 1). Gruppe II weist ein höheres Verhältnis auf (~ 1,49). Alle drei Gruppen haben relativ ähnliche Na/Cl⁻-Verhältnisse. Anhand des (Na+Ca)/Cl⁻-Verhältnisses werden allerdings markante Unterschiede deutlich. Die Gruppen I und III weisen mittlere Verhältnisse größer 2 und Gruppe II ein Verhältnis von ~ 1 auf. Das molare Cl⁻/Br⁻-Verhältnis ist in Gruppe I (~ 2000) am höchsten, und in den Gruppen II und III wesentlich geringer (~ 1100). Aufgrund der geringen Chlorid- und Bromid-Konzentrationen der Grundwässer der Gruppe III können diese jedoch leicht von den Wässern der Gruppe II unterschieden werden. Innerhalb der

Gruppe II sinken die (Na+Ca)/Cl⁻ und Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse tendenziell mit steigender Chlorid-Konzentration.

Tabelle 4: Relevante Verhältnisse der Haupt- und Spurenelemente der Grund- und Thermalwässer. Die SEE sind PAAS-normiert. Europium- und Cer-Anomalien wurden nach Göb et al. (2013) berechnet.

	N ¹	Na/Cl ⁻ [mol/mol]	(Na+Ca)/Cl ⁻ [mol/mol]	(Ca+Mg)/HCO ₃ ⁻ [mol/mol]	Cl ⁻ /Br ⁻ [mol/mol]	Er/Nd ² [g/g]	Y/Ho [g/g]	Eu/Eu* ³ [g/g]	Ce/Ce* ⁴ [g/g]
Mittelwert Gruppe I	22	0,68	2,55	0,90	2027	5,04 ⁵	1,80 ⁵	1,24	0,88
Varianz		0,29	1,07	0,18	852	0,89 ⁵	0,20 ⁵	0,20	0,31
Mittelwert Gruppe II	7	0,62	1,06	1,49	1025	4,25 ⁶	1,08 ⁶	1,08	1,02
Varianz		0,19	0,21	0,33	183	0,16 ⁶	0,15 ⁶	0,15	0,09
Mittelwert Gruppe III	5	0,87	2,21	0,97	1104	3,19	1,63	1,09	0,68
Varianz		0,23	0,57	0,11	262	0,52	0,15	0,06	0,22
Weinheim	1	0,64	0,76	24,5	1354	2,67	1,83	1,08	0,81
Bad Weilbach QBW 1	1	2,12	2,16	0,04	1478	7,91	1,28	1,06	1,07
Bad Weilbach QBW 2	1	1,91	2,47	0,36	757	6,75	1,20	1,07	1,07

- 1 Probenanzahl
- 2 $Er_{SN} / Nd_{SN} \sim HREE / LREE$
- 3 $Eu_{SN} / Eu^*_{SN} = Eu_{SN} / ((Sm_{SN} * Gd_{SN})^{0,5})$ (Göb et al. 2013)
- 4 $Ce_{SN} / Ce^*_{SN} = Ce_{SN} / ((La_{SN} * Pr_{SN})^{0,5})$ (Göb et al. 2013)
- 5 Ohne Proben GG09, GG10, GG14, GG29
- 6 Ohne Probe GG26

4.1.1.3 Seltenerdelemente und Yttrium

Konzentrationen der einzelnen Seltenerdelemente im oberflächennahen Grundwasser liegen im Bereich von 0,05-42,7 ng/L. Die Yttrium-Konzentrationen sind mit Werten zwischen 9,77-139 ng/L wesentlich höher (Tabelle 3). Generell sind die leichten gegenüber den mittleren und schweren Seltenerdelementen angereichert. Die Summe der Seltenerdelemente und Yttrium (SEE) schwankt im Grundwasser zwischen 10 und 130 ng/L. Lediglich die Proben GG10 und GG14 haben mit ungefähr 300 ng/L signifikant höhere Gesamtkonzentrationen. Alle Proben zeigen eine auf den PAAS-normierte (_{SN}) Anreicherung der schweren gegenüber den leichten SEE, die als Er_{SN}/Nd_{SN}-Verhältnis definiert ist sowie eine Anreicherung von Yttrium gegenüber Holmium, die als Y_{SN}/Ho_{SN}-Verhältnis angegeben wird (Tang & Johannesson 2005). Typische normierte Proben der drei Gruppen sind in Abbildung 15a dargestellt. Die einzelnen Proben zeigen relativ ähnliche Verläufe, die hauptsächlich an den Cer-Konzentrationen differieren. Eine Unterscheidung anhand der Einteilung in die drei Gruppen ist nicht möglich. Lediglich GG09, GG14, GG26 und GG29 weichen geringfügig und GG10 etwas stärker von dem generellen Trend ab und werden daher gesondert betrachtet (Abbildung 15b). Exklusive dieser Proben, zeigt Gruppe I gefolgt von Gruppe II und Gruppe III die stärkste Anreicherung der schweren SEE. Das Y_{SN}/Ho_{SN}-Verhältnis schwankt zwischen 1,34 und 2,06 (Tabelle 4).

Die Proben GG09 und GG10 zeigen eine starke Anreicherung der mittleren und schweren gegenüber den leichten SEE mit einem Er_{SN}/Nd_{SN}-Verhältnis von 11,9 bzw. 13,7. Darüber hinaus weisen GG10 und GG14 mit Werten von 1,16 und 1,08 niedrigere Y_{SN}/Ho_{SN}-Verhältnisse auf als alle anderen genommenen Grundwasser-Proben. Die Proben GG15, GG24 und GG32 zeigen Eu_{SN}/Eu_{SN}*-Verhältnisse größer 1,5. Alle anderen Proben haben Eu-Signaturen zwischen 0,86 und 1,40 (Mittelwert von 1,14). Eine markante Europium-Anomalie ist demnach nicht erkennbar.

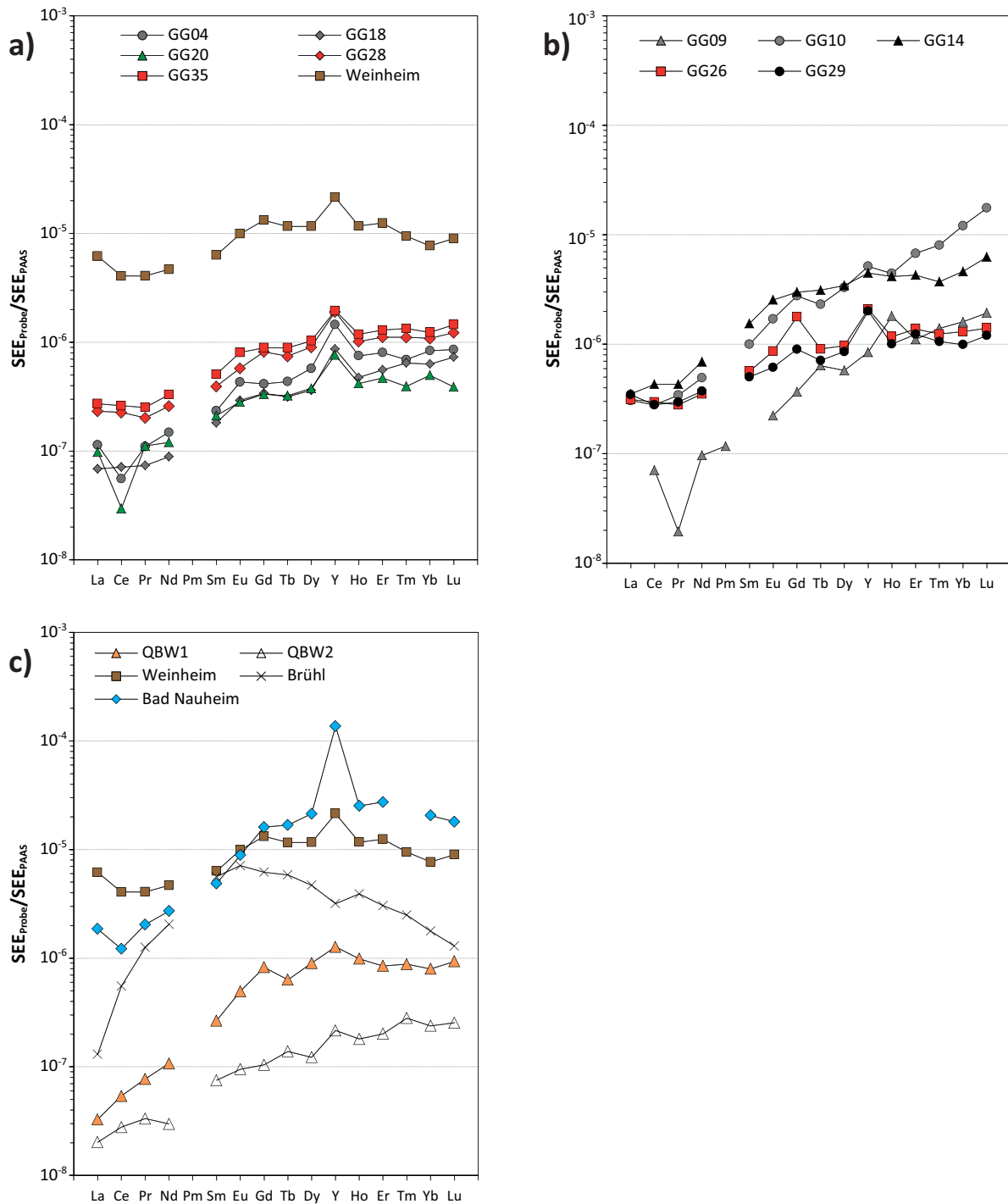


Abbildung 15: PAAS-normierte SEE-Muster ausgewählter Quell-, Grund- und Thermalwässer aus dem nördlichen ORG. (a) Typische und (b) atypische Signaturen oberflächennaher Grundwässer der Region Groß-Gerau, (c) Thermal- und Mineralwässer des nördlichen ORG (Daten aus Bad Nauheim von Loges et al. 2012).

Einige Grundwasser-Proben weisen niedrige Ce_{SN}/Ce_{SN}^* -Verhältnisse und somit eine negative Ce-Anomalie auf. Eine Unterscheidung anhand der Einteilung in die Gruppen ist nicht möglich. Stattdessen werden die Proben nach dem Sauerstoff-Gehalt und ihrem Redoxpotential unterteilt. Ausschließlich der Quellwässer, die möglicherweise eine sekundäre Sauerstoff-Zufuhr an der Austrittsstelle erhalten, zeigen Proben mit einer Sauerstoff-Konzentration größer 0,1 mg/L ein mittleres Ce-Verhältnis von 0,50 auf. Das mittlere Ce-Verhältnis anoxischer Proben liegt bei 1,01 und weist demnach keine Ce-Anomalie auf (Tabelle 5).

Tabelle 5: Klassifizierung der Grundwasser-Proben nach dem Redoxmilieu mit Darstellung redoxsensitiver Bestandteile. Die Bestimmung der Cer-Anomalien erfolgte nach Göb et al. (2013).

Proben Name	Redox [mV]	O ₂ [mg/L]	NO ₃ ⁻ [mg/L]	NO ₂ ⁻ [mg/L]	Mn [µg/L]	Fe [µg/L]	SO ₄ ²⁻ [mg/L]	Ce/Ce* ¹
Oxisch								
GG09	340	6,0	23,9	0,12	b.d.l.	b.d.l.	113	0,24
GG12	359	4,7	59,0	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	119	0,31
GG31	190	10,3	137	b.d.l.	1	27	145	0,71
GG30	148	10,2	173,7	0,02	b.d.l.	b.d.l.	136	0,77
GG08	351	6,9	21,2	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	150	1,04
<i>Mittelwert Ce</i>								0,61
Oxisch / Suboxisch								
GG20	351	0,4	48,9	b.d.l.	4	b.d.l.	175	0,28
GG15	230	1,1	43,1	0,07	34	b.d.l.	159	0,47
GG32	217	1,3	140	0,06	128	b.d.l.	211	0,58
GG07	342	0,5	23,9	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	175	0,60
<i>Mittelwert Ce</i>								0,48
Suboxisch								
GG04	289	0,1	19,3	0,08	149	b.d.l.	187	0,50
GG10	295	b.d.l.	19,7	0,05	315	5	128	0,86
<i>Mittelwert Ce</i>								0,68
Anoxisch / Suboxisch								
GG05	91	0,1	11,4	0,14	724	2303	340	0,78
GG16	72	3,5	16,6	0,04	13	1	163	0,80
GG22	130	b.d.l.	1,6	0,04	1254	6910	156	0,84
GG25	21	0,4	4,0	0,04	518	1285	151	1,14
GG33	72	b.d.l.	1,5	0,02	516	9195	136	1,19
GG06	132	b.d.l.	0,3	b.d.l.	1714	89	22	1,56
<i>Mittelwert Ce</i>								1,05
Anoxisch								
GG21	26	b.d.l.	b.d.l.	0,03	767	4455	522	0,82
GG29	-117	b.d.l.	0,3	0,02	818	14200	266	0,87
GG24	96	b.d.l.	b.d.l.	0,03	521	6590	199	0,92
GG13	88	b.d.l.	b.d.l.	0,02	328	2930	148	0,93
GG03	43	b.d.l.	0,1	b.d.l.	834	5570	411	0,96
GG34	12	b.d.l.	0,7	b.d.l.	515	12200	170	0,97
GG11	32	b.d.l.	b.d.l.	0,06	412	5997	215	0,99
GG18	89	b.d.l.	0,1	0,01	427	4700	277	1,00
GG35	58	b.d.l.	0,2	b.d.l.	1032	8000	453	1,00
GG26	-121	b.d.l.	b.d.l.	0,01	801	6630	75	1,01
GG19	112	b.d.l.	0,1	0,10	1084	4550	252	1,04
GG28	1	b.d.l.	0,3	b.d.l.	850	7980	502	1,05
GG01	30	b.d.l.	0,1	0,16	770	8040	331	1,09
GG14	119	b.d.l.	0,8	0,13	316	2260	141	1,11
GG02	97	b.d.l.	0,1	b.d.l.	774	6060	183	1,12
GG23	78	b.d.l.	0,1	0,11	287	4840	147	1,12
GG27	9	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	856	7830	142	1,12
<i>Mittelwert Ce</i>								1,01

1 $Ce_{SN} / Ce_{SN}^* = Ce_{SN} / ((La_{SN} * Pr_{SN})^{0,5})$ (Göb et al. 2013)
b.d.l. = unterhalb der Nachweisgrenze (< NWG)

Die Proben GG09, GG10 und GG29 zeigen ein Gd_{SN}/Gd_{SN}*-Verhältnis zwischen 1,35 und 1,40. Probe GG26 weist mit einem Wert von 2,01 das mit Abstand höchste Verhältnis und somit eine signifikante Gadolinium-Anomalie auf. Alle anderen Grundwässer haben Verhältnisse von 0,82 bis 1,30 (Mittelwert von 1,03) und zeigen keine Gadolinium-Anomalie.

Die SEE Zusammensetzung des Grundwassers der Messstelle GG10 unterscheidet sich am auffälligsten von der Zusammensetzung der restlichen gemessenen Proben. Probe GG10 weist hohe SEE-Gesamtkonzentrationen mit einer sehr starken Anreicherung der schweren SEE, ein niedriges Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnis und eine leicht positive Gadolinium-Anomalie auf. Die Proben GG09, GG14, GG26 und GG29 zeigen bei ein bis zwei dieser vier Merkmale Abweichungen von dem regional vorherrschenden SEE-Muster.

4.1.2 Mineralwasser - Bad Weilbach

Die beiden Quellen aus Bad Weilbach befinden sich etwa 10 bis 15 km nördlich des Untersuchungsgebietes Groß-Gerau und liegen direkt an der westlichen Hauptgrabenrand-Störung. Die Quellen liegen auf zwei tektonisch voneinander getrennten Schollen. An der Natron-Lithion-Quelle (QBW 1) stehen pleistozäne bzw. oberoligozäne sandig-tonige Sedimente an. Die einst artesische Quelle ist über drei Bohrungen bis in 29 m unter GOK gefasst und schüttet 0,5 L/s. Die Sulfid-Quelle (QBW 2) ist bis in 5 m Tiefe in Hydrobienkalken gefasst und weist eine Schüttung von 0,3 L/s auf (Thews 1970). Die hydrochemische Zusammensetzung beider Quellen ist in Tabelle 3 dargestellt. QBW1 und QBW2 sind $NaHCO_3Cl^-$ bzw. $NaHCO_3^-$ -dominiert (Abbildung 13), durch einen leicht sauren pH-Wert (6,8), eine Wassertemperatur von etwa 14 °C und einen TDS-Gehalt von 3056 bzw. 1738 mg/L gekennzeichnet. QBW 1 hat Chlorid-, Hydrogenkarbonat- und Sulfat-Konzentrationen von 664, 1254 bzw. 143 mg/L und eine Natrium-Konzentration von 911 mg/L. Calcium-, Kalium- und Magnesium-Gehalte sind kleiner 40 mg/L. QBW2 ist durch überwiegend niedrigere Hauptelement-Konzentrationen geprägt. Die Komponenten Hydrogenkarbonat, Natrium und Calcium dominieren mit Gehalten von 997, 244 bzw. 124 mg/L den Chemismus. QBW1 und QBW2 weisen hohe Konzentrationen an Strontium (1,74 bzw. 5,58 mg/L), Lithium (2,04 bzw. 1,00 mg/L) und Bor (2,39 bzw. 0,75 mg/L) auf.

Thews (1970) geht davon aus, dass die Quellen hauptsächlich aus drei verschiedenen Komponenten gebildet wurden: Die vergleichsweise hohen Na- und Cl^- -Konzentrationen stammen entweder i) aus Zechsteinlagerstätten aus der Nähe von Fulda oder ii) aus tertiären Salzen des ORG. Durch Kationenaustauschprozesse entstand oberflächennah aus einem $CaHCO_3^-$ - ein $NaHCO_3^-$ -dominiertes Grundwasser. Die hohen Gehalte an Sulfat (nur QBW1) und Erdalkalien stammen aus dem obersten Grundwasserleiter. Im Bereich der QBW2 wurde das Sulfat größtenteils zu Sulfid reduziert.

Das molare Na/ Cl^- -Verhältnis liegt im Mittel bei einem Wert von ~ 2 und ist gegenüber typischen Tiefenfluiden des ORG erhöht. Die Cl^-/Br^- -Verhältnisse von QBW1 und QBW2 unterscheiden sich eklatant. Ersteres liegt bei 1478. QBW2 hat ein Verhältnis von 757 und ist nur leicht gegenüber Meerwasser erhöht.

Die Summe der gelösten SEE der Quellen QBW1 und QBW2 beträgt 61,1 bzw. 13,4 ng/L. Die Konzentration der leichten ist gegenüber der Konzentration der schweren SEE erhöht. Yttrium weist die höchsten Konzentrationen innerhalb der SEE auf. PAAS-normiert sind die schweren SEE gegenüber den leichten mit einem Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnis von 7,91 bzw. 6,51 angereichert. Im Vergleich mit dem oberflächennahen Grundwasser aus der Region Groß-Gerau ist diese Anreicherung stark. Eine schwach positive Y_{SN}/Ho_{SN} -Anomalie von etwa 1,24 ist erkennbar. Europium- bzw. Cer-Anomalien werden durch Anwendung der Gleichungen 3 und 4 (Kapitel 3.5) ausgeschlossen (Abbildung 15c, Tabelle 4).

4.1.3 Thermalwasser - Weinheim

Der thermale Brunnen in Weinheim befindet sich etwa 50 km SE von Groß-Gerau an der östlichen Hauptgrabenrand-Störung des nördlichen ORG. Die Bohrung ist bis in 1150 m Tiefe in fluviatile obermiozäne Sedimente abgeteuft (Schloz & Stober 2006, <http://www.geotis.de> Stand 12.2015). Die hydrochemische Zusammensetzung ist in Tabelle 3 dargestellt. Das Fluid hat einen pH-Wert von 5,5, eine Wassertemperatur von 60,5 °C, eine extrem hohe elektrische Leitfähigkeit von 125 mS/cm, einen TDS-Gehalt von 107 g/L und ein negatives Redoxpotential. Knapp 90 % des Gesamtlösungsinhaltes werden von Chlorid (65,6 g/L) und Natrium (27,4 g/L) dargestellt. Das Fluid wird dementsprechend als NaCl-dominiert charakterisiert (Abbildung 13). Calcium- und Kalium-Konzentrationen sind kleiner 10 g/L und die Hydrogenkarbonat- und Bromid-Konzentrationen liegen bei 564 bzw. 109 mg/L. Das Fluid weist sehr hohe Gehalte der Spurenelemente Strontium (319 mg/L), Lithium (74,8 mg/L) und Bor auf (23,6 mg/L). Die Eisen- und Mangan-Gehalte liegen bei 67,2 bzw. 12,6 mg/L.

Die molaren Na/Cl^- , Ca/Cl^- und K/Cl^- -Verhältnisse des thermalen Fluides sind 0,64, 0,12 bzw. 0,049. Sie stimmen sehr gut mit den Verhältnissen der Buntsandstein- und Granit-Wässer der Geothermie-Bohrung von Soutz-sous-Forêts (Pauwels et al. 1993) überein. Das molare Cl^-/Br^- -Verhältnis ist mit 1354 jedoch wesentlich höher.

Die Summe der gelösten SEE im thermalen Fluid von Weinheim beträgt etwa 1,58 µg/L. Die Konzentration der leichten ist, im Vergleich zur Konzentration der schweren SEE, hoch. Mit 579 ng/L weist Yttrium typischerweise die höchste Konzentration auf. Die restlichen SEE liegen zwischen 3,83 und 236 ng/L. In *Abbildung 15c* ist das PAAS-normierte SEE-Diagramm ausgewählter thermaler Fluide aus dem nördlichen ORG einschließlich des Fluides aus Weinheim und der beiden Quellen aus Bad Weilbach dargestellt. Die schweren PAAS-normierten SEE sind gegenüber den leichten mit einem $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ -Verhältnis von 2,67 geringfügig angereichert. Mit einem Verhältnis von 1,80 ist eine positive $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ -Anomalie erkennbar. Europium- und Gadolinium-Anomalien sind nicht signifikant. Das Fluid besitzt ein $\text{Ce}_{\text{SN}}/\text{Ce}_{\text{SN}}^*$ -Verhältnis von 0,81 (Gleichung 4, Kapitel 3.5), das verglichen mit den Verhältnissen Sauerstoff-haltiger Grundwässer aus Groß-Gerau hoch ist.

4.1.4 Thermalwasser - Brühl

Die Geothermie-Anlage in Brühl befindet sich etwa 10 km südöstlich von Mannheim und 50 km südlich des Untersuchungsgebietes Groß-Gerau. Die Bohrung ist bis zu 3290 m in den Buntsandstein abgeteuft (Schloz & Stober 2006, <http://www.geotis.de> Stand 12.2015). In Tabelle 3 ist die hydrochemische Zusammensetzung dargestellt. Das Fluid hat Natrium-, Calcium- und Kalium-Konzentrationen von 27,8, 7,92 bzw. 4,16 g/L und sehr hohe Spurenelement-Gehalte: Strontium-, Lithium- und Bor-Konzentrationen sind 270, 118 bzw. 34,0 mg/L, Eisen- und Mangan-Konzentrationen liegen bei 70,4 bzw. 40,6 mg/L.

Die Summe der gelösten SEE beträgt 329 ng/L. Die Konzentration der leichten ist gegenüber der Konzentration der mittleren und schweren SEE erhöht. PAAS-normiert lässt sich, im Gegensatz zu allen untersuchten Wässern, eine Anreicherung der mittleren gegenüber den leichten und schweren SEE und ein $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ -Verhältnis kleiner 1 erkennen (*Abbildung 15c*). Eine signifikante Ce- bzw. Eu-Anomalie ist nicht vorhanden.

4.2 Südlicher Oberrheingraben

Die Probenahme der Grund- und Thermalwässer einschließlich der Messung und Auswertung geochemisch relevanter Hauptinhaltsstoffe wurde im Rahmen der Masterarbeit von Filip Neuwirth (unveröffentlicht) bzw. im Rahmen der Bachelorarbeit von Peter Moosherr (unveröffentlicht) durchgeführt. Deren Ergebnisse werden hier zusammenfassend genannt. Das Hauptaugenmerk wird auf die Einbeziehung der Ergebnisse in den regionalen Kontext und auf die Ergebnisse der Spurenelemente inklusive der Seltenerdelemente gelegt. Die Entstehung und Entwicklung der Thermalwässer wird anhand geochemischer Modellierungen überprüft.

In *Abbildung 1* (*Kapitel 2.1*) sind die verschiedenen Untersuchungsgebiete im Oberrheingraben auf einer schematischen geologischen Karte vermerkt. Im südlichen ORG handelt es sich hierbei um die Region südwestlich von Freiburg. In der Gegend von Bad Krozingen bis Neuenburg-Müllheim wurde das oberflächennahe quartäre Grundwasser des ORG an 18 Messstellen geochemisch charakterisiert. Am östlichen Grabenrand wurden in derselben Region neun Thermalwässer aus dem Haupttrogenstein und dem Oberen Muschelkalk beprobt und analog zu den Grundwasserproben ausgewertet. Die Lage und Verteilung der beprobten oberflächennahen Grundwasser- (FR1 - FR18) und Thermalwasser-Messstellen (TW1 - TW9) ist der schematischen Karte in *Abbildung 16* zu entnehmen. Darüber hinaus sind die Abraumphalden in Heiterhseim und Buggingen, die Absetzbecken bei Fessenheim und ein Grundwassergleichenplan, aus dem die Fließrichtung des oberflächennahen Grundwassers abgeleitet wird, dargestellt. Die geologische Karte des Untersuchungsgebietes kann *Abbildung 4* entnommen werden (*Kapitel 2.1*).

4.2.1 Grundwasser - Region Neuenburg

4.2.1.1 Hydrogeologie

Anhand der in *Kapitel 2.1* dargestellten geologischen Karte (*Abbildung 4*) und des hydrogeologischen Schnittes (*Abbildung 7*) wird deutlich, dass die Neuenburg-Formation den obersten Grundwasserleiter darstellt (*Vergleich Kapitel 2*). Im zentralen und westlichen Bereich des Untersuchungsgebietes die Formation etwa 40 - 70 m, am östlichen Grabenrand etwa 20 m mächtig.

In *Tabelle 6* sind die wichtigsten Daten der Grundwassermessstellen dargestellt. Setzt man diese in Beziehung zu der regional variierenden Mächtigkeit der Neuenburg-Formation wird deutlich, dass der Großteil der entnommenen Proben dieser Formation entstammt. Die Grundwassermessstelle FR1 ist mit einer Ausbautiefe von 123 m unter Geländeoberkante (u GOK) zwar bis in die Breisgau-Formation abgeteuft. Sie ist jedoch ab einer Tiefe von 6 m unter GOK verfiltert. Bei einer Pumpen-Einbautiefe von 15 m unter GOK wird daher hauptsächlich Grundwasser der Neuenburg-Formation gefördert und beprobt. Probe FR14 entstammt aufgrund der lokal geringen Mächtigkeit der Neuenburg-Formation von etwa 30 m vermutlich der Breisgau-Formation. Messstelle FR2 wird mit einer Ausbautiefe von 170 m unter GOK und einer Filtertiefe von 105 - 158 m unter GOK der unterlagernden Breisgau-Formation zugeordnet.

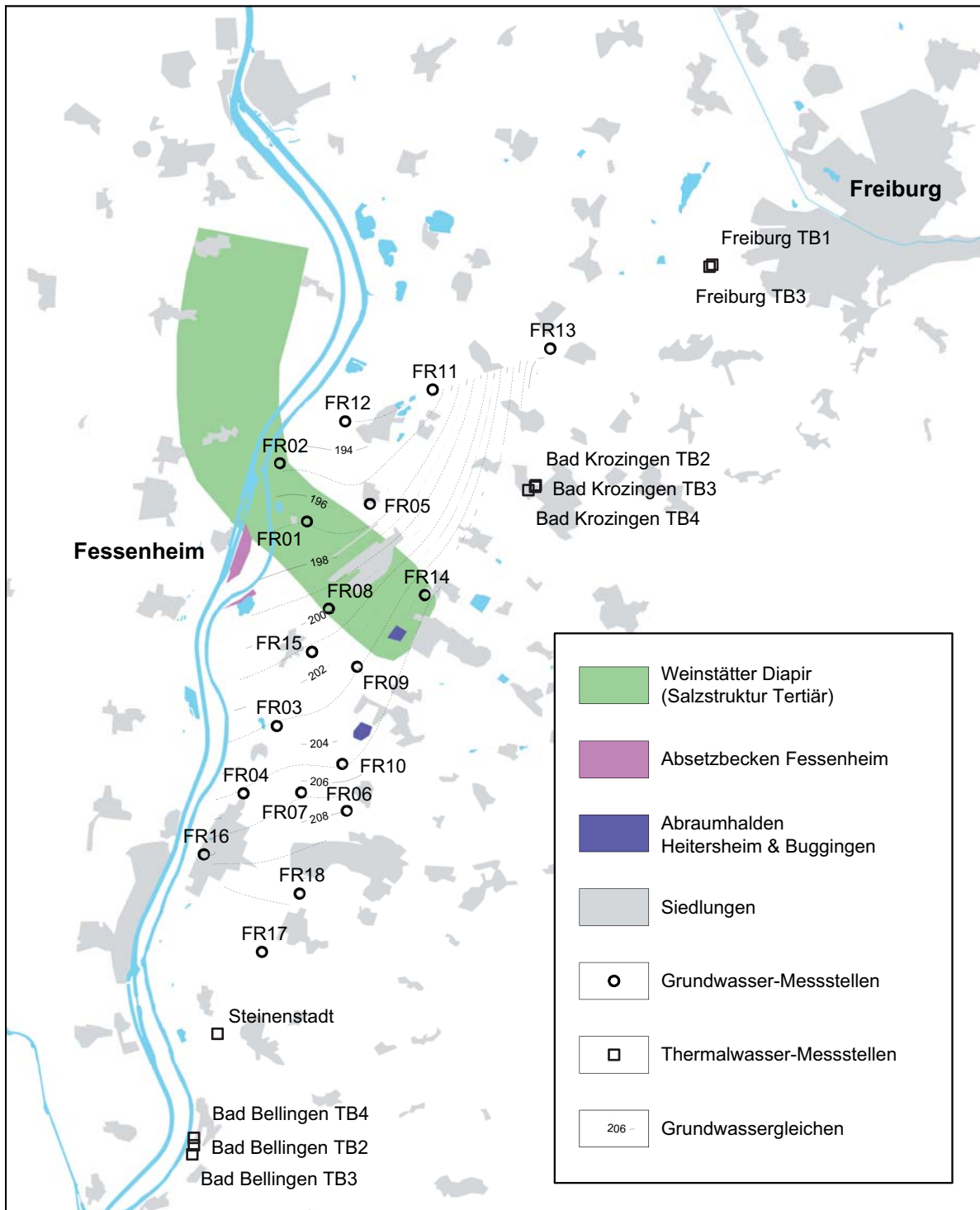


Abbildung 16: Schematische Karte des Arbeitsgebietes im südlichen Oberrheingraben (basierend auf „OpenStreetMap data“). Die Lage der beprobten Thermal- und Grundwasserbrunnen, des Weinstätter Diapirs, der Abraumhalden Buggingen und Heitersheim und der Absetzbecken in Fessenheim ist vermerkt (nach Bauer et al. 2005). Der Grundwassergleichen-Plan basiert auf den während der Probenahme gemessenen Flurabständen.

Da die Neuenburg- und die Breisgau-Formation nicht durch wasserstauende Schichten voneinander getrennt sind, wird der Grundwasserkörper näherungsweise als zusammenhängend betrachtet. Anhand der Messpunkthöhen der Brunnen und der Flurabstände wird für jede Messstelle der Grundwasserstand bestimmt (Tabelle 6). Diese Daten werden mit dem Softwareprogramm *Surfer*

flächenhaft interpoliert und als Grundwassergleichenplan in *Abbildung 16* dargestellt. Um eine bessere Auflösung der Grundwasserfließrichtung zu bekommen und die Problematik von Randbedingungen zu vermeiden, sollte die Datendichte und das betrachtete Areal um das Untersuchungsgebiet vergrößert werden. Großflächigere Grundwassergleichenpläne sind in *Bauer et al. (2005)* und in der Hydrogeologischen Kartierung (HGK 1977) dargestellt. Obschon die Messungen der Grundwasserstände mehr als 20 Jahre auseinander liegen zeigen sie sehr ähnliche Muster, die mit dem eigens erstellten kleinräumigen Grundwassergleichenplan in gutem Einklang sind. Am östlichen und nordöstlichen Rand des Untersuchungsgebietes fließt das Grundwasser in Richtung WNW auf den Rhein zu. Das Grundwasser folgt hier dem von der Vorbergzone des Schwarzwaldes vorgegebenem Gefälle. Mit abnehmender Entfernung zum Rhein biegen die Grundwassergleichen um. In der Grabenzone fließt das Grundwasser in etwa parallel zum Rhein in Richtung N bis NNW. Die Grundwasserfließrichtung ändert sich vom östlichen Grabenrand bis zum zentralen Grabenbereich folglich von WNW auf NNW. Gleichzeitig ändert sich das Gefälle stark. In der Vorbergzone ist das Gefälle der Grundwasseroberfläche mit etwa 10 m/km um den Faktor 10 höher als im Grabenzentrum (~ 1 m/km, *Bauer et al. 2005, HGK 1977*). Im Grabenzentrum fungiert der Rhein als Vorfluter in einem dynamischen hydraulischen System. Je nach Höhe des Grundwasserstandes findet Infiltration (niedriger Grundwasserstand) oder Exfiltration (hoher Grundwasserstand) statt.

Tabelle 6: Allgemeine Daten zu den Grundwassermessstellen, die im südlichen Oberrheingraben beprobt wurden.

Proben Name	Messpunkt-Höhe ¹ [m ü NN] ²	Ausbau-Tiefe ¹ [m u GOK] ³	Filtertiefe ¹ [m u GOK]	Geologische Formation ^{1/5}	Abstich [m u ROK] ⁴	Grundwasser-Stand [m ü NN]
FR 1	206	123	6 - 123	Nb.-Fm.	8,88	197
FR 2	204	170	105 - 158	Bg.-Fm. / Salz	9,85	195
FR 3	222	25	k. A. ⁶	Nb.-Fm.	18,8	203
FR 4	214	14	11 - 13	Nb.-Fm.	8,99	205
FR 5	210	55	5 - 55	Nb.-Fm.	14,2	196
FR 6	227	29	18 - 28	Nb.-Fm.	19,4	208
FR 7	227	25	20 - 24	Nb.-Fm.	20,0	207
FR 8	215	37	19 - 25; 28 - 36	Nb.-Fm.	15,5	200
FR 9	219	23	18 - 20	Nb.-Fm.	16,1	203
FR 10	225	23	20 - 24	Nb.-Fm.	20,5	205
FR 11	204	15	5 - 15	Nb.-Fm.	10,5	194
FR 12	201	19	13 - 18	Nb.-Fm.	7,94	193
FR 13	206	15	5 - 15	Nb.-Fm.	2,51	203
FR 14	218	36	32 - 35	Nb.- / Bg.-Fm.	13,4	204
FR 15	219	64	8 - 64	Nb.-Fm.	17,3	201
FR 16	218	40	5 - 39	Nb.-Fm.	10,7	207
FR 17	235	28	k. A. ⁶	Nb.-Fm.	21,3	213
FR 18	232	27	17 - 27	Nb.-Fm.	21,2	210

1 Informationen aus Ausbauplänen der Brunnen - ausgehändigt vom LUBW

2 m ü NN = Meter über NormalNull

3 m u GOK = Meter über Geländeoberkante

4 m u ROK = Meter über Rohroberkante

5 Geologische Formation in Endteufe; Nb.-Fm. = Neuenburg-Formation, Bg.-Fm. = Breisgau-Formation

6 keine Angabe

4.2.1.2 Haupt- und Spurenelemente

Die während der Probenahme gemessenen Vor-Ort-Parameter und die im Labor bestimmten chemischen Inhaltsstoffe der 18 Grundwasserproben sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Wassertemperatur der beprobten Messstellen liegt zwischen 11,9 und 13,8 °C. Lediglich Probe FR1, die sich in unmittelbarer Rheinnähe befindet ist mit einer Temperatur von 9,6 °C etwas kälter. Die pH-Werte liegen im neutralen Bereich zwischen 6,8 und 7,2. FR1 und FR2 weisen schwach basische Bedingungen auf (pH-Werte von 7,4 bzw. 7,6). Die elektrische Leitfähigkeit liegt zwischen 450 und 1730 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Probe FR2 liegt mit 19.900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ als einzige weit oberhalb dieses Bereiches. Mit Sauerstoffkonzentrationen zwischen 4,75 und 9,66 mg/L und Redoxpotenzialen zwischen 318 und 494 mV zeigen alle analysierten Grundwässer oxische Bedingungen.

Die Zusammensetzung der Hauptinhaltsstoffe der Proben ist in einem PIPER-Diagramm visualisiert (Abbildung 17). Es können verschiedene Wassertypen voneinander abgegrenzt werden. Beim Großteil der Proben ist Calcium das dominierende Kation und Hydrogenkarbonat das dominierende Anion. Die relativen Äquivalentanteile von Magnesium und Sulfat liegen bei maximal 20 %. Die Natrium plus Kalium- und Chlorid-Anteile sind noch geringer. FR8 und FR12 unterscheiden sich durch leicht erhöhte Cl^- - und (Na+K)-Gehalte. FR5 und FR12 weisen relative Cl^- - und (Na+K)-Gehalte von etwa 50 % auf. Probe FR2 weicht am stärksten von den restlichen Proben ab. Mit relativen Cl^- - und (Na+K)-Anteilen von mehr als 90 % stellt diese Probe das saline NaCl-dominierte Endglied dar.

Typische Wässer der verschiedenen Gruppen sind in Stiff-Diagrammen dargestellt (Abbildung 18). FR11 zeigt ein typisches CaHCO_3 -dominiertes Grundwasser. FR8 und FR12 werden ebenso als CaHCO_3 -dominiert charakterisiert, allerdings werden sie durch leicht erhöhte Natrium- und Chlorid-Konzentrationen von den restlichen Grundwasser-Proben dieser Gruppe unterschieden. FR5 ist NaCaCl- und FR9 NaClHCO₃-dominiert. FR2 ist eindeutig NaCl-dominiert.

Alle Grundwasserproben weisen Magnesium-Konzentrationen kleiner 30 mg/L und mit Ausnahme von FR2 Sulfat-Konzentrationen kleiner 100 mg/L auf. Das CaHCO_3 -dominierte Grundwasser ist durch Ca- und HCO_3^- -Konzentrationen von 115 bis 160 mg/L bzw. 220 bis 440 mg/L charakterisiert. Cl^- -, Na- und K-Gehalte sind kleiner 50 mg/L, kleiner 20 mg/L bzw. kleiner 6 mg/L. Innerhalb dieses Wassertyps weisen die Proben FR1 und FR16 niedrige Konzentrationen der chemischen Hauptinhaltsstoffe und die niedrigsten TDS-Gehalte auf. FR8 und FR12 sind durch erhöhte Na- und Cl^- -Konzentrationen von etwa 70 mg/L bzw. 40 mg/L gekennzeichnet. Ferner beinhaltet Probe FR8 etwa 35 mg/L Kalium.

FR5 und FR9 weisen im Unterschied zu dem CaHCO_3 -dominierten Grundwasser erhöhte TDS-Gehalte von 1000 mg/L bzw. 1300 mg/L auf. Diese sind hauptsächlich auf hohe Na- und Cl^- -Gehalte von circa 170 mg/L bzw. 280 mg/L zurückzuführen. Im Gegensatz zum Großteil der gemessenen Wässer enthalten sie leicht erhöhte Bromid-Konzentrationen. FR9 ist zusätzlich durch hohe Kalium-Konzentrationen von 55 mg/L sowie die höchsten gemessenen Lithium- und Bor-Konzentrationen aller Proben gekennzeichnet. Grundwasserprobe FR2 unterscheidet sich durch extrem hohe Na- und Cl^- -Konzentrationen von 4080 bzw. 6845 mg/L von allen anderen Proben und weist einen sehr hohen TDS-Gehalt auf. Des Weiteren sind die Konzentrationen von Calcium, Sulfat, Bromid, Kalium, Strontium, Lithium und Bor leicht bis stark erhöht.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der analysierten Grundwässer im südlichen Oberrheingraben. Europium- und Cer-Anomalien wurden nach Göb et al. (2013), Gadolinium-Anomalien nach Möller et al. (2003) berechnet.

Proben Name		FR 1	FR 2	FR 3	FR 4	FR 5	FR 6	FR 7	FR 8	FR 9
Temperatur	[°C]	9,6	13,3	12,4	12,7	12,3	12,8	12,6	12,3	12,9
pH		7,44	7,58	6,96	7	6,92	6,93	7	6,97	6,98
E. Leitfähigkeit	[µS/cm]	452	19860	753	794	1409	839	875	1032	1727
Redox Potenzial	[mV]	347	318	425	414	401	419	408	319	366
O ₂	[mg/L]	7,71	4,75	8,84	8,95	6,95	9,31	8,12	9,04	8,91
TDS	[mg/L]	391	11873	676	705	987	765	793	888	1284
<i>Titration</i>										
HCO ₃ ⁻	[mg/L]	229	226	363	375	305	412	409	397	430
<i>IC</i>										
Cl ⁻	[mg/L]	9,87	6845	28,6	33,1	270	35,7	34,5	74,0	292
Br ⁻	[mg/L]	0,03	12,9	0,05	0,06	0,37	0,06	0,06	0,15	0,55
NO ₃ ⁻	[mg/L]	12,8	12,6	58,3	57,0	50,9	46,7	50,1	98,5	70,7
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	29,8	110	40,2	45,9	38,7	63,6	81,0	55,1	70,2
<i>ICP-OES</i>										
Ca	[mg/L]	75,6	406	132	138	129	147	157	152	132
Na	[mg/L]	8,62	4080	11,3	14,2	156	11,5	16,8	38	191
Mg	[mg/L]	8,14	58,6	19,2	19,2	13,22	23,6	21,3	20,5	21
K	[mg/L]	2,16	106,4	4,96	5,96	4,76	0,94	4,52	35,5	54,9
Si	[mg/L]	4,38	3	4,82	4,6	5,03	6,83	5,29	4,79	5,87
Fe	[µg/L]	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	10	< 5
Mn	[µg/L]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sr	[µg/L]	276	5140	509	588	498	582	521	465	588
<i>ICP-MS</i>										
B	[µg/L]	14,6	102	24,5	39,1	28,6	23,3	42,6	35,7	133
Li	[µg/L]	4,88	27,8	7,34	5,51	7,41	14,4	12,8	15,4	50,9
La	[ng/L]	5,51	4,97	2,86	1,68	4,89	21,9	4,00	2,70	2,45
Ce	[ng/L]	9,67	3,18	0,40	0,43	1,01	5,30	0,32	0,94	1,11
Pr	[ng/L]	1,74	0,83	0,76	0,48	1,66	5,08	1,05	0,72	0,50
Nd	[ng/L]	7,00	3,05	3,07	1,85	9,39	23,9	4,27	2,87	2,32
Sm	[ng/L]	2,14	0,63	0,91	0,57	3,59	5,44	1,20	0,75	0,82
Eu	[ng/L]	0,50	0,18	0,26	0,14	1,11	1,57	0,39	0,28	0,17
Gd	[ng/L]	2,06	0,90	1,36	0,92	5,51	7,87	1,51	1,57	1,09
Tb	[ng/L]	0,32	0,17	0,22	0,16	1,02	1,28	0,24	0,23	0,18
Dy	[ng/L]	1,94	1,14	1,53	0,93	6,82	8,60	1,84	1,54	1,33
Y	[ng/L]	15,0	15,4	19,6	14,2	43,7	135	21,7	17,5	20,7
Ho	[ng/L]	0,42	0,34	0,39	0,25	1,48	2,35	0,41	0,29	0,29
Er	[ng/L]	1,33	1,36	1,54	1,05	5,40	6,66	1,26	1,22	1,12
Tm	[ng/L]	0,21	0,17	0,29	0,17	0,87	0,89	0,18	0,16	0,20
Yb	[ng/L]	1,61	1,40	1,99	1,38	7,90	5,20	1,61	0,95	1,32
Lu	[ng/L]	0,26	0,20	0,47	0,28	1,39	0,78	0,20	0,16	0,23
Σ REY	[ng/L]	49,7	33,9	35,7	24,4	95,8	232	40,2	31,9	33,8
Er _{SN} / Nd _{SN}		2,27	5,28	5,95	6,76	6,83	3,31	3,52	5,05	5,75
Y _{SN} / Ho _{SN}		1,29	1,68	1,86	2,11	1,08	2,11	1,94	2,18	2,60
Ce _{SN} / Ce _{SN} * ¹		0,72	0,36	0,06	0,11	0,08	0,12	0,04	0,16	0,23
Eu _{SN} / Eu _{SN} * ²		1,12	1,14	1,11	0,93	1,17	1,13	1,35	1,23	0,83
Gd _{SN} / Gd _{SN} * ³		1,01	1,00	1,11	1,18	1,01	1,09	0,97	1,20	1,21

Tabelle 7: Fortsetzung.

Proben Name		FR 10	FR 11	FR 12	FR 13	FR 14	FR 15	FR 16	FR 17	FR 18
Temperatur	[°C]	9,6	13,3	12,4	12,7	12,3	12,8	12,6	12,3	12,9
pH		12,4	12,8	11,9	12,9	13,2	12	13,8	12,6	12,8
E. Leitfähigkeit	[µS/cm]	6,92	7,09	7,09	6,81	6,91	7,02	7,22	6,99	7,2
Redox Potenzial	[mV]	803	666	777	822	751	838	625	872	753
O2	[mg/L]	383	376	334	379	418	476	467	390	494
TDS	[mg/L]	726	581	653	729	677	742	561	806	664
<i>Titration</i>										
HCO ₃ ⁻	[mg/L]	375	281	302	354	354	369	323	436	345
<i>IC</i>										
Cl ⁻	[mg/L]	34,4	33,0	60,4	41,6	38,9	40,6	30,0	32,5	36,4
Br ⁻	[mg/L]	0,11	0,06	0,13	0,08	0,04	0,07	0,05	0,05	0,04
NO ₃ ⁻	[mg/L]	68,1	58,0	58,1	65,2	54,1	70,9	29,1	27,4	26,4
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	44,4	43,6	44,2	65,1	33,9	59,2	27,7	92,6	67,3
<i>ICP-OES</i>										
Ca	[mg/L]	144	119	116	141	134	147	107	160	127
Na	[mg/L]	10,4	13	40	16,4	11,3	16	16,4	9,18	19,4
Mg	[mg/L]	22,1	9,93	13,3	20,7	20	17,2	12,8	27,8	20
K	[mg/L]	4,52	2,18	3,53	2,53	2,17	3,42	3,09	2,18	4,85
Si	[mg/L]	6,26	6,18	4,32	6,3	8,15	5,1	2,99	5	5,04
Fe	[µg/L]	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5
Mn	[µg/L]	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Sr	[µg/L]	572	375	461	384	457	475	706	917	412
<i>ICP-MS</i>										
B	[µg/L]	24,4	20,7	26,3	24,1	20,2	29,8	25,3	38,3	37,8
Li	[µg/L]	16,4	3,47	5,23	8,72	4,35	7,74	3,15	11,8	16,5
La	[ng/L]	8,28	4,34	2,68	22,4	10,5	2,25	2,35	2,49	1,66
Ce	[ng/L]	4,14	0,97	0,33	1,59	2,64	0,82	0,37	0,75	0,36
Pr	[ng/L]	2,16	0,97	0,56	4,15	2,47	0,62	0,60	0,66	0,40
Nd	[ng/L]	8,33	4,32	2,48	16,7	10,4	2,50	2,29	2,53	1,48
Sm	[ng/L]	2,21	1,09	0,73	3,13	2,71	0,81	0,63	0,90	0,29
Eu	[ng/L]	0,70	0,31	0,15	1,11	0,76	0,21	0,20	0,22	0,13
Gd	[ng/L]	2,53	1,98	1,08	3,19	3,68	1,03	0,93	1,17	0,59
Tb	[ng/L]	0,49	0,32	0,19	0,49	0,65	0,19	0,17	0,20	0,09
Dy	[ng/L]	3,40	2,09	1,10	3,07	4,50	1,37	1,31	1,54	0,57
Y	[ng/L]	49,7	32,0	13,3	38,8	58,8	19,8	14,5	18,0	6,58
Ho	[ng/L]	0,84	0,55	0,26	0,71	1,20	0,37	0,40	0,28	0,15
Er	[ng/L]	2,61	2,20	1,01	2,17	3,70	0,97	1,29	1,07	0,45
Tm	[ng/L]	0,37	0,32	0,19	0,27	0,54	0,21	0,23	0,19	0,11
Yb	[ng/L]	2,65	2,72	1,38	1,84	3,62	1,08	2,19	1,28	0,57
Lu	[ng/L]	0,39	0,51	0,37	0,26	0,58	0,21	0,59	0,20	0,12
Σ REY	[ng/L]	88,8	54,7	25,9	99,9	107	32,4	28,1	31,5	13,6
Er _{SN} / Nd _{SN}		3,72	6,07	4,84	1,55	4,25	4,59	6,72	5,03	3,60
Y _{SN} / Ho _{SN}		2,18	2,13	1,88	2,01	1,80	1,94	1,32	2,35	1,59
Ce _{SN} / Ce _{SN} * ¹		0,23	0,11	0,06	0,04	0,12	0,16	0,07	0,14	0,10
Eu _{SN} / Eu _{SN} * ²		1,39	1,00	0,81	1,66	1,13	1,09	1,26	1,02	1,51
Gd _{SN} / Gd _{SN} * ³		0,85	1,21	1,21	0,82	1,02	1,00	0,99	1,10	1,08

1 $Ce_{SN} / Ce_{SN}^* = Ce_{SN} / ((La_{SN} * Pr_{SN})^{0,5})$ (Göb et al. 2013)2 $Eu_{SN} / Eu_{SN}^* = Eu_{SN} / ((Sm_{SN} * Gd_{SN})^{0,5})$ (Göb et al. 2013)3 $Gd_{SN} / Gd_{SN}^* = Gd_{SN} / (0,5 * Eu_{SN} + 0,5 * Tb_{SN})$ (Möller et al. 2003)

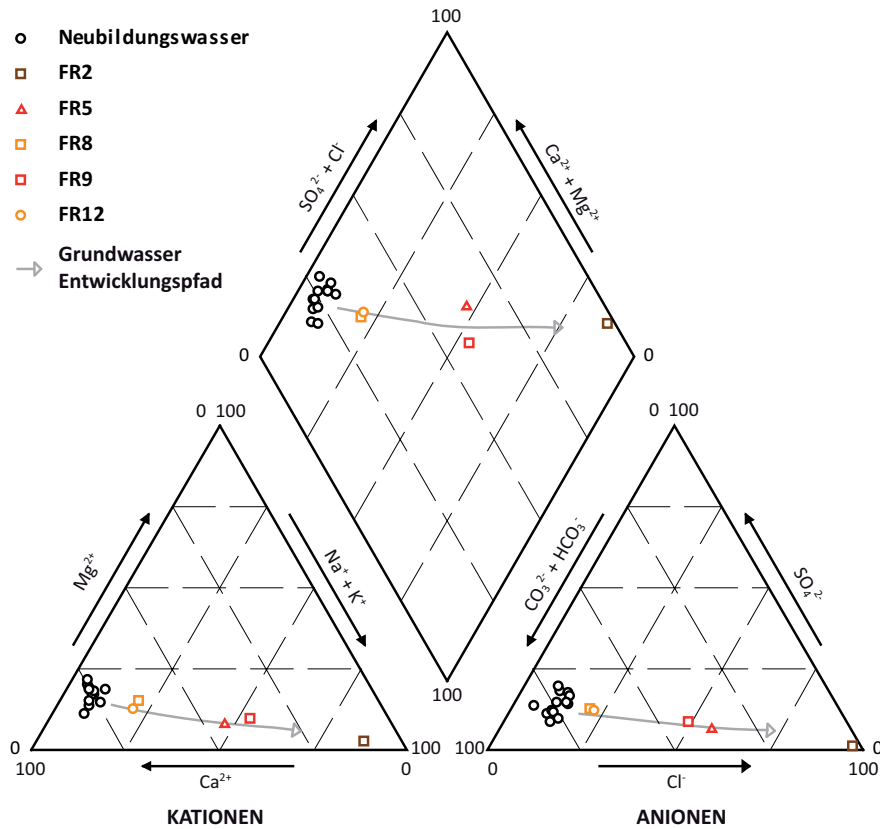


Abbildung 17: PIPER-Diagramm der analysierten Grundwässer aus dem südlichen Oberrheingraben. Die chemische Entwicklung hin zu hoch mineralisierten Wässern ist durch Pfeile markiert. Die Abgrenzung der verschiedenen Gruppen ist farblich angedeutet.

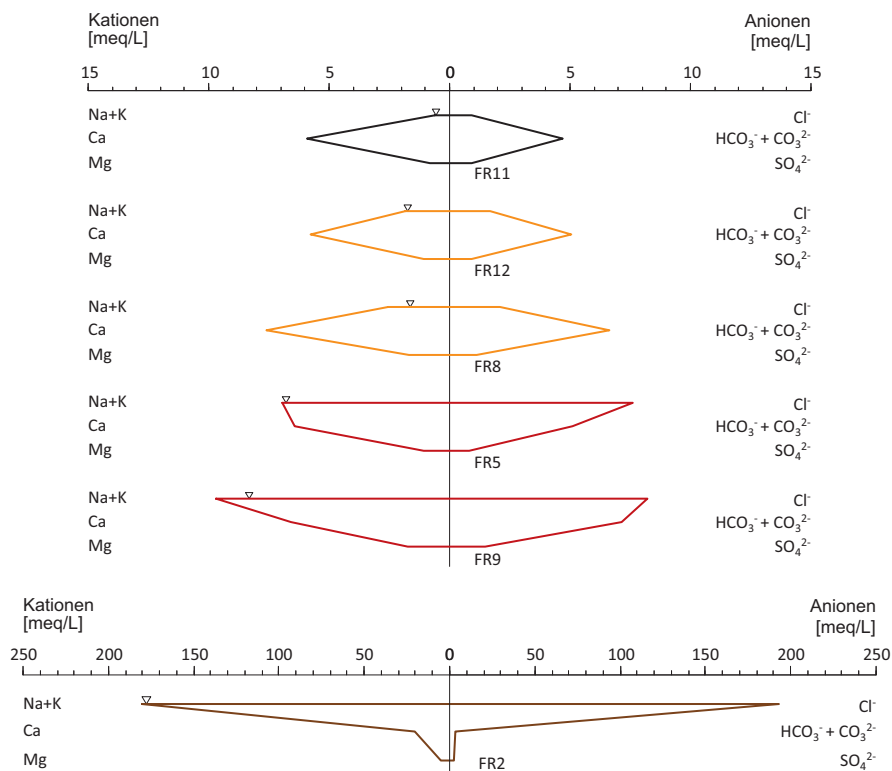


Abbildung 18: Stiff-Diagramme typischer oberflächennaher Grundwasser-Proben des südlichen ORG. (a) bis (c) $CaHCO_3$ -dominierte quartäre Neubildungswässer, (d) und (e) $NaCaCl$ -dominierte Versalzungswässer und (f) $NaCl$ -dominiertes hochsalinares Wasser.

4.2.1.3 Seltenerdelemente und Yttrium

Das oberflächennahe Grundwasser des Arbeitsgebietes ist hauptsächlich durch eine leicht positive PAAS-normierte Anreicherung der schweren SEE gegenüber den leichten, ein positives Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnis und eine stark negative Ce-Anomalie charakterisiert (Abbildung 19a-c). Einige Proben weisen hiervon geringfügige bis starke Abweichungen auf. Diese sind in Tabelle 8 in Form schematischer SEE Signaturen zusammenfassend sowie in Abbildung 19b und c graphisch dargestellt.

Tabelle 8: Auflistung von Grundwasser-Proben, die von den typischen SEE Signaturen (Typische GW-Charakteristika) der analysierten Wässer abweichen. Ein Pfeil nach oben (\uparrow) zeigt vergleichsweise höhere Konzentrationen bzw. Verhältnisse an und ein Pfeil nach unten (\downarrow) dementsprechend niedrigere. Pfeile in Klammern stellen schwächere Abweichungen dar. Cer- und Europium-Anomalien nach Göb et al. (2013).

Proben Name	Σ SEE [ng/L]	Er_{SN}/Nd_{SN}	Y_{SN}/Ho_{SN}	Ce_{SN}/Ce_{SN}^* ¹	Eu_{SN}/Eu_{SN}^* ²
Typische GW-Charakteristika	14 - 55	4,3 - 6,9	1,6 - 2,6	0,04 - 0,23	0,81 - 1,3
FR1		\downarrow	\downarrow	\uparrow	
FR2				(\uparrow)	
FR5	(\uparrow)		\downarrow		
FR6	\uparrow	(\downarrow)			
FR7		(\downarrow)			(\uparrow)
FR10	(\uparrow)	(\downarrow)			(\uparrow)
FR13	(\uparrow)	\downarrow			\uparrow
FR14	(\uparrow)				
FR16			\downarrow		
FR18		(\downarrow)			\uparrow
1	$Ce_{SN}/Ce_{SN}^* = Ce_{SN} / ((La_{SN} * Pr_{SN})^{0,5})$			(Göb et al. 2013)	
2	$Eu_{SN}/Eu_{SN}^* = Eu_{SN} / ((Sm_{SN} * Gd_{SN})^{0,5})$			(Göb et al. 2013)	

Der Großteil der analysierten Grundwasser-Proben im Untersuchungsgebiet zeigt niedrige summarische SEE-Gesamtgehalte zwischen 10 und 60 ng/L an. Probe FR6 ist durch sehr hohe SEE-Gehalt von 232 ng/L geprägt. Die Proben FR5, FR10, FR13 und FR14 zeigen ebenso erhöhte, aber weniger stark ausgeprägte SEE-Konzentrationen zwischen 80 und 110 ng/L. Generell sind die leichten SEE höher konzentriert als die schweren. Das Pseudo-Lanthanid Yttrium zeigt die mit Abstand höchsten Konzentrationen innerhalb der SEE-Reihe. Probe FR6 enthält 135 ng/L Yttrium, alle anderen analysierten Proben zeigen Konzentrationen zwischen 7 und 60 ng/L.

PAAS-normiert sind die schweren SEE gegenüber den leichten angereichert. Der Großteil der Proben weist ein Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnis zwischen 4,3 und 6,9 auf (Abbildung 19). Das Grundwasser an den Messstellen FR1, FR6, FR7, FR10, FR13 und FR18 weist niedrigere Verhältnisse auf. Mit Werten von 2,3 bzw. 1,6 ist dies bei FR1 und FR13 besonders markant.

Das Grundwasser im Untersuchungsgebiet ist durch eine leicht positive Y_{SN}/Ho_{SN} -Anomalie zwischen 1,6 und 2,4 charakterisiert. Mit Verhältnissen von 1,1 bis 1,3 weichen die Proben FR1, FR5 und FR16 geringfügig hiervon ab. Alle Grundwasser-Proben zeigen eine stark negative Ce-Anomalie. Diese liegt hauptsächlich bei Ce_{SN}/Ce_{SN}^* -Verhältnissen von 0,04 bis 0,23. FR2 unterscheidet sich hiervon schwach (0,36) und FR1 signifikant (0,72).

Das Grundwasser nahe der östlichen ORG- Hauptgrabenrand-Störung weist leicht positive Eu-Anomalien auf. Diese sind mit Eu_{SN}/Eu_{SN}^* -Verhältnissen zwischen 1,35 und 1,7 an den Messstellen FR7, FR10, FR13 und FR18 besonders ausgeprägt.

In keiner Probe wird eine signifikante Gadolinium-Anomalie festgestellt.

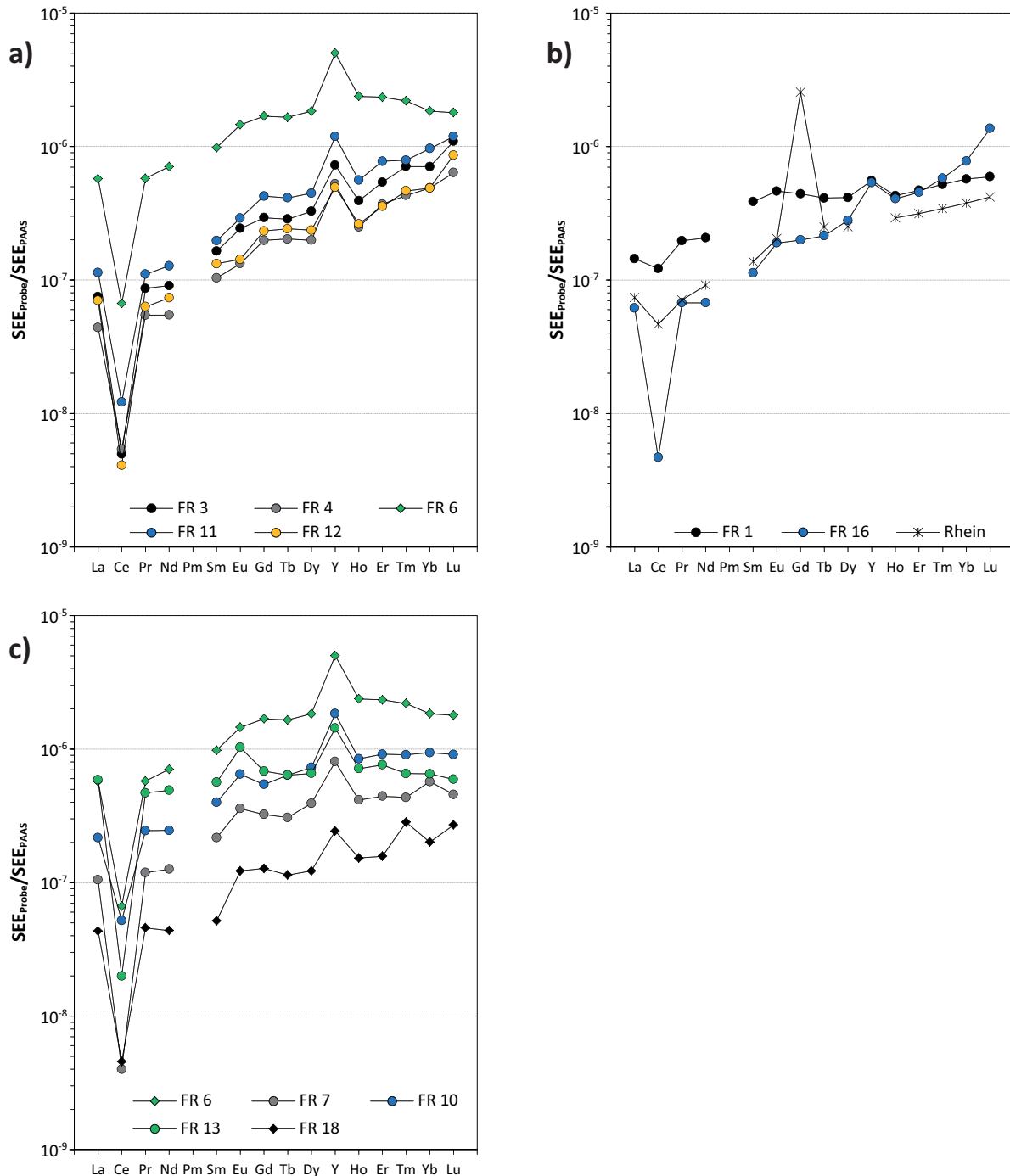


Abbildung 19: PAAS-normierte SEE-Muster ausgewählter Grundwässer aus dem südlichen ORG. (a) Typisch sedimentäre SEE Signaturen aus dem Grabenzentrum, (b) Rheinnahe Grundwässer im Vergleich mit dem SEE-Muster des Rheins auf Höhe Straßburg (nach Kulaksiz & Bau 2011a) und (c) SEE Signaturen der Wässer am östlichen Grabenrand.

4.2.1.4 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse

Innerhalb des Verbundprojektes TRACE wurden von Dr. Gerhard Schmidt die Strontium-Isotopenverhältnisse der Grundwasserproben gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im Rahmen dieser Arbeit zusammenfassend gezeigt und diskutiert.

In Abbildung 20 sind die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse gegen den Kehrwert der Strontium-Konzentration aufgetragen. Der Großteil der Proben weist relativ ähnliche Strontium-Konzentrationen von 350 bis 600 $\mu\text{g}/\text{L}$ und Strontium-Isotopenverhältnisse zwischen 0,709 und 0,710 auf. Mit mehr als 5.000 $\mu\text{g}/\text{L}$ Sr und einem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis kleiner 0,7086 weicht FR2 am stärksten von diesem Muster ab. FR4 und FR16 sind ebenfalls durch niedrige Strontium-Isotopenverhältnisse (< 0,709) und FR16 und FR17 durch leicht erhöhte Strontium-Konzentrationen charakterisiert. FR1 weist mit einer Konzentration kleiner 300 $\mu\text{g}/\text{L}$ und einem hohem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis (> 0,710) ein anders geartetes Muster auf.

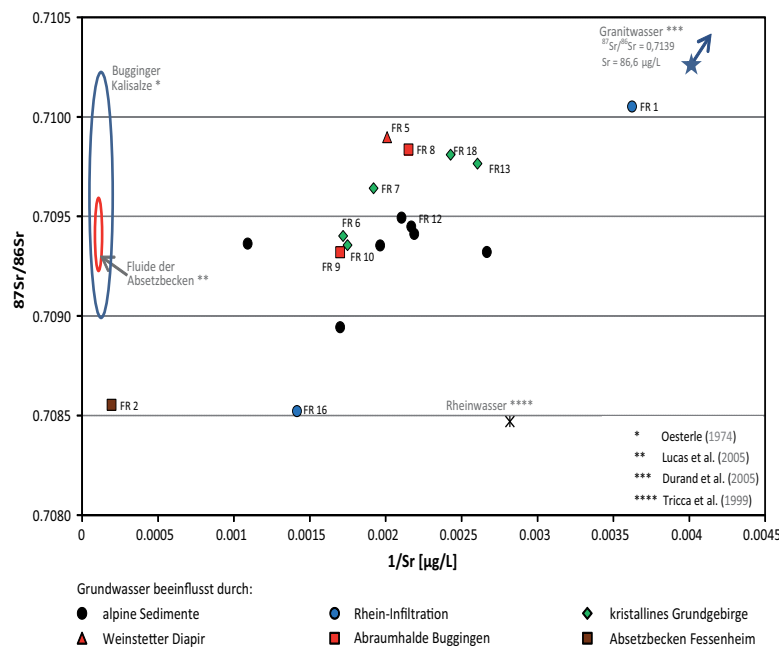


Abbildung 20: Strontium-Isotopenverhältnisse (nach Schmidt et al. in Vorbereitung) der analysierten Grundwasser-Proben aus dem südlichen ORG in Abhängigkeit von $1/\text{Sr}$. Die farbliche Codierung resultiert aus der Interpretation der geochemischen Messergebnisse und ist unabhängig von den Isotopenverhältnissen. Zusätzlich sind die Signaturen oligozäner Kalisalze (nach Oesterle 1974), hochsalinärer Wässer der Region (nach Lucas et al. 2010), typisch granitischer Wässer aus dem Schwarzwald (nach Durand et al. 2005) und des Rheinwassers (nach Tricca et al. 1999) skizziert.

4.2.2 Thermalwasser – Südlicher Oberrheingraben

In Tabelle 9 sind die wichtigsten hydrogeologischen Daten der Brunnen dargestellt. Die Bohrungen aus Bad Krozingen (TB II bis TB IV) und Freiburg (TB I) sind in den Oberen Muschelkalk und die Bohrungen aus Bad Bellingen (TB II bis TB IV), Freiburg (TB III) und Steinstadt in den Haupttrogenstein abgeteuft. Die Thermalwässer werden daher im weiteren Verlauf der Arbeit basierend auf der Aquifer-Geologie dargestellt und diskutiert.

Die Grundwasserfließrichtung dieser tiefen Grundwasserleiter ist durch die Morphologie des Rheingrabens und dessen Störungssystem kontrolliert. Infolge der in Richtung Grabenzentrum

geneigten Staffelbrüche und dem daraus resultierenden Abtauchen der Kalkstein-Aquifere, fließt das Grundwasser vornehmlich von Ost nach West. Der Schwarzwald fungiert hierbei als Neubildungsgebiet (He et al. 1999).

Tabelle 9: Allgemeine Daten zu den im südlichen Oberrheingraben beprobten Tiefbrunnen.

Brunnen	Quellen-Name	Ausbautiefe Brunnen ^{1,2,3,4} [m u GOK]	Aquifer	Aquifertiefe ¹ [m u GOK]	Förderrate Betrieb / Max. ² [L/s]
Freiburg TB I	Kurt-Sauer-Quelle	858	oberer Muschelkalk	428 - 474	8,5 / 8,5
Bad Krozingen TB II	Theresienquelle	597	oberer Muschelkalk	563 - 597	0,8 / -
Bad Krozingen TB III	TB III	610	oberer Muschelkalk	563 - 610	1,9 / 20
Bad Krozingen TB IV	TB IV	579	oberer Muschelkalk	529 - 579	1,6 / 12
Mooswald TB III	Q III	488	Hauptrogenstein	428 - 474	2,2 / -
Bad Bellingen TB II	Leodegar Quelle	650	Hauptrogenstein	523 - 643	8 / -
Bad Bellingen TB III	Q III	648	Hauptrogenstein	523 - 650	8 / -
Bad Bellingen TB IV	Markus-Ruf-Quelle	650	Hauptrogenstein	532 - 648	5 / 5
Steinstadt	Georgs-Quelle	487	Hauptrogenstein	390 - 437	3,7 / -

1 Daten von He et al. (1999)

2 Daten vom Geothermischen Informationssystem für Deutschland <http://www.geotis.de>

3 Daten von Schloz & Stober (2006)

4 Ausbaupläne der Brunnen - von den Betreibern der Thermalbäder ausgehändigt bekommen.

4.2.2.1 Thermalwasser – Oberer Muschelkalk

Tabelle 10 listet die hydrogeochemischen Parameter, einschließlich der Vor-Ort-Parameter sowie der Haupt- und Spurenelemente, der vier beprobten Brunnen aus dem Oberen Muschelkalk auf. Die Thermalwässer sind sich in ihrer chemischen Zusammensetzung ähnlich und werden daher gemeinsam betrachtet. Sie sind durch das Fehlen von Sauerstoff, einer Wassertemperatur zwischen 37 und 45 °C und einem leicht sauren pH-Wert gekennzeichnet. Das Redoxpotential liegt zwischen -5 und 54 mV und der TDS-Gehalt bei etwa 4,5 g/L. Die Zusammensetzung der Hauptinhaltsstoffe der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein ist in einem PIPER-Diagramm dargestellt (Abbildung 21). Erstere sind sich geochemisch sehr ähnlich und können gut von den Wässern aus dem Hauptrogenstein abgegrenzt werden. Nach Furtak & Langguth (1967) werden sie als erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt (überwiegend sulfatisch) klassifiziert. Mit relativen Äquivalentanteilen von je ~ 60 meq-% des gesamten Lösungsgehaltes dominieren Calcium und Sulfat sowie Hydrogenkarbonat (etwa 30 meq-%) den Chemismus. Überdies sind die Wässer durch Natrium und Magnesium geprägt. Anhand eines Schoeller-Diagramms wird die geochemische Genese der Thermalwässer des Oberen Muschelkalk abgebildet (Abbildung 22). Die Wässer sind durchweg vom CaSO₄HCO₃-Typ. Die ähnlichen Konzentrationsverläufe deuten auf eine starke Analogie untereinander.

Die Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk weisen hohe Gehalte an Strontium, Silicium, Eisen und den Spurenelementen Lithium und Bor auf. Die Mangan-Konzentrationen sind vergleichsweise gering (Tabelle 10). Die Summe der SEE liegt zwischen 65 und 106 mg/L. Yttrium weist innerhalb dieser Reihe die höchsten Konzentrationen auf. PAAS-normiert sind die Wässer durch eine starke Anreicherung der mittleren und schweren gegenüber den leichten SEE charakterisiert. Diese ist mit einem Er_{SN}/Nd_{SN}-Verhältnis von ~ 20 am Tiefbrunnen III aus Bad Krozingen am auffälligsten und am

Tiefbrunnen I aus Freiburg ($Er_{SN}/Nd_{SN} \sim 8$) vergleichsweise am schwächsten ausgeprägt. Darüber hinaus weisen die Thermalwässer eine geringfügige Anreicherung von Yttrium gegenüber Holmium auf. Ce-, Gd- und Eu-Anomalien sind nicht oder nicht signifikant erkennbar (Abbildung 23a, Tabelle 10).

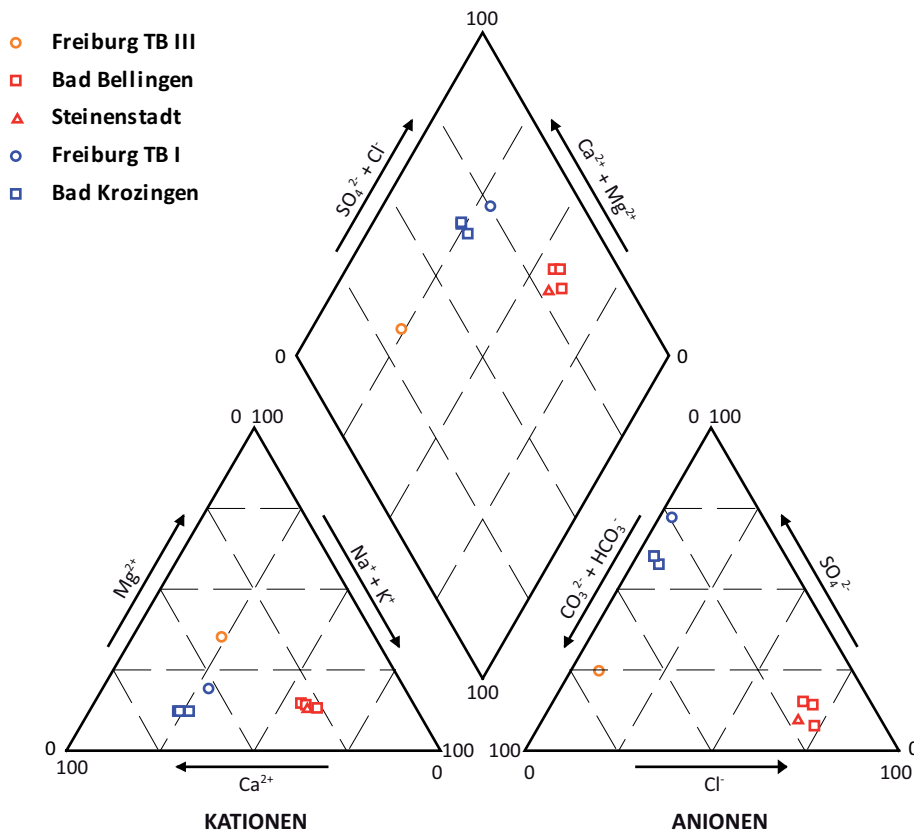


Abbildung 21: PIPER-Diagramm der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein - südlicher Oberrheingraben.

4.2.2.2 Thermalwasser - Hauptrogenstein

In Tabelle 10 sind die hydrogeochemischen Parameter der beprobten Brunnen aus dem Hauptrogenstein aufgelistet. Dazu zählen die Vor-Ort-Parameter sowie die Haupt- und Spurenelemente einschließlich der Seltenerdelemente. Das Wasser aus Freiburg (TB III) weicht stark von den anderen Thermalwässern ab. Es ist durch einen neutralen pH-Wert eine Temperatur von knapp 30 °C, ein Redoxmilieu von 38 mV, einen TDS-Gehalt von 728 mg/L und die Abwesenheit von Sauerstoff charakterisiert. Die weiteren vier Thermalwässer sind bezüglich ihres Chemismus sehr ähnlich und werden daher gemeinsam betrachtet. Die Wassertemperatur schwankt zwischen 35 und 40 °C und der pH-Wert liegt im leicht sauren Bereich. Die Abwesenheit von Sauerstoff und ein niedriges Redoxpotential deuten auf ein anoxisches Milieu hin. Die elektrische Leitfähigkeit liegt bei etwa 8 mS/cm und der TDS-Gehalt bei ~ 5 g/L. In Abbildung 21 sind die Thermalwässer des Hauptrogenstein und des Oberen Muschelkalk in einem PIPER-Diagramm dargestellt. Auf der Grundlage der Klassifikation von Furtak & Langguth (1967) werden die Hauptrogenstein-Wässer, mit Ausnahme der Probe aus Freiburg, als alkalische Wässer (überwiegend chloridisch) bezeichnet. Chlorid und Natrium dominieren mit relativen Äquivalentanteilen von ~ 70 bzw. ~ 60 meq-% den Chemismus der Hauptrogenstein-Wässer. Hinzu kommen hohe Anteile an Calcium (~ 30 meq-%)

sowie geringere Anteile an Magnesium, Hydrogenkarbonat und Sulfat (vorwiegend < 20 meq-%). Das Thermalwasser aus Freiburg wird als erdalkalisches Wasser mit höherem Alkaligehalt (überwiegend hydrogenkarbonatisch) charakterisiert. Calcium und Magnesium sind mit 40 bzw. 35 meq-% die dominanten Kationen und Hydrogenkarbonat ist das dominierende Anion (67 meq-%). Darüber hinaus weist es hohe Anteile an Natrium und Sulfat (24 meq-%) auf.

Die geochemische Genese der Thermalwässer kann anhand eines Schoeller-Diagramms gut erkannt werden (Abbildung 22). Das Wasser aus Freiburg ist CaMgHCO₃-dominiert und zeigt einen von den anderen Hauptrogenstein-Wässern abweichenden Chemismus auf. Letztere sind NaCaCl-dominiert und differieren nur geringfügig. Das Wasser der TB IV aus Bad Bellingen und das Wasser aus Steinestadt sind durch geringere Sulfat-Konzentrationen und letzteres zusätzlich durch höhere Hydrogenkarbonat-Konzentrationen charakterisiert.

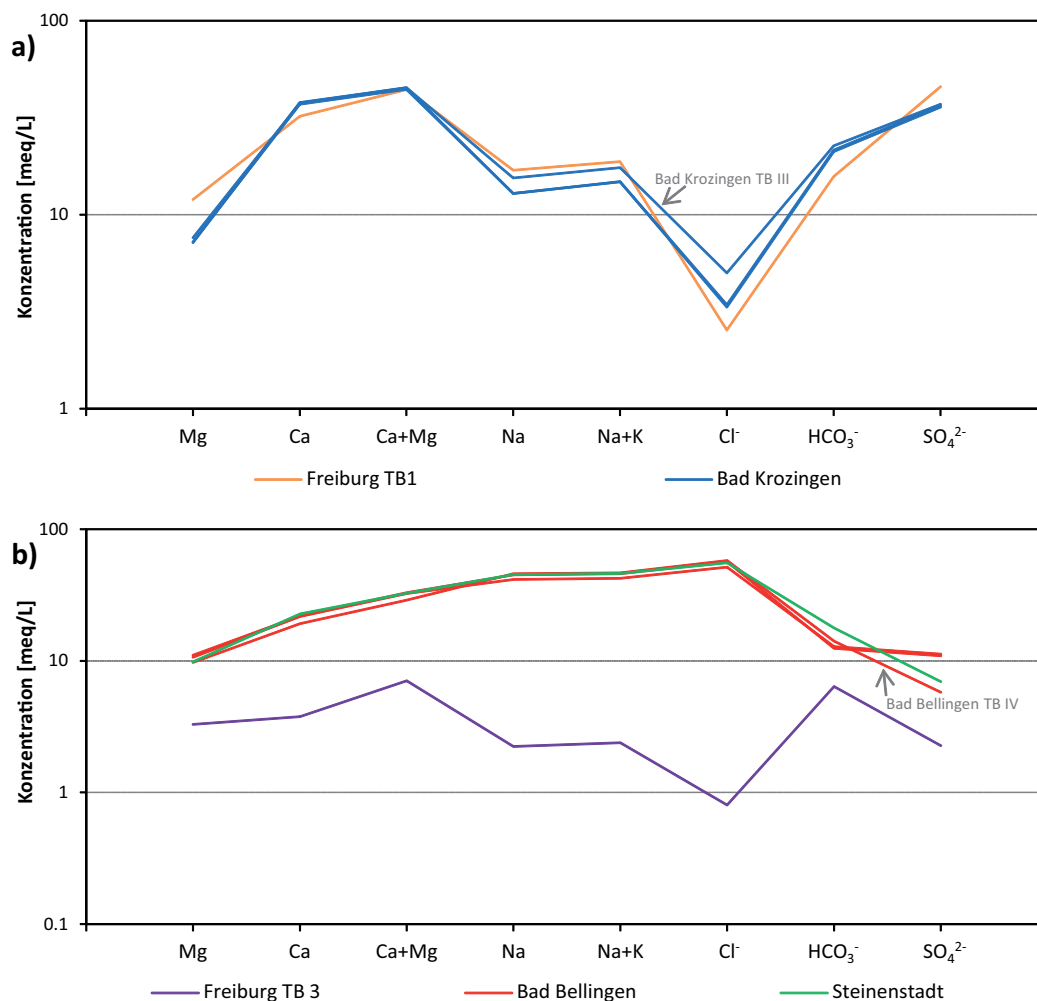


Abbildung 22: Schoeller-Diagramm der Thermalwässer aus dem südlichen Oberrheingraben. (a) Oberer Muschelkalk und (b) Hauptrogenstein.

Die Strontium- und Eisen-Konzentrationen sind verglichen mit den Thermalwässern aus dem Oberen Muschelkalk etwas niedriger. Die Silicium- und Bor-Gehalte sind ähnlich, Lithium-Konzentrationen hingegen wesentlich höher. Das Wasser der TB III aus Freiburg ist durch die niedrigsten Konzentrationen an diesen Spurenelementen gekennzeichnet (Tabelle 10). Die Summe der SEE innerhalb der Hauptrogenstein-Wässer ist sehr unterschiedlich und liegt zwischen 7 ng/L (Freiburg TB

III) und 141 ng/L (Steinstadt). In einem PAAS-normierten SEE-Diagramm zeigen die Wässer trotz der stark variierenden Gehalte an den Seltenerdelementen ähnliche Muster (Abbildung 23b). Lediglich das Wasser der TB III aus Bad Bellingen weicht hiervon leicht ab. Die anderen vier Wässer sind durch eine geringfügige Anreicherung der mittleren und schweren gegenüber den leichten SEE ($Er_{SN}/Nd_{SN} \sim 3,6$) und ein Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnis von $\sim 2,3$ gekennzeichnet. Darüber hinaus zeigen sie eine schwach negative Ce-Anomalie ($Ce_{SN}/Ce_{SN}^* \sim 0,7$) auf. Gadolinium- und Europium-Anomalien sind nicht erkennbar. Im Unterschied zu diesen ist Bad Bellingen TB III durch geringere Er_{SN}/Nd_{SN} - und Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse (1,8 bzw. 1,4) charakterisiert und weist keine Ce-Anomalie auf. Allerdings ist eine schwach positive Gadolinium-Anomalie ($Gd_{SN}/Gd_{SN}^* \sim 1,4$) erkennbar (Abbildung 23b, Tabelle 10).

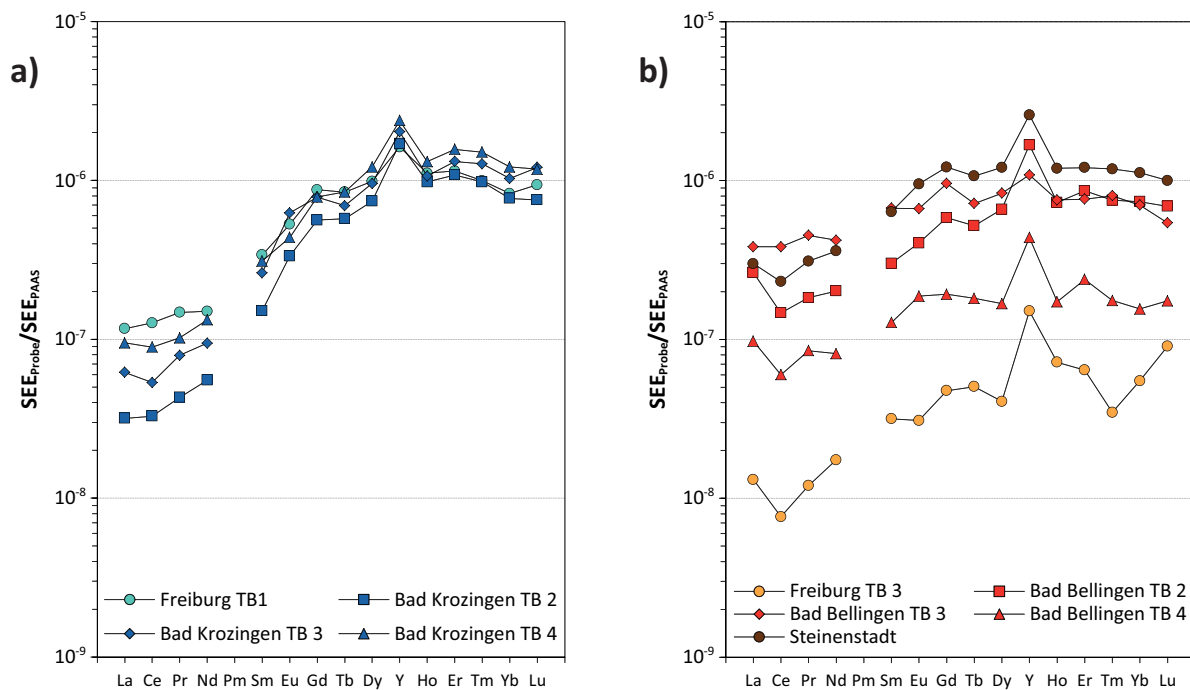


Abbildung 23: PAAS-normierte SEE-Muster der Thermalwässer aus dem südlichen Oberrheingraben. (a) Oberer Muschelkalk und (b) Hauptrogenstein.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der analysierten Thermalwässer. Europium- und Cer-Anomalien wurden nach Göb et al. (2013), Gadolinium-Anomalien nach Möller et al. (2003) berechnet.

Proben Name		Freiburg TB I	Bad Krozingen TB II	Bad Krozingen TB III	Bad Krozingen TB IV	Freiburg TB III	Bad Bellingen TB II	Bad Bellingen TB III	Bad Bellingen TB IV	Steinen- stadt
Temperatur	[°C]	44.7	38.5	39.3	37	29.1	36.2	39.1	37.3	32.1
pH		5.98	6.04	5.95	5.94	7.06	6.28	6.22	6.26	6.07
E. Leitfähigkeit	[µS/cm]	4.54	4.72	4.51	5.08	0.857	7.46	8.63	7.7	7.75
Redox Potenzial	[mV]	-5	28	37	54	38	-30	-28	39	100
O ₂	[mg/L]	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TDS	[mg/L]	4598	4503	4719	4429	728	4780	5023	4841	5116
<i>Titration</i>										
HCO ₃ ⁻	[mg/L]	960	1313	1383	1290	390	783	762	863	1088
<i>IC</i>										
Cl ⁻	[mg/L]	90.5	122	178	119	28.6	1827	2017	2051	1973
Br ⁻	[mg/L]	0.59	0.61	0.82	0.59	0.27	5.70	6.13	6.35	9.85
NO ₃ ⁻	[mg/L]	1,04	0,61	0,13	b.d.l.	0,10	b.d.l.	0,38	b.d.l.	1,21
SO ₄ ²⁻	[mg/L]	2239	1788	1817	1758	111	553	535	284	340
<i>ICP-OES</i>										
Ca	[mg/L]	645	760	755	745	75,5	437	441	385	457
Na	[mg/L]	390	297	356	296	51,5	955	1035	1055	1040
Mg	[mg/L]	146	87,5	92,5	88,0	40,0	130	135	119	120
K	[mg/L]	71,0	74,0	79,5	75,0	5,65	35,7	37,3	34,9	41,0
Si	[mg/L]	11,1	12,3	11,7	11,8	6,50	11,5	11,6	9,25	10,2
Fe	[mg/L]	1,95	4,19	4,39	4,35	0,51	3,02	2,75	1,13	1,40
Mn	[mg/L]	0,036	0,226	0,224	0,241	0,005	0,039	0,031	0,012	0,042
Sr	[mg/L]	9,95	8,85	8,85	8,45	0,80	7,05	7,30	6,25	6,30
<i>ICP-MS</i>										
B	[µg/L]	882	923	974	965	64	901	1057	965	521
Li	[µg/L]	1250	902	988	934	190	1909	2269	2212	2155
La	[ng/L]	4,5	1,2	2,4	3,6	0,5	10,1	14,6	3,7	11,4
Ce	[ng/L]	10,1	2,62	4,25	7,11	0,61	11,7	30,5	4,78	18,4
Pr	[ng/L]	1,31	0,38	0,70	0,90	0,11	1,62	3,99	0,75	2,75
Nd	[ng/L]	5,54	2,02	3,45	4,88	0,65	7,57	15,8	3,05	13,4
Sm	[ng/L]	1,89	0,84	1,46	1,73	0,18	1,67	3,72	0,71	3,54
Eu	[ng/L]	0,57	0,36	0,67	0,47	0,03	0,44	0,72	0,20	1,03
Gd	[ng/L]	4,07	2,62	3,66	3,67	0,22	2,72	4,47	0,90	5,67
Tb	[ng/L]	0,65	0,44	0,54	0,66	0,04	0,40	0,55	0,14	0,83
Dy	[ng/L]	4,63	3,47	4,48	5,70	0,19	3,09	3,90	0,79	5,67
Y	[ng/L]	43,8	46,1	54,7	64,3	4,08	45,2	29,3	11,8	70,0
Ho	[ng/L]	1,10	0,97	1,06	1,30	0,07	0,72	0,75	0,17	1,18
Er	[ng/L]	3,26	3,09	3,75	4,47	0,18	2,46	2,18	0,68	3,44
Tm	[ng/L]	0,40	0,40	0,51	0,61	0,01	0,30	0,33	0,07	0,48
Yb	[ng/L]	2,33	2,17	2,90	3,43	0,15	2,08	1,98	0,44	3,16
Lu	[ng/L]	0,41	0,33	0,52	0,51	0,04	0,30	0,23	0,08	0,43
Σ REY	[ng/L]	84,5	67,0	85,0	103	7,07	90,4	113	28,3	141
Er _{SN} / Nd _{SN}		7,64	19,6	13,9	11,8	3,67	4,27	1,81	2,93	3,35
Y _{SN} / Ho _{SN}		1,46	1,74	1,90	1,81	2,10	2,30	1,44	2,54	2,17
Ce _{SN} / Ce _{SN} * ¹		0,97	0,89	0,76	0,91	0,61	0,67	0,92	0,66	0,76
Eu _{SN} / Eu _{SN} * ²		0,97	1,15	1,38	0,88	0,79	0,96	0,83	1,19	1,08
Gd _{SN} / Gd _{SN} * ³		1,27	1,24	1,19	1,23	1,17	1,26	1,39	1,04	1,20

- 1 $Ce_{SN} / Ce_{SN}^* = Ce_{SN} / ((La_{SN} * Pr_{SN})^{0,5})$ (Göb et al. 2013)
- 2 $Eu_{SN} / Eu_{SN}^* = Eu_{SN} / ((Sm_{SN} * Gd_{SN})^{0,5})$ (Göb et al. 2013)
- 3 $Gd_{SN} / Gd_{SN}^* = Gd_{SN} / (0,5 * Eu_{SN} + 0,5 * Tb_{SN})$ (Möller et al. 2003)

b.d.l. = unterhalb der Nachweisgrenze (< NWG)

5 Diskussion

5.1 Grundwasser - Region Groß-Gerau

Hydrothermale Fluide steigen im ORG entlang der Hauptgrabenrand-Störungen auf, versalzen das Grundwasser oder treten als Thermal- und Mineral-Quellen aus. Während des Aufstieges kommt es zu Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen einschließlich Lösungs- und Fällungs-Reaktionen und zur Mischung und Verdünnung mit verschiedenen Wässern. Prominente Beispiele sind die Quellen von Baden-Baden, Bad Nauheim und Wiesbaden. In den tiefen Aquiferen zirkulieren diese hydrothermalen Fluide und können durch tiefreichende Bohrungen angetroffen und exploriert werden. Hierzu zählen unter anderem die Fluide der Geothermie-Kraftwerke und Pilot-Projekte von Soultz-sous-Forêts, Landau und Insheim (Pauwels et al. 1993, Loges et al. 2012, Göb et al. 2013). Das thermale Wasser aus Weinheim stellt ein weiteres, aber weniger bekanntes Beispiel dar.

Ziel dieser Arbeit ist es, unter Verwendung hydrogeochemischer Methoden, den Eintrag eines aufsteigenden Tiefenfluides in das oberflächennahe Grundwasser festzustellen. Darüber hinaus soll die Herkunft des Tiefenfluides und dessen Entwicklung während des Aufstieges durch Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen, Lösungs-, Fällungs- und Mischungs-Prozesse abgeschätzt werden. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 definiert werden Lösungs- und Fällungs-Prozesse von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen getrennt betrachtet und dementsprechend nicht als solche angesprochen.

Zu Beginn der Diskussion werden das Redox-Milieu sowie das geochemische Milieu der Grundwässer aus der Groß-Gerau-Region charakterisiert. Die chemischen Hauptkomponenten geben einen Hinweis auf eine Versalzung und den Einfluss eines aufsteigenden Tiefenfluides. Um den Beitrag anthropogener Einträge klar von einem Tiefenfluid-Aufstieg abzugrenzen werden diese im folgenden Abschnitt herausgearbeitet und quantifiziert. Hierfür eignen sich vorwiegend die Seltenerdelemente. Im Anschluss daran wird die Fraktion des aufsteigenden Tiefenfluides in den oberflächennahen Grundwasserleiter sowie dessen Herkunft und Entwicklung qualitativ und quantitativ bestimmt. Zu diesem Zweck werden verschiedene Spurenelemente, Isotopenverhältnisse und relevante Element-Verhältnisse verwendet. Zunächst wird die Eignung der Seltenerdelemente als Tiefenfluid-„Tracer“ getestet. Im weiteren Verlauf werden Strontium- und Lithium-Konzentrationen sowie die Strontium- und Helium-Isotopenverhältnisse und im Anschluss daran die Na/Cl⁻- und Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse betrachtet. Die oberflächennahe Grundwasserversalzung wird im letzten Abschnitt der Diskussion durch eine Mischungsmodellierung mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) simuliert. Die Erkenntnisse bezüglich Aufstieg und Entwicklung des Tiefenfluides werden zur Kalibrierung des Modells verwendet.

5.1.1 Redoxmilieu

In Tabelle 5 sind alle Grundwasserproben aus Groß-Gerau nach ihrem Redoxmilieu sortiert. Oxische Proben sind durch ein Redoxpotential bis 359 mV, eine Sauerstoff-Konzentration größer 2 mg/L, eine Nitrat-Konzentration größer 20 mg/L sowie Mangan- und Eisen-Konzentrationen kleiner 50 µg/L charakterisiert. Das suboxische Milieu ist durch ein Redoxpotential bis zu 295 mV, Sauerstoff-Konzentrationen kleiner 1 mg/L, Nitrat-Konzentrationen im Bereich von 20 mg/L und Mangan- und Eisen-Konzentrationen kleiner 100 µg/L gekennzeichnet. Sauerstoff ist nahezu vollständig und Nitrat

teilweise verbraucht. Mangan-Konzentrationen größer 50 µg/L zeigen die Reduktion von Mn(IV) zu Mn(II) auf.

Das anoxische Milieu ist durch das Fehlen von Sauerstoff und durch ein niedriges Redoxpotential (bis -121 mV) charakterisiert. Mit Konzentrationen kleiner 1 mg/L ist Nitrat nahezu vollständig verbraucht. Mangan-Konzentrationen sind größer 300 µg/L und durch die Rhodochrosit-Lösung begrenzt. Eisen liegt als Fe(II) vor und weist Konzentrationen größer 2000 µg/L auf, die auf ein Eisen-dominiertes System schließen lassen. In einigen Proben konnte Sulfid organoleptisch nachgewiesen werden. Dies weist auf ein Sulfat-reduzierendes Milieu hin. Generell führt eine Sulfat-Reduktion in Eisen-dominierten Systemen zur Fällung von FeS.

Einige Proben zeigen Charakteristika des oxischen und suboxischen, andere Charakteristika des suboxischen und anoxischen Milieus und stellen den Übergang zwischen diesen dar. Die beprobten Quellen (GG16, GG30 und GG31) weisen Charakteristika verschiedener Milieus auf. Dies ist auf eine Sauerstoff-Kontamination im Bereich des Quell-Auslaufs und demnach auf eine sekundäre Oxidation zurückzuführen, die hier nicht weiter betrachtet wird. Die generell hohen Sulfat-Gehalte im Grundwasser sind auf die Pyrit-Oxidation zurückzuführen.

Ce ist, neben den typischen Redox-Spezies, ein weiterer Indikator um zwischen oxischen, suboxischen und anoxischen Bedingungen zu unterscheiden. Anoxische Grundwasser-Proben haben ein mittleres Ce_{SN}/Ce_{SN}^* -Verhältnis von 1,01 und weisen dementsprechend keine Ce-Anomalie auf. Proben aus dem oxischen Milieu und dem Übergangsbereich zum suboxischen Milieu haben Sauerstoff-Konzentrationen größer 0,3 mg/L und eine mittlere Ce-Anomalie von 0,56. Anhand der Ce-Anomalie können die verschiedenen Milieus daher klar voneinander abgegrenzt werden.

5.1.2 Genese des Neubildungswassers

Den ersten Hinweis für den Eintrag eines Tiefenfluides in oberflächennahes Grundwasser zeigen hohe Salinitäten mit hohen Natrium- und Chlorid-Konzentrationen. Durch relevante Spurenelement-Konzentrationen und Element-Verhältnisse soll dieser Hinweis qualitativ und quantitativ bestätigt werden. Hierfür werden die geochemischen Unterschiede zwischen dem typischen Neubildungswasser des obersten Grundwasserleiters (Gruppe I) und dem versalzten Grundwasser (Gruppe II) herausgearbeitet. Einzugsgebiet und Geologie des Grundwassers der Gruppe III unterscheiden sich von denen der Gruppen I und II. Es wird dementsprechend nur zu Vergleichszwecken herangezogen und in der nachfolgenden Diskussion nur untergeordnet betrachtet.

Das Grundwasser der Groß-Gerau-Region wurde mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) geochemisch charakterisiert. Es wurden Sättigungsindizes und Speziesverteilungen berechnet. Unter Verwendung des pH-Wertes und der HCO_3^- -Konzentration wurde die Kohlenstoff-Speziesverteilung berechnet. Hierbei wurde unter anderem der für die Modellierung benötigte CO_2 -Partialdruck bestimmt. Alle Proben weisen eine Calcit-Sättigung auf. Das Grundwasser westlich des Rheins ist darüber hinaus durch eine Dolomit-Sättigung geprägt. Der Grundwasserchemismus ist daher hauptsächlich durch die Calcit-Lösung und westlich des Rheins auch durch die Dolomit-Lösung geprägt. Anoxische Grundwasser-Proben weisen eine Siderit- und Rhodochrosit-Sättigung bis -Übersättigung auf. Diese Minerale begrenzen die Löslichkeit von Eisen und Mangan.

Die Gruppe I stellt typische CaHCO_3 -dominierte Neubildungswässer des ORG dar. Hohe Calcium-, Magnesium- und Hydrogenkarbonat-Konzentrationen sind auf die Lösung von Calcit und Dolomit zurückzuführen. Die Verwitterung von Plagioklas stellt eine weitere Quelle für Calcium und Hydrogenkarbonat sowie für Natrium und Kieselsäure dar. Das molare $(\text{Ca}+\text{Mg})/\text{HCO}_3^-$ -Verhältnis mit Werten von ~ 1 und eine schwach erkennbare Korrelation von Calcium plus Magnesium bestätigen diese Herkunft (Tabelle 4, 11). Die hohen Sulfat-Konzentrationen resultieren aus der Verwitterung von Sulfiden wie beispielsweise Pyrit (u.a. Plumlee et al. 1999). Strontium wird in Plagioklas häufig für Calcium substituiert und im Grundwasser durch Plagioklas-Verwitterung angereichert.

Das Grundwasser der Gruppe II stellt eine Mischung des Neubildungswassers (Gruppe I) und eines Wassers aus einem tieferen Aquifer dar. Aufstieg und Intrusion des Tiefenfluides in den oberflächennahen Aquifer führen zu einer Versalzung, die sich an erhöhten Natrium-, Calcium-, Strontium-, Chlorid- und Bromid-Konzentrationen bemerkbar macht. Im Grundwasser östlich des Rheins korrelieren Natrium und Chlorid gut mit dem TDS (R^2 von 0,74 bzw. 0,85). Ferner korrelieren Natrium und die Äquivalent-Summe aus Natrium und Calcium mit Chlorid (R^2 von 0,87 bzw. 0,91; Tabelle 11). Am signifikantesten ist die Korrelation zwischen Bromid und Chlorid ausgeprägt ($R^2 = 0,96$). Neben Natrium und Chlorid wird dementsprechend auch Bromid mit dem aufsteigenden Tiefenfluid angereichert. Probe GG26 weist die höchsten Chlorid-, Natrium- und Bromid-Konzentrationen auf. Der Einfluss des aufsteigenden Tiefenwassers ist demnach dort am größten. Dies wird von Freundt et al. (2014) mit Helium-Isotopenverhältnissen, auf die im weiteren Verlauf der Diskussion genauer eingegangen wird, untermauert.

Tabelle 11: Korrelationskoeffizient (R^2) verschiedener chemischer Inhaltsstoffe der Neubildungs- und Versalzungswässer.

	N ¹	Na vs. TDS	Cl ⁻ vs. TDS	(Ca+Mg) vs. HCO ₃ ⁻	Na vs. Cl ⁻	(Na+Ca) ² vs. Cl ⁻	Br ⁻ vs. Cl ⁻	³ He vs. Cl ⁻ ³
R^2 Gruppe I	22	0,064	0,372	0,416	0,490	0,448	0,284	0,348
R^2 Gruppe II	7	0,248	0,329	0,148	0,467	0,570	0,876	0,705
R^2 Gruppe I + II	29	0,744	0,845	0,185	0,868	0,910	0,955	0,852

R^2 = Korrelationskoeffizient

1 Proben-Anzahl

2 Äquivalent-Konzentrationen

3 Konzentrationen von ³He von Freundt et al. (2014) zur Verfügung gestellt bekommen; Daten der 1. und 2. Probenahme-Kampagne

Die Intrusion eines salinaren, NaCl-reichen Fluides in einen CaHCO_3 -dominierten Aquifer und die Mischung mit dem schwach salinaren Grundwasser führt zu einer Grundwasser-Versalzung und einhergehend zu hohen Konzentrationen einiger gelöster Komponenten. Die hohe Konzentration einer Komponente 'A' kann durch zwei verschiedene Prozesse hervorgerufen werden. Einerseits kann die Intrusion eines salinaren Wassers und dessen Mischung mit einem Süßwasser direkt dafür verantwortlich sein. Dies ist in der Groß-Gerau-Region für die Anreicherung der Komponenten Natrium, Chlorid und Bromid verantwortlich. Andererseits kommt es bei Versalzungs-Prozessen typischerweise zu Kationen-Austausch-Reaktionen. An Tonmineralen des Aquifers sorbierte Komponenten werden gegen im Grundwasser gelöste Komponenten ausgetauscht (Bauer et al. 2005, Appelo & Postma 2007). Die erhöhten Calcium-Konzentrationen im Grundwasser der Gruppe II beruhen auf diesem Prozess. Zeitgleich wird Natrium und zu einem geringeren Anteil auch Kalium an Tonmineralen sorbiert und im Grundwasser abgereichert. Wie bereits anhand der Stiff-Diagramme

gut erkennbar (Abbildung 14), sind versalzene Grundwässer, wie in der Groß-Gerau-Region, daher sehr häufig NaCaCl-dominiert. Neubildungswässer sind hingegen typischerweise CaHCO₃-dominiert (z.B. Bauer et al. 2005, Appelo & Postma 2007, Lucas et al. 2010).

Kationenaustauschprozesse, die aus einer Versalzung resultieren und den dominanten Prozess bei der Entwicklung im oberflächennahen Grundwasserleiter darstellen, können quantifiziert werden, sofern die für die Mischung verantwortlichen Endglieder bekannt sind oder hinreichend gut abgeschätzt werden können. Der Anteil einer chemischen Komponente, die durch Kationenaustausch-Reaktionen in das versalzene Grundwasser (Mischung) eingetragen wurde, kann durch eine einfache Massenbilanz berechnet werden (Appelo & Postma 2007, Lucas et al. 2010). Chlorid wird hierbei als konservativer Tracer angesehen, der durch die Austausch-Reaktionen nicht beeinflusst wird. Die theoretische Konzentration einer Komponente ' $[A]_{\text{theoretisch}}$ ', die nicht durch Austauschreaktionen beeinflusst ist, wird nach Gleichungen 6 und 7 berechnet (Appelo & Postma 2007, Lucas et al. 2010):

$$[Cl]_{\text{gemessen}} = X \cdot [Cl]_{\text{salinar}} + (1-X) \cdot [Cl]_{\text{Neubildung}} \quad (\text{Gl. 6})$$

$$[A]_{\text{theoretisch}} = X \cdot [A]_{\text{salinar}} + (1-X) \cdot [A]_{\text{Neubildung}} \quad (\text{Gl. 7})$$

'X' und '(1-X)' stellen den relativen Anteil des salinaren Wassers bzw. des Neubildungswassers dar. Beide Fraktionen werden aus Gleichung 6 bestimmt. $[Cl]_{\text{gemessen}}$ stellt die Chlorid-Konzentrationen der versalzten Grundwasser-Proben (Gruppe II) und $[Cl]_{\text{Neubildung}}$ bzw. $[A]_{\text{Neubildung}}$ die Konzentration von Chlorid bzw. der chemischen Komponente 'A' im Neubildungswasser dar. Probe GG18 hat eine sehr geringe Chlorid-Konzentration, befindet sich im unmittelbaren Anstrom der versalzten Grundwässer und eignet sich daher sehr gut als das Endglied aus der Grundwasser-Neubildung. Die salinare Komponente kann, wie in den nächsten Abschnitten ausgeführt wird, näherungsweise durch fossiles Meerwasser und das thermale Fluid aus Weinheim repräsentiert werden. Der Anteil einer Komponente, der durch den Austausch eingetragen wurde ($[A]_{\text{Austausch}}$), kann nach Gleichung 8 bestimmt werden:

$$[A]_{\text{Austausch}} = [A]_{\text{gemessen}} - [A]_{\text{theoretisch}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Tabelle 12 zeigt die durch Kationen-Austauschreaktionen im Grundwasser angereicherten (> 0) und abgereicherten (< 0) Anteile an Calcium, Magnesium, Natrium und Kalium auf. Wird fossiles Meerwasser als salines Endglied benutzt, so kommt es hauptsächlich zu einem Austausch von Natrium gegen Calcium. Der Verlust von Natrium (im Mittel -4,4 meq/kg) im Grundwasser wird überwiegend durch Calcium-Anreicherung (im Mittel +5,2 meq/kg) kompensiert. Der Austausch von Magnesium und Kalium ist wesentlich geringer. Unter Verwendung des Fluides aus Weinheim als salin角度 Endglied ist der Austausch generell etwas geringer und wird größtenteils von einer Natrium-Abreicherung (bis zu -4,5 meq/kg) und einer Calcium-Anreicherung (bis zu +6,5 meq/kg) bestimmt. In den Proben GG25 und GG26 kommt es zu einem Calcium-Verlust, der teilweise durch eine Natrium-Anreicherung ausgeglichen wird. Generell wird Magnesium angereichert und Kalium geringfügig abgereichert.

Tabelle 12: Quantifizierung des Kationenaustausches bei der Verwendung von Meerwasser sowie des Thermalwassers aus Weinheim als salines Endglied und Grundwasser-Probe GG18 als Neubildungswasser.

	Meerwasser ¹				Weinheim-Fluid			
	Ca [meq/L]	Mg [meq/L]	Na [meq/L]	K [meq/L]	Ca [meq/L]	Mg [meq/L]	Na [meq/L]	K [meq/L]
GG25	-0,27	-2,17	-0,36	-0,04	-4,04	1,1	3,57	-0,59
GG22	5,39	0,23	-6,94	-0,05	2,38	2,9	-3,80	-0,49
GG26	4,75	-3,32	-7,45	-0,46	-1,12	1,8	-1,32	-1,31
GG27	5,86	0,90	-7,91	0,02	2,63	3,7	-4,54	-0,45
GG28	10,4	0,73	-6,89	-0,31	6,50	4,1	-2,84	-0,87
GG35	7,75	0,09	-2,11	-0,17	4,88	2,6	0,88	-0,59
GG03	2,62	0,50	0,74	-0,18	0,36	2,5	3,09	-0,51
Mittelwert	5,21	-0,44	-4,42	-0,17	1,66	2,68	-0,71	-0,68

1 Mittlere Meerwasserzusammensetzung nach Millero et al. (2008)

Aufgrund der Intrusion eines salinaren Fluides in einen CaHCO_3 -dominierten Aquifer kommt es zum Prozess der Versalzung, bei dem überwiegend Calcium gegen Natrium ausgetauscht wird. Unter Verwendung des Fluides aus Weinheim als salinares Endglied wird in einigen Proben stattdessen eine Aufsüßung simuliert. Hierbei wird Natrium angereichert und Calcium abgereichert. In einem dynamischen System können Versalzungs- und Aufsüßungsprozesse direkt nebeneinander, an der Grenzfläche von Salzwasser- und Süßwasser-Aquifer, vorkommen. Verschiebt sich die Grenzfläche in Richtung des salinaren Aquifers, so wird dieser von Süßwasser infiltriert und es kommt zur Aufsüßung. Im Unterschied dazu führt eine Verschiebung der Grenzfläche in Richtung Süßwasser-Aquifer zu einer Salzwasser-Infiltration und zum Prozess der Versalzung.

Anhand von Na-Cl^- - und Br-Cl^- -Diagrammen können der Einfluss des aufsteigenden Tiefenfluides und die steigende Salinität gut erkannt werden. Ferner geben solche Diagramme einen ersten qualitativen Hinweis auf die Herkunft des aufsteigenden Tiefenfluides. Durch den Prozess der Grundwasser-Versalzung mit dem Austausch von Natrium durch Calcium wird die Natrium-Konzentration und einhergehend auch das Na/Cl^- -Verhältnis im Grundwasser erniedrigt und sekundär überprägt. Dies kann in einem Na-Cl^- -Diagramm zu einer Fehlinterpretation bezüglich der Herkunft der Salinität führen. Um dem entgegen zu wirken wird zusätzlich zur Natrium-Konzentration die Summe der Äquivalent-Konzentrationen von Natrium und Calcium verwendet. Zusätzlich zum Na/Cl^- -Verhältnis wird dementsprechend das $(\text{Na+Ca})/\text{Cl}^-$ -Äquivalent-Verhältnis benutzt. Hiermit wird die Natrium-Abreicherung durch den Kationenaustausch ausgeglichen. Da Calcium im Neubildungs-Grundwasser hauptsächlich aus der Calcit-Lösung stammt, kommt es zu einer Überschätzung des Kationenaustausches. Bei dem Neubildungswasser der Gruppe I aus Groß-Gerau ist dieser Anteil und somit die Überschätzung der Kationenaustausch-Korrektur sehr hoch. Bei den versalzten Grundwässern ist dies weniger relevant und die Kationenaustausch-Korrektur sinnvoll. Bei den hochsalinaren NaCl -dominierten Tiefenwässern ist diese Korrektur aufgrund der geringen relativen Calcium-Konzentrationen überflüssig.

Die Äquivalent-Konzentrationen der gelösten Komponenten Natrium, Natrium plus Calcium und Bromid der Quellen und Grundwasser-Proben aus Groß-Gerau und Bad Weilbach sind gemeinsam mit Thermalwässern aus Weinheim, Bad Nauheim, Wiesbaden (Loges et al. 2012) und Sultz-sous-Forêts (Pauwels et al. 1993) sowie der nach Millero et al. (2008) bestimmten mittleren

Meerwasserzusammensetzung in *Abbildung 24* gegen die Chlorid-Konzentrationen geplottet. In *Abbildung 24a* ist Natrium gegen Chlorid dargestellt. Die hochsalinaren Wässer liegen durchweg relativ gut auf der Meerwasser-Verdünnungslinie. Dies wird als ein Indiz für den Einfluss von fossilem Meerwasser aufgefasst. Die Grundwasser-Proben der Gruppe II aus Groß-Gerau liegen im Allgemeinen geringfügig unterhalb der Meerwasser-Verdünnungslinie. Dies zeigt den mit der Versalzung einhergehenden Kationenaustausch bei dem Natrium durch Calcium ersetzt wird. Hingegen liegen die Quellen aus Bad Weilbach oberhalb dieser Linie und zeigen eine Natrium-Anreicherung durch Aufsüßungs-Prozesse an. In *Abbildung 24b* ist die Summe aus Natrium und Calcium gegen Chlorid dargestellt. Die Grundwasserproben der Gruppen I und III aus Groß-Gerau liegen oberhalb der Meerwasser-Verdünnungslinie. Dies liegt an einer Dominanz von Ca-HCO_3 gegenüber Na-Cl . Einen ähnlichen, allerdings abgeschwächten Effekt zeigen die Proben der Gruppe II. In *Abbildung 24c* ist Bromid gegen Chlorid dargestellt. Ein Großteil der Proben liegt unterhalb der Meerwasser-Verdünnungslinie. Dies weist im Vergleich zu Meerwasser auf eine relative Chlorid-Anreicherung hin und gibt einen ersten Hinweis auf eine Komponente aus der Halit-Lösung. Je höher die Chlorid-Anreicherung ist, desto höher ist der Anteil aus der Halit-Lösung an der Gesamt-Salinität des Wassers. Verglichen mit dem thermalen Fluid aus Weinheim ist der Anteil aus der Halit-Lösung in den versalzten Grundwässern gering. Der Anteil ist in den Thermalwässern aus Bad Nauheim und Wiesbaden am höchsten. Die Wässer aus Saultz-sous-Forêts zeigen eine Meerwasser-Signatur ohne signifikanten Anteil aus der Halit-Lösung auf. *Abbildung 24* gibt einen ersten Hinweis auf den Einfluss von fossilem Meerwasser und der Lösung von Halit an der Entstehung der versalzten Grundwässer. Eine verlässliche Aussage über quantitative Einträge kann so allerdings nicht getroffen werden.

5.1.3 Anthropogene Belastung

Anthropogen beeinflusstes Grundwasser ist je nach Belastung an typischen Haupt- und Nebenelementen angereichert. Dies überprägt natürliche Einträge und kann dazu führen, dass verschiedene geogene Milieus nicht mehr voneinander abgegrenzt werden können. Zum Beispiel können anthropogen bedingte hohe Salinitäten fälschlicherweise den Eintrag eines salinaren Fluides vermitteln. Umgekehrt kann die Mischung eines salinaren Tiefenwassers und eines oberflächennahen Grundwassers irrtümlicherweise als eine durch den Menschen verursachte Versalzung deklariert werden. Um dies zu vermeiden, muss der anthropogene Eintrag zunächst erfasst und klar von dem geogenen getrennt werden.

Erhöhte Chlorid-, Nitrat-, Kalium- und Streusalz-Konzentrationen im Grundwasser sind häufig Folge eines anthropogenen Düngemittel- und Streusalz-Inputs (Schmitt & Steuer 1974b). Négrel (1999) berichtet von bis zu 1500 $\mu\text{g/L}$ Strontium in Streusalzen und einer einhergehenden Anreicherung im Grundwasser des Zentralmassivs. Erhöhte Bor-Konzentrationen können auf urbane und industrielle Belastungen, vorwiegend auf die Verwendung von Waschmitteln und deren Eintrag über das Abwasser ins Grundwasser sowie auf die Verwendung von Düngemitteln zurückgeführt werden. (Vengosh et al 1999, Birke et al. 2010). Das Abwasser stellt eine jahreszeitlich unabhängige Punktquelle, Düngemittel und Streusalz stellen hingegen diffuse und jahreszeitlich abhängige Eintragsquellen dar. Düngemittel werden hauptsächlich im Frühling und Frühsommer verwendet, Streusalz im Winter. Um die anthropogene Belastung so gering wie möglich zu halten ist es sinnvoll den Probenahme-Zeitraum so zu wählen, dass der Düngemittel- und Streusalz-Eintrag gering ist.

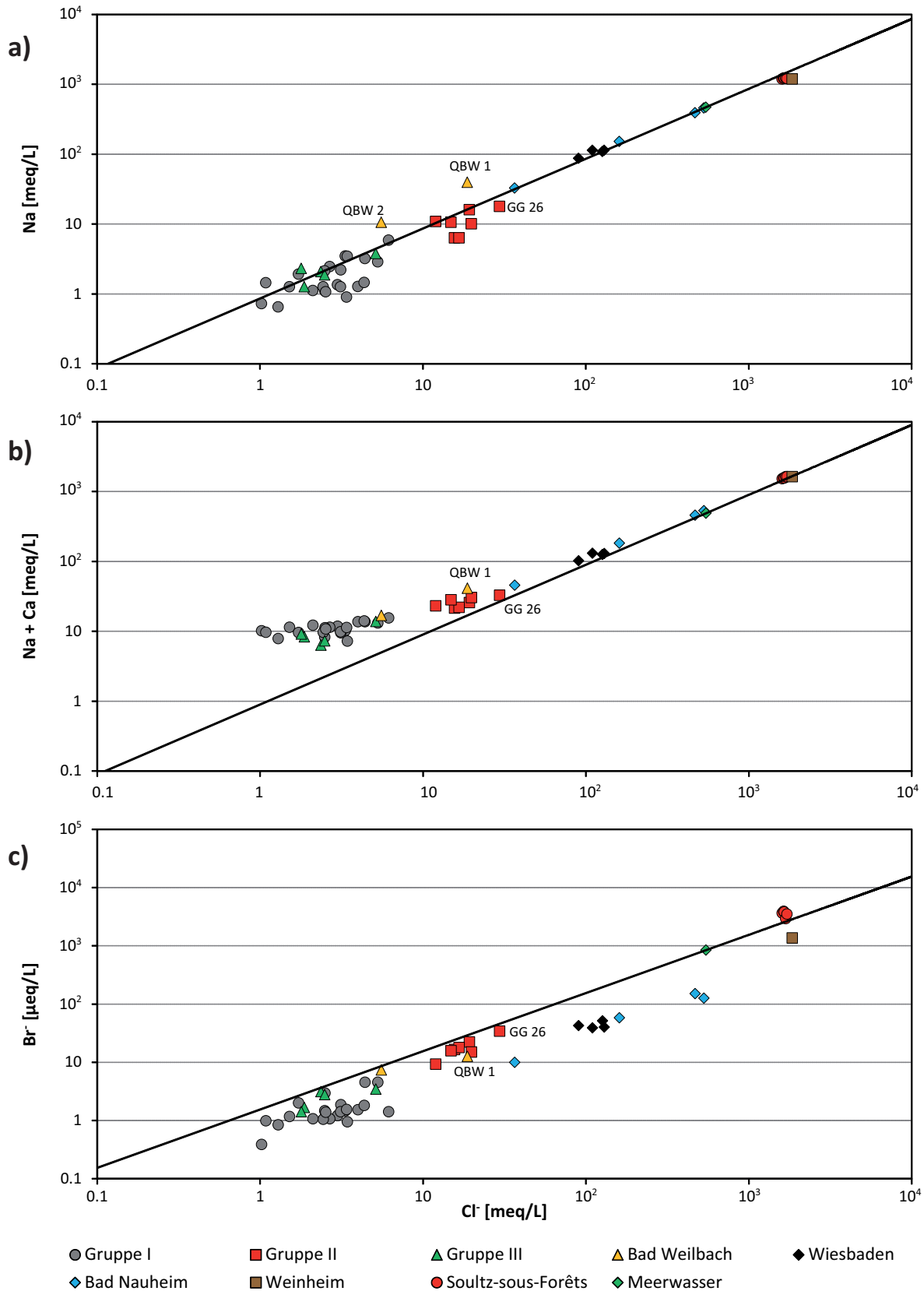


Abbildung 24: Korrelation der (a) Natrium-, (b) Natrium- + Calcium- und (c) Bromid-Äquivalent-Konzentrationen der analysierten Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben mit den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Soutz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993), eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) und die dazugehörige Meerwasser-Verdünnungslinie dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt.

Der Großteil der chemischen Hauptkomponenten weist relativ ähnliche Konzentrationen während der drei Messkampagnen im September 2012, im März 2013 und im November 2013 in der Groß-Gerau-Region auf (Tabelle I, Anhang). Ein jahreszeitlich bedingter anthropogener Input kann somit nicht nachvollzogen werden.

Schmitt & Steuer (1974b) berichten von geogenen Chlorid- und Nitrat-Konzentrationen von maximal 20 mg/L in der Region Groß-Gerau. Durch die Verwendung von Düngemitteln und Streusalz kommt es im Grundwasser zu einer anthropogenen Anreicherung. Diese diffusen Quellen ohne räumlich ausgeprägtes Verteilungs-Muster können auch an den Kalium- und in geringem Maße an den Strontium-Konzentrationen von bis zu 55 bzw. 1,65 mg/L erkannt werden. Allerdings können sie nicht die extrem hohen Chlorid-Konzentrationen von lokal mehr als 1000 mg/L im Grundwasser erklären. Diese sind eindeutig auf eine geogene Versalzung zurückzuführen.

Die Bor-Konzentration in oberflächennahem Grundwasser in Deutschland liegt überwiegend im Bereich von 10-100 µg/L (Birke et al. 2010). Hohe Bor-Konzentrationen signifikant größer 100 µg/L sind, sofern das Grundwasser nicht im Einzugsgebiet des Rotliegenden ist, lediglich an den Grundwassermessstellen GG10 und GG15 nahe des Mühlbaches im Abstrom der Stadt Groß-Gerau erkennbar und lassen auf einen punktuellen Eintrag schließen. Die hohen Strontium-Konzentrationen von lokal über 1000 µg/L im Neubildungswasser geben ein Indiz für einen anthropogenen Eintrag. Allerdings weisen die hohen Konzentrationen kein lokal erkennbares Verteilungsmuster auf. Ferner ist ein möglicher anthropogener Eintrag lediglich anhand der Strontium-Konzentrationen erkennbar und nicht durch andere chemische Komponenten nachweisbar. Der Eintrag ist daher sehr fraglich.

Zur Rekonstruktion urbaner und industrieller Belastungen eignen sich die SEE, selbst wenn andere chemische Komponenten keine markante anthropogene Belastung feststellen können, sehr gut. Sie liegen in wässrigen Milieus in gelöster (freie Ionen und Lösungskomplexe) und in kolloidaler Form vor (Kulaksiz & Bau 2007). Im Grundwasser werden sie hauptsächlich komplexiert, in Flüssen vorwiegend kolloidal und partikulär gebunden transportiert (Shand et al. 2005). An Eisen- und Mangan-Oxiden werden vorwiegend die mittleren und schweren SEE sorbiert. An den Liganden kommt es durch die Bildung stabilerer Lösungskomplexe ebenso zu einer bevorzugten Komplexierung der schweren SEE (Goldstein & Jacobsen 1988, Shand et al. 2005, Johannesson et al. 2005, Biddau et al. 2009). Positive Er_{SN}/Nd_{SN} - und Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse sind ein typisches Merkmal oberflächennaher Grundwässer. Je höher diese Verhältnisse, desto höher der Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen (Bau & Möller 1992, Tang & Johannesson 2005, Göb et al. 2013).

Positive Gadolinium-Anomalien sind ein typisches Merkmal urbaner und industrieller Belastungen. Über das Abwasser wird viel Gadolinium in deutsche Flüsse transportiert. Größere Flüsse im Abstrom urbaner Regionen weisen gegenüber dem geogenen Hintergrundwert eine um bis zu drei Größenordnungen erhöhte anthropogene Gadolinium-Konzentration auf. Im Rheinwasser ist dies zusammen mit einer Anreicherung der PAAS-normierten schweren SEE signifikant. Durch Infiltration gelangt das Gadolinium von dort auch in das Grundwasser (Kulaksiz & Bau 2007, 2011a). Die Quelle QBW1 aus Bad Weilbach weist eine leicht positive Gadolinium-Anomalie auf. Sie ist vermutlich auf anthropogene Einträge in dem urbanen und hoch industrialisierten Rhein-Main-Gebiet und eine Infiltration vom Main in das Grundwasser zurückzuführen. Die positiven Gadolinium-Anomalien der Proben GG09, GG26 und GG29 werden ebenfalls auf anthropogene Überprägungen zurückgeführt. Die Quellen können allerdings nicht ermittelt werden.

Probe GG10 weicht am stärksten von dem Großteil der Grundwasser-Proben ab. Sie besitzt eine wesentlich höhere SEE-Gesamtkonzentration, mit einer sehr starken Anreicherung der mittleren und schweren gegenüber den leichten Seltenerdelemente, ein sehr niedriges Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnis und eine leicht positive Gadolinium-Anomalie. Probe GG10 befindet sich direkt am Lauf des Mühlbaches der anstromig durch Groß-Gerau verläuft. Dort leiten die Wasser- und Klärwerke Groß-Gerau ihre Abwässer in den Mühlbach ein. Der Eintrag dieser Abwässer ins Grundwasser kann sehr gut an der anthropogenen Überprägung des SEE-Musters der Probe GG10 erkannt werden.

In den Wasserwerken Groß-Gerau wird das Rohwasser bei der Aufbereitung oxidiert. Dadurch werden Eisen und Mangan als Oxide und Hydroxide gefällt und an Filtern vom Rohwasser getrennt. An den Partikeln werden die SEE, mit einer vorwiegenden Anreicherung der mittleren und schweren SEE, sehr stark sorbiert. Zur Reinigung der Filter werden diese mit dem geförderten Grundwasser rückgespült. Hierbei werden die Partikel von den Filtern gelöst. Ein Teil der SEE wird desorbiert und reichert sich im rückgespülten Wasser an. Daraufhin ist das rückgespülte Wasser an den SEE und bevorzugt an den schweren SEE angereichert. In einem Absetzbecken wird dieses Wasser von den Eisen- und Mangan-Oxiden und -Hydroxiden getrennt und anschließend als Abwasser in den Mühlbach eingeleitet. Das Abwasser stellt dort eine anthropogene Punktquelle dar (<http://www.wasserwerk-gerauer-land.de> Stand: 12.2015). Das durch Infiltration ins Grundwasser eingetragene Abwasser weist generell hohe Konzentrationen an SEE und eine PAAS-normierte Anreicherung der schweren Seltenerdelemente auf. Der relative Anteil an geogenen SEE im Ablauf des Wasserwerks ist im Vergleich zu anthropogen belastetem Wasser vergleichsweise gering. Dementsprechend ist auch das positive geogene Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnis anthropogen überprägt.

Die leicht erhöhte Gadolinium-Anomalie im Grundwasser der Probe GG10 ist wahrscheinlich Folge des Einleitens des gereinigten Abwassers aus dem Klärwerk Groß-Geraus in den Mühlbach. Diese Überprägung des Grundwassers kann auch anhand der hohen Bor-Konzentration erkannt werden. Mit 479 $\mu\text{g/L}$ weist die Grundwasser-Probe, obschon keine Beeinflussung durch den Rotliegend-Aquifer vorliegt, die mit Abstand höchste Konzentration östlich des Rheins auf. Dies beruht wahrscheinlich auf ungeklärten Waschmittel-Rückständen im Abwasser der Kläranlage. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Probe GG10 durch zwei punktuelle anthropogene Einträge überprägt ist. Die generell hohen Konzentrationen an den SEE, die PAAS-normierte starke Anreicherung der schweren SEE und die niedrige Y_{SN}/Ho_{SN} -Anomalie sind auf das Wasserwerk und die positive Gadolinium-Anomalie und die hohe Bor-Konzentration auf das Klärwerk in Groß-Gerau zurückzuführen. Die Eintragsquellen von Wasser- und Klärwerk sind mindestens 8 bzw. 6 km von der Grundwasser-Messstelle entfernt, dennoch kann die Infiltration aus dem Bachlauf ins Grundwasser anhand der SEE deutlich erkannt werden. Die Messstelle GG10 wurde bei der ersten und bei der dritten Probenahme-Kampagne beprobt. Die SEE-Muster der einzelnen Messungen sind nahezu identisch. Obgleich die Muster sehr ähnlich sind ist die Konzentration jedes einzelnen Seltenerdelementes bei der ersten Messkampagne etwa doppelt so hoch wie bei der dritten und dementsprechend die anthropogene Belastung bei der ersten Kampagne wesentlich höher als bei der dritten. Dies deutet auf einen niedrigeren Grundwasserabfluss bei gleichbleibender Zu-Dotierung oder auf einen höheren anthropogenen Input bei gleichbleibendem Grundwasserabfluss während der ersten Messkampagne hin. Andererseits kann die Infiltration in das Grundwasser durch den niedrigen Grundwasserstand bei der ersten Probenahme verstärkt und die Verdünnung durch ein kleineres Grundwasservolumen verringert sein.

5.1.4 Seltenerdelemente und Yttrium

Die SEE-Muster der Grundwässer aus der Groß-Gerau-Region (Abbildung 15) können einen Hinweis auf die Herkunft, den Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen, anthropogene Kontaminationen und das Redox Milieu geben. Hierfür werden die Er_{SN}/Nd_{SN} - und Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse sowie die Ce-, Eu- und Gd-Anomalien verwendet. Oberflächennahes Grundwasser hat typischerweise eine PAAS-normierte Anreicherung der schweren SEE, berechnet als Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnis und ein positives Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnis. Je größer diese Fraktionierungen, desto höher ist der Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen (Bau & Möller 1992, Möller et al. 2004, Tang & Johannesson 2005, Göb et al. 2013).

Thermal- und Mineralwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden weisen hohe Er_{SN}/Nd_{SN} - und Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse zwischen 4,3 und 10,0 bzw. 2,5 und 10,8 auf (Loges et al. 2012). Sie sind daher durch hohe Anteile an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen charakterisiert. Das oberflächennahe Grundwasser in der Groß-Gerau Region weist ein relativ einheitliches Muster auf. Der Großteil der Grundwasser-Proben zeigt für oberflächennahes Grundwasser typische Er_{SN}/Nd_{SN} - und Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse zwischen 2,4 und 6,3 bzw. 1,5 und 2,2 auf. Diese im Vergleich zu den Thermalwässern aus Bad Nauheim und Wiesbaden niedrigeren Verhältnisse deuten auf einen geringeren Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen hin. Das Grundwasser in der Groß-Gerau-Region zeigt keine signifikante Europium-Anomalie. Hierdurch wird der sedimentäre Charakter des Ausgangsgesteins deutlich. Die Mischung von zwei kristallinen Wässern könnte unter Umständen auch ein SEE-Muster ohne eine markante Europium-Anomalie besitzen. Beispielhaft geschieht dies bei der Mischung von einem Gneis- mit einem Granitwasser für den Fall, dass sich die positiven und negativen Europium-Anomalien kompensieren. Hierbei handelt es sich aber eher um ein theoretisches Szenario, das daher nicht in Betracht gezogen wird.

Die Quellen aus Bad Weilbach zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf wie die Grundwasserproben aus Groß-Gerau und lassen auf ähnliche Herkunftsbedingungen schließen. QBW1 und QBW2 weisen ein ähnliches SEE-Muster auf. Allerdings ist die Konzentration der einzelnen Elemente der QBW2 wesentlich niedriger. Dies deutet auf einen größeren Anteil an Neubildungswasser und dementsprechend auf eine stärkere Verdünnung hin.

Das SEE-Muster des thermalen Fluides aus Weinheim ist typisch für oberflächennahe Grundwässer und für Thermalwässer, die nicht-kristallinen Ursprungs sind. Die Summe der Seltenerdelemente beträgt 1,58 $\mu\text{g/L}$ und ist ähnlich den SEE-Gehalten der Thermalwässer aus Bad Nauheim (0,95 bis 5,08 $\mu\text{g/L}$; Loges et al. 2012). Die Er_{SN}/Nd_{SN} - und Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse sind dagegen kleiner und zeigen einen geringeren Anteil von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen auf. Eine Europium-Anomalie ist nicht erkennbar. Daher ist von einer sedimentären Herkunft auszugehen. Das thermale Fluid aus Brühl zeigt mit der starken Anreicherung der mittleren gegenüber den leichten und schweren SEE ein davon stark abweichendes Muster auf. Dieses ist für Fe- und Mn-Oxide und-Hydroxide typisch (Shand et al. 2005). Die hohen Eisen- und Mangan-Konzentrationen des Fluides aus Brühl resultieren vermutlich aus einer intensiven reduktiven Lösung der Oxide und Hydroxide und führen dementsprechend zu der Anreicherung der mittleren SEE.

Setzt man voraus, dass das in der Groß-Gerau-Region aufsteigende Tiefenfluid ein ähnliches SEE-Muster besitzt wie die thermalen Fluide aus Weinheim und Bad Nauheim, so führt eine Mischung des Tiefenfluides mit dem oberflächennahen Grundwasser der Gruppe I lediglich zu einem vom

Mischungsverhältnis abhängigen Konzentrationsanstieg. Das SEE-Muster ändert sich jedoch nicht signifikant. Dies kann die Ähnlichkeit zwischen dem Neubildungswasser (Gruppe I) und dem versalzten Grundwasser (Gruppe II) erklären. Unter der Voraussetzung, dass sich die SEE-Muster von Tiefenfluid und Neubildungswasser signifikant unterscheiden, führt die Mischung von beiden Wässern nicht zu einer markanten Überprägung des SEE-Musters des Neubildungswassers. Dies kann zwei Gründe haben: i) Die SEE-Konzentrationen des Tiefenfluides sind nicht merklich höher als die SEE-Konzentrationen des Neubildungswassers. ii) Der Anteil des Tiefenfluides an der Mischung ist marginal. Unabhängig davon, welche Annahme bezüglich des SEE-Musters des Tiefenfluides zutrifft, zeigen die Ergebnisse, dass sich die SEE im Untersuchungsgebiet nicht zur Detektion eines Tiefenfluid-Aufstieges eignen.

5.1.5 *Genese des versalzten Grundwassers*

Die erhöhten Strontium- und Lithium-Konzentrationen im Grundwasser der Gruppe II in der Groß-Gerau-Region sind nicht einzig auf die Mischung mit dem aufsteigenden Tiefenfluid, sondern auch auf die Geologie des Aquifers zurückzuführen. Die beiden Eintragsquellen und deren Unterscheidung werden anhand der *Abbildungen 25 bis 28* deutlich. Zum Vergleich sind in den Grafiken einige im ORG zirkulierende typische Thermal- und Tiefenwässer und die nach *Millero et al. (2008)* bestimmte mittlere Meerwasserzusammensetzung dargestellt.

Zusätzlich zu den Konzentrations-Bestimmungen wurden die Proben der dritten Messkampagne und Probe GG26 der zweiten Kampagne von *Schmidt et al. (in Vorbereitung)* auf ^{87}Sr und ^{86}Sr analysiert. Die Ergebnisse der Strontium-Isotopen-Messung sind in den *Abbildungen 27 und 28* dargestellt. Die Proben der Gruppe II (GG25, GG26, GG28 und GG35) besitzen im Vergleich zu den Wässern der Gruppe I radiogenere Strontium-Isotopenverhältnisse (*Schmidt et al. in Vorbereitung*). Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Strontium-Konzentrationen kann ein Unterschied zwischen dem Grundwasser aus den Einzugsgebieten des Känozoikums und des Rotliegenden gemacht werden. Rotliegend-Grundwässer zeigen im Allgemeinen höhere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse. Die höchsten Verhältnisse besitzen die Grundwasser-Proben GG25 und GG35, die dem Rotliegend-Aquifer und der Gruppe II zugeordnet werden (Gruppe II-R).

Anhand der Konzentrations- und Isotopen-Messungen kann das Grundwasser in verschiedene Untergruppen unterteilt werden. Die mittleren Strontium- und Lithium-Konzentrationen sowie die Chlorid-normierten Verhältnisse dieser Untergruppen sind in *Tabelle 13* dargestellt. Das känozoische Grundwasser ohne Tiefenfluid-Komponente (Gruppe I-K) repräsentiert die Hintergrund-Werte. Es ist durch niedrige Chlorid-, Strontium- und Lithium-Konzentrationen, niedrige bis intermediäre Sr/Cl^- - und Li/Cl^- -Verhältnisse und niedrige $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse charakterisiert. Hohe Strontium- und Lithium-Konzentrationen gemeinsam mit hohen Sr/Cl^- - und Li/Cl^- - und hohen Strontium-Isotopenverhältnisse charakterisieren den Einfluss des Rotliegend-Aquifers (Gruppe I-R und III). Hohe Strontium-Konzentrationen gemeinsam mit sehr niedrigen Sr/Cl^- - und Li/Cl^- - und hohen Strontium-Isotopenverhältnissen sind auf den Einfluss des Tiefenfluides (Gruppe II-K) zurückzuführen. Die Lithium-Konzentrationen sind im Vergleich zu denen der Gruppe I-K geringfügig erhöht, aber im Vergleich mit Gruppe I-R und Gruppe III wesentlich niedriger. Dementsprechend ist das aufsteigende Tiefenfluid geringfügig an Lithium und stark an Chlorid und Strontium mit hohem Strontium-Isotopen-Verhältnis angereichert. Proben der Gruppe II-R befinden sich im Einzugsgebiet des Rotliegenden, weisen eine Tiefenfluid-Komponente auf und zeigen daher Charakteristika beider Eintragsquellen auf. Dies führt zu den höchsten Strontium-Konzentrationen und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -

Verhältnissen. Des Weiteren sind Chlorid- und Lithium-Konzentrationen erhöht und die Sr/Cl⁻- und Li/Cl⁻-Verhältnisse leicht gegenüber denen der Gruppe I-R erhöht.

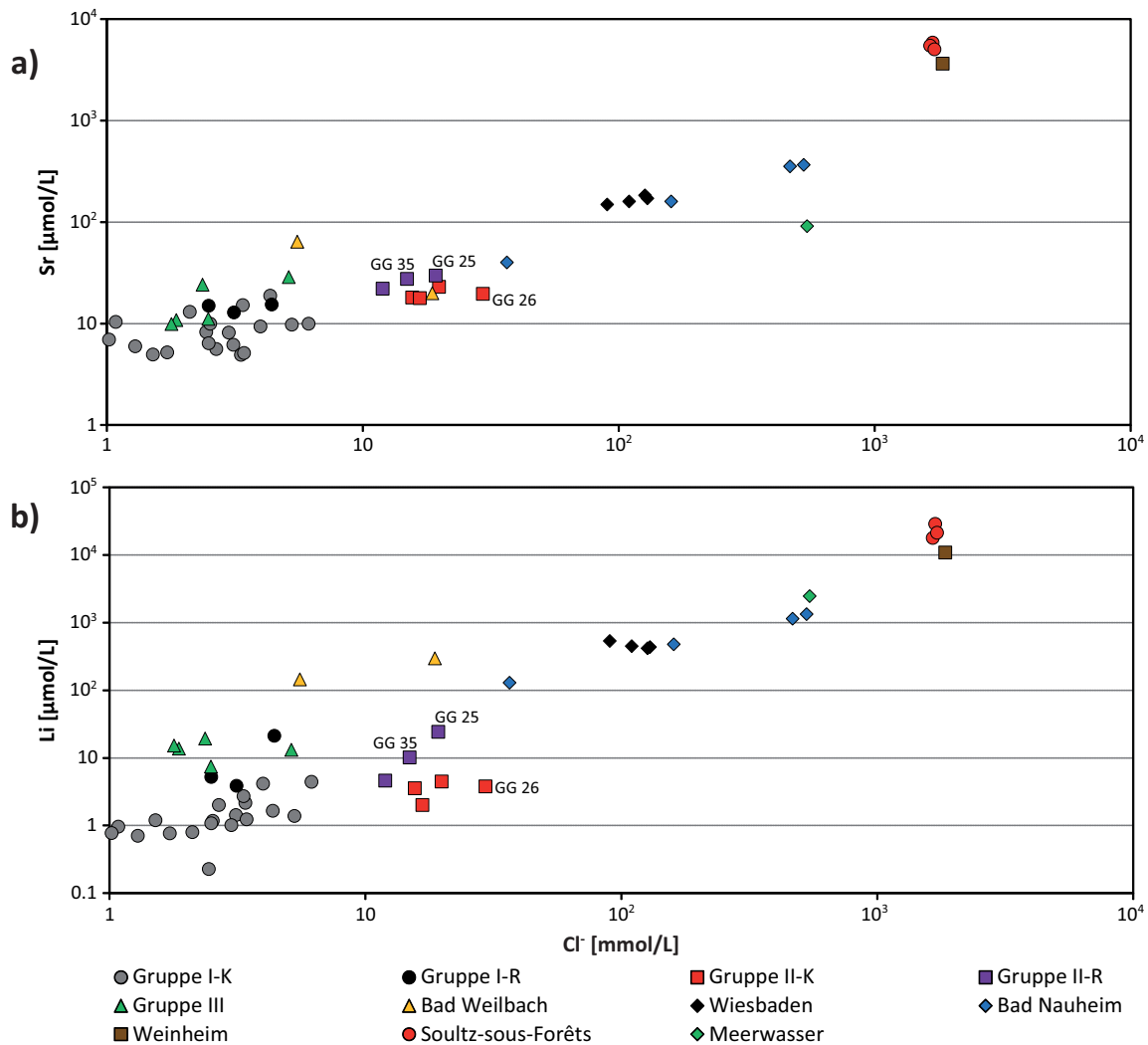


Abbildung 25: (a) Strontium- und (b) Lithium-Konzentrationen der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Sultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993) und eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008, Lithium-Konzentration nach Birke et al. 2010) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt.

Die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnisse der Thermalwässer, die in Bad Nauheim und Wiesbaden entlang der Taunus-Südrand-Störung, der nördlichen Hauptgrabenrand-Störung des ORG, aufsteigen und als gefasste Quellen austreten, sind in Abbildung 28 gemeinsam mit den Grundwasser-Proben aus Groß-Gerau gegen 1/Sr dargestellt. Schmidt et al. (in Vorbereitung) zeigen eine genetische Verwandtschaft der Grundwasser-Proben der Gruppe II mit den von Loges et al. (2012) analysierten Thermalwässern auf. Sie deuten dies als Hinweis auf einen Einfluss von Tiefenfluiden des granitischen Basements oder des Rotliegenden, die in der Region Groß-Gerau in den obersten Grundwasserleiter aufsteigen. Anhand der Strontium-Isotopenverhältnisse berechnen sie eine maximale Tiefenfluid-Fraktion von 1,5 % im oberflächennahen Grundwasser (Schmidt et al. in Vorbereitung).

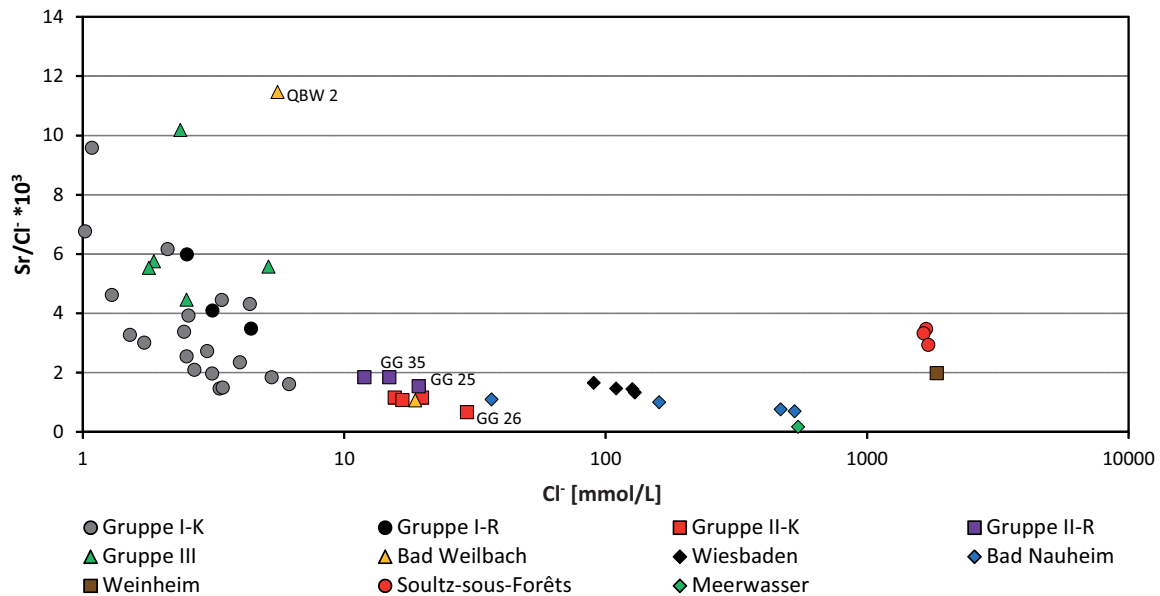


Abbildung 26: Sr/Cl-Verhältnisse der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Sultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993 und, eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt.

Tabelle 13: Mittlere Strontium- und Lithium-Konzentrationen sowie molare chlorid-normierte Verhältnisse der einzelnen Untergruppen sind gegeneinander dargestellt.

Proben Name	Sr [mmol/L]	Li [mmol/L]	Sr / Cl *10 ³	Li / Cl *10 ³
Gruppe I-K	8,62	1,56	3,55	0,55
Varianz (1*σ)	3,77	1,11	2,10	0,24
Gruppe II-K	19,6	3,44	1,01	0,17
Varianz (1*σ)	2,4	1,04	0,24	0,06
Gruppe I-R	14,4	10,0	4,52	2,69
Varianz (1*σ)	1,3	9,6	1,30	1,85
Gruppe II-R	26,3	13,0	1,74	0,77
Varianz (1*σ)	4,0	10,2	0,17	0,45
Gruppe III	16,9	13,7	6,19	5,01
Varianz (1*σ)	8,8	4,24	6,37	3,07

Das Grundwasser in der Region Groß-Gerau wurde von Freundt et al. (2014) bezüglich der ³He- und ⁴He-Konzentrationen untersucht. Das versalzene Grundwasser (Gruppe II) weist im Unterschied zum Grundwasser der Gruppen I und III erhöhte ³He-Konzentrationen und ein erhöhtes ³He/⁴He-Verhältnis auf. In Abbildung 29 sind die mit Surfer interpolierten Chlorid- und ³He-Konzentrationen im obersten Grundwasserleiter in zwei separaten Plots nebeneinander dargestellt. Beide Plots zeigen sehr ähnliche Konzentrationsverläufe und die höchsten Konzentrationen bei der Grundwasser-Probe GG26. Eine Korrelation der Chlorid- und ³He-Konzentrationen in den Grundwasserproben östlich des Rheins ist mit einem Regressionskoeffizienten (R²) von 0,85 deutlich ausgeprägt (Tabelle 11). Dies legt den Schluss nahe, dass die Chlorid- und ³He-Anreicherung der versalzene Grundwässer den gleichen Ursprung, nämlich das aufsteigende Tiefenfluid, haben. Es bedeutet jedoch nicht, dass die

Chlorid- und Helium-Konzentrationen im Tiefenfluid aus der gleichen Quelle stammen. Als flüchtiges Element ist Helium wesentlich mobiler als Chlorid. Daher ist ein Aufstieg aus vergleichsweise größeren Tiefen begünstigt und somit wahrscheinlicher. Freundt et al. (2014) führen die erhöhten ^3He -Konzentrationen und $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnisse auf eine Fluid-Komponente aus dem Erdmantel zurück. Mit bis zu 5 % ist dieser Anteil im Bereich der Messtelle GG26 am höchsten.

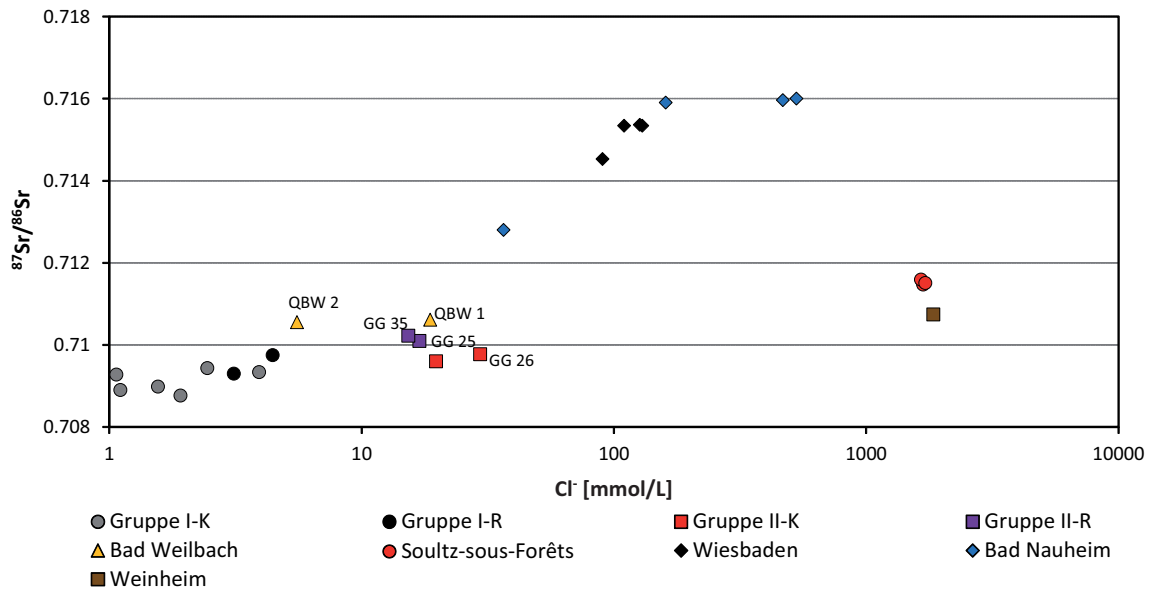


Abbildung 27: Strontium-Isotopenverhältnisse der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Soultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993) und eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt.

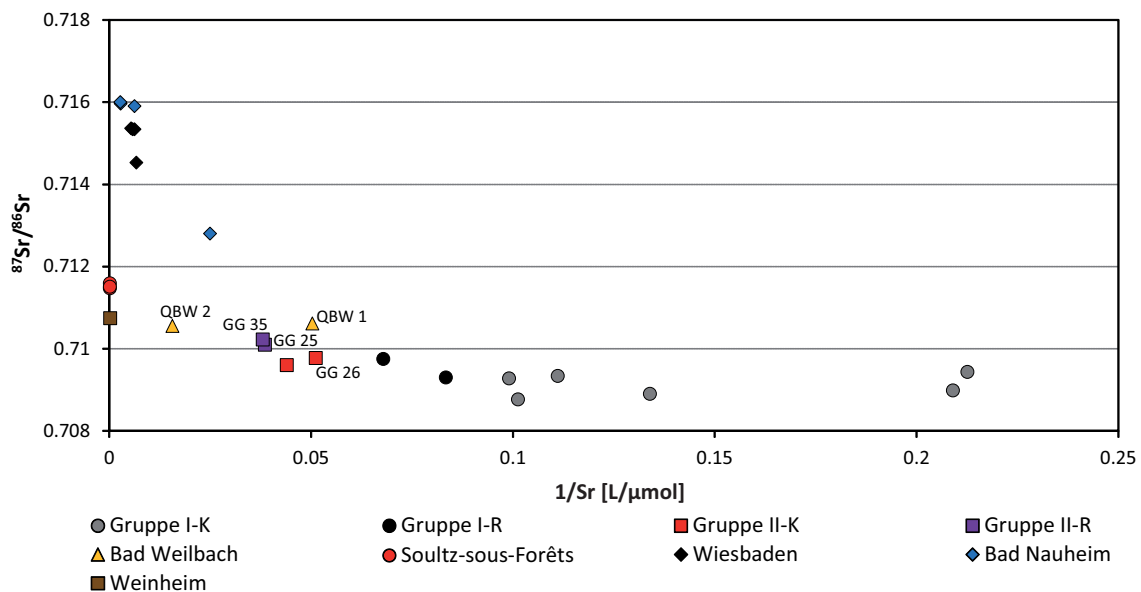


Abbildung 28: Strontium-Isotopenverhältnisse der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen ORG sind gegen $1/\text{Sr}$ dargestellt. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Soultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993) und eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt.

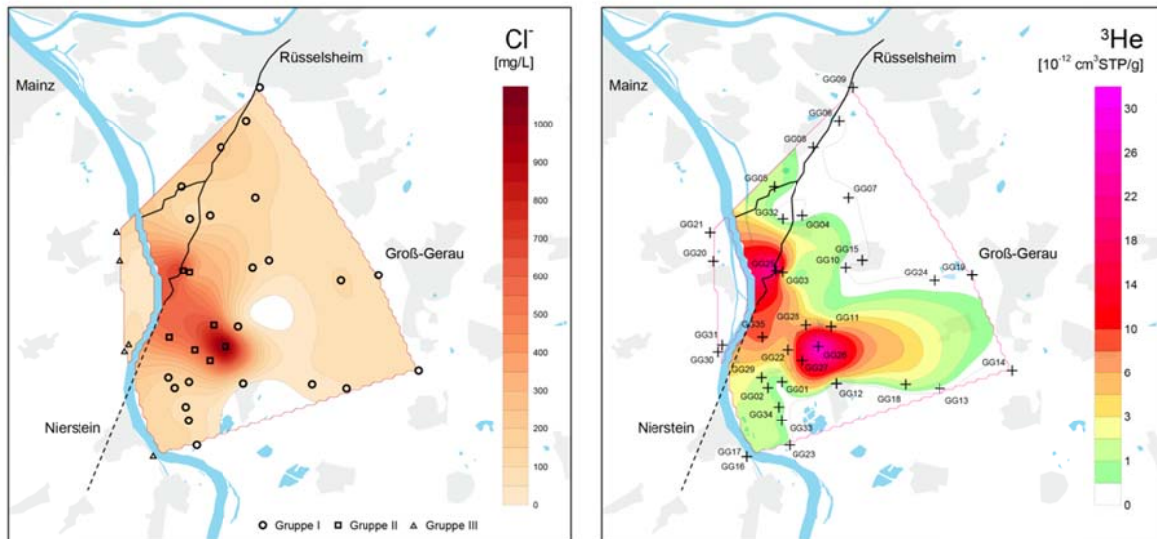


Abbildung 29: Vergleich der Muster der interpolierten ^3He - (Freundt et al. 2014) und Cl^- -Konzentrationen der oberflächennahen Grundwässer der Groß-Gerau-Region. Schematische Karte basiert auf „OpenStreetMap data“.

Na/Cl^- - und Cl^-/Br^- -Verhältnisse werden häufig zur Identifikation und Differenzierung verschiedener Quellen und Entwicklungstrends von tiefen Fluiden verwendet. Die Konzentrationen der Komponenten Na , Cl^- und Br^- sind hauptsächlich das Resultat aus drei Eintragsquellen: i) Fossiles Meerwasser, ii) Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und iii) Halit-Lösung. Für gewöhnlich tragen mindestens zwei oder alle drei Quellen zu der Salinität bei. Tiefenfluide, die fossilem Meerwasser entspringen, haben ein theoretisches molares Na/Cl^- -Verhältnis von $\sim 0,86$. Fluide, die stark durch die Lösung von Halit beeinflusst sind, weisen hingegen ein Verhältnis von $\sim 1,0$ auf (Grobe et al. 2000). Stober & Bucher (1999a) berichten von Thermal- und Mineralwässern aus dem Schwarzwald, die molare Na/Cl^- -Verhältnisse von $\sim 1,2$ bzw. ~ 10 besitzen. Hohe Verhältnisse werden auf einen hohen Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen infolge der Verwitterung von Silikaten und niedrige Verhältnisse auf einen hohen Anteil an fossilem Meerwasser zurückgeführt.

In Abbildung 30a und b werden die Na/Cl^- - bzw. $(\text{Na}+\text{Ca})/\text{Cl}^-$ -Verhältnisse von oberflächennahen Quell- und Grundwasser-Proben der Groß-Gerau-Region, ein nach Millero et al. (2008) berechnetes mittleres Meerwasser und ausgewählte Tiefenfluide des nördlichen und zentralen ORG (Pauwels et al. 1993, Loges et al. 2012) gegen Chlorid dargestellt. Die Calcium-Konzentrationen der salinaren Fluide sind im Vergleich zu den Natrium-Konzentrationen gering und der Unterschied zwischen dem Na/Cl^- - und dem $(\text{Na}+\text{Ca})/\text{Cl}^-$ -Verhältnis ist marginal. Die Wässer der Gruppe I und II aus der Groß-Gerau-Region können anhand der Na/Cl^- -Verhältnisse nicht voneinander unterschieden werden. Dies ist jedoch durch die Verwendung der $(\text{Na}+\text{Ca})/\text{Cl}^-$ -Verhältnisse möglich. Grundwässer der Gruppe II haben niedrigere $(\text{Na}+\text{Ca})/\text{Cl}^-$ -Verhältnisse als die Neubildungswässer der Gruppe I, aber ähnliche Verhältnisse wie die Tiefenfluide des ORG und das nach Millero et al. (2008) berechnete mittlere Meerwasser. Die Na/Cl^- - und $(\text{Na}+\text{Ca})/\text{Cl}^-$ -Äquivalent-Verhältnisse der Grundwässer der Gruppe II liegen zwischen 0,35 und 0,95 bzw. zwischen 1,10 und 1,94 (Tabelle 4). Mit steigender Chlorid-Konzentration lässt sich ein Trend zu niedrigeren $(\text{Na}+\text{Ca})/\text{Cl}^-$ -Verhältnissen erkennen (Abbildung 30b). Nach Stober & Bucher (1999a) sind die niedrigen Na/Cl^- -Verhältnisse ein Indiz für einen untergeordneten Beitrag durch Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen. Dementsprechend muss die hohe Salinität der versalzten Grundwässer fossilem Meerwasser und/ oder der Halit-Lösung

entstammen. Die Quellen aus Bad Weilbach unterscheiden sich von dem Grundwasser aus Groß-Gerau durch hohe Natrium-Konzentrationen und dementsprechend durch hohe Na/Cl^- -Verhältnisse. Diese beruhen auf Aufsüßungsprozessen bei denen Calcium durch Natrium ersetzt wird.

Meerwasser hat ein mittleres molares Cl^-/Br^- -Verhältnis von 647 (Davis et al. 1998, Stueber & Walter 1991). Salinare Fluide des Buntsandstein und variszische Granite des ORG besitzen Cl^-/Br^- -Verhältnisse zwischen 380 und 745. Die hohe Salinität wird auf fossiles Meerwasser und auf Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen zurückgeführt (Pauwels et al. 1993, Stober & Bucher 1999a, b). Bei der Interaktion mariner Fluide mit kristallinem Gestein führen die Verwitterung von Biotiten und Amphibolen sowie die Lösung von Flüssigkeitseinschlüssen vorwiegend zu einer Senkung des Cl^-/Br^- -Verhältnisses (Worden 1996, Stober & Bucher 2000). Gneis-Wässer der Kontinentalen Tiefbohrung und Granit-Wässer aus dem Schwarzwald besitzen Cl^-/Br^- -Verhältnisse von 68 bzw. 187. Die Salzgehalte werden auf starke Wechselwirkungen mit silikatischen Mineralen zurückgeführt (Möller et al. 2005, Bucher et al. 2009). Im Gegensatz dazu weisen Halit-Wässer aus dem Tertiär und dem Muschelkalk hohe Verhältnisse von 5.402 bzw. 22.282 auf (Stober & Bucher 1999b). Als Konsequenz des spät-kretazischen bis früh-känozoischen Riftings wurden die mesozoischen Sedimente, einschließlich der Muschelkalk-Ablagerungen, des nördlichen ORG komplett erodiert (Walter 2007). Dementsprechend ist eine mögliche salinare Halit-Lösungs-Fraktion auf tertiäre und prä-mesozoische Gesteine beschränkt. Die Thermalwässer aus Wiesbaden und Bad Nauheim weisen Cl^-/Br^- -Verhältnisse von 2.118 bis 4.231 auf und sind vorwiegend auf die Halit-Lösung zurückzuführen (Loges et al. 2012). In Abbildung 30c sind die Cl^-/Br^- -Verhältnisse der Grundwasser-Proben der Groß-Gerau-Region, der Quellen aus Bad Weilbach, ausgewählter Tiefenfluide des ORG und des nach Millero et al (2008) berechneten mittleren Meerwassers gegen Chlorid dargestellt. Das Grundwasser der Gruppen I und II kann gut gegeneinander abgegrenzt werden. Das Cl^-/Br^- -Verhältnis des versalzenen Grundwassers schwankt zwischen 864 und 1326 und sinkt tendenziell mit steigender Salinität. Im Vergleich zu diesen Verhältnissen haben die Fluide aus Soultz-sous-Forêts und das mittlere Meerwasser etwas geringere Verhältnisse. Hohe Verhältnisse, die signifikant oberhalb des Verhältnisses von Meerwasser liegen, geben ein Indiz für hohe Beiträge aus der Halit-Lösung. Dementsprechend weisen die Thermalwässer aus Wiesbaden und Bad Nauheim die höchsten Anteile aus der Halit-Lösung an der Gesamtsalinität auf. Im Unterschied zu diesen besitzen das thermale Fluid aus Weinheim und die Quelle QBW1 aus Bad Weilbach geringe Anteile.

Aus dem Cl^-/Br^- -Verhältnis der Grundwasser-Proben der Gruppe II aus der Groß-Gerau-Region kann abgeleitet werden, dass die Halit-Lösung nur einen kleinen Anteil an der Gesamtsalinität ausmacht. Die geringen Na/Cl^- , $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ und $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ -Verhältnisse sind ein Indiz für den untergeordneten Beitrag von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen. Aus der Kombination dieser Verhältnisse wird geschlussfolgert, dass die Salinität größtenteils fossilem Meerwasser entstammt.

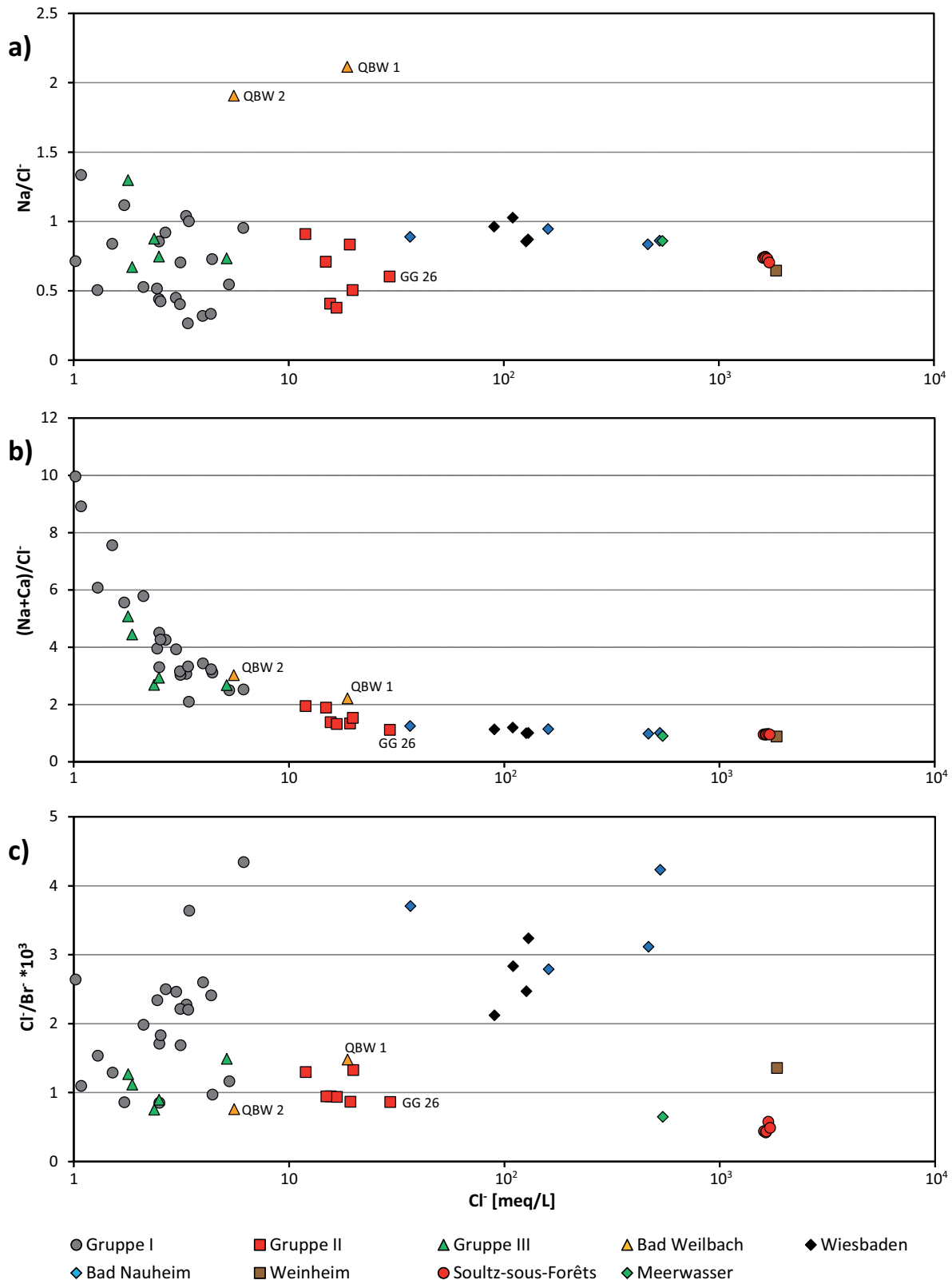


Abbildung 30: (a) Na/Cl^- , (b) $(\text{Na}+\text{Ca})/\text{Cl}^-$ und (c) Cl^-/Br^- -Äquivalentverhältnisse der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Sultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993) und eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt.

5.1.6 Genese des aufsteigenden Tiefenfluides

Für eine quantitative Abschätzung der Beiträge aus fossilem Meerwasser, der Halit-Lösung und von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen im versalzene Grundwasser der Groß-Gerau-Region ist es notwendig die Na/Cl⁻- und Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse des aufsteigenden Tiefenfluides zu bestimmen. Hierfür werden zunächst die Natrium-, Chlorid- und Bromid-Konzentrationen abgeschätzt.

Wie bereits häufiger aufgezeigt resultiert die Versalzung aus der Mischung des aufsteigenden Tiefenfluides und des Neubildungswassers. Letzteres wird durch Grundwasser-Probe GG18 dargestellt und gibt die natürliche Hintergrund-Konzentration an. Probe GG18 hat einen sehr geringen TDS-Gehalt, eine niedrige Chlorid-Konzentration von 36 mg/L, ein niedriges Strontium-Isotopen-Verhältnis (Schmidt et al. in Vorbereitung), eine atmosphärische Helium-Isotopen-Signatur (Freundt et al. 2014) und befindet sich im Anstrom des aufsteigenden Tiefenfluides. Das versalzene Grundwasser wird bei der Berechnung von zwei verschiedenen Proben dargestellt. GG35 weist das höchste Strontium-Isotopen-Verhältnis auf. Nach Schmidt et al. (in Vorbereitung) entspricht der Anteil der Tiefenfluid-Komponente etwa 1,5 % und der Anteil des Neubildungswassers dementsprechend 98,5 %. Die GG26 weist hingegen die höchsten Natrium-, Chlorid-, Bromid- und ³He-Konzentrationen sowie das höchste ³He/⁴He-Verhältnis auf. Aus den Helium-Isotopenverhältnissen ermitteln Freundt et al. (2014) die Tiefenfluid-Fraktion zu etwa 5 % und dementsprechend die Fraktion des Neubildungswasser zu etwa 95 %. Unter Verwendung von GG35 und einer Tiefenfluid-Komponente von 1,5 % wird Gleichung 9 und unter Verwendung von GG26 und einer Tiefenfluid-Komponente von 5 % wird Gleichung 10 aufgestellt. Daraus werden die Natrium-, Chlorid- und Bromid-Konzentrationen im Tiefenfluid berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt. Die Konzentrationen durch die Verwendung von Gleichung 9 sind wesentlich höher als durch die Verwendung von Gleichung 10.

$$GG35 = 0.015 \cdot C_{\text{Tiefenfluid 1}} + 0.985 \cdot C_{GG18} \quad (\text{Gl. 9})$$

$$GG26 = 0.050 \cdot C_{\text{Tiefenfluid 2}} + 0.950 \cdot C_{GG18} \quad (\text{Gl. 10})$$

Die Strontium- und Helium-Konzentrationen und -Isotopenverhältnisse steigen zwar mit dem Tiefenfluid-Eintrag an, ihre Anteile im Tiefenfluid resultieren aber nicht aus derselben Quelle. Die hohen Helium-Konzentrationen und ³He/⁴He-Verhältnisse sind auf die Beteiligung eines Mantelfluides zurückzuführen (Freundt et al. 2014). Das hohe Strontium-Isotopen-Verhältnis beruht auf einer Fraktion aus dem kristallinen Grundgebirge bzw. aus dem permischen Rotliegenden (Schmidt et al. in Vorbereitung). Die Beiträge aus diesen geologischen Einheiten im aufsteigenden Tiefenfluid sind wahrscheinlich nicht gleich groß. Daher können die von Schmidt et al. (in Vorbereitung) und Freundt et al. (2014) berechneten Tiefenfluid-Fraktionen streng genommen nur für die jeweiligen Elemente Strontium bzw. Helium verwendet werden. Da die Salinität voraussichtlich auch dem kristallinen Grundgebirge bzw. dem permischen Rotliegenden entstammt, kann angenommen werden, dass Strontium und die Salinität aus derselben Quelle stammen. Dies kann allerdings nicht hinreichend belegt werden. Demnach könnte die Fraktionsberechnung durch die Strontium-Isotopenverhältnisse den Fluidaufstieg in Bezug auf die Salinität unterschätzen. Da Helium ein flüchtiges Element ist, ist dessen Aufstieg aus dem oberen Erdmantel gegenüber nicht-flüchtigen Komponenten begünstigt. Dies wird als Indiz dafür gewertet, dass die Tiefenfluid-

Fraktionsberechnung durch die Helium-Isotopenverhältnisse den Fluidaufstieg in Bezug auf die Salinität überschätzt.

Wie bereits angeführt, sind die nach Gleichung 9 berechneten Natrium-, Chlorid- und Bromid-Konzentrationen wesentlich höher als die nach Gleichung 10 berechneten Konzentrationen. Die Konzentrationen des aufsteigenden Tiefenfluides können daher nicht mit hinreichender Sicherheit bestimmt werden. Allerdings stimmen die nach den Gleichungen 9 und 10 berechneten Na/Cl^- - und Cl^-/Br^- -Verhältnisse des aufsteigenden Tiefenfluides sehr gut überein und können in guter Näherung angewendet werden (Tabelle 14). Im weiteren Verlauf der Diskussion werden die Mittelwerte aus beiden Gleichungen verwendet. Das Na/Cl^- -Verhältnis liegt bei 0,65 und das Cl^-/Br^- -Verhältnis bei 874.

Tabelle 14: Berechnete Tiefenfluid-Zusammensetzung und daraus abgeschätzte Fraktionen aus Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen, aus der Halit-Lösung und von fossilem Meerwasser an der Gesamtsalinität.

Proben Name	Na [mg/L]	Cl^- [mg/L]	Br^- [mg/L]	Na/Cl^- [molar]	Cl^-/Br^- [molar]	Fraktion an				
						fossilem Meerwasser (Gl. 11) ²	Halit Lösung (Gl. 11) ²	Wasser- Gesteins Wechselw. (Gl. 12) ²	Halit Lösung (Gl. 12) ²	
<i>Groß-Gerau</i>										
GG18	17	36	0,03	0,71	2638					
GG26	409	1048	2,73	0,60	864	0,95	0,05	0,86	0,14	
GG35	243	529	1,26	0,71	945	0,94	0,06	0,84	0,16	
Tiefenfluid 1 (Gl. 9)	15100	32894	82	0,71	903	0,95	0,05	0,85	0,15	
Tiefenfluid 2 (Gl. 10)	7862	20265	54	0,60	844	0,96	0,04	0,86	0,14	
Mittleres Tiefenfluid				0,65	874	0,95	0,05	0,86	0,14	
<i>Bad Nauheim¹</i>										
Brunnen VII	9000	16600	12	0,84	3113	0,48	0,52	0,43	0,57	
Brunnen XII	10500	18800	10	0,86	4231	0,25	0,75	0,22	0,78	
Siedehausquelle	3500	5700	4,6	0,95	2789	0,55	0,45	0,49	0,51	
Löwenquelle	750	1300	0,79	0,89	3704	0,36	0,64	0,32	0,68	
Weinheim-Fluid	27400	65578	109	0,64	1354	0,85	0,15	0,77	0,23	

1 Natrium-, Chlorid- und Bromid-Konzentration der Quellen aus Bad Nauheim nach Loges et al. (2012)

2 Die verwendeten Gleichungen sind nach Stober & Bucher (2000)

Das berechnete Tiefenfluid weist ein ähnliches Na/Cl^- -Verhältnis auf wie das thermale Fluid aus Weinheim. Im Vergleich mit dem mittleren Meerwasser (0,86; Millero et al. 2008), den Fluiden aus Soultz-sous-Forêts (~ 0,73; Pauwels et al. 1993) und den Thermalwässern aus Bad Nauheim und Wiesbaden (~ 0,91; Loges et al. 2012) ist das berechnete Verhältnis etwas niedriger. Das Cl^-/Br^- -Verhältnis liegt zwischen dem Verhältnis der Tiefenwässer aus Soultz-sous-Forêts (~ 470; Pauwels et al. 1993) und dem Fluid aus Weinheim (1354) und ist gegenüber Meerwasser (647; Davis et al. 1998, Millero et al. 2008) nur leicht erhöht. Im Unterschied zu den Thermalwässern aus Bad Nauheim und Wiesbaden ($\text{Cl}^-/\text{Br}^- > 2000$; Loges et al. 2012) besitzt das berechnete Tiefenfluid ein wesentlich niedrigeres Verhältnis. Sehr niedrige Cl^-/Br^- -Verhältnisse verweisen auf einen hohen Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und sehr hohe Verhältnisse auf einen hohen Anteil an Halit-

Lösung. Niedrige bis intermediäre Verhältnisse werden auf fossiles Meerwasser oder auf eine Mischung aus allen drei Eintragsquellen zurückgeführt.

Die Anteile von fossilem Meerwasser, Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und der Lösung tertiären Halits an der Salinität eines Fluides können nach Stober & Bucher (2000) einfach quantifiziert werden. Hierfür werden auf Grundlage des Cl^-/Br^- -Verhältnisses zwei vereinfachte Gleichungen aufgestellt. Die Cl^-/Br^- -Verhältnisse von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen, fossilem Meerwasser bzw. der Lösung von tertiärem Halit werden auf Werte von 113, 647 bzw. 5402 gesetzt (Davis et al. 1998, Stober & Bucher 1999a, b, 2000, Millero et al. 2008, Bucher et al. 2009).

Unter der Annahme, dass lediglich fossiles Meerwasser und die tertiäre Halit-Lösung Beiträge zur Salinität des Fluides leisten, werden die relativen Anteile nach Gleichung 11 (nach Stober & Bucher 2000) berechnet. Nimmt man an, dass lediglich Wechselwirkungen mit silikatischen Mineralen und die tertiäre Halit-Lösung Beiträge zur Salinität des Fluides leisten, werden die relativen Anteile nach Gleichung 12 (nach Stober & Bucher 2000) berechnet.

$$\text{Cl}^-/\text{Br}^-_{\text{Tiefenfluid}} = X \cdot \text{Cl}^-/\text{Br}^-_{\text{Meerwasser}} [\%] + (1-X) \cdot \text{Cl}^-/\text{Br}^-_{\text{Halit}} [\%] \quad (\text{Gl. 11})$$

Mit 'X': Fraktion aus fossilem Meerwasser; mit '(1-X)': Fraktion aus Halit-Lösung

$$\text{Cl}^-/\text{Br}^-_{\text{Tiefenfluid}} = X \cdot \text{Cl}^-/\text{Br}^-_{\text{Wasser-Gesteins-WW}} [\%] + (1-X) \cdot \text{Cl}^-/\text{Br}^-_{\text{Halit}} [\%] \quad (\text{Gl. 12})$$

Mit 'X': Fraktion aus Meerwasser (Gl. 5) bzw. aus Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen (Gl. 6);

Mit '(1-X)': Fraktion aus Halit-Lösung

In Tabelle 14 sind die relativen Fraktionen von fossilem Meerwasser, Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und der Halit-Lösung bei der Anwendung der Gleichungen 11 und 12 für ausgewählte saline Fluide des ORG dargestellt.

Unter Verwendung des Tiefenfluides aus Groß-Gerau mit einem berechneten Cl^-/Br^- -Verhältnis von 874, entstammt die Salinität nach Gleichung 11 zu 95 % aus fossilem Meerwasser und zu 5 % aus der Halit-Lösung. Gleichung 12 berechnet relative Anteile von 86 % aus Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und 14 % aus der Halit-Lösung. Anhand der niedrigen Na/Cl^- , $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ - und $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ -Verhältnisse wurde bereits in den vorigen Abschnitten die Fraktion der Salinität aus Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen als gering bewertet. In erster Näherung kann demnach Gleichung 11 für die Fraktions-Berechnung verwendet werden. Die Salinität ist somit hauptsächlich auf fossiles Meerwasser zurückzuführen. Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und die Halit-Lösung tragen nur untergeordnet dazu bei. Diese Interpretation steht in deutlichem Gegensatz zu der Interpretation von Hölting (1969), der davon ausgeht, dass die Salinität in dem aufsteigenden Tiefenfluid in der Groß-Gerau-Region hauptsächlich auf der Halit-Lösung miozäner Sedimente beruht. Dementsprechend wäre das aufsteigende Tiefenfluid miozänen Alters. Die Tatsache, dass in der Arbeit von Hölting (1969) keine Bromid-Konzentrationen bestimmt wurden, ist vermutlich ein Grund für diese Annahme, die nach aktueller Datenlage nicht bestätigt wird. Anhand der Interpretation der Ergebnisse der Haupt- und Spurenelemente sowie der Strontium- und Helium-Isotopenverhältnisse (Freundt et al. 2014, Schmidt et al. in Vorbereitung) des Grundwassers in der Groß-Gerau-Region, wird auf eine prä-mesozoische Herkunft des Tiefenfluides geschlossen. Das Fluid hat seinen Ursprung

demnach entweder in dem kristallinen Grundgebirge oder dem permischen Rotliegenden. Die genaue Herkunft kann nach aktueller Datenlage nicht abschließend geklärt werden.

Obwohl das thermale Fluid aus Weinheim aus obermiozänen fluviatilen Ablagerungen gefördert wurde (Schloz & Stober 2006, <http://www.geotis.de> Stand: 12.2015), weist es viele charakteristische Merkmale typischer mesozoischer bis kristalliner Tiefenfluide des ORG auf. Es ist NaCl-dominiert und besitzt hohe Strontium-, Lithium- und Bor-Konzentrationen. Die niedrigen Na/Cl^- , $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ - und $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ -Verhältnisse legen den Schluss nahe, dass der Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen bei der Genese relativ gering ist. Nach Gleichung 11 werden die relativen Anteile zu 85 % aus fossilem Meerwasser und zu 15 % aus der Lösung von tertiärem Halit berechnet (Tabelle 14). Der hohe Anteil an fossilem Meerwasser kann seinen Ursprung nicht in den fluviatilen Sedimenten des Obermiozän haben. Demnach muss das Fluid aus tieferen Aquiferen an der östlichen Hauptgrabenrand-Störung aufgestiegen sein. Als potenzielle Quellen kommen obereozäne bis mittelmiozäne marine Sedimente sowie das Rotliegende und das kristalline Grundgebirge infrage. Die bisherigen Ergebnisse geben ein Indiz für ein prä-mesozoisches Alter mit einer Halit-Lösung aus Evaporiten des Obereozän bis Mittelmiozän. Die im Vergleich mit dem Fluid aus Groß-Gerau erhöhte Fraktion aus der Halit-Lösung ist wahrscheinlich auf eine längere Verweilzeit in dem evaporitischen Gestein zurückzuführen. In den obermiozänen fluviatilen Sedimenten wird das Fluid in einer Fallenstruktur gefangen und der weitere Aufstieg verhindert.

Im Unterschied zu dem Fluid aus Weinheim sind die Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden vorwiegend durch die Halit-Lösung geprägt. Bohrung XII aus Bad Nauheim stellt das saline Endglied dieser Gruppe dar (Loges et al. 2012). Nach Gleichung 11 werden die relativen Anteile zu 25 % aus fossilem Meerwasser und zu 75 % aus der Lösung von tertiärem Halit berechnet (Tabelle 14). Folglich sind die Thermalwässer an der Taunus-Südrand-Störung im Unterschied zu dem Tiefenfluid aus Groß-Gerau überwiegend durch die Halit-Lösung geprägt. Die von Schmidt et al. (in Vorbereitung) begründete genetische Verwandtschaft kann daher nicht auf die Salinität übertragen werden. Schmidt et al. (in Vorbereitung) beziehen sich bei ihrer Argumentation auf die Strontium-Isotopenverhältnisse. Möglicherweise hat das Strontium innerhalb des Tiefenfluides eine von der Salinität abweichende Herkunft. Hieran wird die Notwendigkeit der Kombination mehrerer Tracer bei der Bestimmung der Herkunft eines Tiefenfluides deutlich.

Die Quelle QBW1 aus Bad Weilbach zeigt, ähnlich wie die Grundwasser-Proben der Gruppe II aus Groß-Gerau, eine erhöhte Salinität. Aufgrund der Nähe zu dem Arbeitsgebiet und der Lage direkt an der westlichen Hauptgrabenrand-Störung ist die erhöhte Salinität sehr wahrscheinlich auf den Aufstieg desselben Tiefenfluides zurückzuführen. Nach Gleichung 11 werden die relativen Anteile zu 83 % aus fossilem Meerwasser und zu 17 % aus der Halit-Lösung berechnet. Unter der Annahme, dass fossiles Meerwasser eine untergeordnete Rolle spielt, werden die relativen Anteile nach Gleichung 12 zu 74 % aus Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und zu 26 % aus der Halit-Lösung errechnet. Die Komponente aus der Salz-Lösung ist verglichen mit der des Tiefenfluides aus Groß-Gerau nur leicht erhöht und legt den Schluss nahe, dass die aufsteigenden Tiefenfluide in der Region Groß-Gerau und Bad Weilbach denselben Ursprung haben. Die Störung ist offenbar von Nierstein bis nach Bad Weilbach hydraulisch aktiv und ermöglicht dort den Aufstieg eines Tiefenfluides. Der etwas höhere Anteil an der Halit-Lösung in Bad Weilbach (QBW1) ist wahrscheinlich auf längere Verweilzeiten im miozänen Aquifer zurückzuführen. Je länger die Verweilzeit, desto höher ist der Anteil der Lösung von tertiärem Halit. Ein möglicher Anteil eines Tiefenwassers in QBW2 wird aufgrund der geringen Chlorid-Konzentration als sehr gering erachtet und daher vernachlässigt.

5.1.7 Hydrogeochemische Modellierung

Im folgenden Abschnitt wurde die Genese des versalzene Grundwassers in der Region Groß-Gerau mit dem Programm *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) simuliert. Hierfür wurde eine oberflächennahe Mischung eines Neubildungswassers und eines salinaren Fluides modelliert. Ziel der Modellierung ist es, die chemische Zusammensetzung des Tiefenfluides in der Groß-Gerau-Region und die Entwicklung während des Aufstieges durch Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen, Lösungs- und Fällungs-Reaktionen, Kationenaustausch-Reaktionen und Mischungs-Prozesse möglichst gut abzuschätzen. Die Input-Files dieser Modellierungen sind im Anhang in Tabelle II dargestellt.

Innerhalb der Gruppe der versalzene Grundwässer aus Groß-Gerau besitzt die Probe GG26 den größten Tiefenfluid-Anteil und eignet sich daher am besten für die Modellierung. Das Neubildungswasser wird durch das Grundwasser der Messstelle GG18 dargestellt. Es besitzt die geringste Chlorid-Konzentration aller gemessener Proben der Region, ein hohes Cl^-/Br^- - sowie ein niedriges $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis, eine atmosphärische Helium-Isotopen-Signatur und befindet sich direkt im Anstrom der versalzene Grundwässer. Das aufsteigende Tiefenfluid wird in den ersten beiden Modellen von dem Thermalwasser aus Weinheim präsentiert. In einer weiteren Variante wurde stattdessen eine nach Millero et al. (2008) berechnete mittlere Meerwasser-Zusammensetzung verwendet. In Tabelle 15 sind die einzelnen Simulationsschritte der drei Modelle dargestellt. Diese werden in den folgenden Abschnitten näher erläutert. Massenbilanzen beziehen sich auf das Volumen von 1 Liter Wasser.

In der ersten Simulation (Modell 1) wurde das Thermalwasser aus Weinheim für das aufsteigende Tiefenfluid verwendet. Die Simulation erfolgte in drei Schritten. Wie bereits in Kapitel 5.1.6 erwähnt, ist die Fraktion aus der Halit-Lösung im Weinheim-Fluid größer als die Fraktion im berechneten Tiefenfluid von Groß-Gerau. Diese erhöhte Fraktion musste im ersten Schritt vollständig rückgängig gemacht und an die Fraktion im berechneten Tiefenfluid angeglichen werden. Dies wurde durch die Fällung von 777 mmol $\text{Na}(\text{Cl},\text{Br})$ mit einem Cl^-/Br^- -Verhältnis von 5400 erzielt. Der Wert spiegelt das in Kapitel 5.1.6 nach den Gleichungen 9 und 10 berechnete Cl^-/Br^- -Verhältnis von 874 des Tiefenfluides in der Groß-Gerau-Region wieder. Im zweiten Simulationsschritt wurde das modifizierte Fluid aus Weinheim mit dem Neubildungswasser (Probe GG18) bei einer Reaktionstemperatur von 13,4 °C (entspricht der Temperatur der Probe GG26) gemischt. Die Chlorid- und Bromid-Konzentrationen des Mischungswassers sollten die Konzentrationen der Probe GG26 widerspiegeln. Hieraus ergab sich ein Verhältnis von 2,7 Anteilen Tiefenfluid zu 97,3 Anteilen Neubildungswasser. Im dritten Schritt wurden Kationenaustausch-Prozesse in das Modell miteinbezogen. Am Aquifermaterial adsorbiertes Natrium (6,5 mmol) und Magnesium (1,4 mmol) wurden vorwiegend gegen Calcium und Kalium ausgetauscht. Im modellierten Grundwasser führte dies zu einer Natrium- und Magnesium-Anreicherung und zu einer Calcium- und Kalium-Abreicherung. Dieser Kationenaustausch ist typisch für Aufsüßungs-Prozesse und wurde unter Verwendung des Weinheim-Fluides in Kapitel 5.1.2 bereits quantifiziert. In demselben Simulationsschritt wurde das simulierte Wasser mit Calcit bei einem logarithmischen CO_2 -Partialdruck von -1,74 ins Gleichgewicht gebracht. Dieser Partialdruck entspricht dem der Probe GG26.

Im ersten Simulationsschritt von Modell 1 wird davon ausgegangen, dass das Cl^-/Br^- -Verhältnis des Weinheim-Fluides lediglich durch die Halit-Lösung ($\text{Na}(\text{Cl},\text{Br})$) verändert wurde. Häufig geht mit der Halit- auch die Sylvit-Lösung und somit eine Anreicherung von Kalium einher. Dies wurde in Modell 2 in Betracht gezogen. Das in Schritt 1 gefällte Salz hat daher folgende chemische Zusammensetzung:

(Na,K)(Cl,Br) mit einem Na/K- bzw. Cl⁻/Br⁻-Verhältnis von 691/86 bzw. 5400/1. Analog zu Modell 1 wurde das Weinheim-Fluid durch die Fällung von 777 mmol dieses Salzes modifiziert. Die folgenden zwei Schritte entsprechen denen von Modell 1. Lediglich die Anteile der einzelnen Prozesse wurden leicht variiert.

Wie bereits in Kapitel 5.1.6 und 5.1.7 erklärt, wird fossiles Meerwasser als Hauptquelle des aufsteigenden Tiefenfluides in der Region Groß-Gerau angenommen. Daher wurde für das aufsteigende Fluid in Modell 3 eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung nach Millero et al. (2008) verwendet. Die Simulation erfolgte in vier Schritten. Um das Cl⁻/Br⁻-Verhältnis des Meerwassers an das Verhältnis im aufsteigenden Tiefenfluid anzupassen wurden im ersten Schritt 230 mmol Na(Cl,Br) mit einem Cl⁻/Br⁻-Verhältnis von 5400 gelöst. Im zweiten Simulationsschritt wurde das modifizierte Meerwasser mit dem Neubildungswasser (Probe GG18) gemischt. Die Chlorid- und Bromid-Konzentrationen des Mischungswassers sollten die Konzentrationen des versalzten Grundwassers (Probe GG26) widerspiegeln. Dadurch ergab sich ein Mischungsverhältnis von 3,7 Anteilen Meerwasser zu 96,3 Anteilen Neubildungswasser. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 beschrieben kommt es bei der Intrusion eines salinaren Wassers in einen Süßwasser-Aquifer zu einem Versalzungs-Prozess. Dieser wurde im dritten Simulationsschritt berücksichtigt. Im simulierten Mischungswasser gelöste Kationen wurden durch am Aquifer-Material adsorbiertes Calcium (50 mmol) und Magnesium (5 mmol) ausgetauscht. Im Wasser führte dies zu einer Calcium- und Magnesium-Anreicherung und zu einer Abreicherung von Natrium und Kalium. Im vierten Schritt wurde das anoxische Milieu der Probe GG26 durch die Reduktion organischer Substanz simuliert. Hierfür wurden 6,1 mmol CH₂O zur Lösung gegeben. Zeitgleich wurde ein Calcit-Gleichgewicht mit einem logarithmischen CO₂-Partialdruck von -1,74 eingestellt.

Die dritte Modellierung ist in einer schematischen Zeichnung dargestellt (Abbildung 31). Zu Vergleichszwecken werden die chemischen Hauptkomponenten der simulierten Grundwässer und der Probe GG26 in Abbildung 32 veranschaulicht. Die auf dem Weinheim-Fluid basierenden Wässer ähneln Probe GG26 gut (Abbildung 32a). Lediglich die Kalium-Konzentration in Modell 1 weicht stark von der Konzentration in Probe GG26 ab. Durch die Co-Fällung von Sylvin in Modell 2 kann dies behoben werden. Dies legt den Schluss nahe, dass das von dem Weinheim-Fluid gelöste tertiäre Salz einen signifikanten Anteil an Kalium besitzt. Die Sulfat-Konzentration am Ende beider Kalkulationen (Modelle 1 und 2) ist im Vergleich mit der Konzentration in Probe GG26 wesentlich höher. Ungeachtet dieser Abweichungen spiegeln beide Simulationen das versalzene Grundwasser sehr gut wieder. Die auf dem Meerwasser basierende Simulation spiegelt Probe GG26 noch besser wieder als die Simulationen mit dem Fluid aus Weinheim (Abbildung 32b). Durch die Reduktion mit organischem Material ist auch die Sulfat-Konzentration der im Grundwasser sehr ähnlich.

Unter Verwendung der nach Millero et al. (2008) berechneten mittleren Meerwasserzusammensetzung stellt die Modellierung die Entwicklung und den Aufstieg eines Tiefenfluides sowie dessen Mischung im oberflächennahen Aquifer dar. Das fossile Meerwasser stellt ein nur wenig entwickeltes Tiefenfluid dar. Es ist bei einer oder bei mehreren der zahlreichen marinen Ingressionen in den Porenraum der Sedimente eingedrungen und wurde nachfolgend überlagert. Das fossile Meerwasser entwickelte sich durch Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und die Lösung von Salzen weiter. Diese Prozesse werden bei der Modellierung durch die Lösung von Halit und den für Versalzungsprozesse typischen Kationenaustausch von Natrium und Kalium durch Calcium und Magnesium simuliert. Im ersten Simulationsschritt entsteht demnach aus einem wenig entwickelten fossilen Meerwasser ein höher salinares und stärker entwickeltes Tiefenfluid.

Im Vergleich mit dem berechneten Tiefenfluid aus Groß-Gerau hat sich das Thermalwasser aus Weinheim durch erhöhte Halit-Lösung entwickelt. Unter Verwendung der Halit-Fällung wird dieser Prozess umgekehrt und quasi invers simuliert. Dies führt zu einem weniger stark entwickelten Fluid. Die Simulation beschreibt demnach im ersten Schritt den Abstieg eines Tiefenfluides inklusive einer rückwärts gerichteten Entwicklung. Diese kommt mit Sicherheit in der Groß-Gerau-Region nicht vor. Vielmehr soll hiermit die chemische Zusammensetzung des regionalen Tiefenfluides abgeschätzt und dargestellt werden. Im Anschluss an diesen Schritt werden der Aufstieg des Tiefenfluides und die Mischung mit dem oberflächennahen Grundwasser vorwärts modelliert. Der Hauptunterschied zwischen der Modellierung mit dem Meerwasser und dem Thermalwasser liegt daher in dem Maße der Entwicklung des Eingabe-Fluides und in der Richtung der Modellierung im ersten Schritt.

Die Modelle 1 und 2 spiegeln das versalzene Grundwasser der Probe GG26 sehr gut wieder. Es wird daher davon ausgegangen, dass das in der Groß-Gerau-Region aufsteigende Fluid chemisch ähnlich aufgebaut ist wie das durch Halit-Fällung invers modifizierte Fluid aus Weinheim. Das Modell 3 spiegelt das versalzene Grundwasser der Probe GG26 noch besser wieder. Dies wird als starkes Indiz dafür genommen, dass das aufsteigende Tiefenfluid in der Region Groß-Gerau aus fossilem Meerwasser hervorgegangen ist. Der Anteil des Tiefenfluides an der Mischung beträgt bei den drei Modellen zwischen 2,7 und 3,7 % und stimmt in erster Näherung gut mit den von Schmidt et al. (in Vorbereitung) und Freundt et al. (2014) berechneten Anteilen überein.

Die Ergebnisse der Haupt- und Spurenelemente, der stabilen und radioaktiven Isotopenverhältnisse sowie der hydrogeochemischen Modellierung belegen den Aufstieg eines Tiefenfluides und dessen Entstehung und Entwicklung. Ferner wird der Anteil des salinaren Fluides im oberflächennahen Grundwasser quantifiziert und räumlich eingegrenzt. Die Eignung des Multimethodenansatzes wird somit verifiziert.

Tabelle 15: Eingabe Parameter der hydrogeochemischen Modellierung der salinaren Grundwässer im nördlichen ORG mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999). Alle Berechnungen basieren auf dem Volumen von einem Liter Wasser.

Modell-Nr.	1	2	3
Salines Endglied	Weinheim-Fluid	Weinheim-Fluid	Mittleres Meerwasser ¹
Schritt	1 Fällung tertiäres Salz: 777 mmol Na(Cl,Br); Cl ⁻ /Br ⁻ = 5400	Fällung tertiäres Salz: 777 mmol (Na,K)(Cl,B ⁻); Na/K = 8; Cl ⁻ /Br ⁻ = 5400	Lösung tertiäres Salz: 230 mmol Na(Cl,Br); Cl ⁻ /Br ⁻ = 5400
Schritt	2 Mischung von 2,7 % modifiziertes Weinheim-Fluid + 97,3 % GG18 Reaktionstemperatur: 13,4 °C	Mischung von 2,7 % modifiziertes Weinheim-Fluid + 97,3 % GG18 Reaktionstemperatur: 13,4 °C	Mischung von 3,7 % modifizierten Meerwassers + 96,3 % GG18 Reaktionstemperatur: 13,4 °C
Schritt	3 Kationenaustausch: Na-Austauscher: 6,5 mmol; Mg- Austauscher: 1,4 mmol; Calcite GG; log[p(CO ₂)] = -1,74	Kationenaustausch: Na- Austauscher: 4,3 mmol; Mg- Austauscher: 1,3 mmol; Calcite GG; log[p(CO ₂)] = -1,74	Kationenaustausch: Ca- Austauscher: 50 mmol; Mg- Austauscher: 5 mmol;
Schritt	4 -	-	Zugabe org. Substanz: 6,1 mmol CH ₂ O; Calcite GG; log[p(CO ₂)] = -1,74

1 Daten von Millero et al. (2008)

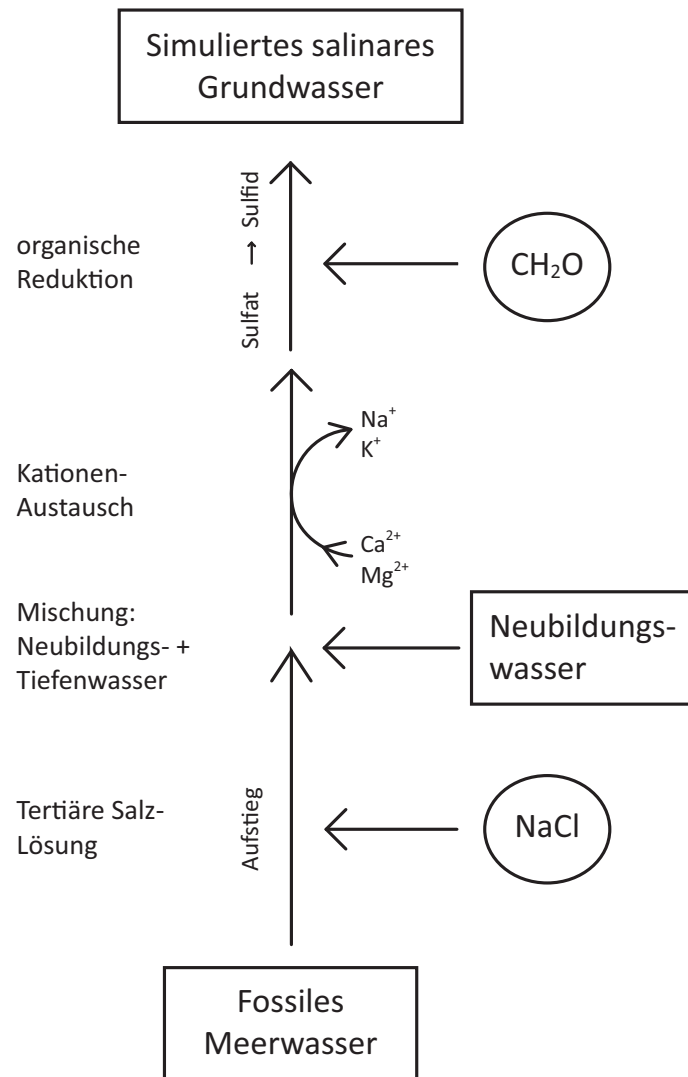


Abbildung 31: Skizze der hydrogeochemisch modellierten Prozesse bei der Entstehung der Grundwasser-Versalzung in der Groß-Gerau-Region. Fossiles Meerwasser wird als primäre Quelle der Salinität des Tiefenfluides angesehen.

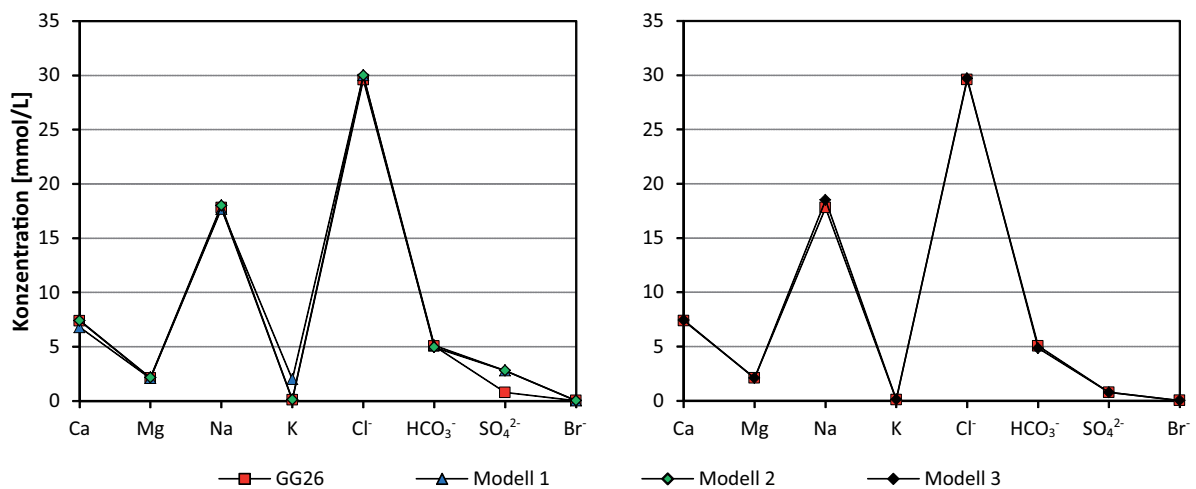


Abbildung 32: Vergleich der chemischen Zusammensetzung der simulierten Wässer und der versalzten Grundwasser-Probe GG26. (a) Modelle 1 und 2 verwenden das Thermalwasser aus Weinheim und (b) Modell 3 eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) als Tiefenfluid.

5.2 Grundwasser - Region Neuenburg

In der Region fungiert der Rhein als Vorfluter und es kommt vorwiegend zur Exfiltration aus dem Grundwasser. Dieser Prozess kann durch zeitlich und örtlich variierende Grundwasser- und Rheinwasser-Stände umgekehrt werden und eine Infiltration ins Grundwasser bedingen (Bauer et al. 2005). Königer et al. (2001) zeigen dies beispielhaft für den Bereich Hartheim im nordwestlichen Quadranten des Arbeitsgebietes. Der regional vorherrschende Prozess der Exfiltration ist lokal invertiert und hat eine Infiltration ins Grundwasser zur Folge. Königer et al. (2001) stellen ansteigende Anteile an Rheinfltrat im Grundwasser bei Flutereignissen fest. Es handelt sich demnach um ein dynamisches System. Ist der Grundwasserstand relativ zum Rheinwasserstand hoch, so kommt es zur Exfiltration, umgekehrt zur Infiltration. Die in der Region vorkommenden Rhein-Zuflüsse haben ihren Ursprung überwiegend im Schwarzwald und weisen in der Regel eine Infiltration ins Grundwasser sowie niedrigere TDS-Gehalte als der Rhein auf (Bauer et al. 2005).

Dementsprechend ist die Grundwasserneubildung in dem Arbeitsgebiet auf drei vorherrschende Prozesse beschränkt. Hierbei handelt es sich um die Infiltration aus dem Rhein, aus kleineren Schwarzwald-Flüssen sowie um die Neubildung aus dem lokalen Niederschlag.

Mit dem Programm *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) wurde das Grundwasser im Arbeitsgebiet geochemisch charakterisiert. Zu diesem Zweck wurden Sättigungsindizes und Speziesverteilungen berechnet. Der Großteil der Proben weist eine Calcit- und Quarz-Sättigung und einen logarithmischen CO_2 -Partialdruck von -1,8 bis -1,5 auf. Die Calcit-Lösung prägt demnach maßgeblich den Grundwasserchemismus. Das Grundwasser an den Messstellen FR2 und FR16 weicht mit einer leichten Calcit-Übersättigung ($\text{SI} \sim 0,5$) geringfügig vom allgemeinen Trend ab. Darüber hinaus zeigen die Proben FR1, FR2 und FR16 logarithmische CO_2 -Partialdrücke kleiner -1,8.

5.2.1 Redoxmilieu

Das untersuchte Grundwasser der Neuenburg-Formation weist mit Redoxpotenzialen zwischen 300 mV und 500 mV, Sauerstoff-Konzentrationen größer 5 mg/L und mit Ausnahme von FR1 Nitrat-Konzentrationen zwischen 25 und 100 mg/L ein oxisches Redoxmilieu auf. Dies kann auch anhand der ausgeprägt negativen Ce-Anomalien der beprobten Grundwässer erkannt werden. Mit Ausnahme von FR 1 und FR2 liegt die Ce-Anomalie zwischen 0,06 und 0,23. Das oxische Redoxmilieu ist auf eine mächtige, gut belüftete Deckschicht, mit hohen hydraulischen Durchlässigkeiten und verhältnismäßig wenig organisches Material zurückzuführen. Die hohen Nitratkonzentrationen sind Folge anthropogener Einträge aus der landwirtschaftlichen Düngung (HGK 1977). FR1 zeigt die am wenigsten stark ausgeprägte negative Ce-Anomalie. Wie in Kapitel 2.2 noch gezeigt wird, ist das Grundwasser der FR 1 durch eine Rheinwasser-Infiltration beeinflusst. Dies führt möglicherweise zu einer Überprägung der regionalen Cer-Signatur. Das Grundwasser im Bereich der FR2 weist ebenso wie das der FR1 eine schwach ausgeprägte Ce-Anomalie sowie ein oxisches Redoxmilieu auf. Verglichen mit den anderen Grundwasserproben ist es jedoch weniger stark ausgeprägt. Es weist die niedrigste Sauerstoff-Konzentration (4,75 mg/L), ein niedriges Redoxpotential (318 mV) und eine vergleichsweise schwach negative Cer-Anomalie (0,36) auf. Diese Eigenschaften sind auf die große Tiefe des Brunnens und eine Verfilterung in der Breisgau-Formation zurückzuführen. Die unterschiedlich gut ausgeprägte negative Cer-Anomalie belegt dessen starke Redoxsensitivität innerhalb des oxischen Redoxmilieus.

5.2.2 *Genese des Neubildungswassers*

Das Grundwasser im Untersuchungsgebiet ist überwiegend dem CaHCO_3 -Typ zuzuordnen und wird maßgeblich durch die karbonatische Zusammensetzung der Neuenburg-Formation beeinflusst (HGK 1977). Chlorid- und Natrium-Konzentrationen kleiner 20 mg/L und Kalium-Konzentrationen bis maximal 6 mg/L zeigen geogene Hintergrundwerte an. Leicht erhöhte Chlorid-Gehalte bis zu 45 mg/L sind Folge anthropogener Einträge aus der Landwirtschaft und durch die Verwendung von Streusalz (Bauer et al. 2005). Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnisse der gering mineralisierten Grundwässer im zentralen Bereich des Arbeitsgebietes liegen, mit nur wenigen Ausnahmen, zwischen 0,7093 und 0,7095 (Abbildung 20, Kapitel 4.2). Diese sind im Einklang mit den Signaturen sedimentärer oberflächennaher Grundwässer des südlichen ORG (Lucas et al. 2010).

Das Grundwasser an den Messstellen FR1 und FR16 weist im Vergleich mit anderen Wässern des CaHCO_3 -Typs niedrige TDS-, Lithium- und Bor-Gehalte sowie niedrige $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ (nur FR1) und $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ -Verhältnisse auf. Mit Ausnahme des Gadoliniums ähneln die Konzentrationsverläufe der beiden Proben im SEE-Diagramm dem Konzentrationsverlauf des Rheinwassers etwa 70 km Flussabwärts (Abbildung 19b, Kapitel 4.2; Kulaksiz & Bau 2011b). Die hohe positive Gadolinium-Anomalie im Rheinwasser ist wahrscheinlich auf den Zufluss gadoliniumreicher Abwässer in der hoch industrialisierten und bevölkerten Oberrheinebene stromabwärts des Arbeitsgebietes zurückzuführen. Die in Abbildung 19b (Kapitel 4.2) ähnlichen Konzentrationsverläufe deuten auf eine Infiltration vom Rhein in das Grundwasser hin. Mit einer leicht negativen Ce-Anomalie und einem schwach positiven $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ -Verhältnis ähneln sich die SEE-Signaturen der FR1 und des Rheinwassers stark. Zwischen FR16 und Rheinwasser sind die Gemeinsamkeiten anhand der leichten SEE deutlich, aber generell weniger stark ausgeprägt. Die Nähe der Messstellen zum Rhein, die geringen TDS-, Lithium- und Bor-Gehalte der beiden Proben sowie die Analogie der SEE-Muster mit dem des Rheinwassers sind hinreichende Anzeichen für die Infiltration von Rheinwasser in das Grundwasser im Bereich der FR1 und FR16. Diese sind für FR1 stärker ausgeprägt und deuten im Vergleich zu FR16 dementsprechend auf einen höheren Anteil an Rheinwasser hin. Die Infiltration durch den Rhein in der Umgebung der FR1 wurde bereits von Königer et al. (2001) aufgezeigt und kann durch die Analytik der Haupt- und Spurenelemente geochemisch erhärtet werden.

Die Strontium-Isotopenverhältnisse an den Messstellen FR1 und FR16 unterscheiden sich generell von den Verhältnissen aller anderen gemessenen Grundwasserproben (Abbildung 20, Kapitel 4.2). Sie weichen jedoch stark voneinander ab. Die Verhältnisse können weder durch eine Infiltration von Rheinwasser, noch durch den Einfluss eines anthropogenen oder geogenen Salz-Eintrages erklärt werden. Möglicherweise sind hiervon abweichende und voneinander verschiedene anthropogene Belastungen in den Bereichen östlich von Fessenheim sowie im Umkreis der Stadt Neuenburg verantwortlich. Letztere können ebenfalls das niedrige Strontium-Isotopenverhältnis an der Messstelle FR4 begründen.

5.2.3 *Kristallin- und sedimentär-geprägtes Grundwasser*

Die Messstellen FR6, FR7, FR10, FR13 und FR18 befinden sich am östlichen Rand des Untersuchungsgebietes in unmittelbarer Nähe zum Schwarzwald. Messstelle FR6 liegt darüber hinaus in der Nähe eines kleinen Flusses (Klemmbach), der im kristallinen Schwarzwald entspringt und durch diesen geochemisch geprägt ist. Das Grundwasser weist dort mit etwa 230 ng/L die höchsten SEE-Gehalte aller untersuchter Proben auf (Abbildung 19c, Kapitel 4.2). Dies ist vermutlich auf einen

Eintrag von kristallinem Grundwasser aus dem Schwarzwald infolge der nach Westen orientierten Grundwasser-Fließrichtung sowie auf eine Infiltration aus dem Klemmbach zurückzuführen.

Des Weiteren ist das Grundwasser dort sowie an den Messstellen FR7, FR10, FR13 und FR18 im Unterschied zum Grundwasser im Grabenzentrum durch ein niedriges Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnis zwischen 1,5 und 3,7 geprägt. Mit Ausnahme von FR6 sind die Proben darüber hinaus durch eine positive Eu-Anomalie zwischen 1,3 und 1,7 charakterisiert (Abbildung 19c, Kapitel 4.2). Diese Signatur ist typisch für Grundwässer Gneis-dominierter Aquifere. Sie zeigen generell eine positive Europium-Anomalie (Möller et al. 1997, Göb et al. 2013) und im Vergleich mit Granit-Wässern ein niedriges Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnis (Möller et al. 1997). Dies ist, infolge der nach Westen gerichteten Grundwasser-Fließrichtung, auf den Eintrag von Grundwasser aus dem Schwarzwald in den östlichen Bereich des Untersuchungsgebietes zurückzuführen. Darüber hinaus ist der Grundwasserleiter am Grabenrand überwiegend aus Sedimenten kristallinen Ursprungs aus dem Schwarzwald aufgebaut. Bei der Laugung dieser Gesteine entstehen typisch kristalline SEE-Muster obgleich, es sich um sedimentäres Material handelt.

Die Probe FR13 ist zwar am weitesten vom Schwarzwald entfernt, zeigt aber mit dem niedrigsten Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnis (1,6) und der höchsten Eu-Anomalie (1,7) aller gemessenen Proben die markanteste Gneis-Signatur. Sie liegt in unmittelbarer Nähe zum Fluss Möhlin. Dieser hat sein Einzugsgebiet in der Gneis-dominierten Region des Schwarzwaldes und ist laut Bauer et al. (2005) für die Grundwasser-Neubildung in der Region mitverantwortlich. Anhand der SEE-Muster der FR13 kann die Infiltration aus der Möhlin in das Grundwasser sowie der Gneis-dominierte Charakter des Flusswassers geochemisch bestätigt werden.

Die Messstellen FR6, FR7, FR10 und FR18 befinden sich weiter südlich auf Höhe der Zone von Badenweiler-Lenzkirch. Dort ist das Gestein variabler aufgebaut. Im unmittelbaren Einzugsgebiet stehen Gneise, Granite, Granodiorite und gering bis nicht-metamorph überprägte altpaläozoische Sedimente an (Walter 2007), die im Grundwasser zu einem Mischsignal mit weniger stark ausgeprägter Gneis-Signatur führen. Bedingt durch die Laugung von Gneisen und Graniten hat dies geringfügig höhere Er_{SN}/Nd_{SN} - und niedrigere Eu_{SN}/Eu_{SN}^* -Verhältnisse als im Bereich der FR13 zur Folge. Im Bereich der Messstelle FR6 bewirkt dies gar, dass sich die positive Eu-Anomalie der Gneis-Wässer und die negative Anomalie der Granit-Wässer aufheben und somit eine sedimentäre Eu-Signatur vorgetäuscht wird. Das kristallin-geprägtes Grundwasser am östlichen Rand des Untersuchungsgebietes kann demnach in einen Gneis- und Granit-dominierten (FR6, FR7, FR10 und FR18) sowie in einen Gneis-dominierten Aquifer (FR13) unterteilt werden.

Anhand der SEE Signaturen können darüber hinaus die kristallinen Grundwässer am östlichen Grabenrand von den sedimentär-geprägten Wässern im Grabenzentrum unterschieden werden. Erstere sind durch niedrige Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnisse ($\sim 3,0$) sowie in Gneis-dominierten Regionen zusätzlich durch positive Europium-Anomalien (bis zu 1,7) charakterisiert. Im Grabenzentrum ist der Aquifer vorwiegend aus alpinem sedimentärem Material aufgebaut. Infolge der nördwärts gerichteten Fließrichtung ist das oberflächennahe Grundwasser hauptsächlich auf die Neubildung im ORG sowie auf den Eintrag aus dem nördlichen Alpenvorland zurückzuführen. Dieser sedimentäre Charakter wird durch Er_{SN}/Nd_{SN} - und Eu_{SN}/Eu_{SN}^* -Verhältnisse von $\sim 5,5$ bzw. $\sim 1,0$ illustriert. Diese Verhältnisse weichen signifikant von denen der kristallin-geprägten Grundwässer ab, sind aber in gutem Einklang mit den Verhältnissen der Neubildungswässer aus der Region Groß-Gerau (Kapitel

5.1). Sie können daher als typische sedimentäre SEE-Signaturen des oberflächennahen Grundwassers im ORG angesehen werden.

Die Klassifizierung in sedimentär- und kristallin-geprägtes Grundwasser kann partiell auch anhand der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse erkannt werden. Das Grundwasser an den Messstellen FR7, FR13 und FR18 zeigt im Vergleich mit den gering mineralisierten, sedimentär-geprägten Grundwässern erhöhte Strontium-Isotopenverhältnisse (Abbildung 20, Kapitel 4.2). Diese Signaturen deuten auf einen geringen Einfluss kristalliner Wässer aus dem Schwarzwald mit wesentlich höheren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen hin (> 0.713 , Durand et al. 2005). Die kristalline Prägung kann allerdings nicht an den Messstellen FR6 und FR10 festgestellt werden. Möglicherweise ist deren Strontium-Signatur durch altpaläozoische Sedimente der Badenweiler-Lenzkirch-Zone geprägt.

5.2.4 *Genese des versalzenen Grundwassers*

Neben den typischen gering mineralisierten CaHCO_3 -dominierten Grundwässern kommen im Arbeitsgebiet auch höher bis hoch mineralisierte NaCaCl - bis NaCl -dominierte Grundwässer vor. Sie sind auf geogene und anthropogene Versalzungen zurückzuführen. Der geogene Eintrag resultiert aus der Laugung der oligozänen Pechelbronner Schichten und hat laut Bauer et al. (2005) nur lokale Auswirkungen. Durch die salztektonische Aufdomung dieser Schichten in Form des Weinstetter Diapirs, ist das Oligozän in der Gegend von Bremgarten (südlich und westlich der FR5, Abbildung 16, Kapitel 4.2) im Kontakt mit dem Grundwasser der Neuenburg-Formation. Die Wässer, die infolge der Laugung der Pechelbronner Schichten geogen überprägt werden, weisen hohe Chlorid-, Natrium- und häufig auch hohe Sulfat-Konzentrationen auf. Die Kalium-Konzentration ist mit bis zu 35 mg/L nur leicht erhöht (Bauer et al. 2005). Anthropogene Einträge sind auf die Mischung von gering mineralisiertem Grundwasser mit hochsalinaren „Brines“, die ihren Ursprung in den Absetzbecken bei Fessenheim haben sowie auf Lösungsprozesse der Sylvinit- und halitreichen Abraumbalden nahe der Ortschaften Buggingen und Heitersheim zurückzuführen (Lang et al. 2005, Abbildung 16, Kapitel 4.2). Die so entstehenden Wässer sind durch hohe Chlorid-, Natrium-, Kalium- und Strontium- sowie durch niedrige Sulfat-Konzentrationen charakterisiert. Die hochsalinaren „Brines“ der Fessenheimer Absetzbecken weisen bis zu 23 g/L Chlorid und bis zu 1 g/L Kalium auf (HGK 1977, Bauer et al. 2005, Lucas et al. 2010). Das versalzene Grundwasser ist durch einen Kationenaustausch geprägt, der den dominierenden Prozess bei der weiteren geochemischen Entwicklung kennzeichnet. Natrium und Kalium werden anteilig aus dem Grundwasser entfernt und an Tonmineralen des Aquifers (hauptsächlich Montmorillonit) sorbiert, Calcium und Magnesium werden hingegen freigesetzt. Infolgedessen weisen einige salinare Grundwässer ebenfalls erhöhte Calcium- und Magnesium-Konzentrationen auf (Bauer et al. 2005, Lucas et al. 2010).

Die hohe Mineralisierung ist im Grundwasser im Bereich der Messstelle FR2 am stärksten ausgeprägt. Im Vergleich zu dem CaHCO_3 -dominierten Grundwasser weist es etwa 100-mal höhere Natrium- und Chlorid-Konzentrationen sowie eine etwa 20-mal höhere Kalium-Konzentration auf. Calcium, Magnesium sowie die Spurenelemente Lithium, Bor und Strontium sind ebenfalls höher konzentriert. Neben FR2 zeigen FR5, FR9 und zu geringeren Anteilen auch FR8 und FR12 eine Versalzung auf. Wie im Folgenden gezeigt wird ist dies für FR5 auf geogene Einträge und für FR2, FR8, FR9 sowie möglicherweise auch für FR12 auf anthropogene Einträge zurückzuführen.

In Abbildung 33 sind die Natrium-, Kalium- bzw. Calcium-Konzentration aller beprobter Grundwässer gegen deren Chlorid-Konzentrationen aufgetragen. Es können lineare Trends mit positiver Steigung

zwischen den gering- und hoch-mineralisierten Endgliedern erkannt werden. Diese werden durch eine Regressionsgerade miteinander verbunden. Aufgrund der doppelt-logarithmischen Darstellung wird allerdings eine Kurve abgebildet. Als salinares Endglied wird die geochemische Zusammensetzung des Saumoduc „Brines“ verwendet. Hierbei handelt es sich um das hochsalinare Abfallprodukt des französischen Kalibergbaus (Bauer et al. 2005, Lucas et al. 2010). Das gering mineralisierte Endglied wird von Probe FR11, einem typischen CaHCO_3 -dominierten Grundwasser der Region, dargestellt. Liegen die salinaren Grundwässer auf dieser Kurve, können sie durch eine einfache Mischung der beiden Endglieder erklärt werden. Weicht ein Wasser von diesem Trend ab, hat es entweder einen anderen Ursprung, oder es haben neben der Mischung noch andere Prozesse stattgefunden. Aufgrund der extrem hohen Konzentrationen des salinaren Endgliedes im Vergleich zu dem gering mineralisierten Endglied kann auch vereinfachend von einer Verdünnung gesprochen werden. In *Abbildung 33a* liegen alle Proben näherungsweise auf dieser Kurve und zeigen eine einfache Verdünnung an. Wird Kalium gegen Chlorid aufgetragen ist dies nicht zwingend gegeben (*Abbildung 33b*). Die Grundwässer FR8 und FR9 liegen weit oberhalb der Verdünnungskurve und zeigen somit eine sehr starke Kalium Anreicherung an. FR2 und FR5 zeigen hingegen eine geringfügige Abreicherung an Kalium. In *Abbildung 33c* sind die Calcium- gegen die Chlorid-Konzentrationen abgebildet. FR5 und FR9 liegen auf der Regressionskurve und weisen auf eine einfache Verdünnung in Bezug auf Calcium hin. FR2 ist hingegen an Calcium angereichert.

Unter der Annahme, dass die erhöhten Chlorid-Konzentrationen lediglich auf eine Mischung zwischen dem Saumoduc „Brine“ und dem CaHCO_3 -dominierten Grundwasser zurückzuführen sind und aufgrund der Tatsache, dass Chlorid ein konservatives Element ist können theoretische Kalium-, Calcium- und Natrium-Konzentrationen der versalzene Grundwässer berechnet werden. Diese theoretischen Konzentrationen ergeben sich für die Grundwässer bei einer einfachen Mischung der beiden Endglieder ohne weitere Ein- und Austräge durch beispielsweise Kationenaustausch-Prozesse. Für die Berechnung werden der in Kapitel 5.1.2 beschriebene Ansatz und die Gleichungen 6 bis 8 verwendet. Die relative An- bzw- Abreicherung einer Komponente [A] wird zusätzlich nach Gleichung 13 berechnet:

$$([A]_{\text{gemessen}} - [A]_{\text{theoretisch}}) / [A]_{\text{theoretisch}} \quad (\text{Gl. 13})$$

Die Ergebnisse sind in *Tabelle 16* dargestellt. Wie schon graphisch aufgezeigt weisen die Proben FR8 und FR9 mit Anreicherungs-Faktoren von 10,6 und 6,1 die größten relativen Abweichungen bezüglich deren theoretischer Kalium-Konzentrationen auf. Hingegen sind FR5 und FR2 mit Faktoren von -0,3 und -0,4 geringfügig abgereichert. Probe FR2 ist darüber hinaus mit einem Faktor von 0,5 leicht an Calcium angereichert. Ein prägnanter Kationenaustausch mit einer Anreicherung der Erdalkalien und Abreicherung der Alkalien, wie von Bauer et al. (2005) für das versalzene Grundwasser der Region beschrieben, würde in *Abbildung 33* Kalium- und Natrium-Konzentrationen unterhalb und Calcium-Konzentrationen oberhalb der Verdünnungskurve aufweisen. Dies ist lediglich für FR2 in geringem Maße erkennbar. Die restlichen versalzene Proben zeigen diesen Prozess nicht auf.

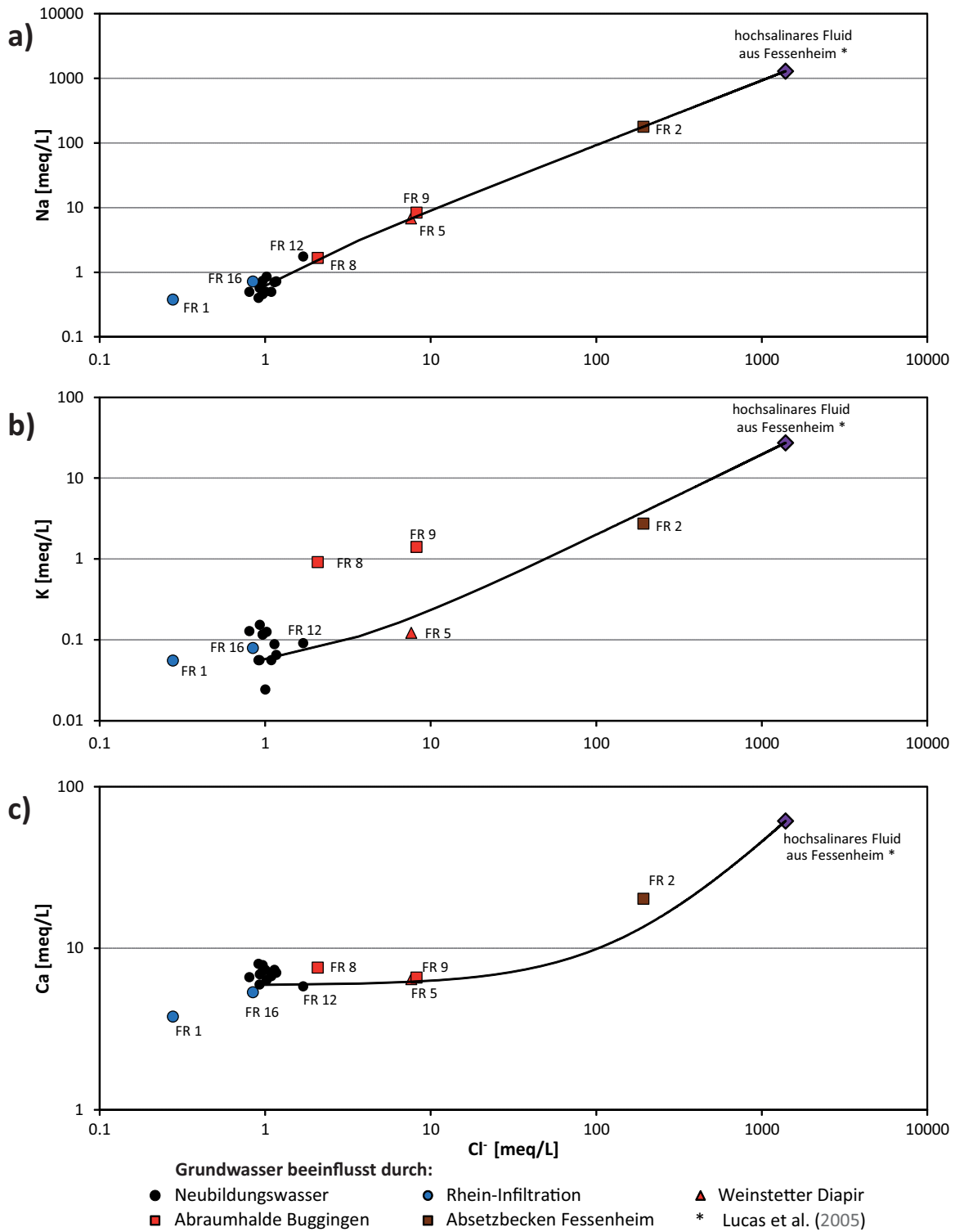


Abbildung 33: (a) Natrium-, (b) Kalium- und (c) Calcium-Konzentrationen der beprobten Grundwässer aus dem südlichen ORG in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich ist ein hochsalines Wasser (nach Lucas et al. 2010) und die Mischungslinie mit gering mineralisiertem Grundwasser dargestellt. Anreicherungen entlang der Linie markieren eine einfache 2-Komponenten-Mischung.

Tabelle 16: Quantifizierung des Kationenaustausches bei Verwendung des Saumoduc Brines (nach Lucas et al. 2010) als salines Endglied und der Probe FR 11 als Neubildungswasser. Kationenaustausch ist in Äquivalent-Anteilen und durch relative An- bzw. Abreicherung gegenüber den gemessenen Konzentration angegeben.

	Ca [meq/L]	Na [meq/L]	K [meq/L]	Ca [%]	Na [%]	K [%]
FR2	6,66	-1,44	-1,09	0,49	-0,01	-0,29
FR5	0,22	0,02	-0,07	0,04	0,00	-0,35
FR8	1,60	0,01	0,83	0,27	0,01	10,6
FR9	0,36	0,96	1,21	0,06	0,13	6,07

Die starke Kalium-Anreicherung der Proben FR8 und FR9 kann weder durch eine einfache Verdünnung des Saumoduc „Brines“, noch durch die eben geschilderten Kationenaustauschprozesse erklärt werden. Die Grundwasser-Versalzung kann ihren Ursprung demnach nicht in den Fessenheimer Absetzbecken haben. Die Proben FR2 und FR5 zeigen nur geringe Abweichungen von den Verdünnungskurven in [Abbildung 33](#) auf, die auf minimale Anteile an Kationenaustauschprozessen zurückzuführen sind. Dies deutet auf eine genetische Verwandtschaft mit dem hochsalinaren „Brine“ aus Saumoduc hin. Eine anthropogene Grundwasser-Versalzung, bedingt durch die Fessenheimer Absetzbecken, erscheint somit realistisch.

Die Messstelle FR2 befindet sich im direkten Abstrom dieser Becken. Es kann daher mit hinreichender Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die Grundwasserversalzung auf die hochsalinaren Fluide aus Fessenheim zurückzuführen ist. Der extrem hohe Salzgehalt, die hohen Konzentrationen an Kalium und den Spurenelementen Strontium, Lithium und Bor sowie die genetische Verwandtschaft mit dem Saumoduc „Brine“ untermauern diese Annahme. Das Strontium-Isotopenverhältnis der FR2 ist allerdings wesentlich niedriger als das anderer Grundwasserproben, die durch die Absetzbecken beeinflusst sind (Lucas et al. 2010). Aufgrund der geographischen Lage im direkten Grundwasser-Abstrom des Atomkraftwerks aus Fessenheim ist ein chemischer Fingerabdruck durch das Kraftwerk naheliegend und kann anhand hoher ^3He -Konzentrationen nachgewiesen werden (mündliche Mitteilung Florian Freundt 2015). Dieser Einfluss führt möglicherweise zu einem niedrigen Strontium-Isotopenverhältnisses des Grundwassers im Bereich der Messstelle FR2.

Aufgrund der geographischen Lage der Messstelle FR5 und unter Berücksichtigung der regionalen Grundwasserströmung kommen die Absetzbecken aus Fessenheim als anthropogene Eintragsquelle für die Versalzung des Grundwassers nicht infrage. Dies gilt, infolge der lediglich kleinräumigen Bedeutung und der relativ großen Entfernung zur Messstelle FR5, auch für die Abraumhalden bei Buggingen und Heitersheim. Dementsprechend resultiert die Versalzung höchstwahrscheinlich aus dem geogenen Eintrag durch die Laugung der Pechelbronner Schichten in der Gegend des Weinstetter Diapirs. Die vergleichsweise große Ausbautiefe von 55 m des Brunnens erhöht die Wahrscheinlichkeit Grundwasser zu fördern, das mit den oligozänen Pechelbronner Schichten interagiert hat. Die im Unterschied zu den Proben FR2, FR8 und FR9 eher unauffälligen Konzentrationen an Kalium, Strontium, Lithium und Bor der Probe FR5 verweisen auf eine typisch geogene Versalzung. Die Laugung evaporithaltiger Sedimente des Weinstetter Diapirs wird somit bestätigt.

Die Versalzung der Proben FR9 und FR8 kann aufgrund der geographischen Lage der Messstellen und unter Berücksichtigung der nach Norden gerichteten Grundwasserfließrichtung nicht auf einen anthropogenen Eintrag aus Fessenheim und nicht auf eine geogene Beeinflussung durch den Weinstetter Diapir zurückgeführt werden. Ferner wird eine genetische Verwandtschaft mit dem Saumoduc „Brine“ infolge der hohen Kalium-, Lithium- und Bor-Konzentrationen der Proben ausgeschlossen. Die Brunnen befinden sich nordnordwestlich der Kali-Abraumhalde Monte Kalino (Buggingen) in dessen direktem Grundwasserabstrom. Die Versalzung des Grundwassers in dieser Gegend resultiert demnach aus der Auswaschung der sylvin- und halit-reichen Abraumhalde. Grundwasser, das eine geochemische Beeinflussung durch die Abraumhalde Monte Kalino aufweist, ist wesentlich stärker an Kalium, Bor und Lithium angereichert als Grundwasser, das geogen durch den Weinstetter Diapir oder anthropogen durch die hochsalinaren Fluide aus Fessenheim beeinflusst ist. Die geringe Versalzung im Grundwasser der Messstelle FR8 im Unterschied zur FR9 beruht auf der Tatsache, dass sich der Brunnen FR9 im unmittelbaren Abstrom der Abraumhalde und der Brunnen FR8 in etwas größerer Entfernung zu dieser befindet. Hieran kann gut erkannt werden, dass die Abraumhalde nur lokale Auswirkungen besitzt und die Grundwasserversalzung bereits wenige Kilometer abstromig des Eintrages stark abnimmt.

Die sehr unterschiedlichen Strontium-Isotopenverhältnisse im Grundwasser der Messstellen FR5, FR8 und FR9 zeigen die bereits von Oesterle (1974) festgestellte große Variabilität der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der regional vorkommenden oligozänen Kalisalze an (0,70899 - 0,71013). Geogene und anthropogene Einträge des oligozänen Kalisalzes können anhand der Strontium-Isotopenverhältnisse nicht unterschieden werden (Schmidt et al. in Vorbereitung). Aufgrund dieser hohen Variabilität eignet sich das $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis in der bearbeiteten Region nur bedingt zur Differenzierung der Herkunft und Entwicklung der Grundwässer.

Die saline Überprägung des Grundwassers im Bereich der FR12 kann aufgrund der geographischen Lage durch den Weinstetter Diapir oder durch die Absetzbecken aus Fessenheim hervorgerufen werden. Die lediglich schwache Versalzung ist auf die geringe Ausbautiefe des Brunnens und die vergleichsweise große Entfernung zu den möglichen Eintragsquellen zurückzuführen. Eine Beurteilung, ob der Eintrag geogener oder anthropogener Natur ist, kann infolge des geringen Anteils der salinaren Komponente nicht getroffen werden.

Eine chemische Beeinflussung des Grundwassers durch einen störungsgebundenen Aufstieg tiefer salinärer Fluide kann im Untersuchungsgebiet nicht festgestellt werden. Dies ist möglicherweise durch eine hydraulisch inaktive Störungszone begründet, die den Aufstieg vollständig oder teilweise verhindert. Darüber hinaus kann die anthropogene und geogene oberflächennahe Grundwasserversalzung unter Umständen zu einer Überprägung der Tiefenfluid-bedingten Versalzung führen.

5.3 Thermalwasser - Südlicher Oberrheingraben

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der beprobten Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein des südlichen ORG diskutiert. Durch die Bestimmung von Speziesverteilungen und den Sättigungsindizes relevanter Minerale wurden die Wässer zunächst geochemisch charakterisiert. Ferner wurde der regionale geothermische Gradient abgeschätzt. Anhand von Haupt- und Spurenelement-Konzentrationen wurden die unterschiedlichen Quellen und Einflüsse, die zur Entwicklung der salinaren Wässer beitragen, ermittelt. Abschließend wurden die

Genesen mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) geochemisch modelliert und somit überprüft.

5.3.1 Quarz-Geothermometer

Die Sättigungsindizes der wichtigsten Minerale wurden bei den gemessenen Temperaturen mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) berechnet. Diese sind in den Tabellen 18 und 19 aufgelistet.

Quarz ist eines der häufigsten Minerale der Erdkruste und kommt in einer Vielzahl von Gesteinen vor. Dessen Löslichkeit und die anderer SiO_2 -Modifikationen (z.B. Calchedon) kontrolliert die Silicium-Konzentration im Grundwasser. In wässrigen Lösungen liegt Silicium hydratisiert als Kieselsäure (H_4SiO_4) vor. Der Prozess der Quarz-Löslichkeit ist stark temperaturabhängig und wurde im letzten Jahrhundert intensiv erforscht (u.a.: Lier et al. 1960, Morey et al. 1962, Walther & Helgeson 1977, Fournier & Potter 1982, Rimstidt 1997). Die Quarz-Löslichkeit ist proportional zur Wassertemperatur im Reservoir. Bei hohen Aquifer-Temperaturen steigt die Löslichkeit, bei niedrigen sinkt sie. Unter Gleichgewichtsbedingungen führen hohe Temperaturen zu hohen Kieselsäure-Konzentrationen und niedrige Temperaturen dementsprechend zu niedrigen Konzentrationen. Die Konzentration an Silicium stellt damit ein Indiz für die Lösungstemperatur dar. Bei der Abkühlung eines Wassers kann die Kieselsäure-Konzentration die Quarz-Löslichkeit überschreiten und metastabil erhalten bleiben. Dieser metastabile Zustand stellt eine Übersättigung in Bezug auf Quarz dar. Wird die mineralspezifische Übersättigung überschritten, so kommt es zur Fällung von Quarz. Dieser Prozess gilt generell für alle Minerale und wurde bereits in Kapitel 3.4 beschrieben.

Der Großteil der Thermalwässer aus dem Hauptrogenstein und dem Oberen Muschelkalk ist an Quarz gesättigt bis geringfügig übersättigt. Dies wird auf eine Quarz-Lösung zurückgeführt. Die Anwesenheit von Quarz in beiden Grundwasserleitern (He et al. 1999) stützt diese These. Die schwache Übersättigung deutet auf eine geringe Zumischung eines Thermalwassers aus einem tieferen Aquifers hin. Für den Oberen Muschelkalk könnte es sich hierbei um saline Fluide des Mittleren Muschelkalk handeln. Diese sind an Quarz gesättigt und weisen aufgrund des Temperaturanstiegs mit der Tiefe etwas höhere Temperaturen als die Wässer des Oberen Muschelkalk und dementsprechend höhere Kieselsäure-Konzentrationen auf. Bei der Mischung der Wässer im Oberen Muschelkalk und der einhergehenden Einstellung der dortigen Reservoir-Temperatur übersteigt die Kieselsäure-Konzentration die Quarz-Sättigung und bleibt metastabil erhalten.

Die Quarz-Übersättigung der untersuchten Thermalwässer kann auch auf die Verwendung von zu niedrigen Temperaturen zurückgeführt werden. Bei der Förderung geben die Thermalwässer einen Teil ihrer Wärme über das Bohrgestänge an das Nachbargestein ab. Dementsprechend könnte die Quarz-Übersättigung auch einen Hinweis auf einen Unterschied zwischen den am Brunnenkopf gemessenen und den im Reservoir vorherrschenden Temperaturen liefern. Die geringen Quarz Übersättigungen nahe an den Gleichgewichtsbedingungen deuten dabei auf nur geringfügig höhere Reservoir-Temperaturen hin.

Zur Ermittlung der Reservoir-Temperatur kann die Kieselsäure-Konzentration als Geothermometer verwendet werden. In *Abbildung 34* ist die temperaturabhängige Quarz-Sättigungskurve nach Rimstidt (1997) dargestellt. Zusätzlich sind die Thermalwasserproben visualisiert. Die Übersättigung

wird durch die Lage der Wässer oberhalb der Kurve gezeigt. Die Reservoir-Temperatur kann durch die horizontale Verschiebung der Wertepaare auf die Kurve graphisch dargestellt und somit abgeschätzt werden. Die genaue Berechnung erfolgt durch die Verwendung der empirischen Gleichung der Quarz-Sättigungskurve (Rimstidt 1997). Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 aufgelistet. Mit Ausnahme der TB III aus Freiburg liegen die berechneten Reservoir-Temperaturen 10-20 °C oberhalb der am Brunnenkopf gemessenen Temperaturen. Im Vergleich zu den mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) bestimmten schwachen Quarz-Übersättigungen ist dieser Temperaturunterschied auffällig groß.

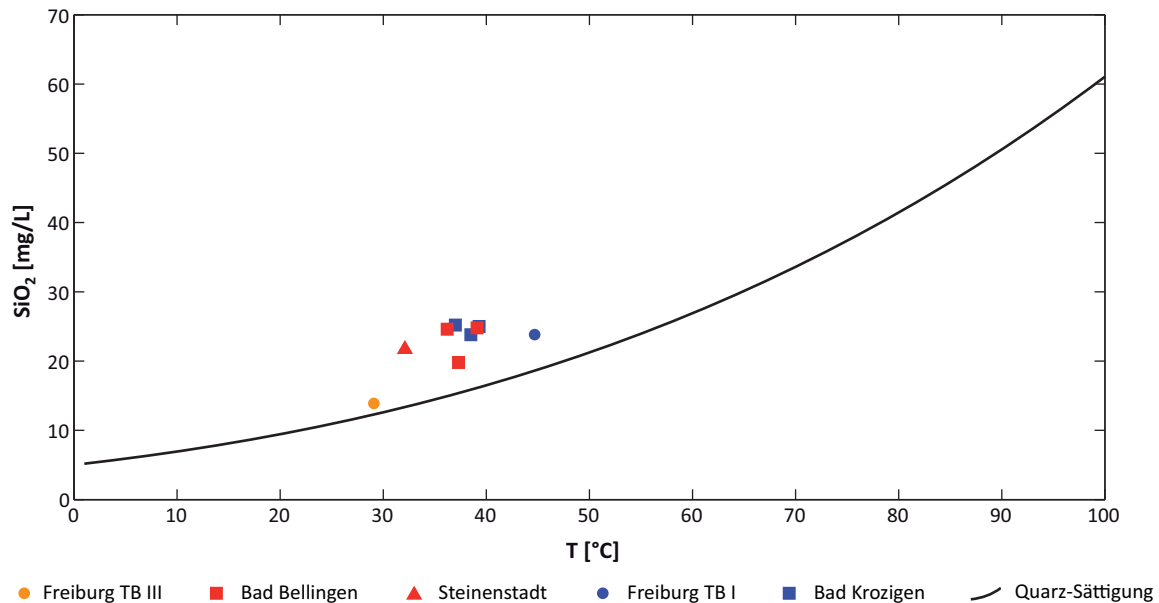


Abbildung 34: Temperaturabhängige Quarz-Sättigungskurve nach Rimstidt (1997). Die schwache Quarz-Übersättigung der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein ist veranschaulicht.

Unter Verwendung der ermittelten Reservoir-Temperaturen (nach Rimstidt 1997) werden die Quarz-Sättigungsindizes der Thermalwässer mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) berechnet. Sie zeigen für alle Wässer eine leichte, aber signifikante Untersättigung auf ($SI \sim -0,1$). Die Abweichung zwischen den Quarz-Sättigungen nach Rimstidt (1997) und mit *PHREEQC Interactive* ist durch unterschiedliche Berechnungsmethoden bedingt. Erstere wird empirisch ermittelt und berücksichtigt die Geochemie der Wässer nicht. Die Sättigungs-Berechnung nach *PHREEQC Interactive* ist wesentlich komplexer und exakter. Durch die Verwendung von Mehrphasen-Systemen und Speziesverteilungen wird die Löslichkeit basierend auf der Temperatur sowie auf Grundlage der Geochemie des Wassers berechnet.

Die beste Annäherung an die Reservoir-Temperatur kann daher über die Quarz-Sättigung mit *PHREEQC Interactive* ermittelt werden. Mit Ausnahme der Wässer aus Freiburg (minimale Untersättigung) und des Tiefbrunnens IV aus Bad Bellingen (Sättigung) wird die Temperatur aller Thermalwässer bis zur Quarz-Sättigung schrittweise erhöht. Die auf diese Weise ermittelten Reservoir-Temperaturen liegen 5 bis 9 °C oberhalb der gemessenen und unterhalb der nach Rimstidt (1997) ermittelten Temperaturen (Tabelle 17).

Tabelle 17: Vergleich der am Brunnenkopf gemessenen Temperaturen mit den ermittelten Reservoir-Temperaturen. Reservoir-Temperatur 1 wurde über die Quarz-Sättigung mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999) und Reservoir-Temperatur 2 mit einem Quarz-Geothermometer (nach Rimstidt 1997) bestimmt.

Proben Name	Ausbautiefe Brunnen ¹	Gemessene Temperatur	Reservoir- Temperatur 1 Sättigung	Reservoir- Temperatur 2 Geothermometer
	[m u GOK]	[°C]	[°C]	[°C]
Freiburg TB I	-858	44,7	n.b.	54,7
Bad Krozingen TB II	-597	38,5	47	59,1
Bad Krozingen TB III	-610	39,3	45	56,8
Bad Krozingen TB IV	-579	37	45,5	57,2
Freiburg TB III	-488	29,1	n.b.	33,6
Bad Bellingen TB II	-650	36,2	44,5	56,2
Bad Bellingen TB III	-648	39,1	45	56,4
Bad Bellingen TB IV	-650	37,3	n.b.	47,2
Steinstadt	-487	32,1	40,5	51,0
Geothermischer Gradient [°C / km]		45	52	n.b.

1 Brunnausbautiefe anhand von Ausbauplänen (vom LUBW ausgehändigt), nach Daten von He et al. (1999) und Schloz & Stober (2006) und nach dem Geothermischen Informationssystem für Deutschland <http://www.geotis.de>
n.b. = nicht bestimmt

5.3.2 Geothermischer Gradient

Die Plausibilität der am Brunnenkopf gemessenen Temperaturen sowie der anhand des Quarz-Geothermometers (Rimstidt 1997) und anhand der Quarz-Sättigung (*PHREEQC Interactive*) berechneten Temperaturen, kann in erster Näherung durch die Ermittlung von geothermischen Gradienten und deren Vergleich mit regional vorhandenen Gradienten geprüft werden. Der geothermische Gradient wird durch die Ausbautiefe der Brunnen und der Temperatur für jede Methode separat bestimmt (Abbildung 35, Tabelle 17).

Die Darstellung der gemessenen Temperaturen in Abhängigkeit von der Messstellen-Tiefe ergibt eine Korrelation mit $R^2 = 0,81$ und veranschaulicht die Abhängigkeit der Temperatur von der Tiefe (Abbildung 35). Die Temperaturzunahme ist dabei unabhängig vom Aquifer. Der geothermische Gradient wird auf etwa 45 °C/km bestimmt und ist im Vergleich mit dem von Stober & Jodocy (2011) für die Region bestimmten Gradienten (~ 38 °C/km) nur geringfügig höher. Die Temperatur von oberflächennahem Grundwasser wird auf etwa 9 °C berechnet. Die gemessenen Temperaturen scheinen die Reservoir-Temperatur relativ gut wieder zu geben. Der geothermische Gradient von 45 °C/km erscheint daher plausibel.

Aus den mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) bestimmten Reservoir-Temperaturen wird der geothermische Gradient auf etwa 52 °C/km berechnet. Verglichen mit dem zuvor bestimmten Gradienten und dem von Stober & Jodocy (2011) ermittelten Gradienten (38 °C/km) ist dieser relativ hoch. Die Regression der Ausgleichsgeraden ist nur mäßig gut ($R^2 = 0,49$). Möglicherweise führen Einträge aus tieferen, höher temperierten Aquiferen zu erhöhten Kieselsäure-Konzentrationen, die bei den Reservoir-Temperaturen metastabil erhalten bleiben. Diese haben eine Überschätzung der Reservoir-Temperatur zur Folge. Der geothermische Gradient erscheint daher

wenig plausibel und wird als grobe Abschätzung des maximalen geothermischen Gradienten verwendet.

Die Quarz-Geothermometer-Temperaturen (nach Rimstidt 1997) zeigen keine tiefenabhängige Temperaturzunahme (Abbildung 35). Ein verlässlicher geothermischer Gradient kann somit nicht berechnet werden und die ermittelten Reservoir-Temperaturen erscheinen wenig plausibel. Die schlechte Anwendbarkeit basiert auf der Tatsache, dass Geothermometer empirisch bestimmte Gleichungen verwenden, die häufig einen großen Temperatur-Bereich und verschiedene geochemische Milieus abdecken. Die so bestimmten Reservoir-Temperaturen werden daher als grober Richtwert mit hohem Fehler angesehen.

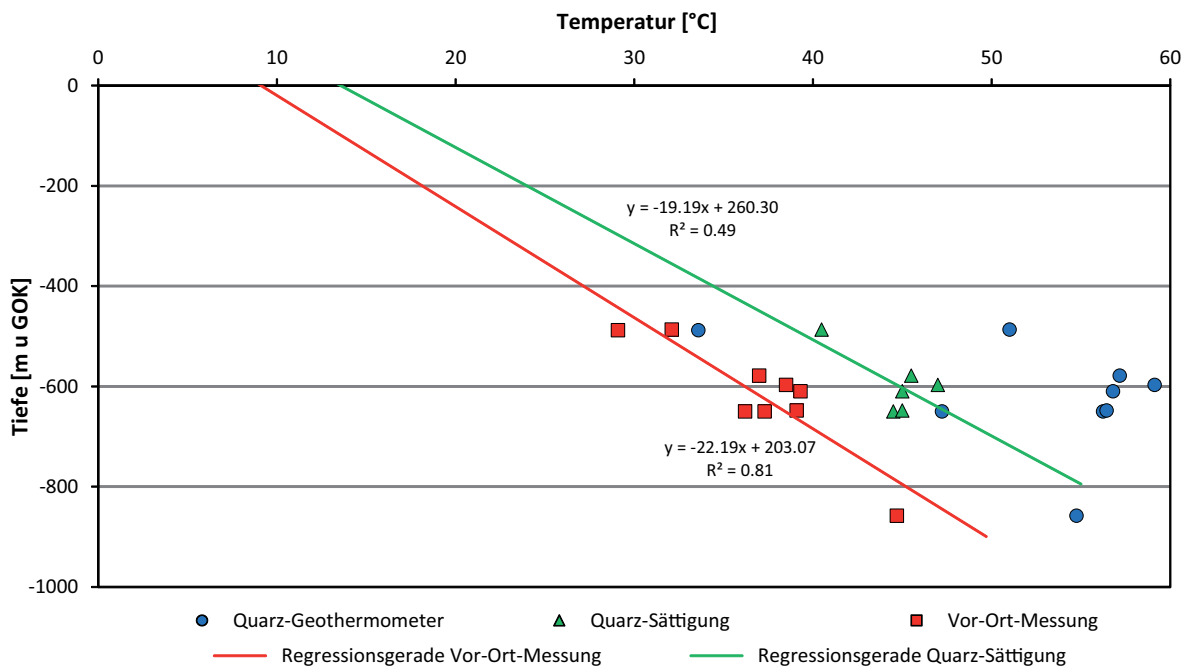


Abbildung 35: Vergleich der am Brunnenkopf gemessenen Temperaturen mit den berechneten Reservoir-Temperaturen der Wässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein. Die Reservoir-Temperatur-Berechnung über ein Quarz-Geothermometer (nach Rimstidt 1997) und die Quarzsättigung mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999).

5.3.3 Genese der Wässer aus dem Oberen Muschelkalk

In Tabelle 18 sind mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) berechnete Sättigungsindizes relevanter Minerale der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk dargestellt. Die Wässer sind an Calcit gesättigt bis minimal übersättigt (SI von 0 - 0,3), an Dolomit und Gips gesättigt und an Anhydrit schwach untersättigt. Da He et al. (1999) die Minerale Calcit, Dolomit und Anhydrit im Kernmaterial der Thermalwasser-Bohrungen nachgewiesen haben, ist deren Lösung sehr wahrscheinlich. Gips-Sättigung und Anhydrit-Untersättigung deuten darauf hin, dass die Gips-Löslichkeit den limitierenden Faktor für die Anhydrit-Lösung darstellt. Halit ist in allen untersuchten Wässern stark untersättigt. Eine Halit-Lösung erscheint demnach nicht plausibel.

Tabelle 18: Sättigungsindizes relevanter Minerale der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk, berechnet mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999).

Proben-Name	CO ₂ (g)	Quarz	Calcit	Dolomit	Anhydrit	Gips	Halit
Freiburg TB I	0	0	0	0	-0,1	0	-6,2
Bad Krozingen TB II	0	0,1	0,3	0	-0,2	0	-6,2
Bad Krozingen TB III	0,2	0,1	0,2	0	-0,2	0	-5,9
Bad Krozingen TB IV	0,1	0,1	0,2	-0,2	-0,2	0	-6,2

Die Wässer aus dem Oberen Muschelkalk zeigen in allen Chlorid-normierten Diagrammen ein relativ einheitliches Verhalten (Abbildung 36, 37). Sie liegen oberhalb der Meerwasser-Verdünnungslinie und sind gegenüber Meerwasser an den dargestellten Haupt- und Spurenelementen angereichert. Ein geochemischer Einfluss durch eine marine Komponente erscheint demnach unwahrscheinlich. Die hohen Konzentrationen an Calcium, Magnesium, Strontium, Sulfat und Hydrogenkarbonat weisen auf die Lösung von Calcit, Dolomit und Anhydrit hin. Berechnete Sättigungsindizes erhärten diese These. Die hohen Strontium-Konzentrationen sind durch dessen typische Substitution für Calcium (Birke et al. 2010) begründet.

Stober & Bucher (2015) berichten von (Na+K)/Cl⁻-Verhältnissen von ~ 1 und Cl⁻/Br⁻-Verhältnissen deutlich größer als 650 in Wässern des Oberen Muschelkalk und führen diese auf die Lösung von Halit und Sylvin zurück. Da im Oberen Muschelkalk des südlichen ORG keine Evaporitlagen vorkommen, wird die Salzlösung dem evaporitischen Mittleren Muschelkalk zugerechnet. Stober & Bucher (2015) gehen daher von einem Eintrag salinärer Fluide aus dem Mittleren in den Oberen Muschelkalk aus. Diese Mischung kann auch die leichte Quarz-Übersättigung der Wässer erklären. Die von Stober & Bucher (2015) postulierten (Na+K)/Cl⁻- und Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse können für die Wässer aus Bad Krozingen und der TB I aus Freiburg nicht bestätigt werden. Eigene Ergebnisse sowie Ergebnisse routinemäßig durchgeführter Altanalysen der Thermalbäder zeigen hingegen (Na+K)/Cl⁻-Verhältnisse viel größer als 1 und Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse kleiner 650. Diese Verhältnisse sowie die starke Halit-Untersättigung geben kein Indiz für einen signifikanten Anteil aus der Halit- und Sylvin-Lösung. Wie bereits von He et al. (1999) beschrieben, besteht das Gestein des Oberen Muschelkalk im südlichen ORG anteilig aus Alkalifeldspat. Bei dessen Verwitterung werden unter anderem Natrium und Kalium freigesetzt. Die hohen (Na+K)/Cl⁻-Verhältnisse werden daher auf die Verwitterung von Alkalifeldspat zurückgeführt.

Die im Vergleich mit Meerwasser geringfügig niedrigeren Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse lassen nach Stober & Bucher 1999b auf eine Herkunft bedingt durch Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen schließen. Für eine relative Anreicherung von Bromid gegenüber Chlorid im Grundwasser ist allerdings das Vorkommen von Gesteinen und Mineralen mit hohem eluierbarem Bromid-Gehalt, wie beispielsweise organikreicher Tonsteine und Glimmer, obligatorisch (Fuge 1988, Fontes & Matray 1993, Worden 1996, Stober & Bucher 2000). Hierzu zählen die Minerale Chlorit, Muskovit und Kaolinit, die in der Region um Freiburg in den Gesteinen des Oberen Muschelkalk vorkommen (He et al. 1999) und Chlorid und Bromid in Spuren enthalten. Ionenaustauschprozesse an den Glimmern und Tonsteinen sowie die Verwitterung dieser Glimmer führen zu einem Eintrag von Bromid und Chlorid und zu einem Cl⁻/Br⁻-Verhältnis kleiner 650 (Fontes & Matray 1993, Stober & Bucher 1999b).

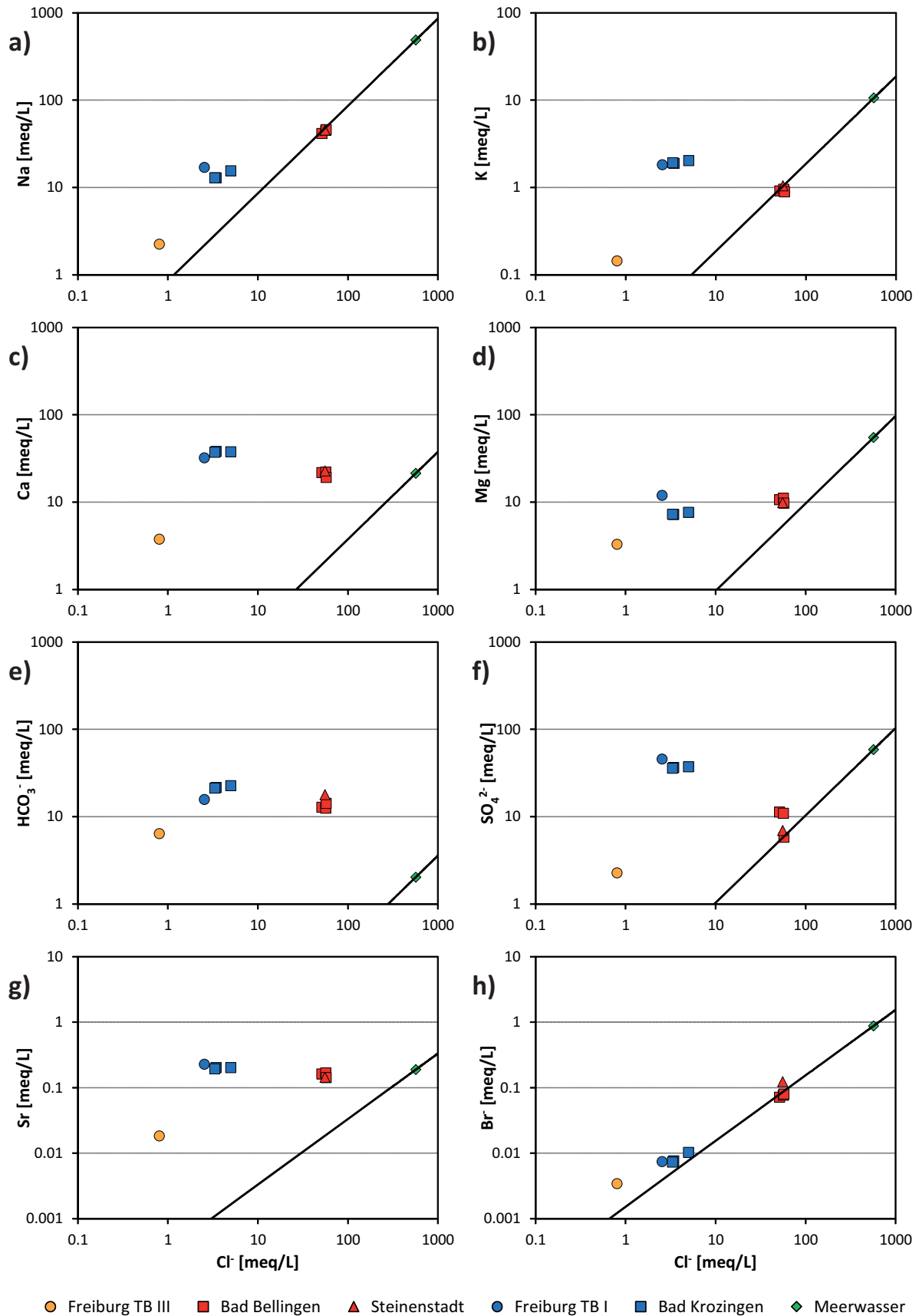


Abbildung 36: (a) Natrium-, (b) Kalium-, (c) Magnesium-, (d) Calcium-, (e) Sulfat-, (f) Hydrogenkarbonat-, (g) Bromid- und (h) Strontium-Äquivalent-Konzentrationen der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich ist die Meerwasser-Verdünnungslinie dargestellt (nach Millero et al. 2008).

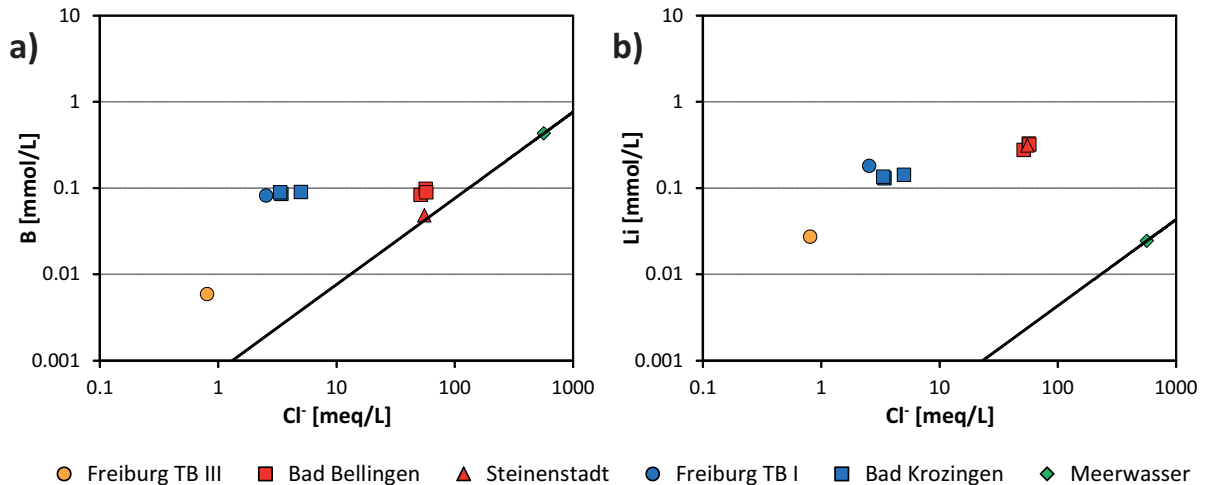


Abbildung 37: (a) Lithium- und (b) Bor-Äquivalent-Konzentrationen der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich ist die Meerwasser-Verdünnungslinie dargestellt (nach Millero et al. 2008, Lithium-Konzentration nach Birke et al. 2010, Bor-Konzentration nach Hem 1985).

Anhand der hohen $(\text{Na}+\text{K})/\text{Cl}^-$ und niedrigen Cl^-/Br^- -Verhältnisse werden die Natrium-, Kalium-, Chlorid- und Bromid-Konzentrationen im Thermalwasser des Oberen Muschelkalk überwiegend auf Wechselwirkungen mit silikatischen Mineralen zurückgeführt. Da die Summe der Konzentrationen dieser Bestandteile nur etwa 10 % des TDS-Gehaltes ausmacht, ist der Anteil von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen an der Gesamtsalinität vergleichsweise gering. Die analysierten Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk sind demnach maßgeblich durch die karbonatische Zusammensetzung des Grundwasserleiters geprägt. Die Lösung von Calcit, Dolomit und Anhydrit sind die dominanten Prozesse. Die Gips-Löslichkeit stellt jedoch den limitierenden Faktor für die hohen Sulfat-Konzentrationen und die Anhydrit-Lösung dar.

5.3.4 Genese der Wässer aus dem Hauptrogenstein

Der Hauptrogenstein stellt einen sehr reinen Kalkstein dar, der vorwiegend aus Quarz, Calcit Dolomit und Pyrit besteht (He et al. 1999). Die mit *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) berechneten Sättigungsindizes sind in Tabelle 19 dargestellt. Die untersuchten Thermalwässer sind an Halit, Gips und Anhydrit untersättigt bis stark untersättigt. Die Lösung dieser Minerale spielt für den Chemismus der Wässer daher kaum eine bzw. keine Rolle. Die Thermalwässer sind an Calcit gesättigt bis schwach übersättigt. Mit Ausnahme der Probe aus Steinestad sind sie darüber hinaus schwach an Dolomit übersättigt. Die Sättigungsindizes deuten darauf hin, dass die Hauptrogenstein-Wässer vornehmlich durch die Calcit- und Dolomit-Lösung geprägt sind.

In Abbildung 36 sind relevante Haupt- und Spurenelemente gegen Chlorid aufgetragen. Ferner sind die nach Millero et al. (2008) bestimmte mittlere Meerwasser-Zusammensetzung und deren Verdünnungslinie dargestellt. Das Wasser der TB III aus Freiburg unterscheidet sich sehr stark von den restlichen untersuchten Thermalwässern aus dem Hauptrogenstein. Es ist CaHCO_3 -dominiert, weist einen niedrigen TDS-Gehalt auf und liegt in allen Chlorid-normierten Diagrammen oberhalb der Meerwasser-Verdünnungslinie. Besonders markant ist die Abweichung für die Komponenten Calcium, Magnesium, Kalium, Strontium, Hydrogenkarbonat und Sulfat. Der Einfluss einer marinen Komponente wird daher ausgeschlossen. He et al. (1999) vermuten einen hohen Anteil meteorischen

Wassers sowie einen signifikanten Eintrag von Grundwasser aus nicht-karbonatischen, oberflächennahen Aquiferen. Dies ist durch die geringe Tiefe des Hauptrogenstein Aquifers (maximal 474 m) und die geringe Entfernung zur Hauptgrabenrand-Störung im Bereich der TB III aus Freiburg begründet. Das Thermalwasser ist durch die karbonatische Zusammensetzung des Grundwasserleiters und dementsprechend durch die Lösung von Calcit und Dolomit geprägt.

Tabelle 19: Sättigungsindizes relevanter Minerale der Thermalwässer aus dem Hauptrogenstein, berechnet mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999).

Proben-Name	CO ₂ (g)	Quarz	Calcit	Dolomit	Anhydrit	Gips	Halit
Freiburg TB III	-1,5	0	0	0,2	-1,9	-1,6	-8,4
Bad Bellingen TB II	-0,4	0,1	0,1	0,2	-0,9	-0,7	-4,5
Bad Bellingen TB III	-0,4	0,1	0,1	0,1	-0,9	-0,7	-4,4
Bad Bellingen TB IV	-0,4	0	0,1	0,2	-1,2	-1	-4,4
Steinenstadt	-0,1	0,1	0	-0,1	-1,1	-0,9	-4,4

Im Unterschied zu dem Thermalwasser aus Freiburg sind die Wässer aus Bad Bellingen und Steinenstadt aus größeren Tiefen gefördert und weisen höhere Salinitäten auf. Sie sind durch eine Dominanz von Natrium und Chlorid gegenüber Calcium und Hydrogenkarbonat geprägt. Aufgrund der Lage im Bamlacher Graben gehen He et al. (1999) von einer geringeren Grundwasserfließ-Geschwindigkeit aus. Dies hat eine hohe Verweilzeit und somit hohe Salinitäten zur Folge. In Bezug auf die chemischen Komponenten Natrium, Kalium, Sulfat und Bromid liegen die Thermalwässer aus Bad Bellingen und Steinenstadt auf oder in unmittelbarer Nähe der Meerwasser-Verdünnungslinie (Abbildung 36a, b, f und h). Wie bereits anhand der Sättigungsindizes erläutert, kann ein signifikanter Eintrag aus der Lösung von Halit ausgeschlossen werden. Ein Wasser, das durch eine Halit-Lösung geprägt ist, würde in Abbildung 36b bis f unterhalb der Meerwasserverdünnungslinie liegen und durch hohe relative Chlorid-Konzentrationen geprägt sein. Die Thermalwässer aus Bad Bellingen und Steinenstadt sind hingegen durch eine marine bzw. fossil-marine Herkunft geprägt. Dies wird anhand der molaren Na/Cl⁻- und Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse bestätigt. Das Na/Cl⁻-Verhältnis liegt bei etwa 0,80 und somit nur geringfügig unter dem Verhältnis von Meerwasser (~ 0,86, Grobe et al. 2000). Die Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse der Thermalwässer aus Bad Bellingen (~ 730) und aus Steinenstadt (451) weichen nur unwesentlich von dem Meerwasser-Verhältnis ab (~ 647, Davis et al. 1998, Stueber & Walter 1991). Die Halit-Lösung hätte hingegen Na/Cl⁻-Verhältnisse von ~ 1,0 und Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse wesentlich größer als 650 zur Folge (Stueber & Walter 1991, Stober & Bucher 1999b, Grobe et al. 2010). Es ist daher naheliegend, dass die Salinität vorwiegend durch die Verdünnung fossilen Meerwassers entsteht. Schwach salinare Wässer aus dem Hauptrogenstein wie beispielsweise die TB III aus Freiburg repräsentieren das oberflächennahe Endglied aus dem Hauptrogenstein.

Gegenüber der Meerwasser-Verdünnungslinie sind die Thermalwässer aus Bad Bellingen und Steinenstadt stark an Calcium und Hydrogenkarbonat und etwas weniger stark an Magnesium und Strontium angereichert (Abbildung 36c, d, e und h). Wie bereits anhand der Sättigungsindizes vermutet, sind diese hohen Konzentrationen auf die Lösung von Calcit und untergeordnet auf die Lösung von Dolomit im Grundwasserleiter zurückzuführen. Darüber hinaus zeigen die Bad Bellingen-Wässer (TB II und TB III) eine schwache Sulfat-Anreicherung, die vermutlich durch eine geringfügige Gips-Lösung bedingt ist (Abbildung 36f).

Die Wässer aus Bad Bellingen und Steinstadt sind dementsprechend auf drei Komponenten zurückzuführen: i) fossiles Meerwasser, ii) Calcit- und Dolomit-Lösung im Grundwasserleiter und iii) meteorisches Wasser. Diese Genese bestätigt die Theorie von He et al. (1999). Da der Hauptrogenstein unter marinen Bedingungen gebildet wurde, kann jurassisches Meerwasser im Sediment konserviert worden sein und die Quelle des fossilen Meerwassers darstellen. Nach He et al. (1999) kommen hierfür auch die marinen Ingressionen im ORG während des Tertiär in Frage.

5.3.5 Vergleich der untersuchten Thermalwässer

Unter Verwendung der Spurenelemente Lithium und Bor sowie der SEE werden die Thermalwässer aus dem Hauptrogenstein und dem Oberen Muschelkalk im folgenden Abschnitt vergleichend gegeneinander dargestellt. Auf diese Weise wird deren unterschiedliche Entwicklung verifiziert und präziser aufgeführt. Die Genese der Thermalwässer wurde anhand der chemischen Hauptelemente in den Kapiteln 5.3.3 und 5.3.4 erläutert. Die Wässer aus dem Oberen Muschelkalk sind vorwiegend auf die Lösung von Calcit und Dolomit zurückzuführen. Die Sulfat-Konzentrationen sind Folge der Anhydrit-Lösung und durch die Gips-Löslichkeit begrenzt. Die salinaren Wässer aus dem Hauptrogenstein sind durch fossiles Meerwasser und die Lösung von Calcit und Dolomit geprägt. Da das Hauptrogenstein-Wasser aus Freiburg (TB III) eine sehr geringe Salinität und eine starke geochemische Analogie mit oberflächennahem Grundwasser aufweist, wird auf dessen weitere Betrachtung in diesem Abschnitt verzichtet.

Die Spurenelemente Bor und Lithium sind in Thermalwässern typischerweise angereichert. Bor kommt hauptsächlich im stark verwitterungsresistenten Turmalin vor. Akzessorisch tritt es in Biotit und Amphibol auf und wird bei deren Verwitterung freigesetzt. Im Meerwasser weist Bor generell hohe Konzentrationen auf (Hem 1985). Lithium wird im Silikatgitter häufig für Mg^{2+} eingebaut und kommt neben Turmalin vorwiegend in Glimmern wie Biotit und Muskovit vor. Bei der Verwitterung dieser Glimmer wird es freigesetzt, in der wässrigen Phase angereichert und kaum an Sekundärmineralen gebunden. Lithium verhält sich daher wie ein konservatives Element und stellt einen guten Indikator für Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen dar. Je höher die Lithium-Konzentration, desto höher der Anteil dieser Wechselwirkungen (Hem 1985, Fontes & Matray 1993, Bender 1995). Darauf basierend verwenden Kharaka & Mariner (1989) das Verhältnis von Magnesium zu Lithium zur Bestimmung der Reservoir-Temperatur thermaler Fluide. Hohe Verhältnisse zeigen generell niedrige Temperaturen und niedrige Verhältnisse hohe Temperaturen an. Bei Temperaturen weit unter 100 °C ist das Geothermometer nur bedingt gültig und die berechneten Temperaturen stellen lediglich grobe Richtwerte mit hohen Unsicherheiten dar. Auf eine Verwendung der Mg/Li-Verhältnisse zur Berechnung der Reservoir-Temperatur wird daher verzichtet. Allerdings können die Verhältnisse analog zu den Lithium-Konzentrationen als Indikator für die Entwicklung der unterschiedlichen Wässer verwendet werden. Hohe Verhältnisse sind ein Indiz für eine geringe Prägung durch Wechselwirkungen mit silikatischen Mineralen. Niedrige Verhältnisse verweisen auf einen großen Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und dementsprechend auf reifere Tiefenwässer. Der Anteil dieser Wechselwirkungen kann durch die Interpretation der Seltenerdelemente qualitativ überprüft werden. Je höher die Er_{SN}/Nd_{SN} - und Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse, desto stärker sind die Wässer durch Wechselwirkungen mit silikatischen Mineralen charakterisiert (Bau & Möller 1992, Göb et al. 2013).

In Abbildung 37 sind die Bor- und Lithium-Konzentrationen der Thermalwässer beider Grundwasserleiter in Abhängigkeit von Chlorid dargestellt. Darüber hinaus sind die Konzentrationen

im Meerwasser (Millero et al. 2008, Birke et al. 2010) und deren Verdünnungslinie aufgetragen. Die Bor-Gehalte der Wässer aus Bad Bellingen und Steinstadt liegen direkt auf bzw. minimal oberhalb der Meerwasser-Verdünnungslinie (Abbildung 37a). Dies zeigt analog zu vielen Hauptelementen die marine Herkunft auf. Die Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk liegen weit oberhalb der Verdünnungslinie und sind auf eine vom Meerwasser unabhängige Komponente zurückzuführen.

Alle Thermalwässer weisen Lithium-Konzentrationen oberhalb der Meerwasser-Verdünnungslinie und dementsprechend eine von Meerwasser separate Anreicherung auf (Abbildung 37b). Die Hauptrogenstein-Wässer sind durch höhere Lithium-Konzentrationen (~ 2 mg/L) und niedrigere molare Mg/Li-Konzentrationen (< 20) als die Thermalwässer des Oberen Muschelkalk (~ 1 mg/L Li, Mg/Li ~ 30) geprägt. Die salinaren Fluide aus dem Hauptrogenstein sind demnach stärker durch Wechselwirkungen mit silikatischen Mineralen geprägt. In der Entwicklung hin zu reifen, hochsalinaren und typischerweise NaCl-dominierten Tiefenfluiden (Stober 1996, Stober & Bucher 2015) sind die Hauptrogenstein-Wässer dementsprechend weiter fortgeschritten als die Wässer aus dem Oberen Muschelkalk.

Die Seltenerdelemente geben weitere Indizien bezüglich der Entstehung und Entwicklung der Thermalwässer. Cer-, Europium- und Gadolinium-Anomalien sind nicht oder nicht signifikant ausgeprägt. Diese Charakteristika verweisen auf ein anoxisches Redoxmilieu (Cer) der sedimentär-geprägten (Europium) Thermalwässer ohne merkliche anthropogene Kontamination (Gadolinium). Im Vergleich mit den Wässern des Oberen Muschelkalk sind die Hauptrogenstein-Wässer durch höhere Y_{SN}/Ho_{SN} - und niedrigere Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnisse charakterisiert (Tabelle 10). Die hohen Y_{SN}/Ho_{SN} -Verhältnisse verifizieren deren stärkere Prägung durch Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen. Die Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnisse weisen allerdings auf Gegenteiliges hin. Die starke Anreicherung der schweren SEE in den Wässern des Oberen Muschelkalk ist jedoch nicht durch hohe Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen bedingt. Vielmehr ist die Anreicherung eine Folge der vergleichsweise hohen Hydrogenkarbonat- und Eisen-Konzentrationen. Die karbonatischen Komplexierungsliganden bauen vermehrt die schweren SEE ein (Shand et al. 2005, Johannesson et al. 2005). Je höher die Hydrogenkarbonat-Konzentration, desto höher das Er_{SN}/Nd_{SN} -Verhältnis. Die hohen Eisen-Konzentrationen sind zumindest anteilig auf die Reduktion von Fe-Oxiden und -Hydroxiden zurückzuführen. An diesen werden bevorzugt die schweren SEE sorbiert (Shand et al. 2005). Bei der Lösung der Oxide und Hydroxide steigt die SEE-Konzentration, mit einer bevorzugten Anreicherung der schweren Seltenerdelemente, im Wasser. Die starke Anreicherung der schweren SEE in den Wässern des Oberen Muschelkalk ist demnach Folge der hohen Konzentrationen karbonatischer Komplexierungsliganden und der Intensität der reduktiven Lösung von Eisen-Oxiden und -Hydroxiden.

5.3.6 Hydrogeochemische Modellierung

Die Entstehung und Entwicklung der höher mineralisierten Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein wurde mit dem Programm *PHREEQC Interactive* (Parkhurst & Appelo 1999) modelliert. Die im Folgenden dargestellten Simulations-Schritte und Berechnungen sind in Tabelle 20 zusammenfassend aufgelistet. Massenbilanzen beziehen sich auf das Volumen von 1 Liter Wasser. Die Input-Files sind im Anhang in Tabelle III dargestellt.

Tabelle 20: Eingabe-Parameter der hydrogeochemischen Modellierungen der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999). Alle Berechnungen basieren auf dem Volumen von einem Liter Wasser.

	Oberer Muschelkalk	Hauptrogenstein
Edukt(e)	Freiburg TB III	Freiburg TB III Mittleres Meerwasser ¹
Produkt	Freiburg TB I	Bad Bellingen TB III
Schritt 1	Lösung von 1,7 mmol KCl (Vereinfachung Glimmer-Verwitterung) Verwitterung von 17 mmol Albit	Mischung von 10 % Meerwasser mit 90 % Freiburg TB III Reaktionstemperatur = 39,1 °C
Schritt 2	Gleichgewicht mit: Calcit (SI = 0,1) Kaolinit, Quarz und Gips (SI = 0) log[p(CO ₂)] = 0,05 Dolomit (SI = -0,1) Gleichgewichtstemperatur = 44,7 °C	Gleichgewicht mit: Calcit und Dolomit (SI = 0,1) Quarz (SI=0) log[p(CO ₂)] = -0,36 Lösung von: 1,5 mmol Gips Kationenaustausch: 15 mmol CaX2

1 Daten von Millero et al. (2008)

5.3.6.1 Hauptrogenstein

Die Diskussion der Haupt- und Spurenelemente (Kapitel 5.3.4 und 5.3.5) belegt die marine Herkunft der höher mineralisierten NaCaCl-dominierten Thermalwässer aus dem Hauptrogenstein. Sie sind auf die Verdünnung von fossilem Meerwasser mit gering mineralisiertem, oberflächennahem Neubildungswasser zurückzuführen. Darüber hinaus sind die Wässer durch die Lösung von Calcit, Dolomit und Quarz sowie in geringem Maße durch die Lösung von Gips geprägt. Wie bereits in Abschnitt 5.3.4 erwähnt, ist das CaHCO₃-dominierte Wasser des Tiefbrunnens III aus Freiburg maßgeblich durch den karbonatischen Charakter des Aquifers, eine vergleichsweise geringe Fördertiefe und eine schwache Mineralisation geprägt. Bei der Modellierung wurde daher das Thermalwasser aus Freiburg (TB III) anstelle des oberflächennahen Neubildungswassers verwendet. Das Thermalwasser des Tiefbrunnens III aus Bad Bellingen weist die höchste Temperatur und die höchsten Lithium- und Bor-Gehalte aller untersuchter Hauptrogenstein-Wässer auf. Es stellt daher das am weitesten entwickelte Tiefenwasser dar und wurde bei der Modellierung simuliert.

Die Simulation des Bad Bellingen Wassers wurde in zwei Schritten durchgeführt. Im Ersten wurde das schwach mineralisierte Grundwasser (Freiburg TB III) bei einer Reaktionstemperatur von 39,1 °C mit 10 % Meerwasser gemischt. Hierdurch wurde die Chlorid-Konzentration des Thermalwassers dargestellt. Die Meerwasserzusammensetzung wird Millero et al. (2008) entnommen. Die Reaktionstemperatur entsprach der am Brunnenkopf gemessenen Wassertemperatur des Tiefbrunnens III aus Bad Bellingen. Im zweiten Schritt wurde die Mischung bei dem berechneten CO₂-Partialdruck (log(pCO₂) = -0,36) mit Calcit, Dolomit und Quarz ins Gleichgewicht gebracht. Die Wässer aus Bad Bellingen weisen eine schwache Calcit- und Dolomit-Übersättigung auf (Tabellen 18 und 19). Demnach wurde der Sättigungsindex dieser Minerale im Gleichgewicht auf 0,1 gesetzt. Die Sulfat-Konzentration wurde durch die Lösung von 1,5 mmol Gips eingestellt. Das simulierte Wasser weist verglichen mit dem Wasser der TB III aus Bad Bellingen etwas höhere Calcium- und Magnesium-

sowie etwas niedrigere Natrium- und Kalium-Konzentrationen auf. Dies ist wahrscheinlich auf einen typischen Versalzungsprozess zurückzuführen und wurde durch den Austausch von 15 mmol Calcium simuliert.

Abbildung 38a vergleicht das simulierte Wasser mit dem Thermalwasser des Tiefbrunnens III aus Bad Bellingen. Die Hauptelemente werden sehr gut wiedergegeben. Die größten Abweichungen zwischen 10 und 20 % weisen die Calcium-, Magnesium- und Kalium-Konzentrationen auf. Diese beruhen vermutlich auf einem komplexen Kationenaustausch. Alle anderen Inhaltsstoffe wurden mit einer Abweichung von maximal 3 % sehr gut simuliert. Die große Ähnlichkeit der beiden Wässer ist ein Indiz dafür, dass das Thermalwasser aus fossilem Meerwasser und aus der Lösung von Calcit, Dolomit sowie einem kleinen Anteil an Gips entsteht. Die Komponenten Natrium, Kalium und Chlorid sind mariner Herkunft. Dies gilt auch für den überwiegenden Anteil der Komponenten Magnesium und Sulfat. Calcium und der anorganische Kohlenstoff sind hingegen zu mehr als 70 % auf Lösungsprozesse zurückzuführen. Hierbei dominiert die Calcit-Lösung.

5.3.6.2 Oberer Muschelkalk

Die beprobten $\text{CaSO}_4\text{HCO}_3$ -dominierten Wässer des Oberen Muschelkalk sind nach Diskussion der Haupt- und Spurenelemente (Kapitel 5.3.4 und 5.3.5) maßgeblich durch die Lösung von Calcit, Dolomit und Anhydrit sowie die Gips-Löslichkeit geprägt. Hinzu kommen mit geringeren Anteilen die Verwitterung von Alkalifeldspat und Glimmer. Ausgangspunkt dieser Entwicklung ist die Thermalwasser-Neubildung durch meteorisches Wasser. Das Hauptrogenstein-Wasser des Tiefbrunnens III aus Freiburg wird aufgrund der schwachen Mineralisation und des karbonatisch geprägten Aquifers als gute Annäherung für das Neubildungswasser verwendet. Die Thermalwässer aus Bad Krozingen und aus Freiburg (TB I) sind sich sehr ähnlich. Aufgrund der höheren Temperatur wurde das Wasser aus Freiburg (TB I) als darzustellendes Tiefenwasser ausgewählt.

Ionenaustausch- und Verwitterungsprozesse sind für die Gehalte an Natrium, Kalium und Chlorid verantwortlich (Kapitel 5.3.4). Diese wurden von den reinen Lösungsprozessen separat betrachtet. Die Simulation wurde daher in zwei Schritten durchgeführt. Die Chlorid-Konzentration geht aus Ionenaustauschprozessen an verschiedenen Glimmern und aus deren Verwitterung hervor. Vereinfachend wurde für die Modellierung angenommen, dass es sich ausschließlich um Sorptions- und Verwitterungsprozesse des Minerals Muskovit handelt. Weiterhin wurde vereinfachend angenommen, dass bei diesen Prozessen neben der Bildung von Tonmineralen und Quarz vorwiegend Kalium und Chlorid freigesetzt werden. Demnach wurden die Sorptions- und Verwitterungsprozesse der Glimmer bei der Modellierung stark schematisiert als Lösung von KCl dargestellt. Die hohen Natrium-Konzentrationen sind Folge der Albit-Verwitterung. Im ersten Simulationsschritt wurden daher KCl gelöst (1,7 mmol) und Albit verwittert (17 mmol). Die Anteile wurden so gewählt, dass Natrium und Chlorid den Konzentrationen im Thermalwasser aus Freiburg (TB I) entsprechen. Im zweiten Simulationsschritt wurde das Wasser bei einer Reaktionstemperatur von 44,7 °C und einem logarithmischen CO_2 -Partialdruck von 0,05, die an das Thermalwasser aus Freiburg angepasst sind, mit den Mineralen Calcit, Quarz, Kaolinit und Gips ins Gleichgewicht gebracht. Da Dolomit im darzustellenden Wasser leicht untersättigt ist, wurde der SI auf -0,1 gesetzt.

In Abbildung 38b werden das simulierte Wasser und das Thermalwasser des Tiefbrunnens I aus Freiburg dargestellt. Die Wässer sind sich in ihrem Hauptelement-Chemismus sehr ähnlich. Die einzelnen Komponenten unterscheiden sich um maximal 4 %. Lediglich Magnesium weicht etwas

stärker ab. Die große Ähnlichkeit des simulierten Wassers mit dem Thermalwasser ist ein starkes Indiz für die diskutierte Entstehung. Es kann davon ausgegangen werden, dass Natrium, Kalium und Chlorid durch Verwitterungs- und Sorptionsprozesse der Feldspäte und Glimmer in das Wasser eingebracht werden. Calcium, Magnesium, Hydrogenkarbonat und Sulfat sind hingegen überwiegend auf die Lösung von Calcit, Dolomit und Anhydrit sowie auf die Gips-Löslichkeit zurückzuführen.

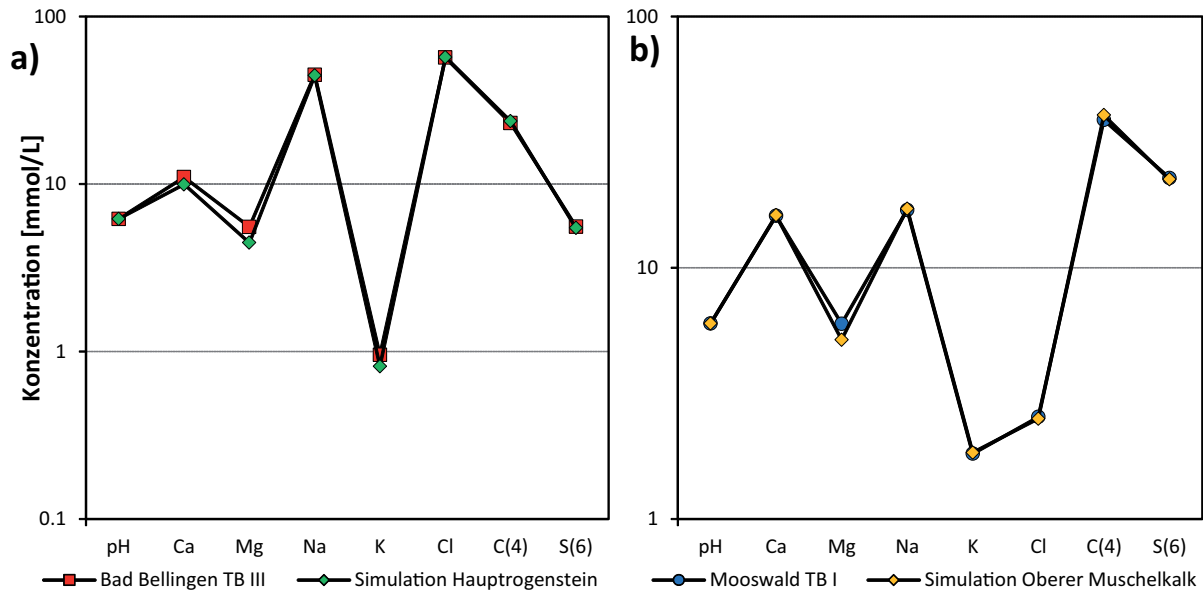


Abbildung 38: Vergleich der chemischen Zusammensetzung der simulierten Wässer mit den Thermalwässern aus (a) dem Hauptrogenstein und (b) dem Oberen Muschelkalk (südlicher ORG).

6 Schlussfolgerungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein störungsbedingter Tiefenwasser-Aufstieg im oberflächennahen Grundwasser des ORG detektiert. Das Tiefenwasser wurde durch die Entwicklung eines Multimethoden-Ansatzes bestehend aus der Analytik von Haupt- und Spurenelementen einschließlich der Seltenerdelemente sowie der $^3\text{He}/^4\text{He}$ - und $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse nachgewiesen, quantifiziert und bezüglich seiner Genese charakterisiert. Der Nachweis belegt die gute Eignung des Multimethodenansatzes zur Detektion aufsteigender Tiefenwässer. Der Aufstieg ist Folge lokal erhöhter Reservoir-Permeabilitäten tiefer Grundwasserleiter. Regionen, die durch einen solchen Tiefenwasser-Aufstieg charakterisiert sind, werden im Hinblick auf weiterführende geothermische Prospektionen als bevorzugte Regionen mit hohem Potential angesehen. Im Vorlauf geplanter geothermischer Erkundungen wird daher die Anwendung der hydrogeochemischen Methodenkombination zur Eingrenzung des relevanten Gebietes und somit zur Kostenreduktion und zur Verringerung des Fündigkeitsrisikos empfohlen.

Das untersuchte oberflächennahe Grundwasser ist durch eine Vielzahl anthropogener und geogener Quellen beeinflusst. Hierzu zählen unter anderem Einträge durch tertiäre Evaporite, Rotliegend-Gesteine und das kristalline Grundgebirge. Zur detaillierten Diskussion des aufsteigenden Tiefenwassers wurden die Beeinflussungen durch Anwendung des Multimethodenansatzes zunächst charakterisiert und gegeneinander abgegrenzt.

Das oberflächennahe Grundwasser ist, sofern kein anthropogener oder geogener Eintrag vorliegt, vorwiegend auf den quartären Grundwasserleiter, die meteorische Grundwasser-Neubildung und die Infiltration aus dem Rhein zurückzuführen und weist folgende Charakteristika auf:

- Es ist gering mineralisiert, CaHCO_3 -dominiert und durch die Calcit- und Dolomit-Lösung sowie die Pyrit-Verwitterung geprägt. Der sedimentäre Charakter wird durch die unauffällige Europium-Signatur bestätigt.
- Die Infiltration aus dem Rhein wird durch die nach NW bis NNW orientierte Grundwasserfließrichtung im Grabenzentrum ermöglicht. Die Infiltration ist durch niedrige Konzentrationen relevanter Haupt- und Spurenelemente sowie niedriger $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ - und $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ -Verhältnisse charakterisiert und in unmittelbarer Entfernung zum Rhein am stärksten ausgeprägt.
- Cer-Konzentrationen und -Speziesverteilungen eignen sich gut als Indikator zur Bestimmung des Redoxmilieus. Unter anoxischen Bedingungen ist Ce^{3+} dominant, unter oxischen Bedingungen Ce^{4+} . Letzteres tendiert zur Adsorption an Tonmineralen und generiert negative Cer-Anomalien.

Geogene und anthropogene Einträge, die keine Versalzung zur Folge haben, wurden durch die Kombination aus SEE-, Strontium-, Bor- und Lithium-Signaturen detektiert und weisen folgende Charakteristika auf:

- Anhand der SEE-Muster wurden sedimentär- und kristallin-geprägte Abschnitte des hydrogeologischen Einzugsgebietes untergliedert:
 - Unauffällige Europium-Signaturen und hohe $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ -Verhältnisse im Grabenzentrum kennzeichnen sedimentäre Bedingungen.
 - Niedrige $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ -Verhältnisse und variable Europium-Anomalien am östlichen Grabenrand charakterisieren den Einfluss von kristallinem Material aus dem Südschwarzwald sowie die dortige Grundwasserneubildung. Gneis-dominierte

Einzugsgebiete werden durch positive Europium-Anomalien von den Granit-Gneis-Mischaquifern unterschieden.

- Im Kontakt mit oberflächennahen Gesteinen des Rotliegenden ist das Grundwasser durch hohe Sr-, B- und Li-Konzentrationen und ein hohes $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis geprägt.
- Anthropogene Einträge werden anhand von hohen SEE-Konzentrationen, hohen $\text{Er}_{\text{SN}}/\text{Nd}_{\text{SN}}$ - und niedrigen $\text{Y}_{\text{SN}}/\text{Ho}_{\text{SN}}$ -Verhältnissen sowie positiven Gadolinium-Anomalien detektiert. Im nördlichen ORG sind sie auf das Einleiten von Abwässern der Wasser- und Klärwerke Groß-Gerau in das Grundwasser zurückzuführen.

Das untersuchte Grundwasser des südlichen ORG ist unabhängig von einem störungsbedingtem Tiefenfluid-Aufstieg durch geogene und anthropogene Einträge lokal versalzen. Dies hat hohe Konzentrationen an Natrium und Chlorid sowie weiterer Haupt- und Spurenelemente zur Folge. Die Einträge sind voneinander unabhängig und wurden durch den Multimethodenansatz nachgewiesen und gegeneinander abgegrenzt:

- Die anthropogene Kontamination basiert auf dem Abbau oligozäner Evaporite zur Kalium-Gewinnung. Sie wird in den Eintrag aus Absetzbecken auf französischer Seite und auf die Laugung von Abraumhalden auf deutscher Seite untergliedert:
 - Die Versalzung durch den Einfluss hochsalinärer Fluide der französischen Absetzbecken hat eine regionale Verbreitung zur Folge. Sie ist durch sehr hohe Salinitäten in Kombination mit sehr hohen Natrium- und Chlorid- sowie hohen Kalium-, Strontium-, Lithium- und Bor-Konzentrationen charakterisiert.
 - Die Grundwasser-Kontamination durch die Abraumhalden ist nur lokal ausgeprägt. In Relation zu der Salinität weisen die Wässer die höchsten Kalium-, Lithium- und Bor-Konzentrationen auf und können so von den anderen Einträgen abgegrenzt werden.
- Die geogene Versalzung ist auf den Weinstetter Salzdiapir zurückzuführen, nur lokal ausgeprägt und weist im Vergleich mit den anthropogenen Kontaminationen die geringsten Salinitäten auf. Kalium-, Lithium- und Bor-Konzentrationen sind gegenüber den Hintergrundwerten nicht signifikant erhöht.

Zur präzisen Charakterisierung der Genese der aufsteigenden Tiefenwässer ist ein ausgeprägtes Verständnis hinsichtlich der Entstehung und Entwicklung verschiedener Tiefenwässer notwendig. Aus diesem Grund wurden ergänzend zu den oberflächennahen Grundwässern natürlich austretende und an Bohrungen geförderte Thermalwässer untersucht:

- Die Thermalwässer wurden aus mesozoischen und känozoischen Grundwasserleitern des nördlichen und südlichen ORG aus maximalen Tiefen von 400 bis 1200 m Tiefe gefördert. Sie weisen einen tiefenabhängigen Trend bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der Salinität auf. Oberflächennahe Wässer sind vorwiegend CaHCO_3 -dominiert und gering salinar. Mit zunehmender Tiefe des Grundwasserleiters steigen die Salinität des Wassers und die Dominanz von Natrium und Chlorid gegenüber Calcium und Hydrogenkarbonat. Analog führt dies zu höheren Konzentrationen der Spurenelemente Strontium, Lithium und Bor und zu niedrigeren Mg/Li-Verhältnissen.
- Die Wässer des Oberen Muschelkalk sind $\text{CaSO}_4\text{HCO}_3$ -dominiert und durch die Lösung von Calcit, Dolomit und Anhydrit geprägt. Hohe $(\text{Na}+\text{K})/\text{Cl}^-$ und niedrige Cl^-/Br^- -Verhältnisse lassen auf die Verwitterung von Alkalifeldspat und Glimmer schließen. Ein signifikanter Eintrag von fossilem Meerwasser wird ausgeschlossen. Infolge hoher Hydrogenkarbonat- und Eisen-Konzentrationen sind die Wässer an den schweren SEE stark angereichert. Karbonate

stellen bedeutsame Liganden mit einer bevorzugten Komplexierung der schweren SEE dar. Die hohen Eisen-Konzentrationen sind anteilig auf die Lösung von Eisen-Oxiden und -Hydroxiden zurückzuführen. Sie sind wichtige Sorbenten, die bevorzugt schwere SEE sorbieren. Durch Lösung der Eisen-Oxide und -Hydroxide kommt es zu einer Anreicherung der schweren SEE im Wasser.

- Die salinaren Hauptrogenstein-Wässer sind NaCaCl-dominiert und aus drei Komponenten zusammengesetzt: Meteorisches Wasser führt zur Thermalwasser-Neubildung. Die hohen Konzentrationen an Na, K, Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻ und B sind auf fossiles Meerwasser zurückzuführen. Die Anteile betragen etwa 90 % Neubildungswassers und 10 % fossiles Meerwasser. Hohe Gehalte an Ca, Mg, Sr und HCO₃⁻ resultieren aus der Calcit- und Dolomit-Lösung.
- Das tertiäre Thermalwasser aus Weinheim stellt ein typisches, reifes Tiefenwasser des ORG dar. Die Salinität ist mit mehr als 100 g/L sehr hoch und beträgt im Vergleich mit den Salinitäten der untersuchten Wässer aus dem Hauptrogenstein und dem Oberen Muschelkalk etwa das Zwanzigfache. Anhand der Na/Cl⁻- und Cl⁻/Br⁻-Verhältnisse sowie der SEE-Muster ist das Tiefenwasser auf fossiles Meerwasser zurückzuführen. Dies deutet auf die Herkunft aus einem tieferen, (nicht-fluviatilen,) marinen Grundwasserleiter hin. Das kristalline Grundgebirge, das permische Rotliegende und obereozäne bis mittelmiozäne marine Sedimente kommen hierfür in Frage. An der westlichen Hauptgrabenrand-Störung steigt das Wasser in fluviatile Sedimente des Obermiozän auf und wird dort in einer Fallenstruktur gefangen. Bei dem Aufstieg kommt zu einer geringen Halit-Lösung.
- Anhand der Mg/Li- und der Y_{SN}/Ho_{SN}-Verhältnisse werden der Entwicklungsgrad und der Anteil an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen der Tiefenwässer abgeschätzt. Niedrige Mg/Li- und hohe Y_{SN}/Ho_{SN}-Verhältnisse weisen auf reife, hochsalinare, NaCl-dominierte Tiefenwässer mit höheren Anteilen an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen hin. Die Wässer des Oberen Muschelkalk sind stark von dem karbonatischen Charakter des Aquifers abhängig. Sie weisen nur geringe Anteile von Wechselwirkungen mit silikatischen Mineralen auf und sind im Vergleich mit den untersuchten Thermalwässern aus dem Hauptrogenstein und dem Tertiär die am geringsten entwickelten Tiefenwässer. Die Hauptrogenstein-Wässer stellen reifere Wässer dar. Sie sind durch höhere Anteile an Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen geprägt und von der karbonatischen Zusammensetzung des Aquifers partiell unabhängig. Im Vergleich mit den untersuchten Thermalwässern aus dem Hauptrogenstein und dem Oberen Muschelkalk wurde das tertiäre Wasser aus der größten Tiefe gefördert. Es stellt dementsprechend das am weitesten entwickelte Tiefenwasser dar, ist NaCl-dominiert und weist die höchste Salinität auf.
- Die Genese der Thermalwässer des südlichen ORG wurde durch eine hydrogeochemische Modellierung mit *PHREEQC Interactive* überprüft. Die Wässer wurden sehr gut simuliert und die postulierte Entstehung somit verifiziert.
- Der regionale geothermische Gradient des südlichen ORG wird anhand der gemessenen Temperaturen der Thermalwässer des Oberen Muschelkalk und des Hauptrogenstein auf 45 °C/km berechnet.

Die Wässer weisen eine schwache Quarz-Übersättigung auf. Diese deutet auf eine Abweichung zwischen den am Brunnenkopf gemessenen Temperaturen und den Reservoir-Temperaturen hin. Auf Grundlage der Quarzsättigung wurden die Reservoir-Temperaturen mit *PHREEQC Interactive* bestimmt. Sie liegen ~ 8 °C oberhalb der gemessenen Temperaturen. Der hierauf basierende geothermische Gradient ist sehr hoch und wenig

plausibel. Er resultiert aus der Überschätzung der Reservoir-Temperaturen infolge des Eintrags metastabiler Kieselsäure aus tieferen Aquiferen.

Im Bereich der westlichen Hauptgrabenrand-Störung des nördlichen ORG steigt ein Tiefenwasser störungsbedingt in das oberflächennahe Grundwasser auf. Der Aufstieg wurde lokalisiert, räumlich eingegrenzt und das Tiefenwasser quantifiziert. Die Auswirkungen des Aufstiegs auf das Grundwasser wurden identifiziert und die Entstehung und Entwicklung des Tiefenfluides abgeschätzt:

- Der Eintrag von Tiefenwasser in das oberflächennahe Grundwasser hat eine lokale Versalzung mit hohen Natrium-, Chlorid-, Strontium- und Bromid-Konzentrationen sowie erhöhten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - und $^3\text{He}/^4\text{He}$ -Verhältnissen zur Folge. Kationenaustauschprozesse bewirken eine Calcium-Anreicherung. Die Seltenerdelemente eignen sich an diesem Standort nicht zur Detektion des Tiefenwasser-Aufstiegs.
- Aus den Sr- und He-Isotopenverhältnissen wurde der Tiefenwasser-Anteil auf 1,5 bis 5 % abgeschätzt. Hieraus wurden die molaren Na/Cl^- - und Cl^-/Br^- -Verhältnisse des aufsteigenden Tiefenwassers berechnet. Diese weichen nur geringfügig von den Verhältnissen in fossilem Meerwasser ab und zeigen eine genetische Verwandtschaft auf.
- Der Beitrag von Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen an der Gesamtsalinität des Tiefenwassers wurde aufgrund des niedrigen Na/Cl^- -Verhältnisses als gering erachtet. Das im Vergleich zu Meerwasser leicht erhöhte Cl^-/Br^- -Verhältnis ist durch eine geringe Fraktion aus der Lösung von Halit bedingt. Aus den Verhältnissen wurden die Anteile der Eintragsquellen quantitativ abgeschätzt: 95 % resultieren aus fossilem Meerwasser und 5 % aus der Halit-Lösung. Diese Interpretation steht in deutlichem Gegensatz zur bis dato gültigen Annahme, dass die Salinität des Tiefenwassers hauptsächlich auf der Halit-Lösung miozäner Sedimente beruht. Durch die im Verbundprojekt TRACE generierte Datenlage wurde diese Annahme widerlegt.
- Die Entstehung des versalzene Grundwassers wurde mit *PHREEQC Interactive* hydrogeochemisch modelliert. Durch die Mischung von 4 % Meerwasser mit oberflächennahem Grundwasser, der Lösung von Halit und der Simulation eines Kationenaustauschprozesses wurde das versalzene Grundwasser gut dargestellt. Die diskutierte Entstehung und Entwicklung des Tiefenwassers wurden somit verifiziert.
- Alternativ wurde das versalzene Grundwasser durch die Mischung von 3 % des känozoischen Thermalwassers, der Fällung von Halit und der Simulation eines Kationenaustauschprozesses gut dargestellt. Dies zeigt die geochemische Ähnlichkeit und mögliche genetische Verwandtschaften des aufsteigenden Tiefenwassers mit dem Thermalwasser auf.
- Auf Grundlage der Ergebnisse dieser Arbeit wird eine weiterführende geothermische Prospektion im Bereich des Tiefenfluid-Aufstiegs empfohlen und als erfolgsversprechend erachtet. Das Fündigkeitsrisiko wird im Vergleich mit angrenzenden Gebieten ohne nachweisbaren Tiefenwasser-Aufstieg als gering erachtet.
- Ferner belegen die Ergebnisse die gute Eignung des Multimethodenansatzes zur Detektion aufsteigender Tiefenwässer im Vorlauf der klassischen geothermischen Prospektion. Die Methodik kann dementsprechend auf weitere Regionen im ORG übertragen werden.

Das untersuchte Grundwasser des südlichen ORG ist ausnahmslos durch atmosphärische Helium- und quartäre Strontium-Isotopen-Signaturen charakterisiert. Der Aufstieg eines Tiefenwassers bis in oberflächennahe Bereiche ist dementsprechend nicht nachweisbar. Möglicherweise ist er durch eine hydraulisch inaktive Störungszone vollständig oder teilweise verhindert. Im Hinblick auf

weiterführende geothermische Prospektionen wird daher für das Gebiet keine Empfehlung ausgesprochen. Allerdings kann und wird anhand der Ergebnisse dieser Arbeit nicht von weiteren Untersuchungen abgeraten.

7 Literaturverzeichnis

Agemar, T., Brunken, J., Jodocy, M., Schellschmidt, R., Schulz, R. & Stober, I. (2013). Untergrundtemperaturen in Baden-Württemberg. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften* 164(1): 49-62.

Anderle, H. J. (1974). Block tectonic interrelations between northern Upper Rhine Graben and southern Taunus mountains. *Approaches to Taphrogenesis*. Illies, H. and Fuchs, K. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller): 243–252.

Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A. Balkema, Rotterdam, Netherlands: 649.

Aquilina, L., Pauwels, H., Genter, A. & Fouillac, C. (1997). Water-rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine Graben: Geochemical investigation of a geothermal reservoir. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61: 4281 - 4295.

Aubert, D., Stille, P., Probst, A., Gauthier-Lafaye, F., Pourcelot, L. & Del Nero, M. (2002). Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66(19): 3339-3350.

Barbier, E. (1997). Nature and technology of geothermal energy: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 1(1/2): 1-69.

Bartz, J. (1982). Quartär und Jungtertiär II im Oberrheingraben im Großraum Karlsruhe. - *Geol. Jahrbuch Reihe A Band A 63*. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Hannover: 237.

Bau, M. & Dulski, P. (1995). Comparative study of yttrium and rare-earth element behaviours in fluorine-rich hydrothermal fluids. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 119: 213-223.

Bau, M. & Möller, P. (1992). Rare earth element fractionation in metamorphogenic hydrothermal Calcite, Magnesite and Siderite. *Mineralogy and Petrology* 45: 231-246.

Bauer, M., Eichinger, L., Elsass, P., Kloppmann, W. & Wirsing, G. (2005). Isotopic and hydrochemical studies of groundwater flow and salinity in the Southern Upper Rhine Graben. *International Journal of Earth Sciences* 94: 565-579.

Bender, K. (1995). Herkunft und Entstehung der Mineral- und Thermalwässer im nördlichen Schwarzwald. Dissertation Naturwissenschaftlich - Mathematische Gesamtfakultät Heidelberg, Universität Heidelberg: 145.

Biddau, R., Bensimon, M., Cidu, R. & Parriaux, A. (2009). Rare earth elements in groundwater from different Alpine aquifers. *Chemie der Erde* 69: 327-339.

Birke, M., Demetriades, A., De Vivo, B., Rauch, U., Harazim, B., Lorenz, H. & Glatte, W. (2010). Major and trace elements in German bottled water, their regional distribution, and accordance with national and international standards. *Journal of Geochemical Exploration* 107(3): 245-271.

Bram, K., Wirsing, G., Brost, E., Elsass, P. & Wonik, T. (2005). Kombinierte geophysikalische Erkundung der Aquifergeometrie und der Chloridverbreitung im quartären Grundwasserleiter des südlichen Oberrheingrabens zwischen Breisach und Fessenheim. *Ber. Naturforschung Ges. Freiburg i. Br.* 95(1): 47 - 69.

Bucher, K., Zhu, Y. & Stober, I. (2009). Groundwater in fractured crystalline rocks, the Clara mine, Black Forest (Germany). *International Journal of Earth Sciences* 98: 1727-1739.

Cathelineau, M. & Boiron, M.-C. (2010). Downward penetration and mixing of sedimentary brines and dilute hot waters at 5 km depth in the granite basement at Soultz-sous-Forêts (Rhine graben, France). *Comptes Rendus Geoscience* 342: 560-565.

- Clauser, C. & Villinger, H. (1990). Analysis of conductive and convective heat transfer in a sedimentary basin, demonstrated for the Rhinegraben. *Geophysics Journal International* 100: 393-414.
- Davis, S. N., Wittemore, D. O. & Fabryka-Martin, J. (1998). Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Groundwater* 36(2): 338-350.
- Dèzes, P., Schmid, S. M. & Ziegler, P. A. (2004). Evolution of the European Cenozoic Rift System: interaction of the Alpine and Pyrenean orogens with their foreland lithosphere. *Tectonophysics* 389(1-2): 1-33.
- Dia, A., Olivié-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J. & Curmi, P. (2000). The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64: 4131-4151.
- Durand, S., Chabaux, F., Rihs, S., Düringer, P. & Elsass, P. (2005). U isotope ratios as tracers of groundwater inputs into surface waters: Example of the Upper Rhine hydrosystem. *Chemical Geology* 220: 1-19.
- Doehl, F. & Olbrecht, W. (1974). An Isobath Map of the Tertiary Base in the Rhinegraben. *Approaches to Taphrogenesis*. Illies, H. and Fuchs, K. Stuttgart, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller): 71-72.
- DVGW (2011). Grundsätze der Grundwasserprobenahme aus Grundwassermessstellen. Technische Regel - Arbeitsblatt. DVWG Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V. - Technisch-wissenschaftlicher Verein. DVGW 112 (A): 33.
- Edmunds, W. M., Kay, R. L. & McCartney, R. A. (1985). Origin of Saline Groundwaters in the Carnmenellis Granite (Cornwall, U. K.): Natural Processes and Reaction during Hot Dry Rock Reservoir Circulation. *Chemical Geology* 49: 287-301.
- Elbaz-Poulichet, E. & Dupuy, C. (1999). Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Applied Geochemistry* 14: 1063-1072.
- Elbaz-Poulichet, E., Seidel, J.-L. & Othoniel, C. (2002). Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Research* 36: 1102-1105.
- Ellwanger, D., unter Mitarbeit von Lämmermann-Barthel, J. & Neeb, I. (2003). Eine landschaftsübergreifende Lockergesteinsgliederung vom Alpenrand zum Oberrhein. Schirmer, W. (Hg.) Münster – GeoArchaeoRhein 4: 81-124.
- Eßlinger, G. (1968). Rezente Bodenbewegungen über dem Salinar des südlichen Oberrheintals. Dissertation Technische Universität Berlin, Berlin: 86.
- Fontes, J. C. & Matray, J. M. (1993). Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France 1. Brines associated with Triassic salts. *Chemical Geology* 109(1-4): 149-175.
- Fournier, R. O. & Potter, R. W. (1982). An equation correlating the solubility of quartz in water from 25° to 900°C at pressures up to 10,000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46(10): 1969-1973.
- Fritz, P. & Frape, S. K. (1982). Saline Groundwaters in the Canadian Shield - A First Overview. *Chemical Geology* 36: 179-190.
- Freundt, F., Al Najem, S., Aeschbach-Hertig, W., Isenbeck-Schröter, M., Schmidt, G., Kraml, M. & Grobe, R. (2014). A multi-tracer approach for the exploration of deep geothermal energy potential and fault zone characterisation, applied in the Upper Rhine Graben. European Geosciences Union, General Assembly 2014, 27 April - 02 May 2014, Vienna, Austria, EGU2014-13059
- Fuge, R. (1988). Sources of halogens in the environment, influences on human and animal health. *Environmental Geochemistry and Health* 10(2): 51-61.

- Furtak, H. & Langguth, H. R. (1967). Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. Intern. Assoc. Hydrogeol. 7: 89-96.
- Genter, A., Evans, K., Cuenot, N., Fritsch, D. & Sanjuan, B. (2010). Contribution of the exploration of deep crystalline fractured reservoir of Soultz to the knowledge of enhanced geothermal systems (EGS). Comptes Rendus - Geoscience 342(7-8): 502-516.
- Geyer, O. F., Gwinner, M. P. (2011). Geologie von Baden-Württemberg. 5. Auflage. Geyer, M., Nitsch, E. & Simon, T. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart: 627.
- Göb, S., Loges, A., Nolde, N., Bau, M., Jacob, D. E. & Markl, G. (2013). Major and trace element compositions (including REE) of mineral, thermal, mine and surface waters in SW Germany and implications for water-rock interaction. Applied Geochemistry 33: 127-152.
- Goldstein, S. J. & Jacobsen, S. B. (1988). Rare earth elements in river waters. Earth and Planetary Science Letters 89: 35-47.
- Grobe, M., Machel, H. G. & Heuser, H. (2000). Origin and evolution of saline groundwater in the Münsterland Cretaceous Basin, Germany: oxygen, hydrogen, and strontium isotope evidence. Journal of Geochemical Exploration 69-70: 5-9.
- Haimberger, R., Hoppe, A. & Schäfer, A. (2005). High-resolution seismic survey on the Rhine River in the northern Upper Rhine Graben. International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau) 94: 657-668.
- Hannigan, R. E. (2005). Rare earth, major, and trace element geochemistry of surface and geothermal waters from the Taupo Volcanic Zone, North Island New Zealand. Rare earth elements in groundwater flow systems. Johannesson, K. H. Dordrecht, The Netherlands, Water Science and Technology Library. 51: 67-88.
- He, K., Stober, I. & Bucher, K. (1999). Chemical evolution of thermal waters from limestone aquifers of the Southern Upper Rhine Valley. Applied Geochemistry 14: 223-235.
- Heimburger, A., Tharaud, M., Monna, F., Losno, R., Desboeufs, K. & Nguyen, E. B. (2013). SLRS-5 Elemental Concentrations of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5 / SLRS-4 Ratios. Geostandards and Geoanalytical Research 37(1): 77-85.
- Hem, J. D. (1985). Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. United States Geological Survey Water-Supply Paper 2254: 263.
- Henningsen, D. & Katzung, G. (2006). Einführung in die Geologie Deutschlands. 7. Auflage. Spektrum Akademischer Verlag. München: 234.
- HGK (1977): Hydrogeologische Karte von Baden-Württemberg - Oberrheingebiet Bereich Kaiserstuhl - Markgräflerland mit Erläuterungen. Geologisches Landesamt und Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Freiburg im Breisgau, Karlsruhe: 7 Abb., 5 Tab., 6 Karten, 65 S..
- HGK (1999): Hydrogeologische Kartierung und Grundwasserbewirtschaftung Rhein-Neckar-Raum, Fortschreibung 1983-1989. Ministerium für Umwelt und Verkehr Baden-Württemberg; Hessisches Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft und Forsten, Ministerium für Umwelt und Forsten Rheinland-Pfalz; Stuttgart, Wiesbaden, Mainz: 71 Abb., 23 Tab., 18 Karten, 155 S..
- Hölting, B. (1969). Die Ionenverhältnisse in den Mineralwässern Hessens. Notizblatt hessisches Landesamt für Bodenforschung 97: 333-351.
- Hölting B., (1977). Bemerkungen zur Herkunft der Salinarwässer am Taunusrand. Geologischer Jahresband Hessen 105: 211-221.
- Hoselmann, C. & Lehné, R. (2012). Neue Lithostratigraphie und ein geologisches 3D-Modell des nördlichen Oberrheingrabens, Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie: 12.

- Hüttner, R. & Schreiner, A. (1989). Geologische Übersichtskarte von Baden-Württemberg. Maßstab: 1:500000. Geologisches Landesamt Baden-Württemberg.
- Illies, J. H., & Fuchs, K. (1974), Approaches to Taphrogenesis. Proceedings of an International Symposium held in Karlsruhe April, 13-15, 1972. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) Stuttgart: 460.
- Johannesson, K. H., Cortés, A., Alfredo Ramos Leal, J., Ramírez, A. G. & Durazo, J. (2005). Geochemistry of rare earth elements in groundwaters from a rhyolite aquifer, Central México. Rare earth elements in groundwater flow systems. Johannesson, K. H. Dordrecht, The Netherlands, Water Science and Technology Library. 51: 187-222.
- Kharaka, Y. K. & Mariner, R. H. (1989). Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. Naeser N. D., Mc Culloh, T. H. (eds) Thermal history of sedimentary basins. Springer, Berlin Heidelberg New York: 99-117.
- Königer, P., Uhlenbrook, S., Leibundgut, C., Jaeger, L. & Mayer, H. (2001). Isotope hydrological investigation on groundwater origin in the flood plain of the Upper Rhine Valley. Seiler & Wohnlich (eds) New approaches characterizing groundwater flow. Swets Zeitlinger Lisse: 363-366.
- Kulaksiz, S. & Bau, M. (2007). Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. Earth and Planetary Science Letters 260: 361-371.
- Kulaksiz, S. & Bau, M. (2011a). Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. Applied Geochemistry 26: 1877-1885.
- Kulaksiz, S. & Bau, M. (2011b). Rare earth elements in the Rhine River, Germany: First case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. Environment International 37: 973-979.
- Lampe, C. & Person, M. (2000). Episodic hydrothermal fluid flow in the Upper Rhinegraben (Germany). Journal of Geochemical Exploration 69-70: 37-40.
- Lang, U., Gudera, T., Elsass, P. & Wirsing, G. (2005). Numerical modelling of chloride propagation in the quaternary aquifer of the southern Upper Rhine Graben. International Journal of Earth Sciences (Geologische Rundschau) 94: 550-564.
- Leybourne, M. I., Goodfellow, W. D., Boyle, D. R. & Hall, G. M. (2000). Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. Applied Geochemistry 15: 695-723.
- Lier, J. A. v., Bruyn, P. L. d. & Overbeek, J. T. G. (1960). The Solubility of Quartz. Journal of Physical Chemistry 64(11): 1675-1682.
- Loges, A., Wagner, T., Kirnbauer, T., Göb, S., Bau, M., Berner, Z. & Markl, G. (2012). Source and origin of active and fossil thermal spring systems, northern Upper Rhine Graben, Germany. Applied Geochemistry 27: 1153-1169.
- Lorenz, G. D. (2002). Diagenese der känozoischen Sedimente des Oberrheingrabens als Hinweis der tertiären Fluidentwicklung. Dissertation Naturwissenschaftlich - Mathematische Gesamtfakultät Heidelberg, Universität Heidelberg: 131.
- Lotz, U. (2013). Geothermieprojekt Brühl: Erfolgreiches Ende einer Odyssee - Herausforderungen an Geothermieprojekte in Baden-Württemberg - 9. Internationale Geothermiekonferenz, 15. - 17. Mai 2013, Freiburg

- LUBW 2006: Hydrogeologischer Bau und hydraulische Eigenschaften - INTERREG III A-Projekt MoNit „Modellierung der Grundwasserbelastung durch Nitrat im Oberrheingraben“. Landesamt für Umwelt, Messungen und Naturschutz, Karlsruhe: 162.
- Lucas, Y., Schmitt, A. D., Chabaux, F., Clément, A., Fritz, B., Elsass, P. & Durand, S. (2010). Geochemical tracing and hydrogeochemical modelling of water-rock interactions during salinization of alluvial groundwater (Upper Rhine Valley, France). *Applied Geochemistry* 25: 1644-1663.
- Ludwig, F., Stober, I. & Bucher, K. (2011). Hydrochemical Groundwater Evolution in the Bunter Sandstone Sequence of the Odenwald Mountain Range, Germany: A Laboratory and Field Study. *Aquatic Geochemistry* 17: 165-193.
- Lutz, H., Lorenz, V., Engel, T., Häfner, F. & Haneke, J. (2013). Paleogene phreatomagmatic volcanism on the western main fault of the northern Upper Rhine Graben (Kisselwörth diatreme and Nierstein–Astheim Volcanic System, Germany). *Bulletin of Volcanology* 75(7): 741-741.
- Marell, D. (1989). Das Rotliegend zwischen Odenwald und Taunus. *Geologische Abhandlungen Hessen* 89: 1-128.
- May, F., Hoernes, S. & Neugebauer, H. J. (1996). Genesis and distribution of mineral waters as a consequence of recent lithospheric dynamics: the Rhenish Massif, Central Europe. *Geologische Rundschau* 85: 782-799.
- Michard, A. (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53: 745-750.
- Millero, F. J., Feistel, R., Wright, D. G. & McDougall, T. J. (2008). The composition of Standard Seawater and the definition of the Reference-Composition Salinity Scale. *Deep-Sea Research I* 55: 50-72.
- Möller, P., Dulski, P., Savascin, Y. & Conrad, M. (2004). Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin. *Chemical Geology* 206: 97-118.
- Möller, P., Stober, I. & Dulski, P. (1997). Seltenerdelement-, Yttrium-Gehalte und Bleiisotope In Thermal- und Mineralwässern des Schwarzwaldes. *Grundwasser* 3: 15.
- Möller, P., Dulski, P. & Morteani, G. (2003). Partitioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquid and vapor of Larderello-Travale Geothermal Field, Tuscany (Central Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67(2): 171-183.
- Möller, P., Woith, H., Dulski, P., Lüders, V., Erzinger, J., Kämpf, H., Pekdeger, A., Hansen, B., Lodemann, M. & Banks, D. (2005). Main and trace elements in KTB-VB fluid: Composition and hints to its origin. *Geofluids* 5: 28-41.
- Moosherr, P. (unv.). Hydrogeochemische Charakterisierung von Thermalwässern des südlichen Oberrheingrabens. Bachelorarbeit Universität Heidelberg, Heidelberg: 58.
- Morey, G. W., Fournier, R. O. & Rowe, J. J. (1962). The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25° to 300° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 26(10): 1029-1043.
- Négre, Ph. (1999). Geochemical study in a granitic area, the Margeride, France: chemical element behavior and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr constraints. *Aquatic Geochemistry* 5: 125-165.
- Neuwirth, F. (unv.) Hydrogeochemische Charakterisierung des oberflächennahen Grundwassers im südlichen Oberrheingraben. Masterarbeit Universität Heidelberg, Heidelberg: 88.
- Nölte, J. (2002). ICP Emissionsspektroskopie für Praktiker – Grundlagen, Methodenentwicklung, Anwendungsbeispiele. WILEY-VC Verlag GmbH, Weinheim: 285.

- Oesterle, F.-P. (1974). Radiogenes Strontium in Salzlagerstätten – Am Beispiel der Oberrheinischen Lagerstätte und der von Neuhof-Ellers. Dissertation Universität Heidelberg, Heidelberg: 174.
- Parkhurst, D. L. & Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259: 310.
- Pauwels, H., Fouillac, C. & Fouillac, A.-M. (1993). Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the Upper Rhine Graben: Origin of compounds and water-rock interactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57: 2737-2749.
- Petelet-Giraud, E., Klaver, G. & Negrel, P. (2009). Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin): Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. *Journal of Hydrology* 369(3-4): 336-349.
- Peters, G., Buchmann, T. J., Connolly, P., van Balen, R. T., Wenzel, F. & Cloetingh, S. A. P. L. (2005). Interplay between tectonic, fluvial and erosional processes along the Western Border Fault of the northern Upper Rhine Graben, Germany. *Tectonophysics* 406: 39-66.
- Peters, G. & van Balen, R. T. (2007). Pleistocene tectonics inferred from fluvial terraces of the northern Upper Rhine Graben, Germany. *Tectonophysics* 430: 41-65.
- Plum, H., Dietze, G., Armbruster, V. and Wirsing, G. (2009). Natürliche geogene Grundwasserbeschaffenheit in Baden-Württemberg. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 14: 277-286.
- Plumlee, G. S., Smith, K. S., Montour, M. R., Ficklin, W. H. & Mosier, E. L. (1999). Geologic Controls on the Composition of Natural Waters and Mine Waters Draining Diverse Mineral-Deposit Types. *Reviews in Economic Geology* 6A and 6B: 373-436.
- Pribnow, D. & Schellschmidt, R. (2000). Thermal Tracking of Upper Crustal Fluid Flow in the Rhine Graben. *Geophysical Research Letters* 27(13): 1957-1960.
- Protano, G. & Riccobono, F. (2002). High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu–Pb–Zn mining area. *Environmental Pollution* 117: 499-514.
- Rimstidt, J. D. (1997). Quartz solubility at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61(13): 2553-2558.
- Rothe, P. (2005): Die Geologie Deutschlands: 48 Landschaften im Portrait. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt: 240.
- RPF / LGRB (2008). Hydrogeologischer Bau und Aquifereigenschaften der Lockergesteine im Oberrheingraben (Baden-Württemberg). Regierungspräsidium Freiburg / Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg. LGRB-Inform. Freiburg i. Br.
- Sanjuan, B., Millot, R., Dezayes, C. & Brach, M. (2010). Main characteristics of the deep geothermal brine (5 km) at Soultz-sous-Forêts (France) determined using geochemical and tracer test data. *Comptes Rendus Geoscience* 342: 546-559.
- Schloz, W. & Stober, I. (2006). Mineral-, Heil- und Thermalwässer, Solen und Sauerlinge in Baden-Württemberg – kurze Erläuterungen zur Karte. Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau, Freiburg: 47.
- Schmidt, G., Al Najem, S., Isenbeck-Schröter, M., Freundt, F., Kraml, M. & Aeschbach-Hertig, W. (in Vorbereitung) Fault controlled fluid migration in shallow aquifers and springs at the western boundary fault of the northern Upper Rhine Graben, Germany: Constraints from $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios. *Chemical Geology*.

- Schmitt, M. (1992). Ursache und Ablauf der Versalzung der oberen Grundwasserleiter im nördlichen Oberrheingraben. Dissertation Fachbereich Geologie, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt: 237.
- Schmitt, O. & Steuer, A. (1974a). Geologische Karte von Hessen. Blatt 6016: Groß-Gerau. Maßstab 1:25000. Wiesbaden, Hessisches Landesamt für Bodenforschung.
- Schmitt, O. & Steuer, A. (1974b). Erläuterungen zur Geologischen Karte von Hessen, 1:25000, Blatt Nr. 6016 Groß-Gerau, 2. ergänzte Auflage. Wiesbaden, Hessisches Landesamt für Bodenforschung.
- Schumacher, M. E. (2002). Upper Rhine Graben: Role of preexisting structures during rift evolution. *Tectonics* 21(1): 17.
- Schwarz, M. & Henk, A. (2005). Evolution and structure of the Upper Rhine Graben: insights from three-dimensional thermomechanical modelling. *International Journal of Earth Sciences* 94(4): 732-750.
- Shand, P., Johannesson, K. J., Chudaev, O., Chudaeva, V. & Edmunds, W. M., (2005). Rare earth element contents of high pCO₂ groundwaters of Primorye Russia: Mineral stability and complexation controls. Johannesson, K. H. Dordrecht, The Netherlands, Water Science and Technology Library. 51: 187-222.
- Sholkovitz, E. R., Landing, W. M. & Lewis, B. L. (1994). Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58(6): 1567-1579.
- Simon, B., Blum, R., Pöschl, W. & Voß, W. (2001). Aeroelektromagnetische und gleichstromgeoelektrische Erkundung eines Salzwasservorkommens im Hessischen Ried. *Geologischer Jahresband Hessen* 128: 115-129.
- Sissingh, W. (1998). Comparative Tertiary stratigraphy of the Rhine Graben, Bresse Graben and Molasse Basin: Correlation of Alpine foreland events. *Tectonophysics* 300: 249-284.
- Steuer, A. (1908). Geologische Karte des Großherzogtums Hessen. Blatt 6116: Oppenheim. Maßstab 1:25000. Darmstadt, Wirtz.
- Stober, I. (1996). Hydrochemische Untersuchungsergebnisse im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes und seiner Randgebiete. *Beiträge zur Hydrogeologie* 47: 103 - 144.
- Stober, I. & Bucher, K. (1999a). Deep groundwater in the crystalline basement of the Black Forest region. *Applied Geochemistry* 14: 237-254.
- Stober, I. & Bucher, K. (1999b). Origin of salinity of deep groundwater in crystalline rocks. *Terra Nova* 11: 181-185.
- Stober, I. & Bucher, K. (2000). Herkunft der Salinität in Tiefenwässern des Grundgebirges - unter besonderer Berücksichtigung der Kristallinwässer des Schwarzwaldes. *Grundwasser* 3: 16.
- Stober, I. & Bucher, K. (2015). Hydraulic and hydrochemical properties of deep sedimentary reservoirs of the Upper Rhine Graben, Europe. *Geofluids* 15: 464-482.
- Stober, I. & Jodocy, M. (2009). Eigenschaften geothermischer Nutzhorizonte im baden-württembergischen und französischen Teil der Oberrheingrabens. *Grundwasser* 14: 127-137.
- Stober, I., Fritzer, T., Obst, K., Schulz, R. (2011). Tiefe Geothermie Nutzungsmöglichkeiten in Deutschland. Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU), Referat Öffentlichkeitsarbeit, Berlin: 84.
- Stober, I. & Jodocy, M. (2011). Geothermische Verhältnisse südlich des Kaiserstuhls - Das Hartheimer Becken im südlichen Oberrheingraben. *Grundwasser - Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie* 16: 113 - 123.

- Stober, I., Wolfgramm, M. & Birner, J. (2013/2014). Hydrochemie der Tiefenwässer in Deutschland. Z. geol. Wiss., Berlin 41/42 (5-6): 339-380.
- Stueber, A. M. & Walter, L. M. (1991). Origin and chemical evolution of formation waters from Silurian-Devonian strata in the Illinois basin, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55(1): 309-325.
- Tang, J. & Johannesson, K. H. (2005). Rare earth element concentrations, speciation, and the fractionation along groundwater flow paths: The Carrizo Sand (Texas) and Upper Floridan Aquifers. *Rare earth elements in groundwater flow systems*. Johannesson, K. H. Dordrecht, The Netherlands, Water Science and Technology Library. 51: 223-251.
- Taylor, S. R. & McLennan, S. M. (1985). *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Oxford, Blackwell Scientific Publications.
- Thews, J-D., 1970. Die Mineralquellen von Bad Weilbach. *Abh. hess. L.-Amt Bodenforsch.*, 56: 193-213.
- Tricca, A., Stille, P., Steinmann, M., Kiefel, B., Samuel, J. & Eikenberg, J. (1999). Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chemical Geology* 160: 139-158.
- Vengosh, A., Spivack, A. J., Artzi, Y. & Ayalon, A. (1999). Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resources Research* 35(6): 1877-1894.
- Vengosh, A., Kloppmann, W., Marei, A., Livshitz, Y., Gutierrez, A., Banna, M., Guerrot, C., Pankratov, I. & Raanan, H. (2005). Sources of salinity and boron in the Gaza strip: Natural contaminant flow in the southern Mediterranean coastal aquifer. *Water Resources Research* 41: 20.
- Villemin, T., Alvarez, F. & Angelier, J. (1986). The Rhinegraben: Extension, Subsidence and Shoulder Uplift. *Tectonophysics* 128: 47-59.
- Wagner, T., Kirnbauer, T., Boyce, A. J. & Fallick, A. E. (2005). Barite-pyrite mineralization of the Wiesbaden thermal spring system, Germany: a 500-kyr record of geochemical evolution. *Geofluids* 5: 124-139.
- Wagner, W. (1955). Die tertiären Salzlagerstätten im Oberrheintal-Graben. *Z. deutsch. Geol. Ges.* 105: 706-728.
- Walter, R. (2007). *Geologie von Mitteleuropa*. 7. Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) Stuttgart: 511.
- Walther J. V. & Helgeson H. C. (1977). Calculation of the thermodynamic properties of aqueous silica and the solubility of quartz and its polymorphs at high pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.* 277: 1315-1351.
- Wang, B.-S., Lee, C.-P. & Ho, T.-Y. (2014). Trace metal determination in natural waters by automated solid phase extraction system and ICP-MS: The influence of low level Mg and Ca. *Talanta* 128: 337-344.
- Wittmann, O. (1973): Römerbad und Burg in Badenweiler im Vergleich mit Augusta Raurica: Landschaft, Baugrund, Baustoffe. *Basler Geographische Hefte* Nr. 4, Basel: 68.
- Wood, S. A., Shannon, W. M. & Baker, L. (2005). The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 13: REE geochemistry of mine drainage from the Pine Creek Area, Coeur D'Alene River Valley, Idaho, USA. *Rare earth elements in groundwater flow systems*. Johannesson, K. H. Dordrecht, The Netherlands, Water Science and Technology Library. 51: 89-110.
- Worden, R. H. (1996). Controls on Halogen Concentrations in Sedimentary Formation Waters. *Mineralogical Magazine* 60(399): 259-274.

Yeghicheyan, D., Bossy, C., Bouhnik, L. C., M., Douchet, C., Granier, G., Heimburger, A., Lacan, F., Lanzasova, A., Rousseau, T. C. C., Seidel, J.-L., Tharaud, M., Candaudap, F., Chmeleff, J., Cloquet, C., Delpoux, S., Labatut, M., Losno, R., RPradoux, C., Sivry, Y. & Sonke, J. E. (2013). A Compilation of Silicon, Rare Earth Element and Twenty-One other Trace Element Concentrations in the Natural River Water Reference Material SLRS-5 (NRC-CNRC). *Geostandards and Geoanalytical Research* 37(4): 449-467.

Ziegler, P. A. (1992). European Cenozoic rift system. *Tectonophysics* 208: 91-111.

Ziegler, P. A. & Dèzes, P. (2005). Evolution of the lithosphere in the area of the Rhine Rift System. *International Journal of Earth Sciences* 94(4): 594-614.

Informationen aus dem Internet:

ESI (2015). seaFAST REE ICPMS for Preconcentration and Detection of Rare Earth Elements in Undiluted Seawater. Application Note - Rare Earth Elements in Seawater. www.icpms.de/pdf/seaFAST_REE_ICPMS_Element2.pdf. Saetveit, N. & Wiederin, D., Elemental Scientific, Stand 12.2015: 5.

<http://www.geotis.de>

GeotIS - Geothermisches Informationssystem für
Deutschland; Stand: 12.2015

<http://www.wasserwerk-gerauer-land.de>

Wasserwerk Gerauer Land; Stand: 12.2015

ANHANG

Anhang A:	Abkürzungsverzeichnis	I
Anhang B:	Abbildungsverzeichnis	III
Anhang C:	Tabellenverzeichnis	VII
Anhang D:	Analyse-Ergebnisse GW nördlicher ORG	IX
Anhang E:	Eingabe-Files Modellierungen	XIII

Anhang A: Abkürzungsverzeichnis

Gew.-%	Gewichts-Prozent
GW	Grundwasser
GWL	Grundwasserleiter
GWM	Grundwassermessstelle
(m u) GOK	(Meter unter) Geländeoberkante
(m u) NN	(Meter unter) Normalnull
ORG	Oberreingraben
SEE	Seltenerdelemente (einschließlich Yttrium)
SI	Sättigungsindex
TB	Tiefbrunnen
TW	Thermalwasser

Anhang B: Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1:** Schematische geologische Karte des Oberrheingrabens und angrenzender Regionen (nachgezeichnet und vereinfacht nach Walter 2007). Die Arbeitsgebiete sind farblich hervorgehoben..... 6
- Abbildung 2:** Schematische geologische Karte des nördlichen Oberrheingrabens und angrenzender Regionen (nachgezeichnet und vereinfacht nach Anderle 1974). Die Lage der Mineral- und Thermalquellen aus Bad Weilbach, Bad Nauheim und Wiesbaden sind hervorgehoben. Abkürzungen: AH: Alzey-Niersteiner-Horst; HH: Hofheimer Horst; SH: Sprendlinger Horst..... 8
- Abbildung 3:** Geologische Karte des Arbeitsgebietes im nördlichen Oberrheingraben (nachgezeichnet und verändert nach Steuer 1908, Schmitt & Steuer 1974a, b)..... 9
- Abbildung 4:** Geologische Karte des Arbeitsgebietes im südlichen Oberrheingraben (nachgezeichnet und verändert nach Hüttner & Schreiner 1989). Die Lage des hydrogeologischen Schnittes (Abbildung 7) ist vermerkt..... 11
- Abbildung 5:** Schematischer hydrogeologischer N-S Schnitt durch den Oberrheingraben entlang des Rheins (nach RPF/LGRB 2008)..... 13
- Abbildung 6:** Schematischer hydrogeologischer E-W Schnitt durch den Oberrheingraben auf Höhe Heidelberg (nach HGK 1999)..... 16
- Abbildung 7:** Hydrogeologischer E-W Schnitt durch das Arbeitsgebiet im südlichen Oberrheingraben (nach RPF / LGRB 2008). Der Verlauf des Schnittes ist in Abbildung 4 gekennzeichnet. 18
- Abbildung 8:** Schematischer Aufbau und Funktionsweise des seaFAST-Systems zur Aufkonzentration der Seltenerdelemente in wässrigen Lösungen (verändert nach ESI 2015). 25
- Abbildung 9:** Transiente Signale von Seltenerdelementen des (a) 50 ng/L Kalibrierstandards und (b) einer Grundwasser-Probe am Detektor der ICP-MS..... 27
- Abbildung 10:** Plausibilitäts-Prüfung der SEE-Messung - Vergleich der eigenen Messergebnisse eines Referenzmaterials mit Daten von Heimburger et al. (2013), Yeghicheyan et al. (2013) und Wang et al. (2014). Normierung auf die Ergebnisse von Yeghicheyan et al. (2013). 28
- Abbildung 11:** Geologische Karte des Arbeitsgebietes im nördlichen Oberrheingraben (nachgezeichnet und verändert nach Steuer 1908, Schmitt & Steuer 1974a, b). Die Probenahmepunkte und der von Schmidt et al. (in Vorbereitung) postulierte Verlauf der westlichen Hauptgrabenrand-Störung sind vermerkt. 35
- Abbildung 12:** Interpolierte Chlorid-Konzentration des oberflächennahen Grundwassers in der Groß-Gerau-Region. Aufgrund seiner Wirkung als Wasserscheide wird der Verlauf des Rheins als natürliche Breakline der hydrogeologischen Teilräume dargestellt. Verwendetes Programm: Surfer Golden Software, Methode: Minimum Curvature..... 39
- Abbildung 13:** PIPER-Diagramm der oberflächennahen Grundwässer der Region Groß-Gerau, der Mineralwässer aus Bad Weilbach und des Thermalwassers aus Weinheim. Die chemische Entwicklung hin zu hoch mineralisierten Wässern ist durch Pfeile markiert. Die Abgrenzung der verschiedenen Gruppen ist farblich angedeutet. 40
- Abbildung 14:** Stiff-Diagramme typischer oberflächennaher Grundwasser-Proben der Region Groß-Gerau. (a) CaHCO₃-dominiertes quartäres Neubildungswasser (Gruppe I), (b) und (c) NaCaCl-dominierte Versalzungswässer und d) CaMgHCO₃-dominiertes tertiäres Neubildungswasser westlich der Hauptgrabenrand-Störung. 41

- Abbildung 15:** PAAS-normierte SEE-Muster ausgewählter Quell-, Grund- und Thermalwässer aus dem nördlichen ORG. (a) Typische und (b) atypische Signaturen oberflächennaher Grundwässer der Region Groß-Gerau, (c) Thermal- und Mineralwässer des nördlichen ORG (Daten aus Bad Nauheim von Loges et al. 2012)..... 43
- Abbildung 16:** Schematische Karte des Arbeitsgebietes im südlichen Oberrheingraben (basierend auf „OpenStreetMap data“). Die Lage der beprobten Thermal- und Grundwasserbrunnen, des Weinstetter Diapirs, der Abraumhalden Buggingen und Heitersheim und der Absetzbecken in Fessenheim ist vermerkt (nach Bauer et al. 2005). Der Grundwassergleichen-Plan basiert auf den während der Probenahme gemessenen Flurabständen. 48
- Abbildung 17:** PIPER-Diagramm der analysierten Grundwässer aus dem südlichen Oberrheingraben. Die chemische Entwicklung hin zu hoch mineralisierten Wässern ist durch Pfeile markiert. Die Abgrenzung der verschiedenen Gruppen ist farblich angedeutet..... 53
- Abbildung 18:** Stiff-Diagramme typischer oberflächennaher Grundwasser-Proben des südlichen ORG. (a) bis (c) CaHCO₃-dominierte quartäre Neubildungswässer, (d) und (e) NaCaCl-dominierte Versalzungswässer und (f) NaCl-dominiertes hochsalinares Wasser..... 53
- Abbildung 19:** PAAS-normierte SEE-Muster ausgewählter Grundwässer aus dem südlichen ORG. (a) Typisch sedimentäre SEE Signaturen aus dem Grabenzentrum, (b) Rheinnahe Grundwässer im Vergleich mit dem SEE-Muster des Rheins auf Höhe Straßburg (nach Kulaksiz & Bau 2011a) und (c) SEE Signaturen der Wässer am östlichen Grabenrand. 55
- Abbildung 20:** Strontium-Isotopenverhältnisse (nach Schmidt et al. in Vorbereitung) der analysierten Grundwasser-Proben aus dem südlichen ORG in Abhängigkeit von 1/Sr. Die farbliche Codierung resultiert aus der Interpretation der geochemischen Messergebnisse und ist unabhängig von den Isotopenverhältnissen. Zusätzlich sind die Signaturen oligozäner Kalisalze (nach Oesterle 1974), hochsalinärer Wässer der Region (nach Lucas et al. 2010), typisch granitischer Wässer aus dem Schwarzwald (nach Durand et al. 2005) und des Rheinwassers (nach Tricca et al. 1999) skizziert. 56
- Abbildung 21:** PIPER-Diagramm der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein - südlicher Oberrheingraben. 58
- Abbildung 22:** Schoeller-Diagramm der Thermalwässer aus dem südlichen Oberrheingraben. (a) Oberer Muschelkalk und (b) Hauptrogenstein..... 59
- Abbildung 23:** PAAS-normierte SEE-Muster der Thermalwässer aus dem südlichen Oberrheingraben. (a) Oberer Muschelkalk und (b) Hauptrogenstein..... 60
- Abbildung 24:** Korrelation der (a) Natrium-, (b) Natrium- + Calcium- und (c) Bromid-Äquivalent-Konzentrationen der analysierten Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben mit den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Sultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993), eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) und die dazugehörige Meerwasser-Verdünnungslinie dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt..... 69
- Abbildung 25:** (a) Strontium- und (b) Lithium-Konzentrationen der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Sultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993) und eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008, Lithium-Konzentration nach Birke et al. 2010) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt. .. 74

- Abbildung 26:** *Sr/Cl-Verhältnisse der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Soultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993 und, eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt..... 75*
- Abbildung 27:** *Strontium-Isotopenverhältnisse der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Soultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993) und eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt..... 76*
- Abbildung 28:** *Strontium-Isotopenverhältnisse der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen ORG sind gegen $1/Sr$ dargestellt. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Soultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993) und eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt. 76*
- Abbildung 29:** *Vergleich der Muster der interpolierten 3He - (Freundt et al. 2014) und Cl^- -Konzentrationen der oberflächennahen Grundwässer der Groß-Gerau-Region. Schematische Karte basiert auf „OpenStreetMap data“..... 77*
- Abbildung 30:** *(a) Na/Cl^- , (b) $(Na+Ca)/Cl^-$ und (c) Cl^-/Br^- -Äquivalentverhältnisse der Quell-, Grund-, Mineral- und Thermalwässer aus dem nördlichen Oberrheingraben in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich sind Thermalwässer aus Bad Nauheim und Wiesbaden (beide nach Loges et al. 2012), geothermale Wässer aus Soultz-sous-Forêts (nach Pauwels et al. 1993) und eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) dargestellt. Die verschiedenen Wassertypen sind farblich voneinander abgegrenzt..... 79*
- Abbildung 31:** *Skizze der hydrogeochemisch modellierten Prozesse bei der Entstehung der Grundwasser-Versalzung in der Groß-Gerau-Region. Fossiles Meerwasser wird als primäre Quelle der Salinität des Tiefenfluides angesehen..... 87*
- Abbildung 32:** *Vergleich der chemischen Zusammensetzung der simulierten Wässer und der versalzten Grundwasser-Probe GG26. (a) Modelle 1 und 2 verwenden das Thermalwasser aus Weinheim und (b) Modell 3 eine mittlere Meerwasser-Zusammensetzung (nach Millero et al. 2008) als Tiefenfluid. 87*
- Abbildung 33:** *(a) Natrium-, (b) Kalium- und (c) Calcium-Konzentrationen der beprobten Grundwässer aus dem südlichen ORG in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich ist ein hochsalin角度 Wasser (nach Lucas et al. 2010) und die Mischungslinie mit gering mineralisiertem Grundwasser dargestellt. Anreicherungen entlang der Linie markieren eine einfache 2-Komponenten-Mischung. 93*
- Abbildung 34:** *Temperaturabhängige Quarz-Sättigungskurve nach Rimstidt (1997). Die schwache Quarz-Übersättigung der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein ist veranschaulicht..... 97*
- Abbildung 35:** *Vergleich der am Brunnenkopf gemessenen Temperaturen mit den berechneten Reservoir-Temperaturen der Wässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein. Die Reservoir-Temperatur-Berechnung über ein Quarz-Geothermometer (nach Rimstidt 1997) und die Quarzsättigung mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999). 99*

- Abbildung 36:** (a) Natrium-, (b) Kalium-, (c) Magnesium-, (d) Calcium-, (e) Sulfat-, (f) Hydrogenkarbonat-, (g) Bromid- und (h) Strontium-Äquivalent-Konzentrationen der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich ist die Meerwasser-Verdünnungslinie dargestellt (nach Millero et al. 2008). 101
- Abbildung 37:** (a) Lithium- und (b) Bor-Äquivalent-Konzentrationen der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein in Abhängigkeit von den Chlorid-Konzentrationen. Zusätzlich ist die Meerwasser-Verdünnungslinie dargestellt (nach Millero et al. 2008, Lithium-Konzentration nach Birke et al. 2010, Bor-Konzentration nach Hem 1985). 102
- Abbildung 38:** Vergleich der chemischen Zusammensetzung der simulierten Wässer mit den Thermalwässern aus (a) dem Hauptrogenstein und (b) dem Oberen Muschelkalk (südlicher ORG). 108

Anhang C: Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bei den Probenahmen und in den Laboren verwendete Chemikalien.	24
Tabelle 2: An der ICP-MS gemessene Massen der SEE inklusive relevanter Überlagerungen und der ermittelten Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Darüber hinaus sind die bestimmten SEE-Konzentrationen des verwendeten Referenzmaterials im Vergleich mit Literaturwerten (Heimburger et al. 2013, Wang et al. 2014, Yeghicheyan et al. 2013) dargestellt.	28
Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der analysierten Quellen, Grund- und Thermalwässer im nördlichen ORG.	37
Tabelle 4: Relevante Verhältnisse der Haupt- und Spurenelemente der Grund- und Thermalwässer. Die SEE sind PAAS-normiert. Europium- und Cer-Anomalien wurden nach Göb et al. (2013) berechnet.....	42
Tabelle 5: Klassifizierung der Grundwasser-Proben nach dem Redoxmilieu mit Darstellung redoxsensitiver Bestandteile. Die Bestimmung der Cer-Anomalien erfolgte nach Göb et al. (2013).	44
Tabelle 6: Allgemeine Daten zu den Grundwassermessstellen, die im südlichen Oberrheingraben beprobt wurden.	49
Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der analysierten Grundwässer im südlichen Oberrheingraben. Europium- und Cer-Anomalien wurden nach Göb et al. (2013), Gadolinium-Anomalien nach Möller et al. (2003) berechnet.	51
Tabelle 8: Auflistung von Grundwasser-Proben, die von den typischen SEE Signaturen (Typische GW-Charakteristika) der analysierten Wässer abweichen. Ein Pfeil nach oben (↑) zeigt vergleichsweise höhere Konzentrationen bzw. Verhältnisse an und ein Pfeil nach unten (↓) dementsprechend niedrigere. Pfeile in Klammern stellen schwächere Abweichungen dar. Cer- und Europium-Anomalien nach Göb et al. (2013).	54
Tabelle 9: Allgemeine Daten zu den im südlichen Oberrheingraben beprobten Tiefbrunnen.....	57
Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der analysierten Thermalwässer. Europium- und Cer-Anomalien wurden nach Göb et al. (2013), Gadolinium-Anomalien nach Möller et al. (2003) berechnet.....	61
Tabelle 11: Korrelationskoeffizient (R^2) verschiedener chemischer Inhaltsstoffe der Neubildungs- und Versalzungswässer.	65
Tabelle 12: Quantifizierung des Kationenaustausches bei der Verwendung von Meerwasser sowie des Thermalwassers aus Weinheim als salines Endglied und Grundwasser-Probe GG18 als Neubildungswasser.	67
Tabelle 13: Mittlere Strontium- und Lithium-Konzentrationen sowie molare chlorid-normierte Verhältnisse der einzelnen Untergruppen sind gegeneinander dargestellt.	75
Tabelle 14: Berechnete Tiefenfluid-Zusammensetzung und daraus abgeschätzte Fraktionen aus Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen, aus der Halit-Lösung und von fossilem Meerwasser an der Gesamtsalinität.	81
Tabelle 15: Eingabe Parameter der hydrogeochemischen Modellierung der salinaren Grundwässer im nördlichen ORG mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999). Alle Berechnungen basieren auf dem Volumen von einem Liter Wasser.....	86
Tabelle 16: Quantifizierung des Kationenaustausches bei Verwendung des Saumoduc Brines (nach Lucas et al. 2010) als salines Endglied und der Probe FR 11 als Neubildungswasser. Kationenaustausch ist in Äquivalent-Anteilen und durch relative An- bzw. Abreicherung gegenüber den gemessenen Konzentration angegeben.	94

Tabelle 17: Vergleich der am Brunnenkopf gemessenen Temperaturen mit den ermittelten Reservoir-Temperaturen. Reservoir-Temperatur 1 wurde über die Quarz-Sättigung mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999) und Reservoir-Temperatur 2 mit einem Quarz-Geothermometer (nach Rimstidt 1997) bestimmt.	98
Tabelle 18: Sättigungsindizes relevanter Minerale der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk, berechnet mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999).	100
Tabelle 19: Sättigungsindizes relevanter Minerale der Thermalwässer aus dem Hauptrogenstein, berechnet mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999).	103
Tabelle 20: Eingabe-Parameter der hydrogeochemischen Modellierungen der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk und dem Hauptrogenstein mit PHREEQC Interactive (Parkhurst & Appelo 1999). Alle Berechnungen basieren auf dem Volumen von einem Liter Wasser.	106

Tabelle I b): Chemische Zusammensetzung der analysierten Quellen und Grundwässer im nördlichen ORG. Probenahme-Kampagne vom März 2013.

Proben Name	Gruppe I									Gruppe II					Gruppe III		
	GG04	GG05	GG11	GG12	GG15	GG29	GG32	GG33	GG34	GG25	GG26	GG27	GG28	GG35	GG21	GG30	GG31
Aquifer ¹	Q	R Qc	Q	Q	Q	Q	R Qc	Q	Q	Q / R	Q	Q	Q	Q	T Qc	R Qc	R Qc
Proben Typ ²	Gw B	Gw B	Gw B	Gw B	Gw B	P B	Gw B	P B	P B	Gw B	P B	P B	P B	P B	Gw B	Quelle	Quelle
Messsonden (Gelände)																	
Temperatur [°C]	11,4	11,5	11,2	13	12,5	11,8	10,6	11,5	11,3	10,9	13,4	11,1	11,7	12,1	10,1	11	8,4
pH	6,96	6,86	7,59	7	7,13	6,89	6,92	7,02	7,13	7,29	6,95	6,84	6,91	7,35	6,28	7,57	7,5
E. Leitfähigkeit [µS/cm]	1290	1488	1386	916	1289	1390	1326	1190	1254	3230	3720	2630	3270	2930	2020	1280	1270
Redox Potential [mV]	143	4	-89	268	160	-117	217	30	12	-67	-121	9	1	21	-31	148	190
O ₂ [mg/L]	0,26	0,25	b.d.l.	4,69	1,23	b.d.l.	1,29	b.d.l.	b.d.l.	0,8	0,02	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	10,2	10,3
TDS [mg/L]	1084	1254	1069	817	1097	1190	1103	990	1121	1930	2212	1784	2320	2145	1616	878	1195
Titration																	
HCO ₃ ⁻ [mg/L]	445	363	363	381	461	442	372	409	576	275	308	485	390	543	576	415	445
NO ₂ ⁻ [mg/L]	0,04	0,06	0,005	b.d.l.	0,03	b.d.l.	0,06	b.d.l.	b.d.l.	0,035	0,005	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
IC																	
Cl ⁻ [mg/L]	120	168	174	40	101	142	89	112	75	765	1048	593	709	514	176	66	64
Br ⁻ [mg/L]	0,15	0,40	0,33	0,08	0,08	0,12	0,24	0,12	0,09	2,02	2,73	1,42	1,25	1,29	0,28	0,13	0,11
NO ₃ ⁻ [mg/L]	28,2	6,42	b.d.l.	58,3	52,6	0,31	140	2,97	0,66	6,87	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	174	137
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	193	364	215	120	156	266	211	185	170	133	74,7	142	470	410	550	136	145
ICP-OES																	
Ca [mg/L]	152	215	205	162	179	248	203	204	222	203	296	313	404	336	210	141	135
Na [mg/L]	59,3	81,6	62,6	32,8	58,7	29,3	25,3	27,9	25,6	448	409	145	246	255	87,4	29	53,5
Mg [mg/L]	71,6	42,4	31,3	15	23,3	36,4	51,6	30,4	30,1	45,9	51,4	72,4	78,8	58,5	135	77	70,3
K [mg/L]	7,17	4,04	1,36	1,03	53,5	2,19	3,55	1,7	1,9	16,6	4,44	13,9	3,58	4,72	4,79	4,59	5,53
Si [mg/L]	4,69	4,52	8,36	5,88	10,2	7,15	4,9	6,79	8,05	5,68	7,24	5,8	5,7	6,62	4,05	7,43	7,22
Fe [µg/L]	b.d.l.	2380	6020	b.d.l.	b.d.l.	14200	b.d.l.	8090	12200	1560	6630	7830	7710	7370	4490	b.d.l.	27,2
Mn [µg/L]	108	722	409	b.d.l.	30	818	128	510	515	341	801	856	841	983	743	b.d.l.	1,27
Sr [µg/L]	1110	1330	826	904	472	818	1310	877	1140	2920	1710	1560	2030	2510	2400	943	867
B [µg/L]	97	162	31	96	80	19	63	14	13	109	40	27	34	31	466	219	413
ICP-MS																	
Li [µg/L]	28	152	9	7	8	29	36	5	6	174	26	14	30	41	83	95	105
La [ng/L]	7,75	9,20	10,3	3,65	0,68	13,2	2,76	3,82	2,89	7,32	12	5,55	8,32	5,08	15,9	8,99	14,1
Ce [ng/L]	10,3	13,8	18,4	3,82	0,77	22,3	3,26	10,9	5,87	15,6	23,7	12,0	18,1	10,4	28,5	16,9	20,1
Pr [ng/L]	1,67	1,79	1,85	0,94	0,13	2,62	0,61	0,99	0,68	1,37	2,46	1,09	1,73	1,15	3,59	2,88	3,02
Nd [ng/L]	8,02	9,49	8,83	3,90	0,55	12,6	2,79	4,71	3,27	5,62	11,9	4,92	8,86	5,93	16,9	12,2	15,4
Sm [ng/L]	1,88	2,35	2,09	1,10	0,19	2,79	0,93	1,25	0,92	1,17	3,15	0,95	2,28	1,32	3,71	3,64	4,94
Eu [ng/L]	0,62	0,72	0,62	0,38	0,09	0,66	0,32	0,48	0,32	0,35	0,94	0,35	0,71	0,48	1,03	0,88	1,33
Gd [ng/L]	2,79	4,20	2,94	1,67	0,15	4,19	1,06	1,94	1,58	1,33	8,29	1,87	3,72	1,90	5,27	4,32	5,69
Tb [ng/L]	0,43	0,70	0,49	0,24	0,03	0,55	0,20	0,30	0,25	0,30	0,70	0,31	0,51	0,37	0,85	0,65	0,89
Dy [ng/L]	2,89	4,93	3,34	2,17	0,27	4,01	1,44	2,75	1,47	1,67	4,53	2,06	4,44	2,28	5,46	3,97	6,20
Y [ng/L]	41,5	70,8	41,4	29,5	2,76	54,2	16,9	29,1	20,6	16,1	56,3	27,7	52,8	27,9	61,2	38,1	52,4
Ho [ng/L]	0,81	1,11	0,78	0,57	0,06	1,00	0,30	0,58	0,44	0,41	1,16	0,49	0,97	0,53	1,37	0,95	1,23
Er [ng/L]	2,50	4,11	2,89	1,74	0,19	3,52	1,07	1,88	1,19	1,60	3,94	1,78	3,12	1,93	4,37	2,97	4,34
Tm [ng/L]	0,30	0,56	0,34	0,26	0,03	0,43	0,17	0,26	0,19	0,25	0,50	0,24	0,41	0,26	0,57	0,41	0,63
Yb [ng/L]	2,62	4,17	2,60	1,75	0,29	2,80	1,10	1,87	1,32	1,92	3,68	2,05	2,71	1,72	4,46	3,32	4,74
Lu [ng/L]	0,36	0,70	0,38	0,28	0,06	0,52	0,19	0,38	0,24	0,37	0,61	0,28	0,53	0,33	0,82	0,68	1,09
Σ REY [ng/L]	84,5	129	97,3	51,9	6,24	125	33,1	61,2	41,2	55,4	134	61,6	109	61,5	154	101	136

Tabelle I c): Chemische Zusammensetzung der analysierten Quellen und Grundwässer im nördlichen ORG. Probenahme-Kampagne vom Oktober / November 2013.

Proben Name	Gruppe I								Gruppe II		
	GG04	GG05	GG10	GG11	GG12	GG18	GG19	GG33	GG25	GG28	GG35
Aquifer ¹	Q	R Qc	Q	Q	Q	Q	Q	Q	Q / R	Q	Q
Proben Typ ²	Gw B	Gw B	Gw B	Gw B	Gw B	Gw B	Gw B	P B	Gw B	P B	P B
Messsonden (Gelände)											
Temperatur [°C]	13,3	14,3	12,9	12	13,9	12,3	13,6	12	12,3	11,9	12,1
pH	7,01	6,87	7,29	7,14	7,17	7,13	6,9	6,87	7,18	6,99	6,82
E. Leitfähigkeit [µS/cm]	1268	1490	1064	1490	878	1133	1243	1088	4050	3280	2940
Redox Potential [mV]	397	134	334	100	476	109,9	97	114	108,9	n.b.	94,3
O ₂ [mg/L]	0,1	0,07	b.d.l.	b.d.l.	4,62	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
TDS [mg/L]	1018	1178	891	1023	801	956	1080	894	1695	2342	2243
Titration											
HCO ₃ ⁻ [mg/L]	445	363	369	354	369	336	464	488	397	387	525
IC											
Cl ⁻ [mg/L]	111	158	87	139	38	39	55	68	603	701	544
Br ⁻ [mg/L]	0,15	0,38	0,10	0,22	0,09	0,03	0,10	0,10	1,54	1,15	1,23
NO ₃ ⁻ [mg/L]	7,77	7,00	38,0	0,10	62,0	0,08	0,08	0,11	1,18	0,70	0,35
SO ₄ ²⁻ [mg/L]	185	325	132	237	115	316	264	86,1	169	533	495
ICP-OES											
Ca [mg/L]	138	205	133	201	163	203	206	185	179	406	364
Na [mg/L]	49,1	66,6	58,6	46,6	31,7	17,4	28,1	21,6	291	216	231
Mg [mg/L]	67,1	39,4	20,7	29,6	15,2	27,3	21,7	23,7	37,2	76,7	58,7
K [mg/L]	6,54	4,36	43,2	1,16	0,87	1,57	27,8	1,34	10	3,14	5,06
Si [mg/L]	4,95	4,77	7,57	8,78	5,91	9,11	6,53	7,81	6,1	5,57	6,78
Fe [µg/L]	b.d.l.	2350	b.d.l.	6210	b.d.l.	5080	4700	10300	1010	8250	8630
Mn [µg/L]	108	727	304	417	b.d.l.	458	1020	521	694	858	1080
Sr [µg/L]	1050	1290	412	788	884	654	419	865	2270	1990	2300
B [µg/L]	98	168	490	33	93	23	75	22	127	36	59
ICP-MS											
Li [µg/L]	26	144	19	9	7	6	9	11	163	32	99
La [ng/L]	2,40	8,08	7,73	4,95	2,75	2,48	3,69	5,87	3,98	9,44	15,7
Ce [ng/L]	1,13	12,3	14,0	9,86	1,11	5,54	8,72	14,0	10,4	18,0	31,2
Pr [ng/L]	0,62	1,64	2,01	1,11	0,63	0,64	0,98	1,43	1,09	1,84	3,30
Nd [ng/L]	3,04	9,02	11,2	5,88	2,83	3,09	4,58	7,24	5,95	8,69	16,4
Sm [ng/L]	0,85	2,34	3,64	1,60	0,89	1,02	1,45	2,16	1,65	2,10	4,32
Eu [ng/L]	0,34	0,64	1,18	0,52	0,26	0,33	0,51	0,65	0,55	0,54	1,26
Gd [ng/L]	1,52	3,94	7,79	2,49	1,06	1,68	1,83	3,92	2,46	3,89	6,39
Tb [ng/L]	0,29	0,67	1,15	0,38	0,27	0,23	0,38	0,58	0,42	0,64	1,01
Dy [ng/L]	2,12	4,48	10,1	2,79	2,02	1,79	2,62	3,64	2,69	4,01	7,37
Y [ng/L]	34,8	60,4	90,2	29,1	28,0	23,0	26,0	43,3	23,4	50,0	77,6
Ho [ng/L]	0,66	1,20	3,05	0,73	0,53	0,48	0,65	0,98	0,67	1,05	1,81
Er [ng/L]	2,15	4,19	12,7	2,47	1,94	1,67	2,06	3,52	2,51	3,23	5,45
Tm [ng/L]	0,25	0,56	2,41	0,36	0,30	0,28	0,38	0,43	0,37	0,49	0,82
Yb [ng/L]	2,18	3,72	21,6	2,31	2,06	1,99	2,56	3,66	3,06	3,42	5,23
Lu [ng/L]	0,39	0,70	5,15	0,45	0,28	0,32	0,56	0,73	0,56	0,53	0,93
Σ REY [ng/L]	52,4	113	193	64,5	44,7	44,3	56,5	91,5	59,2	107	177

- 1 Aquifer Geologie wurde durch Bohrloch-Logs (Schmitt & Steuer 1974b) und durch die Interpretation der geologischen Karten von Steuer (1908) und Schmitt & Steuer (1974a) bestimmt;
 Q = Quartäre Sedimente; R Qc = Rotliegend Sedimente unter einer dünnen quartären Deckschicht; Q / T = Grenze zwischen quartären und tertiären Sedimenten; T Qc = Tertiäre Sedimente unter einer dünnen quartären Deckschicht;
 Q / R = Grenze zwischen quartären und Rotliegend Sedimenten; T R Qc = Grenze zwischen tertiären und Rotliegend Sedimenten unter einer dünnen quartären Deckschicht; T = Tertiäre Sedimente; S = Buntsandstein
- 2 Gw B = Grundwasser Brunnen; P B = Produktions-Brunnen; Gt B = Geothermaler Brunnen
 b.d.l. = unterhalb der Nachweisgrenze (< NWG)

Anhang E: Eingabe Files Modellierungen

Tabelle II: Eingabe-Files der hydrogeochemischen Modellierung im nördlichen ORG. Modelle 1 und 2 verwenden das Fluid aus Weinheim und Modell 3 das mittlere Meerwasser (nach Millero et al. 2008) als salinares Endglied.

Modell 1	Modell 2	Modell 3
<pre> SOLUTION 1 GG18 temp 12.2 pH 7.1 pe 1.51 redox pe units mg/kgw density 1 Br 0.0673 C(4) 328 Ca 189 Cl 36 K 1.56 Mg 25.4 Na 17 S(6) 277 -water 1 # kg END SOLUTION 2 Weinheim temp 60.5 pH 5.45 pe -1 redox pe units mg/kgw density 1 Br 109 Alkalinity 10.7 meq/kgw Ca 8580 Cl 65578 K 3505 Mg 288 Na 27400 S(6) 0 -water 1 # kg END # Step 1 USE Solution 2 REACTION 1 Halite -0.777 NaBr -0.000144 1 moles in 1 steps Save Solution 3 END # Step 2 REACTION_TEMPERATURE 1 13.4 MIX 1 1 0.973 3 0.027 SAVE Solution 4 END # Step 3 USE Solution 4 EXCHANGE 2 NaX 0.0065 MgX2 0.0014 -pitzer_exchange_gammas true EQUILIBRIUM_PHASES 2 Calcite 0 10 CO2(g) -1.74 10 END </pre>	<pre> SOLUTION 1 GG18 temp 12.2 pH 7.1 pe 1.51 redox pe units mg/kgw density 1 Br 0.04 C(4) 328 Ca 189 Cl 36 K 1.56 Mg 25.4 Na 17 S(6) 277 -water 1 # kg END SOLUTION 2 Weinheim temp 60.5 pH 5.45 pe -1 redox pe units mg/kgw density 1 Br 109 Alkalinity 10.7 meq/kgw Ca 8580 Cl 65578 K 3505 Mg 288 Na 27400 S(6) 0 -water 1 # kg END # Step 1 USE Solution 2 REACTION 1 Sylvite -0.086 Halite -0.691 NaBr -0.000144 1 moles in 1 steps Save Solution 3 END # Step 2 REACTION_TEMPERATURE 1 13.4 MIX 1 1 0.973 3 0.027 SAVE Solution 4 END # Step 3 USE Solution 4 EXCHANGE 2 NaX 0.0043 MgX2 0.0013 -pitzer_exchange_gammas true EQUILIBRIUM_PHASES 3 Calcite 0 10 CO2(g) -1.74 10 END </pre>	<pre> SOLUTION 1 GG18 temp 12.2 pH 7.1 pe 1.51 redox pe units mg/kgw density 1 Br 0.04 C(4) 328 Ca 189 Cl 36 K 1.56 Mg 25.4 Na 17 S(6) 277 -water 1 # kg END SOLUTION 2 Meerwasser temp 15 pH 8.3 pe 5 redox pe units mg/kgw density 1 Br 67.3 C 2.038 mmol/kgw Ca 412 Cl 19400 K 399 Mg 1280 Na 10800 S(6) 2710 -water 1 # kg END # Step 1 USE Solution 2 REACTION 1 Halite 0.23 NaBr 0.0000426 1 moles in 1 steps SAVE Solution 3 END # Step 2 REACTION_TEMPERATURE 1 13.4 MIX 1 1 0.963 3 0.037 SAVE Solution 4 END USE Solution 4 # Step 3 EXCHANGE 1 CaX2 0.05 MgX2 0.005 -pitzer_exchange_gammas true SAVE Solution 5 END USE Solution 5 # Step 4 REACTION 3 CH2O 1 0.0061 moles in 1 steps EQUILIBRIUM_PHASES 1 Calcite 0 10 CO2(g) -1.74 10 END </pre>

Tabelle III: Eingabe-Files der hydrogeochemischen Modellierung der Thermalwässer aus dem Oberen Muschelkalk (Freiburg TB I) und dem Hauptrogenstein (Bad Bellingen TB III) des südlichen ORG. Die Zusammensetzung des Meerwassers ist Millero et al. (2008) entnommen.

Oberer Muschelkalk	Hauptrogenstein
SOLUTION 1 Freiburg TB3	SOLUTION 1 Freiburg TB3
temp 29.1	temp 29.1
pH 7.06	pH 7.06
pe 0.64	pe 0.64
redox pe	redox pe
units mg/kgw	units mg/kgw
density 1	density 1
Alkalinity 6.4 meq/kgw	Alkalinity 6.4 meq/kgw
Br 0.27	Br 0.27
Ca 75.5	Ca 75.5
Cl 28.6	Cl 28.6
K 5.65	K 5.65
Mg 40	Mg 40
Na 5.15	Na 5.15
S(6) 111	S(6) 111
Si 6.5	Si 6.5
Sr 0.8	Sr 0.8
-water 1 # kg	-water 1 # kg
END	SOLUTION 2 mittleres Meerwasser
# Step 1	temp 15
USE Solution 1	pH 8.3
REACTION 1	pe 5
Albite 1.7	redox pe
KCl 0.17	units mmol/kgw
0.01 moles in 1 steps	density 1
SAVE SOLUTION 2	B 0.43
END	Br 0.873
# Step 2	C(4) 2.03
USE SOLUTION 2	Ca 10.7
REACTION_TEMPERATURE 1	Cl 566
44.7	F 0.0708
EQUILIBRIUM_PHASES 1	K 10.6
Kaolinite 0 10	Li 0.0245
Quartz 0 10	Mg 27.4
CO2(g) 0.05 10	Na 486
Calcite 0.1 10	S(6) 29.3
Dolomite -0.1 10	Sr 0.094
Gypsum 0 10	-water 1 # kg
END	END
	# Step 1
	MIX 1
	1 0.9
	2 0.1
	REACTION_TEMPERATURE 1
	39.1
	SAVE SOLUTION 3
	END
	# Step 2
	USE SOLUTION 3
	EQUILIBRIUM_PHASES 1
	CO2(g) -0.36 10
	Calcite 0.1 10
	Dolomite 0.1 10
	Gypsum 0 0.0015
	Quartz 0 10
	EXCHANGE 1
	CaX2 0.015
	-pitzer_exchange_gammas true
	END

**Eidesstattliche Versicherung gemäß §8 der Promotionsprüfungsordnung der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Universität Heidelberg**

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema

**Hydrogeochemische Charakterisierung von Grundwässern des
Oberrheingrabens zur Identifizierung störungsbedingter Tiefenwasser-
Einflüsse**

handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.

2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt. Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Heidelberg, den

Ort und Datum

Unterschrift

