

Technischer Bericht 19-02

Die Tiefengrundwässer in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland: Beschaffenheit, Herkunft und unterirdische Verweilzeit

Dezember 2022

H.N. Waber & D. Traber mit Beiträgen von: M. Heidinger und G. Lorenz

> Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle

> > Hardstrasse 73 CH-5430 Wettingen Telefon 056-437 11 11

> > > nagra.ch

nagra

Technischer Bericht 19-02

Die Tiefengrundwässer in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland: Beschaffenheit, Herkunft und unterirdische Verweilzeit

Dezember 2022

H.N. Waber¹ & D. Traber² mit Beiträgen von: M. Heidinger³ und G. Lorenz³

> ¹ Institut für Geologie, RWI, Universität Bern ² Nagra ³ Hydroisotop GmbH, Schweitenkirchen

> > Nationale Genossenschaft für die Lagerung radioaktiver Abfälle

> > > Hardstrasse 73 CH-5430 Wettingen Telefon 056-437 11 11

> > > > nagra.ch

ISSN 1015-2636

Copyright © 2022 by Nagra, Wettingen (Schweiz) / Alle Rechte vorbehalten.

Das Werk einschliesslich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung ausserhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung der Nagra unzulässig und strafbar. Das gilt insbesondere für Übersetzungen, Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen und Programmen, für Mikroverfilmungen, Vervielfältigungen usw.

Zusammenfassung

Im vorliegenden Bericht sind die über die letzten 40 Jahre gewonnenen hydrochemischen Erkenntnisse über Grundwasser in den Sedimentaquiferen und im Kristallin der Nordschweiz und angrenzendem süddeutschen Gebiet zusammenfassend dargestellt und diskutiert. Präsentiert wird der geowissenschaftliche Kenntnisstand mit Status vor der TBO-Kampagne 2019-2022. Dieser Bericht liefert damit die regionale Grundlage für die Interpretation der Situation in den Standortgebieten im Rahmen der Geosynthese. Aufgeteilt in die tektonischen Regionen Molassebecken, Faltenjura, Tafeljura, Hegau – Bodensee-Graben und kristallines Grundgebirge wurden zur Gewährleistung der Nachvollziehbarkeit zu früheren Arbeiten die bisher in zahlreichen Grundlagenberichten verwendeten Bezeichnungen der hydrogeologischen Einheiten beibehalten.

Übergeordnetes Ziel dieses Berichts ist es, basierend auf den Analysen von Tiefengrundwässern ein Verständnis der Fliesssysteme in den tief liegenden Aquiferen der Nordschweiz zu entwickeln. Die aus den hydrochemischen Parametern abgeleiteten Erkenntnisse können als unabhängige Evidenzen für die Resultate der hydraulischen Untersuchungen und der hydrogeologischen Modelle im Sinne einer Konsistenzprüfung betrachtet werden. Dazu wurde aus mehr als 3'100 Teildatensätzen, welche auf unterschiedliche Probenentnahmen und Analysen in verschiedenen Labors zurückgehen, für jede Lokalität eine repräsentative und möglichst alle Parameter umfassende Analyse (sog. "*Referenzanalyse*") erarbeitet. Basierend auf dieser Referenzanalyse und mit Hilfe hydrochemischer und isotopenhydrologischer Betrachtungen und Modelle werden für jede Lokalität Aussagen bezüglich Herkunft (Infiltrationsbedingungen), geochemische Entwicklung (Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen, Mischung etc.) und Verweilzeit im Untergrund der Grundwässer gemacht. Im regionalen Vergleich erlaubt das so erarbeitete Verständnis Aussagen über Grundwasser-Fliesssysteme im tiefen Untergrund und liefert damit Argumente für den Grundwasserstockwerkbau und allfällige Hinweise auf formationsübergreifende Fliesssysteme (*cross-formation flow*).

Die hydrochemische Interpretation bezieht sich auf ein gegenüber dem Projekt Gewähr (Nagra 1985) vergrössertes Untersuchungsgebiet mit allen geologischen Standortgebieten der Nordschweiz. Zudem wurde auch der nahegelegene süddeutsche Raum miteinbezogen. Bestehende Datensätze aus der Nordschweiz bis Stand 2014 (Schmassmann et al. 1984, Schmassmann 1990, Blaser & Scholtis 1991, Pearson et al. 1991, Schmassmann et al. 1992, Biehler et al. 1993, Traber et al. 2002, Waber et al. 2014a) wurden mit neueren Daten ergänzt (Stand 2019; vor den Tiefbohrungen in SGT Etappe 3). Für das angrenzende süddeutsche Gebiet (Hegau – Bodensee-Graben, Schwäbische Alb, süddeutsches Molassebecken) wurde auf publizierte und unpublizierte Projektberichte zurückgegriffen (BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991, unpublizierte Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994, Interreg IIIA 2008). Diese in den diversen lokalen, regionalen und überregionalen Untersuchungsprogrammen dokumentierten Daten und Interpretationen über Grundwasser in den Sedimentgesteinsaquiferen und im Kristallin werden aufgrund neuer Erkenntnisse überprüft und entsprechend angepasst.

Die chemische Zusammensetzung und Isotopie eines Grundwassers wird durch seine Wechselwirkung mit dem Gestein, möglichen Mischungen entlang des Fliesspfads und vorwiegend diffusivem Austausch mit über- und unterlagernden gering permeablen Einheiten bestimmt. Aufgrund der unterschiedlichen Mineralogie, Durchlässigkeit und Porenraumverteilung der Lithologien des Tertiärs und Juras gegenüber denjenigen der Trias, des Permokarbons und des kristallinen Grundgebirges ergeben sich für die Grundwässer in diesen Einheiten typische chemische Zusammensetzungen, Gehalte an gelösten Gasen und Isotopensignaturen. In den marinen Sedimentgesteinsaquiferen bleiben diese Unterschiede bis zu einem gewissen Grad auch bei der Mischung mit dem einzigen gleichen Endglied, dem ursprünglichen Meerwasser, erhalten. Oberflächennahe Grundwässer sind meteorischen Ursprungs mit Verweilzeiten im Untergrund von wenigen Monaten bis einigen Jahrzehnten. Die chemische Typologie und Mineralisation von oberflächennahen Grundwässern ist charakteristisch für die Lithologie der jeweiligen hydrogeologischen Einheit und unterscheidet sich zwischen den Molasse-Einheiten, Malm-Aquifer, Hauptrogenstein-Aquifer und Lias, den Keuper- und Muschelkalk-Aquiferen und den Einheiten des Buntsandsteins, Permokarbons und Kristallins.

In den tiefen Grundwässern wird in allen hydrogeologischen Einheiten der Einfluss von Mischungen mit älteren, auch nicht-meteorischen Grundwasserkomponenten bedeutender. Mischung und - mit zunehmender Verweilzeit im Untergrund - der Austausch mit Porenwasser in gering permeablen Einheiten resultieren in einer Zunahme der Mineralisation und einer Veränderung der chemischen Typologie in Richtung des generellen Na-Cl-Typ Grundwassers. In den Molasse-Einheiten, im Malm-Aquifer und im Hauptrogenstein-Aquifer erfolgt die NaCl-Mineralisation durch advektiv und diffusiv zugeführte Meerwasserkomponenten. In diesen Tiefengrundwässern sind der maximale Cl-Gehalt und die Mineralisation geringer als in Meerwasser. In den Keuper-, Muschelkalk-und Buntsandstein-Aquiferen und dem Permokarbon ist die NaCl-Mineralisation mehrheitlich Mischungen mit durch Salzlösung geprägte Komponenten zuzuschreiben. In diesen Tiefengrundwässern können der maximale Cl-Gehalt und die Mineralisation diejenigen von Meerwasser überschreiten. Im kristallinen Grundgebirge sind Cl-Gehalte und Mineralisation vergleichsweise gering und es liegen Frischwässer oder schwach mineralisierte Grundwässer vor, welche ihre geringen Cl-Gehalte durch Austausch mit dem Porenwasser in den Kristallingesteinen erhalten. Die höchsten Cl-Gehalte und Mineralisationen treten einerseits im Permokarbon bzw. in Permokarbon-Nähe auf und werden andererseits vom Lias bis in den Muschelkalk in den zentralen Bereichen des schweizerischen und süddeutschen Molassebeckens beobachtet, wo mehrheitlich stagnierende Verhältnisse vorherrschen.

Die mittleren Verweilzeiten solcher Mischungen im Untergrund variieren über einen Bereich von wenigen hundert bis mehrere Millionen von Jahren. Aufgrund der vorliegenden Daten hängt die geochemische Entwicklung und Altersstruktur solcher Grundwässer von den geologischen und hydrogeologischen Verhältnissen und der Durchlässigkeit der hydrogeologischen Einheit ab. Einflüsse von holozänen Komponenten sind mit Ausnahme des Permokarbons in den Tiefengrundwässern aus allen hydrogeologischen Einheiten nahe den Infiltrationsgebieten vorhanden. Einflüsse von pleistozänen, kaltzeitlichen Komponenten sind in den Molasse-Einheiten, dem Malm-Aquifer, dem Muschelkalk-Aquifer, dem Buntsandstein-Aquifer und dem Kristallin ersichtlich. Im Malm-Aquifer und Kristallin beschränken sich solche Einflüsse auf das Gebiet des Hegau - Bodensee-Grabens und das anschliessende Süddeutschland. In den Molasse-Einheiten, dem Muschelkalk- und Buntsandstein-Aquifer sind solche Einflüsse auch im tektonisch ungestörten Molassebecken von nordöstlich des Faltenjuras bis zur Randzone des Hegau - Bodensee-Grabens vorhanden. Aus dem Hauptrogenstein-Aquifer (inklusive Birmenstorfer Schichten), Lias, Keuper-Aquifer und Permokarbon liegen keine Grundwässer vor, welche Anzeichen einer kaltzeitlichen Komponente aufweisen. In diesen Grundwässern ist die jüngste Komponente pleistozän-warmzeitlich (Keuper-Aquifer) oder deutlich älter (Lias, Permokarbon).

Über das ganze erweiterte Untersuchungsgebiet weisen die hydrochemischen Daten auf eine Kommunikation zwischen den Molasse-Einheiten und dem Malm-Aquifer hin. In tektonisch beanspruchten Regionen, insbesondere am Rand zum Faltenjura, gibt es Anzeichen, dass diese Kommunikation bis in den tiefer liegenden Hauptrogenstein-Aquifer und die Birmenstorfer Schichten reicht. Eine Verbindung zu tiefer liegenden hydrogeologischen Einheiten ist aber auch hier nicht offensichtlich. Ebenfalls über das ganze Untersuchungsgebiet zeigt sich eine hydraulische Verbindung zwischen dem Buntsandstein-Aquifer und dem direkt unterlagernden Permokarbon bzw. Kristallin.

Über das gesamte erweiterte Untersuchungsgebiet weisen die hydrochemischen Daten auf eine Überlagerung von lokalen und regionalen Fliesssystemen in den Exfiltrationsgebieten und den tektonisch stark beanspruchten Regionen des Faltenjuras, der Vorfaltenzone und des Hegau – Bodensee-Grabens hin. Innerhalb des Falten- und teilweise auch des Tafeljuras liegen komplexe Verhältnisse vor und es kommt zu formationsübergreifenden Verbindungen entlang Störungszonen zwischen den hydrogeologischen Einheiten der Trias, des Permokarbons und des Kristallins (z.B. Thermalwässer Baden/Ennetbaden, Bad Schinznach). Im Hegau – Bodensee-Graben scheinen solche Verbindungen aufgrund der vorliegenden Daten auf die Molasse-Einheiten und den Malm-Aquifer beschränkt zu sein. Im zentralen schweizerischen Molassebecken und im süddeutschen Molassebecken östlich des Hegau – Bodensee-Grabens ist aufgrund der hydrochemischen Verwandtschaft auch eine gewisse Kommunikation zwischen den Tiefengrundwässern des Lias, des Keuper-Aquifers und Muschelkalk-Aquifers angezeigt. Dabei ist zu beachten, dass es sich hier um stagnierende Bedingungen in Grundwässern mit besonders hohen Verweilzeiten handelt.

Im tektonisch wenig beanspruchten Teil des Molassebeckens von nordöstlich des Faltenjuras bis zur Randzone des Hegau – Bodensee-Grabens zeigen die hydrochemischen Daten aus den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten, dass die durch die Wechselwirkung mit dem Gestein erworbenen charakteristischen Unterschiede ungestört vorhanden sind. In diesem Gebiet ist ein intakter Stockwerkbau vorhanden, wobei die gering durchlässigen Lithologien des Doggers/Lias, des Gipskeupers und der Sulfatschichten (inklusive Salzlager) die Grundwasserstockwerke Tertiär/Malm-Aquifer, Keuper-Aquifer, Muschelkalk-Aquifer und Buntsandstein-Aquifer effizient trennen.

Abstract

The present report summarises and discusses the hydrochemical findings gained over the past 40 years regarding groundwater in the sedimentary aquifers and the Crystalline Basement of Northern Switzerland and adjacent Southern Germany. The geoscientific state of knowledge with status prior to the 2019-2022 TBO campaign is presented. This report thus provides the regional basis for the interpretation of the situation in the siting areas within the framework of the geosynthesis. Groundwater data are interpreted in terms of the tectonic units of the Molasse Basin, Folded and Tabular Jura, the Hegau – Lake Constance Graben and the Crystalline Basement. To ensure traceability with numerous previous key reports, this report adheres to the nomenclature for the hydrogeological units used in these reports.

The main objective of the present report is to develop an understanding of groundwater flow systems in the deep-seated aquifers of Northern Switzerland based on a wide spectrum of chemical and isotope analytical data obtained in deep groundwaters. In the sense of a consistency check, the conclusions derived from the hydrochemical parameters can be used as independent evidence to confirm the results of the hydraulic investigations and hydrogeological models. For this purpose, a representative analysis including as many parameters as possible (so-called "*reference analysis*") was compiled for each locality from the more than 3'100 partial analytical datasets produced in various laboratories using different sampling techniques and analytical approaches. Based on this reference analysis, and using hydrochemical and isotope-hydrogeological modelling approaches, groundwater origin (conditions of infiltration), its geochemical evolution (water-rock interactions, mixing etc.) and its mean residence time in the sub-surface were interpreted. In the regional context, this allows characterisation of regional groundwater flow systems and thus provides arguments for established groundwater stockworks and potential cross-formation flow.

The present hydrochemical interpretation includes all of Nagra's potential geological siting regions in Northern Switzerland as well as the neighbouring area of Southern Germany. The area under investigation is thus significantly larger compared to that in Nagra's '*Projekt Gewähr*' (Nagra 1985). Existing datasets from Northern Switzerland up to 2014 (Schmassmann et al. 1984, Schmassmann 1990, Blaser & Scholtis 1991, Pearson et al. 1991, Schmassmann et al. 1992, Biehler et al. 1993, Traber et al. 2002, Waber et al. 2014a) were complemented with new data obtained up to 2019 when Nagra started its deep borehole campaign as part of the site investigations for Stage 3 of the Sectoral Plan for Deep Geological Repositories. For the neighbouring area in Southern Germany (Hegau – Lake Constance Graben, Schwäbische Alb, South-German Molasse Basin), the present work is based on published and unpublished project reports (BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991, unpublished data collection Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994, Interreg IIIA 2008). Data and interpretations of groundwater in sedimentary and crystalline aquifers recorded in various local, regional and transregional studies were checked and updated based on present-day knowledge.

The chemical and isotopic composition of groundwater is determined by its interaction with the rock, potential mixing along the flow path and by the predominantly diffusive exchange with over- and underlying low-permeability rock units. Typical groundwater compositions with respect to dissolved components, dissolved gases and isotope signatures are obtained based on the different mineralogical composition, hydraulic conductivity and pore space distribution of the Tertiary and Jurassic lithologies compared to that of the Triassic, Permo-Carboniferous and the Crystalline Basement. In aquifers composed of marine sediments, such differences may be preserved to some degree even during mixing with the same end-member, i.e. the original seawater.

Near-surface groundwater in Northern Switzerland and Southern Germany is meteoric in origin and has sub-surface residence times in the range of a few months to a few decades. Chemical typology and mineralisation of near-surface groundwaters are typical for the lithology in which the groundwater evolves and differ between the Molasse units, the Malm aquifer, Hauptrogenstein aquifer, the lithologies of the Lias, the Keuper and Muschelkalk aquifers, the Buntsandstein aquifer and the units of the Permo-Carboniferous and Crystalline Basement.

In deep groundwaters of all hydrogeological units, the influence of mixing with older, also nonmeteoric groundwater components becomes increasingly important. Mixing and - with increasing underground residence time - exchange with porewater in low-permeability rock units result in increasing mineralisation and a change in chemical typology towards general Na-Cl type groundwater. NaCl mineralisation in the groundwater of the Molasse units and the Malm and Hauptrogenstein Aquifers results from the addition of seawater components via advective or diffusive transport. In these groundwaters, maximum Cl concentration and mineralisation are lower than that of modern seawater. NaCl mineralisation in the groundwater of the Keuper, Muschelkalk and Buntsandstein aquifers and the Permo-Carboniferous is mainly attributed to mixing with components involving rock salt and other evaporite mineral dissolution. In these groundwaters, the highest Cl concentration and mineralisation may greatly exceed that of modern seawater. Groundwater in the crystalline basement shows comparatively low Cl concentrations and mineralisation. Crystalline groundwater is mainly freshwater or low-mineralised water that obtains its low Cl concentration by exchange with porewater in the crystalline rock matrix. Maximum Cl concentrations and mineralisation occur, on the one hand, in groundwater in or near the lithologies of the Permo-Carboniferous and, on the other hand, in the Lias to the Muschelkalk in the central areas of the Swiss and Southern German Molasse Basin, where stagnant flow conditions dominate.

The mean residence times of such groundwater mixtures in the sub-surface range from a few hundred to several millions of years. Based on existing data, the geochemical evolution and age structure of such groundwaters depend on the geological and hydrogeological setting and the hydraulic conductivity of the hydrogeological unit in question. With the exception of the Permo-Carboniferous, impacts of Holocene water components are present in the deep groundwater of all hydrogeological units close to the infiltration areas. Impacts of Pleistocene cold-climate/glacial components are observed in groundwater of the Molasse units, the Malm, Muschelkalk and Buntsandstein aquifers, and the Crystalline Basement. In the Malm aquifer and the Crystalline Basement, these cold-climate impacts are restricted to the area of the Hegau – Lake Constance Graben and neighbouring Southern Germany. In the Molasse units and the Muschelkalk and Buntsandstein aquifers, such Pleistocene cold-climate/glacial components are also present in the tectonically only weakly disturbed Molasse Basin from northeast of the Folded Jura to the fringe of the Hegau - Lake Constance Graben. Based on the present data, no indications for the presence of a cold-climate component exist for the groundwater of the Hauptrogenstein aquifer (incl. the 'Birmenstorfer Schichten'), the Lias, the Keuper aquifer and the Permo-Carboniferous. In these groundwaters, the youngest component is of Pleistocene warm-climate origin (Keuper aquifer) or of pre-Pleistocene warm-climate origin (Lias, Permo-Carboniferous).

Across the entire investigation area, the hydrochemical data indicate pronounced communication between groundwater in the Tertiary Molasse units and the underlying Malm aquifer. In tectonically stressed areas, particularly along the margin of the Folded Jura, there are indications that such communication also reaches the deeper-seated hydrogeological units of the Hauptrogenstein aquifer and the '*Birmenstorfer Schichten*'. Available data, however, reveal no evidence for a connection to even deeper hydrogeological units and thus across the low-permeability clay formations of Dogger age. In contrast, groundwater in the Buntsandstein aquifer is hydraulically connected to groundwater in the directly underlying the Permo-Carboniferous and Crystalline Basement, respectively, across the entire investigation area. The hydrochemical and isotope data obtained across the entire investigation area indicate superposition of local and regional flow systems in the exfiltration areas and in the tectonically stressed areas of the Folded Jura, the precursory folding zone and the Hegau – Lake Constance Graben. Within the Folded Jura and partly also within the Tabular Jura, complex hydrogeological conditions are established on a local and regional scale, and groundwater compositions indicate cross-formation flow along fault zones between different hydrogeological units. Such crossformation flow is evident between groundwater in the Muschelkalk aquifer, the Permo-Carboniferous and the Crystalline Basement in Northern Switzerland (e.g. the thermal waters of Baden/ Ennetbaden and Bad Schinznach). According to the available data, in the Hegau – Lake Constance Graben, cross-formation flow appears to be limited to groundwater in the Molassse units and the Malm aquifer. In the central Molasse Basin in Northern Switzerland and in Southern Germany to the east of the Hegau – Lake Constance Graben, indications exist for a certain communication between groundwater in the Lias and the Keuper and Muschelkalk aquifers, suggesting that in these areas predominantly stagnant flow conditions prevail and the groundwaters exhibit very long residence times.

In the tectonically only weakly affected part of the Molasse Basin extending from the northeast of the Folded Jura to the fringe of the Hegau – Lake Constance Graben, the hydrochemical data and isotope compositions of groundwater in the different hydrogeological units show characteristic differences that were established by interaction with the lithologies from which the groundwaters were sampled. In this area, an intact groundwater stockwork is established with the low-permeability lithologies of the Dogger/Lias, Gipskeuper and the evaporitic 'Sulfatschichten' (incl. the 'Salzlager') of the Muschelkalk act as efficient barriers for the different levels of the Tertiary/Malm aquifer, Keuper aquifer, Muschelkalk aquifer and the Buntsandstein aquifer.

Résumé

Le présent rapport présente les connaissances hydrochimiques acquises au cours des 40 dernières années sur les eaux souterraines des aquifères sédimentaires et cristallins du nord de la Suisse et de la région limitrophe du sud de l'Allemagne. Il présente l'état des connaissances géoscientifiques avant la campagne TBO 2019-2022. Ce rapport fournit ainsi la base régionale pour l'interprétation de la situation dans les régions d'implantation dans le cadre de la géosynthèse. Les données sont interprétées en lien avec les unités tectoniques du bassin molassique, du Jura plissé, du Jura Tabulaire et du fossé Hegau – Lac de Constance. Afin de garantir une continuité avec les travaux antérieurs, la nomenclature des unités hydrogéologiques utilisées jusqu'alors a été employée.

L'objectif principal de ce rapport est de développer la compréhension des systèmes d'écoulement dans les aquifères profonds du nord de la Suisse sur la base d'un large spectre d'analyses chimiques et isotopiques réalisées sur des échantillons d'eaux souterraines profondes. Les connaissances ainsi acquises peuvent ainsi être considérées comme des évidences indépendantes pour la vérification d'investigations hydrauliques et l'évaluation de la cohérence de modèles hydrogéologiques. Pour ce faire, une analyse complète des eaux souterraines (appelée "analyse de référence") a été compilée pour chaque localité à partir de plus de 3100 jeux de données partiels. Ceux-ci sont issus d'échantillons d'eaux souterraines prélevés selon différentes méthodes et analysés dans différents laboratoires. Sur la base de cette analyse, et à l'aide de modèles hydrochimiques et isotopiques, une interprétation de l'origine (conditions d'infiltration), de l'évolution géochimique (interaction eau/roche, mélange, etc.) et du temps de séjour des eaux souterraines est fournie pour chaque localité. D'un point de vue régional, les connaissances acquises permettent de tirer des conclusions sur les systèmes d'écoulement des eaux souterraines profondes et fournir des arguments sur l'existence d'un système d'aquifères superposés et séparés et de potentielles connexions hydrauliques entre les formations (« cross-formation flow »).

La présente étude a été réalisée dans une zone élargie en comparaison au projet Gewähr (Nagra 1985). Celle-ci comprend tous les sites géologiques du nord de la Suisse investigués par la Nagra ainsi que la région voisine du sud de l'Allemagne. Les jeux de données disponibles pour le nord de la Suisse jusqu'en 2014 (Schmassmann et al. 1984, Schmassmann 1990, Blaser & Scholtis 1991, Pearson et al. 1991, Schmassmann et al. 1992, Biehler et al. 1993, Traber et al. 2002, Waber et al. 2014a) ont été complétés par des données plus récentes (jusqu'en 2019; c.-à-d. avant les forages profonds réalisés dans le cadre de l'étape 3 du SGT). Pour la région limitrophe du sud de l'Allemagne), des rapports de projet publiés et non publiés ont été utilisés (BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991, collecte de données non publiée Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994, Interreg IIIA 2008). Les données et interprétations des eaux souterraines dans les aquifères sédimentaires et cristallins, issues de ces études historiques locales et régionales ont été évaluées, modifiées et mises à jour sur la base des connaissances actuelles.

La composition chimique et isotopique d'une eau souterraine est déterminée par ses interactions avec la roche environnante, les mélanges éventuels le long de son chemin d'écoulement avec d'autres eaux souterraines (« cross formation flow ») et l'échange principalement diffusif avec les unités sus- et sous-jacentes peu perméables. Dans la région d'étude, la composition des eaux souterraines profondes en éléments dissous et gaz dissous, ainsi que leur signature isotopique, résulte de la composition minéralogique typique des roches du Tertiaire et du Jura, différente de celle des lithologies du Trias, du permo-carbonifère et du cristallin. Dans les aquifères de roches sédimentaires d'origine marine, ces différences persistent dans une certaine mesure même lorsque les eaux souterraines sont mélangées avec le même pôle hydrogéochimique (« end member »), dans ce cas l'ancienne eau de mer.

Dans l'ensemble des unités hydrogéologiques, l'origine des eaux souterraines superficielles est météoritique et leur temps de séjour dans le sous-sol varie de quelques mois à quelques décennies. La typologie chimique et la minéralisation des eaux souterraines superficielles sont caractéristiques de la lithologie de l'unité hydrogéologique concernée. Une distinction est ainsi possible entre les unités molassiques, l'aquifère du Malm, l'aquifère du Hauptrogenstein, les lithologies du Lias, les aquifères du Keuper, du Muschelkalk et du Buntsandstein, et les unités du permo-carbonifère et du Cristallin.

Dans les eaux souterraines profondes, l'influence des mélanges des eaux souterraines avec des eaux plus anciennes, même d'origine non-météoriques, devient plus importante dans l'ensemble des unités hydrogéologiques. Le mélange et, avec l'augmentation du temps de séjour, l'échange avec les eaux interstitielles des unités peu perméables, entraînent une augmentation de la minéralisation et un changement de la typologie chimique vers le type d'eau souterraine Na-Cl. Dans les unités molassiques, l'aquifère du Malm et l'aquifère du Hauptrogenstein, la présence de Na-Cl a pour origine le mélange et l'échange avec des composants d'eau de mer. Dans ces eaux souterraines profondes, la teneur maximale en Cl et la minéralisation sont toutefois plus faibles que dans l'eau marine. Dans les aquifères du Keuper, du Muschelkalk, du Buntsandstein et du permo-carbonifère, la minéralisation en Na-Cl est majoritairement attribuée aux mélanges avec des composants impliquant la dissolution de roches salines et d'autres minéraux évaporitiques. Leur teneur maximale en Cl et leur minéralisation peuvent en outre dépasser celles de l'eau de mer. Dans les roches cristallines, les teneurs en Cl et la minéralisation sont comparativement faibles. Les eaux souterraines, fraîches ou faiblement minéralisées, obtiennent leurs faibles teneurs en Cl par échange avec les eaux interstitielles des formation peu perméables. Les teneurs en Cl et la minéralisation les plus élevées apparaissent d'une part dans ou à proximité du permocarbonifère, mais aussi dans les eaux souterraines/interstitielles des roches du Lias au Muschelkalk dans les zones centrales du bassin molassique suisse et du sud de l'Allemagne, où des conditions stagnantes prédominent dans la majorité des cas.

Les temps de séjour moyens de tels mélanges d'eaux souterraines varient de quelques centaines à plusieurs millions d'années. Sur la base des données disponibles, l'évolution géochimique et la structure d'âge de ces eaux souterraines dépendent de l'occurrence régionale, des conditions géologiques et de la perméabilité de l'unité hydrogéologique. L'influence des composants holocènes est présente dans les eaux souterraines profondes de toutes les unités hydrogéologiques proches des zones d'infiltration, à l'exception du permo-carbonifère. Dans les unités molassiques, l'aquifère du Malm, l'aquifère du Muschelkalk, l'aquifère du Buntsandstein et le cristallin, les influences de composants pléistocènes de l'ère froide sont également visibles. Dans l'aquifère du Malm et dans le cristallin, de telles influences se limitent à la région du fossé Hegau - Lac de Constance ainsi qu'à la région limitrophe du sud de l'Allemagne. Dans les unités molassiques, l'aquifère du Muschelkalk et du Buntsandstein, de telles influences sont également présentes dans le bassin molassique non affecté tectoniquement, ainsi que dans la région du nord-est du Jura plissé jusqu'à la zone périphérique du fossé Hegau - Lac de Constance. Les eaux souterraines de l'aquifère du Hauptrogenstein (y compris les Couches de Birmenstorf), du Lias, de l'aquifère du Keuper et du Permo-carbonifère ne présentent en revanche pas de signes d'une composante de l'ère froide. Dans ces eaux souterraines, la composante la plus récente est celle de la période chaude du pléistocène (aquifère du Keuper) ou nettement plus ancienne (Lias, Permo-carbonifère).

Sur l'ensemble de la zone d'étude, les données hydrochimiques indiquent une communication entre les unités molassiques et l'aquifère du Malm. Dans les régions soumises à des contraintes tectoniques, en particulier en bordure du Jura plissé, les données indiquent qu'une telle connexion s'étend jusqu'à l'aquifère du Hauptrogenstein et aux Couches de Birmenstorf, situées plus profondément. En revanche, sur la base des données disponibles, aucune évidence n'appuie l'existence d'une connexion avec des unités hydrogéologiques plus profondes à travers les formations peu perméables du Dogger. Sur l'ensemble de la zone étudiée, une liaison hydraulique existe entre l'aquifère du Buntsandstein et le permo-carbonifère ou le cristallin directement sousjacent.

Les données hydrochimiques indiquent une superposition de systèmes d'écoulement locaux et régionaux dans les zones d'exfiltration et les régions fortement affectées par la tectonique du Jura plissé, de la zone pré-plissée et du fossé Hegau – Lac de Constance. Les régions du Jura plissé et en partie du Jura tabulaire présentent des conditions complexes et les données hydrochimiques indiquent des connexions hydrauliques entre formations le long de zones de perturbation entre les unités hydrogéologiques du Trias, du Permocarbonifère et du Cristallin (p. ex. eaux thermales de Baden/Ennetbaden, Bad Schinznach). Dans le fossé Hegau – Lac de Constance, de telles connexions semblent se limiter aux unités molassiques et à l'aquifère du Malm sur la base des données disponibles. Dans le bassin molassique central suisse et dans le bassin molassique du sud de l'Allemagne à l'est du fossé Hegau - Bodensee, la parenté hydrochimique des eaux souterraines indique également une certaine communication entre les eaux souterraines profondes du Lias et des aquifères du Keuper et du Muschelkalk. À noter que des conditions pratiquement stagnantes des eaux souterraines, associées à des temps de séjour très élevés, prévalent.

Dans la partie du bassin molassique peu affectée par la tectonique, du nord-est du Jura plissé jusqu'à la zone périphérique du fossé Hegau – Lac de Constance, les données hydrochimiques des différentes unités hydrogéologiques montrent que les différences caractéristiques acquises par l'interaction avec la roche sont présentes sans être perturbées. Dans cette région, les lithologies peu perméables du Dogger/Lias, du Gipskeuper et des « Sulfatschichten » (y compris les couches de sel) séparent efficacement les niveaux d'aquifères du Tertiaire/Malm, de l'aquifère du Keuper, de l'aquifère du Muschelkalk et de l'aquifère du Buntsandstein.

Liste der Abkürzungen

a	Jahr(e)
ASW	'air saturated water', luftgesättigtes Wasser
BD	'Brauner Dogger'
Bi	Birmenstorfer Schichten
BLFW	Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft
Bsst.	Buntsandstein
BW	Baden-Württemberg
CD	Standard aus dem Mineral Troilite des Canon Diablo Meteorits (NTB 88-01) für $\delta^{34}S_{S04}$
DIC	'dissolved inorganic carbon', gelöster anorganischer Kohlenstoff
GLA	Geologisches Landesamt
GMWL	'global meteoric water line', globale meteorische Wasserlinie
GOK	Geländeoberkante
HR	Hauptrogenstein
IAP	Ionenaktivitätsprodukt
JO-MWL	meteorische Wasserlinie Jura Ost
Κ	Kelvin
K-Wert	hydraulische Durchlässigkeit in [m/s]
ka	Kilojahr(e) / 1'000 Jahre
LGM	Letztes glaziales Maximum ('last glacial maximum')
LGRB	Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau im Regierungspräsidium Freiburg i. Br., Baden-Württemberg
Ma	Million(en) Jahre
Malm-sRhBo	Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee
Mio	Million
MWL	Meteorische Wasserlinie, 'meteoric water line'
NBS	'National Bureau of Standards', Agentur innerhalb der US-Handelsabteilung, unterstützt von US-Regierung
NCH-MWL	Meteorische Wasserlinie Nordschweiz
NGT	'noble gas temperature', Edelgas-Infiltrationstemperatur
OMM	Obere Meeresmolasse
OSM	Obere Süsswassermolasse
pmc	'percent modern carbon', Prozent moderner Kohlenstoff
s.l.	sensu lato ("im weiteren Sinne")
S-SW-MWL	Meteorische Wasserlinie südlicher Schwarzwald

SI	Sättigungsindex
SGH	Schweizerische Gesellschaft für Hydrogeologie
sRhBo	südlich der Linie Rhein – Bodensee
Sst.	Sandstein
Т	Temperatur in [° C]
Т	Transmissivität in [m ² /s]
TDB	Thermodynamische Datenbank
TDS	'total dissolved solids', Gesamtmineralisation in g/L
TIC	'total dissolved inorganic carbon', total gelöster anorganischer Kohlenstoff
u.GOK	unter Geländeoberkante
UMM	Untere Meeresmolasse
USM	Untere Süsswassermolasse
VBFA	Variscian Black Forest Arc
VPDB	Vienna Pee Dee Belemnite, verbreiteter Standard für die Messung von δ^{13} C (stammt von einem marinen Fossil der Kreidezeit, einem Exemplar der Belemniten-Art Belemnitella americana, aus der Peedee-Formation in South Carolina USA, das 13 C/ 12 C-Verhältnis dieses aus CaCO ₃ bestehenden Fossils ist aufgrund seines ungewöhnlich hohen 13 C-Gehalts grösser als in den meisten natürlichen Substanzen, wodurch die in anderen Proben gemessenen δ^{13} C-Werte meist negativ sind)
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water (deutsch: Wiener Mittleres Standard- Ozeanwasser, wurde 1968 durch die Internationale Atomenergieorganisation (IAEO, mit Sitz in Wien) als Standard für (Reinst-)Wasserproben definiert, der sich aus Referenzwerten für die Wasserstoff- und Sauerstoff-Isotopen- verhältnisse ergibt, die sich an der Zusammensetzung von Ozeanwasser orientieren. Sehr sauberes (destilliertes) VSMOW-Wasser wird demnach für Bestimmungen der physikalischen Eigenschaften von Wasser mit höchsten Anforderungen verwendet und dient als Laborstandard)
vs.	versus
ZAGr	Zentraler Aaregranit

Inhaltsverzeichnis

Zusammen	fassung	I
Abstract		V
Résumé		IX
Liste der A	bkürzungen	XIII
Inhaltsverz	eichnis	XV
Tabellenve	erzeichnis	XXIV
Figurenver	zeichnis	XXVII
1	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung	
1.2	Datensatz	
1.3	Gliederung und Aufbau des Berichts	5
2	Definitionen, Terminologie und theoretischer Hintergrund	7
2.1	Definitionen und Terminologie	7
2.1.1	Hydrogeologische Einheit	7
2.1.2	Aquifer (Grundwasserleiter) und Aquitard (Grundwassergeringleiter)	7
2.1.3	Tiefengrundwasser	
2.1.4	Wassertyp	
2.1.5	Mineralisation	9
2.1.6	Abkürzungen der Referenzen von Datenberichten und Bohrungsbezeichn	ungen 10
2.2	Geochemische Modellierung	
2.3	Herkunft von Mineralisation und Salinität	
2.4	Herleitung der Infiltrationsbedingungen	
2.4.1	Chemische Zusammensetzung	
2.4.2	Klimatische Bedingungen	
2.5	Herleitung von Grundwasser-Verweilzeiten	
2.5.1	Kosmogene Radioisotope	
2.5.2	Geogene Radioisotope	
3	Hydrogeologischer Hintergrund	29
3.1	Grundwasserleitende hydrogeologische Einheiten	
3.2	Regionale Geologie und Tektonik	
3.3	Stratigraphische Nomenklatur	
3.4	Paläo-hydrogeologische Entwicklung	

4	Aquifere in den Molasse-Einheiten	. 43
4.1	Hydrogeologie	. 43
4.1.1	Geologischer Hintergrund	. 43
4.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	. 48
4.2	Wassertypen und Zusammensetzung	. 49
4.2.1	Obere Süsswassermolasse (OSM)	. 50
4.2.2	Obere Meeresmolasse (OMM)	. 54
4.2.3	Untere Süsswassermolasse (USM)	. 58
4.3	Infiltrationsbedingungen	. 64
4.3.1	Oberflächennahe Grundwässer	. 64
4.3.2	Tiefe Grundwässer	. 66
4.4	Verweilzeiten im Untergrund	. 70
4.4.1	Oberflächennahe Grundwässer (Infiltration)	. 70
4.4.2	Tiefe Grundwässer	. 72
4.5	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	. 78
5	Malm-Aquifer und Effinger Schichten	. 87
5.1	Hydrogeologie	. 90
5.1.1	Geologischer Hintergrund	. 90
5.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	. 95
5.2	Wassertypen und Zusammensetzung	. 97
5.2.1	Malm-Aquifer	. 97
5.2.2	Effinger Schichten	110
5.3	Infiltrationsbedingungen	113
5.3.1	Oberflächennahe Grundwässer	113
5.3.2	Tiefe Grundwässer	113
5.4	Verweilzeiten im Untergrund	117
5.4.1	Oberflächennahe Grundwässer	118
5.4.2	Tiefe Grundwässer	119
5.5	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	125
5.5.1	Malm-Aquifer	125
5.5.2	Effinger Schichten	136
6	Hauptrogenstein-Aquifer	139
6.1	Hydrogeologie	139
6.1.1	Geologischer Hintergrund	139
6.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	142
6.2	Wassertypen und Zusammensetzung	142
6.2.1	Hauptrogenstein	142
6.2.2	Birmenstorfer Schichten	146
6.3	Infiltrationsbedingungen	149
6.3.1	Hauptrogenstein	149
6.3.2	Birmenstorfer Schichten	150

6.4	Verweilzeiten im Untergrund	151
6.4.1	Hauptrogenstein	151
6.4.2	Birmenstorfer Schichten	152
6.5	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	154
7	Lias	159
7.1	Hydrogeologie	159
7.1.1	Geologischer Hintergrund	159
7.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	162
7.2	Wassertypen und Zusammensetzung	162
7.2.1	Oberflächennahe Grundwässer	162
7.2.2	Tiefe Grundwässer	163
7.3	Infiltrationsbedingungen	167
7.3.1	Oberflächennahe Grundwässer	167
7.3.2	Tiefe Grundwässer	168
7.4	Verweilzeiten im Untergrund	169
7.4.1	Oberflächennahe Grundwässer	169
7.4.2	Tiefe Grundwässer	169
7.5	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	170
8	Keuper-Aquifer	173
8.1	Hydrogeologie	176
8.1.1	Geologischer Hintergrund	176
8.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	178
8.2	Wassertypen und Zusammensetzung	178
8.2.1	Oberflächennahe Grundwässer	178
8.2.2	Tiefe Grundwässer	179
8.3	Infiltrationsbedingungen	185
8.3.1	Oberflächennahe Grundwässer	185
8.3.2	Tiefe Grundwässer	185
8.4	Verweilzeiten im Untergrund	187
8.4.1	Oberflächennahe Grundwässer	187
8.4.2	Tiefe Grundwässer	187
8.5	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	189
9	Muschelkalk-Aquifer	197
9.1	Hydrogeologie	201
9.1.1	Geologischer Hintergrund	201
9.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	202
9.2	Wassertypen und Zusammensetzung	204
9.2.1	Oberflächennahe Grundwässer	204

XVIII

9.3	Infiltrationsbedingungen	220
9.3.1	Oberflächennahe Grundwässer	220
9.3.2	Tiefe Grundwässer	220
9.4	Verweilzeiten im Untergrund	225
9.4.1	Oberflächennahe Grundwässer	225
9.4.2	Tiefe Grundwässer	225
9.5	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	238
10	Buntsandstein-Aquifer	263
10.1	Hydrogeologie	265
10.1.1	Geologischer Hintergrund	265
10.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	267
10.2	Wassertypen und Zusammensetzung	268
10.3	Infiltrationsbedingungen	275
10.4	Verweilzeit im Untergrund	277
10.5	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	285
11	Permokarbon	297
11.1	Hydrogeologie	299
11.1.1	Geologischer Hintergrund	299
11.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	302
11.2	Wassertypen und Zusammensetzung	303
11.3	Infiltrationsbedingungen	308
11.4	Verweilzeit im Untergrund	310
11.5	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	316
12	Kristallines Grundgebirge	325
12.1	Hydrogeologie	326
12.1.1	Geologischer Hintergrund	326
12.1.2	Hydrogeologische Eigenschaften	333
12.2	Heutiger Kenntnisstand der Entwicklung von Grundwässern in Kristallingesteinen	335
12.3	Wassertypen und Zusammensetzung von Grundwasser im kristallinen Grundgebirge der Nordschweiz und angrenzendem Süddeutschland	341
12.3.1	Karbonatsystem der Grundwässer aus dem Kristallin	342
12.3.2	Wassertypen und Zusammensetzung	345
12.4	Infiltrationsbedingungen	362
12.4.1	Oberflächennahe Grundwässer	362
12.4.2	Tiefe Grundwässer	363
1243	Diskussion und Zusammenfassung	370

15	Literaturverzeichnis	549
14	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	525
13.10.2	Zusammensetzung und Flüsse von gelösten Gasen	497
13.10.1	Kriterien von Mineralisation und chemischer Beschaffenheit	480
13.10	Verbindung zu anderen Aquiferen	479
13.9	Grundwasser-Fliesssysteme im kristallinen Grundgebirge	476
13.8	Grundwasser-Fliesssysteme im Permokarbon	
13.7	Grundwasser- Fliesssysteme im Buntsandstein-Aquifer	472
13.6	Grundwasser-Fliesssysteme im Muschelkalk-Aquifer	467
13.5	Grundwasser-Fliesssysteme im Keuper-Aquifer	464
13.4	Grundwasser-Fliesssysteme im Lias	463
13.3	Grundwasser-Fliesssysteme im Hauptrogenstein-Aquifer und in den Birmenstorfer Schichten	462
13.2.4	Szenarien von Grundwasser-Fliesssystemen	457
13.2.3	Östliche Provinz (süddeutsches Molassebecken)	456
13.2.2	Mittlere Provinz (Raum Hegau – Bodensee-Graben)	455
13.2.1	Westliche Provinz (Raum Olten – Bodenseegraben)	
13.2	Grundwasser-Fliesssysteme im Malm-Aquifer und in den Effinger Schichten	452
13.1.4	Szenarien von Grundwasser-Fliesssystemen	449
13.1.3	Östliche Provinz (süddeutsches Molassebecken)	448
13.1.2	Mittlere Provinz (Raum Hegau – Bodensee-Graben)	448
13.1.1	Westliche Provinz (Raum Olten – Bodensee-Graben)	443
13.1	Grundwasser-Fliesssysteme in den Molasse-Einheiten	442
13	Hydrochemie und Grundwasser-Fliesssysteme	439
12.6.3	Herkunft der gelösten Gase	
12.6.2	Herkunft der gelösten Stoffe	405
12.6.1	Karbonatsystem	402
12.6	Geochemische Entwicklung der Grundwässer	400
12.5.3	Verweilzeit der tiefen Grundwässer	
12.5.2	Verweilzeit der oberflächennahen Grundwässer	
12.5.1	Herleitung von Verweilzeiten für die Kristallin-Grundwässer	
12.5	Verweilzeit im Untergrund	

Anhang A		A-1
A1	Quellenverzeichnis Beilagen	A-1
A2	Erläuterungen zu den Beilagen	A-6

Beilagenverzeichnis

Beil. 4.1:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: Lokalitäten
Beil. 4.2:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: TDS
Beil. 4.3:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: Cl
Beil. 4.4:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: SO ₄
Beil. 4.5:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: SI _{Gips}
Beil. 4.6:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: SI _{Dolomit}
Beil. 4.7:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: SI _{Cölestin}
Beil. 4.8:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: Log pCO ₂
Beil. 4.9:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: $\delta^{18}O$
Beil. 4.10:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: ¹⁴ C
Beil. 4.11:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: ³ H
Beil. 4.12:	Hydrochemie Nordschweiz – Tertiär: He
Beil. 5.1:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: Lokalitäten
Beil. 5.2:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: TDS
Beil. 5.3:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: Cl
Beil. 5.4:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: SO ₄
Beil. 5.5:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: SI _{Gips}
Beil. 5.6:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: SI _{Dolomit}
Beil. 5.7:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: SI _{Cölestin}
Beil. 5.8:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm Log pCO ₂
Beil. 5.9:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: $\delta^{18}O$
Beil. 5.10:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: ¹⁴ C
Beil. 5.11:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: ³ H
Beil. 5.12:	Hydrochemie Nordschweiz – Malm: He
Beil. 6.1:	Hydrochemie Nordschweiz – Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: Lokalitäten
Beil. 6.2:	Hydrochemie Nordschweiz – Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: TDS
Beil. 6.3:	Hydrochemie Nordschweiz – Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: Cl
Beil. 6.4:	Hydrochemie Nordschweiz – Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: SO4
Beil. 6.5:	$Hydrochemie\ Nordschweiz-Hauptrogenstein\ und\ Birmenstorfer\ Sch.:\ SI_{Gips}$

- Beil. 6.6: Hydrochemie Nordschweiz Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: SI Dolomit
- Beil. 6.7: Hydrochemie Nordschweiz Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: SI_{Cölestin}
- Beil. 6.8: Hydrochemie Nordschweiz Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: Log pCO₂
- Beil. 6.9: Hydrochemie Nordschweiz Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: δ^{18} O
- Beil. 6.10: Hydrochemie Nordschweiz Hauptrogenstein und Birmenstorfer Sch.: ¹⁴C
- Beil. 6.11: Hydrochemie Nordschweiz Hauptrogenstein: ³H
- Beil. 7.1: Hydrochemie Nordschweiz Lias: Lokalitäten
- Beil. 7.2: Hydrochemie Nordschweiz Lias: TDS
- Beil. 7.3: Hydrochemie Nordschweiz Lias: Cl
- Beil. 7.4: Hydrochemie Nordschweiz Lias: SO₄
- Beil. 7.5: Hydrochemie Nordschweiz Lias: SI_{Gips}
- Beil. 7.6: Hydrochemie Nordschweiz Lias: SI Dolomit
- Beil. 7.7: Hydrochemie Nordschweiz Lias: SI Cölestin
- Beil. 7.8: Hydrochemie Nordschweiz Lias: Log pCO2
- Beil. 7.9: Hydrochemie Nordschweiz Lias: δ^{18} O
- Beil. 7.10: Hydrochemie Nordschweiz Lias: ³H
- Beil. 8.1: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: Lokalitäten
- Beil. 8.2: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: TDS
- Beil. 8.3: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: Cl
- Beil. 8.4: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: SO₄
- Beil. 8.5: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: SIGips
- Beil. 8.6: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: SI Dolomit
- Beil. 8.7: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: SI_{Cölestin}
- Beil. 8.8: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: Log pCO₂
- Beil. 8.9: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: δ^{18} O
- Beil. 8.10: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: ¹⁴C
- Beil. 8.11: Hydrochemie Nordschweiz Keuper: ³H
- Beil. 9.1: Hydrochemie Nordschweiz Muschelkalk: Lokalitäten
- Beil. 9.2: Hydrochemie Nordschweiz Muschelkalk: TDS
- Beil. 9.3: Hydrochemie Nordschweiz Muschelkalk: Cl
- Beil. 9.4: Hydrochemie Nordschweiz Muschelkalk: SO₄
- Beil. 9.5: Hydrochemie Nordschweiz Muschelkalk: SIGips
- Beil. 9.6: Hydrochemie Nordschweiz Muschelkalk: SI_{Dolomit}
- Beil. 9.7: Hydrochemie Nordschweiz Muschelkalk: SI_{Cölestin}
- Beil. 9.8: Hydrochemie Nordschweiz Muschelkalk: Log pCO₂

Beil. 9.9: Hvdrochemie Nordschweiz – Muschelkalk: δ^{18} O Hydrochemie Nordschweiz – Muschelkalk: ¹⁴C Beil. 9.10: Beil. 9.11: Hydrochemie Nordschweiz – Muschelkalk: ³H Hydrochemie Nordschweiz - Muschelkalk: He Beil. 9.12: Beil. 10.1: Hydrochemie Nordschweiz - Buntsandstein: Lokalitäten Beil. 10.2: Hydrochemie Nordschweiz - Buntsandstein: TDS Beil. 10.3: Hydrochemie Nordschweiz - Buntsandstein: Cl Beil. 10.4: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: SO₄ Beil. 10.5: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: SIGips Beil. 10.6: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: SI_{Dolomit} Beil. 10.7: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: SI_{Cölestin} Beil. 10.8: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: pH Beil. 10.9: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: Log pCO₂ Beil. 10.10: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: δ¹⁸O Beil. 10.11: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: ¹⁴C Beil. 10.12: Hydrochemie Nordschweiz – Buntsandstein: ³H Beil. 10.13: Hydrochemie Nordschweiz - Buntsandstein: He Beil. 11.1: Hydrochemie Nordschweiz - Permokarbon: Lokalitäten Beil. 11.2: Hydrochemie Nordschweiz - Permokarbon: TDS Beil. 11.3: Hydrochemie Nordschweiz - Permokarbon: Cl Beil. 11.4: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: SO₄ Beil. 11.5: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: SIGips Beil. 11.6: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: SI_{Dolomit} Beil. 11.7: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: SI_{Cölestin} Beil. 11.8: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: pH Beil. 11.9: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: Log pCO₂ Beil. 11.10: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: δ^{18} O Beil. 11.11: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: ¹⁴C Beil. 11.12: Hydrochemie Nordschweiz – Permokarbon: ³H Beil. 11.13: Hydrochemie Nordschweiz - Permokarbon: He Beil. 12.1: Hydrochemie Nordschweiz – Kristallin: Lokalitäten Beil. 12.2: Hydrochemie Nordschweiz - Kristallin: TDS Beil. 12.3: Hydrochemie Nordschweiz - Kristallin: Cl Beil. 12.4: Hydrochemie Nordschweiz – Kristallin: SO₄ Beil. 12.5: Hydrochemie Nordschweiz – Kristallin: SIGips

- Beil. 12.6: Hydrochemie Nordschweiz Kristallin: SI_{Dolomit}
- Beil. 12.7: Hydrochemie Nordschweiz Kristallin: SI_{Cölestin}
- Beil. 12.8: Hydrochemie Nordschweiz Kristallin: pH
- Beil. 12.9: Hydrochemie Nordschweiz Kristallin: Log pCO2
- Beil. 12.10: Hydrochemie Nordschweiz Kristallin: δ^{18} O
- Beil. 12.11: Hydrochemie Nordschweiz Kristallin: ¹⁴C
- Beil. 12.12: Hydrochemie Nordschweiz Kristallin: ³H
- Beil. 12.13: Hydrochemie Nordschweiz Kristallin: He
- Beil. 13.1: Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern vom Tertiär bis ins Grundgebirge in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.2a: Räumliche Verteilung der totalen Mineralisation von Tiefengrundwässern in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.2b: Räumliche Verteilung der totalen Mineralisation von Tiefengrundwässern in der Nordschweiz mit allen Kristallin-Grundwässern (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.3a: Räumliche Verteilung der Chloridkonzentrationen von Tiefengrundwässern in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.3b: Räumliche Verteilung der Chloridkonzentrationen von Tiefengrundwässern in der Nordschweiz mit allen Kristallin-Grundwässern (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.4a: Räumliche Verteilung der Brom-Chlor-Verhältnisse von Tiefengrundwässern in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.4b: Räumliche Verteilung der Brom-Chlor-Verhältnisse von Tiefengrundwässern in der Nordschweiz mit allen Kristallin-Grundwässern (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.5a: Räumliche Verteilung von δ^{18} O in Tiefengrundwässern in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.5b: Räumliche Verteilung von δ^{18} O in Tiefengrundwässern in der Nordschweiz mit allen Kristallin-Grundwässern (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.6a: Räumliche Verteilung der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopensignaturen in Tiefengrundwässern in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.6b: Räumliche Verteilung der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopensignaturen in Tiefengrundwässern in der Nordschweiz mit allen Kristallin-Grundwässern (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.7a: Räumliche Verteilung des N₂/Ar-Verhältnis in Tiefengrundwässern in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.7b: Räumliche Verteilung des N₂/Ar-Verhältnis in Tiefengrundwässern in der Nordschweiz mit allen Kristallin-Grundwässern (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.8a: Räumliche Verteilung der mittleren Verweilzeiten in Sediment-Tiefengrundwässern in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)
- Beil. 13.8b: Räumliche Verteilung der Verweilzeit der meteorischen Infiltrationskomponenten in Kristallin-Tiefengrundwässern in der Nordschweiz (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)

Tabellenverzeichnis

Tab. 1-1:	Übersicht der aus den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten verwendeten Lokalitäten resp. Analysen von Grundwässern aus dem Untersuchungsgebiet und angrenzenden Regionen.
Tab. 2-1:	Klassifikation von Grundwasser aufgrund ihrer Mineralisation (TDS, <i>total dissolved solids</i> = total gelöste Stoffe)
Tab. 2-2:	Konvertierung Nagra Berichtsnummer zu Referenz im Literaturverzeichnis 10
Tab. 2-3:	Im vorliegenden Bericht verwendete Isotopentracer mit ihren Datierungs- und Anwendungsbereichen für die Abschätzung von Grundwasser- Verweilzeiten
Tab. 2-4:	Konzentrationen der Mutternuklide, ⁴ He-Gehalte und ³ He/ ⁴ He-Isotopen- verhältnisse in Gestein und Porenwasser und In situ-Produktion und Akkumulation von ⁴ He und ³ He in gering durchlässigen Einheiten aus dem Tertiär (Uetliberg) und Jura (Benken, Oftringen, Schlattingen-1) des schweizerischen Molassebeckens
Tab. 3-1:	Schematische Zusammenfassung der für die Tiefengrundwässer wichtigsten hydrogeologischen Ereignisse seit dem Oligozän
Tab. 4-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus den tertiären Molasse-Einheiten
Tab. 4-2:	Charakterisierung der Grundwässer aus der OSM 51
Tab. 4-3:	Charakterisierung der Grundwässer aus der OMM 55
Tab. 4-4:	Charakterisierung der Grundwässer aus der USM 59
Tab. 4-5:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung oberflächennaher Grundwässer aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM71
Tab. 4-6:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung tiefer Grundwässer aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM73
Tab. 5-1:	Malm-Aquifer und Effinger Schichten: Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Untersuchungsgebiet
Tab. 5-2:	Typische mineralogische Zusammensetzung der Hauptlithologien und Kluftminerale aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten
Tab. 5-3:	Malm-Aquifer und Effinger Schichten: Charakterisierung oberflächennaher Grundwässer
Tab. 5-4:	Charakterisierung tiefer Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten
Tab. 5-5:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung oberflächennaher Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.
Tab. 5-6:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung tiefer Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten
Tab. 6-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Haupt- rogenstein-Aquifer (inkl. Birmenstorfer Schichten) westlich des unteren Aaretals und der Wedelsandstein-Formation in der Nordostschweiz

Tab. 6-2:	Typische mineralogische Zusammensetzung des v.a. westlich des unteren Aaretals auftretenden Hauptrogensteins und der Birmenstorfer Schichten (hydrogeologische Einheit des Hauptrogenstein-Aquifers)	141
Tab. 6-3:	Charakterisierung oberflächennaher und tiefer Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer (inkl. Birmenstorfer Schichten).	144
Tab. 6-4:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung der Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer (inkl. Birmenstorfer Schichten).	153
Tab. 7-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Lias	160
Tab. 7-2:	Typische mineralogische Zusammensetzung der verschiedenen Lithologien des Lias (heute Staffelegg-Formation) in der Nordschweiz.	161
Tab. 7-3:	Charakterisierung oberflächennaher und tiefer Grundwässer aus dem Lias	163
Tab. 7-4:	Isotopendaten der Grundwässer aus dem Lias	167
Tab. 8-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Keuper	174
Tab. 8-2:	Bereiche der mineralogischen Zusammensetzung der Lithologien im Keuper-Aquifer	177
Tab. 8-3:	Charakterisierung oberflächennaher und tiefer Grundwässer aus dem Keuper	180
Tab. 8-4:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung der Grundwässer aus dem Keuper.	188
Tab. 9-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Muschelkalk	198
Tab. 9-2:	Bereiche der mineralogischen Zusammensetzung der Lithologien im Muschelkalk-Aquifer	203
Tab. 9-3:	Charakterisierung oberflächennaher Grundwässer aus dem Muschelkalk- Aquifer	206
Tab. 9-4:	Charakterisierung tiefer Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer	211
Tab. 9-5:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung oberflächennaher Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer	226
Tab. 9-6:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung tiefer Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer	229
Tab. 9-7:	Chemische Zusammensetzung und Massentransfers von modellierten Lösungen entlang des Reaktionspfads bis zum Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit und Gips und unter Zunahme der NaCl-Konzentration (modifiziert nach Pearson 1991)	239
Tab. 10-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten für die Grundwässer aus dem Buntsandstein	264
Tab. 10-2:	Mineralogische Zusammensetzung der Sedimente des Buntsandsteins.	267
Tab. 10-3:	Charakterisierung der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer	269
Tab. 10-4:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer	281
Tab. 11-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Permokarbon?	298
Tab. 11-2:	Mineralogische Zusammensetzung der Sedimente im Perm (Rotliegend) und Karbon (Stephanien) in der Nordschweiz	301

Tab. 11-3:	Charakterisierung der Grundwässer aus dem Permokarbon)4
Tab. 11-4:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung der Grundwässer aus dem Rotliegend des Perms	1
Tab. 12-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten von Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge	27
Tab. 12-2:	Mineralogische Zusammensetzung von wasserführenden Zonen im kristallinen Grundgebirge der Nordschweiz (aus Mazurek 1998)	32
Tab. 12-3:	Mineralisation (TDS) und Bereiche von pH-Wert, log P _{CO2} und Alkalität in Grundwasser, welches sich mehrheitlich in kristallinen Gesteinen entwickelt hat	41
Tab. 12-4:	Charakterisierung der Grundwässer aus dem kristallinen Grundgebirge	19
Tab. 12-5:	Radionuklid- und Porositätsdaten der verschiedenen Gesteinstypen für die Berechnung von ⁴ He und ³⁶ Cl	79
Tab. 12-6:	Isotopendaten und Altersstruktur der Grundwässer aus dem Kristallin) 7
Tab. 12-7:	Konzentrationen von Fe ₂ O ₃ , FeO, Ba und Sr in den verschiedenen Kristallingesteinen	13

Figurenverzeichnis

Fig. 2-1:	Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) und die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL), den südlichen Schwarz- wald (S-SW-MWL) und für die Bözberg-Region (JO-MWL), für welche auch die Analysedaten der ³ H-führenden Quellwässer dargestellt sind	16
Fig. 2-2:	Atmosphärischer Input von ³ H: stationsübergreifende Korrelation auf Basis der Niederschlagsmengen und Tritiumgehalte.	21
Fig. 2-3:	Atmosphärischer Input von ⁸⁵ Kr: mengengewichtete Wochen-, Monats- und Jahresmittelwerte.	21
Fig. 3-1:	Vertikaler hydrogeologischer Aufbau (hydrogeologische Einheiten) der Festgesteine der Nordschweiz und des angrenzenden Gebiets in Süddeutschland (Nagra 2002, überarbeitet)	31
Fig. 3-2:	Geographische Ausdehnung des Untersuchungsgebiets (rot) der untersuchten Grundwässer.	32
Fig. 3-3:	Tektonische Übersicht der Nordschweiz (basierend auf Nagra 2014a)	34
Fig. 3-4:	Geologische Übersichtskarte mit den Ausstrichen der mesozoischen und permischen Sedimentgesteine und dem Kristallin der Nordschweiz und der Verbreitung des zentralen Nordschweizer Permokarbontrogs und seiner Randzonen in der Nordschweiz (Permokarbon basierend auf Naef & Madritsch 2014).	35
Fig. 3-5:	Schematisches Tiefenprofil der Geologie im Westen des Untersuchungs- gebiets mit den in früheren Arbeiten (Schmassmann et al. 1984, 1992, Schmassmann 1990, Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999, Traber et al. 2002, Waber et al. 2014a) verwendeten und den heute gültigen stratigraphischen Bezeichnungen.	36
Fig. 3-6:	Schematisches Tiefenprofil der Geologie im Nordosten des Untersuchungs- gebiets mit den in früheren Arbeiten (Schmassmann et al. 1984, 1992, Schmassmann 1990, Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999, Traber et al. 2002, Waber et al. 2014a) verwendeten und den heute gültigen stratigraphischen Bezeichnungen.	37
Fig. 3-7:	Modellierte Versenkungsgeschichte des Molassebeckens in der Nordschweiz (nach Mazurek et al. 2006).	38
Fig. 3-8:	Übersichtskarten der Entwässerungssysteme der wichtigsten pliozänen und pleistozänen Flusssysteme Aare – Donau, Aare – Doubs und Aare – Rhein mit den wichtigsten Zuflüssen wie Alpenrhein und Wutach (aus Heuberger et al. 2014)	42
Fig. 4-1:	Lokalitäten der Entnahmestellen in den Molasse-Einheiten (OSM, OMM, USM) mit Darstellung des hydrochemischen Typs der Grundwässer	46
Fig. 4-2:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwässer der Oberen Süsswassermolasse (OSM)	52
Fig. 4-3:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus der OSM.	53
Fig. 4-4:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwässer der Oberen Meeresmolasse (OMM).	56

XXVIII

Fig. 4-5:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus der OMM.	57
Fig. 4-6:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwässer der Unteren Süsswassermolasse (USM)	60
Fig. 4-7:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus der USM.	61
Fig. 4-8:	δ^2 H vs. δ^{18} O von Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM	64
Fig. 4-9:	Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT, Kr-Xe) vs. δ^{18} O von Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM	65
Fig. 4-10:	δ^2 H vs. δ^{18} O von Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM	68
Fig. 4-11:	Lageplan mit Darstellung der Bildungsbedingungen von Grundwässern in den Molasseeinheiten OSM, USM und OMM auf Grundlage der Isotopen- und Edelgasdaten.	69
Fig. 4-12:	$^{14}C_{DIC}$ vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.	72
Fig. 4-13:	⁴ He vs. Cl in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM	76
Fig. 4-14:	⁴ He vs. Mineralisation (TDS) in den Grundwässern aus den Molasse- Einheiten OSM, OMM und USM	77
Fig. 4-15:	4 He vs. δ^{18} O-Werte in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM	77
Fig. 4-16:	³ He/ ⁴ He-Verhältnisse vs. ⁴ He in den Grundwässern aus den Molasse- Einheiten OSM, OMM, und USM	78
Fig. 4-17:	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Erschliessungstiefe der Grundwässer aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM, und USM	80
Fig. 4-18:	Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.	80
Fig. 4-19:	Br vs. Cl in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM	81
Fig. 4-20:	Totale Alkalität vs. Ca in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM	82
Fig. 4-21:	TIC_{SAT} vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM	82
Fig. 4-22:	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. Sr in den Grundwässern aus der OSM	83
Fig. 4-23:	SO ₄ vs. Cl in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM	
Fig. 4-24:	und USM. $\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.	83 84

XXIX

Fig. 5-1:	Kartendarstellung des Untersuchungsgebiets mit Ausstrich der Malmkalke	. 91
Fig. 5-2:	Lokalitäten der untersuchten Grundwasserdaten mit Darstellung des hydrochemischen Typs der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.	. 96
Fig. 5-3:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen Grundwässer aus dem Malm-Aquifer	101
Fig. 5-4:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Offenen Karst im Malm-Aquifer	102
Fig. 5-5:	Schoeller-Diagramm der tiefen Grundwässern aus dem Malm-Aquifer	107
Fig. 5-6:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Tiefen Karst und dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee im Malm-Aquifer.	108
Fig. 5-7:	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten	109
Fig. 5-8:	Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.	109
Fig. 5-9:	Br vs. Cl in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Malm- Aquifer und den Effinger Schichten.	110
Fig. 5-10:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen und tiefen Grundwässer aus den Effinger Schichten.	111
Fig. 5-11:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus den Effinger Schichten.	112
Fig. 5-12:	δ^2 H vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten und einer extrapolierten Mischungskorrelation von brackisch- marinen und meteorischen Endgliedern.	114
Fig. 5-13:	Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT, Kr-Xe) vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer	115
Fig. 5-14:	Lageplan mit Darstellung der Grenze warmzeitliche/kaltzeitliche Bildungs- bedingungen auf Grundlage der Isotopen- und Edelgasmessdaten von Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten	116
Fig. 5-15:	³⁹ Ar vs. ¹⁴ C _{DIC} in den Grundwässern aus dem Tiefen Karst im Malm-Aquifer	120
Fig. 5-16:	³ He/ ⁴ He vs. ⁴ He in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer	121
Fig. 5-17:	Totale Alkalität vs. Ca in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.	127
Fig. 5-18:	TIC_{SAT} vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer	127
Fig. 5-19:	$^{14}C_{DIC}$ vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer	128
Fig. 5-20:	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. Sr in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.	131
Fig. 5-21:	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer	132
Fig. 5-22:	$\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer	132

XXX

Fig. 5-23:	Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.	134
Fig. 5-24:	Br/Cl vs. Cl in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.	135
Fig. 6-1:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwasserproben aus dem Hauptrogenstein (Kreise) und den Birmenstorfer Schichten (Quadrate).	145
Fig. 6-2:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von Grundwasser- proben aus dem Hauptrogenstein (Kreise) und den Birmenstorfer Schichten (Quadrate)	146
Fig. 6-3:	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer	148
Fig. 6-4:	Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer	148
Fig. 6-5:	$\delta^2 H$ vs. $\delta^{18} O$ der Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer	150
Fig. 6-6:	Totale Alkalität vs. Ca in den Grundwässern aus dem Hauptrogenstein- Aquifer	155
Fig. 6-7:	$\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Hauptrogenstein-Aquifer	156
Fig. 6-8:	Cl vs. Na in den Grundwässern aus dem Hauptrogenstein-Aquifer	157
Fig. 7-1:	Räumliche Verteilung der Durchlässigkeit des Lias und Keupers im Molassebecken (Projektion auf E-W-Profil zwischen Ordinaten 640 und 760 km; Nagra 2002).	162
Fig. 7-2:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwasserproben aus dem Lias.	164
Fig. 7-3:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von Grundwasser- proben aus dem Lias.	165
Fig. 7-4:	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Lias.	166
Fig. 7-5:	Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Lias.	166
Fig. 7-6:	δ^2 H vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Lias.	169
Fig. 7-7:	Cl vs. Na in den Grundwässern aus dem Lias	171
Fig. 7-8:	Cl vs. Br in den Grundwässern aus dem Lias	171
Fig. 8-1:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen und tiefen Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer	181
Fig. 8-2:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von Grundwasser- proben aus dem Keuper-Aquifer	182
Fig. 8-3:	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer	184
Fig. 8-4:	Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer	184

XXXI

Fig. 8-5:	$\delta^2 H$ vs. $\delta^{18} O$ von Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer	186
Fig. 8-6:	Ca vs. SO4 in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer.	189
Fig. 8-7:	Sättigungsindex von Gips vs. SO4 in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer	191
Fig. 8-8:	Sättigungsindex von Cölestin vs. SO4 in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer	191
Fig. 8-9:	Sättigungsindex von Dolomit (geordnet) vs. SO4 vs. in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer	192
Fig. 8-10:	$\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer	192
Fig. 8-11:	Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer	194
Fig. 8-12:	Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer	194
Fig. 9-1:	Schoeller-Diagramm der oberflächennahen Grundwasserproben aus dem Muschelkalk-Aquifer des Faltenjuras (links) und des Tafeljuras (rechts)	207
Fig. 9-2:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	208
Fig. 9-3:	Schoeller-Diagramm der tiefen Grundwasserproben aus dem Muschelkalk- Aquifer des Faltenjuras (oben links), des Tafeljuras (oben rechts) und des Molassebeckens (unten links)	210
Fig. 9-4:	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer	217
Fig. 9-5:	Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer	217
Fig. 9-6:	SO4 in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer	218
Fig. 9-7:	$\delta^2 H$ vs. $\delta^{18} O$ der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer	221
Fig. 9-8:	Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT, Kr-Xe) vs. δ ¹⁸ O der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer	222
Fig. 9-9:	¹⁴ C vs. ³ H in oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	227
Fig. 9-10:	³⁹ Ar vs. ¹⁴ C in oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	227
Fig. 9-11:	³⁹ Ar vs. Cl in oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	228
Fig. 9-12:	³⁹ Ar vs. ⁴ He in oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	228
Fig. 9-13:	⁴ He vs. Cl in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.	235
Fig. 9-14:	³ He/ ⁴ He vs. ⁴ He in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.	235
Fig. 9-15:	Ca + Mg in meq/L vs. SO4 in den Grundwässern aus dem Muschelkalk- Aquifer	241

XXXII

Fig. 9-	Sättigungsindex von Dolomit (geordnet) vs. SO4 in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer24	42
Fig. 9-	Sättigungsindex von Gips vs. SO4 in den Grundwässern des Muschelkalk- Aquifers	42
Fig. 9-	Sättigungsindex von Cölestin vs. SO4 in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer24	43
Fig. 9-	$^{14}C_{DIC}$ vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	44
Fig. 9-2	TIC _{SAT} vs. δ ¹³ C in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	45
Fig. 9-2	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. Sr in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	46
Fig. 9-2	$\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer 24	47
Fig. 9-2	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar vs. ⁴ He in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	49
Fig. 9-2	N ₂ /Ar vs. TIC _{SAT} in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer24	49
Fig. 9-2	Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	52
Fig. 9-2	Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer25	52
Fig. 9-2	I vs. Cl in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer	53
Fig. 9-2	Na/K vs. Na/Cl (molar) in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer 2	53
Fig. 9-2	H3BO3 vs. Cl in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer 25	54
Fig. 10	Schoeller-Diagramm der tiefen Grundwässer aus dem Buntsandstein- Aquifer des Molassebeckens (ob. li), des Tafeljuras (ob. re) und des Oberrheingrabens (u. li)	70
Fig. 10	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer	71
Fig. 10	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer	74
Fig. 10	Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer	74
Fig. 10	CH4(aq) vs. TICSAT in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	75
Fig. 10	δ^2 H vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer 27	77
Fig. 10	Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT) vs. δ ¹⁸ O der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer	79
Fig. 10	Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT) vs. TIC _{SAT} der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer	80
Fig. 10	⁴ He vs. ³⁹ Ar in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	82
Fig. 10): ⁴ He vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	83
Fig. 10	: ⁴ He vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	83
Fig. 10	2: ³ He/ ⁴ He vs. ⁴ He in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	84
XXXIII

Fig. 10-13:	³⁶ Cl/Cl der Grundwässer vs. berechnetes ³⁶ Cl/Cl im Gestein (In situ- Produktion) im Buntsandstein-Aquifer	. 285
Fig. 10-14:	Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	. 287
Fig. 10-15:	Li vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	. 288
Fig. 10-16:	H ₃ BO ₃ vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	. 288
Fig. 10-17:	Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	. 289
Fig. 10-18:	Na vs. TIC _{SAT} in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	. 291
Fig. 10-19:	Na vs. pH bei Calcit-Sättigung in den Grundwässern aus dem Buntsandstein- Aquifer.	. 292
Fig. 10-20:	$N_2 \!/\! Ar \ vs. \ TIC_{SAT}$ in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	. 293
Fig. 10-21:	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. Sr in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	. 294
Fig. 10-22:	$\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer	. 295
Fig. 11-1:	Synoptische tektonische Karte des Nordschweizer Permokarbontrogs auf Niveau Top Kristallin (vereinfacht nach Naef & Madritsch 2014)	. 299
Fig. 11-2:	Schoeller-Diagramm der Grundwässer aus dem Perm des Molassebeckens (links) und des Tafeljuras (rechts).	. 305
Fig. 11-3:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus dem Perm	. 306
Fig. 11-4:	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Perm	. 307
Fig. 11-5:	Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Perm.	. 307
Fig. 11-6:	$\delta^2 H$ vs. $\delta^{18} O$ in den Grundwässern aus dem Perm	. 308
Fig. 11-7:	Mineralisation (TDS) vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Perm	. 309
Fig. 11-8:	⁴ He vs. ³⁹ Ar in den Grundwässern aus dem Perm	. 313
Fig. 11-9:	⁴⁰ Ar/ ³⁶ vs. ⁴ He in den Grundwässern aus dem Perm	. 314
Fig. 11-10:	⁴ He vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm	. 314
Fig. 11-11:	⁴ He vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Perm.	. 315
Fig. 11-12:	³ He/ ⁴ He vs. ⁴ He in den Grundwässern aus dem Perm	. 315
Fig. 11-13:	³⁶ Cl/Cl der Grundwässer vs. berechnetes ³⁶ Cl/Cl im Gestein (In situ- Produktion) im Perm.	. 316
Fig. 11-14:	Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm	. 319
Fig. 11-15:	Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm.	. 319
Fig. 11-16:	H ₃ BO ₃ vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm	. 320
Fig. 11-17:	Li vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm	. 320
Fig. 11-18:	$\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Perm	. 322
Fig. 11-19:	N ₂ /Ar vs. TIC _{SAT} in den Grundwässern aus dem Perm	. 322

Fig. 12-1:	Tiefenabhängige hydraulische Durchlässigkeit im Kristallin der Nordschweiz: Transmissivität (T) der wasserführenden Systeme (oben), hydraulische Durchlässigkeit (K) der Gesteinsmatrix (unten)	. 334
Fig. 12-2:	Chlorid-Konzentration in Grundwasser und modellierte hydraulische Durchlässigkeit als Funktion der Tiefe im Stripa-Granit, Schweden (modifiziert nach Nordstrom et al. 1985 und 1989c)	. 338
Fig. 12-3:	Chemische Zusammensetzung, pH-Wert und log P _{CO2} in Grundwasser als Funktion der Tiefe im Stripa-Granit, Schweden	. 339
Fig. 12-4:	Beziehung zwischen dem vor Ort gemessenen pH-Wert und dem aus der totalen Alkalität und vor Ort gemessenem pH-Wert bei Probentemperatur berechneten Partialdruck von CO_2 (log P_{CO2}) in den Grundwässern aus dem Kristallin.	. 345
Fig. 12-5:	Schoeller-Diagramm von oberflächennahen Grundwässern aus dem Kristallin des südlichen Schwarzwalds.	. 346
Fig. 12-6:	Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus dem Kristallin.	347
Fig. 12-7:	Schoeller-Diagramm der generellen chemischen Wassertypen von tiefen Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge unterhalb des Tafeljuras (oben links), des Molassebeckens (oben rechts) und im angrenzenden Schwarzwaldgebiet (unten links)	. 352
Fig. 12-8:	Schoeller-Diagramm des generellen Na-HCO ₃ -Typs (oben links), Na-SO ₄ -[HCO ₃ /Cl]-Typs (oben rechts) und Na-Cl-Typs von tiefen Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge als Funktion der grosstektonischen Regionen.	. 356
Fig. 12-9:	Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Kristallin.	. 360
Fig. 12-10:	Chlorid in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Kristallin.	361
Fig. 12-11:	δ^2 H vs. δ^{18} O von Grundwässern aus dem Kristallin	365
Fig. 12-12:	Cl vs. δ^{18} O von Grundwässern aus dem Kristallin.	366
Fig. 12-13:	δ^{18} O in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Kristallin.	367
Fig. 12-14:	Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT) vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Kristallin.	368
Fig.12-15:	Berechnete absolute (ausgefüllte Symbole) und minimale (offene Symbole) ¹⁴ C-Verweilzeiten nach Pearson (1991) der Kristallin-Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe.	. 375
Fig.12-16:	Berechnete absolute (ausgefüllte Symbole) und minimale ¹⁴ C-Verweilzeiten (offene Symbole) nach Pearson (1991) der Kristallin-Grundwässer in Abhängigkeit der hydraulischen Durchlässigkeit der wasserführenden Zonen	. 376
Fig. 12-17:	Theoretische Beziehung zwischen ⁴ He im Grundwassser und der im geschlossenen System benötigten Produktionszeit von ⁴ He im Gestein berechnet mit gemittelten U- und Th-Konzentrationen und generischen Porositätswerten	. 379

XXXV

Fig. 12-18:	⁴ He vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin	385
Fig. 12-19:	Theoretische Beziehung zwischen ⁴ He im Grundwassser und der im geschlossenen System benötigten Produktionszeit von ⁴ He im Gestein berechnet mit gemittelten U- und Th-Konzentrationen und Porositätswerten der Kristallingesteine in den einzelnen Bohrungen.	386
Fig. 12-20:	⁴ He vs. δ ¹⁸ O in den Grundwässern aus dem Kristallin.	387
Fig. 12-21:	⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar vs. ⁴ He in den Grundwässern aus dem Kristallin	387
Fig. 12-22:	³ He/ ⁴ He vs. ⁴ He in den Grundwässern aus dem Kristallin	388
Fig. 12-23:	⁴ He vs. ³⁹ Ar in den Grundwässern aus dem Kristallin	389
Fig. 12-24:	³⁶ Cl/Cl in den Grundwässern gegenüber dem berechneten ³⁶ Cl/Cl-Verhältnis im Gestein (In situ-Produktion) im Kristallin	390
Fig. 12-25:	Beziehung zwischen dem bei Formationstemperatur berechneten pH-Wert bei Calcit-Gleichgewicht und dem berechneten Partialdruck von CO_2 (log P_{CO2}).	403
Fig. 12-26:	N ₂ /Ar vs. TIC _{SAT} in den Grundwässern aus dem Kristallin	404
Fig. 12-27:	Vergleich des modellierten spät-hydrothermalen Fluids von Peters (1987) mit den maximalen Konzentrationen von heute beprobten Na-Cl-, Na-[SO ₄ /HCO ₃ /Cl]- und Na-SO ₄ -[HCO ₃ /Cl]-Typ Grundwässern aus den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Kaisten, Weiach und Zurzach.	406
Fig. 12-28:	Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin	408
Fig. 12-29:	Cl vs. Br/Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.	408
Fig. 12-30:	SO4 vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.	411
Fig. 12-31:	SO4/Cl vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin	412
Fig. 12-32:	$\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Kristallin	414
Fig. 12-33:	Sättigungsindex von Baryt vs. Ba bei Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin.	416
Fig. 12-34:	Sättigungsindex von Baryt vs. SO4 bei Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin	416
Fig. 12-35:	Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.	418
Fig. 12-36:	Na/K (molar) vs. Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin.	420
Fig. 12-37:	K vs. Na in den Grundwässern aus dem Kristallin	421
Fig. 12-38:	Li vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.	421
Fig. 12-39:	Na/K (molar) vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin	423
Fig. 12-40:	Li vs. K in den Grundwässern aus dem Kristallin.	423
Fig. 12-41:	Sättigungsindex von Quarz vs. Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin	425
Fig. 12-42:	Si vs. Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin	426
Fig. 12-43:	Sättigungsindex von Quarz vs. pH-Wert bei Calcit-Gleichgewicht in den Grundwässern aus dem Kristallin.	426

XXXVI

Fig. 12-44:	Sättigungsindex von Cölestin vs. Sr in den Grundwässern aus dem Kristallin	429
Fig. 12-45:	Sättigungsindex von Cölestin vs. SO4 in den Grundwässern aus dem Kristallin.	430
Fig. 12-46:	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr vs. Sr in den Grundwässern aus dem Kristallin	431
Fig. 12-47:	F- vs. Ca in den Grundwässern aus dem Kristallin	432
Fig. 12-48:	Sättigungsindex von Fluorit vs. Ca in den Grundwässern aus dem Kristallin	432
Fig. 12-49:	B vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.	434
Fig. 12-50:	$\delta^{13}C$ vs. TIC_{SAT} in den Grundwässern aus dem Kristallin	436
Fig. 13-1:	Spuren der Tiefenprofile, welche für die Projektion von Tiefengrundwasser- daten verwendet werden (vgl. Text).	441
Fig. 13-2:	Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern aus den tertiären und jurassischen Einheiten (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)	444
Fig. 13-3:	Verbreitung der Wassertypen in den Molasse-Einheiten im schweizerischen Molassebecken (modifiziert nach Schmassmann 1990)	445
Fig. 13-4:	Cl vs. Na in Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM und gruppiert nach dem generellen chemischen Typ	447
Fig. 13-5:	SO ₄ vs. Na/Cl in Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM und gruppiert nach dem generellen chemischen Typ	447
Fig. 13-6:	Schematisches hydrodynamisches Interpretationsmodell des Systems Molasse – Malm von Norden nach Süden im nordschweizerischen Molassebecken	451
Fig. 13-7:	Heutige hydraulische Potenziale, Grundwasserscheide und Strömungs- richtung des Grundwassers im Malm-Aquifer in Süddeutschland (nach Stober 2013)	457
Fig. 13-8:	Schematische Darstellung der hydrogeologischen Situation während einer pleistozänen Kaltzeit mit Rheingletscher-Bedeckung in der <i>mittleren Provinz</i> (Raum Hegau – Bodensee-Graben).	459
Fig. 13-9:	Schematische Darstellung der Infiltration und hypothetischer Zirkulation subglazialer Schmelzwässer (blau) während einer pleistozänen Kaltzeit	460
Fig. 13-10:	Schematische Darstellung der heutigen hydrogeologischen Situation in der <i>mittleren Provinz</i> (Raum Hegau – Bodensee-Graben).	461
Fig. 13-11:	Cl vs. Na der Na-Cl-Typ Grundwässer in den Gesteinen des Lias, Keupers und Muschelkalks im schweizerischen und süddeutschen Molassebecken	464
Fig. 13-12:	Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern aus dem Keuper-Aquifer (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)	466
Fig. 13-13:	Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)	471
Fig. 13-14:	Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer, dem Permokarbon und dem kristallinen Grundgebirge (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren).	474

XXXVII

Fig. 13-15:	Totale Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Tertiärs und Juras in der Nordschweiz und dem Hegau – Bodensee-Graben	481
Fig. 13-16:	Verhältnis von Br/Cl vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Tertiärs und Juras in der Nordschweiz, dem Hegau – Bodensee-Graben und dem nahen Süddeutschland.	482
Fig. 13-17:	Totale Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Juras, Keupers und Muschelkalks in der Nordschweiz	484
Fig. 13-18:	Verhältnis von Br/Cl vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Juras, Keupers und Muschelkalks in der Nordschweiz	484
Fig. 13-19:	Totale Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Muschelkalks, Buntsandsteins und Permokarbons in der Nordschweiz	486
Fig. 13-20:	Verhältnis von Br/Cl vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Muschelkalks, Buntsandsteins und Permokarbons in der Nordschweiz	486
Fig. 13-21:	Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Buntsandsteins, Permokarbons und dem kristallinen Grundgebirge	489
Fig. 13-22:	Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Buntsandsteins, Permokarbons und dem kristallinen Grundgebirge	490
Fig. 13-23:	Sr-Isotopenverhältnisse in Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten des Malms, Muschelkalks und Buntsandsteins in der Nordschweiz und dem angrenzenden Hegau – Bodensee-Graben.	495
Fig. 13-24:	Sr-Isotopenverhältnisse in Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten des Buntsandsteins, Permokarbons und dem kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz	497
Fig. 13-25:	CO _{2 (aq)} -Gehalte gemessen in der Gasprobe und modelliert bei Calcit- Sättigung und Formationstemperatur (CO _{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefen- grundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben	499
Fig. 13-26:	$CO_{2(aq)}$ -Gehalte gemessen in der Gasprobe und modelliert bei Calcit- Sättigung und Formationstemperatur ($CO_{2(aq)}$ Wasserprobe) in Tiefen- grundwässern aus dem Buntsandstein, Perm und kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben.	500
Fig. 13-27:	Regionale Verteilung des Partialdrucks von CO ₂ bei Calcit-Sättigung in den Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten des Muschelkalks, Buntsandsteins, Perms und dem kristallinen Grundgebirge in der Nord-	502
	senweiz und im angrenzenden Suddeutschländ	505

XXXVIII

Fig. 13-28:	N ₂ -Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO _{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO _{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben	06
Fig. 13-29:	N_2 /Ar-Verhältnis gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von $CO_{2(aq)}$ bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur ($CO_{2(aq)}$ Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben	06
Fig. 13-30:	N_2 -Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von $CO_{2(aq)}$ bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur ($CO_{2(aq)}$ Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben. 5	07
Fig. 13-31:	N ₂ /Ar-Verhältnis gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO _{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO _{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben. 5	07
Fig. 13-32:	CH ₄ -Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO _{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO _{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	11
Fig. 13-33:	H ₂ S-Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO _{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO _{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz	11
Fig. 13-34:	CH ₄ -Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO _{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO _{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	13
Fig. 13-35:	H ₂ S-Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO _{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO _{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	13
Fig. 13-36:	⁴ He-Konzentration vs. totale Mineralisation (TDS) von Tiefengrundwässern aus den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	16
Fig. 13-37:	⁴ He-Konzentration vs. ³ He/ ⁴ He-Verhältnis von Tiefengrundwässern aus den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	17
Fig. 13-38:	⁴ He-Konzentration vs. dem berechneten Gehalt von $CO_{2(aq)}$ bei Calcit- Sättigung und Formationstemperatur ($CO_{2(aq)}$ Wasserprobe) von Tiefengrund- wässern aus dem Muschelkalk, Buntsandstein, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	19

Fig. 13-39:	Ar-Konzentration vs. dem berechneten vGehalt von $CO_{2(aq)}$ bei Calcit- Sättigung und Formationstemperatur ($CO_{2(aq)}$ Wasserprobe) von Tiefengrund- wässern aus dem Muschelkalk, Buntsandstein, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	523
Fig. 13-40:	³⁹ Ar-Konzentration vs. dem berechneten Gehalt von CO _{2(aq)} bei Calcit- Sättigung und Formationstemperatur (CO _{2(aq)} Wasserprobe) von Tiefengrund- wässern aus dem Muschelkalk, Buntsandstein, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	523
Fig. 13-41:	⁴ He-Konzentration vs. ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar von Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland	524

1 Einleitung

In der Nordschweiz sind Vorkommen von Grundwasser aus neun hydrogeologischen Einheiten bis in Tiefen von mehr als 2'000 m unterhalb der Oberfläche bekannt. Fünf dieser Einheiten (Tertiär, Malm, Muschelkalk, Buntsandstein und Kristallin) haben eine regionale Ausdehnung und bilden regionale Grundwasserleiter. Die übrigen vier Einheiten (Hauptrogenstein, Lias, Keuper und Permokarbon) sind aufgrund lithologischer und fazieller Veränderungen über kurze Distanzen für die Grundwasserführung von lokal begrenzter Bedeutung. Die Art der Wasserführung ist sehr variabel und hängt von der lithologischen Ausbildung der hydrogeologischen Einheiten und deren geologischer Entwicklung ab. In den Gesteinen der hydrogeologischen Einheiten Tertiär, Keuper, Buntsandstein und teilweise Muschelkalk sind mehrheitlich Poren-Grundwasserleiter (homogen porös) ausgebildet, während in den Gesteinen der Einheiten Malm, Hauptrogenstein, Lias, Permokarbon, Kristallin und teilweise Muschelkalk Kluft- und Karst-Grundwasserleiter (heterogen porös) vorherrschen.

Im Rahmen des Projekts Gewähr 1985 (Nagra 1985) führte die Nagra in der Nordschweiz ausgedehnte hydrochemische Untersuchungen an oberflächennahen und tiefen, aus Tiefbohrungen entnommenen Grundwässern durch. Eine erste zusammenfassende Beschreibung der erarbeiteten hydrochemischen Daten findet sich in Schmassmann et al. (1984). In den folgenden Jahren wurde die erste hydrochemische Synthese Nordschweiz erarbeitet, welche eine detaillierte Beschreibung der damals beprobten Lokalitäten bezüglich der geologischen und hydrochemischen Verhältnisse beinhaltet. Für die wasserführenden Systeme im Tertiär und Malm findet sich diese in Schmassmann (1990), für diejenigen des Doggers, Lias, Keupers und Muschelkalks in Biehler et al. (1993) und für diejenigen des Buntsandsteins, Perms und Kristallins in Schmassmann et al. (1992). Die in diesem Rahmen durchgeführten isotopenhydrogeologischen Untersuchungen, welche eine zu jener Zeit einzigartige Vielfalt modernster Techniken beinhaltet, sind in Pearson et al. (1991) ausführlich dokumentiert.

Der Wechsel vom Kristallin als potenzielles Wirtgestein für die Tiefenlagerung radioaktiver Abfälle zu tonigen Sedimentgesteinen in der Nordostschweiz führte zu einer Erweiterung des damaligen Datensatzes. Die Erweiterung erfolgte aufgrund von Daten aus der Sondierbohrung Benken der Nagra und verschiedenen Grundwasser- und Geothermiebohrungen. Für die Region Lägern – Zürcher Weinland – Hegau integrierten Traber et al. (2002) neue Daten für die wasserführenden Systeme des Malms, Lias, Keupers und Muschelkalks in den bestehenden Datensatz. Grundsätzlich bestätigten die neuen Daten die damaligen Erkenntnisse, dass in der Nordschweiz in den Hauptaquiferen der Sedimentbedeckung (Malm, Keuper, Muschelkalk) ein ausgesprochener Stockwerkbau vorhanden ist. Entsprechend dem Auftreten in Tiefen von bis zu mehr als 1'200 m unter der Oberfläche sind die mittleren Verweilzeiten dieser Tiefengrundwässer gross und die Infiltration fand für viele davon vor mehr als 10'000 Jahren statt. Verbindungen zwischen den einzelnen Stockwerken wurden - wie schon in den früheren Arbeiten - im westlichen Untersuchungsgebiet insbesondere am östlichen Ende des Faltenjuras und der Vorfaltenzone (Raum Sissle - Aare - Rhein bzw. ungefähr Lenzburg - Baden - Zurzach - Frick) und im östlichen Untersuchungsgebiet in der Randzone des Hegau - Bodensee-Grabens (Raum Konstanz - Singen) entlang der Randen- und Neuhausen-Störungen identifiziert oder vermutet.

Die Erweiterung des Untersuchungsgebiets auf geologische Standortgebiete weiter westlich und die Erkenntnis, dass zum Verständnis der überregionalen Fliesssysteme insbesondere für die Systeme Tertiär und Malm eine Erweiterung der Untersuchungen in den Raum Baden-Württemberg benötigt wird, war einer der Beweggründe für die vorliegende Arbeit. Hinzu kommen in der Zwischenzeit durchgeführte, detaillierte Grundwasserprojekte im Raum Singen (z.B. Interreg IIIA 2008), neue Untersuchungen und Bohrungen im Bereich Geothermie, welche gerade für den

Raum Schaffhausen – Konstanz – Singen neue Daten und Erkenntnisse lieferten. Im Raum Aarau – Baden gewährten neue Daten aus Geothermiebohrungen Einsicht in die lokal wasserführenden Einheiten der Effinger Schichten und des Hauptrogensteins. In der Region Bözberg wurden die heutigen Infiltrationsbedingungen in die tertiären und mesozoischen Lithologien durch Untersuchungen an Quellwässern charakterisiert.

Der vorliegende Bericht integriert neue Grundwasserdaten und deren Interpretation seit 2001 in den bestehenden Datensatz. Die Entwicklung der Grundwässer als Funktion von Raum und Zeit wird für alle hydrogeologischen Einheiten im Hangenden und Liegenden potenzieller Wirtgesteine beschrieben. Für die regionalen Aquifere in den Gesteinen des Tertiärs, Malms und Muschelkalks und die lokalen Aquifere und wasserführenden Systeme des Hauptrogensteins, des Lias und Keupers basiert der Bericht zu einem grossen Teil auf der Zusammenstellung von Waber et al. (2014a). Wie schon in diesem Bericht wird auch hier der Beschreibung der Tiefengrundwässer eine solche der oberflächennahen Grundwässer in der jeweiligen hydrogeologischen Einheit vorangestellt, um die hydrochemischen Bedingungen während der Infiltration in grosse Tiefen zu charakterisieren. Der vorliegende Bericht beinhaltet zusätzlich auch die Grundwasservorkommen im Buntsandstein, in den permokarbonen Einheiten und dem kristallinen Grundgebirge im Raum Nordschweiz und angrenzenden Gebieten im südwestlichen Deutschland.

Bei der Interpretation der Grundwasserdaten wurden zusätzlich die in den letzten Jahren gewonnenen Erkenntnisse aus Untersuchungen über die hydrochemische Zusammensetzung und Isotopensignaturen von Porenwässern in den gering durchlässigen, sedimentären Gesteinshorizonten (Aquitarde) bzw. gering durchlässigen Gesteinskompartimenten in Kristallingesteinen berücksichtigt. In sedimentären Aquitarden lieferten solche Untersuchungen einerseits Informationen über die hydrochemische Zusammensetzung des Porenwassers in potenziellen Wirtgesteinen (Nagra 2002, Waber et al. 2003, Mazurek et al. 2012, Wersin et al. 2013). Andererseits ergaben diese auch Konzentrationsprofile von im Porenwasser gelösten Stoffen (Ionen, Gase, Edelgase und deren Isotope), welche sich mit der Zeit in den gering durchlässigen Sedimenteinheiten entwickelt haben (Nagra 2002, Waber et al. 2003, Koroleva et al. 2007, Waber ed. 2008, Meier & Mazurek 2011, Waber et al. 2012a, Wersin et al. 2013, Mazurek et al. 2017). Solche Konzentrationsprofile verdeutlichen den Austausch zwischen Grundwasser im Aquifer und Porenwasser im Aquitard, welcher sich je nach Mächtigkeit und Ausbildung der Einheiten über sehr lange Zeiträume (Hunderttausende bis Millionen von Jahren) erstrecken kann (z.B. Rübel et al. 2002, Gimmi & Waber 2004, Gimmi et al. 2007, Mazurek et al. 2009).

Konzeptuell kann auch das kristalline Grundgebirge als Aquifer – Aquitard-System angesehen werden, wobei hier die wasserführenden Zonen in den komplexen Netzwerken von Klüften und Störungszonen dem "Aquifer" und die Kompartimente der gering durchlässigen Gesteinsblöcke, in denen die Gesteinsmatrix vorherrscht und Klüfte und Störungen eher selten und/oder relativ gering durchlässig sind, dem "Aquitard" entsprechen. So konnte zum Beispiel für ein bezüglich Porenwasser, Kluftgrundwasser, Hydraulik und paläohydrogeologischer Entwicklung gut charakterisiertes Grundwasser - Porenwasser-System in kristallinen Gesteinen in Schweden gezeigt werden, dass durch diesen Austausch die Zusammensetzung des Kluftgrundwassers schon über einen Zeitraum von wenigen Tausenden von Jahren messbar modifiziert wird (Waber et al. 2012b). Für das kristalline Grundgebirge der Nordschweiz und des südlichen Schwarzwalds sind keine experimentell bestimmten Daten über das Porenwasser in der Gesteinsmatrix vorhanden. In Analogie zu solchen Daten aus wenig metamorph und hydrothermal überprägten Plutoniten in Schweden, der Schweiz (Grimsel/Aarmassiv) und hochmetamorphen Gneisen in Finnland (z.B. Smellie et al. 2003, Waber & Smellie 2008, Eichinger et al. 2009 und 2013, Waber et al. 2012b) sowie der paläohydrogeologischen Entwicklung der Kristallingesteine in der Nordschweiz lassen sich aber auch für diese Gesteine gewisse Aussagen über den (Kluft)Grundwasser - Porenwasser-Austausch treffen.

Die identifizierten Stoffflüsse in gering durchlässigen Sediment- und Kristallingesteinen zeigen, dass die Grundwasserzusammensetzung in angrenzenden durchlässigen Lithologien bzw. Klüften als Funktion der Zeit durch den Austausch mit dem Porenwasser in den gering durchlässigen Gesteinseinheiten verändert wird. Für Tiefengrundwässer mit Verweilzeiten von mehr als etwa 10'000 Jahren müssen deshalb durch diesen Austausch induzierte Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung (insbesondere Salinität) und Isotopenzusammensetzungen ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$, ^{14}C , ^{3}He , ^{4}He) bei der Interpretation von Grundwasserdaten in Betracht gezogen werden (z.B. Maloszewski & Zuber 1991, Marty et al. 1993, Bethke & Johnson 2002, Shapiro et al. 2008, Waber et al. 2012b).

1.1 Zielsetzung

Ein in den Untergrund infiltrierendes Grundwasser erhält durch Reaktionen mit dem Gestein und/oder Mischung mit anderen Grundwassertypen sowie diffusiven Austausch mit Aquitarden im Hangenden und/oder Liegenden eine charakteristische chemische Zusammensetzung und Isotopensignatur. Anhand hydrochemischer und isotopenhydrogeologischer Parameter lassen sich Infiltrationsbedingungen (Klima, Geographie, Orographie), Wechselwirkungen mit dem Gestein (Mineralreaktionen, diffusiver Austausch), Verweilzeiten im Untergrund ("Grundwasseralter") und – interpretiert als Funktion von Raum und Zeit – Fliesswege des Grundwassers bestimmen.

Im vorliegenden Bericht werden einerseits die vorhandenen hydrogeochemischen Datensätze mit neuen ergänzt und die bisherigen Interpretationen aufgrund dieser neuen Erkenntnisse überprüft und – wo nötig – angepasst. Andererseits wird die hydrochemische Interpretation auf das grössere Untersuchungsgebiet mit allen geologischen Standortgebieten ausgeweitet. Die vorliegende neue hydrogeochemische und hydrogeologische Evaluation dient zudem als Grundlage zur Konsistenzprüfung der regionalen hydrologischen Modelle für die verschiedenen hydrogeologischen Einheiten.

1.2 Datensatz

Die Evaluierung der für die Interpretation ausgewählten Grundwasserdaten erfolgte in verschiedenen Etappen: In einem ersten Schritt wurden mehr als 3'100 Datensätze aus der hydrochemischen Datenbank der Nagra und diversen internationalen Projektberichten (Stand 2019) zusammengestellt. Die vielen Datensätze sind eine Folge des archivierenden Charakters der hydrochemischen Datenbank der Nagra, in welcher jede an einem separaten Wasservolumen (d.h. Behälter) bestimmte Analyse als eigenständiger Datensatz aufgenommen wird. Das gleiche gilt für Mehrfachbestimmungen im gleichen oder in verschiedenen Labors und für langjährige Zeitreihen, welche für viele Lokalitäten vorhanden sind. Diese Art der Archivierung erlaubt zu jeder Zeit und für jede Lokalität eine transparente Rückverfolgung der einzelnen analysierten Parameter. Für die Interpretation der Grundwasserentwicklung wird aber pro Lokalität ein möglichst kompletter Datensatz (Chemie, stabile und radioaktive Isotope, Gase, Gasisotope) eines Grundwassers benötigt.

Die Reduzierung der verschiedenen Datensätze einer Lokalität auf eine repräsentative Analyse, der sogenannten "*Referenzanalyse*", folgte generell dem von Pearson et al. (1989) für die Tiefengrundwässer aus dem kristallinen Grundgebirge angewandten Vorgehen. Dabei wurden mit geochemischen Modellrechnungen die vorliegenden Analysen auf ihre Qualität bezüglich der In situ-Bedingungen der Grundwässer untersucht und soweit möglich korrigiert. Dies beinhaltete insbesondere die normalerweise bei der Entnahme von Grundwasserproben aus Bohrungen auftretenden Probleme der Veränderung der in situ vorhandenen Zusammensetzung durch Verlust oder Zufuhr von (individuellen) Gasspezien, Oxidation, Mineralausfällung und möglicher Mischung mit Bohrspülung und/oder anderen Grundwässern (z.B. in Filterstrecken im Bohrloch). Die Kor4

rektur solcher Verschiebungen von Konzentrationen und Isotopenzusammensetzungen erfolgte unter Konsultation der zugänglichen Information bezüglich Bedingungen und Ablauf der Probenentnahme und wiederum mit Hilfe geochemischer Modellierungen. Die so pro Lokalität erhaltene, intern konsistente und möglichst komplette Referenzanalyse bildet die Basis für die Interpretation der geochemischen Entwicklung des Tiefengrundwassers, der Bedingungen während dessen Infiltration und der mittleren Verweilzeit im Untergrund.

Wo eine Korrektur nicht möglich war, die Konzentrationsunterschiede ausserhalb eines sinnvollen Bereichs von ca. 20 % lag oder schlicht zu wenig Informationen über die Bedingungen bei der Probenentnahme vorlagen, wurde die Analyse nicht in den finalen Datensatz von interpretierbaren Referenzanalysen aufgenommen. Aus diesem Grund können im vorliegenden Bericht Lokalitäten fehlen, welche in früheren Berichten der Vollständigkeit halber erwähnt wurden. In Ausnahmefällen wurden von einigen Lokalitäten von strategischer Wichtigkeit Teilaspekte, d.h. nur chemisch konservative Elemente und Isotope, verwendet.

Die Anzahl Referenzanalysen (resp. Lokalitäten), welche schlussendlich für die Interpretation verwendet wurden, ist in Tab. 1-1 für die verschiedenen hydrogeologischen Einheiten zusammengestellt. Die Bezeichnung *"hydrogeologische Einheit"* wird dabei für die Gliederung der Gesteinsabfolge nach hydrogeologischen Kriterien verwendet, welche sich stark an der Lithostratigraphie orientiert und vom Betrachtungsmassstab abhängt (vgl. Kap. 2.1.1). Um die Unterschiede zur aktuellen lithostratigraphischen Gliederung klar erkennbar zu machen und aus Gründen der Rückverfolgbarkeit zu älteren Arbeiten über die Tiefengrundwässer in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland, werden für die hydrogeologischen Einheiten in der Regel spezifische Bezeichnungen gewählt, welche sich oft an älteren Begriffen orientieren (vgl. Tab. 1-1 und Kap. 3.3). Für Tiefengrundwässer aus sedimentären Gesteinen entspricht die Anzahl Referenzanalysen mit Ausnahme der permokarbonen Einheiten auch der Anzahl Lokalitäten. Aus den mächtigen permokarbonen und kristallinen Einheiten wurden an einer Lokalität jeweils mehrere wasserführende Intervalle beprobt.

Tab. 1-1:Übersicht der aus den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten verwendeten
Lokalitäten resp. Analysen von Grundwässern aus dem Untersuchungsgebiet und
angrenzenden Regionen.

Hydrogeologische Einheit	Total	Referenzanalysen		eferenzanalysen Qualität		Untersuchungs- gebiet		
		neu ergänzt	bis 2002 berück- sichtigt	gut	mit Vorbehalt; Teil- analysen	schlecht; nicht berück- sichtigt	inner- halb	ausser- halb
Tertiär	73	44	28	42	24	7	51	22
Malm-Aquifer	68	58	10	58	10	0	36	32
Effinger Schichten	6	5	1	4	2	0	6	0
Hautrogenstein-Aquifer / Birmenstorfer Schichten / Wedelsandstein-Fm.	23	13	10	11	10	2	15	8
Lias	16	0	16	3	7	6	14	2
Keuper-Aquifer	54	2	52	22	19	13	48	6
Muschelkalk-Aquifer	99	6	93	81	12	6	97	2
Buntsandstein-Aquifer	17	1	16	11	5	1	17	0
Permokarbon	8	3	7	2	4	2	8	0
Kristallin	61	10	50	46	15	0	61	0
Alle Grundwässer	425	142	283	280	108	37	353	72

Die Untergruppen (Referenzanalysen, Qualität, Untersuchungsgebiet) beziehen sich auf das Total der Analysen.

1.3 Gliederung und Aufbau des Berichts

Die Beschreibung und Interpretation der Grundwasserdaten erfolgt getrennt für die verschiedenen hydrogeologischen Einheiten und legt Wert auf die Verbreitung der Grundwässer in den tektonischen Regionen Faltenjura, Tafeljura und Molassebecken, wobei diese je nach Fall noch weiter unterteilt wurden. Besonders für die hydrogeologischen Einheiten Tertiär, Malm, Muschelkalk und Kristallin werden die Daten und Erkenntnisse aus dem schweizerischen Untergrund durch solche aus dem süddeutschen Molassebecken und dem südlichen Schwarzwald ergänzt.

Kapitel 2 stellt vorab die im vorliegenden Bericht verwendete Terminologie, Definition von Fachbegriffen und Abkürzungen von Literaturreferenzen zusammen. Dies wird gefolgt von kurz gefassten Hintergrundinformationen über die angewandten geochemischen Modellierungen und die benutzten Kriterien und Ansätze für die Herleitung der Herkunft der Mineralisation, der Infiltrationsbedingungen, der mittleren Verweilzeiten des Grundwassers im Untergrund und der geochemischen Entwicklung als Funktion von Raum und Zeit.

Kapitel 3 enthält eine kurze Beschreibung der hydrogeologischen Einheiten und deren lithostratigraphischen Aufbau. Eine detaillierte Beschreibung der Geologie und Hydrogeologie findet sich jeweils zu Beginn der Kapitel über die einzelnen hydrogeologischen Einheiten. In den letzten Jahren wurde die Stratigraphie des Mesozoikums in der Nordschweiz mehrfach neu überarbeitet. Für eine einfache Rückverfolgbarkeit zur älteren Literatur enthält dieses Kapitel deshalb auch eine Zuordnung zu den alten und heute gültigen lithostratigraphischen Bezeichnungen in Form von schematischen Tiefenprofilen für den westlichen und östlichen Teil des Untersuchungsgebiets.

Kapitel 4 – 12 behandeln die Referenzdaten der einzelnen hydrogeologischen Einheiten. Dabei werden die wenigen Grundwasservorkommen in Gesteinen der Effinger Schichten zusammen mit den Grundwässern des Malms diskutiert. Alle Kapitel beginnen mit einem kurzen Abriss der geologischen und hydrogeologischen Eigenschaften der jeweiligen hydrogeologischen Einheit. Dann folgen die hydrochemischen und isotopenhydrogeologischen Charakteristika der oberflächennahen und tiefen Grundwässer und die Betrachtungen bezüglich Infiltrationsbedingungen und Verweilzeiten im Untergrund. Am Schluss der jeweiligen Kapitel werden die hydrogeochemische Genese der Grundwässer und mögliche regionale Gemeinsamkeiten diskutiert.

In Kapitel 13 werden die aufgrund hydrogeochemischer Kriterien erarbeiteten regionalen Grundwasser-Zirkulationssysteme betrachtet und (wo vorhanden) mit hydraulischen Modellvorstellungen verglichen. Ein besonderer Fokus wird dabei auf die durch die Zusammensetzung und Entwicklung der Grundwässer angezeigte An- oder Abwesenheit von formationsübergreifendem Grundwasserfluss entlang tektonischer Störungen gelegt.

Kapitel 14 enthält schliesslich eine Zusammenfassung der aus den hydrochemischen Eigenschaften der Tiefengrundwässer in der Nordschweiz bezüglich deren Beschaffenheit, Herkunft und unterirdischer Verweilzeit und der aus den regionalen Fliesssystemen gewonnenen Erkenntnisse.

Kapitel 15 enthält die Zusammenstellung der im vorliegenden Bericht verwendeten Literatur.

2 Definitionen, Terminologie und theoretischer Hintergrund

2.1 Definitionen und Terminologie

In der Fachliteratur wird bei Grundwasseruntersuchungen häufig eine uneinheitliche Terminologie angewandt, welche je nach Zielsetzung (z.B. Wasserbewirtschaftung, Grundwasserschutz, Untertagebau, Geothermie, Abfallbewirtschaftung) unterschiedlich ausfällt. Die folgenden Abschnitte geben eine Übersicht der in diesem Bericht verwendeten Begriffe und deren Definition.

2.1.1 Hydrogeologische Einheit

Die im vorliegenden Bericht definierten hydrogeologischen Einheiten gliedern die Gesteinsabfolge nach hydrogeologischen Gesichtspunkten. Diese Gliederung orientiert sich stark an der Lithostratigraphie und ist in jedem Fall abhängig vom betrachteten Massstab und damit auch projektspezifisch. Hydrogeologische Einheiten können lithostratigraphische Einheiten zusammenfassen oder von diesen abweichende Begrenzungen im Hangenden und im Liegenden aufweisen. Um die Unterschiede zur aktuellen lithostratigraphischen Gliederung klar erkennbar zu machen, werden in der Regel spezifische Bezeichnungen gewählt (z.B. Keuper-Aquifer), die sich oft an älteren Begriffen orientieren (vgl. Kap. 3.3).

Hydrogeologische Einheiten können aufgrund tektonischer Überprägung oder aufgrund von Tiefenlage und Verkarstung eine lokal unterschiedliche Wasserführung aufweisen. Eine hydrogeologische Einheit kann aus einer einzelnen oder einem Komplex von mehreren lithologischen Einheiten bestehen (z.B. die Effinger Schichten).

Das Ziel dieses Berichts ist die Darstellung der hydrochemischen und isotopenhydrogeologischen Beschaffenheit der Tiefengrundwässer. Eine hydrogeologische Einheit wird hier als Aquifer (vgl. auch Kap. 2.1.2) bezeichnet, wenn aus ihr im Rahmen von tiefen Bohrungen Grundwasser gepumpt werden kann. Dabei kann aber die hydraulische Durchlässigkeit deutlich geringer sein, als dies gemeinhin für die wasserwirtschaftliche Definition eines Aquifers der Fall wäre. Die zwischen den Aquiferen liegenden, in der Regel gering durchlässigen Einheiten sind nicht Gegenstand dieses Berichts. Wo Grundwasserproben aus diesen Einheiten gefördert werden konnten, werden diese zusammen mit den Daten des angrenzenden Aquifers diskutiert.

Im Folgenden werden die jeweiligen hydrogeologischen Einheiten (Aquifere, wasserführende hydrogeologische Einheiten; vgl. Kap. 2.1.2) in separaten Kapiteln beschrieben. Ausnahmen von dieser Regel stellt die hydrogeologische Einheit der Effinger Schichten dar, aus welcher nur wenige Daten vorliegen und welche als wasserführende Einheit zusammen mit dem Malm-Aquifer beschrieben wird. Die zweite Ausnahme stellen der Hautprogenstein-Aquifer und die Birmenstorfer Schichten dar, welche aufgrund von faziellen Veränderungen von Westen nach Osten sowohl als Aquifer und als wasserführende Einheit bzw. Zone auftreten und auch wegen dem kleinen vorliegenden Datensatz ebenfalls gemeinsam beschrieben werden.

2.1.2 Aquifer (Grundwasserleiter) und Aquitard (Grundwassergeringleiter)

Als Aquifer (lat. "wassertragend" bzw. "Wasserträger" aus *aqua* Wasser und *ferre* tragen) wird eine hydrogeologische Einheit bezeichnet, welche unter normalen hydraulischen Gradienten ein signifikantes Volumen an Wasser leiten kann. Als Synonym von Aquifer wird auch der Ausdruck Grundwasserleiter verwendet. In diesem Bericht umfassen die beiden Begriffe sowohl die gesättigte als auch die ungesättigte Zone und die Grenzen entsprechen somit denjenigen der hydrogeologischen Einheiten¹. Im vorliegenden Bericht wird der Begriff Aquifer sowohl für homogen poröse als auch heterogen poröse Grundwasserleiter von regionaler Ausdehnung verwendet. Für homogen poröse Lithologien wird dabei der Einfachheit halber nur der Begriff "Aquifer" verwendet, während für heterogen poröse Lithologien die Begriffe "Kluft-Aquifer" und "Karst-Aquifer" verwendet werden. Ist der Grundwasserleiter mehr von unregelmässiger, lokaler Natur wird von "wasserführenden hydrogeologischen Einheiten" oder bei sehr lokalen Erscheinungen von "wasserführenden Zonen" gesprochen.

Als Aquitard (Synonyme: Grundwassergeringleiter, Grundwasserstauer) werden alle hydrogeologischen Einheiten bezeichnet, welche den Grundwasserfluss und den Transport der gelösten Stoffe in erheblichem Mass vermindern. In einzelnen heterogen aufgebauten hydrogeologischen Einheiten ist der Übergang zwischen Aquifer und Aquitard fliessend und abhängig vom Betrachtungsmassstab.

Auf Begriffe wie Aquiclude oder Aquifuge (Grundwassernichtleiter) wird in diesem Bericht verzichtet, weil die Abgrenzung zwischen Grundwassergeringleiter und Grundwassernichtleiter nicht nachvollziehbar definiert ist.

2.1.3 Tiefengrundwasser

Die Definition des Begriffs "Tiefengrundwasser" kann nicht allein auf die Tiefe des Grundwasservorkommens zurückgeführt werden. So können je nach hydraulischen und geologischen Bedingungen Grundwässer auch aus grosser Tiefe natürlich an der Oberfläche austreten (z.B. Thermalquellen). Dabei weist die chemische und isotopengeochemische Zusammensetzung solcher Grundwässer meist auf eine Entwicklung in grosser Tiefe mit gegenüber oberflächennahen Wässern deutlich längeren Verweilzeiten im Untergrund hin.

Die hier angewandte Unterteilung in oberflächennahe und tiefe Grundwässer folgt für die Definition von Tiefengrundwasser dem Vorschlag der Schweizerischen Gesellschaft für Hydrogeologie (SGH), wo der Begriff "Tiefengrundwasser" wie folgt definiert wird (Waber et al. 2015):

"Grundwasser, das mindestens drei der folgenden Bedingungen erfüllt: (1) Mineralisation in tiefliegenden Lithologien, (2) erhöhte Temperatur ($\Delta T > 5$ °C) gegenüber dem benachbarten oberflächennahen Grundwasser, (3) Verweilzeit von minimal mehreren Jahrzehnten (d.h. < 1/4 des atmosphärischen Eintrages von ³H), (4) lange Fliesswege im Untergrund. Tiefengrundwässer unterliegen in situ der Möglichkeit eines advektiven Flusses und können durch konventionelle Methoden (Pumpen) gefördert werden. Die Benennung Tiefengrundwasser ist unabhängig von der Höhe der Gesamtmineralisation und der Ergiebigkeit des Aquifers."

Bei fehlenden Angaben über die Entnahmetiefe und das Infiltrationsgebiet resp. Fliesswege wurde die Einteilung in oberflächennahes und tiefes Grundwasser aufgrund von Temperatur und hydrochemischen und isotopenhydrogeologischen Kriterien (z.B. Gehalte von ³H und ⁸⁵Kr) vorgenommen.

¹ In der Fachwelt wird je nach wasserwirtschaftlicher oder hydrogeologischer Sichtweise die ungesättigte Zone in die Begriffe "Aquifer" und "Grundwasserleiter" miteinbezogen oder nicht. Weil die Lage des Wasserspiegels zeitlich variabel ist und Informationen zur Abgrenzung des ständig wassergesättigten Teils in den oberflächennahen Bereichen oft fehlen, umfasst der Begriff "Aquifer" in diesem Bericht aus praktischen Gründen die gesättigte *und* die ungesättigte Zone.

2.1.4 Wassertyp

Die Einteilung in chemische Typen erfolgte in einem ersten Schritt nach den Kriterien von Jäckli (1970). In dieser weithin angewandten Nomenklatur werden die Konzentrationen der Kationen und der Anionen in Äquivalentprozente (meq-%) und getrennt je auf 100 % normalisiert. Die Namensgebung des Wassertyps erfolgt dann für alle gelösten Ionen mit mehr als 10 meq-% in der Reihenfolge der Häufigkeit der Kationen gefolgt von den Anionen. Ionen, welche mit mehr als 50 meq-% vertreten sind, werden im Wassertyp unterstrichen, solche mit weniger als 20 meq-% in Klammern gesetzt.

Die originale Bezeichnung des chemischen Typs eines Grundwassers führt in vielen Fällen zu langen, unübersichtlichen Termen, welche nur schwer lesbar sind und sich graphisch kaum in allen Details darstellen lassen. Zur besseren Übersicht und für die Darstellung in Graphiken wurden deshalb die verschiedenen Untertypen der Originaltypisierung von Jäckli (1970) in Gruppen zusammengefasst, wie das in ähnlicher Weise schon in Traber et al. (2002) der Fall war. In dem hier angewandten, sogenannten "generellen chemischen Typ" wurden dabei nur Kationen und Anionen aufgenommen, deren Häufigkeit in der chemischen Zusammensetzung des Grundwassers 30 meq-% überschreitet. Sind zwei oder mehrere Kationen oder Anionen in Gehalten über 30 meq-%, aber in einer Gruppe von Grundwässern in unterschiedlicher Reihenfolge vorhanden, so werden diese mit einem Schrägstrich in eckigen Klammern aufgeführt (z.B. [Ca/Mg], [Cl/SO₄/HCO₃].

2.1.5 Mineralisation

Die Mineralisation eines Grundwassers kann als das Total aller gelösten Stoffe in mg/L (*total dissolved solids*, TDS; z.T. auch als "totale Mineralisation" bezeichnet), als Salinität in ‰ oder – weniger häufig – als Chlorinität in ‰ angegeben werden. All diese Begriffe werden auch zur Klassifikation von Grundwasser in Frischwasser, Salzwasser etc. verwendet, wobei es keine global gültige Einteilung gibt und die Begriffe in den verschiedenen Sprachräumen unterschiedlich verwendet werden. Die wohl grösste Vielfalt an Verwendungen weist dabei der Begriff "Brackwasser" auf, welcher sowohl rein auf die Mineralisation, auf Aspekte der Wasserbewirtschaftung als auch rein auf genetische Aspekte bezogen oder auf eine Mischung von allem verwendet wird.

Die im vorliegenden Bericht angewandte Klassifikation von Grundwasser nach den im Wasser gelösten Stoffen ist in Tab. 2-1 wiedergegeben. Sie ist allein auf die Mineralisation (TDS) abgestützt und enthält keine genetischen oder andere Implikationen. Der Term "Brackwasser" wird deshalb im Text ausschliesslich für genetische Aspekte eines Grundwassers verwendet (z.B. Süsswasser – Meerwasser-Mischung).

Mineralisation TDS [g/kg _{H2O}]	Deutsche Bezeichnung	Englische Bezeichnung
< 1	Frischwasser	Fresh water
1 – 3	Schwach mineralisiertes Wasser	Weakly mineralised water
3 - 10	Stark mineralisiertes Wasser	Highly mineralised water
10-35	Salines Wasser	Saline water
35 - 100	Hoch-salines Wasser	Highly saline water
> 100	'Brine'	Brine

Tab. 2-1:Klassifikation von Grundwasser aufgrund ihrer Mineralisation (TDS, total dissolved
solids = total gelöste Stoffe).

2.1.6 Abkürzungen der Referenzen von Datenberichten und Bohrungsbezeichnungen

Die einzelnen Kapitel über die hydrogeologischen Verhältnisse enthalten jeweils eine Tabelle mit den Lokalitäten, von welchen Daten über Grundwasser zur Verfügung stehen. Diese Tabellen beinhalten die Originalreferenz, wo die Daten erstmals beschrieben wurden. Ist diese Originalreferenz ein Technischer Bericht oder Arbeitsbericht der Nagra, so ist in diesen Tabellen die Nummer des jeweiligen Berichts angegeben. Für das einfachere Auffinden der vollständigen Referenz im Literaturverzeichnis (Kap. 15) sind in Tab. 2-2 diese Berichtsnummern mit den Autoren ergänzt.

Nagra Technischer Bericht	Referenz	Nagra Arbeitsbericht	Referenz
NTB 86-19	Pearson et al. (1989)	NAB 07-08	Eichinger et al. (2007)
NTB 88-01	Pearson et al. (1991)	NAB 08-18	Waber (ed. 2008)
NTB 88-07	Schmassmann (1990)	NAB 08-47	Eichinger et al. (2008)
NTB 91-22	Blaser & Scholtis (1992)	NAB 11-15	Sachs et al. (2012)
NTB 91-30	Schmassmann et al. (1992)		
NTB 92-08	Biehler et al. (1993)		

Tab. 2-2: Konvertierung Nagra Berichtsnummer zu Referenz im Literaturverzeichnis.

Seit den ersten Untersuchungen wurden Tiefbohrungen der Nagra konventionell mit drei Buchstaben abgekürzt, welche auch in die Bezeichnung von Grundwasser- oder Gesteinsproben einflossen. Seit dem Projekt Gewähr 1985 (Nagra 1985) wurde an der Lokalität Weiach (WEI) eine weitere Tiefbohrung abgeteuft. Obwohl diese Bohrung (WEI-2) eine unterschiedliche Zielsetzung (Exploration) hatte, wurden zugängliche Informationen über Grundwasser hier auch aufgenommen.

2.2 Geochemische Modellierung

Thermodynamische Modellrechnungen wurden mit den Analysedaten für die Qualitätsprüfung für die Berechnung von Mineralgleichgewichten, Partialdrücken von Gasen, der Verteilung von Redoxspezien aufgrund des gemessenen Redoxpotenzials bzw. des Redoxpotenzials aus gemessenen Redoxspezien und für Mischungsszenarien durchgeführt. Alle Berechnungen wurden mit dem geochemischen Programm PHREEQC v. 3.1.11 (Parkhurst & Appelo 2013) und der Nagra/PSI Thermodynamischen Datenbank (Hummel et al. 2002) durchgeführt.

Der thermodynamische Gleichgewichtszustand zwischen einer Mineralphase und einem Grundwasser wird mit dem Sättigungsindex (SI = $\log[IAP/K]^2$) definiert. Dabei bedeutet:

- SI < 0: Untersättigung, Mineral wird tendenziell vom Grundwasser gelöst
- SI = 0: Gleichgewicht zwischen Grundwasser und Mineral
- SI > 0: Übersättigung, Mineral wird tendenziell vom Grundwasser ausgefällt

² IAP = Aktivitätsprodukt der gelösten Ionen, K = Gleichgewichtskonstante der Mineralphase.

Ob im Grundwasser die Lösung oder die Ausfällung (Präzipitation) einer Mineralphase dann auch tatsächlich stattfindet, hängt zusätzlich von der Kinetik der jeweiligen Reaktion und der Zusammensetzung des Grundwassers ab. Die Mineralsättigung wurde für die jeweilige hydrogeologische Einheit für Mineralphasen berechnet, welche der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine in der Einheit entsprechen.

Der Partialdruck von CO_2 (P_{CO2}) wird durch die Spezienverteilung des gelösten Kohlenstoffs (C) und dem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen gelöstem $CO_{2(aq)}$ und gasförmigem $CO_{2(g)}$ berechnet. Als Konzentration des gelösten C dienen dazu direkt bestimmte Konzentrationen von total gelöstem Kohlenstoff (TIC) oder via Alkalitätstitration erhaltene Konzentrationen von gelöstem C.

Für die Berechnung der Verteilung von Redoxspezien und Redoxpotenzialen werden – wo vorhanden – die gemessenen Pt-Elektrodenpotenziale ($Eh_{Ag/AgCl}$) relativ zur Standard-Wasserstoff-Elektrode (SHE) bei der jeweiligen Grundwassertemperatur berechnet nach:

 $Eh_{SHE} [mV] = Eh_{Ag/AgCl} (mV) + 224.6 - 0.72 T$

wobei T die Wassertemperatur ist. Neben dem Eh-Potenzial werden auch Spezies-spezifische Potenziale für Redoxpaare von gelöstem O₂ und den Spezien von gelöstem Fe, Mn, As, U, C und S berechnet, falls genügend Daten vorhanden sind.

In Calcit-führenden Lithologien wird zwischen Grundwasser und Calcit wegen der schnellen Lösungskinetik schon nach wenigen Tagen ein Gleichgewicht erreicht. Trotzdem berechnet sich mit den gemessenen Parametern von pH und den Konzentrationen von TIC und Ca besonders für aus Bohrungen entnommene Grundwässer häufig eine Übersättigung an Calcit (d.h. SI_{Calcit} > 0). Unter natürlichen Umständen ist eine Übersättigung eines Grundwassers mit Calcit thermodynamisch nicht wahrscheinlich und kommt nur in sehr seltenen Fällen vor, etwa dort, wo die Calcit-Ausfällung durch einen Inhibitor (z.B. hohe Mg-Konzentration) verzögert oder gar verhindert wird. In den weitaus meisten Fällen zeigt eine berechnete Übersättigung mit Calcit eine Veränderung im Karbonatsystem (pH, Konzentrationen von TIC, Ca, Mg, CO_{2(aq)}) des Grundwassers gegenüber den In situ-Bedingungen an. Die Veränderungen werden zumeist durch das Entgasen von CO₂ aus dem Wasser oder Eingasen von CO₂ aus der Luft induziert, je nachdem, ob das Grundwasser im Untergrund einen gegenüber der Luft höheren oder tieferen pCO2 aufweist. Ein gegenüber Luft höherer p_{CO2} ist in Tiefengrundwässern in Calcit-führenden Sedimentgesteinen ausgebildet (vgl. Kap. 4 - 11), während sich in Kristallingesteinen auch ein gegenüber Luft tieferer p_{CO2} einstellen kann (vgl. Kap. 12). Die Entgasung oder Eingasung von CO₂ in das zu beprobende Grundwasser findet meistens während des Aufstiegs oder Pumpens des Wassers in der Bohrung, bei der Probenentnahme und/oder bei der Probenlagerung und -verarbeitung im Labor statt. Hinweise auf die induzierten Prozesse im Karbonatsystem erhält man durch den Vergleich von im Feld und Labor gemessenen Parametern (pH-Wert, Alkalität, TIC, Temperatur).

Mittels geochemischer Modellierung wurden so alle Grundwasseranalysen auf die Korrektheit des Karbonatsystems für In situ-Bedingungen getestet. Falls die mittlere Verweilzeit im Calcitführenden Untergrund mehr als ein Jahr beträgt, wurden die Analysen auf Calcit-Gleichgewicht – soweit vorhanden – bei Formationstemperatur korrigiert. Die Berechnung der Sättigungszustände der anderen Minerale und der Redoxpotenziale erfolgten unter den Bedingungen des Calcit-Gleichgewichts (korrigierter pH und TIC) und der In situ-Formationstemperatur, wobei letztere auf die Nagra-Bohrungen beschränkt ist.

2.3 Herkunft von Mineralisation und Salinität

Die geochemische Entwicklung eines Grundwassers entlang dessen Fliesspfads wird von verschiedenen Reaktionen geprägt, wobei das Grundwasser immer ein thermodynamisches Gleichgewicht mit der Umgebung anstrebt. Solche Reaktionen beinhalten vorrangig die Lösung und Ausfällung von Mineralen, den Kationenaustausch mit Schichtsilikaten, die Sorption im durchflossenen Gestein, die Mischung mit anders entwickelten Grundwasserkomponenten und den Austausch mit gering durchlässigen Lithologien im Hangenden und Liegenden entlang des Fliesswegs. Speziell für (Edel-) Gase kann auch ein Eintrag von einem krustalen Fluss aus grosser Tiefe von Bedeutung sein. Die Kinetik von Mineralreaktionen ist sehr unterschiedlich. Für Karbonat-, Sulfat- und Salzminerale ist diese generell relativ schnell und Grundwässer erreichen mit solchen Mineralen normalerweise innerhalb von Tagen bis einigen Jahrzehnten ein Gleichgewicht. Kationenaustausch und Sorption weisen ebenfalls eine schnelle Reaktionskinetik auf und ein Gleichgewichtszustand ist innerhalb kurzer Zeit (Stunden bis Tage) erreicht. Dabei ist zu beachten, dass all diese Gleichgewichte abhängig von Temperatur, Druck, Ionenstärke und Zusammensetzung des Grundwassers sind und das jeweilige Mineral entlang des Fliesswegs auch vorhanden ist. Dementsprechend können einmal erreichte Gleichgewichtszustände bei einer Veränderung eines dieser Kriterien wieder geändert werden. Dies tritt z.B. beim Durchfliessen von Gesteinen mit unterschiedlichen mineralogischen Zusammensetzungen oder beim Mischen von verschiedenen Grundwasserkomponenten auf. Letzteres wird auch als Mischungskorrosion bezeichnet und ist z.B. bei der Mischung von niedrig mineralisierten Karbonat-Grundwässern mit hoch mineralisierten, Meerwasser-ähnlichen Komponenten der Fall, wo es je nach Mischungsverhältnis zur Ausfällung oder erneuten Lösung von Calcit und Dolomit kommt.

Im gesamten Untersuchungsgebiet und über alle hydrogeologischen Einheiten hinweg ist die Herkunft der NaCl-Mineralisation (Salinität) von Bedeutung. Die ursprüngliche Herkunft der Salinität steht in Zusammenhang mit dem Ablagerungsmilieu der jeweiligen Aquifer- und Aquitardgesteine. Die meisten tertiären und mesozoischen Aquifer- und Aquitardgesteine in der Nordschweiz sind mariner Herkunft und das erste Porenwasser in diesen Gesteinen hatte eine Meerwasser-ähnliche Zusammensetzung. Im Verlauf der hydrogeologischen Entwicklung wurde diese Zusammensetzung verändert (z.B. während der Diagenese und den kretazischen und tertiären Versenkungen) und teilweise oder sogar ganz durch Wasser anderer Zusammensetzung (z.B. Frischwasser, saline Wässer) ersetzt. Die kontinentalen Ablagerungen während der Süswassermolasse-Zyklen im Tertiär sowie im Keuper, Buntsandstein, Perm und Karbon wurden unter Süss- bis Brackwasser-Bedingungen gebildet. In den kontinental dominierten Zeitabschnitten des Tertiärs, vor allem aber während der Trias und des Perms kam es auch zu flächendeckenden Evaporitablagerungen, welche lokal begrenzt auch Ablagerungen von Steinsalz (Halit) und anderen Chlorid-Salzen beinhalten. Die hohe Löslichkeit und schnelle Kinetik von Halit führen rasch zu einer hohen, Na-Cl-dominierten Mineralisation eines Grundwassers im Kontakt mit Steinsalz. Das Erkennen der Herkunft der NaCl-Mineralisation erlaubt also indirekte Aussagen über die Herkunft, Entwicklung und - in einem qualitativen Sinne - auch die Verweilzeit eines Grundwassers im Untergrund. Grundsätzlich kommen mehrere Möglichkeiten für die NaCl-Mineralisation eines Grundwassers in Frage:

- a) Lösung von evaporitischen Salzen (Halit)
- b) Mischung mit (einer) Meerwasser-ähnlichen (konnaten) Komponente(n)
- c) Mischung mit stark mineralisierten oder salinen Komponenten, welche sich aus einem hydrothermalen Fluid in Kristallingesteinen entwickelt haben
- d) Diffusiver Austausch mit Porenwässern aus gering durchlässigen Gesteinseinheiten
- e) Kationenaustausch (nur Na)
- f) In oberflächennahen Grundwässern: anthropogener Eintrag (Streusalz, Industrie)

Ein im tiefen Untergrund auftretendes Wasser enthält meistens Anteile von bezüglich der Salinität unterschiedlich generierten Wasserkomponenten. Aufgrund der chemischen Kriterien, insbesondere der Zusammensetzung von Spurenelementen, können solche Komponenten bis zu einem gewissen Grad identifiziert werden. Eine präzisere Identifikation der einzelnen Komponenten in einem Tiefengrundwasser wird durch die diversen Isotopensignaturen und die Abschätzung von Verweilzeiten ermöglicht. Während das advektive Mischen von zwei oder mehreren Grundwasserkomponenten zwar zu erneuter Lösung oder Ausfällung von Festphasen führen kann, verändern sich die Konzentrationen der meisten gelösten Stoffe und deren Isotope in linearer Art und Weise mit Ausnahme derjenigen, welche bei der Mischung in Reaktionen mit Feststoffen involviert sind. Demgegenüber führt der über sehr lange Zeiträume stattfindende, vorwiegend diffusive Austausch mit Porenwässern aus gering durchlässigen (marinen) Gesteinsformationen zu einer Fraktionierung zwischen verschiedenen Ionen und Isotopen, so dass sich eine solche Komponente von einer durch advektives Mischen eingetragenen Meerwasser-ähnlichen (konnaten) Komponente im heutigen Tiefengrundwasser unterscheiden lässt.

All diese komplexen Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Wasserkomponenten und zwischen Gestein und Wasser lassen sich anhand der chemischen Zusammensetzung, Ionenverhältnisse und Isotopenzusammensetzung eines Grundwassers und mit Hilfe von geochemischen Modellrechnungen charakterisieren und in einem grossen Mass auch quantifizieren. Für die Tiefengrundwässer aus den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten ist dies in Kapitel 4 – 12 dargestellt.

2.4 Herleitung der Infiltrationsbedingungen

Hinweise auf die geographischen und klimatischen Bedingungen, unter welchen ein Tiefengrundwasser in den Untergrund infiltrierte, können einerseits aus der chemischen Zusammensetzung und andererseits aus der Zusammensetzung der stabilen Isotope von Wasser ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$) und den Edelgas-Infiltrationstemperaturen des Grundwassers hergeleitet werden.

2.4.1 Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung eines Grundwassers wird durch die Interaktion mit den Gesteinen, welche das Wasser durchfliesst, bestimmt. Aufgrund der teilweise stark unterschiedlichen Reaktionskinetik von Mineralen entlang des Fliesswegs ergibt sich für ein Grundwasser in einer bestimmten Lithologie eine typische chemische und auch isotopengeochemische Zusammensetzung als Funktion der Zeit. Häufig sind das nur die Konzentrationen einzelner Elemente oder charakteristische Ionen- und Isotopenverhältnisse (z.B. B, Li, Br/Cl, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr), welche eindeutige Hinweise auf den Fliessweg durch eine oder mehrere Lithologien und/oder Mischungen mit anders zusammengesetzten Grundwässern entlang diesem Fliessweg geben.

Im Vergleich zu oberflächennahen Grundwässern, welche sich ausschliesslich in einer spezifischen Lithologie entwickelten, können aufgrund solcher Elementkonzentrationen, Ionen- und Isotopenverhältnisse auch Rückschlüsse auf die geologischen Verhältnisse und – im Fall von Direktinfiltration – damit auf das Infiltrationsgebiet gemacht werden.

2.4.2 Klimatische Bedingungen

2.4.2.1 Stabile Isotope von Wasser ($\delta^{18}O, \delta^{2}H$)

Die Zusammensetzung der stabilen Isotope des Wassermoleküls (ausgedrückt als δ^{18} O, δ^{2} H relativ zu VSMOW = Vienna Standard Mean Ocean Water) beinhaltet Informationen über die klimatischen und orographischen Bedingungen bei der Infiltration von Grundwasser. Diese Informationen sind in den δ^{18} O- und δ^{2} H-Wertepaaren aufgrund der Abhängigkeiten von Temperatur, Meereshöhe und Herkunft des Niederschlags gespeichert. Saisonale Effekte im Niederschlag werden im Untergrund durch Dispersion und Mischung innerhalb weniger Jahre homogenisiert, womit sich aufgrund der im Grundwasser gemessenen δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte Rückschlüsse auf die durchschnittlichen Infiltrationsbedingungen machen lassen. Hinweise auf die Bedingungen während der Infiltration bleiben auch in einer Mischung zweier Grundwasserkomponenten erhalten, solange beide dieser Komponenten meteorischen Ursprungs sind, die δ^{18} O- und δ^{2} H-Wertepaare der Englieder weit auseinander liegen (z.B. glazial vs. warm-klimatisch) und das Mischungsverhältnis unabhängig von den Isotopen bestimmt werden kann. Die direkte Information bezüglich der Infiltration geht aber mit zunehmender Mischung besonders mit nicht-meteorischen Komponenten (Meer- und Brackwasser, diagenetische und hydrothermale Fluide etc.) oder aufgrund von Verdunstungsvorgängen und/oder Reaktionen des Wassers mit dem Gestein verloren. In solchen Fällen kann mit Hilfe der δ^{18} O- und δ^{2} H-Wertepaare nur noch indirekt auf ungefähre Temperaturbedingungen einzelner Komponenten geschlossen werden.

Für Aussagen bezüglich der klimatischen und geographischen Bedingungen während der Infiltration müssen die an Grundwässern gemessenen δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte in Bezug zu den Niederschlagsbedingungen gebracht werden. Dazu werden die Isotopenwerte von Grundwasser in erster Instanz mit der Globalen Meteorischen Wasserlinie (GMWL) und in zweiter Instanz mit Lokalen Meteorischen Wasserlinien (LMWL) verglichen. Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) geht zurück auf die Isotopenuntersuchungen an oberflächennahen Grundwässern von Craig (1961) und wurde später durch Untersuchungen am Niederschlag selbst im weltweiten Überwachungsnetzwerk der IAEA von Yurtsever & Gat (1981) leicht modifiziert. Die daraus abgeleiteten Beziehungen sind:

GMWL:	$\delta^2 H = 8 \times \delta^{18} O + 10$	Craig (1961)
GMWL, IAEA:	$\delta^2 H = 8.2 \times \delta^{18} O + 10.8$	Yurtsever & Gat (1981)

Für die Nordschweiz wurde von Kullin & Schmassmann (1991) und Rauber et al. (1991a) innerhalb des Nagra-Projekts "Gewähr" mit der Isotopenzusammensetzung von Quellwässern eine lokale meteorische Wasserlinie für die Nordschweiz (NCH-MWL, n = 29) und für den Raum Südschwarzwald (S-SW-MWL, n = 3) erstellt. Eine rezentere lokale meteorische Wasserlinie wurde zwischen 2016 und 2018 für die Region Bözberg durch eine vierteljährliche Beprobung von 14 Quellen erstellt (JO-MWL, n = 82; Tang 2018). Die Einzugsgebiete dieser Quellen wurden bezüglich Höhenlage, Grösse und Geologie charakterisiert und die Quellwässer weisen über die Beobachtungsperiode hohe, relativ konstante, dem heutigen Niederschlag entsprechende ³H-Gehalte auf.

Diese $\delta^{18}O - \delta^2H$ -Beziehungen für die Regionen in der Nordschweiz und dem südwestlichen Schwarzwaldgebiet sind:

NCH-MWL:	$\delta^2 H = 7.55 \times \delta^{18} O + 4.8$	Kullin & Schmassmann (1991)
S-SW-MWL:	$\delta^2 H = 6.13 \times \delta^{18} O - 9.7$	Kullin & Schmassmann (1991)
JO-MWL:	$\delta^2 H = 6.55 \times \delta^{18} O - 5.4$	Tang (2018)

Diese im vorliegenden Bericht als Referenzen verwendeten meteorischen Wasserlinien sind in Fig. 2-1 dargestellt. Über die für die Entwicklung der Tiefengrundwässer in der Nordschweiz betrachteten geologischen Zeiträume änderten sowohl die klimatischen Bedingungen als auch die Herkunft des Niederschlags mehrmals in mehr oder weniger bekannter Weise. Aus diesem Grund sollten Grundwässer mit einer Infiltration vor dem letzten glazialen Maximum (LGM) besser mit der globalen meteorischen Wasserlinie (GMWL) und rezentere Grundwässer bzw. Grundwasser-komponenten mit den lokalen meteorischen Wasserlinien verglichen werden.

In den 1980er Jahren und bei Infiltrationshöhen zwischen 500 und 1'000 m ü.M. variierten für oberflächennahe Grundwässer in den Regionen NE-Jura – S-Schwarzwald und schweizerisches Mittelland die δ^{18} O-Werte zwischen -10.5 und -8.5 ‰ VSMOW und die δ^{2} H-Werte zwischen -75.3 und -62.7 ‰ VSMOW (Kullin & Schmassmann 1991). Im Vergleich dazu wies das in den Bodensee fliessende Rheinwasser im Zeitraum 1983 – 2009 bei Diepoldsau δ^{18} O-Werte zwischen -13.5 und -12.0 ‰ VSMOW auf (Schotterer et al. 2010) wegen der hohen Infiltrationshöhen, kälteren Niederschlagstemperaturen und variierenden Anteile von Schmelzwasser im alpinen Einzugsgebiet des Rheins. All diese δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte verschieben sich in den letzten Jahrzehnten wegen der Klimaerwärmung langsam zu weniger negativen Werten. So betrug die Veränderung der δ^{18} O-Werte gemittelt über die Schweiz zwischen 1994 und 1998 rund 0.56 ‰ und zwischen 1999 und 2009 rund 0.49 ‰ (Schotterer et al. 2000 und 2010). Mit Berücksichtigung dieser rezenten Verschiebung der δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte wurden die beiden obigen Bereiche für heutigen Niederschlag und Rheinwasser bei Diepoldsau als Proxi für die Infiltration unter heutigen klimatischen Bedingungen bzw. für die Anwesenheit einer kaltzeitlichen und/oder glazialen Komponente verwendet.

Aufgrund dieser Datenlage, der Grösse und Höhenverteilung des Untersuchungsgebiets wurde die Grenze für Grundwasser, welches unter kaltklimatischen Bedingungen infiltrierte auf δ^{18} Ound δ^{2} H-Werte von < -11 ‰ resp. < -78 ‰ VSMOW festgelegt. Eine Infiltration von Frischwasser unter deutlich wärmeren Bedingungen als den heutigen wäre dann durch δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte von > - 8.5 ‰ resp. > -60 ‰ VSMOW angezeigt.



Fig. 2-1: Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) und die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL), den südlichen Schwarzwald (S-SW-MWL) und für die Bözberg-Region (JO-MWL), für welche auch die Analysedaten der ³H-führenden Quellwässer dargestellt sind.

GMWL: Yurtsever & Gat (1981), NCH-MWL & S-SW-MWL: Kullin & Schmassmann (1991), JO-MWL: Tang (2018).

2.4.2.2 Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT)

Angaben über die mittlere jährliche Bodentemperatur während der Infiltration eines Grundwassers in den Untergrund können mit Hilfe der sogenannten Edelgas-Infiltrationstemperatur ('noble gas temperature', NGT) bestimmt werden. Aufgrund ihres chemisch konservativen Verhaltens sind Edelgase nicht in Mineralreaktionen involviert, werden aber in sehr unterschiedlichem Mass durch den natürlichen Zerfall radioaktiver Isotope im Untergrund produziert (In situ-Produktion, vgl. Kap. 2.5). Unter Berücksichtigung der In situ-Produktion widerspiegeln die Konzentrationen und Isotopenverhältnisse der Edelgase im Grundwasser ihre Löslichkeit in luftgesättigtem Wasser ('air-saturated water', ASW) und Luft – Wasser-Austauschprozessen ('excess air') an der Grenze der ungesättigten zur gesättigten Zone. Zusammenfassungen über den theoretischen Hintergrund der NGT und deren Anwendung in der Hydrogeologie finden sich z.B. in Stute & Schlosser (1993, 2000), Kipfer et al. (2002), Aeschbach-Hertig & Solomon (2013) und dort zitierter Literatur.

Die NGT beruht auf der Abhängigkeit der Löslichkeit von Edelgasen von Temperatur, Druck und Salinität. Diese mittlere Temperaturangabe, welche der mittleren Bodentemperatur zur Zeit der Grundwasserneubildung entspricht, wird mit Hilfe der stark temperaturabhängigen Löslichkeit der Edelgase in Wasser bestimmt. Helium und Neon zeigen eine geringere Temperaturabhängigkeit im Lösungsverhalten und werden zur Korrektur der *'excess air'*-Komponente sowie von Luftkontamination bei der Beprobung verwendet. Für beide dieser Korrekturen bestehen verschiedene Modellansätze (z.B. Aeschbach-Hertig et al. 2000, Kipfer et al. 2002).

Über die Druckabhängigkeit der Löslichkeit hängen die Edelgasgehalte auch von der Höhenlage des Infiltrationsgebiets (Einzugsgebiet) ab. Die Abschätzung der Höhenlage kann deshalb insbesondere bei sehr alten Grundwässern zu grösseren Ungewissheiten führen. Eine Höhendifferenz von 100 m führt zu einer Abweichung von etwa 0.35 °C vom tatsächlichen Wert der bestimmten Bodentemperatur.

Die während dem Projekt Gewähr der Nagra an Tiefengrundwässern bestimmten Edelgasgehalte wurden von Rauber et al. (1991a) hinsichtlich der NGT und - zusammen mit den stabilen Wasserisotopen - möglichen Infiltrationsgebieten interpretiert. Für die NGT verwendeten diese Autoren ausser He alle Edelgase, wobei die Konzentrationen von Ne und Ar für Luftkontamination und für Ar auch für In situ-Produktion korrigiert wurden. Vor der Berechnung der NGT führten die Autoren eine rigorose Plausibilitätsprüfung der analytischen Daten durch. Diese ergab u.a., dass es während der Beprobung von Grundwasser in Bohrungen mit dem sogenannten 'Bailer Downhole Sampler' (Beprobung des Wassers in ein Vakuum) zu einer nicht mehr korrigierbaren Fraktionierung der Edelgase kam und diese Daten verworfen werden mussten. Deutlich bessere und verwendbare Daten wurden mit dem sogenannten 'GTC Downhole Sampler' (Beprobung des Wassers in eine N₂-Atmosphäre mit ca. hydrostatischem Druck) erhalten. Die durchweg besten Daten wurden aber mit den unter geschlossenen Systembedingungen durchgeführten Wasserentnahmen durch artesischen Ausfluss oder (sorgfältiges) Pumpen am Bohrkopf erhalten. Für die immer in Mehrfachproben entnommenen und analysierten Grundwässer ermittelten Rauber et al. (1991a) schliesslich mit statistischen Methoden die kleinsten Abweichungen zwischen den für jedes Edelgas berechneten Temperaturen und akzeptierten diese bei vernünftiger Standardabweichung als NGT. Von den insgesamt 169 analysierten Grundwasserproben akzeptierten Rauber et al. (1991a) deren 130 für weitere Interpretationen. Die Interpretation der NGT hinsichtlich möglicher Infiltrationsgebiete erfolgte in Zusammenhang mit den stabilen Wasserisotopen von Rauber et al. (1991a) mehrheitlich unter der Annahme eines einfachen Piston-Flow-Modells. Nur in wenigen Fällen wurde zumindest auch eine Mischung entlang des Fliesswegs in Betracht gezogen. Während ein solcher Ansatz für homogen poröse Aquifere noch einigermassen vertretbar ist, reflektiert er in einem heterogenen Kluft- oder Karst-Aquifer kaum die natürlichen Verhältnisse. Die Interpretationen von Rauber et al. (1991a) bedürfen also teilweise einer gewissen Anpassung.

Über die letzten Jahrzehnte wurden in der Analytik von Edelgasen grosse Verbesserungen erzielt. Besonders die meist sehr geringen Konzentrationen der schweren Edelgase können heute mit einer viel grösseren Präzision analysiert werden. Damit wurde der Anteil der analytischen Unsicherheit am gesamten Fehler gegenüber demjenigen, welcher durch die Korrektur für Luftkontamination und In situ-Produktion eingeführt wird, deutlich reduziert. Aus diesem Grund wird heute die NGT teilweise auch nur noch mit den schweren Edelgasen Kr und Xe berechnet (z.B. Heidinger et al. 2012). Dieser Ansatz wird insbesondere wichtig, wenn es entlang des Fliesswegs zum (diffusiven) Austausch zwischen Porenwasser und Grundwasser kommt. Hier ist die rund 10⁸ mal kleinere In situ-Produktion von Kr und Xe gegenüber derjenigen von Ar (und auch He) von Vorteil. Für diese beiden Edelgase ist erst nach sehr langer Zeit (> 1 Ma) eine messbare Beeinflussung der bei der Infiltration vorhandenen Konzentrationen zu erwarten. Für pleistozäne und holozäne Grundwässer dürften also die aufgrund von Kr und Xe berechneten NGT den tatsächlichen Infiltrationsbedingungen bzw. einer Mischung der Bedingungen der im Grundwasser beteiligten Komponenten entsprechen.

2.5 Herleitung von Grundwasser-Verweilzeiten

Die Herleitung der Verweilzeit eines Grundwassers im Untergrund kann entweder direkt mit Hilfe des Zerfalls von natürlichen radioaktiven Isotopen oder indirekt mit Hilfe von Informationen über die klimatischen Infiltrationsbedingungen (vgl. Kap. 2.4) und über die Herkunft der Mineralisation (vgl. Kap. 2.3) erfolgen. Für ein entnommenes Grundwasser lässt sich aber mit (natürlichen) Isotopentracern keine absolute Verweilzeit (oder gar 'Alter') des Wassers bestimmen, da eine Grundwasserprobe aufgrund der Hydrodynamik (Dispersion, Mischung etc.) entlang eines Fliesswegs für gewöhnlich einer Zeitverteilung von mehreren Tracer-Fliesswegen entspricht.

Die bei der Interpretation von Isotopentracern für den Grundwasserfluss implizit vorausgesetzten oder explizit angewandten Piston-Flow- und Exponential-Modelle abstrahieren die natürlichen Verhältnisse in einer mit zunehmender Verweilzeit immer weniger zutreffenden Art und Weise. So beschreibt das einfachste Modell des Piston-Flows den Fall eines ungemischten Wasservolumens in einem geschlossenen System, wobei an einer bestimmten Lokalität alles Wasser das gleiche Alter aufweisen würde. Beim Exponentialmodell wird angenommen, dass die Altersverteilung des Wassers in einem Wasservolumen an einer bestimmten Lokalität einem Exponentialgesetz folgt, bei welchem junges Wasser häufiger vorhanden ist als altes Wasser. In der Natur sind aber auch für chemisch inerte Isotopentracer Mischung, Dispersion und mit zunehmender Verweilzeit auch Matrixdiffusion deutlich stärker vorhanden, als diese Modelle beschreiben können (vgl. z.B. Maloszewski & Zuber 1991, Lehmann & Purtschert 1997, Yurtsever 2000, Suckow et al. 2013). Einzig über Zeiträume von wenigen Jahren bis Jahrzehnten und gut bekannten Fliesssystemen erlauben diese Modellansätze relativ genaue Aussagen über die Verweilzeit des Grundwassers. Trotzdem werden in der Hydrogeologie v.a. die Radioisotope kosmogenen Ursprungs (³H, ⁸⁵Kr, ¹⁴C) häufig auf diese Art interpretiert, weil meist wenig oder keine Informationen über die tatsächlichen hydrogeologischen Verhältnisse bzw. zu wenig Beobachtungspunkte für eine exakte Kalibrierung der hydraulischen Modelle vorliegen. Es ist deshalb angebracht, nicht generell von einem Grundwasseralter, sondern von einer mittleren Verweilzeit des Grundwassers zu sprechen. Bei der Angabe von modellierten Radioisotopen-Verweilzeiten sollte jeweils das zur Berechnung verwendete Isotop vorangestellt werden (z.B. ¹⁴C-Verweilzeit oder ¹⁴C-Modellalter; vgl. z.B. Mook 2000, Yurtsever 2000, Suckow et al. 2013).

Anwendungen von Radioisotopen zur Herleitung von Grundwasser-Verweilzeiten sind über die letzten Jahrzehnte weit verbreitet. Die dabei am häufigsten verwendeten Isotopen- und chemischen Tracer sind in Tab. 2-3 zusammengefasst. Die in den 1980er Jahren durchgeführten Untersuchungen an den Tiefengrundwässern der Nordschweiz (Pearson et al. 1991) stellen dabei in ihrer analytischen Vollständigkeit und den theoretischen Ansätzen immer noch einen Meilenstein dar. Weitere Erläuterungen des theoretischen Hintergrunds, des mathematischen Formalismus und der Anwendung der diversen Methoden finden sich z.B. in Clark & Fritz (1999), Mook (2000) und Suckow et al. (2013) und dort zitierter Literatur.

Bei der Bestimmung von Grundwasser-Verweilzeiten mit Radioisotopen können prinzipiell zwei Gruppen von Radioisotopen unterschieden werden. Die erste Gruppe beinhaltet die Radioisotope mit vorwiegend kosmogenem Ursprung (z.B. ³H, ⁸⁵Kr, ¹⁴C, ⁸¹Kr). Die zweite Gruppe beinhaltet die Radioisotope mit vornehmlich geogenem Ursprung, d.h. die In situ-Produktion im Untergrund (z.B. ³⁹Ar, ⁴He, ³⁶Cl). Für die erste Gruppe wird zur Bestimmung einer Grundwasser-Verweilzeit die Aktivität des spezifischen Isotops in der Luft bzw. dem Niederschlag zur Zeit der Infiltration (sogenannte Inputfunktion) benötigt. Für die zweite Gruppe ist die Kenntnis der natürlichen Radioaktivität der Gesteine (z.B. Konzentrationen von U, Th, K), des Neutronenflusses der Gesteine und der Freisetzungsrate der produzierten Radioisotope vom Gestein in das Grundwasser entlang des Fliesswegs erforderlich. Tab. 2-3:Im vorliegenden Bericht verwendete Isotopentracer mit ihren Datierungs- und
Anwendungsbereichen für die Abschätzung von Grundwasser-Verweilzeiten.

Isotop	Halbwertszeit [Jahre, a]	Herkunft	Datierungs- und Anwendungsbereich							
³ H	12.43	kosmogen, Nuklearwaffen und -reaktoren	$\sim 1 a - 50 a$ rezente Komponente in Mischungen							
⁸⁵ Kr	10.76	Nuklearreaktoren	$\sim 1 a - 50 a$ rezente Komponente in Mischungen							
³⁹ Ar	269	geogen, (kosmogen)	~ 50 a – 1'000 a junge Komponente in Mischungen, Untergrundproduktion, Tracer für hohen Neutronenfluss							
¹⁴ C	$5'730 \pm 40$	kosmogen, Nuklearwaffen und -reaktoren	~ 1 a – 40 ka Mischungskomponente < 40 ka							
³⁶ Cl	301'000 ± 4'000	kosmogen, geogen	~ 50 ka – 1 Ma Untergrundproduktion (säkulares Gleichgewicht)							
⁸¹ Kr	$229'000 \pm 11'000$	kosmogen, (geogen)	~ 50 ka – 1.3 Ma							
⁴ He	_	geogen, (kosmogen)	~ 100 a – >> 1 Ma Untergrundproduktion, Tracer für U-Th-reiche Gesteine							
⁴⁰ Ar	_	geogen, kosmogen	lange Verweilzeit Untergrundproduktion mittels ⁴⁰ Ar/ ³⁶ Ar							

Die Zerfallsprodukte ⁴He und ⁴⁰Ar können nur indirekt via In situ-Produktion im Gestein für die Abschätzung von Verweilzeiten verwendet werden.

2.5.1 Kosmogene Radioisotope

Die für die Abschätzung der Verweilzeiten im Untergrund verwendeten radiogenen Isotope ³H, ⁸⁵Kr und ¹⁴C_{DIC} beruhen auf dem Eintrag dieser Isotope aus der Atmosphäre in den Untergrund, wo sie dann unter von der Atmosphäre abgeschlossenen Bedingungen dem natürlichen Zerfall unterliegen. Unter Kenntnis der Zerfallskonstanten, Halbwertszeit und Inputfunktion dieser Isotope (vgl. Tab. 2-3) lässt sich unter Anwendung verschiedener Modelle eine absolute Verweilzeit im Untergrund für das betrachtete Radioisotop berechnen. Die Zerfallskonstanten und Halbwertszeiten von ³H, ⁸⁵Kr und ¹⁴C sind seit langem gut bekannt. Demgegenüber muss die Inputfunktion, d.h. die zeitabhängige Konzentration des radioaktiven Tracers im infiltrierenden Wasser, durch kontinuierliche Messungen des Niederschlags und/oder durch Kalibration mit unabhängigen Radioisotopen vorgenommen werden.

Für die chemisch nicht-reaktiven (inerten) Isotope ³H und ⁸⁵Kr mit kurzen Halbwertszeiten kann eine Verweilzeit im Untergrund vereinfacht durch hydraulische Modelle wie z.B. einem Piston-Flow- oder Exponential-Modell, welche den Grundwasserfluss mathematisch nachvollziehen, simuliert werden. Eine so erhaltene Zeit entspricht über die mit ³H und ⁸⁵Kr charakterisierbaren kurzen Zeitperioden mit einiger Wahrscheinlichkeit auch der Verweilzeit des gesamten Wasserkörpers im Untergrund. Für die Interpretation des langlebigeren Isotops ¹⁴C werden komplexere Modelle benötigt. Neben den hydraulischen Aspekten müssen für das in reaktiven KohlenstoffVerbindungen vorkommende ¹⁴C auch chemische Reaktionen mit gasförmigem, gelöstem und in Feststoffen gebundenem Kohlenstoff in der Bodenzone und dem Untergrund einbezogen werden (vgl. z.B. Pearson et al. 1991, Clark & Fritz 1999, Mook 2000, Suckow et al. 2013).

In jüngerer Zeit konnte aufgrund von Optimierungen in der Beprobung und der analytischen Techniken auch ⁸¹Kr für die routinemässige Datierung von alten Grundwässern verwendet werden (vgl. Review in Purtschert et al. 2013). Mit einer Halbwertszeit von 229'000 Jahren erlaubt die ⁸¹Kr-Methode die Datierung von Grundwässern über eine Zeitspanne von rund 50'000 bis 1 Million Jahren. Für die Tiefengrundwässer aus der Nordschweiz stehen bisher keine ⁸¹Kr-Daten zur Verfügung. Hingegen wurden kürzlich ⁸¹Kr-Daten an thermalen Tiefengrundwässern im Malm-Aquifer des süddeutschen Molassebeckens produziert und interpretiert (Heidinger et al. 2019).

2.5.1.1 ³H und ⁸⁵Kr

Die Halbwertszeiten von ³H (Tritium) und ⁸⁵Kr betragen 12.43 Jahre und 10.76 Jahre (Tab. 2-3). Die Aktivität von ³H wird gewöhnlich in der Einheit TU (*'tritium unit'* = 0.118 Bq/L) und diejenige von ⁸⁵Kr in dpm/mL (*'decay per minute'* pro mL) angegeben. Mit der heute vorhandenen Messpräzision und den in der Atmosphäre vorhandenen Aktivitäten erlaubt dies eine Quantifizierung von ³H- und ⁸⁵Kr-Verweilzeiten im Grundwasser im Bereich von einigen Jahrzehnten. Die Anwendung von ³H und ⁸⁵Kr in der Isotopenhydrogeologie zur Datierung junger Grundwässer oder der Identifizierung einer jungen Grundwasserkomponente in einer Mischung beruht vor allem auf der anthropogenen Freisetzung dieser Isotope (Kernwaffentests, Nutzung von Kernenergie und Wiederaufarbeitungstechniken). Durch die Einstellung von nuklearen Bombentests in den 1960er Jahren nahm auch die Emission von ³H in die Atmosphäre ab (Fig. 2-2). Auf der anderen Seite nahmen die Emissionen von ⁸⁵Kr aus Kernkraftwerken und Wiederaufarbeitungstenten deutlich zu (Fig. 2-3).

Viele der vorliegenden Datensätze von oberflächennahen Grundwässern im Untersuchungsgebiet stammen aus den 1980er Jahren des letzten Jahrhunderts, wo der atmosphärische Eintrag von ³H noch Werte bis 100 TU erreichte (Fig. 2-2). Im Jahr 2010 betrug die ³H-Aktivitätskonzentration im Niederschlag in Sion nur noch rund 10 - 15 TU und in Locarno nur noch 5 - 10 TU (Schotterer et al. 2010). Eine Grundwasserprobe von 1980 mit einer ³H-Aktivität von 80 TU hat also eine ähnlich kurze Verweilzeit wie eine Grundwasserprobe von 2010 mit ca. 10 TU. Dies illustriert die Wichtigkeit der Kenntnis der Inputfunktionen für die Datierung von rezenten Grundwässern. Im vorliegenden Bericht wurde die Veränderung dieser Inputfunktionen berücksichtigt und die Modellalter für ³H und ⁸⁵Kr wurden (teilweise) neu berechnet.





Aus Interreg IIIA (2008), ergänzt mit Daten bis 2010.



Fig. 2-3: Atmosphärischer Input von ⁸⁵Kr: mengengewichtete Wochen-, Monats- und Jahresmittelwerte.

Aus Interreg IIIA (2008), ergänzt mit Daten bis 2010.

2.5.1.2 ¹⁴C in gelöstem anorganischem Kohlenstoff (DIC)

In der Atmosphäre wird ¹⁴C durch Reaktionen von ¹⁴N und Neutronen gebildet. Die Halbwertszeit von ¹⁴C beträgt 5'730 ± 40 Jahre und erlaubt mit der heutigen Messpräzision von AMS-Geräten Aussagen über eine ¹⁴C-Verweilzeit im Grundwasser von etwa 100 – 40'000 Jahren. Nach internationaler Konvention wird die gemessene ¹⁴C-Aktivität relativ zur ¹⁴C-Standardaktivität im Jahr 1950 als '*percent modern carbon*' (pmc) ausgedrückt. Die ¹⁴C-Standardaktivität, ¹⁴A⁰_{Standard}, entspricht 95 % der spezifischen Aktivität des NBS Oxalsäure1 Standards, ¹⁴A⁰_{Ox1}, oder 0.226 ± 0.001 Bq/g C im Jahr 1950 (z.B. Mook 2000). Nach dem Aufbrauchen dieses Standards wurde 1983 der NIST Oxalsäure2 Standard¹⁴A⁰_{Ox2} eingeführt, welcher vom Oxalsäure1 Standard abwich. Heute entspricht die ¹⁴C-Standardaktivität 0.7459 × ¹⁴A⁰_{Ox2} basierend auf 1950 und gemessene Aktivitäten werden relativ zu diesem Standard ausgedrückt. Im vorliegenden ¹⁴C_{DIC}-Datensatz dürften die ¹⁴C-Messungen also relativ zu verschiedenen Standards kalibriert worden sein.

Die Anwendung von ¹⁴C als Radioisotopentracer in der Hydrogeologie beruht auf dem atmosphärischen Eintrag dieses natürlichen ¹⁴C als gasförmiges oder gelöstes ¹⁴CO₂ in das infiltrierende Wasser. Ähnlich wie ³H und ⁸⁵Kr wurde und wird auch der Gehalt von ¹⁴C in der Atmosphäre durch anthropogene Aktivitäten beeinflusst. Kernwaffentests in der Mitte des letzten Jahrhunderts erhöhten das atmosphärische ¹⁴C um rund einen Faktor 2 und die heutige Nutzung von Kernenergie und Wiederaufarbeitungstechniken emittieren weiterhin ¹⁴C in die Atmosphäre (z.B. Mook 2000). Als gegenläufiger Prozess führt der sogenannte Suess-Effekt, d.h. die intensive Verbrennung fossiler Brennstoffe in den letzten Jahrzehnten zu einer signifikanten Verdünnung des CO₂ in der Atmosphäre mit ¹⁴C-freiem CO₂ und somit zu einer Herabsetzung des atmosphärischen ¹⁴C-Eintrags (Suess 1955, Levin et al. 1989, 2008, 2013). Gegen Ende des letzten Jahrhunderts wurde zudem auch erkannt, dass aufgrund von Variationen der Sonnenaktivität die Produktion von ¹⁴C in der Atmosphäre nicht als konstant angenommen werden kann.

Sowohl die auf einen Standard von 1950 zurückgehende Konvention der ¹⁴C-Messkalibrierung als auch die Variation des atmosphärischen ¹⁴C-Inputs haben zur Folge, dass für die Konvertierung eines ¹⁴C-Alters in ¹⁴C-Kalenderjahre eine unabhängige Kalibration notwendig ist. Die in den letzten Jahren innerhalb der Klimaforschung durchgeführten Untersuchungen erlauben heute eine deutlich verbesserte Ableitung der ¹⁴C-Inputfunktion über das relevante Zeitintervall der letzten rund 50'000 Jahre (z.B. Hughen et al. 2004, Weninger & Jöris 2008, Reimer et al. 2009) und damit eine exaktere Konvertierung von ¹⁴C-Jahren zu Kalenderjahren.

Die Variationen in der ¹⁴C-Inputfunktion und Ungewissheiten bezüglich der vegetationsabhängigen Bildung des ¹⁴C_{DIC}-Anfangsgehalts (A₀) in der ungesättigten Zone und Reaktionen in der gesättigten Zone mit anorganischem und organischem Kohlenstoff stellen neben den variablen hydraulischen Bedingungen die grösste Herausforderung bei der Grundwasserdatierung mit ¹⁴C dar. Pearson (1991) berechnete die ¹⁴C-Verweilzeiten mit dem Modell von Wigley et al. (1978), welches einem Piston-Flow-Modell entspricht und welches infolge von Reaktionen für den Massentransfer von Kohlenstoff entlang des Fliesswegs mehrere Ein- und Austräge aus dem Grundwassersystem berücksichtigt. Zur Kalibration des Massentransfers zwischen gasförmigem, gelöstem und anorganisch und organisch gebundenem Kohlenstoff benutzte Pearson (1991) die thermodynamischen Beziehungen und die stabilen C-Isotope (δ^{13} C) der jeweiligen C-Phasen. Bei der Festlegung des Anfangsgehalts (A₀) von ¹⁴C im gelösten CO₂ wurde die Fraktionierung der C-Isotope zwischen gasförmigem und gelöstem C sowohl unter geschlossenen wie auch offenen Systembedingungen und unterschiedlicher Vegetation berücksichtigt und die ¹⁴C-Anfangsaktivität im gelösten C variiert. Die dabei verwendeten Bereiche lagen für ¹⁴C bei 100 – 120 pmc und für δ^{13} C bei -25 ‰ – -15 ‰ VPDB. Die erhaltenen Modellalter wurden von Pearson (1991) mit statistischen Methoden evaluiert und das Modellalter mit den kleinsten Abweichungen gegenüber gemessenen Parametern wie TIC, $\delta^{13}C_{CO2(g)}$, $\delta^{13}C_{DIC}$ und $\delta^{13}C_{Mineral}$ und dem kleinsten Fehler wurde als ¹⁴C-Modellalter akzeptiert.

Im vorliegenden Bericht wurde von M. Heidinger (Hydroisotop GmbH) für die Tertiär- und Malm-Grundwässer aus dem süddeutschen Raum die Interpretation der ¹⁴C-Isotopendaten überarbeitet. Dabei wurden die Wechselwirkungen mit Bodengas und Karbonat des Aquifergesteins sowie die Aufnahme von sekundärem Kohlenstoff (z.B. Aufnahme von biologisch produziertem CO₂) für die Herleitung des spezifischen ¹⁴C-Anfangsgehalts (A₀) neu berücksichtigt (vgl. Kap. 4 und 5). In vielen Fällen liegen hier den Isotopenergebnissen zufolge komplexe Mischungen verschieden alter Grundwasserkomponenten vor, deren diskretisierbare Anteile (³H, ⁸⁵Kr und geogenes ³⁹Ar) im Detail in entsprechenden Tabellen wiedergegeben sind. Diese Komponentenverteilung wurde bei der Beurteilung der Anteile an altem Grundwasser zusammen mit den Informationen zu den klimatischen Bildungsbedingungen in die Interpretation der bildungsbedingt unterschiedlichen DIC-Gehalte und schliesslich in die Abschätzung der mittleren Verweilzeit einbezogen.

Für Grundwässer aus dem Keuper, Muschelkalk, Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin wurden die in Pearson et al. (1991) dargestellten ¹⁴C-Datierungsresultate ebenfalls neu evaluiert. Während sich für Grundwässer aus den sedimentären hydrogeologischen Einheiten nur ganz vereinzelt grössere Abweichungen von dem von Pearson (1991) verwendeten Datensatz bzw. Modellansatz ergaben (vgl. Kap. 8 – 11), dürften sich die von Pearson (1991) modellierten ¹⁴C-Verweilzeiten für die Kristallin-Grundwässer aufgrund von unterschiedlichen Ansätzen in der Korrektur für die bei der Beprobung entstandene Beeinflussung des Karbonatsystems eher in Richtung längere Zeiträume verschieben (vgl. Diskussion in Kap. 12).

Alle von Pearson et al. (1991) und die hier neu auch für später beprobte Grundwässer angegebenen ¹⁴C-Verweilzeiten sind nicht auf Kalenderjahre kalibriert und entsprechen deshalb Verweilzeiten in ¹⁴C-Jahren vor 1950.

2.5.2 Geogene Radioisotope

Die für die Abschätzung der Verweilzeiten im Untergrund verwendeten geogenen Radioisotope ⁴He, ³⁹Ar, ³⁶Cl und die Isotopenverhältnisse ³He/⁴He und ⁴⁰Ar/³⁶Ar beruhen auf der Produktion dieser Isotope im Gestein durch den natürlichen Zerfall von U, Th (⁴He) und K (⁴⁰Ar) und Neutronenreaktionen mit Li, K und Cl (³He, ³⁹Ar, ³⁶Cl; z.B. Lehmann & Loosli 1991, Suckow et al. 2013). Unter Kenntnis der Produktionsraten und des Neutronenflusses der Gesteine, der Freisetzungsrate aus den Mineralen in das Porenwasser der Gesteinsmatrix und von dort in das Grundwasser können die im Grundwasser gemessenen Konzentrationen dieser Radioisotope zur Herleitung einer Radiotracer-Verweilzeit verwendet werden. Für ³He, ⁴He und ³⁹Ar ist der Eintrag aus der Atmosphäre geringer und die Konzentrationen im Grundwasser werden rasch durch die in situ im Gestein produzierten Isotope bestimmt. Der atmosphärische Eintrag von ³⁶Cl ist zwar auch gering, aber das im Grundwasser gelöste Cl ist bei der Infiltration Effekten der Evapotranspiration ausgesetzt und daher entlang des Fliesswegs meist mehrfachen Ursprungs (Mischung, Minerallösung, Austausch mit Porenwasser aus der Gesteinsmatrix). Für eine Datierung eines Grundwassers aufgrund des atmosphärischen Eintrags müssen die ³⁶Cl-Gehalte all dieser Quellen genau bekannt sein (vgl. Review von Phillips 2013). Für He und Ar werden zur Überprüfung der Herkunft (kosmogen, geogen, Zufluss aus der Tiefe) zusätzlich die Isotopenverhältnisse (³He/⁴He und ⁴⁰Ar/³⁶Ar, ³⁹Ar/³⁷Ar) im Grundwasser mit denjenigen in der Atmosphäre, in der durchschnittlichen Erdkruste und im Erdmantel verglichen. Diese Verhältnisse geben so also einen indirekten Hinweis auf die Verweilzeit eines Grundwassers.

Zusammenfassungen über den theoretischen Hintergrund der Isotope von He, Ar und Cl und deren Anwendung in der Hydrogeologie finden sich z.B. in Andrews et al. (1989a), Lehmann & Loosli (1991), Ballentine et al. (2002), Kipfer et al. (2002), Phillips (2013) und Torgersen & Stute (2013) und darin zitierter Literatur.

2.5.2.1 ³⁹Ar

Die Halbwertszeit von ³⁹Ar beträgt 269 Jahre und erlaubt mit der heutigen Messpräzision Aussagen über eine ³⁹Ar-Verweilzeit im Grundwasser von etwa 50 – 1'000 Jahren (Tab. 2-3). Die Aktivität von ³⁹Ar wird in Prozent modern (*'% modern Ar'*) ausgedrückt, wobei 100 % der spezifischen Aktivität von ³⁹Ar in der Atmosphäre von 1.78×10^{-3} Bq/L Ar entspricht (vgl. Loosli et al. 1991, Loosli & Lehmann 1991). An mehreren, meist tiefer liegenden Grundwässern wurden im Lauf der letzten Jahrzehnte Messungen der ³⁹Ar-Gehalte durchgeführt. Aufgrund des Gleichgewichts zwischen konstanter atmosphärischer Produktion und radioaktivem ³⁹Ar-Zerfall sind hier auch Angaben über einen Anteil einer Wasserkomponente mittleren Alters in einer Grundwasser-Mischung ableitbar. Aufgrund des chemisch konservativen Verhaltens des Edelgases Ar sind keine Mineralreaktionen im Grundwasserleiter zu berücksichtigen. Bei der hydrogeologischen Interpretation des ³⁹Ar-Gehalts im Grundwasser wird aber die In situ-Produktion von ³⁹Ar verwendet, welche – wenn möglich – mit dem sehr kurzlebigen ³⁷Ar (Halbwertszeit 34.8 Tage) bzw. dem ³⁹Ar/³⁷Ar-Verhältnis bestätigt wird.

Die In situ-Produktion von ³⁹Ar entsteht durch Neutronenreaktion mit ³⁹Kr (thermale und schnelle Neutronen; vgl. Loosli & Lehmann 1991) und hängt somit stark vom Neutronenfluss der Gesteine ab. Dabei wird das säkulare Gleichgewicht nach etwa 5 Halbwertszeiten, also rund 1'350 Jahren erreicht. Während eine ³⁹Ar-Aktivität höher als in rezentem Niederschlag (d.h. > 100 % modern) die Abschätzung der Verweilzeit einer jungen Komponente verunmöglicht, können daraus unter Kenntnis des Neutronenflusses der Gesteine Rückschlüsse auf den Fliessweg eines Grundwassers abgeleitet werden. Gelöstes ³⁹Ar dient also auch als formationsspezifischer Tracer und weist darauf hin, ob ein Grundwasser (bzw. bei Mischwässern eine Grundwasserkomponente) Gesteinsbereiche mit hohem Neutronenfluss (z.B. Kristallingesteine oder Permokarbon) durchflossen hat oder nicht.

Hinweise auf eine wirksame unterirdische ³⁹Ar-Produktion wurden im Rahmen früherer Untersuchungen in den noch dynamischen Malm-Zirkulationsbereichen (Interreg IIIA 2008) und den hydrogeologischen Einheiten Tertiär, Muschelkalk, Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz (Loosli & Lehmann 1991) erarbeitet und entsprechend bei der Interpretation der Daten berücksichtigt.

2.5.2.2 ⁴He und ³He/⁴He

In der Hydrogeologie kann die Konzentration von ⁴He im Grundwasser zusammen mit dem ³He/⁴He-Verhältnis für die Abschätzung von Verweilzeiten von alten und sehr alten Grundwasserkomponenten (vgl. Tab. 2-3) verwendet werden.

Die Gleichgewichtskonzentration von He in luftgesättigtem Wasser (ASW, *'air saturated water'*) bei 1 atm und 0.1 ‰ Salinität beträgt rund 4.6 × 10⁻⁸ cm³ STP/g_{H20} mit einem ³He/⁴He-Verhältnis von 1.34 × 10⁻⁶ (Kipfer et al. 2002). Durch den natürlichen Zerfall radioaktiver Isotope im Gestein und der (teilweisen) Freisetzung in das Grundwasser nehmen die Konzentrationen von radiogenem ⁴He_{rad} und ³He_{rad} im Grundwasser als Funktion der Zeit zu. Radiogenes ⁴He_{rad} wird kontinuierlich durch die Neutralisierung von α -Partikeln aus der U-Th-Zerfallsreihe gebildet. Radiogenes ³He_{rad} stammt aus der Reaktion von ⁶Li mit thermischen Neutronen und anschliessendem β-Zerfall von ³H zu ³He. Die hohen Zerfallsenergien führen zumindest in feinkörnigen Gesteinen zu einer fast vollständigen Freisetzung des produzierten He aus den Mineralen in das umgebende inter- und intragranulare Porenwasser und von dort ins Grundwasser. Die Freisetzung aus den Mineralen ist dabei generell höher für ⁴He_{rad} (meist mehr als 90 %) als für ³He_{rad} (vgl. Tab. 2-4). Die In situ-Produktion von radiogenem He hängt also von der Mineralogie, Chemie und Textur des Gesteins ab. So wird z.B. in einem hypothetischen marinen Sedimentgestein mit typischen Gehalten an U (3 ppm) und Th (10 ppm) und einer Wasserverlust-Porosität von 5 Vol.-% über

einen Zeitraum von 1'000 Jahren etwa so viel ⁴He_{rad} produziert wie bei Standardbedingungen in luftgesättigtem Wasser gelöst ist. Bei einer Wasserverlust-Porosität von nur 1 Vol.-% würde dieselbe Situation schon nach ca. 200 Jahren erreicht. Zum Vergleich: Die hier untersuchten Tiefengrundwässer haben gegenüber luftgesättigtem Wasser deutlich höhere ⁴He-Konzentrationen im Bereich von 10⁻⁶ bis 10⁻³ cm³ STP/g_{H2O} und das ⁴He stammt zum weitaus grössten Teil aus der In situ-Produktion im Untergrund.

Radiogenes He wird aber nicht nur in den Lithologien produziert, welche ein Grundwasser durchfliesst, sondern He migriert aufgrund des chemischen Gradienten auch aus grosser Tiefe in Richtung Oberfläche. Falls vorhanden, kann diese tiefe Komponente mit dem ³He/⁴He-Verhältnis erkannt und quantifiziert werden. So weist radiogenes Herad in der oberen Erdkruste ein durchschnittliches ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ -Produktionsverhältnis von 1.08×10^{-8} auf (Ballentine & Burnard 2002), während dasjenige von im Erdmantel produziertem He_{rad} bei rund 1.12×10^{-5} liegt (Graham 2002). Für das ³He/⁴He-Produktionsverhältnis in der oberen Kruste ergeben sich aber regional grosse Unterschiede v.a. aufgrund der sehr variablen Gehalte von Lithium in den Gesteinen. So berechneten Balderer & Lehmann (1991) aufgrund der damals vorliegenden chemischen Gesteinsanalysen für den Muschelkalk-Aquifer in der Schweiz ein sehr tiefes ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ -Produktionsverhältnis von 7×10^{-9} , für den Buntsandstein-Aquifer und das Perm ein solches von 1.4×10^{-8} nahe dem durchschnittlichen Wert für die obere Kruste und deutlich höhere Verhältnisse von 3×10^{-8} bis 1.2×10^{-7} für das kristalline Grundgebirge. Alle diese ³He/⁴He-Produktionsverhältnisse für die Erdkruste und den Erdmantel unterscheiden sich aber deutlich von dem bei der Infiltration eines Grundwassers etablierten Verhältnis von 1.34×10^{-6} (Kipfer et al. 2002). Zumindest in sedimentären Becken wird ein Zufluss von He aus grossen Tiefen in der Erdkruste oder dem Erdmantel häufig durch lateral verlaufende, auf dem Sockel aufliegende tiefe Aquifere (z.B. Buntsandstein) unterbrochen bzw. das geogene He vom Grundwasser weggeführt, bevor es in die darüber liegenden Gesteinseinheiten und Aquifere eindringen kann (z.B. Tolstikhin et al. 2011, 2018, Waber 2012).

Die Quantifizierung einer absoluten Verweilzeit eines Grundwassers aufgrund von ⁴He_{rad} und ³He_{rad} ist im Gegensatz zu ⁸⁵Kr und ⁸¹Kr schwieriger, da die Gehalte der letzteren vor allem von der In situ-Produktion, der Freisetzung aus den Festphasen und häufig nicht zu vernachlässigenden Stoffflüssen aus grösserer Tiefe (Erdkruste und -mantel) und somit von den jeweiligen hydrogeologischen Verhältnissen und den dafür getroffenen Annahmen abhängen. Diese Schwierigkeiten widerspiegeln sich auch in den vielen Studien über Edelgase im Grundwasser und den daraus z.T. kontroversen Schlussfolgerungen (s. z.B. Diskussionen in Ballentine et al. 2002, Kipfer et al. 2002). Über die letzten rund 20 Jahre wurde das Verständnis über das Verhalten von ⁴He und ³He insbesondere auch durch die ermöglichte Quantifizierung in gering durchlässigen Gesteinseinheiten in der Nordschweiz (Tolstikhin et al. 1996, Lehmann et al. 2001, Lehmann et al. 2003, Tolstikhin et al. 2005, 2011, 2018) und deren assoziierte Porenwässer (Rübel & Sonntag 2000, Rübel et al. 2002, Koroleva et al. 2007, Waber ed. 2008, Rufer & Waber et al. 2015) deutlich verbessert. Die Kombination von an Gestein und Porenwasser erhobenen Edelgasdaten erlaubt die genaue Bestimmung der In situ-Produktion, des Grads der Freisetzung aus den Festphasen und eventuell der vorhandenen Stoffflüsse aus grösserer Tiefe für ein spezifisches Untersuchungsgebiet, ohne dabei auf weltweite Mittelwerte angewiesen zu sein. Zudem kann aus dem Vergleich von Gesteins- und Porenwasserdaten eine Akkumulationsrate und somit ein Zeitindikator für die Edelgase im Porenwasser abgeleitet werden. In Kenntnis des Austauschs zwischen Porenwasser und Grundwassser können somit auch Rückschlüsse auf die Verweilzeit des Grundwassers im Untergrund getroffen werden. Zusammen mit dem ³He/⁴He-Verhältnis und anderen radiogenen und nicht-radiogenen Tracern im Grundwasser werden somit in Kombination mit Edelgasuntersuchungen an Porenwasser und Gestein präzisere Aussagen über zumindest die Grössenordnung der Verweilzeit eines Grundwassers ermöglicht.

Daten über Helium im Gestein und Porenwasser liegen aus den gering durchlässigen Sedimentgesteinssequenzen von Tertiär bis Lias des schweizerischen Molassebeckens und dem Permokarbon aus Tiefbohrungen der Nagra vor. Die für die Grundwässer der hydrogeologischen Einheiten aus dem Tertiär bis Muschelkalk relevanten Daten über Helium im Gestein und Porenwasser sowie Angaben über In situ-Produktion und Akkumulation von Edelgasen sind in Tab. 2-4 zusammengefasst. Aufgrund dieser Daten ergibt sich für die gering durchlässigen Gesteinseinheiten im schweizerischen Molassebecken von Tertiär – Lias ein durchschnittliches ³He/⁴He-Produktionsverhältnis von $5.34 \times 10^{-8} \pm 2.89 \times 10^{-8}$ (n = 45, Tab. 2-4), welches im vorliegenden Bericht verwendet wird.

Eine ausführliche Beschreibung der Daten, deren Herleitung und Interpretation finden sich in den jeweiligen Datenberichten der verschiedenen Bohrungen (s. Referenzen in Tab. 2-4). Diese Daten wurden hier bei der Interpretation der ⁴He-Gehalte und ³He/⁴He-Verhältnisse der Tiefengrundwässer in der Nordschweiz berücksichtigt.

2.5.2.3 ⁴⁰Ar/³⁶Ar

Neben dem Isotop ³⁹Ar (vgl. Kap. 2.5.2.1) enthalten auch die Ar-Konzentration selbst und besonders das ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis eines Grundwassers eine gewisse Zeitinformation, wobei diese nur von indirekter Art ist und sehr lange Zeitperioden betrifft.

Die Gleichgewichtskonzentration von Ar in luftgesättigtem Wasser (ASW) bei 1 atm und 0.1 ‰ Salinität beträgt rund 3.9×10^{-4} cm³ STP/g_{H20} (Kipfer et al. 2002). Das ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis von Luft wurde von Steiger & Jäger (1977) auf 295.5 ± 0.5 bestimmt und durch Lee et al. (2006) neu auf einen Wert von 298.56 ± 0.31 revidiert. Da in allen früheren Publikationen über die Tiefengrundwässer der Nordschweiz das ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis von Steiger & Jäger (1977) als Referenz genommen wurde und Korrekturen der Ar-Konzentrations- und Isotopenmessungen mit diesem Verhältnis erfolgten (vgl. Rauber et al. 1991a, b), wurde aus Gründen der Rückverfolgbarkeit und internen Konsistenz auch im vorliegenden Bericht dieses Verhältnis beibehalten und nicht das heute übliche Verhältnis von Lee et al. (2006).

Radiogenes ⁴⁰Ar_{rad} stammt aus dem β -Zerfall von ⁴⁰K im Gestein. Im Gegensatz zu He wird radiogenes ⁴⁰Ar_{rad} in den Mineralen zurückgehalten und praktisch nur bei der Umwandlung der Minerale freigesetzt. Auf dieser Rückhaltung von ⁴⁰Ar_{rad} beruht auch die K – Ar-Altersdatierung von Mineralen und Gesteinen. Ein im Grundwasser gegenüber Luft erhöhtes ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis und damit auch eine erhöhte Ar-Konzentration weisen also auf Mineralreaktionen oder aber auf einen Zufluss von radiogenem Ar aus grosser Tiefe entlang dem Fliessweg hin. Mit Ausnahme von leicht löslichen Salzen in Salzablagerungen (z.B. KCl, Sylvin) tritt K v.a. in Al-Silikaten mit bei tiefen Temperaturen sehr reduzierter Lösungskinetik auf. Ablagerungen von Kalisalzen sind aus dem schweizerischen Molassebecken nicht bekannt. Damit deutet ein gegenüber Luft erhöhtes ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis auf eine lange Verweilzeit des Grundwassers verbunden mit intensiven Mineralreaktionen im Untergrund hin. Das ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis eines Grundwassers dient also auch zur Konsistenzprüfung von durch andere Radioisotope angezeigten langen Verweilzeiten eines Grundwassers oder einer Grundwasserkomponente.

2.5.2.4 ³⁶Cl

Das radioaktive Isotop von Cl, ³⁶Cl, wird einerseits in der Atmosphäre durch den aufgrund der kosmischen Strahlung induzierten Zerfall von ⁴⁰Ar und andererseits im Gestein aus dem stabilen ³⁵Cl durch die Absorption von thermalen Neutronen produziert (vgl. z.B. Lehmann et al. 1991, Phillips 2013). Die nuklearen Bombenversuche zwischen 1950 und 1960 führten zu einer rund

200-fachen Erhöhung des kosmogenen Hintergrunds von ³⁶Cl in der Atmosphäre. Mit seiner Halbwertszeit von 301'000 \pm 4'000 Jahren kann ³⁶Cl unter gewissen Voraussetzungen für die Datierung von Grundwasser im Bereich von rund 50'000 bis 1.5 Millionen Jahren verwendet werden.

Im Grundwasser wird ³⁶Cl als Verhältnis von ³⁶Cl/Cl gemessen und die Anzahl Atome von ³⁶Cl pro Liter Wasser (N₃₆) mit dem Cl-Gehalt der Probe in mg/L berechnet. Das kosmogen produzierte ³⁶Cl wird in der Atmosphäre durch Mischung mit ozeanischem Cl ('*sea spray'*) verdünnt und die meteorischen ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse liegen im intrakontinentalen Niederschlag bei etwa $100 - 1'000 \times 10^{-15}$. Demgegenüber betragen die durch den Neutronenfluss im Untergrund produzierten ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse < 1×10^{-15} in ultramafischen Gesteinen und bis zu ungefähr 50 × 10^{-15} in Graniten und Rhyolithen (Phillips 2013 und darin zitierte Literatur). Ein ähnlicher Bereich der ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse von rund 6 – 55 × 10^{-15} wurde von Lehmann et al. (1991) für die Sedimente des Muschelkalks, Buntsandsteins und Permokarbons und die mehrheitlich granitischen und gneisigen Lithologien des kristallinen Sockels in der Nordschweiz bestimmt.

Der radioaktive Zerfall von meteorischem ³⁶Cl kann bei genauer Kenntnis des meteorischen Eintrags und unter Berücksichtigung der Cl-Anreicherung während der Evapotranspiration in der vadosen Zone, des Eintrags von Cl durch Mischung mit anderen Grundwässern und besonders des Eintrags von Cl und dessen ³⁶Cl/Cl-Verhältnis aus den gering durchlässigen Gesteinseinheiten mit meist hohem Cl-Gehalt rund um die wasserführenden Zonen zur Datierung des Grundwassers benutzt werden. Eine Datierung ist also am ehesten gewährleistet, wenn das meteorische ³⁶Cl/Cl-Verhältnis in der Infiltrationszone hoch gegenüber der *steady-state* In situ-Produktion und der Eintrag aus gering durchlässigen Gesteinseinheiten vernachlässigbar ist. Solche Situationen sind zumindest teilweise in intrakontinentalen Sedimentaquiferen mit hohen Fliessraten gegeben (vgl. Phillips 2013 und darin zitierte Literatur).

Das ³⁶Cl/Cl-Verhältnis eines Grundwassers trägt aber auch unter weniger günstigen Umständen eine gewisse Information über die Verweilzeit und die Herkunft des gelösten Cl. So wird das theoretische säkulare Gleichgewicht zwischen Grundwasser und Gestein in rund 1.5 Millionen Jahren erreicht. Mit dem Vergleich zwischen dem gemessenem ³⁶Cl/Cl-Verhältnis im Grundwasser und demjenigen im Gestein kann somit eine Abschätzung über die Zeit, welche benötigt würde, um in einer spezifischen Lithologie das beobachtete ³⁶Cl/Cl-Verhältnis zu produzieren, abgeschätzt werden. Zusammen mit dem Cl-Gehalt kann daraus gefolgert werden, ob sich ein Grundwasser mehrheitlich in der Lithologie, aus welcher es beprobt wurde, entwickelte oder ob es in langer Vergangenheit via andere Lithologien in die Lokalität der Beprobung gelangte.

Gegenüber den Untersuchungen in den 1980er Jahren an Tiefengrundwässern der Nordschweiz hat sich sowohl die Analytik als auch das Verständnis der Systematik von ³⁶Cl und dessen Anwendung zur Datierung von Grundwasser deutlich verbessert. Im vorliegenden Bericht wurden bei der Interpretation der ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse diese Erkenntnisse soweit möglich berücksichtigt. Eine detaillierte Review dieser Entwicklung und die benötigten Formalismen und Anwendungen von ³⁶Cl-Datierungen von Grundwasser finden sich in Phillips (2013). Tab. 2-4:Konzentrationen der Mutternuklide, ⁴He-Gehalte und ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse
in Gestein und Porenwasser und In situ-Produktion und Akkumulation von ⁴He und
³He in gering durchlässigen Einheiten aus dem Tertiär (Uetliberg) und Jura (Benken,
Oftringen, Schlattingen-1) des schweizerischen Molassebeckens.

Die Einzeldaten, Herleitung und Interpretation finden sich für jede Lokalität in den angegebenen Datenberichten. N: Anzahl Proben, 1 σ : Standardabweichung, Ø: Durchschnitt.

Referenz		Koroleva et al. (2007) Waber (ed. 2008)			(0007	Lehmann et al. (2001), Rubel & Sonntag (2001) Rufer & Waber (2015)										Rufer & Waber (2015)																
³ He Akkumulations- rate im Porenwasser [ccSTP / (gH2O×a)]		2.00E-19	1.37E-19	12	I			I			I			I			I			5.28E-20		1	1.10E-19	1.15E-19	2	3.59E-19	2.82E-20	2	1.78E-19	1.82E-21	2	
³ He Freisetzung ins Porenwasser [%]		69	26	12	I			Ι			I			1			1		42		1	64	21	5	81	14	5	82	8	3		
³ He/ ⁴ He im Poren- wasser [ccSTP / gH2O]					I			I			I			4.40E-07		1	-			3.57E-07		1	3.74E-07		-	3.89E-07		1	386E-07	1.13E-08	2	
⁴ He Akkumulations- rate im Porenwasser [ccSTP / (gH2O×a)]		8.57E-12	2.44E-12	12	1.46E-11	9.11E-12	10	1.40E-11		1	8.85E-12	5.14E-12	3	9.96E-12	3.25E-12	3	1.44E-11	6.96E-12	3	9.93E-12		1	1.14E-11	2.01E-12	3	1.65E-11	5.02E-12	2	1.83E-11	4.85E-12	2	
⁴ He Freisetzung ins Porenwasser[%]		78	16	12	96	-	10	76		-	93	4	3	93	3	3	76	2	б	98		1	95	7	e,	96	2	5	98	1	3	
⁴ He im Porenwasser [ccSTP / g H2O]		5.64E-05	1.33E-05	6	2.04E-04	7.03E-05	19	1.80E-04		-	1.88E-04	9.67E-06	4	1.91E-04		1	Ι			3.39E-04	1.03E-04	2	3.62E-04	1.03E-04	3	7.21E-04	3.06E-04	4	7.51E-04	3.01E-04	3	
³ He/ ⁴ He In situ- Produktion im Gestein [ccSTP / (g Gestein×a)]		2.45E-08	1.03E-08	12	9.36E-09	6.05E-09	10	-			9.33E-08		1	8.91E-08	2.55E-08	2	7.10E-08		1	5.15E-08	7.07E-09	2	3.84E-08	1.97E-08	6	6.72E-08	2.57E-08	5	3.60E-08	2.49E-08	3	
⁴ He In situ- Produktion im Gestein [ccSTP / (g Gestein×a)]		4.16E-13	1.11E-13	12	3.22E-13	1.16E-13	10	4.59E-13			5.24E-13	2.40E-13	4	5.82E-13	1.47E-13	5	6.89E-13	2.69E-13	4	3.46E-13	3.94E-14	2	6.57E-13	1.56E-13	6	7.17E-13	1.81E-13	5	7.04E-13	1.45E-13	3	
³ He/ ⁴ He im Gestein		3.44E-08	1.76E-08	12	< 2.1E-07	< 6E-08	10	2.60E-07		-	7.95E-08	8.66E-09	4	1.16E-07	4.82E-08	5	1.10E-07	4.76E-08	3	3.67E-07		1	2.19E-07	2.82E-07	9	2.22E-07	1.83E-07	5	1.27E-07	3.55E-08	3	
⁴ He im Gestein [ccSTP / g Gestein]		1.29E-06	9.50E-07	10	1.95E-06	7.98E-07	10.00	2.10E-06		-	5.55E-06	1.73E-06	4	5.10E-06	1.72E-06	5	3.88E-06	3.00E-06	4	1.10E-06		1	5.40E-06	3.47E-06	7	4.23E-06	1.41E-06	5	3.13E-06	1.13E-06	3	
Li [ppm]		77.9	31.7	12	30.2	19.8	10	Ι		I	150.1		1	177.6	38.8	2	131.0			51.4	6.6	2	6.69	34.6	6	132.2	49.7	5	67.3	39.2	4	
K [Gew%]		1.2	9.4	12	0.0	8 0.4	10	5 1.3			1 1.6	0.0	4	7 2.0	9.0 (5	0 1.4	6.0 8	4	1.3	3 0.1	2	8 2.4	7 0.4	6	7 2.5	0.5	S	3 2.0	8 0.4	3	
Th [ppm]		6	3.5	1	6.5	2.8	10	9.6		-	10.	5.(4	10.	5.(5	10.	6.9	4	4	3.0	2	10.	3.5	6	11.	1.9	5	8.8	4	3	
U [ppm]		1.3	0.3	12	1.1	0.5	10	1.5		-	1.9	0.8	4	2.1	0.3	5	3.3	1.5	4	1.9	0.1	2	2.9	0.6	6	3.1	1.1	5	3.7	2.2	3	
		0	1 0	z	Ø	19	z	ø	1 0	z	ø	1 a	Z	ø	1 a	Z	ø	1 1	z	Ø	1 σ	Z	ø	1 9	z	ø	1 0	z	ø	1 a	Z	
Teufenintervall der Proben [m]			314 - 406 426 - 648					447 - 448 448 455 - 519				540 - 637				661 – 684			734 - 645			816			845 - 935			954 - 970				
tigraphie	Stratigraphie	OSM			Effinger Sch.	& Birmens-		Effinger Sch.	& Birmens-		'Brauner Dogger'			Opalinuston						Effinger Sch.	& Birmens- torfer Sch.		'Brauner Dogger'			Opalinuston						
Stra	Serie	Tertiär Malm						Malm Dogger						Dogger				Lias			Malm			Dogger			Dogger			Lias		
Lokalität (Bohrung)		Ue (Zi	tlibo H, C	erg TH)	Oftringen (AG, CH)				Benken (ZH, CH)												Schlattingen SLA-1 (TG, CH)											
3 Hydrogeologischer Hintergrund

Daten über tiefe Grundwässer in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland liegen aus zehn in unterschiedlichem Mass grundwasserleitenden hydrogeologischen Einheiten bis in Tiefen von mehr als 2'000 m unterhalb der Oberfläche vor. Eine Übersicht über den vertikalen hydrogeologischen Aufbau (hydrogeologische Einheiten) der Festgesteine der Nordschweiz und des angrenzenden Gebiets in Süddeutschland zeigt Fig. 3-1.

Zur Gewährleistung der Nachvollziehbarkeit wurden die bisher in den zahlreichen Grundlagenberichten verwendenten Bezeichnungen der hydrogeologischen Einheiten beibehalten. Der Bezug zu den neuen, noch nicht überall vollständig etablierten Bezeichnungen des stratigraphischen Lexikons der Schweiz *www.strati.ch* ist in Kap. 3.3 dargelegt.

Die geographische Ausdehnung des hier behandelten Untersuchungsgebiets und des erweiterten Untersuchungsgebiets, aus welchen Daten über tiefes Grundwasser vorhanden sind, ist in Fig. 3-2 dargestellt.

3.1 Grundwasserleitende hydrogeologische Einheiten

Grundwasser, welches in die Tiefe infiltriert, erhält seine charakteristische Mineralisation und Isotopenzusammensetzung entlang des Fliesswegs durch Wechselwirkung mit den Gesteinen, durch mögliche Mischungen mit anderen Grundwasserkomponenten und – bei langer Verweilzeit im Untergrund – durch den Austausch mit Porenwasser in gering durchlässigen Lithologien. Gelöste Gase können zusätzlich durch einen Zufluss aus grosser Tiefe (Erdkruste, Erdmantel) in das Grundwasser gelangen. Die Interpretation hinsichtlich der Entwicklung eines Grundwassers und dessen möglicher Fliesswege müssen deshalb im Hinblick auf die geologisch-tektonischen Verhältnisse durchgeführt werden.

Traditionell werden Grundwasservorkommen in Zusammenhang mit den hydrogeologischen Einheiten, in welchen sie auftreten bzw. entnommen wurden, beschrieben. In den Grundwasseruntersuchungen in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland wurde diese Vorgehensweise auch in früheren Arbeiten angewendet (z.B. Schmassmann et al. 1984, 1992, Schmassmann 1990, Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999, Traber et al. 2002). Dabei wurden jeweils die nachfolgend aufgeführten, in unterschiedlichem Mass grundwasserleitenden hydrogeologischen Einheiten unterschieden:

- Die hydrogeologische Einheit der Molasse-Einheiten (Tertiär) umfasst:
 - die Obere Süsswassermolasse (OSM), eine Abfolge von fluvioterrestrischen Mergeln und Sandsteinen
 - die Obere Meeresmolasse (OMM), eine Abfolge von marinen Sandsteinen
 - die Untere Süsswassermolasse (USM), eine Abfolge von fluvioterrestrischen Mergeln und Sandsteinen.

OSM, OMM und USM sind hydraulisch miteinander verbunden und auch zum Malm-Aquifer im Liegenden besteht eine hydraulische Verbindung, sofern sie nicht durch Bohnerztone des Siderolithikums unterbunden ist.

Die wichtigsten grundwasserleitendenden Elemente im Tertiär sind die Sandsteine, welche sowohl als Porenwasser- wie auch als Kluftgrundwasserleiter wirken. Die vertikale hydraulische Durchlässigkeit der gesamten hydrogeologischen Molasse-Einheit ist meist deutlich geringer als die horizontale.

- Der *Malm-Aquifer* ist eine mächtige Abfolge von geklüfteten, teilweise verkarsteten, z.T. massigen, z.T. gebankten Kalken des Oberen Malms (Oberjura). Aufgrund der regionalen Verbreitung, Mächtigkeit und Kontinuität der Malm-Sedimente ist der Malm-Aquifer neben dem Muschelkalk der bedeutendste Tiefenaquifer im süddeutschen Molassebecken und eingeschränkter auch im Molassebecken der Nordschweiz.
- Die *Effinger Schichten* bilden aufgrund ihrer mächtigen Mergelabfolgen als hydrogeologische Einheit insgesamt einen Stauer (Aquitard) unter dem Malm-Aquifer. Einschaltungen von geklüfteten Kalkbankabfolgen mit lokal erhöhten hydraulischen Durchlässigkeiten sind dafür verantwortlich, dass aus dieser hydrogeologischen Einheit auch gelegentlich Grundwasserproben entnommen werden können. Die Wasserführung hat aber nur eine lokale Bedeutung. Die vergleichsweise wenigen bekannten Grundwasservorkommen aus Bohrungen werden deshalb zusammen mit dem Malm-Aquifer behandelt.
- Der *Hauptrogenstein-Aquifer* bildet als hydrogeologische Einheit im westlichen Tafeljura und im Faltenjura einen Kluft- und teilweise Karst-Aquifer, über dessen Bedeutung als Tiefenaquifer wenig bekannt ist. Zum Hauptrogenstein-Aquifer werden auch die Birmenstorfer Schichten (Basis der Wildegg-Formation; vgl. Kap. 3.3) gezählt, welche im Faltenjura einen gering mächtigen, verkarsteten Aquifer bilden können.
- Die hydrogeologische Einheit *Lias* ist in der zentralen Nordschweiz allgemein gering durchlässig. Lokal können im Faltenjura die geklüfteten, z.T. sandigen Kalkabfolgen im Bereich des unteren Lias v.a. oberflächennah eine Wasserführung aufweisen. Im süddeutschen Molassebecken ist der Lias aufgrund unterschiedlicher fazieller Ausbildung vermehrt wasserführend.
- Der *Keuper-Aquifer* umfasst als hydrogeologische Einheit alle teils porösen, teils geklüfteten sandigen und dolomitischen wasserführenden Einheiten des ehemals 'Oberen Keupers' und 'Mittleren Keupers' über dem Gipskeuper (vgl. Kap. 3.3 für die heutigen stratigraphischen Bezeichnungen).
- Der *Muschelkalk-Aquifer* beinhaltet als hydrogeologische Einheit die karbonatischen Abfolgen des Trigonodus-Dolomits und des Hauptmuschelkalks (Plattenkalk und Trochitenkalk) des 'Oberen Muschelkalks'. Es handelt sich um einen kombinierten Poren-/Kluft-Aquifer. Der Muschelkalk-Aquifer bildet neben den Molasse-Einheiten und dem Malm-Aquifer den wohl bedeutendsten Tiefenaquifer der Region, aus welchem beispielsweise auch die Thermalwässer von Schinznach-Bad und von Baden/Ennetbaden stammen. Zum Muschelkalk-Aquifer Teil des Mittleren Muschelkalks) gezählt.
- Der *Buntsandstein-Aquifer* umfasst als hydrogeologische Einheit die teils porösen, teils klüftigen Sand- und Siltsteine des ehemals 'Oberen' und 'Mittleren Buntsandsteins' (neu: Dinkelberg-Formation; vgl. Kap. 3.3). Im süddeutschen Raum beinhaltet der 'Buntsandstein-Aquifer' auch den 'Unteren Buntsandstein', welcher in der Schweiz nicht vorhanden ist.
- Die hydrogeologische Einheit *Permokarbon* besteht aus einer Abfolge von Silt- und Sandsteinen mit lokalen Einschaltungen von Tonsteinen und Kohle. Die Wasserführung ist hauptsächlich an Klüfte und Störungen gebunden. Ungeklüftete oder nicht gestörte Sand- und Siltsteine sind in der Regel diagenetisch stark zementiert und sehr gering durchlässig. Bisher bekannte Grundwasservorkommen beschränken sich mit einer Ausnahme auf die klastischen Abfolgen des Perms.
- Die hydrogeologische Einheit *kristallines Grundgebirge* umfasst sämtliche wasserführenden Zonen im Kluftnetzwerk und in den tektonischen, z.T. hydrothermal überprägten Störungszonen in den granitischen und metamorphen Gesteinen des Grundgebirges.

Geoloc Identifi	gische kation	Lithologie	Aquitard Aquifer	Hydrogeologische Einheiten			Legende OSM	e: Obere Süsswassermolasse
	OSM			Molasse-Einheiten (Tertiär)			OMM USM	Obere Meeresmolasse Untere Süsswassermolasse
TERTIÄR	OMM			OSM, Abfolge von fluvioterrestrischei OMM Abfolge von marinan Sandstail	n Mergeln und Sand	steinen	Bi BD	Birmenstorfer Schichten 'Brauner Dogger'
	USM Siderolithikum			 USM, Abfolge von fluxiner og von service en extrischer USM, Abfolge von fluvioterrestrischer Wasserführung: poröse/geklüftete Be 	n Mergeln und Sand areiche der Sandstei	steinen ne	눈	Hauptrogenstein
MALM			≡ ∧	Malm-Aquifer Massige und gebankte Kalksteine, W z.T. verkarstete Bereiche (v.a. im Ein	/asserführung: Kluf flussbereich von In	t- und Störungszoi filtrationszonen)	nen,	
				Effinger Schichten Wasserfüh	olgen mit Einschaltu Irung: Kluft- und Stö	ngen von Kalkbank rungszonen in den	(abfolger Kalkban	ر kabfolgen
DOGGER	Oberer _		ш м	Hauptrogenstein-Aquifer Gebankte oolithische Kalksteine (HR) (Kalkbankabfolge im unteren Malm (BI) Wasserführung: Kluft- und Störungszor	und eine nen	Brauner Dogg Sehr gering durc sandig-kalkigen (Wasserführung	Jer' chlässige Einschal selten, lo	, Tonsteine mit tungen okal)
	Unterer			Opalinuston Sehr gerin	g durchlässige, siltig	I-sandige Tonsteine	0	
LIAS				Lias Wasserfüh	und Mergel, im unte irung: teils Kluft- uno	ren Bereich sandig. I Störungszonen in	-kalkige , sandig-k	Abfolgen kalkigen Abfolgen, teils porös
KFUPER				Keuper-Aquifer Wasserfüh	: sandigen und dolor ırung: teils poröse, te	nitischen Einschaltu eils geklüftete sand	ungen ige und (dolomitische Einschaltungen
		< < < < < < < < <		Gipskeuper Sehr gerin,	g durchlässige z.T. t	onhaltige Evaporite	0	
	Oberer			Muschelkalk-Aquifer Wasserfüh	ınd Kalksteine ırung: poröse Bereic	he, Kluft- und Störu	uozsbur	ue
MUSCHEL- KALK	Mittlerer			Mittlerer Muschelkalk Sehr gerin	g durchlässige z.T. t	onhaltige Evaporite	e (Gips/A	vnhydrit, Steinsalz)
	Unterer			Unterer Muschelkalk Sehr gerin	g durchlässige Tons	teine mit dünnen, s	andigen	oder karbonatischen Lagen
BUNTSAND	STEIN	+ + +		Buntsandstein-Aquifer Sandsteine	e, z.T. porös, z.T. g∈	eklüftet		
FERMUNAF KRI	STALLINES			Permokarbon Abfolge von gut zementierten Silt- und Einschaltungen von Tonsteinen und Kc Wasserführung: Kluft- und Störungszor	Sandsteinen mit bhle (im Karbon) nen	Kristallines Grı Wasserführung: Störungszonen	undgeb Kluft- un	irge d

Fig. 3-1: Vertikaler hydrogeologischer Aufbau (hydrogeologische Einheiten) der Festgesteine der Nordschweiz und des angrenzenden Gebiets in Süddeutschland (Nagra 2002, überarbeitet).

Aquifere in den quartären Lockergesteinen sind über allen Festgesteinseinheiten vorhanden (ausgenommen Karbon).



Fig. 3-2: Geographische Ausdehnung des Untersuchungsgebiets (rot) der untersuchten Grundwässer.

Fünf dieser hydrogeologischen Einheiten (Tertiär, Malm, Muschelkalk, Buntsandstein und kristallines Grundgebirge) weisen eine regionale Ausdehnung auf und bilden regionale Grundwasserleiter. Beim kristallinen Grundgebirge zeigt der oberste Bereich (einige 100 m) in der Regel die grösste Kontinuität. Die restlichen Einheiten (Effinger Schichten, Hauptrogenstein, Lias, Keuper und Permokarbon) sind aufgrund lithologischer und fazieller Veränderungen über kurze Distanzen für die Grundwasserführung eher von lokal begrenzter Bedeutung.

In den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten ist die Art der Wasserführung sehr variabel und hängt von der lithologischen Ausbildung und der geologischen Entwicklung ab. Jedem der Kapitel über eine hydrogeologische Einheit ist deshalb ein kurzer Abriss über die wichtigsten geologischen und hydrogeologischen Verhältnisse vorangestellt.

3.2 Regionale Geologie und Tektonik

Die Interpretation hinsichtlich der Entwicklung und Fliesswege eines Grundwassers hängt von den geologisch-tektonischen Verhältnissen und vom Ort seiner Infiltration bis zur Exfiltration ab. Die tektonischen Verhältnisse in der Nordschweiz, welche für die Entwicklung der Grundwässer in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland von Bedeutung sind, sind in Fig. 3-3 dargestellt. Es handelt sich dabei um die grosstektonischen Einheiten des Faltenjuras, des Tafeljuras inklusive der Vorfaltenzone, des schweizerischen und süddeutschen Molassebeckens und des kristallinen Grundgebirges im Schwarzwald und unterhalb der Sedimentbedeckung in der Nordschweiz. In den einzelnen Kapiteln über die hydrogeologischen Einheiten wurden deshalb die Grundwasservorkommen jeweils entsprechend diesen grosstektonischen Einheiten gruppiert und auch graphisch so dargestellt.

Für die Evaluation von Grundwasser-Fliesswegen, insbesondere im Hinblick auf mögliche Verbindungen zwischen den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten, sind die grossräumigen tektonischen Störungen von Bedeutung (Fig. 3-3). Diese beinhalten im Nordosten des Untersuchungsgebiets den Hegau – Bodensee-Graben mit der Randen- und der Neuhausen-Störung, die Jura-Hauptüberschiebung mit den assoziierten Elementen der Mandach- und Mettau-Überschiebung und den lokaleren Störungen im Faltenjura im westlichen Bereich des Untersuchungsgebiets. Weiter westlich dürfte auch die Verlängerung des Oberrheingrabens gewisse Einflüsse, besonders auf die Exfiltration von Grundwässern haben.

Für die Direktinfiltration in eine bestimmte hydrogeologische Einheit sind die Ausstriche der jeweiligen Lithologien an die Oberfläche von Bedeutung. Eine solche Direktinfiltration ist in die Gesteine des Malm-Aquifers vor allem nordöstlich von Schaffhausen und für die hydrogeologischen Einheiten Keuper und Muschelkalk vor allem entlang der südöstlichen Abdachung des Schwarzwald-Kristallins vorhanden (Fig. 3-4). Hierbei muss beachtet werden, dass sich die oberflächennahen Entwässerungssysteme besonders während des Pleistozäns und infolge der diversen Vergletscherungen immer wieder grundlegend verändert haben. Eine der wichtigsten Veränderungen betraf dabei die Umlenkung des Alpenrheins in die heutige Fliessrichtung des Rheins (vgl. Kap. 3.4)

Für die Entwicklung und Fliesswege der tiefen Grundwässer sind zudem die tiefgreifenden Elemente (Schlote) des Hegau-Vulkanismus im Nordosten des Untersuchungsgebiets (Fig. 3-3) und die tiefgreifenden Einschnitte (Tröge) des Permokarbons und dessen Randzonen unterhalb des Tafeljuras und des Molassebeckens (Fig. 3-4) von Bedeutung. Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, haben beide dieser Elemente einen gewissen Einfluss auf die Tiefengrundwässer in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.



Fig. 3-3: Tektonische Übersicht der Nordschweiz (basierend auf Nagra 2014a).



Fig. 3-4: Geologische Übersichtskarte mit den Ausstrichen der mesozoischen und permischen Sedimentgesteine und dem Kristallin der Nordschweiz und der Verbreitung des zentralen Nordschweizer Permokarbontrogs und seiner Randzonen in der Nordschweiz (Permokarbon basierend auf Naef & Madritsch 2014).

> Die dargestellten Störungen basieren auf der geologischen Karte 1:500'000 modifiziert nach Nagra (2008) In dieser Karte wird nicht unterschieden zwischen Strukturen aus der Oberflächenkartierung und solchen aus der Seismikinterpretation (vgl. dazu Fig. 3-3).

3.3 Stratigraphische Nomenklatur

Die lithostratigraphischen Bezeichnungen haben sich seit der Publikation der ersten Berichte zur Hydrochemie der Tiefengrundwässer der Nordschweiz verändert. Viele der klassischen Bezeichnungen wurden ersetzt durch eine Nomenklatur, die sich an einer Typlokalität orientiert (z.B. Staffelegg-Formation).

Bei der Nomenklatur der hydrogeologischen Einheiten (Fig. 3-1) sind die Bezeichnungen basierend auf den lithologischen Gruppen etabliert (z.B. Muschelkalk-Aquifer). Aufgrund der unterschiedlichen Zielsetzungen scheint eine Vermischung von lithostratigraphischen Bezeichnungen und hydrogeologischen Einheiten nicht angebracht. Die schematischen geologischen Tiefenprofile für das westliche (Fig. 3-5) und das östliche (Fig. 3-6) Gebiet zeigen die heute relevanten Bezeichnungen und ermöglichen einen Vergleich mit früher gebräuchlichen Begriffen.

Generisch	es Profil Jura Ost							
Typische Mächtig-	Lithologie		Lithostra	atigraphie	1	Chrono	ostratigraphie	
keit [m]		Member	Formation	Gruppe	Frühere Bezeichnung (Auswahl)	Stufe	Serie / System	
variabel	po ove po	Möhlin (MEG)	Hochterrasse				Pleistozän	
		·	Juranagelfluh	OSM	Tortonien	Serravallien	Miozän Neoger	
variabei			Luzern / St. Gall.	OMM	Burdigal. / Helvertien	bis		
25		A	Granit.Molasse	USM	Chattien	Aquitanien		
				Siderolithikum			Eozän	
		Crenularis Geissberg	Villigen		Crenularis-Schichten Geissberg-Schichten			
220		Effingen	Wildegg	Malm	Effinger Schichten	Oxfordien	Später	
15		Birmenstorf	Kenthel		Birmenstorfer Sch.			
15		Spatkalk	nenthal		Grober Oo./Spatkalk	Callovien	luro	
		Ob. HR 🗧	Klingnau		Ob. Parkin- soni-Sch.	Bathomen	Jura	
80		Unterer HR	Hauptrogen- stein (HR)		Ob. / Unt. HR Unt. Acuminata-Sch.	Bajocien		
55		Rothenfluh Brüggli Waldenburg bis Sissach	Passwang	Dogger	bis bis bis Murchisonae-		Mittlerer	
115			Opalinuston		Opalinuston	Aalenien		
35		Gross Wolf bis Schambelen	Staffelegg	Lias	Lias Arietenkalk	Toarcien bis Hettangien	Früher	
40	1 - I - I - I - I - I - I - I - I - I -	Gruhalde Gansingen	Klettgau		Ob. Bunte Mergel <u>Norien</u> Gansinger Dolomit SchilfsandstFm. Carnien Gipskeuper		-	
95		Liguz	Bänkerjoch	Keuper			Späte	
_		A			Lettenkoble			
5		Stamberg			i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	Ladinien	Trice	
65		Liedertswil Kienberg Leutschenberg	Schinznach		a b Hauptmuschelkalk		o e	
70			Zeglingen	Muschelkalk	·날 Dolomit der Anh'gr. 정 습 Ob. Sulfatschicht. 도 Salzschichten V Unt. Sulfatschicht.	Anisien	Mittle	
45			Kaiseraugst		Orbicularismergel Wellenmergel			
25	11077 0 00000		Dinkelberg	Buntsandstein	Pöt Plattensondate:-	Olenekien	Fr.	
- 200			(Weitenau)	Rotliegend	Vogesensandstein		Perm	
ssstat	2000000		()	. iouiogoriu	Perm, *) Obere Serie			
Ма				,				
ender	-0-20-00-00-			,	Perm, Mittlere Serie		/	
weiche					*) Seismische Stratigraphie gem. Meier et al. (2014) u. Jordan et al. (2015)			
QE	n n da da n n			"Karbon"	vgl. Nagra (2014a)		Karbon	

Kalkstein, allg.	Dolomitmergel	bituminöse Mergel	stark kalkiger	Brekzie
Oolith	Kalkmergel	stark sandiger Tonstein	Sandstein	Konglomerat
Spatkalk	Tonmergel	stark sandiger Mergel	stark toniger Sandstein	sulfatreiche Lithologie
Dolomit	Tonstein	stark sandiger Kalk	Eisenoolith	Gips / Anhydrit
Steinsalz	Metamorphit / Intrusivgestein	Quartär im Allgemeinen	Moräne	

Fig. 3-5: Schematisches Tiefenprofil der Geologie im Westen des Untersuchungsgebiets mit den in früheren Arbeiten (Schmassmann et al. 1984, 1992, Schmassmann 1990, Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999, Traber et al. 2002, Waber et al. 2014a) verwendeten und den heute gültigen stratigraphischen Bezeichnungen.



Fig. 3-6: Schematisches Tiefenprofil der Geologie im Nordosten des Untersuchungsgebiets mit den in früheren Arbeiten (Schmassmann et al. 1984, 1992, Schmassmann 1990, Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999, Traber et al. 2002, Waber et al. 2014a) verwendeten und den heute gültigen stratigraphischen Bezeichnungen. Lithologische Legende s. Fig. 3-6.

3.4 Paläo-hydrogeologische Entwicklung

Einschneidende Ereignisse für die Neubildung und Zirkulation von Grundwässern im Raum Nordschweiz und im schweizerischen und süddeutschen Molassebecken beginnen mit der in etwa von der Oberen Kreide bis ins Eozän lang andauernden Festlandperiode, als Verwitterung und Erosion unter vorwiegend tropisch-humidem Klima vorherrschten. Basierend auf Beckenmodellierungen wurden in dieser Zeit rund 600 – 700 m Sedimente des Oberen Juras und der Unteren Kreide erodiert (Fig. 3-7; Leu et al. 2001, Mazurek et al. 2006). Diese von Frischwasser geprägte Erosions- und Verwitterungsperiode führte zu einer ausgeprägten ersten Verkarstung der unterlagernden, karbonatischen Sedimentgesteine, dem sogenannten Paläokarst. Relikte dieser von Verwitterung geprägten Periode sind die im mittleren bis oberen Eozän (ca. 49 – 34 Ma) gebildeten Residual- und Bodenbildungen des Siderolithikums (in älterer Literatur auch als Bohnerzoder Boluston-Formation bezeichnet). Anhängig von den topographischen und hydrogeologischen Verhältnissen verfüllten diese Ablagerungen die in den unterlagernden Kalkabfolgen des Malms angelegten Karststrukturen. Die Ablagerungen des Siderolithikums weisen regional eine stark unterschiedliche Mächtigkeit auf und werden in den paläo-verkarsteten Kalkabfolgen des Malms bis in grosse Tiefen beobachtet (vgl. Kap. 5.1). Die Anwesenheit resp. Abwesenheit von siderolithischen Ablagerungen ist nicht nur wichtig im Hinblick auf eine allfällige Verschliessung von Paläokarst-Erscheinungen, sondern dürfte auch bestimmend für den hydraulischen Kontakt zwischen den Molasse-Aquiferen und dem Malm-Aquifer sein (vgl. Kap. 4.1 und 5.1). Anschliessend an das Siderolithikum aber noch vor den ersten tertiären Molasseablagerungen gibt es in der Nordschweiz und im Jura Anzeichen einer postsiderolithischen ariden Klimaphase, unter welcher die Siderolith-Ablagerungen aufgearbeitet wurden (Hofmann 1960).



Fig. 3-7: Modellierte Versenkungsgeschichte des Molassebeckens in der Nordschweiz (nach Mazurek et al. 2006).

Während der kretazisch-tertiären Paläokarst-Bildung lagen die Aquifere in den Gesteinen des Keupers und Muschelkalks unterhalb der meist tonigen und mergeligen Abfolgen des Doggers und – im Molassebecken ungefähr westlich von Herdern – auch unterhalb der hier tonig und mergelig ausgebildeten Fazien des Lias (vgl. Fig. 3-7 und Kap. 7.1). Ausbisse an die Oberfläche

sind nicht bekannt. Zu dieser Zeit war also ein Einfluss von Frischwasser in den Keuper-Muschelkalk-Systemen wegen der fehlenden Direktinfiltration und der Abschirmung durch die darüber liegenden, tonig-mergeligen Aquitarde kaum vorhanden oder auf tektonische Störungszonen begrenzt. Hingegen dürfte ein Austausch mit den ursprünglich marinen Porenwässern in den hangenden jurassischen Sedimenten stets stattgefunden haben. Dieser Austausch wurde durch die unterschiedlichen Temperatur- und Druckbedingungen verstärkt, welche in der ersten Versenkungsphase des Molassebeckens während der Kreide, der erosiven Phase während der späten Kreide und des frühen Tertiärs sowie der zweiten, tieferen Versenkung des Sedimentstapels während des Miozäns herrschten (vgl. Fig. 3-7 und Mazurek et al. 2006). Im frühen bis späten Tertiär (Eozän bis Miozän) dürfte zudem eine Infiltration von meteorischem Wasser, aus dem sich hebenden Schwarzwald-Kristallin in die dolomitischen Lithologien des Muschelkalks stattgefunden haben, wie dies aus detaillierten mineralogischen und isotopengeochemischen Untersuchungen an diesen Gesteinen hervorgeht (Aschwanden et al. 2019a). Die zweite, miozäne Versenkung des Sedimentstapels im Molassebecken hat auch den Austausch zwischen Porenwasser und Grundwasser in den Sedimenten oberhalb der tonig-mergeligen Aquitarde intensiviert. Einen Einblick, inwieweit diese geologisch lang andauernden Prozesse (d.h. Versenkungen und Erosion) die ursprünglich marinen Porenwässer in den tonig-mergeligen Abfolgen des Doggers und Lias beeinflusst haben, geben die Konzentrationsprofile von natürlichen Tracern wie Cl, δ^{18} O und He in diesen gering durchlässigen Einheiten (vgl. Waber et al. 2003, Gimmi & Waber 2004, Gimmi et al. 2007, Mazurek et al. 2012, Wersin et al. 2013, Rufer & Waber 2015).

Die seit dem Einsetzen der Molasse-Sedimentation im Oligozän (vor ca. 34 Ma) für die Zusammensetzung und Zirkulation der Grundwässer in den unterlagernden Sedimenten wichtigsten Ereignisse sind schematisch in Tab. 3-1 zusammengefasst. Für die geochemische Entwicklung der Tiefengrundwässer sind dabei die folgenden Ereignisse von grosser Bedeutung:

- a) Die unter warmen Klimabedingungen wechselnden marinen, brackischen und Frischwasser-Verhältnisse während den Meeres- und Süsswassermolasse-Zyklen im Tertiär.
- b) Die Versenkung und Hebung des Molassebeckens im Miozän.
- c) Die Reaktivierung alter paläozoischer Strukturen und Bildung des Hegau Bodensee-Grabens und assoziierter Strukturen seit dem Miozän und daraus resultierenden Versätzen in den hydrogeologischen Einheiten in diesem Gebiet.
- d) Die Erosion, Freilegung und damit Direktinfiltration von tiefer gelegenen Sedimenten, insbesondere diejenigen des Keupers, Muschelkalks und Buntsandsteins, entlang des süd-südöstlichen Schwarzwald-Kristallins.
- e) Die Veränderung der Hauptentwässerungssysteme von Aare Donau Alpenrhein zu Aare – Rhone gefolgt von der Umlenkung des Alpenrheins in die heutigen Bahnen des Hochrheins in Richtung Westen seit etwa dem späten Pliozän (ca. 4.2 Ma) bis zum Wechsel vom frühen zum mittleren Pleistozän (zwischen ca. 2.1 Ma und ca. 0.8 Ma, vgl. unten).
- f) Das zeitlich teilweise mit diesen topographischen und tektonischen Veränderungen überlappende Wechselspiel von Glazial- und Interglazialzeiten seit Beginn des Pleistozäns (ca. 2.6 Ma) bis zum Holozän (ca. 11.7 ka).

Die zeitliche Entwicklung der Entwässerungssysteme im Pleistozän, insbesondere die Umlenkung des Alpenrheins in den heutigen Verlauf via Hochrhein in das Rheintal, ist komplex und nicht abschliessend bekannt (vgl. Villinger 1998, 2003, Kuhlemann & Rahn 2013, Heuberger et al. 2014). Je nach Art und Gewichtung der Untersuchungsergebnisse dürfte dies zwischen ca. 2.1 Ma (Kuhlemann & Rahn 2013) und 0.8 Ma (Zusammenfassung in Heuberger 2014) stattgefunden haben (vgl. Fig. 3-8). Diese Entwicklung dürfte auch Auswirkungen auf die zweite Verkarstung der Kalkgesteine im Malm gehabt haben. So könnte eine längere Zeitspanne, über welche der Alpenrhein über das süddeutsche Molassebecken in die Donau exfiltrierte, im dortigen Raum die Verkarstung der Malmgesteine zusätzlich zur Donau verstärkt haben. Im Gegensatz dazu könnten die über die gleiche Zeitspanne im Nordschweizer Molassebecken deutlich weniger grossflächigen Entwässerungssysteme hier zu einer weniger ausgeprägten Verkarstung der Karbonatgesteine des Malms geführt haben. Dies wird auch durch die reduzierte Wasserführung dieser Gesteine im tieferen Untergrund der Nordschweiz angedeutet.

Tab. 3-1:	Schematische Zusammenfassung der für die Tiefengrundwässer wichtigsten hydro-
	geologischen Ereignisse seit dem Oligozän.

Zeit [Ma]	Stratigraphie /Name	Serie / Epoche	Infiltration	Klima
$\approx 34-27.5$	Untere Meeresmolasse (UMM)	Oligozän	brackisch – marin	warm
$\approx 27.5 - 20$	Untere Süsswasser- molasse (USM)	Oligozän – Unteres Miozän	frisch, z.T. brackisch (D)	warm
$\approx 20 - 17$	Obere Meeresmolasse (OMM)	Unteres Miozän	marin – brackisch (gegen oben)	warm
$\approx 17 - 10$	Obere Süsswasser- molasse (OSM)	Mittleres – Oberes Miozän	frisch	warm
$\approx 5.8-2.6$		Pliozän	frisch	vorwiegend warm
2.6 - 0.014		Pleistozän	frisch	warm – kalt
$\approx 0.014 - 0$		Holozän	frisch	warm
Entwässeru	ngssysteme (schematisch,	basierend auf Figur B.	2 in Heuberger et al. 2014	; vgl. Fig. 3-8)
Zeit [Ma]	Flusssystem	Entwässerung		
≈ 9 – 4.2 Ma	Aare – Donau & Alpenrhein Proto-Doubs	Alpen & Mittelland: NW-Jura, W-Schwar	nordwärts gegen süddeuts zwald: westwärts gegen F	ches Molassebecken
≈ 4.2 – 2.9 Ma	Aare – Doubs Alpenrhein Donau	Alpen, Mittelland, Ju reich Östliche Alpen: nord E-Schwarzwald: nord	ra, W-Schwarzwald: west wärts in die Donau lostwärts	twärts gegen Frank-
≈ 2.9 – 1.0 Ma	Aare – Rhein Alpenrhein Donau	Alpen, Mittelland, E- Östliche Alpen: nord E-Schwarzwald: nord	Jura: via Rheingraben nor wärts in die Donau lostwärts via Donau	rdwärts
≈ 1.0 − 0.8 Ma	Aare – Rhein (inkl. Hochrhein im Raum östlich Zurzach)	Alpen, Mittelland, E- nordwärts	Jura, SW-Schwarzwald: v	via Rheingraben
	Alpenrhein Donau	Östliche Alpen: via E E-Schwarzwald: nord	Bodensee nordwärts in die lostwärts	Donau
≈ 0.8 Ma – 18 ka	Aare – Rhein Donau	Ähnlich heutigem En Bodensee westwärts wald und Schwäbisch	twässerungssystem, Alpe zu Aare – Rhein; Donau n ne Alb	nrhein neu via ur noch E-Schwarz-
< 18 ka	Aare – Rhein Wutach	Heutiges Entwässeru Entwässert ehemals o	ngssystem oberstes Donautal neu zun	n Hochrhein hin

Tab. 3-1: (Fortsetzung)

Vergletscherun	igen im Pleistozän bi	s heute (schematisc	ch nach Preusser et	al. 2011)	
Zeit	Stratigraphie / Name	Serie / Epoche	Infiltration	Klima	Hydrogeologie / Gletscherausdehnung
≈ 2.6 Ma – 780 ka	Deckenschotter	frühes Pleistozän	frisch	kalt – moderat	4 – 7 Glazialzyklen; Höhere & Tiefere Deckenschotter
pprox 780 - 185 ka	Möhlin-Glazial	mittleres Pleistozän	Gletscher	kalt	z.T. Jura, über Rhein – Randen bis zum Schwarzwald
	Interglazial	mittleres Pleistozän	Schmelzwasser, frisch	moderat	fluviatil – lakustrin
	Habsburg-Glazial	mittleres Pleistozän		kalt	v.a. entlang Flussläufen bis zur Aare, ganzer Bodensee
	Interglazial	mittleres Pleistozän	Schmelzwasser, frisch	moderat	fluviatil – lakustrin
	Hagenholz- Glazial?	mittleres Pleistozän		kalt (?)	?
	Interglazial	mittleres Pleistozän		moderat	fluviatil – lakustrin
$\approx 185 - 130$ ka	Beringen-Glazial	mittleres Pleistozän		kalt	entlang Faltenjura – Klettgau – Schaffhausen – Schwäbische Alb
130 – 115 ka	Eem-Interglazial	spätes Pleistozän	Schmelzwasser, frisch	warm	fluviatil – lakustrin
115 – 11.7 ka	Birrfeld-Glazial	spätes Pleistozän		kalt	v.a. entlang Flussläufen bis südlich der Aare, ganzer Bodensee
115 – 90 ka	1. Vorstoss	spätes Pleistozän		kalt	
90 – 55 ka	Kaltzeit	spätes Pleistozän	Schmelzwasser (?), frisch	kalt – moderat	fluviatil – lakustrin
55 – 50 ka	2. Vorstoss	spätes Pleistozän		kalt	
50 – 26 ka	Kaltzeit (Gossau)	spätes Pleistozän	Schmelzwasser (?), frisch	kalt – moderat	fluviatil – lakustrin
26 – 11.7 ka	LGM	spätes Pleistozän		kalt	v.a. entlang Flussläufen bis südlich der Aare, ganzer Bodensee
11.7 ka – heute		Holozän		moderat – warm	

Während des gesamten Pleistozäns war die Infiltration durch Frischwasser unter abwechselnd kalten, moderaten und warmen Klimabedingungen dominiert. Während den Glazialstadien war die Infiltration in nicht eisbedeckten Gebieten zum Teil grossräumig durch mehr oder weniger tiefgreifenden Permafrost behindert oder gar unterbunden (z.B. Häberli 2010). Unterhalb der Gletscher und teilweise wohl auch im Vorfeld der sich zurückziehenden Gletscher dürfte Schmelzwasser unter hohen hydraulischen Gradienten in den Untergrund infiltriert sein.



Fig. 3-8: Übersichtskarten der Entwässerungssysteme der wichtigsten pliozänen und pleistozänen Flusssysteme Aare – Donau, Aare – Doubs und Aare – Rhein mit den wichtigsten Zuflüssen wie Alpenrhein und Wutach (aus Heuberger et al. 2014).

> Die gestrichelte Linie des Walensee-Tals dürfte eher nur einer glazialen Entwässerung entsprechen und nicht einem wirklichen Flusssystem.

4 Aquifere in den Molasse-Einheiten

Erste Beschreibungen und Interpretationen der chemischen und isotopischen Zusammensetzung von Grundwässern aus den Lithologien der Oberen Süsswassermolasse (OSM), Oberen Meeresmolasse (OMM) und Unteren Süsswassermolasse (USM) in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland finden sich in Lemcke & Tunn (1956), Schmassmann et al. (1984), Bertleff et al. (1988), Schmassmann (1990), Pearson et al. (1991) und Traber et al. (2002).

Im vorliegenden Bericht wurde dieser Datensatz ergänzt und dessen Interpretation erweitert. Ergänzungen beinhalten vorwiegend Daten von Lokalitäten aus dem Oberschwäbischen Molassebecken nordöstlich an das Untersuchungsgebiet angrenzend. Diese Grundwasserdaten stammen aus Projektuntersuchungen im Oberschwäbischen Molassebecken (BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991, Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994) sowie dem Interreg IIIA-Projekt (Interreg IIIA 2008) im Gebiet Hegau – Schaffhausen. Neuere Untersuchungen wurden im Projekt GeoTool, Regierungspräsidium Freiburg, Abteilung Umwelt, Baden-Württemberg durchgeführt, wo auch sämtliche alten Daten der Kohlenwasserstoffindustrie³ aufbereitet wurden. Im Untersuchungsgebiet selbst beschränken sich die seit 2002 neu erhobenen Daten auf die Sondierbohrung Uetliberg (Eichinger et al. 2007) und die knapp zweijährige Überwachung von zwei Quellen in der Oberen Süsswassermolasse in der Region Bözberg (Tang 2018).

Für die Bearbeitung wurde aus den umfangreichen Datensätzen eine Auswahl von Referenzproben ausgewählt. Die Selektion erfolgte nach Kriterien der Analysenqualität (auch bezüglich In situ-Bedingungen), Vollständigkeit und Aktualität (vgl. Kap. 1). Nicht in die detailliertere Beschreibung miteinbezogen wurden die Quellwasserdaten aus dem Molassebecken von Hesske et al. (1997). Diese Daten wurden aber qualitativ bei der Interpretation der vorliegenden Daten berücksichtigt und auch erwähnt, falls die Konzentrationsbereiche von gelösten Stoffen deutlich abweichen. Die Lokalitäten und Herkunft der im vorliegenden Bericht verwendeten Referenzdaten sind in Tab. 4-1 aufgeführt. Beil. 4.1 (Untersuchungsgebiet) und Fig. 4-1 (erweitertes Untersuchungsgebiet) zeigen die geographische Verbreitung der untersuchten Lokalitäten und den chemischen Typ der beprobten Grundwässer aus den tertiären Molasse-Einheiten.

4.1 Hydrogeologie

4.1.1 Geologischer Hintergrund

Im Untersuchungsgebiet sind die im Tertiär abgelagerten Sedimente im Wesentlichen auf das tiefer liegende Molassebecken zwischen dem Juragebirge im Nordwesten und den Alpen im Süden beschränkt.

Im schweizerischen und süddeutschen Molassebecken sind die Sedimentablagerungen in zumeist flacher Lagerung mit Mächtigkeiten bis zu ca. 3'000 m am Alpenrand vertreten. Die tertiäre Bedeckung der Schwäbischen Alb, des Tafeljuras und des Faltenjuras ist erosionsbedingt oft nicht mehr vorhanden.

³ Siehe: https://www.geotis.de/homepage/geotool

Tab. 4-1:	Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus den tertiären Molasse-Ein-
	heiten.

Qualität der Daten: gut = alle Parameter für Interpretation geeignet; mit Vorbehalt (m.V.) = chemisch konservative Elemente und Isotope für Interpretation geeignet, reaktive Elemente und Isotope nur semiquantitativ; unvollständig/schlecht (u./s.) = nicht für Interpretation geeignet; $* = Zeitreihen von \ge 2 a$ Jahren.

Lokalität	Ort	Stellen	Lagekooi	dinaten	Strati-	Entnahme-	Datum	Referenz	Daten	sätze	Unte	<u> </u>	aten-
	(Kanton (CH) resp.	000e	Rechts- wert	Hoch- wert	grapnie Tertiär	пете			neu eroänzt	bis 2002 heriick-	sucnun gebie	t du	antat
²⁾ Basissandstein	Bundesland (D), BW: Baden-Württemberg)					[m]			2110010	sichtigt	inner- au halb	sser- alb	
Obere Süsswassermolasse (OSM)													
Bankholzen: QF, 3 QU + 1 TB	Bankholzen (BW)	BAHO-QF	712085	284323	OSM	0	08.05.2002	Interreg IIIA 2008	* ×		×	-	n.V.
Bankholzen Hofacker: Tiefbrunnen	Bankholzen (BW)	BAHO-QFTB	711870	284804	OSM	I	22.08.2006	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Bözberg: gefasste Quelle	Bözberg (AG)	BZBQ01	651720	257850	OSM	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×		gut
Friedrichshafen: Therm.wasserbohr. 2	Friedrichshafen (BW)	FRHA-TB2	751603	279932	OSM	83 - 124.5	20.02.2001	Bertleff et al. 2005a	×		×	L	n.V.
Gundholzen: Tiefbr. Gaienhofen	Gundholzen (BW)	GUND-TB	715915	284595	OSM	I	22.08.2006	Interreg IIIA 2008	* ×		×		gut
Hemmenhofen: TB Härlebühl	Hemmenhofen (BW)	HEMM-TBHB	714610	281858	(OSM)	I	21.10.2002	Interreg IIIA 2008	* ×		×		gut
Hemmenhofen: Tiefbr.	Hemmenhofen (BW)	HEMM-TBR	714610	281858	OSM	I	22.08.2006	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Hirtenhof: QF E & W. Fa. Allensbach	Hirtenhof (BW)	HIRT-QFAL	719812	290854	(OSM)	0	17.09.2002	Interreg IIIA 2008	×		×	-	n.V.
Horn: Tiefbrunnen	Horn (BW)	HORN-TB	716497	283546	OSM	58 - 82	22.08.2006	Interreg IIIA 2008	* ×		×		gut
Meersburg: QF Neubergquelle	Meersburg (BW)	MEBU-NBQ	737922	287093	(OSM)	0	20.09.2002	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Messkirch: Brunnen Fa. Oschwald	Messkirch (BW)	MESS-BROS	725842	317613	OSM	I	12.09.2002	Interreg IIIA 2008	×			×	n.V.
Nettenbach: Tiefbrunnen	Nettenbach (BW)	NETT-TB	713581	284558	OSM	I	22.08.2006	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Ravensburg: Br. Riesenhof	Ravensburg (BW)	RAVE-BRI	759184	292336	OSM	Ι	11.11.1993	Interreg IIIA 2008	×			×	n.V.
Ravensburg: Bräuhaus	Ravensburg (BW)	RAVE-BRÄ	763262	295057	OSM	I	11.11.1993	Interreg IIIA 2008	×			×	gut
Reichenau: Neuer Brunnen	Reichenau (BW)	REAU-NBR	720341	284613	OSM	36 - 65	21.03.1983	GSF-Molasse 1991	* ×		×		gut
Riedern: QF-2 Hinterer Berg	Riedern (BW)	RIED-QF2	675160	274760	(OSM)	0	18.11.1996	Interreg IIIA 2008	×		×	r	n.V.
Seelfingen-Stockach: TB Brühl	Stockach (BW)	SEEL-TBBR	725474	300889	(OSM)	-	07.11.1995	Interreg IIIA 2008	×		×	r	n.V.
Schwarzenberg: Mineralquelle	Gontenschwil (AG)	SWB	652910	234390	OSM	0	21.07.1982	NTB 88-07		×	×		gut
Stahringen: Brunnen Sohnäcker	Stahringen (BW)	STAH-BR	715140	293382	OSM	I	22.08.2006	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Stallikon: Mülibrunnen 2	Stallikon (ZH)	STAc	678410	244270	OSM	-	18.11.1981	NTB 88-07		×	×		gut
Stallikon: Quelle am Mülirain	Stallikon (ZH)	STAa	678525	244080	OSM	0	18.11.1981	NTB 88-07		×	×		gut
Überlingen: QF östliche Quelle	Überlingen (BW)	UEBL-OEQ	727728	296233	(OSM)	0	02.10.2002	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Uetliberg: Sondierbohrung	Uetliberg (ZH)	UET	679723	244558	OSM	315 - 322	09.05.2005	NAB 07-08	×		×	r	n.V.
Zeihen: gefasste Quelle	Zeihen (AG)	ZEIQ10	650860	257660	OSM	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×		gut
Obere Meeresmolasse (OMM)													
Bad Schussenried	Bad Schussenried (BW)	SCHU-BAD	764575	320246	OMM	137 - 307	24.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	×			×	gut
Bad Schussenried: TB Sattenbeuren	Bad Schussenried (BW)	BSCR-TBSB	764188	322008	OMM	50 - 208	24.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	×			×	gut
Bad Waldsee: GB-1	Bad Waldsee (BW)	BWAL-GB1	774268	310069	OMM	424 - 604	23.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	* ×			×	n.V.
Bad Wurzach 1)	Bad Wurzach (BW)	WURZ-BAD	784273	310019	OMM	654 - 586	12.08.1994	Malmkalk-Oberschwaben	×			×	n.V.
Bad Wurzach 2)	Bad Wurzach (BW)	WURZ-BAD	784273	310019	OMM	722 - 812	17.07.1995	Malmkalk-Oberschwaben	×			×	n.V.
Dettenbergtunnel	Rorbas (ZH)	DET	685535	263895	OMM	I	02.07.1986	NTB 88-07		×	×		gut
Dietenbronn: Bunnen 3	Schwendi (BW)	SCHW-DIB3	788286	337855	OMM	63 - 105	02.05.1985	GSF-Molasse 1991	×			×	gut
Dietenheim: Brunnen 1	Schwendi (BW)	SCHW-DIH1	793968	342928	OMM	100 - 197	24.06.1987	GSF-Molasse 1991	×			×	gut
Friedrichshafen: Thermalw.bohr. 1 ¹⁾	Friedrichshafen (BW)	FRHA-TB1	751603	279932	OMM	470 - 505	26.05.2000	Bertleff et al. 2005a			×		gut
Friedrichshafen: Thermalw.bohr. 1 ²⁾	Friedrichshafen (BW)	FRHA-TB1	751603	279932	OMM	666 - 685	09.05.2000	Bertleff et al. 2005a	×		×		gut
Kisslegg: Brunnen 12	Kisslegg (BW)	KISSL-BR12	780500	296280	OMM	69 - 725	12.10.1994	Malmkalk-Oberschwaben	* ×			×	gut
Kisslegg: Brunnen 13	Kisslegg (BW)	KISSL-BR13	780500	296300	OMM	722 - 944	23.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	* ×		_	×	gut

Lokalität	Ort	Stellen	Lagekoor	dinaten	Strati-	Entnahme-	Datum	Referenz	Date	nsätze	Unter-	Daten-
	(Kanton (CH) resp. Bundeeland (D) RW:	000e	Rechts- wert	Hoch- wert	grapme Tertiär	nere			neu ergänzt	bis 2002 berück-	sucnungs- gebiet	quanta
	Baden-Württemberg)			e;	MSU- ([m])	sichtigt	inner-ausse halb halb	1
Obere Meeresmolasse (OMM) – (For	rtsetzung)											
Konstanz: Bohrung Insel Mainau	Konstanz (BW)	KON-MAIN	731610	285540	OMM	235 - 450	08.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben		* ×	×	gut
Konstanz: Thermalwasserbohrung	Konstanz (BW)	KON-TWB	733270	280990	OMM	500 - 625	22.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben		* ×	×	m.V.
Geothermiebohr. Kreuzlingen II	Kreuzlingen (TG)	KRE-GB	730645	278833	(§ MMC	-	10.10.1994	Malmkalk-Oberschwaben	* ×		×	gut
Meersburg: TB 1	Meersburg (BW)	MEBU-TB1	738559	285036	OMM	I	11.10.1994	Malmkalk-Oberschwaben	×		×	m.V.
Ravensburg: TB-1	Ravensburg (BW)	RAV-TB1	759700	294800	OMM	376 - 532.5	11.11.1993	NTB 88-07	* ×		×	u./s.
Sauldorf: Neuer Brunnen Roth	Sauldorf (BW)	SAUL-NBR	725000	308700	OMM	I	12.10.1982	NTB 88-07		×	×	gut
Thermalwasserbohr. Tiefenbrunnen	Zürich (ZH)	TIB	684200	245350	OMM	330 - 716	21.07.1981	NTB 88-07		* ×	×	gut
Thermalwasserbrunnen Aqui	Zürich (ZH)	AQU	682125	246560	OMM	295 - 500	21.07.1981	NTB 88-07		* ×	×	gut
Überlingen: Brunnen 1 Nussdorf	Überlingen (BW)	UEBL-NUS1	731580	290628	MMO	61 - 72	22.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	×		×	u./s.
Überlingen: Brunnen 2 Nussdorf	Überlingen (BW)	UEBL-NUS2	731999	290440	OMM	43 - 71	19.10.1999	Interreg IIIA 2008	* ×		×	gut
Uhldingen: Brunnen Kloster Birnau	UhldMühlhofen (BW)	UHLD-BIRB	733570	289637	OMM	125 - 145	08.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	* ×		×	u./s.
Untere Süsswassermolasse (USM)												
Attisholz: Badquelle	Riedholz (SO)	ATT	610350	230850	USM	0	09.09.1981	NTB 88-07		×	×	gut
Berlingen: Erdölbohrung 1	Berlingen (TG)	BERt	719685	280195	USM	1436 - 1437	26.09.1964	NTB 88-07		×	×	m.V.
Boswil: Erdölbohrung 1	Boswil (AG)	BOS1	664845	237415	USM	1096 - 1098	15.02.1966	NTB 88-07		×	×	m.V.
Eglisau: Mineralwasserbohrung 1	Eglisau (ZH)	EGL1	681620	269995	USM	10 - 241	24.07.1981	NTB 88-07		* ×	×	gut
Eglisau: Mineralwasserbohrung 2	Eglisau (ZH)	EGL2	680820	269865	NSM	152 - 176	14.08.1985	NTB 88-07		×	×	gut
Eglisau: Mineralwasserbohrung 4	Eglisau (ZH)	EGL4	680470	269820	USM	10 - 211	14.08.1985	NTB 88-07		* ×	×	gut
Eglisau:Mineralwasserbohrung 3	Eglisau (ZH)	EGL3	680400	269910	USM	10 - 185	27.03.1986	NTB 88-07		* ×	×	gut
Ehingen: Brunnen Volkersheim	Ehingen (BW)	EHIN-VOL	769923	343245	USM	157 - 166	20.09.1984	GSF-Molasse	×		×	m.V.
Erbach: Brunnen Donaurieden	Erbach (BW)	ERBA-BDR	779250	354600	USM	0 - 71	25.09.1984	GSF-Molasse	* ×		×	gut
Fronhofen 103	Fronreute (BW)	FH103	758319	307233	USM	410 - 1100	07.10.1985	GSF-Molasse	×		×	m.V.
Fulenbach: Aarentränki	Fulenbach (SO)	FUL	630790	237400	USM	0	14.07.1981	NTB 88-07		×	×	gut
Gränichen: Badquelle I	Gränichen (AG)	GRÄ	650300	245750	USM	0	26.11.1981	NTB 88-07		×	×	gut
Hünenberg: Erdölbohrung 1	Hünenberg (ZG)	HÜNI	675522	224593	USM	2357-2392	23.05.1965	NTB 88-07		×	×	u./s.
Lindau: Erdölbohrung 1	Lindau (ZH)	LINI	692815	255098	USM	1457-1541	14.05.1964	NTB 88-07		×	×	u./s.
Milchbucktunnel: Tm 385	Zürich (ZH)	MBT	683350	249320	USM		27.02.1980	NTB 88-07		×	×	u./s.
Milchbucktunnel: Tm 930	Zürich (ZH)	MBT	683520	249820	USM		26.08.1980	NTB 88-07		×	×	u./s.
Oberdischingen Brunnenbohrung	Oberdischingen (BW)	ODIS-BB	777996	352368	USM	28 - 30.5	20.09.1984	GSF-Molasse	×		×	m.V.
Oberdischingen: Arteser	Oberdischingen (BW)	ODIS-ART	778000	352250	USM		13.10.1982	GSF-Molasse	×		×	m.V.
Oberwachingen: TB	Uttenweiler (BW)	UTTW-TBOW	761007	340779	USM	36 - 104	10.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	×		×	m.V.
Öpfingen: Brunnenbohrung 104.6 m	Öpfingen (BW)	OEPF-BB	775000	352200	USM	-104	24.03.1983	GSF-Molasse	×		×	m.V.
Pfaffnau: Erdölbohrung Süd 5	Richenthal (LU)	PFS5	633840	228145	USM	760.0 - 762	19.01.1966	NTB 88-07		×	×	m.V.
Pfaffnau: Erdölbohrung 1	Pfaffnau (LU)	PF1t	632708	231789	USM	446 - 453	14.01.1964	NTB 88-07		×	×	m.V.
Pfaffnau: Erdölbohrung Süd 1	Pfaffnau (LU)	PFS1	634950	228120	NSM	700 - 702	15.03.1965	NTB 88-07		×	×	m.V.
Schafisheim: Sondierbohrung	Schafisheim (AG)	SHA	653632	246757	USM	553 - 563	20.12.1983	NTB 88-07		×	×	gut
Schönenb.: GW-Fass. Kappelenmatt	Schönenbuch (BL)	SÖN	604579	265465	USM	0	06.02.1984	NTB 88-07		* ×	×	gut
Steinenstadt: Markgräfler Mineralqu.	Neuenbg. a.Rhein (BW)	STE	608990	290110	USM	47 - 87	18.08.1981	NTB 88-07		×	×	gut

Tab. 4-1: (Fortsetzung)

45



Fig. 4-1: Lokalitäten der Entnahmestellen in den Molasse-Einheiten (OSM, OMM, USM) mit Darstellung des hydrochemischen Typs der Grundwässer.

SON

Bern

20 km

ê

Siehe Beil. 4.1 und 4.2 für das Untersuchungsgebiet.

STE

OMM Ca-Mg-HCO₃-Typ

Wassertyp Tertiär

OMM Na-HCO₃-Typ

Verbunden mit der Hebung des sogenannten Variscian Black Forest Arc (VBFA) kam es im Miozän zu den vulkanischen Aktivitäten in den Regionen Kaiserstuhl (ca. 18 - 16 Ma), Urach (ca. 16 - 11 Ma) und Hegau (ca. 15 - 7 Ma), wobei in letzterer Region die Basalt- und Phonolithschlote das Mesozoikum und die Molasse durchschlagen haben (Ziegler & Dèzes 2006 und dort enthaltene Referenzen). Auch in der schweizerischen Molasse sind vereinzelt Deckentuffe in die Molassegesteine eingeschaltet, wie z.B. am Uetliberg, wo eine wenige cm-mächtige Bentonitlage des sogenannten Küsnachter Niveaus auf 14.91 ± 0.09 Ma datiert wurde (Albert et al. 2006). Massive Vorkommen vulkanischer Gesteine sind auf den Bereich des Hegaus im süddeutschen Raum beschränkt.

Das Tertiär des Verbreitungsgebiets der schweizerischen und süddeutschen Molasse gliedert sich in die vier Einheiten Obere Süsswassermolasse (OSM), Obere Meeresmolasse (OMM), Untere Süsswassermolasse (USM) und Untere Meeresmolasse (UMM). Paläogeographische Verteilungskarten mit Angaben über Milieu, geologische und hydrologische Verhältnisse während der Ablagerung dieser vier Einheiten finden sich z.B. in Kuhlemann & Kempf (2002), Kälin & Kempf (2009) und Pippèrr & Reichenbach (2017).

Die weitgehende Verlandung des Alpenvorlands mit weiter gehender, sukzessiver Absenkung ermöglichte die mächtigen Ablagerungen der **Oberen Süsswassermolasse** im Unteren bis Mittleren Miozän. Diese Sedimente bestehen aus meist wenig zementierten Feinsandstein-, Silt-/Tonstein- und Mergelschichten mit eingelagerten Grobsandstein- und Nagelfluhschichten, Süsswasserkalken und kleinen Kohleflözen. Eine detaillierte geologisch-hydrogeologische Beschreibung der OSM findet sich in Gander (2004) und in Nagra (2008). Die Hauptentwässerungssysteme verliefen von den Alpen im Süden und Vogesen/Schwarzwald im Norden in Richtung zentrales Molassebecken und waren im schweizerischen und westlichen süddeutschen Molassebecken in westlicher Richtung orientiert (Kälin & Kempf 2009, Pippèrr & Reichenbach 2017).

Eine marine Transgression führte zur Ablagerung der **Oberen Meeresmolasse** während dem Unteren Miozän. Es handelt sich zu einem bedeutenden Teil um relativ homogene Sandsteine (Klemenz et al. 2000). Eine detaillierte Darstellung der Geologie und Hydrogeologie im süddeutschen Raum findet sich in LGRB (2008). Gegen Ende der Oberen Meeresmolasse im Unteren Miozän veränderte sich die Salinität von marinen zu zunehmend brackischen Verhältnissen, bevor die vollständige Umstellung auf die Frischwasser-dominierte Epoche der Oberen Süsswassermolasse im Übergang zum Mittleren Miozän erfolgte (z.B. Kuhlemann & Kempf 2002, Doppler et al. 2005).

Die Untere Süsswassermolasse (Oberes Oligozän – Unteres Miozän) ist eine Wechselfolge von fluviatilen Tonmergeln, Mergeln, Silt- und Feinsandsteinen sowie nur vereinzelt durchlässigen Rinnensandsteinen (Büchi et al. 1965a, Klemenz et al. 2000). Eine detaillierte geologisch-hydrogeologische Beschreibung der USM findet sich in Küpfer (2005). Die Hauptentwässerungssysteme verliefen von den Alpen im Süden in Richtung zentrales Molassebecken und waren dort im schweizerischen und westlichen süddeutschen Molassebecken in östlich-nordöstlicher Richtung orientiert (Kuhlemann & Kempf 2002).

Vorkommen von Sedimenten der Unteren Meeresmolasse (Oberes Eozän – Oberes Oligozän) sind auf den östlichen Bereich am Alpenrand beschränkt, liegen ausserhalb des Untersuchungsgebiets und werden im vorliegenden Bericht deshalb nicht weiter berücksichtigt.

An der Basis der Unteren Süsswassermolasse finden sich im Untersuchungsgebiet anstelle der Unteren Meeresmolasse die Ablagerungen des Siderolithikums, welche auf der verwitterten Oberfläche des regional unterschiedlich stark erodierten und verkarsteten Malms liegen. Diese Ablagerungen sind ein Produkt einer v.a. während des mittleren Eozäns (ca. 49 - 34 Ma), sich aber möglicherweise bis ins untere Oligozän (ca. 30 Ma) erstreckenden langanhaltenden, late-

ritischen Verwitterungsperiode, welche unter Frischwasserbedingungen bei tropisch-humiden Kimabedingungen stattfand. Bei den Ablagerungen des Siderlothikums handelt es sich um lateritische Verwitterungshorizonte aus meist roten bohnerz- und kaolinitführenden Tonen und teilweise auch grünen, bohnerzfreien Tonen. In der älteren Literatur werden diese Ablagerungen auch als Bohnerz- oder Boluston-Formation beschrieben (z.B. Hofmann 1960, Büchi et al. 1961, 1965a, Lemcke et al. 1968). Die Mächtigkeit der im gesamten Untersuchungsgebiet vorhandenen siderolithischen Ablagerungen variiert aufgrund unterschiedlicher topographischer und hydrogeologischer Verhältnisse während des Eözäns und nachfolgender Erosion durch die Untere Süsswassermolasse. Im schweizerischen Molassebecken beträgt die Mächtigkeit z.B. rund 7 m in der Erdölbohrung Pfaffnau Süd-1 (Lemcke et al. 1968), 10 m in der Sondierbohrung Schafisheim (Matter et al. 1988b), rund 4 – 9 m im Raum Weiach (Matter et al. 1988a, Bläsi & Ibele 2019), 7 m in der Sondierbohrung Benken (Bläsi in Langer et al. 2001), 12 m in der nördlich davon gelegenen EWS-Bohrung Flurlingen (Bläsi & Ibele 2019), 2 m in der südöstlich davon gelegenen Geothermiebohrung Schlattingen-1 (Albert et al. 2012) und wohl mehr als 20 m in der hier nicht weiter behandelten Erdölbohrung Küsnacht 1 (ZH, Büchi et al. 1961). Ähnlich grosse Mächtigkeiten von bis zu 26 m werden auch aus dem Süddeutschen Molassebecken berichtet (Lemcke & Wagner 1961).

Im schweizerischen Molassebecken und Faltenjura werden siderolithische Verfüllungen von Bohnerztonen in Karststrukturen der Malmkalke im Raum Weiach und Bözberg bis in Tiefen von rund 90 m beobachet (Matter et al. 1988a und b, Bläsi & Ibele 2019). Aufgrund der tonigen Ausbildung des Siderolithikums bilden diese Lithologien einen hydrologischen Stauer zwischen den hydrogeologischen Einheiten der Molasse und dem Malm-Aquifer, wobei sie in letzterem auch die hydraulische Durchlässigkeit in den Karststrukturen deutlich verringern bzw. unterbinden.

In der Nordschweiz und im Jura gibt es zudem Anzeichen einer postsiderolithischen ariden Klimaphase, in welcher die Siderolithablagerungen aufgearbeitet wurden und welche vor den ersten Molasseablagerungen stattfand (Hofmann 1960).

4.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

4.1.2.1 Obere Süsswassermolasse (OSM)

Die Grundwasserführung der OSM weist regional ausgeprägte Schwankungen auf und hängt von der lithologischen Ausbildung, der damit verbundenen Porositätsverteilung in der Gesteinsmatrix und möglicher vorhandener Klüftung (z.B. Sandsteinpartien) ab. Aus der Wechsellagerung von Nagelfluh und Sandsteinen mit feinkörnigeren Sedimenten resultiert eine ausgeprägte Anisotropie der hydraulischen Durchlässigkeit (z.B. Gander 2004). Zudem beschränken laterale Fazieswechsel das Vorhandensein und die Ausdehnung einzelner Fliesssysteme.

Die hydraulische Durchlässigkeit einzelner Lithologien streut in Abhängigkeit des Ablagerungsmilieus über mehrere Grössenordnungen (ca. 10⁻⁵ bis 10⁻¹¹ m/s, vgl. Figur 4.3-44 in Nagra 2008). Klump et al. (2008) errechnen 'best estimates' des K-Werts für den Rinnengürtel der Hörnli-Schüttung von 10⁻⁸ bis 10⁻⁷ m/s und für die Durchbruchsfächer von 10⁻⁹ bis 10⁻⁸ m/s. Demgegenüber beträgt die hydraulische Durchlässigkeit der feinkörnigen Überschwemmungsebene weniger als 10⁻⁹ m/s.

In den oberflächennahen Bereichen der OSM treten aufgrund der heterogenen geologischen Verhältnisse vorwiegend Schicht- und Kluftquellen auf. Kleinere Quellen aus der OSM werden lokal für die Wasserversorgung genutzt (z.B. Balderer in Jäckli & Kempf 1972, Tang 2018).

4.1.2.2 Obere Meeresmolasse (OMM)

Die mehrheitlich sandigen Ablagerungen der OMM stellen regional den wohl bedeutendsten Aquifer der Molasse dar. Die OMM wird an verschiedenen Orten mit Bohrungen erschlossen (z.B. Zürich Aqui oder Friedrichshafen), wobei typische hydraulische Durchlässigkeiten im Bereich von 10⁻⁵ bis 10⁻⁷ m/s liegen (Nusch et al. 2013.).

In weiten Bereichen nördlich des Bodensees ist die OMM in zwei unabhängige Grundwasserstockwerke (Baltringer Schichten resp. Baltringer Sandstein und Basissandstein resp. Heidenlöcherschichten gemäss Terminologie GLA Baden-Württemberg 1995) unterteilt, was z.B. in der Bohrung Friedrichshafen der Fall ist (Bertleff et al. 2005a). Die Durchlässigkeiten liegen dort eher im vorstehend genannten oberen Bereich. Für die Bodenseeregion finden sich Potenzialkarten in Bertleff et al. (2005b) und zusätzlich gibt es Karten aus dem Projekt 'Geothermie/ Hydrogeothermie in der Region Bodensee – Oberschwaben' des LGRB (Karten, Stand 2005⁴). Der Bodensee bildet für einen Teil der OMM die Vorflut, ein anderer Teil unterströmt diesen und exfiltriert im Thur- und Tösstal (LGRB 2008).

4.1.2.3 Untere Süsswassermolasse (USM)

Der heterogene Aufbau der USM bewirkt eine bedeutende hydrogeologische Anisotropie. Prestel (1990) ermittelt durch Modellierungen relevante, aber geringe vertikale hydraulische Durchlässigkeiten im Bereich von ca. 10⁻¹¹ bis 10⁻¹² m/s. Demgegenüber werden in Bohrungen horizontale Durchlässigkeiten von bis zu ca. 10⁻⁵ m/s beobachtet (Nagra 2008, Nusch et al. 2013). Aus den Mineralwasserbohrungen Eglisau wurde während vielen Jahren Grundwasser gefördert und genutzt. Heute ist diese Nutzung eingestellt.

4.2 Wassertypen und Zusammensetzung

Bei oberflächennahen Grundwässern aus den tertiären Molasse-Einheiten des schweizerischen und angrenzenden süddeutschen Molassebeckens handelt es sich meist um Frischwasser der generellen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typen mit Mineralisationen von weniger als 1 g/L (Schmassmann 1990, BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991, Hesske et al. 1997, Kilchmann et al. 2004, Interreg III A). Aufgrund der heterogenen mineralogischen Zusammensetzung der verschiedenen Einheiten werden regional aber auch deutlich erhöhte Gehalte an SO₄ beobachtet und es kommt zur Ausbildung von Ca-HCO3-(SO4)- und Ca-Mg-HCO3-(SO4)-Typ Grundwässern. In gewissen Regionen, wie z.B. der "Molasse à Gypse" (USM, Chattien) in der Nordwestschweiz kann SO₄ durch Gipslösung sogar zum Hauptanion werden und es kommt zur Ausbildung von schwach mineralisierten Ca-Mg-SO₄-HCO₃ Grundwässern (TDS $\approx 1.0 - 1.3$ g/L; Hesske et al. 1997). Obwohl die in den oberflächennahen Grundwässern gelösten Hauptkomponenten in den Molasse-Einheiten eine limitierte Variation aufweisen, können die Wässer aufgrund der geogenen Konzentrationen von gelösten Spurenelementen, wie z.B. Ba, Cr, Li, Mo und U, weiter unterteilt werden (Hesske 1997, Kilchmann et al. 2004). Die unterschiedlichen geogenen Beiträge stehen dabei in Zusammenhang mit den regionalen Unterschieden in der mineralogischen Zusammensetzung der Sedimente bzw. der verschiedenen Schüttungsfächer in den Molasse-Einheiten.

Tiefe Grundwässer aus den tertiären Molasse-Einheiten des schweizerischen und angrenzenden süddeutschen Molassebeckens treten in der Oberen Süsswassermolasse als Frischwasser vom generellen Na-HCO₃-Typ auf. In der Oberen Meeresmolasse und Unteren Süsswassermolasse

⁴ Siehe: https://lgrb-bw.de/geothermie/projekte/gbo (Link vom 30.01.2020).

decken tiefe Grundwässer ein grosses Spektrum an Wassertypen vom Ca-HCO₃-Typ bis hin zum Na-Cl-Typ ab und weisen dementsprechend auch stark unterschiedliche Mineralisationen von Frischwasser bis zu salinem Grundwasser auf. Stark mineralisierte bis saline Grundwässer (max. TDS 29.5 g/L) sind besonders in der Unteren Süsswassermolasse in den zentraleren Bereichen des schweizerischen und angrenzenden süddeutschen Molassebeckens anzutreffen.

4.2.1 Obere Süsswassermolasse (OSM)

Mehrere der im Untersuchungsgebiet und im angrenzenden süddeutschen Molassebecken untersuchten Grundwasservorkommen von oberflächennahen Grundwässern aus der Oberen Süsswassermolasse weisen keine klare Tiefenzuordnung auf, d.h. die Erschliessungsbedingungen sind nicht im Detail bekannt. Für solche Grundwässer wurde für die Zuordnung in oberflächennahe und tiefe Grundwässer die analysierte Aktivität von Tritium (³H) als Indikator für eine zeitlich kurze Zirkulation des Wassers im Untergrund berücksichtigt.

4.2.1.1 Oberflächennahe Grundwässer

Daten oberflächennaher Grundwässer aus der OSM finden sich über das ganze Untersuchungsgebiet und angrenzende süddeutsche Molassebecken verteilt (Tab. 4-1, Fig. 4-1 und Beil. 4.1). In Tab. 4-2 sind die Mineralisation (TDS, "total dissolved solids"), der hydrochemische Wassertyp nach Jäckli (1970), die Tritium-Aktivität und das Entnahmedatum der Referenzproben von oberflächennahen Grundwässern aus der OSM aufgeführt. Ebenfalls angegeben ist der vereinfachte hydrochemische Typ, wie er in den Graphiken verwendet wurde.

In der OSM zeigen die begrenzten Quellzirkulationssysteme (v.a. Schicht- und Kluftquellen) und oberflächennahen Brunnenerschliessungen in Gebieten mit starker Reliefausprägung zumeist gering mineralisierte Frischwässer (TDS $\approx 500 - 770 \text{ mg/L}$) der generellen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typen, wobei Sulfat durchaus mit 10 – 20 meq-% vorkommen kann (Fig. 4-2 und 4-3, Tab. 4-2). Seltener sind gering mineralisierte Frischwässer vom generellen Na-HCO₃-Typ wie z.B. das Wasser aus den Brunnen bei Reichenau (Probe REAU-NBR, TDS = 580 mg/L) und Ravensburg (Probe RAVE-BRI, TDS = 450 mg/L).

Die gemessenen pH-Werte der Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer liegen im neutralen bis leicht alkalischen pH-Wertebereich von 6.8 – 7.8. Die gering mineralisierten Na-HCO₃-Typ Grundwässer aus den Brunnen bei Reichenau (REAU-NBR) und Ravensburg (Probe RAVE-BRI) weisen demgegenüber leicht basische pH-Werte von 7.9 und 8.6 auf. Die erfassten Redoxbedingungen – meist liegen nur gemessene Sauerstoffgehalte vor – weisen auf eine leichte Sauerstoffzehrung hin, die durch Wechselwirkung mit organischen Einlagerungen in den Sedimenten hervorgerufen wird. Mit Ausnahme von Quellzirkulationssystemen in landwirtschaftlich genutzten Regionen liegt nur eine geringe Nitratführung vor.

In Calcit-führenden Sedimenten wird die Sättigung mit Calcit schon nach kurzer Verweilzeit des Wassers im Untergrund erreicht. Dies trifft auch auf die oberflächennahen Grundwässer der OSM zu. Aufgrund der gemessenen Parameter berechnet sich für diese Grundwässer eine leichte Übersättigung an Calcit (SI_{Calcit} > 0). Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht (SI_{Calcit} = 0) ergeben sich für die Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer Partialdrücke für CO₂ von 10^{-1.85} bis 10^{-1.24} bar (log P_{CO2} = -1.85 bis -1.24; vgl. Kap. 4.5). Demgegenüber weist das schwach mineralisierte Na-HCO₃-Typ Grundwasser von Ravensburg (Probe RAVE-BRI) bei Calcit-Gleichgewicht einen log P_{CO2} von -3.55 und weist auf einen Austausch mit der Atmosphäre während der Beprobung hin.

Lokalität	Stellencode	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme-
		[mg/L]	(Jackii 1970)	in Figuren	[TU	[נ	uatum
Oberflächennahe Grundwässer		•					
Bankholzen: QF, 3QU + 1TB	BAHO-QF	591	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃ -SO ₄	Ca-HCO ₃			08.05.2002
Bankholzen Hofacker: Tiefbrunnen	BAHO-QFTB	554	\underline{Ca} -Mg- $\underline{HCO_3}$ -(SO ₄)	Ca-Mg-HCO ₃	0.9	0.3	22.08.2006
Bözberg: gefasste Quelle	BZBQ01	595	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃ -SO ₄	Ca-HCO ₃	7.3	0.5	14.09.2017
Gundholzen: Tiefbr. Gaienhofen	GUND-TB	663	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃-(SO₄)</u>	Ca-HCO ₃	11.2	1.1	22.08.2006
Hemmenhofen: TB Härlebühl	HEMM-TBHB	624	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃ -(SO ₄)	Ca-Mg-HCO ₃			21.10.2002
Hemmenhofen: Tiefbrunnen	HEMM-TBR	702	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃-(SO₄)</u>	Ca-HCO ₃	11.8	1.1	28.06.2006
Hirtenhof: QF E & W.Fa. Allensbach	HIRT-QFAL	591	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			17.09.2002
Horn: Tiefbrunnen	HORN-TB	551	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃-(SO₄)</u>	Ca-HCO ₃	2.7	0.7	22.08.2006
Meersburg: QF Neubergquelle	MEBU-NBQ	647	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			20.09.2002
Messkirch: Brunnen Fa. Oschwald	MESS-BROS	768	Ca-(Mg)-(Na)-HCO3-(Cl)	Ca-HCO ₃			12.09.2002
Nettenbach: Tiefbrunnen	NETT-TB	526	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO3</u> -(SO4)	Ca-Mg-HCO ₃	2.6	1.0	22.08.2006
Ravensburg: Br. Riesenhof	RAVE-BRI	453	<u>Na-HCO3</u> -(SO4)	Na-HCO ₃	1.0	0.3	11.11.1993
Reichenau: Neuer Brunnen	REAU-NBR	580	$\underline{\text{Na}}$ -Ca-(Mg)- $\underline{\text{HCO}}_3$ -SO ₄	Na-HCO ₃	24.0		21.03.1983
Riedern: QF-2 Hinterer Berg	RIED-QF2	550	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃	Ca-HCO ₃			18.11.1996
Seelfingen-Stockach: TB Brühl	SEEL-TBBR	657	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			07.11.1995
Schwarzenberg: Mineralquelle	SWB	578	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃	Ca-HCO ₃	86.8	6	21.07.1982
Stahringen: Brunnen Sohnäcker	STAH-BR	738	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-HCO ₃	15.3	1.0	22.08.2006
Stallikon: Mülibrunnen 2	STAc	562	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃-(SO₄)</u>	Ca-Mg-HCO ₃			18.11.1981
Stallikon: Quelle am Mülirain	STAa	644	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃-(SO₄)</u>	Ca-Mg-HCO ₃			18.11.1981
Überlingen: QF östliche Quelle	UEBL-OEQ	571	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃			02.10.2002
Zeihen: gefasste Quelle	ZEIQ10	761	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃	Ca-HCO ₃	8.1	0.8	14.09.2017
Tiefe Grundwässer							
Ravensburg: Bräuhaus	RAVE-BRÄ	540	<u>Na-HCO₃</u>	Na-HCO ₃	1.2	0.4	11.11.1993
Friedrichshafen: Therm.wasserbohr. 2	FRHA-TB2	600	<u>Na-HCO3</u> -(SO4)	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	20.02.2001
Uetliberg: Sondierbohrung	UET	891	<u>Na-HCO3</u> -SO4	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	09.05.2005

Tab. 4-2: Charakterisierung der Grundwässer aus der OSM.

Die Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer weisen aus der titrierten Alkalität berechnete DIC-Gehalte von 5.79 bis 7.75 mmol/L auf. In wenigen Fällen sind jedoch auch erhöhte DIC-Gehalte (> 8 mmol/L) festzustellen. Bei Calcit-Sättigung berechnen sich TIC_{SAT}-Gehalte von 6.79 – 9.96 mmol/L aufgrund des rechnerisch rückgeführten, bei der Beprobung entgasten CO₂. Derzeit kann der Bereich der δ^{13} C_{DIC}-Werte nicht beurteilt werden, da keine δ^{13} C_{DIC}-Analysen für die Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer der OSM vorliegen. Für das gering mineralisierte Na-HCO₃-Typ Grundwasser von Ravensburg (Probe RAVE-BRI) liegt der analysierte δ^{13} C_{DIC}-Wert von -11.9 ‰ VPDB noch im Bereich von Grundwasser mit Bezug zu resp. vollzogener Prägung in karbonatführenden Bodenzonen (-13 bis etwa -10 ‰ VPDB). Demgegenüber scheint im gering mineralisierten Na-HCO₃-Typ Grundwasser von Reichenau (Probe REAU-NBR) aufgrund des δ^{13} C_{DIC}-Werts von -7.8 ‰ VPDB die Prägung durch das Karbonat im Aquifergestein deutlich weiter fortgeschritten.



Fig. 4-2: Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwässer der Oberen Süsswassermolasse (OSM).



Fig. 4-3: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus der OSM.

4.2.1.2 Tiefe Grundwässer

Tiefe Grundwässer (> 100 m) aus der Oberen Süsswassermolasse sind aufgrund der generellen Mächtigkeitszunahme innerhalb des Molassebeckens der höheren Molasse-Einheiten in südlicher bzw. südöstlicher Richtung in weiten Bereichen des Untersuchungsgebiets zu erwarten. Zum heutigen Zeitpunkt liegen aber nur von drei Lokalitäten Analysen von tiefem Grundwasser in der OSM ohne überwiegende Beimengung von oberflächennahem Grundwasser vor. Dabei liegt eine dieser Lokalitäten ausserhalb des Untersuchungsgebiets (Tab. 4-1, Beil. 4.1). Im Molassebecken der Schweiz handelt es sich um die Probe Uetliberg (UET) aus der Sondierbohrung im Uetliberg-tunnel (Albert et al. 2006, Eichinger et al. 2007, Koroleva et al. 2007). Im süddeutschen Molassebecken sind das die Proben Friedrichshafen (FRHA-TB2) und Ravensburg (RAVE-BRÄ). Das OSM-Grundwasser von Friedrichshafen (FRHA-TB2) stammt aus einer nicht kontinuierlich bewirtschafteten Erschliessung und für das Grundwasser von Ravensburg (RAVE-BRÄ) ist die Zuordnung zur OSM aufgrund unklarer geologischer Dokumentation unsicher und die Lokalität liegt ausserhalb des Untersuchungsgebiets.

Tiefes OSM-Grundwasser in der Bohrung Uetliberg (UET) weist eine Mineralisation von 890 mg/L auf und ist vom chemischen <u>Na-HCO</u>₃-SO₄-Typ (Fig. 4-2 und 4-3). Bei Calcit-Gleichgewicht weist das Grundwasser einen alkalischen pH-Wert von 8.18 auf. Der entsprechende TIC-Gehalt beträgt 8.25 mmol/L bei einem CO₂-Partialdruck von $10^{-2.55}$ bar (log P_{CO2} = -2.55). Der $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert von -7.8 ‰ VPDB liefert einen deutlichen Hinweis auf eine höhere geochemische Entwicklungsstufe durch Aufnahme von Kohlenstoff aus den Karbonaten des Aquifergesteins und Isotopenaustausch. Die höhere Entwicklungsstufe dieses Grundwassers ist konsistent mit Gehalten von ³H und ¹⁴C_{DIC} unterhalb der Nachweisgrenzen. Das Grundwasser ist weiter charakterisiert durch den für Na-HCO₃-Typ Grundwasser typischen, erhöhten Gehalt an Fluorid (4.3 mg/L) und zusätzlich erhöhten Gehalten an Bromid (0.47 mg/L) und insbesondere Iodid (0.71 mg/L).

Die Referenzproben aus dem süddeutschen Molassebecken sind vom gleichen generellen Na-HCO₃-Typ wie dasjenige vom Uetliberg (UET, Fig. 4-2 und 4-3), weisen aber eine leicht geringere Mineralisation von 540 und 600 mg/L (Tab. 4-2) auf. Auch diese Grundwässer haben gemessene basische pH-Werte von > 8.5, wobei das Karbonatsystem der Probe von Friedrichshafen (FRHA-TB2) wohl durch Bohrspülung und Entgasung stark gestört ist. Die aufgrund der titrierten Alkalität berechneten DIC-Gehalte liegen bei 6.0 bzw. 6.1 mmol/L und somit innerhalb des Bereichs der oberflächennahen OSM-Grundwässer. Informationen zu den Sauerstoffgehalten und Redoxbedingungen liegen nicht vor. Wie das Grundwasser Uetliberg weisen auch beide tiefe Grundwässer aus dem süddeutschen Molassebecken erhöhte Gehalte an Fluorid von 1.4 bzw. 2.0 mg/L auf.

4.2.2 Obere Meeresmolasse (OMM)

Analysedaten von oberflächennahen Grundwässern aus der Oberen Meeresmolasse (OMM) beschränken sich auf 3 Brunnenerschliessungen aus dem südöstlichen süddeutschen Molassebecken und auf eine Tunnelwasserprobe aus dem Raum Zürich (Tab. 4-1, vgl. auch Fig. 4-1 und Beil. 4.1). Die Lokalitäten, Mineralisation (TDS), hydrochemischer Typ und Tritium-Aktivitäten (³H) der Grundwässer aus der OMM sind in Tab. 4-3 dargestellt.

4.2.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Die durch eine limitierte Anzahl Proben dargestellte oberflächennahe Grundwasserführung in der OMM zeigt in der chemischen Zusammensetzung eine gewisse Abhängigkeit von der in südlicher Richtung zum Innern des Molassebeckens zunehmenden Mächtigkeit der Überdeckung.

Die oberflächennahen Zirkulationssysteme der OMM umfassen gering mineralisierte Frischwässer (TDS = 350 - 600 mg/L) vom generellen chemischen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ, was sich in Quellwässern auch bis in die Zentralschweiz verfolgen lässt (Hesske 1997). Ähnlich wie in der OSM findet sich auch in der OMM östlich des Bodensees in einigen Dekametern Tiefe Grundwasser vom Na-HCO₃-Typ (Überlingen Nussdorf, UEBL-NUS2; Fig. 4-4 und 4-5). Wie in der OSM weist auch hier das Na-HCO₃-Typ Grundwasser erhöhte Fluoridgehalte (0.3 mg/L) auf. Die gemessenen pH-Werte liegen im leicht basischen Bereich (7.15 – 7.8) und die berechneten DIC-Gehalte (4.83 – 6.39 mmol/L) sind etwas niedriger als in den oberflächennahen Grundwässern der darüber liegenden OSM. Bei Calcit-Gleichgewicht ergeben sich TIC_{SAT}-Gehalte (3.85 bis 7.31 mmol/L) bei korrespondierenden log P_{CO2}-Werten zwischen -2.96 und -1.71.

Die wenigen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Analysen für oberflächennahe Grundwässer der OMM zeigen für den Ca-Mg-HCO₃-Typ noch eine Prägung in karbonatreichen Bodenzonen ($\delta^{13}C = -13$ bis ca. -10 % VPDB) an. Demgegenüber weisen die vereinzelten, bereits oberflächennah erfassten Grundwässer des Na-HCO₃-Typs mit $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werten > -10 % VPDB auf eine durch das Karbonat im Aquifergestein fortgeschrittene Prägung hin (z.B. Überlingen Nussdorf, UEBL-NUS2).

Lokalität	Stellencode	TDS	Chem. Wassertyp (Jäckli 1970)	Vereinfachter Wassertyn	³ H	±	Entnahme-
¹⁾ Baltringer Schichten ²⁾ Basissandstein		[mg/L]	(Jackii 1970)	in Figuren	[Tl	[נ	uatum
Oberflächennahe Grundwässer							
Dettenbergtunnel	DET	587	<u>Ca</u> -Mg-(Na)- <u>HCO3</u> -(SO4)	Ca-Mg-HCO ₃	1.0	0.7	02.07.1986
Dietenbronn: Brunnen 3	SCHW-DIB3	433	Ca-Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.7	0.7	02.05.1985
Sauldorf: Neuer Brunnen Roth	SAUL-NBR	407	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃	4.0	0.6	12.10.1982
Überlingen: Brunnen 2 Nussdorf	UEBL-NUS2	340	<u>Na</u> -(Mg)-(Ca)-HCO ₃	Na-HCO ₃	< 0.8	0.8	19.10.1999
Tiefe Grundwässer							
Bad Schussenried	SCHU-BAD	323	<u>Na</u> -(Mg)-(Ca)-HCO ₃	Na-HCO ₃	< 0.2	0.2	24.11.1993
Bad Schussenried: TB Sattenbeuren	BSCR-TBSB	397	Ca -Mg-Na- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.2	0.2	24.11.1993
Bad Waldsee: GB-1	BWAL-GB1	466	<u>Na-HCO₃</u>	Na-HCO ₃	< 0.2	0.2	23.11.1993
Bad Wurzach ¹⁾	WURZ-BAD	398	<u>Na-HCO3</u>	Na-HCO ₃	< 0.5	0.5	12.08.1994
Bad Wurzach ²⁾	WURZ-BAD	748	<u>Na-HCO3</u>	Na-HCO ₃	< 1.0	1.0	17.07.1995
Dietenheim: Brunnen 1	SCHW-DIH1	350	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃ -(SO ₄)	Ca-Mg-HCO ₃	4.0		24.06.1987
Friedrichshafen: Therm.was.bohr. 11)	FRHA-TB1	877	<u>Na-HCO3</u>	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	26.05.2000
Friedrichshafen: Therm.was.bohr. 12)	FRHA-TB1	1'538	<u>Na-HCO3</u> -Cl-(SO4)	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	26.05.2000
Kisslegg: Brunnen 12	KISSL-BR12	674	<u>Na-HCO3</u>	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	12.10.1994
Kisslegg: Brunnen 13	KISSL-BR13	1'190	Na-Cl-HCO3	Na-[HCO ₃ /SO ₄ /Cl]	< 0.2	0.2	23.11.1993
Konstanz: Bohrung Insel Mainau	KON-MAIN	665	<u>Na-HCO3</u> -SO4	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	08.11.1993
Konstanz: Thermalwasserbohrung	KON-TWB	631	<u>Na-HCO3</u> -(SO4)	Na-HCO ₃	< 0.7	0.7	22.11.1993
Geothermiebohrung Kreuzlingen II	KRE-GB	851	$\underline{\text{Na}}$ - $\underline{\text{HCO}}_3$ - SO_4 -(Cl)	Na-HCO ₃	< 0.4	0.4	10.10.1994
Meersburg: TB 1	MEBU-TB1	636	<u>Na-HCO3</u> -(Cl)	Na-HCO ₃	< 0.5	0.5	11.10.1994
Ravensburg: TB-1	RAV-TB1	637	<u>Na-HCO3</u>	Na-HCO ₃	< 0.5	0.5	11.11.1993
Thermalwasserbohr. Tiefenbrunnen	TIB	3'674	<u>Na-Cl</u> -SO ₄	Na-Cl	< 0.7	0.7	21.07.1981
Thermalwasserbrunnen Aqui	AQU	1'057	<u>Na</u> -HCO ₃ -Cl-(SO ₄)	Na-[HCO ₃ /SO ₄ /Cl]	< 0.7	0.7	21.07.1981
Uhldingen: Brunnen Kloster Birnau	UHLD-BIRB	355	<u>Na-HCO₃</u>	Na-HCO ₃	< 0.2	0.2	22.03.1983

Tab. 4-3:Charakterisierung der Grundwässer aus der OMM.

Proben in kursiv werden aufgrund mangelnder Qualität nicht weiter berücksichtigt.

4.2.2.2 Tiefe Grundwässer

Tiefe OMM-Grundwässer sind im gesamten Untersuchungsgebiet durch zahlreiche Analysen von Brunnenerschliessungen und Erkundungsbohrungen repräsentiert. Knapp die Hälfte der untersuchten, hier ebenfalls beschriebenen Proben stammt aber von Lokalitäten weit östlich des Bodensees und damit ausserhalb des Untersuchungsgebiets (Fig. 4-1, Tab. 4-1 und 4-3).

Im Bodenseegebiet und westlich davon stehen Analysen von tiefen OMM-Grundwässern aus den Bohrungen Insel Mainau (KON-MAIN), Meersburg (MEBU-TB1) und Uhldingen (UHLD-BIRB), den Thermalwasserbohrungen Konstanz (KON-TWB) und Friedrichshafen (FRHA-TB1), der Geothermiebohrung Kreuzlingen II (KRE-GB) und den Thermalwasserbohrungen Aqui (AQU) und Tiefenbrunnen (TIB) bei Zürich zur Verfügung. Im süddeutschen Molassebecken entstammen die Referenzproben der tiefen OMM-Grundwässer von unterschiedlichen Horizonterschliessungen (z.B. Baltringer Schichten und Basissandstein). In diesen Bereichen können Brunnen mit aktiver Wassergewinnung Ergiebigkeiten bis ca. 10 L/s erreichen. Bodenseenahe Bohrungen zeigen zudem häufig artesischen Überlauf (ca. 1 bar Überdruck).

Bezüglich der chemischen Zusammensetzung zeichnet sich eine Entwicklung von gering mineralisierten Frischwässern des Ca-Mg-HCO₃-Typs (TDS = 350 - 600 mg/L) und Na-HCO₃-Typs (TDS = 450 - 550 mg/L) im nordöstlichen süddeutschen Molassebecken hin zu höher mineralisierten Frischwässern und schwach mineralisierten Grundwässern (TDS = 631 - 1'538 mg/L) vom Na-HCO₃-Typ an der Basis der OMM rund um den Bodensee im Raum Konstanz – Kreuzlingen – Friedrichshafen ab. Noch weiter entwickelte, schwach bis stark mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässer (TDS = 1'057 - 3'674 mg/L) finden sich im Raum Zürich (Thermalwasserbohrungen Aqui, AQU und Tiefenbrunnen, TIB) und im südlichen Molassebecken Baden-Württembergs (Kisslegg, KISSL-BR13; ausserhalb des Untersuchungsgebiets; Fig. 4-1, Tab. 4-3).



Fig. 4-4: Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwässer der Oberen Meeresmolasse (OMM).

Die gering mineralisierten Ca-Mg-HCO₃-Typ Frischwässer weisen pH-Werte im neutralen Bereich auf. Die Frischwässer und schwach mineralisierten Grundwässer vom häufigeren Na-HCO₃-Typ zeigen basische pH-Werte (7.8-9). Letztere sind u.a. durch ihre erhöhten Fluoridgehalte von bis zu ca. 7 mg/L charakterisiert. Beide Typen weisen ähnliche chemische Charakteristika wie die oberflächennahen Grundwässer der OMM auf (vgl. Fig. 4-4). Die höher mineralisierten, aber immer noch schwach mineralisierten Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer weichen v.a. durch ihre erhöhten Gehalte an Natrium, Chlorid und Sulfat von den anderen Grund-

wässern ab (Fig. 4-4 und 4-5). Diese Wässer weisen basische pH-Werte von 8.3 - 8.7 auf. Das einzige Grundwasser vom Na-Cl-Typ aus der Thermalwasserbohrung Tiefenbrunnen (TIB) ist stark mineralisiert, weist in allen Haupt- und Spurenelementen erhöhte Konzentrationen auf und ist u.a. durch den stark erhöhten SO₄-Gehalt charakterisiert. Gegenüber den schwach mineralisierten Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern hat dieses Na-Cl-Typ Grundwasser einen weniger basischen pH-Wert von 7.8.



Fig. 4-5: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus der OMM.

Die analysierten DIC-Gehalte zeigen für die tiefen OMM-Grundwässer eine sehr grosse Bandbreite (3.83 - ca. 11.9 mmol/L). Für die gering mineralisierten Ca-Mg-HCO₃-Typ und Na-HCO₃-Typ Grundwässer liegen sie jedoch auf einem ähnlichen Niveau (ca. 5 - 7 mmol/L) wie in den höheren Molasseschichten der OSM und den oberflächennahen Bereichen der OMM. Generell höhere DIC-Gehalte sind bei den gering bis schwach mineralisierten Na-HCO₃- und Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern der stratigraphisch tieferen OMM-Schichten (Baltringer Schichten und Basissandstein) in Baden-Württemberg (Friedrichshafen, FRHA-TB1; Kisslegg, KISSL-BR13; 7.1 – 11.9 mmol/L) zu verzeichnen. Demgegenüber weisen die in der Region

Zürich auftretenden schwach und stark mineralisierten Grundwässer vom Na-[SO₄/HCO₃/Cl]und Na-Cl-Typ (Aqui, AQU und Tiefenbrunnen, TIB) deutlich niedrigere DIC-Gehalte auf (4.70 - 4.85 mmol/L).

Für die tiefen Grundwässer der OMM ergeben sich bei Calcit-Gleichgewicht log P_{CO2} -Werte zwischen -2.38 und -3.09. Bei einzelnen der Proben ist das Karbonatsystem nur ungenau erfasst (z.B. Kisslegg, KISSL-BR13 und Friedrichshafen, FRHA-TB1 in den Baltringer Schichten). Unter Berücksichtigung der Entnahmebedingungen (teilweise nur Kurztests von durchteuften bzw. nicht dauergenutzten Horizonten, z.B. FRHA-TB1 in den Baltringer Schichten) sowie den Modellierungsergebnissen zur Calcit-Sättigung ist für die OMM-Tiefenwässer von einem Niveau der TIC_{SAT}-Gehalte (bis max. 7 mmol/L) auszugehen, welches demjenigen der oberflächennahen OMM-Bereiche entspricht.

Die erfassten Redoxbedingungen weisen in allen Proben auf vollstänidge Sauerstoffzehrung bzw. z.T. deutlich reduzierende Bedingungen hin (z.B. Tiefenbrunnen, TIB, $Eh_{SHE} = -136 \text{ mV}$).

Die analysierten $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte liegen zwischen -11.4 und -2.5 ‰ VPDB und umfassen somit einen sehr breiten Wertebereich. Es deutet sich jedoch hierbei eine Unterteilung an, wonach die niedrigen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (< -9.5 ‰ VPDB) vom Anteil an Erdalkalien bzw. vom hydrochemischen Wassertyp (Ca-Mg-HCO₃- bzw. Na-HCO₃-Typ mit höheren Erdalkalianteilen) abhängen. Entsprechend zeigen diese OMM-Tiefenwässer, für welche nur Daten ausserhalb des Untersuchungsgebiets vorhanden sind (TB Sattelbeuren, BSCR-TBSB und Bad Schussenried, SCHU-BAD), noch den dominierenden Einfluss der Grundwasserneubildung und DIC-Prägung in Karbonat-haltigen Bodenzonen (-13 bis etwa -10 ‰ VPDB) auf.

Die analysierten $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte der übrigen OMM-Tiefenwässer variieren unabhängig von ihrer chemischen Charakterisierung (Na-HCO₃-Typ und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ) in einem relativ engen, an ¹³C deutlich angereicherten $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wertebereich von -5.4 bis -2.5 ‰ VPDB. Dies ist ein Hinweis auf eine weit fortgeschrittene resp. erreichten Gleichgewichtseinstellung dieser OMM-Tiefenwässer mit dem Gesteinskarbonat und somit einer erreichten hohen geochemischen Entwicklungsstufe. In erster Linie dürften hierfür intensive Wechselwirkungen mit marinen Karbonaten der OMM und eine nur untergeordnete Kohlenstoffaufnahme aus sekundären, organischen Quellen verantwortlich sein.

4.2.3 Untere Süsswassermolasse (USM)

Aus der Unteren Süsswassermolasse liegen 9 oberflächennahe Grundwasserproben vor, wovon 7 der Lokalitäten westlich und östlich ausserhalb des Untersuchungsgebiets liegen (Tab. 4-1 und 4-4; vgl. auch Fig. 4-1 und Beil. 4.1). Daten von tiefen Grundwässern aus der USM sind von 20 Lokalitäten vorhanden, davon 4 westlich und östlich ausserhalb des Untersuchungsgebiets. Neue ergänzende Daten stammen vorwiegend von ausserhalb des Untersuchungsgebiets aus dem süddeutschen Molassebecken (Tab. 4-1).

4.2.3.1 Oberflächennahe Grundwässer

Die USM-Grundwasserführung ist für oberflächennahe Bereiche durch Analysen von Quellsystemen und Brunnenerschliessungen repräsentiert. Lokalität, Mineralisation (TDS), Wassertyp und Tritium-Aktivitäten (³H) der untersuchten Referenzproben aus der OMM sind in Tab. 4-4 dargestellt. Oberflächennahe Grundwässer aus der USM sind gering mineralisierte Frischwässer vom Ca-HCO₃-Typ (TDS: 363 bis 544 mg/L) mit Ausnahme eines Ca-Mg-HCO₃-Typ Frischwassers (TDS = 600 mg/L) von Schönenbuch (Probe SÖN) in der Nähe von Basel gerade ausserhalb des Untersuchungsgebiets (Fig. 4-6 und 4-7). Die gemessenen pH-Werte von 7 – 7.9 liegen im neutralen bis leicht basischen Bereich mit gemessenen DIC-Gehalten von 3.8 – 7.4 mmol/L. Diese DIC-Gehalte liegen ungefähr im selben Bereich wie in den oberflächennahen Grundwässern in der Oberen Süsswassermolasse und Oberen Meeresmolasse.

Tab. 4-4: Charakterisierung der Grundwässer aus der USM.

Proben in kursiv werden aufgrund mangelnder Qualität nicht weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellencode	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	зH	±	Entnahme-
		[mg/L]	(Jackh 1970)	in Figuren	[TU]		datum
Oberflächennahe Grundwässer							
Attisholz: Badquelle	ATT	462	<u>Ca</u> -(Mg)- <u>HCO₃</u>	Ca-HCO ₃	68.1	4.5	09.09.1981
Erbach: Brunnen Donaurieden	ERBA-BDR	486	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃	0.0	0.7	25.09.1984
Fulenbach: Aarentränki	FUL	370	<u>Ca</u> -(Mg)- <u>HCO₃</u>	Ca-HCO ₃	87.0	5.7	14.07.1981
Gränichen: Badquelle I	GRÄ	437	\underline{Ca} -(Mg)- \underline{HCO}_{3} -(SO ₄)	Ca-HCO ₃	68.1	4.5	26.11.1981
Oberdischingen: Brunnenbohrung	ODIS-BB	552	<u>Ca-HCO₃-(SO₄)</u>	Ca-HCO ₃	28.2	0.7	20.09.1984
Oberdischingen: Arteser	ODIS-ART	534	\underline{Ca} -(Mg)- \underline{HCO}_{3} -(SO ₄)	Ca-HCO ₃	32.5	3	13.10.1982
Öpfingen: Brunnenbohrung 104.6 m	OEPF-BB	532	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-HCO ₃	2.2		24.03.1983
Schönenbuch: GW-Fass. Kappelenmatt	SÖN	660	Mg-Ca- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃	0.9	0.7	06.02.1984
Tiefe Grundwässer							
Berlingen: Erdölbohrung 1	BERt	29'561	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			26.09.1964
Boswil: Erdölbohrung 1	BOS1	11'381	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u> -SO ₄	Na-Cl			15.02.1966
Eglisau: Mineralwasserbohrung 1	EGL1	2'357	<u>Na-Cl</u> -SO ₄ -(HCO ₃)	Na-Cl	< 0.7	0.7	24.07.1981
Eglisau: Mineralwasserbohrung 2	EGL2	2'898	$\underline{Na}-\underline{Cl}-(SO_4)$	Na-Cl	1.4	0.8	14.08.1985
Eglisau: Mineralwasserbohrung 3	EGL4	4'244	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	< 1.6	1.6	27.03.1986
Eglisau: Mineralwasserbohrung 4	EGL3	4'296	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	< 1.3	1.3	14.08.1985
Ehingen: Brunnen Volkersheim	EHIN-VOL	504	<u>Na</u> -Ca-Mg- <u>HCO₃</u>	Na-HCO ₃	< 0.7	0.7	20.09.1984
Fronhofen 103	FH103	5'714	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			07.10.1985
Hünenberg: Erdölbohrung 1	HÜN1	10'333	\underline{Na} - <u>Cl</u> -(HCO ₃)-(SO ₄)	Na-Cl			23.05.1965
Lindau: Erdölbohrung 1	LINI	5'765	<u>Na-Cl</u> -HCO ₃ -(SO ₄)	Na-Cl			14.05.1964
Milchbucktunnel: Tm 385	MBT	615	<u>Na-HCO3</u>	Na-HCO ₃	< 5	5.0	27.02.1980
Milchbucktunnel: Tm 930	MBT	750	<u>Na-HCO3</u>	Na-HCO3			26.08.1980
Oberwachingen: TB	UTTW- TBOW	498	Na-Mg-Ca- <u>HCO₃</u>	Na-HCO ₃	5.1	0.3	10.11.1993
Pfaffnau: Erdölbohrung Süd 5	PFS5	6'729	<u>Na-Cl</u> -SO ₄	Na-Cl			19.01.1966
Pfaffnau: Erdölbohrung 1	PF1t	4'218	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			14.01.1964
Pfaffnau: Erdölbohrung Süd 1	PFS1	4'707	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			15.03.1965
Schafisheim: Sondierbohrung	SHA	8'813	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	< 1.2	1.2	20.12.1983
Steinenstadt: Markgräfler Mineral- quelle	STE	1'584	Na-Ca-(Mg)-SO ₄ - HCO ₃ -Cl	Na- [HCO ₃ /SO ₄ /Cl]			18.08.1981

Ausser der ³H-reichen, gering mineralisierten Probe von Fulenbach nahe Olten (FUL; SI_{Calcit} = -0.37) weisen alle Proben eine durch CO₂-Entgasung bei der Beprobung verursachte leichte Übersättigung mit Calcit auf. Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht ergeben sich für diese Proben log P_{CO2}-Werte zwischen -1.95 und -1.53, bei korrespondierenden TIC_{SAT}-Gehalten von 4.90 – 8.5 mmol/L.

Die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte der oberflächennahen Grundwässer der USM liegen zwischen -14.2 ‰ und -10.2 ‰ VPDB. Unabhängig von der hydrochemischen Charakterisierung (Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃- bzw. Na-HCO₃-Typ) zeichnet sich hierdurch die Prägung in karbonatreichen Bodenzonen ($\delta^{13}C = -13$ bis ca. -10 ‰ VPDB) ab. Das Ca-Mg-HCO₃-Typ Frischwasser von Schönenbuch (Probe SÖN) weist aber mit seinen erhöhten DIC- bzw. TIC_{SAT}-Gehalten und dem niedrigeren $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert (-14.2 ‰) auf eine noch überwiegende Beeinflussung durch organisches Material in der Bodenzone (Oxidation) hin.

Die erfassten Redoxbedingungen weisen aufgrund gemessener Eh-Werte und Sauerstoffgehalte in den Wässern mit hohen ³H-Aktivitäten bzw. kurzen Verweilzeiten im Untergrund auf eine erst leichte Sauerstoffzehrung hin. Diese liegt im Bereich derjenigen von oberflächennahen Grundwässern in den überlagernden Molasseschichten der OSM und OMM. Keine Angaben bestehen für die etwas tiefer liegenden Wässer mit niedrigen ³H-Aktivitäten von ausserhalb des Untersuchungsgebiets.



Fig. 4-6: Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwässer der Unteren Süsswassermolasse (USM).



Fig. 4-7: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus der USM.

4.2.3.2 Tiefe Grundwässer

Tiefe Grundwässer aus der Unteren Süsswassermolasse sind durch Analysen von an der Oberfläche austretenden Quellen (Steinenstadt, STE), Brunnenerschliessungen (Eglisau, EGL1-4; Ehingen, EHIN-VOL; Uttenweiler-Oberwachingen, UTTW-TBOW), der Nagra Sondierbohrung Schafisheim (SHA), Erdölbohrungen (Berlingen, Boswil, Fronhofen, Hünenberg, Lindau, Pfaffnau) und Tunnelwasseraufschlüssen (Milchbucktunnel, MBT) repräsentiert (Tab. 4-4).

Auch die unter den oberflächennahen Grundwässern beschriebenen und ausserhalb des Untersuchungsgebiets liegenden Vorkommen von Erbach (ERB-BDR) und Öpfingen (OEPF-BB) dürften aufgrund ihrer geringen ¹⁴C-Aktivität einen beachtlichen Anteil von tief zirkulierendem Grundwasser beinhalten. Andererseits stellt das Frischwasser von Uttenweiler-Oberwachingen (UTTW-TBOW) rund 20 km nordöstlich des Untersuchungsgebiets eine Mischung mit oberflächennahem Grundwasser dar. 62

Besonders für die Erdölbohrungen und die Tunnelwasseraufschlüsse sind die vorliegenden Analysen unvollständig und/oder von mangelhafter bis schlechter Qualität (Tab. 4-4). Dies betrifft insbesondere fehlende Parameter (z.B. pH-Wert, Redox, DOC) und Angaben bezüglich Kontamination mit Bohrspülung (angezeigt durch sehr hohe Alkalitätswerte). Für die meisten dieser Analysen können keine belastbaren Aussagen bezüglich der reaktiven Bestandteile, insbesondere des Karbonat- und Sulfatsystems, gemacht werden. Andere Analysen, wie z.B. diejenige von Schafisheim (SHA), weisen zwar auf eine starke Entgasung bei der Probenentnahme hin, können aber bis zu einem gewissen Grad modellhaft korrigiert werden.

Bezüglich der schon in Schmassmann (1990) berichteten Daten aus Erdölbohrungen und Tunnelaufschlüssen wurden folgende Veränderungen vorgenommen: Die Teilanalyse der Bohrung Lindau-1 (LIN1) wird aufgrund von fehlenden und durch Bohrspülung kontaminierten Daten (Erdalkalien, pH-Wert von 10.3, Alkalität von 23 meq/L) nicht weiter berücksichtigt. Die vorhandenen Daten und Beschreibungen weisen für diese Probe auf eine starke Kontamination mit Zementwasser und organischen Bestandteilen aus der Bohrspülung hin, welche nicht modellhaft korrigiert werden kann und die Analyse stellt nicht das In situ-Grundwasser dar. Ähnliches gilt für die Probe der Erdölbohrung Hünenberg-1 (HÜN1): Ein noch höherer Alkalitätswert von 27 meq/L deutet auf eine nicht weiter korrigierbare Kontamination mit (organischen) Bestandteilen aus der Bohrspülung und Bohrlochinstallation hin, was durch die modellierte, unrealistisch starke Übersättigung mit Calcit unterstützt wird. Auch die beiden Proben aus dem Milchbucktunnel (MBT) werden hier nicht mehr berücksichtigt: Der alkalische pH-Wert führt mit der gemessenen Alkalität zu einer Untersättigung mit Calcit, was bei der angezeigten niedrigen ³H-Aktivität geochemisch nicht plausibel ist. Zusammen mit der schlechten Ladungsbilanz der Proben (>10%) ist hier eine starke Kontamination der Probe mit Konstruktionsmaterialien (Zement) angezeigt, welche sich nicht mehr auf In situ-Grundwasserbedingungen korrigieren lässt.

Für die anderen Proben aus den Erdölbohrungen Berlingen-1 (BERt), Boswil-1 (BOS1), Fronhofen (FH103), Pfaffnau-1, Pfaffnau Süd-1 und Süd-5 (PF1t, PFS1, PFS5) können zumindest die chemisch konservativen Elemente und Isotope sowie die Mineralisation für eine Interpretation in Betracht gezogen werden. Die reaktiven Elemente und insbesondere das Karbonat- und Sulfatsystem (d.h. Redox) dürften nicht mit den In situ-Bedingungen übereinstimmen und müssen mit grossem Vorbehalt betrachtet werden. Ähnliches gilt für die neu ergänzten Proben aus den Brunnenerschliessungen bei Ehingen (EHIN-VOL) und Uttenweiler-Oberwachingen (UTTW-TBOW).

Die Proben aus den Mineralwasserbohrungen Eglisau sind generell von guter Qualität. Es bestehen aber Ungewissheiten bezüglich der Herkunft resp. in den Bohrungen stattfindenden möglichen Mischungen (lange Filterstrecken) des geförderten Tiefengrundwassers: Die Bohrung Eglisau 1 wurde 1821/22 nördlich des Rheins abgeteuft und durchfuhr bis 225 m Lithologien der USM und von 225 – 241 m solche vom liegenden Eozän und den Malmkalken. Das erste artesisch ausfliessende Wasser wurde von Cadisch (1937) dem Malm zugeschrieben. Später entnommene Grundwasserproben, insbesondere die hier berücksichtigte Probe von 1981 (EGL1), wurden von Schmassmann (1990) vermehrt der USM, aber mit möglichem Malm-Einfluss, zugeschrieben.

Ähnliches gilt für die Bohrung Eglisau 2, welche 1956/57 südlich des Rheins abgeteuft wurde und bis 229 m Tiefe Lithologien der USM, von 229 – 238 m solche des Eozäns und von 238 – 562 m solche des Malms durchfuhr (Cadisch 1959). Erste Wasserproben wurden während des Bohrvorgangs bei 120 m, 150 m, 155 m und 237.5 – 252 m Tiefe entnommen, wobei die Mineralisation des Wassers von 2'393 mg/L in 120 m Tiefe auf 3'596 mg/L zunimmt (1959). Weitere Teilanalysen von während des Bohrvorgangs entnommenen Wasserproben wiesen eine Mineralisation von 7'750 mg/L in 300 m Tiefe, 8'528 mg/L in 340 m Tiefe und 7'467 mg/L in 400 m Tiefe auf, wobei der höchste Chloridgehalt von 4'567 mg/L in 340 m Tiefe beobachtet wurde. Dieses von Gübeli (1959) als "starke subthermale Schwefelquelle mit ca. 10 g/L Mineralisation" bezeichnete Na-Cl-Typ Wasser aus dem Malm-Aquifer führte über 100 mg/L Schwefelwasserstoff, 3.5 mg/L Iodid und 5.4 mg/L Fluorid. Ab 426 m Tiefe wurde ein Gasvorkommen (46.5 % Methan, 0.1 % Schwefelwasserstoff) erschlossen. Wegen dieses Gasaustritts wurde die Bohrung nach Erreichen der Endteufe von 562 m im Tiefenbereich von 562 – 261.5 m mit Spezialzement und Baryt aufgefüllt und oberhalb eine Filterstrecke bis Top Malm installiert (Cadisch 1959, Gübeli 1959). In dieser befinden sich die Hauptwasserzutritte zwischen 106 und 118 m und v.a. zwischen 152 und 176 m Tiefe.

Die am 16.09.1956 von der Bohrung Eglisau 2 entnommene Probe von artesisch auslaufendem Grundwasser aus 237.5 – 252 m Tiefe wurde zumindest teilweise dem Malm zugeschrieben (Cadisch 1959, Gübeli 1959, Traber et al. 2002) und wird auch hier so behandelt (vgl. Kap. 5). Bei den Wasserproben, welche nach der Verfüllung und dem Einbau der Filterstrecke entnommen wurden, handelt es sich vorwiegend um USM-Tiefengrundwasser mit einem möglichen Malm-Einfluss (Schmassmann 1990). Dies trifft auch auf die hier berücksichtigte Probe von 1985 (EGL2) zu.

Die jüngsten Bohrungen Eglisau 3 und 4 (EGL3 und EGL4) wurden ebenfalls südlich des Rheins, aber nur bis in die USM abgeteuft (185 und 211 m Tiefe). Das dort geförderte Tiefengrundwasser entspringt der USM, was aber eine mögliche grossräumigere Verbindung zum Malm nicht ausschliessen lässt (Schmassmann 1990).

In der Unteren Süsswassermolasse zeigen die tiefen Grundwässer generell eine Abhängigkeit des chemischen Wassertyps und Mineralisationsgrads von der geographischen Lage (vgl. Beil. 4.1 bis 4.4) und der Tiefe ihres Auftretens (vgl. Fig. 4-1 und Tab. 4-1). Im Randbereich des nordöstlichen Molassebeckens von Baden-Württemberg ist Frischwasser des Na-HCO₃-Typs mit einer Mineralisation von rund 500 mg/L vorhanden (Ehingen, EHIN-VOL und Uttenweiler-Oberwachingen, UTTW-TBOW). Westlich des Untersuchungsgebiets im Oberrheingraben tritt ein schwach mineralisiertes Grundwasser des generellen Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typs mit einer Mineralisation von 1'584 mg/L auf (Steinenstadt, STE). Innerhalb des Untersuchungsgebiets treten mit zunehmender Überdeckung der USM nur noch stark mineralisierte und saline Grundwässer vom Na-Cl-Typ auf. Die erhöhte Mineralisation von bis zu ca. 30 g/L (Tab. 4-4) zeigt hierbei eine einheitliche Charakteristik (Fig. 4-6 und 4-7) und eine Abhängigkeit von der Entnahmetiefe (s. Kap. 4.5).

Belastbare Aussagen bezüglich des Karbonatsystems lassen sich für die qualitativ guten Analysen der Mineralwasserbohrungen Eglisau (EGL1-4) und der Sondierbohrung Schafisheim (SHA) treffen. Diese Na-Cl-Typ Grundwässer mit Mineralisationen von rund 2.9 - 8.8 g/L weisen gemessene pH-Werte im basischen Bereich von 8.1 - 8.5 auf. Die aus der gemessenen Alkalität berechneten Gehalte an DIC variieren in einem engen Bereich zwischen 2.5 und 3.9 mmol/L und sind damit deutlich niedriger als bei den oberflächennahen USM-Grundwässern und Grundwässern aus der OSM und OMM. Mit den gemessenen Parametern berechnet sich für all diese Grundwässer eine leichte bis starke (SHA) Übersättigung an Calcit infolge von CO₂-Entgasung bei der Probenentnahme. Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht ergeben sich TIC_{SAT}-Gehalte zwischen 2.6 und 3.9 mmol/L und korrespondierende Partialdrücke für CO₂ von $10^{-1.76}$ bis $10^{-3.00}$ bar (log P_{CO2} = -1.76 bis -3.00).

Analysen von $\delta^{13}C_{DIC}$ liegen für die Na-Cl-Typ Grundwässer von Eglisau (EGL1) und Schafisheim (SHA) und die Na-HCO₃-Typ Grundwässer von Ehingen (EHIN-VOL) und Uttenweiler-Oberwachingen (UTTW-TBOW) vor. Unabhängig von Mineralisation und chemischem Typ liegen die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte in einem recht engen Bereich von -7-4 ‰ bis -10.2 ‰ VPDB und EHIN-VOL (-7.4 ‰ VPDB) und sind gegenüber den oberflächennahen Grundwässern entsprechend ihrer fortgeschrittenen Entwicklung weniger negativ. Die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte der tiefen USM-Grundwässer sind denjenigen der Tiefenwässer in der OSM sehr ähnlich, aber deutlich weniger an ¹³C angereichert (d.h. negativer) als diejenigen der Tiefenwässer in der OMM (vgl. Tab. 4-6).

Fehlende Sauerstoffgehalte und negative Redoxpotenziale von -126 bis -360 mV (Ag/AgCl; 50 bis -160 mV SHE) für die Na-Cl-Typ Grundwässer von Eglisau und Schafisheim weisen auf stark reduzierende Bedingungen hin. Dies wird weiter durch die gemessenen Gehalte von zweiwertigem Eisen und messbaren (tiefen) Gehalten an Schwefelwasserstoff (H₂S) und Methan (CH₄) unterstützt.

Alle Na-Cl-Typ Grundwässer der USM sind weiter charakterisiert durch ihre vergleichbar hohen Gehalte an Bromid und Iodid, wobei diese mit dem Chloridgehalt korrelieren (s. Kap. 4.5).

4.3 Infiltrationsbedingungen

4.3.1 Oberflächennahe Grundwässer

Unter Berücksichtigung der im Untersuchungsgebiet relevanten Höheneffekte fällt die Zusammensetzung der stabilen Isotope von Wasser ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$) aller oberflächennahen Grundwässer (< 100 m Tiefe) vom Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ aus den drei Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM in den Bereich von anderen rezenten Grundwässern (Fig. 4-8, Beil. 4.9). An Lokalitäten, wo zusätzlich korrespondierende Edelgasuntersuchungen durchgeführt wurden (z.B. USM: Probe OEPF-BB; Fig. 4-9), weisen die daraus erhaltenen Neubildungstemperaturen auf eine Infiltration unter klimatischen Bedingungen ähnlich den heutigen hin.



Fig. 4-8: δ²H vs. δ¹⁸O von Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.
 Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL) und die Region Jura-Ost (JO-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991) und Tang (2018) und der Bereich rezenter, oberflächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010).
Mit ansteigender Tiefe und unter Berücksichtigung radiogener Isotope und Edelgasdaten (s. Kap. 4.4) sind in weiter entwickelten Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern aus der USM im Raum Konstanz – Singen Zumischungsanteile von Komponenten mit einer Neubildung unter kaltzeitlichen klimatischen Bedingungen erkennbar (z.B. Raum Konstanz – Singen, Baden-Württemberg: Bankholzen, BAHO-QFTB; Horn, HORN-TB; Nettenbach, NETT-TB; Tab. 4-5). In allen drei Molasse-Einheiten weisen die noch etwas tiefer liegenden, aber immer noch oberflächennahen Na-HCO₃-Typ Grundwässer deutlich negativere δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte auf und weisen auf komplexe Mischwassersysteme hin. Dies trifft z.B. für den auf einer Insel im Bodensee liegenden Brunnen bei Reichenau (REAU-NBR) und auch für den Brunnen Nussdorf in Überlingen (UEBL-NUS2) zu, wo die niedrigen δ^{18} O/ δ^{2} H-Werte und Edelgas-Infiltrationstemperaturen (Fig. 4-8 und 4-9) wahrscheinlich durch Anteile von zugemischtem Bodenseewasser bedingt sind.



Fig. 4-9: Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT, Kr-Xe) vs. δ^{18} O von Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.

Oberflächennahe Grundwässer sind durch die Proben OEPF-BB, REAU-NBR und UEBL-NUS2 dargestellt.

4.3.2 Tiefe Grundwässer

4.3.2.1 Obere Süsswassermolasse (OSM)

Die Zusammensetzung der stabilen Isotope von Wasser der tiefen Grundwässer scheint – unter Berücksichtigung der kleinen Datenmenge – eine geographische Abhängigkeit zu zeigen: Na-HCO₃-Typ Grundwässer in der OSM am und östlich des Bodensees (Friedrichshafen, FRHA-TB2; Ravensburg, RAVE-BRÄ, gerade ausserhalb des Untersuchungsgebiets) sind durch niedrige $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte (< -11 resp. < -80 ‰) bzw. einer tiefen Lage auf den Meteorischen Wasserlinien gekennzeichnet (Fig. 4-8, Fig. 4-1 und Beil. 4.9). Die Isotopendaten weisen für diese Grundwässer somit auf Bildungsbedingungen unter kaltzeitlichem Klima (Pleistozän) hin.

Demgegenüber zeigt das Grundwasser aus der Sondierbohrung Uetliberg (UET) eine an ¹⁸O und ²H angereicherte Isotopenzusammensetzung im Bereich heutiger Klimabedingungen (Fig. 4-8). In Kombination mit den Daten der radiogenen Isotope, Edelgase und chemischen Entwicklung ergibt sich für dieses Grundwasser eine Mischung von zwei, wenn nicht drei Komponenten. Hierbei sind neben Grundwasseranteilen mit Prägung von klimatischen Bedingungen ähnlich den heutigen auch Mischungskomponenten beteiligt, die unter kaltzeitlichen Bildungsbedingungen infiltriert wurden und solche, welche eine Annäherung an die stark mineralisierten Tiefenwässer der OMM und USM anzeigen. Ersteres wird durch die Edelgasuntersuchungen und die niedrige Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT; Fig. 4-9) angezeigt und letzteres durch die Lage des $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaars leicht rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie (Fig. 4-8). Der geringe Cl-Gehalt des Grundwassers von Uetliberg (UET) von nur gerade 8 mg/L schliesst aber eine signifikante Zumischung von stark mineralisierten Tiefenwässern aus. Aber auch die Edelgasdaten sind nicht unbeschränkt belastbar, da die Probe UET während der Beprobung einer starken Entgasung unterworfen war. Dies wird durch die mit den gemessenen Daten berechnete starke Übersättigung an Calcit (SI_{Calcit} = 0.65) mit entsprechendem atmosphärischem P_{CO2} angezeigt. Inwieweit diese Entgasung auch die Edelgasprobe beeinflusste, ist nicht bekannt. Die berechnete niedrige Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 4-9) scheint deshalb für die quantitative Betrachtung der Mischungskomponenten weniger belastbar als die aufgrund der Wasserisotope gemachten Aussagen bezüglich Infiltration der Hauptkomponente unter klimatischen Bedingungen ähnlich den heutigen. Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte dieses Mischwassers vom Uetliberg weisen somit zusammen mit der Absenz von messbarem ¹⁴C und dem erhöhten He-Gehalt (vgl. Kap. 4.4) auf eine Infiltration der Hauptkomponente unter warmen klimatischen Bedingungen während des Pleistozäns hin, wobei eine spätere Mischung mit kaltzeitlich infiltriertem Wasser nicht ausgeschlossen werden kann.

4.3.2.2 Obere Meeresmolasse (OMM)

Die gering mineralisierten, tiefen Ca-Mg-HCO₃-Typ und v.a. Na-HCO₃-Typ OMM-Grundwässer zeigen durchweg niedrige δ^{18} O/ δ^{2} H-Werte (< -11 ‰ resp. < -80 ‰) bzw. eine tiefe Lage auf den Meteorischen Wasserlinien (Fig. 4-8, Beil. 4.9) an. Dabei ergibt sich eine gewisse Zonierung zu negativeren δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaaren in Nord-Süd-Richtung von der Donau in Richtung Friedrichshafen/Bregenz ausserhalb des Untersuchungsgebiets und in Ost-West-Richtung von östlich des Bodensees (Meersburg, MEBU-TB1 und Uhldingen, UHLD-BIRB) zum Raum Konstanz – Singen, wo die niedrigsten δ^{18} O- und δ^{2} H-Signaturen auftreten (Konstanz, KON-MAIN, KON-TWB sowie Kreuzlingen, KRE-GB; vgl. auch Fig. 4-11). Die Wasserisotope weisen für diese Grundwässer auf eine kaltzeitliche Infiltration hin. Ähnlich wie in der chemischen Zusammensetzung zeigt auch die Isotopensignatur eine gewisse Tiefenabhängigkeit, wie dies z.B. in der Thermalwasserbohrung Friedrichshafen (FRHA-TB1) und in den nebeneinander gelegenen Brunnen 12 und 13 von Kisslegg (KISSL-BR12, KISSL-BR13) vorliegt (s. unten). Die Edelgasuntersuchungen zeigen für diese Na-HCO₃-Typ Grundwässer ebenfalls niedrige Neubildungstemperaturen (Fig. 4-9) an. Die hieraus abzuleitenden Bildungsbedingungen der Na-HCO₃-Typ Grundwässer weisen somit auf eine Dominanz durch kaltzeitliche Bedingungen (Pleistozän) in der OMM im Untersuchungsgebiet hin.

Das aus ähnlicher Tiefe wie die Grundwässer von Friedrichshafen (FRHA-TB1) und Kisslegg (KISSL-BR12) stammende, aber höher mineralisierte Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser aus der Thermalwasserbohrung Aqui bei Zürich (AQU) weist ebenfalls ein deutlich niedrigeres $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar auf. Zusammen mit den Edelgasen lässt dies auf eine hauptsächlich kaltzeitliche Infiltration schliessen (Fig. 4-8 und 4-9). Demgegenüber zeigen die aus noch grösserer Tiefe stammenden Na-Cl- und Na-[HCO₃/ SO₄/Cl]-Typ Grundwässer aus den Thermalwasser- und Brunnenerschliessungen Tiefenbrunnen (TIB) bei Zürich und Kisslegg (KISSL-BR13) östlich des Bodensees höhere $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte, welche rechts der GMWL zu liegen kommen (Fig. 4-8). Die Edelgasuntersuchungen weisen – unter Berücksichtigung der Unsicherheiten – für diese Grundwässer deutlich höhere Neubildungstemperaturen auf (Fig. 4-9). Eine Zwischenstellung nimmt dabei das ebenfalls tiefe Grundwasser aus den Baltringer Schichten in der Thermalwasserbohrung Friedrichshafen (FRHA-TB1) ein, welches zwar an ¹⁸O und ²H angereichert ist, aber noch auf die GMWL zu liegen kommt (Fig. 4-8) und auch bezüglich der Edelgastemperatur zwischen den beiden anderen Gruppen liegt (Fig. 4-9).

In Übereinstimmung mit der chemischen Zusammensetzung (z.B. Br/Cl, Na/Cl; s. Kap. 4.5) sind in den Grundwässern mit deutlich angereicherten $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten Anteile von Komponenten brackisch-mariner Herkunft aus dem umgebenden OMM-Aquifergestein wahrscheinlich. Auffällig ist hier jedoch die unterschiedliche Lage der Analysedaten der verschiedenen Lokalitäten in den $\delta^{18}O/\delta^2$ H- bzw. Br/Cl-Diagrammen (vgl. Fig. 4-8 und 4-19), was auf komplexe Mehrkomponenten-Mischungen und mögliche Beeinflussungen durch Isotopenaustauschprozesse hinweist.

4.3.2.3 Untere Süsswassermolasse (USM)

Die niedrig mineralisierten Na-HCO₃-Typ Frischwässer aus dem nordöstlichen Randbereich der USM-Verbreitung im süddeutschen Molassebecken (Ehingen, EHIN-VOL und Uttenweiler-Oberwachingen, UTT-TBOW) zeigen relativ niedrige $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Werte, die auf massgebliche Anteile von kaltzeitlich gebildeten Komponenten verweisen (Fig. 4-8, Tab. 4-6).

Die schwach bis stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer der Brunnenerschliessungen von Eglisau sowie der Bohrungen Schafisheim (SHA) und Fronhofen (FH103) sind durch $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare charakterisiert, welche an ¹⁸O und ²H unterschiedlich stark angereichert sind und deutlich rechts der GMWL liegen (Fig. 4-8). Während zwischen Schafisheim und Fronhofen eine Tiefenabhängigkeit der Isotopenanreicherung vorhanden zu sein scheint, ist dies bei den Grundwässern aus den Mineralwasserbohrungen in Eglisau (EGL1-4) nicht ersichtlich (vgl. Tab. 4-1 und 4-6).

Die Isotopensignaturen dieser tiefen Na-Cl-Typ Grundwässer deuten aber auch für die USM auf Komponenten mit brackisch-mariner Herkunft hin (Fig. 4-10). Solche Komponenten sind konsistent mit der chemischen Zusammensetzung dieser Wässer, wie z.B. Br/Cl-Verhältnisse, welche auf die Meerwasserverdünnungslinie zu liegen kommen (s. Fig. 4-19). Ähnlich zu den tiefen OMM-Grundwässern sind wiederum verschiedenartige Lagen der Analysedaten der verschiedenen Lokalitäten in den $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ - bzw. Br/Cl-Diagrammen zu verzeichnen, die auf komplexe Mehrkomponenten-Mischungen und/oder Beeinflussungen durch Isotopenaustauschprozesse hinweisen.

Die Gemeinsamkeiten bei den angereicherten $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten und in der hydrochemischen Zusammensetzung der schwach bis stark mineralisierten Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer aus der USM (d.h. Eglisau, EGL1 bis 4, Schafisheim, SHA und Fronhofen, FH103) und der schwach mineralisierten Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Tiefengrundwässer aus der OMM (Tiefenbrunnen, TIB und Kisslegg, KISSL-BR13) ergeben eine plausible Korrelation, die auf eine Mischung von brackisch-marinen und meteorischen Endgliedern hinweist (Fig. 4-10). Aufgrund der durch Extrapolation abgeleiteten Lage des meteorischen Endglieds deutet sich für die an den Proben mehrheitlich beteiligte meteorische Mischungskomponente eine Bildung unter kaltzeitlichen Bedingungen an ($\delta^{18}O < -11 \%$ resp. $\delta^2H < -80 \%$; vgl. Fig. 4-10).



Fig. 4-10: δ²H vs. δ¹⁸O von Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM. Eingezeichnet ist auch die Mischungskorrelation aus den Na-Cl-Typ Grundwässern für brackisch-marine Endglieder.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL) und die Region Jura-Ost (JO-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991) und Tang (2018) und der Bereich rezenter, oberflächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010).



Fig. 4-11: Lageplan mit Darstellung der Bildungsbedingungen von Grundwässern in den Molasseeinheiten OSM, USM und OMM auf Grundlage der Isotopen- und Edelgasdaten.

Für das Untersuchungsgebiet finden sich detaillierte Darstellungen in den Beilagen.

4.4 Verweilzeiten im Untergrund

Die hier diskutierten Verweilzeiten von Tiefengrundwässern aus den Molasseeinheiten basieren für die in Schmassmann (1990) beschriebenen Lokalitäten (vgl. Tabelle 4-1in Schmassmann 1990, NTB 88-07) auf den Interpretationen aus Pearson et al. (1991) und Traber et al. (2002) und wurden – falls nötig – modifiziert. Zu Vergleichszwecken wurde dieser Datensatz mit umfangreichen Datensätzen v.a. mit Daten für Isotopen- und Edelgasuntersuchungen aus dem süddeutschen Raum erweitert (Interreg IIIA 2008, BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991; unpublizierte Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994). Für diese neu in den Datensatz aufgenommenen Lokalitäten im Raum Konstanz und den Gebieten östlich des Untersuchungsgebiets in Baden-Württemberg stellt die nachfolgende Ausführung über Verweilzeiten eine Zusammenfassung aus den Projektberichten von Interreg IIIA (2008) und BLFW & GLA Baden-Württemberg (1991) dar.

Bei der Interpretation der Isotopentracerdaten wurden – soweit vorhanden – in einem ersten Schritt die Jungwasseranteile (Verweilzeit Jahre bis Jahrzehnte) und deren mittlere Verweilzeit untersucht. Der Jungwasseranteil wurde dabei aufgrund der an der Wasserprobe gemessenen ³H-Aktivität definiert. Für die Auswertung der ³H-Daten wurden das Exponentialmodell sowie eine regionale Tritium-Inputfunktion (Nordschweiz/Süd-Baden-Württemberg; vgl. Fig. 2-2 und Interreg IIIA 2008) verwendet, die als repräsentativ für das Untersuchungsgebiet anzusehen ist. Soweit an den Lokalitäten Mehrfachuntersuchungen von ³H- bzw. ¹⁸O-Gehalten im Gesamtdatensatz enthalten sind, wurden diese zur Absicherung der Interpretation (sehr junge Grundwässer, Stabilität von Mischwassersystemen mit Beteiligung älterer Komponenten) berücksichtigt.

In einem zweiten Schritt wurden die Ergebnisse von ³⁹Ar- und ¹⁴C_{DIC}-Untersuchungen zur Abschätzung von Anteilen älterer (Verweilzeit mehrere Jahrzehnte bis Jahrhunderte; Piston-Flow-Modell) und alter (Verweilzeit von Jahrtausenden; Piston-Flow-Modell) Grundwasserkomponenten benutzt. Bei der Interpretation (Anteile und Verweilzeit) wurden die vorhandenen Jungwasseranteile, die analysierten DIC- bzw. auf Calcit-Gleichgewicht berechneten TIC_{SAT}-Gehalte, die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte, die Bildungsbedingungen ($\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Signatur, Edelgas-Neubildungstemperaturen) und die Gehalte an gelöstem Helium und Argon berücksichtigt.

4.4.1 Oberflächennahe Grundwässer (Infiltration)

Die oberflächennahe Grundwasserführung der betrachteten Molasse-Einheiten (OSM, OMM, USM) ist nach den Ergebnissen der Untersuchungen von Tritium (³H) zumeist durch Zirkulationszeiten von einigen Monaten bis wenigen Jahrzehnten bestimmt (Tab. 4-5).

Mit zunehmender Tiefe sind in der OSM und OMM steigende bzw. bestimmende Anteile von älteren, ³H-freien – in ihrer Altersstruktur jedoch nicht näher erfasste – Grundwasserkomponenten zu verzeichnen. In einigen Fällen zeigen hier die vorhandenen $\delta^{13}C_{DIC}$ – ¹⁴ C_{DIC} -Untersuchungsdaten (z.B. OSM: Reichenau, REAU-NBR und OMM: Überlingen, UEBL-NUS2; Fig. 4-12) und die $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte die Beteiligung von Komponenten mit Zirkulationszeiten von mehreren Tausend Jahren bzw. kaltzeitlichen Bildungsbedingungen an (Tab. 4-5, Fig. 4-11).

In der USM sind in der gering mineralisierten Grundwasserführung des Randbereichs östlich des Untersuchungsgebiets nach den $\delta^{13}C_{DIC}$ – $^{14}C_{DIC}$ -Ergebnissen (Fig. 4-12) zusammen mit $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Wertepaaren im heutigen Niederschlagsbereich (Fig. 4-8 und 4-11) in gewissen Regionen auch Komponenten mit Verweilzeiten im Bereich von einigen Tausend Jahren beteiligt (Zwei-Komponenten-Mischungssystem; z.B. Erbach, ERBA-BDR und Öpfingen, OEPF-BB).

Tab. 4-5:Isotopendaten und Alterszusammensetzung oberflächennaher Grundwässer aus den
Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.

MVZ: Mittlere Verweilzeit, EM: Exponentialmodell, ? = aufgrund der vorhandenen Daten nicht weiter bestimmbar. 2 Komp.: Zwei-Komponenten-Mischungssystem.

Lokalität	Stellencode	Datum	H _£	н	⁸⁵ Kr	н	Anteil junges GW	MVZ (EM)	³⁹ Ar	н	Anteil älteres GW	8 ¹³ C	¹⁴ C	н	Anteil altes GW	¹⁴ C- Ver- weilzeit	8 ² H	δ ¹⁸ Ο	
		1	E	5	[dpm/c	c Kr]	[%]	[a]	[% mc	[.bc	[%]	[‰ VPDB]	[% m	od.]	[%]	[a]	[%º V	[WOM3	-
Obere Süsswassermolasse (OSM)																			
Bankholzen Hofacker: Tiefbrunnen	BAHO-QFTB	22.08.2006	0.9	0.3			< 10								÷		-76.1	-10.65	
Bözberg: gefasste Quelle	BZBQ01	14.09.2017	7.3	0.5			100	< 5							0		-70.8	-9.94	
Gundholzen: Tiefbrunnen Gaienhofen	GUND-TB	22.08.2006	11.2	1.1			< 100	ć							÷		-73.6	-10.18	
Hemmenhofen: Tiefbrunnen	HEMM-TBR	22.08.2006	11.8	1.1			< 100	ż							ż		-71.7	-10.22	
Hom: Tiefbrunnen	HORN-TB	22.08.2006	2.7	0.7			< 20	~							¢.		-73.6	-10.07	
Nettenbach: Tiefbrunnen	NETT-TB	22.08.2006	2.6	-			< 20	ż							ć		-75.8	-10.69	
Ravensburg: Br. Riesenhof	RAVE-BRI	11.11.1993	-	0.3			< 10					-11.9	38.2	0.6	> 90	< 5'000	-73.6	-10.53	
Reichenau: Neuer Brunnen	REAU-NBR	21.03.1983	24				< 70	< 5				-7.8	15.2		> 30	2 Komp.	-86.3	-12.09	
Reichenau: Neuer Brunnen	REAU-NBR	10.10.1994	6.4	0.4			< 40	< 5							÷		-96.4	-13.25	
Schwarzenberg: Mineralquelle	SWB	21.07.1982	86.8	9			< 100	ż							ż		-71.6	-10.16	
Stahringen: Brunnen Sohnäcker	STAH-BR	22.08.2006	15.3	1			< 100	ż							ż		-70.6	-9.87	
Zeihen: gefasste Quelle	ZEIQ10	14.09.2017	8.1	0.8			100	< 5							0		-69.5	-9.77	
Obere Meeresmolasse (OMM)																			
Dettenbergtunnel	DET	02.07.1986	1	0.7			< 10								ż		-71.6	-10.01	
Sauldorf: Neuer Brunnen Roth	SAUL-NBR	12.10.1982	4	0.6			< 10					-10.9	39.6	2.4	> 90	< 5'000		-9.94	
Überlingen: Brunnen 2 Nussdorf	UEBL-NUS2	22.11.1993	< 0.8	0.8			0					-7.5	7.8	0.5	100	> 11'700	-85.8	-12.09	
Untere Süsswassermolasse (USM)																			
Attisholz: Badquelle	ATT	09.09.1981	68.1	4.5			100	< 5							ż		-72.6	-10.12	
Erbach: Brunnen Donaurieden	ERBA-BDR	25.09.1984	< 0.7	0.7			0					-11.6	12.9		100	< 11'700	-70.7	-10.03	
Fulenbach: Aarentränki	FUL	14.07.1981	87	5.7			100	< 5							ż		-76.6	-10.55	
Gränichen: Badquelle I	GRÄ	26.11.1981	68.1	4.5			< 100	?							ż		-71.8	-10.11	
Oberdischingen	ODIS-BB	20.09.1984	28.2	0.7			< 100	ż				-12	52		ż	< 1'000	-69.4	-9.89	
Oberdischingen: Arteser	ODIS-ART	13.10.1982	32.5	3			< 80	?				-11.8	52	2.9	> 20	< 1'000		-9.82	
Öpfingen: Brunnenbohr. 104.6 m	OEPF-BB	20.09.1984	< 2	2			< 10					-10.3	10.7		> 90	< 11'700	-70.4	-9.93	
Schönenbuch: GW-Fass. Kappelenmatt	SÖN	06.02.1984	-	0.6			< 10								ć		-64.1	-8.93	



Fig. 4-12: ${}^{14}C_{DIC}$ vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.

4.4.2 Tiefe Grundwässer

4.4.2.1 Obere Süsswassermolasse (OSM)

Die tief liegende OSM-Grundwasserführung zeigt eine nur untergeordnete bzw. keine relevante Beteiligung von Komponenten mit kurzen Zirkulationszeiten an. Mit ansteigender Tiefe sind ältere, ³H-freie Grundwasserkomponenten bestimmend. Soweit Daten aus $\delta^{13}C_{DIC}$ – ¹⁴C_{DIC}-Untersuchungen (Fig. 4-12 und Tab. 4-6) vorhanden sind, deuten diese in Kombination mit den jeweiligen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten (Fig. 4-8) auf Zirkulationszeiten von > 11'700 Jahren mit Anteilen von kaltzeitlich (z.B. Ravensburg, RAVE-BRÄ) oder warmzeitlich gebildeten Hauptkomponenten (z.B. Uetliberg, UET) östlich und westlich des Bodensees hin. Für das OSM-Grundwasser von Uetliberg (UET) weisen zudem die hohen He-Gehalte auf eine sehr lange Verweilzeit der Hauptkomponente hin (s. Kap. 4.4.2.4).

4.4.2.2 Obere Meeresmolasse (OMM)

Die gering mineralisierten Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer weisen nur in Einzelfällen (z.B. Dietenheim, SCHW-DIH1, östlich und ausserhalb des Untersuchungsgebiets; vgl. Fig. 4-1) messbare Tritiumgehalte auf, die Jungwasseranteile anzeigen (vgl. Tab. 4-3). Für das ebenfalls östlich des Untersuchungsgebiets gelegene Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwasser von Bad Schussenried (TB Sattenbeuren, BSCR-TBSB) weisen die $\delta^{13}C_{DIC}$ – ¹⁴C_{DIC}-Beziehungen in Zusammenhang mit den Wasserisotopen auf ein Zwei-Komponenten-Mischungssystem hin (Tab. 4-6), wobei die alte Komponente im Zirkulationszeitenbereich von wenigen Tausend Jahren einzuordnen ist.

Tab. 4-6:Isotopendaten und Alterszusammensetzung tiefer Grundwässer aus den Molasse-
Einheiten OSM, OMM und USM.

MVZ: Mittlere Verweilzeit, EM: Exponentialmodell, ? = aufgrund der vorhandenen Daten nicht weiter bestimmbar. 2 Komp.: Zwei-Komponenten-Mischungssystem. Analysewerte in Klammern *kursiv* werden aufgrund mangelnder Qualität (stark kontaminiert) nicht oder nur mit Vorbehalt weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellencode	Datum	Ηε	н	⁸⁵ Kr	± Ant jung GV	es 39Ar	+ 	unteil lteres GW	δ ¹³ C	¹⁴ C	н	Anteil altes GW	¹⁴ C- Ver- weilzeit	8 ² H	δ ¹⁸ Ο
			[T	5	[dpm/cc]	Kr] [%] [% m	d.]	[%]	[% VPDB]	[% mc	od. }	[%]	[a]	[%º VS	[wow]
Obere Süsswassermolasse (OSM)						-	-									
Ravensburg: Bräuhaus	RAVE-BRÄ	11.11.1993	1.2	0.4		< 1	0			-8.1	7.7	0.5	> 90	> 11'700	-87.6	-12.16
Friedrichshafen: Therm.wasserbohr. 2	FRHA-TB2	20.02.2001	< 0.6	0.6		0							ż		-97.5	-13.40
Uetliberg: Sondierbohrung	UET	09.05.2005	< 0.6	0.6		0				-7.8	< 2.0	2	100	2 Komp.	-68.9	-9.50
Obere Meeresmolasse (OMM)																
Bad Schussenried	SCHU-BAD	24.11.1993	< 0.2	0.2		0				-9.9	7.2	0.4	100	> 11'700	-80.7	-11.40
Bad Schussenried: TB Sattenbeuren	BSCR-TBSB	24.11.1993	< 0.2	0.2		0				-11.4	23.4	0.6	100	2 Komp.	-73.1	-10.36
Bad Waldsee: GB-1	BWAL-GB1	23.11.1993	< 0.2	0.2		0				-4.1	< 0.4	0.4	100	> 11'700	-83.2	-11.60
Bad Wurzach (Baltringer Schichten)	WURZ-BAD	12.08.1994	< 0.5	0.5		0				-8.7	< 2	7	100	> 11'700	-90.6	-12.55
Bad Wurzach (Basissandstein)	WURZ-BAD	17.07.1995	< 1	1		0				-4.4	$\stackrel{\scriptstyle \wedge}{}$	1	100	> 11'700	-86.1	-11.70
Dietenheim: Brunnen 1	SCHW-DIH1	24.06.87	4			0							52		-71.0	-10.13
Dietenbronn: Bunnen 3	SCHW-DIB3	02.05.85	<0.7	0.7		0							22		-69.4	-9.94
Friedrichshafen: TWB 1 (Baltr. Sch.)	FRHA-TB1	26.05.2000	< 0.6	0.6		0				-4.9	< 3	m	100	> 11'700	-81.9	-11.48
Friedrichshafen: TWB 1 (Basissst.)	FRHA-TB1	09.05.2000	< 0.6	0.6		0				-3.2	< 3	ε	100	> 11'700	-73.1	-10.33
Kisslegg: Brunnen 12	KISSL-BR12	23.11.1993	< 0.6	0.6		0				-4.6	< 0.5	0.5	100	> 11'700	-79.4	-11.13
Kisslegg: Brunnen 13	KISSL-BR13	23.11.1993	< 0.2	0.2		0				-3.2	< 0.4	0.4	100	2 Komp.	-66.5	-7.94
Konstanz: Bohrung Insel Mainau	KON-MAIN	08.11.1993	< 0.6	0.6		0				-3.8	< 0.2	0.2	100	> 11'700	-95.2	-13.39
Konstanz: Thermalwasserbohrung	KON-TWB	22.11.1993	< 0.4	0.4		0				-2.9	< 0.7	0.7	100	> 11'700	-90.9	-12.69
Geothermiebohrung Kreuzlingen II	KRE-GB	10.10.1994	< 0.4	0.4		0				-2.9	< 1.5	1.5	100	> 11'700	-93.2	-12.95
Meersburg: TB 1	MEBU-TB1	11.10.1994	< 0.5	0.5		0				-4.7	< 1.3	1.3	100	> 11'700	-91.9	-12.76
Ravensburg: TB-1	RAV-TB1	07.07.1983	< 0.6	0.6		0				(-4.7)	(0.8)	(0.8)	100	> 11'700		-12.22
Ravensburg: TB-1	RAV-TB1	11.11.1993	< 0.5	0.5		0				-2.5	< 0.4	0.4	100	> 11'700	-87.6	-12.13
Thermalwasserbohr. Tiefenbrunnen	TIB	21.07.1981	< 0.7	0.7		0				-3.1	< 2.2	2.2	100	> 11'700	-73.6	-9.04
Thermalwasserbohr. Tiefenbrunnen	TIB	30.10.1982	< 0.9	0.9	< 0.2 0	.2 0	< 16		0				ż		-71.6	-9.14
Thermalwasserbrunnen Aqui	AQU	21.07.1981	< 0.7	0.7	0.09	0	< 4.7		0	-3	< 1.3	1.3	100	> 11'700	-88.0	-11.89
Thermalwasserbrunnen Aqui	AQU	08.05.1987			0.12 0.	04 0	< 6		0	-4.3	1.5		100	> 11'700		
Uhldingen: Brunnen Kloster Birnau	UHLD-BIRB	22.03.1983	0.5			0				-6.4	1.9		100	> 11'700	-91.3	-12.40
Uhldingen: Brunnen Kloster Birnau	UHLD-BIRB	08.11.1993	< 0.2	0.2		0				-5.4	0.8	0.3	100	> 11'700	-91.2	-12.63
Untere Süsswassermolasse (USM)																
Eglisau: Mineralwasserbohrung 1	EGL1	24.07.1981	< 0.7	0.7		0				-8.7	11.1	2.1	100	2 Komp.?	-74.8	-9.89
Eglisau: Mineralwasserbohrung 2	EGL2	14.08.1985	1.4	0.8		~	0						ż		-72.6	-9.35
Eglisau: Mineralwasserbohrung 4	EGL4	14.08.1985	< 1.6	1.6		0							ż		-71.9	-9.24
Eglisau:Mineralwasserbohrung 3	EGL3	27.03.1986	< 1.3	1.3		0							ż		-66.7	-8.21
Ehingen: Brunnen Volkersheim	EHIN-VOL	20.09.1984	< 0.7	0.7		0				-7.4	12.4		100	2 Komp.	-84.4	-11.82
Oberwachingen: TB	UTTW-TBOW	20.09.1984	< 0.7	0.7		0				-7.4	12.4		100	2 Komp.	-84.4	-11.82
Schafisheim: Sondierbohrung	SHA	20.12.1983	< 1.2	1.2		0				(-8.5)	(-40.5)	(-0.7)	100	kont. /2 Komp.	-61.7	-6.41

Die für die OMM-Tiefenzirkulation massgeblichen Grundwässer vom Na-HCO₃-Typ und die in grösserer Tiefe auftretenden Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer zeigen keine relevanten Tritiumgehalte und geringe bis nicht nachweisbare ¹⁴C_{DIC}-Gehalte bei hohen DIC- bzw. TIC_{SAT}-Gehalten. Parallel sind häufig an ¹³C angereicherte $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte im Bereich von ca. -5 bis -2.5 ‰ VPDB dokumentiert (Fig. 4-12). Diese Gleichgewichtseinstellung mit den marinen Karbonatmineralen des Gesteinsverbands weist für die tiefen OMM-Grundwässer auf lange Verweilzeiten im Untergrund hin. Dies wird auch durch die generell gegen Süden hin zunehmenden He-Gehalte von bis zu 3.9×10^{-5} ccSTP/g_{H2O} bestätigt (vgl. Kap. 4.4.2.4). Zusammen mit den sehr negativen, kaltzeitlichen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten (Fig. 4-8) der meisten dieser tiefen Grundwässer sind demnach Verweilzeiten von mehr als 11'700 Jahren als plausibel anzusehen. Eine für die Hauptkomponente noch grössere Verweilzeit dürfte an der Basis der OMM im mittleren Bodenseegebiet vorhanden sein, wie dies für das Na-HCO₃-Typ Grundwasser von Friedrichshafen (FRHA-TB1) aus dem Basissandstein durch die gleichen $\delta^{13}C_{DIC} - {}^{14}C_{DIC}$ -Beziehungen, aber warmzeitlichen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte und die hohen He-Gehalte angezeigt wird (vgl. Fig. 4-8, 4-12 und 4-15).

4.4.2.3 Untere Süsswassermolasse (USM)

Von den schwach bis stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässern, welche aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte als Mehrkomponenten-Mischungssysteme identifiziert wurden (vgl. Fig. 4-12), ist nur ein einziges zuverlässiges Ergebnis von $\delta^{13}C_{DIC}$ – ¹⁴C_{DIC}-Untersuchungen dokumentiert (Eglisau EGL1). Für dieses immer noch schwach mineralisierte Na-Cl-Typ Grundwasser deutet das¹⁴C_{DIC}-Ergebnis von 11.1 ± 2.1 pmc an, dass mindestens eine Zwei-, wahrscheinlicher aber eine Drei-Komponenten-Mischung einer geologisch gesehen jungen meteorischen Komponente, einer kaltzeitlich meteorischen Komponente und einer alten brackisch-marinen Komponente vorliegt. Da keines der Endglieder bekannt ist und keine Edelgas- und Radioisotopendaten vorhanden sind, erlauben die Daten einzig eine Aussage, dass auch die jüngste meteorische Komponente eine Verweilzeit im Bereich von mehreren Tausend Jahren aufweist.

Im zentraleren Molassebecken ist für das Na-Cl-Typ Grundwasser von Schafisheim (Probe SHA) der analysierte ¹⁴C_{DIC}-Wert (40.5 ± 0.7 pmc) unter Berücksichtigung des niedrigen DIC- bzw. TIC_{SAT}-Niveaus auf eine Beeinflussung durch Bohrspülung zurückzuführen (Schmassmann 1990, Pearson et al. 1991). Der hohe He-Gehalt (> 5.6×10^{-5} ccSTP/g_{H2O}; Balderer & Lehmann 1991), das hohe ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis (357; Rauber et al. 1991b) und das Vorhandensein von messbarem ³⁶Cl (16×10^8 Atome/L_{H2O}; Lehmann et al. 1991) in diesem Grundwasser weisen aber zumindest für eine Komponente auf eine Verweilzeit von mehreren 100'000 Jahren hin. Aufgrund des Ungleichgewichts zwischen berechneter In situ-Produktion und gemessenem ³⁶Cl schliessen Lehmann et al. (1991), dass ein grosser Teil des Chlorids im USM-Grundwasser von Schafisheim eine externe Herkunft aus tief liegenden Sedimenten mit einem hohen Neutronenfluss haben muss. Ein gewisser Anteil einer kaltzeitlichen Komponente in diesem Na-Cl-Typ Grundwasser wird durch den gegenüber brackisch-marinem Wasser deutlich geringeren Cl-Gehalt, der Extrapolation der $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte und mit Vorbehalt auch durch den zwar kontaminierten, aber dennoch möglicherweise vorhandenen ¹⁴C-DIC-Gehalt dieses Grundwassers angezeigt (vgl. Schmassmann 1990, Pearson 1991).

4.4.2.4 Helium in tiefen Grundwässern

Ergebnisse der He-Untersuchungen aus den Jahren 1982 bis 1984 sowie ab 2000 zeigen für die tiefen Grundwässer aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM fortschreitend durch Akkumulation von radiogenem Helium bestimmte Heliumgehalte bzw. ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse.

In der Sondierbohrung Uetliberg wurde die In situ-Produktion im Gestein und die Akkumulation von in situ produziertem He im Poren- und Grundwasser untersucht (Koroleva et al. 2007). Die Mittelwerte dieser Parameter sind in Tab. 2-4 aufgeführt. Die Untersuchungen zeigen, dass seit der Sedimentation (vor ca. 14.8 Ma) in der OSM durch den natürlichen radioaktiven Zerfall ein He-Gehalt von rund 6.1×10^{-6} ccSTP/ g_{Gestein} produziert wurde. Es konnte weiter aufgezeigt werden, dass durchschnittlich rund 80 % dieses in situ produzierten Heliums von den Mineralen in das Porenwasser abgegeben wurde (vgl. Tab. 2-4). Ohne Abtransport und externe Zufuhr hätte sich seit der Sedimentation der OSM im Porenwasser rund 1.3×10^{-4} ccSTP/g_{H2O} He ansammeln können. Diese maximale Akkumulation von He im Porenwasser ist nur rund zweimal so hoch, wie der im Grundwasser (Probe UET) gemessene He-Gehalt (6.5×10^{-5} ccSTP/g_{H20}, vgl. Fig. 4-13). Auch wenn sich aus Unkenntnis des He-Flusses aus den tiefer liegenden Sedimenten keine absoluten Altersangaben über das Grundwasser machen lassen, geben diese Daten doch einen qualitativen Hinweis auf die Verweilzeit, die benötigt wird, um die im Grundwasser gemessenen He-Gehalte zu erreichen. So würde ein Grundwasser in der OSM in 11'700 Jahren (Mindestverweilzeit abgeleitet von der ¹⁴C-Isotopie; vgl. Kap. 4.4.2.1) einen He-Gehalt von rund 1×10^{-7} ccSTP/g_{H20} durch In situ-Produktion erhalten. Dies sind drei Grössenordungen weniger als im Na-HCO3-Typ Grundwasser von Uetliberg (UET) gemessen wurde. Erst bei einer Verweilzeit von mehr als einer Million Jahren könnte die In situ-Produktion allein annährend so viel He produzieren, wie im Grundwasser gemessen wurde. Es gibt Hinweise, dass im schweizerischen Molassebecken der krustale Fluss von He durch die Grundwässer im Muschelkalk-Aquifer seit langer Zeit unterbrochen wird (vgl. Kap. 9.4.2). Dies könnte bedeuten, dass die aus der Tiefe zugeführte Menge an He nicht viel höher als die In situ-Produktion der Molasse-Sedimente ist. Die hohen He-Gehalte im Bereich von $> 10^{-5}$ ccSTP/g_{H20} bei gleichzeitig niedrigen Cl- und TDS-Gehalten im Grundwasser von Uetliberg (UET, Fig. 4-13 und 4-14) dürften also auf Verweilzeiten des Grundwassers in den Molasse-Sedimenten im Bereich von mehreren Hunderttausend Jahren hinweisen.

Bei den Na-HCO₃-Typ Grundwässern aus der OMM lassen die niedrigen Cl- und TDS-Gehalte und die wenig ausgeprägte Korrelation zwischen diesen Parametern und He (Fig. 4-13 und 4-14) eine Zufuhr von stark mineralisierten, He-reichen Tiefengrundwässern und/oder eine erhöhte Aufnahme von He aus anderen Lithologien, wie es z.B. für das Na-Cl-Typ Grundwasser von Tiefenbrunnen (TIB) beobachtet wird, als wenig wahrscheinlich erscheinen. Dagegen zeigt sich aber eine Korrelation zwischen der Zunahme der He-Gehalte auf bis zu > 10^{-5} ccSTP/g_{H20} und den δ^{18} O-Werten als Funktion des Abstands von den Infiltrationsgebieten (Fig. 4-15). Ein ähnliches Bild ergibt sich für die Beziehung zwischen den Gehalten von He und $^{14}C_{DIC}$. Diese Na-HCO₃-Typ Grundwässer aus der OMM mit den höchsten He-Gehalten im Raum Bodensee und östlich davon dürften also ebenfalls hohe mittlere Verweilzeiten im Bereich von Hunderttausenden von Jahren aufweisen. Dabei kann eine Mischung einer niedrig mineralisierten, älteren, kaltzeitlichen (Friedrichshafen, FRHA-TB1, Baltringer Schichten und Kisslegg, KISSL-BR12) bzw. warmzeitlichen (Friedrichshafen, FRHA-TB1, Basissandstein) Komponente mit einer niedrig mineralisierten, jüngeren, kaltzeitlichen Komponente nicht vollständig ausgeschlossen werden. Analog zu den Ergebnissen der He-Untersuchungen an Grundwässern aus dem Malm-Aquifer (s. Kap. 5.4.2) zeichnet sich mit zunehmender He-Konzentration eine Annäherung an niedrigere ³He/ ⁴He-Isotopenverhältnisse von 1×10^{-8} ab, welche unter dem durchschnittlichen krustalen ³He/⁴He-Verhältnis liegen. Die Na-HCO3-Typ Grundwässer mit ⁴He-Gehalten von > 10⁻⁵ ccSTP/g_{H2O} weisen aber He-Isotopenverhältnisse im Bereich der In situ-Produktion der OSM-Gesteine auf und könnten demzufolge den grössten Teil ihres Heliums aus Gesteinen der Molasseeinheiten erhalten haben (Fig. 4-16). Ein Einfluss von Mantelhelium (${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He} \sim 1 \times 10^{-6}$) auf die ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ -Isotopenverhältnisse der Tiefenwässer aus den Molasse-Einheiten ist demnach nicht zu erkennen. Demgegenüber weichen die Ergebnisse der He-Untersuchungen aus dem Jahr 1993 (unpubl. Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994; Proben mit offenen Symbolen in Fig. 4-16) systematisch durch höhere ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He-Isotopenverhältnisse}$ (>2.28 × 10⁻⁷) ab. Da die neueren Untersuchungen (Kisslegg, KISSL-BR12 und KISSL-BR13; Bad Waldsee, BWAL-GB1; Konstanz Insel Mainau, KON-MAIN) jeweils nahezu unveränderte Heliumgehalte, aber niedrigere ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse aufweisen, fehlen bislang weitere Belege für eine Zumischung von Mantelhelium, wie sie von Weise & Stichler (1997) postuliert wurde, bzw. für eine Beeinflussung der Tiefengrundwässer in den Molasse-Einheiten durch den Vulkanismus der Region Hegau -Urach. Dies scheint auch durch neuere He-Untersuchungen im Gebiet von Oberschwaben unterstützt zu werden, wo ebenfalls keine deutlich erhöhten ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse analysiert wurden. Die vorliegende Datenbasis erlaubt aber keinen endgültigen Abschluss dieser Debatte.



Fig. 4-13: ⁴He vs. Cl in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.



Fig. 4-14: ⁴He vs. Mineralisation (TDS) in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.



Fig. 4-15: ⁴He vs. δ^{18} O-Werte in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.



Fig. 4-16: ³He/⁴He-Verhältnisse vs. ⁴He in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM, und USM.

ASW = luftgesättigtes Wasser ('air saturated water'). R_{MB} (Ø Tertiär – Lias) ist das ³He/⁴He-Produktionsverhältnis in den Sedimenten von Tertiär – Lias des schweizerischen Molassebeckens (Durchschnitt; vgl. Tab. 2-4). Schwarze Linien geben Mischungen von ASW mit R_{MB} mit unterschiedlicher Zumischung von Mantelhelium (R_m) an. " $R_{OSM, UET}$ " gibt das gemessene ³He/⁴He-Verhältnis (Durchschnitt und Bereich in den OSM-Gesteinen der Bohrung Uetliberg (UET) an. "Max. ⁴He Akkum. UET" gibt den Bereich der unter geschlossenen Systembedingungen maximalen Akkumulation von in situ produziertem ⁴He im Porenwasser an, von wo es an das Grundwasser abgegeben wird. Offene Symbole zeigen Daten aus der Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994, welche weniger belastbar erscheinen (s. Text). Die Probe Schafisheim (SHA) ist wenig belastbar wegen beobachteter Kontamination (vgl. Pearson et al. 1991).

4.5 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

In den karbonatführenden Molasse-Sedimenten, welche mineralische Sulfide führen, bestimmen diese Phasen zusammen mit Kationenaustauschprozessen an Tonmineralen aufgrund ihrer schnellen Reaktionskinetik die initiale Grundwassermineralisation. Für diese Prozesse sind die Reaktionsgleichgewichte relativ rasch erreicht und die Grundwasserzusammensetzung würde sich nur unwesentlich verändern, würde das Grundwasser im gleichen Gestein verbleiben und keine Mischung mit anderen Grundwasserkomponenten erfahren. Wie aus der chemischen Zusammensetzung und den Isotopenverhältnissen der vorliegenden Grundwässer aus den Molasse-Einheiten hervorgeht, ist der Grundwasserfluss in den Molasse-Einheiten aber nicht nur auf eine spezifische Einheit limitiert und es finden auch offensichtliche Mischungen verschiedener Komponenten statt.

Die ursprünglichen Porenwässer in der Oberen und Unteren Süsswassermolasse waren Frischwässer meteorischer Herkunft. In der dazwischen liegenden Oberen Meeresmolasse waren diese ersten Wässer brackisch-mariner Herkunft, d.h. höher mineralisiert (v.a. Na, Cl; vgl. Beil. 4.3) und angereichert an ¹⁸O und ²H gegenüber den meteorischen Wässern im Hangenden und Liegenden. Neben ihrer unterschiedlichen Herkunft hinterliessen diese ersten Wässer auch verschiedene Spuren im Gestein, insbesondere was die Kationenpopulation auf den Tonmineralen angeht. In den Frischwasser-dominierten Systemen der OSM und USM war die Kationenaustauschkapazität durch die zweiwertigen Kationen (Ca, Mg, Sr) dominiert. Im brackisch – marinen System der OMM hingegen war diese Kapazität durch die einwertigen Kationen (Na, K, NH₄) dominiert.

Aufgrund dieser Feststellungen liesse sich erwarten, dass in der OSM und USM vorwiegend Grundwässer vom generellen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ zu erwarten sind, während in der OMM mit zunehmender Zirkulation der Kationenaustausch relativ rasch zu Na-HCO₃-Typ Wässern führen sollte. Eine Erhöhung des Chloridgehalts wäre in jedem Fall auf eine Mischung mit Grundwasserkomponenten von ursprünglich brackisch-mariner Herkunft zurückzuführen. Dies würde weiter erwarten lassen, dass Na-Cl-dominierte Grundwässer in der OSM eher selten und an spezielle tektonische und hydraulische Verhältnisse gebunden sind. In der OMM, wo Na-Cl-dominiertes Wasser bei der Sedimentation vorhanden war, sind solche Wassertypen durchaus zu erwarten, insbesondere in grösserer Tiefe mit abnehmender Zirkulation. In der darunter liegenden USM würden solche Wassertypen auf eine Mischung mit Wasserkomponenten aus den darüber (OMM) oder darunter liegenden marinen Sedimenten z.B. des Malms hinweisen.

Wie in Fig. 4-17 und 4-18 dargestellt, besteht für die Grundwässer aus den drei Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM über das ganze Untersuchungsgebiet eine generelle Beziehung zwischen chemischem Wassertyp, Entnahmetiefe und Mineralisation resp. Chloridgehalt. In der OSM finden sich vorwiegend Grundwässer des Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typs von geringer Mineralisation und geringem Chloridgehalt von weniger als 1 mmol/L (< 35 mg/L). Die wenigen Vorkommen von Na-HCO₃-Typ Grundwässern in der OSM sind an spezielle tektonische und/oder hydraulische Verhältnisse gebunden (z.B. Umgebung Bodensee: Friedrichshafen, FRHA-TB2 und Reichenau, REAU-NBR), haben lange Verweilzeiten im Untergrund und weisen zumindest zum Teil auf komplexe Mischungen hin (z.B. Uetliberg, UET und Reichenau, REAU-NBR).

In der OMM dominieren schon in Tiefen ab ca. 100 m die Na-HCO₃-Typ Grundwässer und widerspiegeln damit die intensiveren Kationenaustauschreaktionen mit den marinen OMM-Sedimenten. Die Mineralisation und die Chloridgehalte nehmen mit zunehmender Tiefe zu und schwach bis stark mineralisierte Na-[HCO₃/SO₄/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässer treten sowohl westlich (z.B. Aqui, AQU und Tiefenbrunnen, TIB) wie auch östlich des Bodensees (z.B. Kisslegg, KISSL-BR13) auf (Fig. 4-17 und 4-18).

In der USM scheinen gering mineralisierte Frischwässer der Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃- und Na-HCO₃-Typen auf die obersten 100 – 150 m begrenzt zu sein und werden in grösserer Tiefe rasch von stark mineralisierten bis salinen Na-Cl-Typ Grundwässern abgelöst (Fig. 4-17 und 4-18). Aufgrund des vorliegenden Datensatzes wird dabei eine Zonierung entsprechend der Lage zu den zentraleren Bereichen des Molassebeckens in der Schweiz und in Baden-Württemberg angezeigt (vgl. Fig. 4-17 und 4-18 mit Fig. 4-1).

Bei den höher mineralisierten Na-[HCO₃/SO₄/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässern aus der OMM und der USM dürfte die Chlorid-haltige Komponente in der Tat ehemaliges Meerwasser sein, wie aus den Beziehungen von Chlorid und Bromid, welche für diese Grundwässer nahe der Meerwasser-Verdünnungslinie zu liegen kommen, hervorgeht (Fig. 4-19). Für die Na-HCO₃-Typ Grundwässer mit niedrigen Chlorid- und Bromidgehalten zeigt diese Beziehung eine grosse Streuung. Dies ist einerseits auf analytische Schwierigkeiten bei so niedrigen Bromidkonzentrationen und andererseits auf mögliches nicht-konservatives Verhalten von Bromid in Anwesenheit von organischen Substanzen zurückzuführen. Letzteres manifestiert sich insbesondere bei niedrigen Bromidgehalten, wie dies z.B. die Bilanzierung der Bromidgehalte im Bodensee zeigt (Gilfedder et al. 2011).



Fig. 4-17: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Erschliessungstiefe der Grundwässer aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM, und USM.



Fig. 4-18: Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.

Innerhalb der Molasse-Einheiten sind bei nachlassender Dominanz der dynamischen Zirkulation bzw. sich einstellender Tiefenzirkulation übergreifend deutliche Entwicklungen des Grundwasserchemismus durch fortschreitenden Ersatz von Erdalkalien (Ca, Mg, Sr) durch Alkalien (Na, K) erkennbar. Im Übergangsbereich treten innerhalb der OMM und USM die unterschiedlichen Chemismen parallel zur Umstellung auf kaltzeitliche Bildungsbedingungen auf. Mehrfach sind die Einzelkomponenten (Ca-Mg-HCO₃-Typ und Na-HCO₃-Typ) als Mischwassersysteme in tiefer reichenden Brunnen erschlossen (z.B. Bad Schussenried, BSCR-TBSB und SCHU-BAD sowie Ehingen, EHIN-VOL).

Insgesamt zeigen sich durch den vollzogenen Kationenaustausch (Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ) innerhalb der Molasse-Einheiten gegegnüber den Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern eine Abreicherung in den Gehalten von Ca während die DIC- bzw. TIC_{SAT}-Gehalte weiter leicht zunehmen (Fig. 4-20 und 4-21). Dieser Trend erfolgt bis zur Erreichung des Gleichgewichts mit Dolomit und dem Austausch von Na gegen Ca auf den Tonmineralen und unter möglicher Bildung von sekundärem Calcit. Die weitergehende Karbonatlösung wird innerhalb der OMM auch durch die Anreicherung der $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (bis -2.5 % VPDB) und eine Anhebung der Sättigungszustände gegenüber Dolomit, Strontianit angezeigt. Die nochmals verbesserte Gleichgewichtseinstellung mit den Karbonat- und Silikatmineralen des OMM-Gesteinsverbands bzw. ein hohes C-Austauschniveau durch lange Verweilzeiten im Untergrund wird durch die gegenüber Quarz bzw. amorphem SiO₂ meist erreichte Sättigung angezeigt. Gegenüber Sulfatmineralen sind die Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer meist im Gleichgewicht mit Baryt aber deutlich untersättigt an Gips, Anyhdrit und Cölestin.



Fig. 4-19: Br vs. Cl in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.



Fig. 4-20: Totale Alkalität vs. Ca in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.

Die dominanten Prozesse für die Mineralisierung widerspiegeln sich in den chemischen Typen der Grundwässer.



Fig. 4-21: TIC_{SAT} vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.



Fig. 4-22: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Sr in den Grundwässern aus der OSM.
Offene Symbole: oberflächennahes Grundwasser, geschlossene Symbole: Tiefengrundwasser.



Fig. 4-23: SO₄ vs. Cl in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.



Fig. 4-24: $\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM.

Bereiche für mineralisches und sekundäres Sulfat: Balderer et al. (1991a), Meier (2011) und Bernasconi et al. (2017).

Auffällig ist, dass im Umfeld von Bodensee und Zürichsee in den Na-HCO3- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern der OSM und OMM (z.B. Uetliberg, UET; Aqui, AQU; Tiefenbrunnen, TIB; Konstanz Insel Mainau, KON-MAIN; Kreuzlingen, KRE-GB, Friedrichshafen, FRHA-TB1) weitgehend unabhängig von höheren Chloridgehalten deutlich höhere Sulfatgehalte beobachtet werden (Fig. 4-23). Gleiches zeigt sich auch für die Na-Cl-Typ Grundwässer der USM (Eglisau, EGL1/2/3/4). Obwohl die Sulfatführung der Grundwässer der oberflächennahen Molasse-Einheiten den wenigen vorliegenden Sulfat-Isotopensignaturen zufolge vorwiegend aus der Oxidation von im Gestein reduziert vorliegenden Schwefelverbindungen (Pyrit) abzuleiten ist, ergeben sich für mehrere dieser Na-HCO3- und Na-[HCO3/SO4/Cl]-Typ Grundwässer auch Hinweise auf eine eventuelle evaporitische Sulfatherkunft (Fig. 4-24). So sind Sulfatminerale z.B. in der USM aus einer über 100 m mächtigen Mergelserie im Beckeninneren (nicht weiter präzisiert) bekannt, wo Gips und Anhydrit in Form von knotigen Konkretionen vorkommen (z.B. Geyer & Gwinner 1991). Auch in der Westschweiz sind ausgedehnte Vorkommen von Gips in der USM bekannt ("Molasse à gypse"; z.B. Jordi 1955, 1995, Hesske et al. 1997), welche als brackische Einflüsse interpretiert werden. Die höheren Sulfatgehalte führen zwar zu einer Anhebung des Sättigungszustands gegenüber Gips und Anhydrit, welche aber nur in den Na-Cl-Typ Grundwässern signifikant ist, und alle Grundwässer sind immer noch (deutlich) untersättigt an diesen Sulfatmineralen.

Zusammenfassend zeichnet sich für die kaltzeitlich gebildeten Grundwässer (Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ) der Molasse-Einheiten eine Wechselwirkung mit Gesteinsbereichen ab, die über ein hohes Potenzial für Kationenaustausch sowie bereichsweise auch für die Lösung von evaporitisch gebildeten Sulfatmineralen verfügen. Aus den Untersuchungsdaten ist zudem abzuleiten, dass generell alle Molasse-Einheiten (OSM, OMM, USM) über ein ausgeprägtes, wenngleich unterschiedliches Potenzial zum Kationenaustausch verfügen. Die hiervon geprägten Tiefengrundwässer liegen in den zentralen Bereichen der Verbreitung der verschiedenen Molasse-Einheiten vor, insbesondere sofern keine Anteile von dynamisch zirkulierenden jungen Grundwässern vorhanden sind.

In den stratigraphisch tieferen Bereichen der OMM (Basissandstein, Baden-Württemberg) sowie in weiten Bereichen der tief liegenden OMM und USM (Schweizer Teil des Molassebeckens) treten gegenüber den Tiefengrundwässern des Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typs zunehmend stark mineralisierte bis saline Na-Cl-Typ Grundwässer in den Vordergrund (Fig. 4-17 und 4-18). Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung (Fig. 4-19) und Isotopensignaturen handelt es sich hierbei um Na-Cl-Formationswässer bzw. brackisch-marin gebildete Komponenten (*'connate water'* nach Balderer 1979 und 1990, s. auch Diskussion in Schmassmann 1990), die insbesondere nach den Ergebnissen von Erkundungsbohrungen der Kohlenwasserstoffindustrie eine weite Verbreitung in den gering durchlässigen Bereichen der tieferen Molasse-Einheiten besitzen. In den Grenzbereichen zu nutzbaren bzw. ergiebigeren Horizonten (z.B. Eglisau, EGL1/2/3/4; Tiefenbrunnen, TIB; Kisslegg, KISSL-BR13) können sie aber auch die hydrochemische Charakteristik der Tiefenwässer von Mischungssystemen bestimmen.

Die stark mineralisierten bis salinen Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer zeigen – soweit das Karbonatsystem der Wässer für entsprechende PHREEQC-Modellierungen gut erfasst wurde (nicht der Fall bei den Proben aus den Erdölbohrungen) – eine Sättigung an Dolomit und Quarz, die Annäherung an eine Sättigung gegenüber Baryt, Strontianit und Siderit und eine Untersättigung gegenüber Gips, Anhydrit und Cölestin. Entsprechend ist die geochemische Entwicklung der hoch mineralisierten Tiefenwässer in den Molasse-Einheiten in Bezug auf die Gleichgewichtseinstellung mit dem Mineralbestand der Tertiärgesteine als weitgehend abgeschlossen zu beurteilen und unterstreicht somit die aus den Isotopen- und Edelgasuntersuchungen parallel abzuleitenden sehr hohen Verweilzeiten.

5 Malm-Aquifer und Effinger Schichten

Im Untersuchungsgebiet wird der Malm-Aquifer generell durch die verkarsteten und geklüfteten Karbonatabfolgen des Oberen Malms vom Tithonien bis oberen Oxfordien gebildet. Die alternierenden Kalkbank- und Mergelabfolgen der Effinger Schichten⁵ des unteren Oxfordiens bilden mehrheitlich den Aquitard im Liegenden des eigentlichen Malm-Aquifers und sind nur lokal und diskret wasserführend. Da diese Gesteinseinheiten früher als potenzielles Wirtgestein für schwachund mittelaktive Abfälle untersucht wurden und einzelne Analysen von Tiefengrundwasser vorliegen, werden diese zusammen mit dem Malm-Aquifer aber in separaten Unterkapiteln beschrieben.

Für die Interpretation der hydrochemischen Zusammensetzung und der Charakteristika zur Neubildung und Zirkulationsdauer der Grundwässer aus dem Malm und den Effinger Schichten wurden die Untersuchungsdaten aus Schmassmann et al. (1984), Schmassmann (1990), Pearson et al. (1991) und Traber et al. (2002) durch neuere Ergebnisse von lokalen und regionalen Untersuchungen im Malm-Aquifer und den Effinger Schichten ergänzt. Innerhalb des Untersuchungsgebiets beinhalten diese Ergänzungen Datensätze von Erdwärmesondenbohrungen (EWS-Bohrungen) im Raum Aarau und aus dem landesübergreifenden Interreg IIIA-Projekt (Interreg IIIA 2008) im Gebiet Schaffhausen – Hegau und von Quellen aus der Bözberg-Region von Tang (2018). Ergänzungen ausserhalb des Untersuchungsgebiets, welche aber das Infiltrationsgebiet in das schwäbische Molassebecken abdecken, beinhalten Proben aus Projektuntersuchungen im Oberschwäbischen Molassebecken (BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991; unpublizierte Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994) sowie dem Interreg IIIA-Projekt (2008).

Die aus den umfangreichen Datensätzen aufgrund von Analysenqualität (u.a. bezüglich In situ-Bedingungen), Vollständigkeit und Aktualität (vgl. Kap. 1.2) für die weitergehende Interpretation ausgewählten Referenzproben sind in Tab. 5-1 aufgeführt. Dabei sind die seit Traber et al. (2002) neu ergänzten Lokalitäten resp. analytischen Daten neueren Datums von bestehenden Lokalitäten speziell gekennzeichnet.

Der besseren Vergleichbarkeit halber wird im vorliegenden Bericht für die regionale Gruppierung der Grundwasserdaten aus dem Malm der Schwäbischen Alb (Raum Hegau / Wutach) und dem süddeutschen Molassebecken die Einteilung "Offener Karst" (OK) und "Tiefer Karst" (TK) verwendet, wobei letzterer sowohl den Randbereich als auch den zentralen Bereich der überdeckten Zone beinhaltet (vgl. Kap. 5-1). Die südlich der Linie Rhein – Bodensee (d.h. schweizerischer Tafeljura, Faltenjura und Molassebecken) beprobten Grundwässer werden als "Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee" (Malm sRhBo) bezeichnet (Fig. 5-1, Tab. 5-1). Die wenigen Grundwasserdaten aus den Effinger Schichten werden jeweils separat beschrieben.

Die geographische Verbreitung der untersuchten Lokalitäten ist zusammen mit dem chemischen Typ der dort beprobten Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten für das erweiterte Untersuchungsgebiet in Fig. 5-2 und für das Untersuchungsgebiet in Fig. 5-1 und Beil. 5.1 dargestellt.

⁵ Heutige Bezeichnung: Effingen-Member der Wildegg-Formation (vgl. Kap. 3), Impressa-Mergel gemäss deutscher Terminologie.

Qualität der Daten: gut = alle Parameter für Interpretation geeignet; mit Vorbehalt (m.V.) = chemisch konservative Elemente und Isotope für Interpretation geeignet, reaktive Elemente und Isotope nur semiquantitativ; OK = Offener Karst; TK = Tiefer Karst; sRhBo = Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee; * = Zeitreihen von ≥ 2 Jahren.

Lokalität	Ort	Stellencode	Lagekoor	dinaten	Karst-	Entnahme-	Datum	Referenz	Dater	Isätze	Unter	<u> </u>	aten-
	(Kanton (CH) resp. Bun- desland (D), BW: Baden-	1	Rechts-	Hoch- wert	typ / Strati-	tiefe			neu eroänzt	bis 2002 heriick-	suchung gebiet	nb -s	alität
	Württemberg, BY: Bayern resp. F: Frankreich)		MCII		graphie Malm	[m]			ugairt	sichtigt	inner- au halb h	ser- alb	
Malm: Offener Karst (OK)											-		
Aach: Aachquelle	Aach (BW)	AACH-AAQ	706245	300537	OK	0	16.05.1994	Interreg IIIA 2008	* ×		×		gut
Beuron-Hausen: Dorfquelle	Beuron (BW)	BEUO-DQ	719327	327267	OK	0	18.09.1984	GSF-Molasse	×			×	gut
Beuron: Großschmiedebrunnen	Beuron (BW)	BEUO-GB	716057	323690	OK	0	18.09.1984	GSF-Molasse	×			×	gut
Beuron: Neidinger Talmühlqu.	Beuron (BW)	BEUO-TMÜQ	721238	328546	OK	0	18.09.1984	GSF-Molasse	×			×	gut
Beuron: Pumpwerk	Beuron (BW)	BEUO-PW	714013	323880	OK		19.02.2001	Interreg IIIA 2008	×			×	gut
Bibern: Quelle Brächtengraben	Bibern (SH)	BIBN	692990	291470	OK	0	17.11.1997	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Bittelbrunn: QF O.'Hangenest-Q.	Bittelbrunn (BW)	BITT-HANQ	703959	303313	OK	0	18.09.2002	Interreg IIIA 2008	* ×		×		gut
Büttenhardt: Stockbrunnen	Büttenhardt (SH)	BÜTT	690330	291130	OK	-	12.01.1998	Interreg IIIA 2008	×			×	gut
Dürbheim: Pumpwerk Risiberg	Dürbheim (BW)	DUER-PWRI	702827	333730	OK		29.10.2001	Interreg IIIA 2008	×			×	gut
Ehingen: Gamerschwang Pegel 2	EhGamerschwang (BW)	EHIN-GAM	773873	351927	OK	150 - 300	11.06.1985	Malmkalk-Oberschwaben	×			×	gut
Erbach: Brunnen Kehr	Erbach (BW)	ERBA-BKE	780804	356095	OK	103 - 157	25.09.1984	GSF-Molasse	×			×	gut
Fridingen: Bergsteig Donauuml.	Fridingen (BW)	FRBE-DOUM	710372	318336	OK	40.5 - 80.5	16.05.1994	Interreg IIIA 2008	* ×			×	gut
Fridingen: Freibad Donauuml.	Fridingen (BW)	FRFB-DOUM	710624	319261	OK	14 - 51	30.05.2005	Interreg IIIA 2008	* ×			×	gut
Fridingen: Versick. Donauuml.	Fridingen (BW)	FRVE-DOUM	711593	318830	OK	11 - 29	16.05.1994	Interreg IIIA 2008	* ×			×	gut
Fürstenberg: QF Schächerqu.	Baar (BW)	BAAR-FÜBR	684539	304976	OK	0	18.09.2002	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Geisingen: Br. 3, Fa. Kleinkems	Geisingen (BW)	GEIS-BR3	691608	308658	OK	2.5 - 6.5	25.09.2002	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Geisingen: QF Österbachquelle	Geisingen (BW)	GEIS-OESQ	691721	309040	OK	0	25.09.2002	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Geisingen: SBR Mittleres Ried	Geisingen (BW)	GEIS-MIRI	691031	308526	OK		23.09.2002	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Gutenstein: Jörgenbrunnen	Gutenstein (BW)	GUTE-JOBR	724156	328464	OK	0	18.09.1984	GSF-Molasse	×			×	gut
Gutenstein: Rainbrunnen	Gutenstein (BW)	GUTE-RABR	722582	326632	OK	,	18.09.1984	GSF-Molasse	×			×	gut
Hattingen: Donauumleitung	Hattingen (BW)	HATT-DOUM	699762	309600	OK	80.5 - 120.2	16.05.1994	Interreg IIIA 2008	×		×	_	gut
Immendingen: QF Schmiedsbr.	Ippingen (BW)	IPPI-QFSB	693224	314402	OK	0	26.09.2002	Interreg IIIA 2008	* ×		×		gut
Irndorf: Rotebrunnen	Irndorf (BW)	IRND-ROBR	716098	323682	OK	0	18.09.1984	GSF-Molasse	×			×	gut
Messkirch: Br. Fa. Nabenhauer	Sigmaringen (BW)	MESS-MKNA	724997	317376	OK	-	12.09.2002	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Munderkingen Brunnen 1	Munderkingen (BW)	MUKI-BR1	764707	346371	OK	130.7 - 280.5	21.04.1987	GSF-Molasse	×			×	gut
Munderkingen: Venturenquelle	Munderkingen (BW)	MUKI-VENQ	762908	345338	OK	0	19.09.1984	GSF-Molasse	×			×	gut
Rottenacker: Tiefbrunnen I	Rottenacker (BW)	ROTT-TB1	766200	345500	OK	75 - 235	23.03.1983	Malmkalk-Oberschwaben	×			×	gut
Rottenacker: Tiefbrunnen II	Rottenacker (BW)	ROTT-TB2	766250	345530	OK	73.5-238	23.03.1983	Malmkalk-Oberschwaben	×			×	n.V.
Schaffhausen: Gsang	Schaffhausen (SH)	SHGS	691105	286680	OK	0	12.01.1998	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Schaffhaus.: Schloss Herblingen	Schaffhausen (SH)	HSHS	691810	287650	OK	0	13.01.1998	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Scheer: Br. Götz-Brauerei	Scheer (BW)	SCHE-GÖTZ	738379	326605	OK	22 - 52	19.09.1984	GSF-Molasse	×			×	n.V.
Stetten: Feldbrunnen	Stetten (SH)	STET	692860	288510	OK	0	13.01.1998	Interreg IIIA 2008	×		×		gut
Stetten: Wisstalhalde	Stetten (SH)	STETT	690560	288730	OK	0	12.01.1998	Interreg IIIA 2008	×		×	_	gut
Talmühle: Donauumleitung	Engen (BW)	TAMU-DOUM	702606	304946	OK	39–97	26.04.2005	Interreg IIIA 2008	* ×		×		gut
Wurmlingen: Hilstein TB + 2 Qu.	Wurmlingen (BW)	WURM-TBHI	698894	319052	OK	0	19.06.2002	Interreg IIIA 2008	×			×	gut
Malm: Tiefer Karst (TK)													
Aach: Donauumleitung	Aach (BW)	AACH-DOUM	706092	299684	TK	> 80	30.05.2005	Interreg IIIA 2008	* ×		×		gut
Altdorf: Grundwasserbohrung	Altdorf (SH)	ALT	<u>591121.5</u>	293173.4	ΤK	110 - 150	27.08.2004	Interreg IIIA 2008		* ×	×	-	n.V.

Lokalität	Ort	Stellencode	Lagekoo	rdinaten	Karst-	Teufen-	Datum	Referenz	Dater	ısätze	Unter-	Da	ten-
	(Kanton (CH) resp. Bun- desland (D), BW: Baden- Württemberg, BY: Bayern		Rechts- wert	Hoch- wert	typ / Strati- graphie	intervall			neu ergänzt	bis 2002 berück-	suchung gebiet inner- aus	dus er-	alität
	resp. F: Frankreich)				Malm	[m]				sicility	halb ha	lb	
Malm: Tiefer Karst (TK) – (Fort	setzung)												
Aulendorf: TB-1	Aulendorf (BW)	AULE-TB1	767000	315500	TK	1162 - 1215	13.10.1994	Malmkalk-Oberschwaben	* ×		^		, tr
Bad Buchau: TB-1	Bad Buchau (BW)	BABU-TB1	761526	326153	TΚ	605 - 794.7	24.11.1993	GSF-Molasse	* ×		^	В	l.V.
Bad Waldsee: GB-2	Bad Waldsee (BW)	BAWA-GB2	774268	310069	TΚ	1472 - 1928	13.10.1994	Malmkalk-Oberschwaben	×		^	- 00	gut
Beuren: Karstbohr. 1, Donauuml.	Beuren (BW)	BEUR-KB-1	706745	296016	TΚ	152 - 208	12.05.2005	Interreg IIIA 2008	* ×		×	00	gut
Biberach: TB-1 Jordanbad	Biberach (BW)	BIBE-TB1	777450	327800	TK	935 - 1001	18.10.1994	Malmkalk-Oberschwaben	* ×		×	00	gut
Donaustetten: Tiefbrunnen	Erbach (BW)	ERBA-TBDS	784900	356500	TK	340 - 360	10.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	×		~	6	gut
Ehingen: Bitzenquelle	Ehingen (BW)	EHIN-BIQ	702348	298818	ΤK	0	15.06.2005	Interreg IIIA 2008	* ×		×	3	gut
Ehingen:Bleichenquelle	Ehingen (BW)	EHIN-BLQ	700475	297931	TK	0	31.05.2005	Interreg IIIA 2008	* ×		×	00	gut
Lohn: Grundwasserbohrung	Lohn (SH)	ГОН	691654	290016	TK	68 - 158	26.05.2005	Interreg IIIA 2008		×*	×	90	gut
Lottstetten-Nack: Therm.w.bohr.	Lottstetten (BW)	LOT-TWB	686170	273670	TK	317 - 385	27.05.1986	70-88 BLN		* ×	×	a	gut
Messkirch: Br. Altheim	Sigmaringen (BW)	MESS-ALTH	718534	316389	TK	-	20.06.2006	Interreg IIIA 2008	* ×		×	93	gut
Messkirch: Br. Schlichten	Sigmaringen (BW)	MESS-SCHL	719076	313267	TK		26.02.2002	Interreg IIIA 2008	* ×		×	9	gut
Munderkingen: Br. Algershofen	Munderkingen (BW)	MUKI-BALG	762460	344500	ΤK	61 - 124	19.10.1994	Malmkalk-Oberschwaben	* ×		~	a)	gut
Mühlhausen: Donauumleitung	Mühlhausen (BW)	MUHA-DOUM	702208	297306	TK	102.5 - 181	14.06.2005	Interreg IIIA 2008	* ×		×	00	gut
Nenzingen: Erschliess. Rebhalde	Nenzingen (BW)	NENZ-WSRE	714046	301532	TK		13.12.2001	Interreg IIIA 2008	* ×		×	00	gut
Oberelchingen: Tf.br. Hydromatik	Günzburg (BY)	OBEI-TBHY	796000	368500	TK	240 - 280	02.04.1982	Malmkalk-Oberschwaben	×		~	<u>a</u>	gut
Saulgau: GB-3	Bad Saulgau (BW)	SAUL-GB3	752100	320350	TK	583 - 928	25.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	* ×		^	a)	gut
Saulgau: TB-1	Bad Saulgau (BW)	SAUL-TB1	752100	319900	TK	553.5 - 638.5	25.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	* ×		^	a)	gut
Schemmerhofen: TB Alberweiler	Schemmerhofen (BW)	SCHH-TBAB	773040	336130	TK		25.11.1993	Malmkalk-Oberschwaben	×		~	00 00	gut
Singen: Thermalwasserbohrung	Singen (BW)	SIN-TWB	703990	289690	TK	417 - 685	16.06.2005	Interreg IIIA 2008		* ×	×	m	ı.V.
Steißlingen: Donauumleitung	Steißlingen (BW)	STEI-DOUM	710647	296013	TΚ	161.5–193	31.05.2005	Interreg IIIA 2008	* ×		×	cu	gut
Überlingen: Thermalwas.bohr.	Überlingen (BW)	UEBL-TB1	728000	292350	TΚ	630 - 1006	23.08.2006	Interreg IIIA 2008	* ×		×	cu	gut
Uttenweiler: TB Herlighofen	Uttenweiler (BW)	UTTW-TBHE	763099	339239	TK	204-364	19.10.1994	Malmkalk-Oberschwaben	×		^		gut
Malm südlich Rhein – Bodensee	(sRhBo)												
Aarau: EWS-Bohrung 3	Aarau (AG)	AAR-EWSB2	646110	248397	sRhBo	24 - 240	04.08.2010	NAB 11-15	×		×	90	gut
Benken: Sondierbohrung	Benken (ZH)	BEN-M2	691016	277853	sRhBo	379.9 - 394.8	24.09.1998	Waber et al. 2002		×	×	m	ı.V.
Berlingen: Erdölbohrung 1	Berlingen (TG)	BERj	719685	280195	sRhBo	1479 - 1509	21.07.1964	NTB 88-07		×	×	ш	ı.V.
Durlinsdorf: Subtherme	Durlinsdorf (F)	DUR	585190	259345	sRhBo	·	22.07.1982	NTB 88-07		×	^	on	gut
Eglisau: Mineralwasserbohr. II	Eglisau (ZH)	EGLII	680820	269865	sRhBo	237.5 - 252.0	1959	NTB 88-07		×	×	В	.V.
Malleray: Produktionsbohrung	Malleray (BE)	MAL	585890	231670	sRhBo		09.09.1981	NTB 88-07		×	~	a)	gut
Oftringen: EWS-Bohrung	Oftringen (AG)	OFT-EWSB	638335	240870	sRhBo	408.5 - 417.5	04.11.2007	NAB 08-18	×		×	В	.V.
Weiach: Sondierbohrung	Weiach (ZH)	WEI	676750	268620	sRhBo	242.9 - 267.0	06.03.1983	NTB 88-07		×	×	В	.V.
Effinger Schichten (Eff. S.)													
Brugg Bahnwärterhaus	Brugg (AG)	BRUQ03	656445	257516	Eff. S.	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×	00	gut
Herznach: Buech	Herznach (AG)	HERQ13	647090	258490	Eff. S.	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×	cu	gut
Kölliken: EWS-Bohrung	Kölliken (AG)	KOL-EWSB1	644203	243421	Eff. S.	291 - 350	19.02.2010	NAB 08-47	×		×	cu	gut
Küttigen-2: EWS-Bohrung	Küttigen (AG)	KUT-EWSB2	646958	250983	Eff. S.	163 - 169.1	13.03.2007	Analyse Hydroisotop 2010	×		×	В	.V.
Küttigen: Hegimattstrasse	Küttigen (AG)	KUT-HEG	645620	251972	Eff. S.	62 - 64	22.09.2010	Analyse Hydroisotop 2010	×		×	cu	gut
Möriken: Jodquelle	Möriken-Wildegg (AG)	WIE	655055	252150	Eff. S.	0 - 118	1869	NTB 88-07		×	×	В	.V.

Tab. 5-1: (Fortsetzung)

5.1 Hydrogeologie

5.1.1 Geologischer Hintergrund

5.1.1.1 Malm-Aquifer

Der Malm-Aquifer wird im Untersuchungsgebiet durch die verkarsteten und geklüfteten Karbonatabfolgen des Oberen Malms gebildet. Generell reicht der Aquifer von Top Malm bis Top Effinger Schichten (Tithonien, Kimmeridgien bis Oberes Oxfordien; vgl. Kap. 3). Aufgrund von Unterschieden in der faziellen Ausbildung der Malm-Sedimente, der erosiven Prozesse während der Kreide und dem frühen Tertiär sowie der damit verbundenen Verkarstung ist die vertikale und horizontale Ausdehnung des Malm-Aquifers auf lokalem und regionalem Massstab unterschiedlich. Im nordschweizerischen Tafeljura und dem schweizerischen Molassebecken besteht der Malm-Aquifer vorwiegend aus den kalkigen Einheiten der Burghorn- und Villigen-Formationen⁶ (Kimmeridgien bis Oxfordien). In der Region der Schwäbischen Alb (Region Hegau / Wutach) und im süddeutschen Molassebecken besteht der Malm-Aquifer vorwiegend aus den kalkigen Einheiten der Massenkalk-Formation (Bankkalke und Felsenkalke) und der Lochen-Formation (Wohlgeschichtete Kalke) vom Tithonien bis Oxfordien.

Hydrogeologisch ergeben sich für den Malm-Aquifer im süddeutschen Molassebecken und demjenigen im schweizerischen Molassebecken südlich der Linie Rhein - Bodensee aufgrund der faziellen Ausbildung und der Verkarstungsgeschichte recht deutliche Unterschiede. Generell werden zwei Generationen von Verkarstung unterschieden: Eine erste, als "Paläokarst" bezeichnete Verkarstung fand während der Festlandsperiode in der Kreide und im frühen Tertiär statt, als Verwitterung und Abtragung vorherrschten (z.B. Villinger 1986, Lemcke 1987, Villinger 1988, Schreiner 1992). Dieser Paläokarst ist besonders in den oberflächennahen Bereichen (< 100 m Tiefe) in der Region Hegau / Wutach (Schwäbische Alb) im Tafeljura und im Faltenjura, aber auch in den durch tertiäre Sedimente (Siderolithikum, Molasse-Einheiten) überdeckten schweizerischen und süddeutschen Molassebecken weiträumig anzutreffen. Die jüngere Verkarstung ist seit der Aktivierung des hydrogeologischen Systems durch das Einschneiden der Flüsse, der Veränderung der Flussläufe und Einzugsgebiete im Pliozän und Pleistozän gebildet worden (v.a. Donau, Alpenrhein, Rhein; vgl. Kap. 3.4 und 13). Dieser Typ der Verkarstung ist vor allem in der Region der Schwäbischen Alb (z.B. Blautopf, nähe Ulm; z.B. Bauer & Selg 2006) und im süddeutschen Molassebecken ausgeprägt, währenddem dieser südlich der heutigen Linie Rhein -Bodensee deutlich weniger ausgeprägt vorhanden ist.

Die Intensität der heute vorliegenden Verkarstung hängt einerseits von der faziellen Ausbildung der Malm-Sedimente als schwäbische bzw. helvetische Fazies (Fig. 5-1; z.B. Villinger 1977, Bertleff 1986), den topographischen und hydrogeologischen Verhältnissen während der Kreide und dem frühen Tertiär und andererseits von den über sehr lange Zeiträume wechselnden Infiltrationsbedingungen im Miozän/Pliozän und Pleistozän (z.B. Neubildung aus subglazialem und glazialem Schmelzwasser; z.B. Bertleff et al. 1993, Bertleff & Watzel 2002) ab. Im tieferen Untergrund tragen Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen und mögliche Mischungskorrosion zur weiteren, wenn auch verlangsamten Verkarstung bei. Obwohl sich die vornehmlich pliozäne und pleistozäne Verkarstung unterhalb des süddeutschen und teilweise schweizerischen Molassebeckens erstreckt, nimmt der Grad der Verkarstung mit zunehmender Distanz zur Donau bzw. Schwarzwald und mit zunehmender Überdeckung mit Molasse-Sedimenten gegen Süden und Südosten hin rasch ab (Bertleff et al. 1988, Stober & Villinger 1997, Villinger 1988, Stober 1986, Prestel 1990, Stober & Jodocy 2011, Stober et al. 2013a).

⁶ In früheren Berichten: Plattenkalke, Quaderkalk, Massenkalk, Wohlgeschichtete Kalke, Hornbuck-Schichten (vgl. Kap. 3).



Fig. 5-1: Kartendarstellung des Untersuchungsgebiets mit Ausstrich der Malmkalke.

Die Bereiche in türkis zeigen den Malm-Aquifer unter dem Quartär. Der schwarze Rahmen zeigt das Untersuchungsgebiet, s. Beil. 5.1 bis 5.12). Faziesgrenze nach Bertleff et al. (2005b); vermutete Grenze zum Paläokarst nach Stober & Jodocy (2011).

Villinger (1977, 1986 und 1988) unterteilte die Verkarstung in der Region der Schwäbischen Alb und des süddeutschen Molassebeckens in einen "Seichten Karst", wo die Aquiferbasis oberhalb der Vorflut liegt, und einen "Tiefen Karst", mit Aquiferbasis unterhalb der Vorflut. Im Folgenden werden die für die Region Hegau / Wutach und das süddeutsche Molassebecken aufgrund des räumlichen Auftretens (d.h. geographische Lage und Tiefe resp. Überdeckung), der Intensität der Verkarstung und landeseigenen historischen Verhältnissen ebenfalls häufig angewandte Einteilung in "Offener Karst" und "Tiefer Karst" verwendet, wobei sich "offen" und "tief" auf die Bedeckung mit Molasse- und Quartärablagerungen bezieht.

Im nördlichen Molassebecken der Schweiz treten karbonatische Abfolgen des Malms mehrheitlich unter gegen Süden hin zunehmender Überdeckung auf. Die Malm-Sedimente in diesen überdeckten Bereichen weisen ebenfalls eine Paläoverkarstung von stark variierender Intensität auf. Demgegenüber ist die im Pliozän und Pleistozän gebildete Verkarstung aufgrund der damaligen hydrologischen Verhältnisse (Entwässerung v.a. via Alpenrhein in die Donau) wenig ausgeprägt und die oberflächliche und geologisch rezente Verkarstung ist südlich der Linie Rhein – Bodensee im Tafeljura auf die vor allem den Flussläufen folgenden Aufschlussstellen der Malm-Sedimente begrenzt. Grössere Aufschlüsse von Malm-Sedimenten treten dann wieder weiter westlich im Faltenjura auf (Beil. 5.2). Die Mächtigkeit der vorwiegend karbonatischen Abfolge des Oberen Malms in der Schweiz wird durch die prä- resp. frühtertiäre Erosion beeinflusst (Albert & Bläsi 2001). Im westlichen Teil des Untersuchungsgebiets wird der Aquifer durch die hier einzig noch vorhandene Villigen-Formation aufgebaut (z.B. 34 m in der Sondierbohrung Schafisheim, 56.8 m in der EWS-Bohrung Oftringen). Im östlichen Teil wird er auch durch die hier noch vorhandenen jüngeren Einheiten Bankkalke, Felsenkalke und Massenkalk gebildet (Fig. 3.6) (z.B. rund 238 m in der Sondierbohrung Benken, rund 242 m in der Geothermiebohrung Schlattingen-1). Die Mächtigkeit der effektiv wasserführenden Zone(n) ist in Abhängigkeit der lokal sehr unterschiedlichen Klüftung und Verkarstung meist deutlich kleiner. Durch die mergelige Schwarzbach-Formation (Kimmeridge-Mergel) kann der Malm-Aquifer in zwei Stockwerke unterteilt sein, wobei die Barrierenwirkung durch Verkarstung, Zerklüftung und tektonische Versätze jedoch auch durchbrochen werden kann (Jäckli & Kempf 1972, Schmassmann 1990, S. 20, Interreg IIIA 2008, Egli 2016).

Die Karbonate des Malms bestehen aus gut gebankten oder massigen Kalksteinen (Albert & Bläsi 2001), wobei vor allem letztere, die sogenannte Massenkalk-Fazies der Burghorn-Formation (s. z.B. Naef 2008) aufgrund ihrer Verkarstungsfähigkeit für die hydrogeologischen Eigenschaften von grosser Bedeutung ist. Die Massenkalke können gebietsweise in körnigen Dolomit oder in grobkristallinen, zuckerkörnigen Kalk umgewandelt sein, was oft mit der Ausbildung von sogenanntem Lochfels verbunden ist (z.B. Matter et al. 1988a, Prestel 1990, Schreiner 1992). Im südöstlichen Bereich des Untersuchungsgebiets ist allenfalls der Übergang zur tonigeren helvetischen Fazies des Oberen Malms mit herabgesetzter hydraulischer Durchlässigkeit zu beachten (vgl. Fig. 5-1 und Abbildung 1 in Bertleff 1986 sowie Abbildung 2 in Villinger 1988). Die Intensität der lokalen Verkarstung variiert abhängig von der Fazies der Malmkalke, der lokalen hydrogeologischen Geschichte und der Entwicklung der Topographie.

Die während der Kreide und im frühen Tertiär gebildeten Karsttaschen des Paläokarsts sind typischerweise mit Residualbildungen des Siderolithikums (meist rote bohnerzführende Tone, z.T. grüne bohnerzfreie Tone) verfüllt. Diese flächigen und karstfüllenden Ablagerungen finden sich regional zwischen den Kalkeinheiten des Malms und der Unteren Süsswassermolasse. Im schweizerischen und südeutschen Molassebecken variiert die Mächtigkeit dieser Ablagerungen von wenigen Metern bis über 20 m (vgl. Kap. 4.1.1). Verfüllungen von Karststrukturen durch siderolithische Ablagerungen werden z.B. in der Region Schaffhausen bis rund 86 m tief in den Malm (Felsenkalke und Massenkalk; Bläsi & Ibele 2019), in ähnlich grossen Tiefen im Bözbergtunnel (Diebold et al. 2006) und im Raum Weiach bis an die Basis des Massenkalks, d.h. rund 90 m in den Malm hinein, beobachtet (Matter et al. 1988a, Bläsi & Ibele 2019). Aufgrund der Verfüllung mit diesen siderolithischen Tonablagerungen wird davon ausgegangen, dass diese Paläo-Verkarstung heute eine meist stark reduzierte, sehr geringfügige Wasserwegsamkeit darstellt (z.B. Schreiner 1992). Die lateritischen, tonigen und häufig bohnerzführenden Ablagerungen des Siderolithikums sind nicht nur wichtig im Hinblick auf eine allfällige Verschliessung der älteren Verkarstung, sondern dürften auch den hydraulischen Kontakt zur Molasse stark unterbinden und praktisch auf tektonische Bruch- und Versatzstrukturen einschränken.

Im Gegensatz zur Paläo-Verkarstung der Malmkalke ist die jüngere, pliozäne und pleistozäne Verkarstung in der Schweiz deutlich geringer ausgebildet als in der Region der Schwäbischen Alb und des süddeutschen Molassebeckens. Diese ausgeprägten Unterschiede machen sich besonders im Malm des nordschweizerischen Molassebeckens bemerkbar. Sie beruhen auf den bis ins frühe Pleistozän anhaltenden, unterschiedlichen hydrologischen Verhältnissen mit dem Hauptentwässerungssystemen im Osten via Alpenrhein in die Donau und im Westen via Aare (und teilweise Doubs) in den Oberrhein (vgl. Kap. 3.4).

Typische Bereiche der mineralogischen Zusammensetzung der wichtigsten Lithologien im Malm-Aquifer sind in Tab. 5-2 dargestellt. Für die Grundwasserentwicklung wichtig sind u.a. auch die doch beträchtlichen Anteile an Tonmineralen und Sulfiden (v.a. Pyrit) in den mergeligen und siltigen Lithologien. Da marinen Ursprungs bestimmen diese tonreichen Lithologien in den Grundwässern stark die Kationenaustauschreaktionen und tragen auch zur Sulfatmineralisation bei. Je nach grosstektonischer Lage (z.B. Tafeljura, Faltenura, Hegau – Bodensee-Graben) weist der Malm-Aquifer neben der Verkarstung auch eine unterschiedlich starke Spröddeformation auf. Die dabei entstandenen Klüfte und Adern sind fast ausschliesslich mit Calcit in mehreren Generationen mineralisiert. Untergeordnet wurde auch Pyrit und vereinzelt Quarz beobachtet.

5.1.1.2 Effinger Schichten

Die Effinger Schichten bestehen aus Kalkbankabfolgen mit dazwischenliegenden Mergeln. Sie bilden den Aquitard im Liegenden des Malm-Aquifers. Weil aus vergleichsweise wenigen tiefen Bohrungen nur einzelne Analysen von Wasserproben vorliegen, werden diese im Rahmen des vorliegenden Berichts mit den Daten vom Malm-Aquifer dargestellt, aber in separaten Unterkapiteln diskutiert.

Die Geologie der Effinger Schichten bzw. des Effingen-Members ist im Detail in Deplazes et al. (2013) dargestellt. Mineralogisch bestehen die Lithologien der Effinger Schichten vorwiegend aus Kalkmergeln, tonigen Kalken und Kalken. Typische Bereiche der mineralogischen Zusammensetzung für die Hauptlithologien sind in Tab. 5-2 zusammengefasst. Die Mächtigkeit der Effinger Schichten erreicht im westlichen Untersuchungsgebiet über 200 m. Im östlichen Gebiet beträgt die Mächtigkeit nur noch rund 14 m und rund 19 m in der Geothermiebohrung Schlattingen-1. Im Gebiet des Jura-Südfusses tritt die als Gerstenhübel-Schichten zusammengefasste mit bis zu ca. 30 m mächtigste Abfolge von Kalkbänken innerhalb des Effingen-Members auf (z.B. EWS-Bohrungen Aarau und Küttigen-2).

Obwohl die Gesteine der Effinger Schichten im Gebiet Jura-Südfuss in allen Lithologien recht häufig Adern aufweisen, sind diese meist vollständig mit Mineralisationen verfüllt. Die drei Typen von Adern sind durch die Füllungen mit Calcit, der Paragenese Calcit und Cölestin und durch Tonmineralfüllungen charakterisiert (de Haller et al. 2011). Untergeordnet finden sich in einigen Adern auch Pyrit und Sphalerit. Tab. 5-2:Typische mineralogische Zusammensetzung der Hauptlithologien und Kluftmine-
rale aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.

Anzahl Proben n: erster Wert = XRD Gesamtmineralogie-Analysen, zweiter Wert = CS-Mat Analysen, woraus Karbonat- und Schwefelphasen berechnet wurden.

Hydrogeologische Einheit	Malm-Aquifer		
Referenz	Langer et al. (2001), Ma	tter et al. (1988a, b), Meier	& Mazurek (2011)
Lithologie	Kalke (rein, bioklastisch, tonig)	Kalk- & Tonmergel (teilweise sandig)	Siltsteine (kalkig, tonig, glaukonitführend)
Mineralogie	n = 19 / 71	n = 5 / 24	n = 2 / 5
Quarz [Gew%]	< 1 - 5	4 – 9	5-8
Kalifeldspat [Gew%]	0	0	< 1 - 1
Plagioklas [Gew%]	0	0	< 1 - 1
Calcit [Gew%]	75 – 99	34 - 75	33 - 67
Dolomit [Gew%]	< 1 - 6	< 1 – 9	< 1 - 17
Ankerit [Gew%]	0	0	0
Siderit [Gew%]	< 1 - 1	0	0
Pyrit [Gew%]	< 0.2 - 1.5	0.2 - 1.3	< 0.2 - 1.5
Anhydrit [Gew%]	0	0	0
Gips [Gew%]	0	0	0
Org. Kohlenstoff [Gew%]	< 0.1 - 0.7	< 0.1 - 2.2	0.1 - 0.9
S total [Gew%]	< 0.1 - 0.8	0.2 - 1.3	0.1 - 0.8
Tonmineralgehalt [Gew%]	1 - 18	20 - 34	27-40
Tonminerale	$Ill > Kaol > ML \approx Chl$	Ill > ML > Kaol	Illl > ML > Chl
Kluftminerale		vorwiegend Calcit und Tonminerale, selten Pyrit	
Effinger Schichten	·		•
Referenz	Albert & Bläsi (2008), L (1988a), Meier & Mazur	anger et al. (2001), deHalle rek (2011), Waber et al. (20	er et al. (2011), Matter et al. 03), Waber (ed. 2008)
Lithologie	Kalke (rein, tonig, sandig)	Kalkmergel (teilweise sandig, tonig)	Mergel & Tonmergel (teilweise sandig, kalkig)
Mineralogie	n = 15 / 20	n = 10 / 18	n = 11 / 18
Quarz [Gew%]	3 – 11	3–14	6-17
Kalifeldspat [Gew%]	< 1	< 1 - 2	< 1 - 2
Plagioklas [Gew%]	0	0	< 1 - 1
Calcit [Gew%]	53 - 91	40 - 74	33-67
Dolomit [Gew%]	< 1 - 15	< 1 – 9	< 1 - 14
Ankerit [Gew%]	0	0	0
Siderit [Gew%]	0	0	< 1 - 1
Pyrit [Gew%]	< 0.2 - 1.3	0.2 - 1.9	0.4 - 1.9
Anhydrit [Gew%]	0	0	0
Gips [Gew%]	0	0	0
Org. Kohlenstoff [Gew%]	< 0.1 - 1.1	< 0.1 - 0.9	< 0.1 - 0.7
S total [Gew%]	< 0.1 - 0.7	< 0.1 - 1.0	0.2 - 1.1
Tonmineralgehalt [Gew%]	1 - 18	20 - 34	27-40
Tonminerale	$ML > Ill \approx Kaol > Chl$	$Ill \approx ML > Kaol > Chl$	$III \approx ML > Kaol > Chl$
Kluftminerale		vorwiegend Calcit und Cölestin; untergeordnet Pyrit, Sphalerit und Tonminerale	

5.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

5.1.2.1 Malm-Aquifer

Der überregional ausgebildete Malm-Aquifer ist insbesondere im süddeutschen Raum sowie im Reiat und am Südranden in der teilweise stark verkarsteten Massenkalkfazies ergiebig und wird hier teilweise auch für die Wasserversorgung genutzt. Aber auch die mächtigen Bänke (> 100 m) der Wohlgeschichteten Kalke, der Bankkalke und der Felsenkalke bzw. Quaderkalke können bei starker Klüftung und Verkarstung mit erweiterten Hohlräumen im Bereich von Schwamm-Algen-Riffen hohe Durchlässigkeiten aufweisen (Villinger 1977, Schmassmann 1990, Interreg IIIA 2008). Südlich der Linie Rhein – Bodensee ist besonders die jüngere Verkarstung weniger intensiv und resultiert in einer deutlich herabgesetzten hydraulischen Durchlässigkeit. Noch weiter nach Süden gegen die Alpen und zum Übergang in die tonigere helvetische Fazies hin nehmen Häufigkeit und Mächtigkeit der massigen Kalkfazien zunehmend ab. Damit einhergehend ist die grossflächige jüngere Verkarstung zunehmend reduziert und in gleichem Mass auch die hydraulische Durchlässigkeit. Dies wird auch dem gegen Süden zunehmenden Fehlen von weiträumigen Riffstrukturen zugeschrieben. Stober & Jodocy (2011) nehmen als Südostgrenze der pliozänen – pleistozänen Verkarstung im Bodenseegebiet die ungefähre Linie Überlingen – Aulendorf – Ochsenhausen an.

Die Grenze zwischen rezent verkarstetem und unverkarstetem (inkl. verfülltem Paläokarst) Malm-Aquifer ist in der Nordschweiz und der Region Hegau / Wutach nicht im Detail bekannt. Aus der Datenkompilation von Nusch et al. (2013) ist keine einfache Beziehung zwischen hydraulischer Durchlässigkeit und Teufe ersichtlich. In einer weitergehenden Datenanalyse (Gmünder et al. 2014) wurde die wahrscheinliche Grenze bei rund 100 bis 180 m ü.M. identifiziert, was typischerweise einer Teufe von rund 200 m entspricht. Grundsätzlich ist zu erwarten, dass es sich dabei um einen eher graduellen Übergang handelt und die Grenze regional variiert.

Die im Untersuchungsgebiet am südlichsten gelegene, direkte Nutzung des Malm-Aquifers ist derzeit in Baden-Württemberg im Bereich von Nersingen bzw. Überlingen angesiedelt. In den südlich gelegenen Bohrungen im schweizerischen Molassebecken wurden bisher keine ergiebigen grundwasserführenden Schichten angetroffen. So wurde in den Bohrungen Herdern, Riniken und Schafisheim im Malm-Aquifer gar kein förderbares Wasser angetroffen. Im Malm-Aquifer in den Bohrungen Benken und Weiach konnte zwar Grundwasser entnommen werden, es handelt sich dabei aber um wenig ergiebige Vorkommen von Grundwasser mit sehr langen Verweilzeiten (s. Kap. 5.3 und 5.4).

Die im Malm-Aquifer beobachteten hydraulischen Durchlässigkeiten streuen besonders in Abhängigkeit der Verkarstung und Klüftung über den weiten Bereich von 10^{-3} bis 10^{-10} m/s (Nusch et al. 2013). Für den Bereich nördlich des Bodensees werden in der Arbeit von Stober et al. (2013a) detaillierte Werte für die Durchlässigkeit des dortigen Malm-Aquifers angegeben. Entsprechend der dort enthaltenen Karte verläuft die Linie mit Durchlässigkeiten von $> 10^{-7}$ m/s in der Region Schaffhausen mehrheitlich nördlich des Rheins über Singen nach Überlingen und Aulendorf und folgt damit scheinbar der ungefähren Südgrenze der pliozänen – pleistozänen Verkarstung. Birner et al. (2012) publizierten entsprechende Karten und Daten für den gesamten süddeutschen Raum.

Das Fliesssystem im Malm-Aquifer wurde schon in zahlreichen früheren Arbeiten dargestellt (z.B. Bertleff 1986, Nagra 2002, Interreg IIIA 2008, Stober & Jodocy 2011, Stober 2013, Stober et al. 2013a) und ist in Kap. 13.2 kurz zusammengefasst. Die wichtigsten Infiltrationsgebiete des Malm-Aquifers befinden sich auf den Anhöhen der Schwäbischen Alb, des Reiats, des Randens, des Südrandens und des Faltenjuras (Klemenz et al. 2000). Ein aktualisierter Grundwasser-gleichenplan für den Malm ist in Stober (2013) enthalten. Diese Darstellungen zeigen die Grundwasserscheide Rhein – Donau nordöstlich des Bodensees (vgl. Kap. 13).



NAGRA NTB 19-02



Fig. 5-2: Lokalitäten der untersuchten Grundwasserdaten mit Darstellung des hydrochemischen Typs der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten. Siehe Beil. 5.1 und 5.2 für das Untersuchungsgebiet.

5.1.2.2 Effinger Schichten

In Tiefbohrungen weisen die Effinger Schichten allgemein niedrige hydraulische Durchlässigkeiten auf (< 10⁻¹¹ m/s; Nagra 2010). In Tunneln und untiefen Bohrungen sind diskrete Grundwasserzuflüsse resp. erhöhte hydraulische Durchlässigkeiten v.a. parallel der geschichteten Kalkbänke beobachtet worden (Traber 2004, Laws & Deplazes 2007, Nagra 2008). Mazurek (2013) beschreibt die wasserführenden Systeme der Effinger Schichten basierend auf Bohrkernuntersuchungen.

5.2 Wassertypen und Zusammensetzung

5.2.1 Malm-Aquifer

Aus dem Offenen Karst wurden Grundwasser-Referenzdaten von 15 Lokalitäten innerhalb und 20 ausserhalb des Untersuchungsgebiets untersucht (Tab. 5-1, Fig. 5-2, Beil. 5.1). Die Daten stammen vorwiegend aus dem Offenen Karst der Schwäbischen Alb und des süddeutschen Molassebeckens. Ungewissheiten bezüglich der Entnahmetiefe miteingeschlossen, stellt die Mehrheit dieser Proben oberflächennahe Grundwässer (d.h. < 100 m Entnahmetiefe, hoch ³H-führend, geringe Temperatur, vgl. Kap. 2.3.1) dar und nur gerade 3 Lokalitäten lassen sich gesichert den tiefen Grundwässern zuordnen (Tab. 5-1).

Aus dem Tiefen Karst (randlicher und zentraler Bereich) stehen Grundwässer von 25 Lokalitäten zur Verfügung wovon 15 innerhalb des Untersuchungsgebiets liegen. Die Daten stammen vorwiegend aus dem Karst der Schwäbischen Alb und des süddeutschen Molassebeckens, und die Mehrheit der Proben stellt tiefe Grundwässer dar (Tab. 5-1).

Vom Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee sind 6 Lokalitäten mit tiefen Grundwässern innerhalb des Untersuchungsgebiets vorhanden und 2 Lokalitäten mit oberflächennahem Grundwasser, welche aber ausserhalb des Untersuchungsgebiets zu liegen kommen.

Aus den Effinger Schichten stehen Daten von 6 Lokalitäten innerhalb des Untersuchungsgebiets zur Verfügung, wobei drei davon tiefe Grundwässer darstellen.

5.2.1.1 Oberflächennahe Grundwässer

Offener Karst

Die Quellzirkulationssysteme (Überlauf- und Schichtquellen) und oberflächennahen Brunnenerschliessungen weisen im Offenen Karst im Raum Wutach – Hegau ausschliesslich gering mineralisierte Frischwässer mit einer Mineralisation von im Mittel nur gerade rund 500 mg/L (TDS = 337 – 923 mg/L; Tab. 5-3) auf. Die vereinzelt zu beobachtenden höheren Mineralisationen von deutlich mehr als 500 mg/L sind meist auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen (Einfluss von Landwirtschaft, Deponien und/oder erhöhte NaCl-Gehalte durch Streusalz, wie z.B. Hattingen, Probe HATT-DOUM, TDS 923 mg/L).

Die Variation der chemischen Zusammensetzung dieser Grundwässer ist gering und weitaus die meisten davon sind vom einfachen Ca-HCO₃-Typ (Fig. 5-3 und 5-4). Nur in einem Fall ist ein etwas weiter entwickeltes Grundwasser vom Ca-Mg-HCO₃-Typ vorhanden (Fridingen, FRFB-DOUM).

Die gemessenen pH-Werte liegen meist im neutralen, in seltenen Fällen auch im basischen Bereich (pH = 7 - 8.1). Dabei werden niedrige bis moderate, in seltenen Fällen durch anthropogene Ursachen leicht erhöhte DIC-Gehalte von 3.2 mmol/L bis max. 7.2 mmol/L beobachtet.

Die erfassten Redoxbedingungen – meist liegen nur gemessene Sauerstoffgehalte vor – weisen auf eine gegenüber Oberflächenwasser meist nur geringfügig reduzierte Sauerstoffführung hin. In Einzelfällen werden – bedingt durch anthropogene Ursachen – aber auch eine deutliche Sauerstoffzehrung und niedrige Redoxpotenziale beobachtet (z.B. Talmühle, TAMU-DOUM). Der durchschnittliche Gehalt an NO₃ ist mit rund 16 mg/L (Bereich 2.3 - 37 mg/L) relativ hoch und reflektiert die Einflüsse landwirtschaftlicher Aktivitäten in vielen Proben.

Obwohl die oberflächennahen Grundwässer generell eine tiefe Mineralisation aufweisen, führt in den Karbonatgesteinen des Malms die schnelle Reaktionskinetik der Calcitlösung in den meisten dieser Grundwässer zur Gleichgewichtseinstellung mit Calcit. Einzig in einigen Grundwässern mit hohen ³H-Aktivitäten (ca. > 20 TU, abhängig vom Beprobungsdatum; vgl. Kap. 2.5.1.1) errechnet sich noch eine Untersättigung gegenüber Calcit (vgl. Kap. 5.5).

Mit den gemessenen Parametern ergeben sich für die oberflächennahen Grundwässer im Offenen Karst Partialdrücke für CO_2 zwischen $10^{-2.75}$ und $10^{-1.60}$ bar (log P_{CO2} -Werte = -2.75 bis -1.60). Der Grundwasserchemismus wird demnach weitgehend von der bereits in der karbonatreichen Bodenzone einsetzenden Prägung und Gleichgewichtseinstellung verursacht. Korrigiert für CO_2 -Entgasung während der Beprobung ergibt sich für die oberflächennahen Grundwässer bei Calcit-Sättigung ein Wertebereich für die log P_{CO2} -Werte von -2.34 bis -1.38.

Die bei Calcit-Sättigung berechneten TIC_{SAT}-Gehalte liegen bei 3.7 - 9.4 mmol/L. Die Zusammensetzung des Karbonatsystems dieser Grundwässer lässt typische $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte im Bereich karbonatreicher Bodenzonen von etwa -15 bis -10 ‰ VPDB erwarten. Eine Analyse von $\delta^{13}C_{DIC}$ liegt einzig für die ³H-freie Probe von Fridingen (Freibad Donauumleitung, FRFB-DOUM) vor. Dieses weiter entwickelte Grundwasser vom Ca-Mg-HCO₃-Typ weist mit einem $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert von 0.3 ‰ VPDB die Isotopensignatur des marinen Gesteinskarbonats in den Malmkalken auf (vgl. Kap. 5.5).

Tiefer Karst

Oberflächennahe Grundwässer aus dem Tiefen Karst (randlicher und zentraler Bereich) weisen trotz zunehmender Überdeckung durch v.a. quartäre Ablagerungen nur leichte Veränderungstendenzen gegenüber den Grundwässern aus dem Offenen Karst auf. Die Mineralisation liegt zwischen 487 und 613 mg/L (Tab. 5-3) und deckt sich mit derjenigen der anthropogen unbeeinflussten Grundwässer aus dem Offenen Karst; es handelt sich auch hier um Frischwässer. Oberflächennahe Grundwässer aus dem Tiefen Karst treten ebenfalls dominierend vom Ca-HCO₃-Typ auf (Fig. 5-3 und 5-6), wenn auch mit tendenziell leicht höheren Anteilen an Magnesium. Die Nitratgehalte variieren stark, zeigen jedoch im Durchschnitt mit 19 mg/L ein sogar etwas höheres Niveau als die oberflächennahen Grundwässer des Offenen Karsts an.

Die gemessenen pH-Werte (7 - 7.8) von oberflächennahen Grundwässern aus dem Tiefen Karst überlagern sich mit denjenigen der Grundwässer aus dem Offenen Karst, wobei die DIC-Gehalte aber in einen engeren Bereich von 5.3 - 5.9 mmol/L zu liegen kommen. Auch die erfassten Redoxbedingungen (Eh_{SHE} = 344 - 528 mV) weisen ähnlich wie bei den Grundwässern aus dem Offenen Karst auf eine limitierte Sauerstoffzehrung und immer noch oxidierende Verhältnisse hin. Bei Calcit-Sättigung weisen die oberflächennahen Grundwässer aus dem Tiefen Karst Partialdrücke für CO₂ zwischen 10^{-1.75} und 10^{-1.58} bar (log P_{CO2}-Werte = -1.75 bis -1.58) und TIC_{SAT}-Gehalte von 2.2 – 7.1 mmol/L auf. Die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte um -15 ‰ VPDB von drei Grundwässern liegen für diese stark ³H- und ¹⁴C-führenden Grundwässer im Bereich karbonatführender Bodenzonen.

Malm südlich Rhein – Bodensee

Aus dem Bereich des Malms südlich der Linie Rhein – Bodensee liegen einzig zwei Proben aus dem Bereich westlich des Untersuchungsgebiets aus dem Faltenjura vor (Proben MAL und DUR). Die Zusammensetzung dieser ebenfalls gering mineralisierten (249 – 525 mg/L; Tab. 5-3) Frischwässer vom chemischen Ca-HCO₃-Typ deckt sich mit derjenigen von oberflächennahen Grundwässern des Offenen und Tiefen Karsts der Schwäbischen Alb und des süddeutschen Molassebeckens. Eine detaillierte Beschreibung dieser Proben findet sich in Schmassmann (1990) und Traber et al. (2002). Weitere Beschreibungen von oberflächennahen (und tiefen) Malm-Grundwässern weiter westlich des Untersuchungsgebiets finden sich z.B. in Muralt (1999).

Tab. 5-3:Malm-Aquifer und Effinger Schichten: Charakterisierung oberflächennaher Grund-
wässer.

Wo keine Angaben über die Entnahmetiefe vorliegen (vgl. Tab. 5-1), beruht die Einteilung in "oberflächennahe" und "tiefe" Grundwässer auf Annahmen und unterliegt möglichen Anpassungen ohne die Kernaussagen zu verändern.

Lokalität	Stellencode	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme-
	Stelleneoue	100	(Jäckli 1970)	Wassertyp			datum
		[mg/L]		in Figuren	[T	U]	
Malm: Offener Karst							
Aach: Aachquelle	AACH-AAQ	385	Ca-(Na)-(Mg)-HCO3-	Ca-HCO ₃	22.3	1.4	16.05.1994
			(SO ₄)-(Cl)				
Beuron-Hausen: Dorfquelle	BEUO-DQ	477	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			18.09.1984
Beuron: Großschmiedebrunnen	BEUO-GB	475	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			18.09.1984
Beuron: Neidinger Talmühlquelle	BEUO-TMÜQ	420	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			18.09.1984
Beuron: Pumpwerk	BEUO-PW	465	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			19.02.2001
Bibern: Quelle Brächtengraben	BIBN	460	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃	20.1	1.5	17.11.1997
Bittelbrunn: QF Ob. Hangenest-Q.	BITT-HANQ	549	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			18.09.2002
Büttenhardt: Stockbrunnen	BÜTT	498	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃	17.5	1.4	12.01.1998
Dürbheim: Pumpwerk Risiberg	DUER-PWRI	492	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			29.10.2001
Fridingen: Bergsteig Donauumleit.	FRBE-DOUM	475	<u>Ca</u> -(Na)- <u>HCO3</u> -(Cl)	Ca-HCO ₃	26.5	1.9	16.05.1994
Fridingen: Freibad Donauumleit.	FRFB-DOUM	490	Mg-Ca-(Na)-HCO3-SO4	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.6	0.6	30.05.2005
Fridingen: Versick. Donauuml.	FRVE-DOUM	372	\underline{Ca} -(Na)- \underline{HCO}_3 -(Cl)-(SO ₄)	Ca-HCO ₃	20.2	2.1	16.05.1994
Fürstenberg: QF Schächerquelle	BAAR-FÜBR	495	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			18.09.2002
Geisingen: Br. 3, Fa. Kleinkems	GEIS-BR3	642	Ca-(Na)-HCO3-(Cl)-(SO4)	Ca-HCO ₃			25.09.2002
Geisingen: QF Österbachquelle	GEIS-OESQ	449	<u>Ca-HCO₃</u>	Ca-HCO ₃			25.09.2002
Geisingen: SBR Mittleres Ried	GEIS-MIRI	697	Ca-(Na)-HCO3-(Cl)	Ca-HCO ₃			23.09.2002
Gutenstein: Jörgenbrunnen	GUTE-JOBR	512	Ca-HCO3-(Cl)	Ca-HCO ₃			18.09.1984
Gutenstein: Rainbrunnen	GUTE-RABR	506	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃			18.09.1984
Hattingen: Donauumleitung *	HATT-DOUM	923	Ca-Na-Cl-HCO3	Ca-HCO ₃	17.6	1.9	16.05.1994
Immendingen: QF Schmiedsbr.	IPPI-QFSB	337	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃			26.09.2002
Irndorf: Rotebrunnen	IRND-ROBR	480	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃			18.09.1984
Messkirch: Br. Fa. Nabenhauer	MESS-MKNA	599	Ca-(Mg)-HCO3-(Cl)	Ca-HCO ₃			12.09.2002
Munderkingen: Venturenquelle	MUKI-VENQ	505	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃			19.09.1984
Schaffhausen: Gsang	SHGS	524	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	16.9	1	12.01.1998
Schaffhausen: Schloss Herblingen	SHSH	594	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	15.4	0.9	13.01.1998
Scheer: Br. Götz-Brauerei	SCHE-GÖTZ	529	Ca-(Mg)-HCO3	Ca-HCO ₃			19.09.1984
Stetten: Feldbrunnen	STET	603	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	14.6	1	13.01.1998
Stetten: Wisstalhalde	STETT	567	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	17.4	1.9	12.01.1998
Talmühle: Donauumleitung	TAMU-DOUM	643	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	12.9	1.66	26.04.2005
Malm: Tiefer Karst							
Ehingen: Bitzenquelle	EHIN-BIQ	580	Ca-(Mg)-HCO ₃ -(Cl)	Ca-HCO ₃	12.4	0.9	15.06.2005
Ehingen: Bleichenquelle	EHIN-BLQ	613	Ca-(Mg)-(Na)-HCO ₃ -(Cl)	Ca-HCO ₃	7.6	1.22	31.05.2005
Messkirch: Br. Altheim	MESS-ALTH	517	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	10.9	0.7	20.06.2006
Messkirch: Br. Schlichten	MESS-SCHL	487	Ca-(Mg)-HCO3	Ca-HCO ₃	10.6	1	26.02.2002
Malm südlich Rhein – Bodensee							•
Durlinsdorf: Subtherme	DUR	508	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	47.1	3.2	22.07.1982
Malleray: Produktionsbohrung	MAL	245	Ca-Mg-HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃	93.3	6.2	09.09.1981
Effinger Schichten	•			-			
Brugg Bahnwärterhaus	BRUQ03	600	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	13.9	1.2	14.09.2017
Herznach: Buech	HERQ13	497	Ca-HCO ₃	Ca-HCO ₃	8.1	0.7	14.09.2017

* Probe Hattingen, HATT-DOUM kontaminiert durch Streusalz.


Fig. 5-3: Schoeller-Diagramm der oberflächennahen Grundwässer aus dem Malm-Aquifer.
Oben links: Offener Karst, oben rechts: Tiefer Karst, unten links: Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee.



Fig. 5-4: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Offenen Karst im Malm-Aquifer.

5.2.1.2 Tiefe Grundwässer

Im Malm-Aquifer verändert sich die chemische und isotopische Zusammensetzung von Grundwässern aus Entnahmetiefen > 100 m als Funktion der zunehmenden Entnahmetiefe, der Art der Überlagerung und der geographischen Lage. Die Veränderungen sind unterschiedlich für tiefe Grundwässer östlich des Bodensees im süddeutschen Molassebecken und solchen südlich der Linie Rhein-Bodensee im schweizerischen Tafeljura und Molassebecken, weshalb diese getrennt beschrieben werden.

Offener Karst

Tiefe Grundwässer aus Entnahmetiefen von mehr als 100 m (Intervalle bis max. 300 m u.GOK) im Offenen Karst unterscheiden sich weder in der Mineralisation (TDS = 355 - 584 mg/L) noch im chemischen Typ (vorliegende Proben v.a. Ca-HCO₃-Typ; Fig. 5-5 und 5-6) von den oberflächennahen Grundwässern aus dem Offenen Karst (vgl. Tab. 5-3 und 5-4). Die Konzentrationsbereiche der chemischen Parameter und die pH-Werte (6.9 - 7.8) überlagern sich mit denjenigen der oberflächennahen Grundwässer. Ein weiteres Indiz für das in Karstgebieten typische rasche

Infiltrieren von Oberflächenwasser in grosse Tiefen sind die hohen ³H-Aktivitäten der vier vorhandenen Proben, welche sich nicht von denjenigen der nahe der Oberfläche beprobten Grundwässer unterscheiden (vgl. Tab. 5-3 und 5-4).

Über die Redoxbedingungen der tiefen Grundwässer des Offenen Karsts sind keine Angaben vorhanden. Wenngleich im Mittel etwas geringer (ca. 9 mg/L) deckt sich doch der Bereich der Nitratgehalte (1.3 - 22.9 mg/L) mit demjenigen der oberflächennahen Grundwässer und deutet auch für diese tiefen Frischwässer noch auf anthropogene Einflüsse (Landwirtschaft) hin.

Wie die oberflächennahen Grundwässer sind auch die tiefen Grundwässer im Offenen Karst im chemischen Gleichgewicht mit Calcit bei zugehörigen TIC_{SAT} -Gehalten zwischen 3.6 und 7.6 mmol/L und Partialdrücken für CO₂ zwischen $10^{-2.34}$ und $10^{-1.56}$ bar. Die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte von -9.83 bis -12.9 ‰ VPDB sind etwas höher als diejenigen in den oberflächennahen Grundwässern des Offenen Karsts, liegen aber immer noch im Bereich der karbonatführenden Bodenzonen.

Tiefer Karst

Im Tiefen Karst des süddeutschen Molassebeckens verändert sich die chemische Zusammensetzung der tiefen Grundwässer mit zunehmender Entfernung zu den aktuellen Neubildungsgebieten (Offener Karst) bzw. bei Annäherung an die regional unterschiedlichen Vorfluter (Rhein, Donau). Ausgehend von tiefen Grundwässern des Ca-HCO3-Typs ändert sich der Chemismus im Randgebiet des Tiefen Karsts im süddeutschen Molassebecken zunehmend zu Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern (Fig. 5-5 und 5-6). Die Mineralisation dieser Grundwässer ist mit 370 – 612 mg/L (Tab. 5-4) immer noch gering und liegt im Bereich der oberflächennahen Grundwässer. Mit zunehmender Überdeckung verändert sich der Chemismus zu Na-HCO3-Typ Grundwässern (Fig. 5-5 und 5-6). Im süddeutschen Molassebecken treten solche Na-HCO₃-Typ Grundwässer einerseits südlich der Donau (von Norden nach Süden: Donaustetten, ERBA-TBDS; Schemmerhofen, SCHH-TBAB; Biberach, BIBE-TB1; Aulendorf, AULE-TB-1) und andererseits nördlich des Rheins (Lottstetten-Nack, LOT-TWB) und gerade nordöstlich des Bodensees (Nenzingen, NENZ-WSRE und Überlingen, UEBL-TB1) auf (Fig. 5-2 und Beil. 5.1). Die Mineralisation der Na-HCO₃-Typ Grundwässer im süddeutschen Molassebecken (391 – 487 mg/L) liegt unabhängig von der Entnahmetiefe im gleichen Frischwasser-Bereich wie diejenige der tiefen Ca-HCO3- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer (Fig. 5-7). Dagegen weisen die Na-HCO₃-Typ Grundwässer nördlich des Rheins (Lottstetten-Nack LOT-TWB) und östlich des Bodensees (Überlingen, UEBL-TB1) bei weniger hoher Überdeckung eine rund doppelt so hohe Mineralisation auf (Tab. 5-4). Obwohl noch immer als Frischwasser klassifizierbar, beruht die Erhöhung der Mineralisation gegenüber den Na-HCO3-Typ Grundwässern des süddeutschen Molassebeckens vor allem auf höheren Gehalten an Na und DIC, aber auch Cl und SO4, wobei letztere Konzentrationen immer noch relativ niedrig sind (57 – 76 mg/L resp. 60 – 70 mg/L). Für die Cl- und SO₄-Konzentrationen sind deutliche regionale Unterschiede zwischen dem süddeutschen Molassebecken nordöstlich des Bodensees und der Region um den Bodensee zu erkennen, ohne dass dabei eine Abhängigkeit mit der Entnahmetiefe ausgebildet wäre (Fig. 5-8).

Ein ähnliches Verhalten und eine regionale Unterteilung wird durch die (wenigen) Analysen von komplex zusammengesetzten, noch einmal etwas höher mineralisierten Grundwässern vom generellen Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ angezeigt (Altdorf, ALT; Singen, SIN-TWB; Bad Waldsee, BAWA-GB2; Fig. 5-2, Beil. 5.1). Im zentralen süddeutschen Molassebecken nahe dem Übergang von der schwäbischen in die helvetische Malmfazies (vgl. Kap. 5.1) weist das Grundwasser von Bad Waldsee (BAWA-GB2) eine höhere Mineralisation (1'023 mg/L) als die umliegenden Na-HCO₃-Typ Grundwässer auf. Diese beruht vor allem auf höheren Gehalten an Na (Faktor ca. 3 - 5) und Cl (Faktor ca. 8 - 20) bei vergleichsweise niedrigen SO₄-Gehalten von nur rund 30 mg/L. Demgegenüber weisen die Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer von Altdorf (ALT) und Singen (SIN-TWB) im Tiefen Karst nordwestlich des Bodensees, aber östlich der Randen-

Störung eine ähnliche Erhöhung der Mineralisation (TDS = 837 und 1'243 mg/L; Tab. 5-4) auf, welche aber vorwiegend durch eine Erhöhung der Gehalte an SO₄ (236 mg/L resp. 337 mg/L) und Na (208 mg/L resp. 406 mg/L) und weniger auf Cl (11 mg/L resp. 106 mg/L) zurückzuführen ist (vgl. Fig. 5-5).

Unabhängig vom chemischen Typ liegen die pH-Werte (6.9 - 7.8) aller tiefen Grundwässer aus dem Tiefen Karst im neutralen bis leicht basischen Bereich. Demgegenüber weisen die gemessenen Redoxpotenziale für die Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer mit relativ kurzen Verweilzeiten (d.h. ³H-führend) noch auf deutlich oxidierende Bedingungen hin (Eh_{SHE} = 289 – 451 mV). Mit zunehmender Verweilzeit (d.h. ³H-frei) und dem Wechsel zum Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ zeigen die Grundwässer reduzierende Bedingungen an. Parallel zu nachweisbaren Methangehalten (v.a. zentrales süddeutsches Molassebecken) treten hier auch neben Sulfat reduzierte Schwefel-Verbindungen (H₂S; z.B. Singen, SIN-TWB) bei gasspezifischen Untersuchungen auf.

Die tiefen Grundwässer aus dem Tiefen Karst sind an Calcit gesättigt und weisen gemeinhin zugehörige log P_{CO2} -Werte von -1.40 bis -2.48 und TIC-Konzentrationen von 4.6 – 7.5 mmol/L auf. Höhere TIC-Gehalte werden von der Rhein-nahen Thermalwasserbohrung Lottstetten-Nack (LOT-TWB: 9.1 mmol/L) und der Bohrung Bad Waldsee (BAWA-GB2: 8.3 mmol/L) im zentralen süddeutschen Molassebecken angezeigt. Bezüglich dem CO₂-Partialdruck bildet das Malm-Grundwasser von Singen (SIN-TWB) mit einem log P_{CO2} -Wert von -3.66 eine Ausnahme⁷ und weist auf eine Equilibrierung mit der Atmosphäre durch Entgasung bei der Probenentnahme (und/oder Analyse) hin, was auch die in der Analyse (zu) niedrigen Konzentrationen an Ca und Mg (induzierte Karbonatfällung) erklärt (vgl. Fig. 5-5).

Mit zunehmender Entfernung zu den Neubildungsgebieten ist eine deutlich ansteigende Tendenz der $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte von -9 ‰ bis -5.7 ‰ VPDB (Ca-Mg-HCO₃-Typ) auf -5 ‰ bis -1.9 ‰ VPDB (Na-HCO₃-Typ) zu verzeichnen, wobei letztere Werte nahe dem Bereich von marinen Karbonaten des Malms (z.B. Prestel 1989, 1990) kommen. Im Nahfeld von Rhein und Bodensee liegen die analysierten $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte von -4.3 ‰ bis ca. 0 ‰ VPDB ebenfalls im Bereich der Isotopenzusammensetzung von marinen Karbonaten des Malms, und diese Grundwässer weisen eine hohe geochemische Entwicklungsstufe auf.

Malm südlich Rhein – Bodensee

Vergleichbar wenige Proben liegen aus dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee vor. Die aus Erkundungsbohrungen der Erdölindustrie und der Nagra vorliegenden Proben (Benken, BEN-M2; Berlingen-1, BERj; Eglisau, EGLII und Oftringen, OFT-EWSB; Weiach, WEI) lassen vermuten, warum so wenige Proben vorliegen: All diese Grundwässer sind vom Na-Cl-Typ (Fig. 5-5 und 5-6) und stark mineralisiert bis salin (TDS ca. 3.6 – ca. 18 g/L; Tab. 5-4). Zudem weist der Malm-Aquifer in diesen Bohrungen eine geringe Produktivität auf. Als Konsequenz liegen häufig nur Proben vor, welche mit Bohrspülung stark kontaminiert sind. Zumindest in diesen Bohrungen erscheint der Malm-Aquifer für eine Grundwassernutzung unattraktiv. Eine Ausnahme bildet die als Malm-Grundwasser beschriebene Probe aus der Mineralwasserbohrung II von Eglisau (EGLII), welche direkt am Vorfluter Rhein liegt. Aufgrund der verfügbaren Informationen wird diese Probe dem Malm-Aquifer zugeordnet (Cadisch 1959, Gübeli 1959). Aufgrund von späteren Probenentnahmen, wie der für die hier berücksichtigte Probe von 1981, ordnete Schmassmann (1990) darauffolgend das Grundwasser der USM zu, wobei ein möglicher Malm-Einfluss nicht ausgeschlossen wurde (vgl. Kap. 4).

⁷ In Traber et al. (2002) werden zwei Proben dieser Lokalität verwendet. Eine Probe erwies sich als Calcit-untersättigt, bei der anderen Probe liegt der log P_{CO2} berechnet für Calcit-Sättigung bei -2.4.

Tab. 5-4:Charakterisierung tiefer Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger
Schichten.

Wo keine Angaben über die Entnahmetiefe vorliegen (vgl. Tab. 5-1), beruht die Einteilung in "oberflächennahe" und "tiefe" Grundwässer auf Annahmen und unterliegt möglichen Anpassungen ohne die Kernaussagen zu verändern. Analysewerte in Klammern *kursiv* sind korrigiert für Kontamination mit Bohrspülung.

Lokalität	Stellencode	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme-
		[mg/L]	(Jackii 1970)	in Figuren	[TI	נט	datum
Malm: Offener Karst							
Ehingen: Gamerschwang Pgl. 2	EHIN-GAM	352	Ca-(Mg)-HCO3-(Cl)	Ca-HCO ₃			11.06.1985
Erbach, Br. Kehr	ERBA-BKE	578	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃	Ca-Mg-HCO ₃	36.6		25.09.1984
Munderkingen Brunnen 1	MUKI-BR1	492	Ca-(Mg)-HCO3	Ca-HCO ₃	50.9		21.04.1987
Rottenacker: Tiefbrunnen I	ROTT-TB1	464	Ca-(Mg)-HCO3	Ca-HCO ₃	17.6		23.03.1983
Rottenacker: Tiefbrunnen II	ROTT-TB2	450	Ca-Mg-HCO ₃	Ca-HCO ₃	32.4		23.03.1983
Wurmlingen: Hilstein TB	WURM-TBHI	439	Ca-(Mg)-HCO3	Ca-HCO ₃			19.06.2002
Malm: Tiefer Karst							
Aach: Donauumleitung	AACH-DOUM	477	Ca-Mg-(Na)-HCO3	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.6	0.6	30.05.2005
Altdorf: Grundwasserbohrung	ALT	837	<u>Na-HCO3</u> -SO4	Na-[HCO ₃ /SO ₄ /Cl]	< 0.6	0.6	27.08.2004
Aulendorf: TB-1	AULE-TB1	487	Na-(Ca)-(Mg)-HCO3-(Cl)	Na-HCO ₃	< 0.5	0.5	13.10.1994
Bad Buchau: TB-1	BABU-TB1	410	Ca-Mg-(Na)-HCO3	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.3	0.3	24.11.1993
Bad Waldsee: GB-2	BAWA-GB2	1'023	<u>Na</u> -(Ca)- <u>HCO3</u> -Cl	Na-[HCO ₃ /SO ₄ /Cl]	< 1.2	1.2	13.10.1994
Beuren: Karstbohr.1, Donauuml.	BEUR-KB-1	460	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃	Ca-Mg-HCO ₃	2.8	1.59	12.05.2005
Biberach: TB-1 Jordanbad	BIBE-TB1	409	Na-Ca-(Mg)-HCO3-(Cl)	Na-HCO ₃	< 0.2	0.2	18.10.1994
Donaustetten: Tiefbrunnen	ERBA-TBDS	439	Na-Mg-Ca- <u>HCO3</u>	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	10.11.1993
Lohn: Grundwasserbohrung	LOH	612	Ca-Mg-Na- <u>HCO3</u> -(SO4)	Ca-HCO ₃	13.8	1.09	26.05.2005
Lottstetten-Nack: Thermalw.b.	LOT-TWB	941	<u>Na-HCO3</u> -(Cl)-(SO4)	Na-HCO ₃	< 1.0	1.0	27.05.1986
Munderkingen: Br. Algershofen	MUKI-BALG	449	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃	Ca-Mg-HCO ₃	8.9	0.5	19.10.1994
Mühlhausen: Donauumleitung	MUHA-DOUM	370	Ca-Mg-(Na)-HCO3	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.6	0.6	14.06.2005
Nenzingen: Erschl. Rebhalde	NENZ-WSRE	444	Ca-Mg-Na- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃	0.7	0.58	13.12.2001
Oberelchingen: Tbr.Hydromatik	OBEI-TBHY	468	<u>Ca</u> -(Mg)- <u>HCO₃</u>	Ca-HCO ₃	8.1	2.1	02.04.1982
Saulgau: GB-3	SAUL-GB3	431	Ca-Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.8	0.8	25.11.1993
Saulgau: TB-1	SAUL-TB1	431	Ca-Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.5	0.5	25.11.1993
Schemmerhfn.: TB Alberweiler	SCHH-TBAB	391	Na-Ca-Mg- <u>HCO3</u>	Na-HCO ₃	< 0.3	0.3	25.11.1993
Singen: Thermalwasserbohr.	SIN-TWB	1'243	<u>Na</u> -SO ₄ -HCO ₃ -(Cl)	Na-[HCO ₃ /SO ₄ /Cl]	< 0.8	0.8	16.06.2005
Steißlingen: Donauumleitung	STEI-DOUM	463	<u>Ca</u> -Mg-(Na)- <u>HCO3</u>	Ca-HCO ₃	2.8	0.6	31.05.2005
Überlingen: Thermalwas.bohr.	UEBL-TB1	744	<u>Na-HCO3</u> -Cl-(SO4)	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	23.08.2006
Uttenweiler: TB Herlighofen	UTTW-TBHE	396	Ca-Mg- <u>HCO₃</u>	Ca-Mg-HCO ₃	1.7	0.2	19.10.1994
Malm südlich Rhein – Bodens	ee						
Aarau: EWS-Bohrung 3	AAR-EWSB2	538	\underline{Ca} -Na-(Mg)- $\underline{HCO_3}$ -(SO ₄)	Ca-HCO ₃	2.8	0.6	04.08.2010
Benken: Sondierbohrung	BEN-M2	10'203	<u>Na-Cl</u> -(SO ₄)	Na-Cl	(< 1)		24.09.1998
Berlingen: Erdölbohrung 1	BERj	6'036	<u>Na-Cl</u> -(HCO ₃)	Na-Cl			21.07.1964
Eglisau: Mineralwasserbohr. II	EGLII	3'593	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			1959
Oftringen: EWS-Bohrung	OFT-EWSB	ca. 18'300	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	(< 0.6)	0.6	04.11.2007
Weiach: Sondierbohrung	WEI	6'756	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	(< 3.6)	3.6	06.03.1983
Effinger Schichten					•		
Kölliken: EWS-Bohrung	KOL-EWSB1	790	<u>Na-HCO3</u> -(Cl)	Na-HCO ₃	< 0.6	0.6	19.02.2010
Küttigen: Hegimattstrasse	KUT-HEG	1'216	Na-HCO ₃ -SO ₄	Na-[HCO ₃ /SO ₄ /Cl]	5.3	0.4	22.09.2010
Küttigen-2: EWS-Bohrung	KUT-EWSB2	18'600	<u>Na</u> -(Ca)-(Mg)- <u>Cl</u> -(SO ₄)	Na-Cl	< 0.4	0.4	13.03.2007
Möriken: Jodquelle	WIE	12'800	$\underline{\text{Na}}$ -(Ca)-(Mg)- $\underline{\text{Cl}}$ -(SO ₄)	Na-Cl			1869

Die chemische Zusammensetzung der tiefen Grundwässer im Malm südlich der Linie Rhein -Bodensee weicht deutlich von den übrigen Grundwässern aus dem Malm ab (Fig. 5-5 und 5-6). Weder die Mineralisation noch die Cl-Konzentrationen dieser tiefen Grundwässer weisen eine einfache Korrelation mit der Entnahmetiefe auf und so treten z.B. in der deutlich tieferen Bohrung Berlingen-1 (BERi) nur gerade halb so hohe Cl-Konzentrationen auf wie in der Bohrung Benken (BEN-M2; Fig. 5-7 und 5-8). Allgemein werden in der Region mit dem Auftreten der Na-Cl-Typ Wässer in vergleichbar geringer Tiefe hohe Mineralisationen angetroffen. Die Cl-reichste Probe aus der Bohrung Oftringen (OFT-EWSB) und die am wenigsten kontaminierte Probe aus der Bohrung Weiach (WEI) weisen ein Br/Cl-Verhältnis auf, welches jeweils auf die Meerwasserverdünnungslinie zu liegen kommt (Fig. 5-9). Das etwas niedrigere Verhältnis des Grundwassers von Benken (BEN-M2) kann durchaus eine Folge der Kontamination mit Bohrspülung sein, da sich Br in Anwesenheit von hohen Konzentrationen an organischen Komponenten nicht mehr vollständig konservativ verhält. Trotzdem geben Br/Cl-Verhältnisse dieser tiefen Grundwässer Hinweise auf die Beteiligung von Komponenten mit mariner bzw. brackisch-mariner Herkunft. Die Beteiligung solcher Komponenten wird auch von den sehr hohen Iodidgehalten der Grundwässer des tiefen Malms von bis zu 17 mg/L (Oftringen, OFT-EWSB) gestützt.

Die gemessenen pH-Werte der tiefen Grundwässer südlich der Linie Rhein – Bodensee scheinen ein breites Wertespektrum von neutral bis basisch (7 bis ca. 8.8) zu überstreichen, welches sich – korrigiert auf Calcit-Sättigung – auf Werte zwischen 6.8 und 7.9 verschiebt bei zugehörigen TIC-Konzentrationen von 0.2 – 3.3 mmol/L und log P_{CO2}-Werten von -0.8 bis -2.7. Insbesondere für die Proben aus den Bohrungen Benken, Berlingen-1 und Oftringen (BEN-M2, BERj, OFT-EWSB) müssen diese Werte wegen der starken Kontamination und entsprechend nötiger Korrektur mit grosser Vorsicht betrachtet werden. Vorbehalte bezüglich des Karbonatsystems sind auch für die Proben der Bohrungen Eglisau und Weiach (EGLII, WEI) angebracht. Dem-zufolge kann die hydrochemische Charakteristik der Grundwässer aus dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee derzeit nur innerhalb dieser Grenzen (wenige Proben) dargestellt werden.

Soweit belastbar liegen die analysierten $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (-4.2 ‰ bis -0.8 ‰ VPDB) in diesen tiefen Grundwässern nahe dem Bereich der marinen Karbonate des Malms (vgl. Langer et al. 2001, Waber et al. 2002, de Haller et al. 2008, Prestel 1989 und 1990) und zeigen eine sehr hohe geochemische Entwicklungsstufe an.





Oben links: Offener Karst, oben rechts: Tiefer Karst, unten links: Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee.

Aus Konsistenzgründen mit den Isotopenanalysen ist für die Thermalwasserbohrung Singen aus dem Tiefen Karst (SIN-TWB; gestrichelt in Figur oben rechts) die Analyse aus Interreg IIIA (2008) dargestellt, mit Ca- und Mg-Konzentrationen von 0.047 mmol/L und 0.0028 mmol/L verbunden mit atmosphärischem P_{CO2} (vgl. Tab. 5-1). Demgegenüber stehen Analysen von 1981 mit 0.46 mmol/L Ca und 0.19 mmol/L Mg (Schmassmann 1990, Traber et al. 2002); die Probe ist mit Vorbehalt zu betrachten.



Fig. 5-6: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Tiefen Karst und dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee im Malm-Aquifer.



Fig. 5-7: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.



Fig. 5-8: Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.



Fig. 5-9: Br vs. Cl in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.

Einziges oberflächennahes Grundwasser: Subtherme Durlinsdorf, DUR.

5.2.2 Effinger Schichten

5.2.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Oberflächennahes Grundwasser in den Effinger Schichten wird durch zwei Quellwässer aus der Region Bözberg (Brugg, BRUQ03 und Herznach, HERQ13) dargestellt. Die beiden Quellwässer stammen aus Einzugsgebieten, welche vorwiegend durch Lithologien der Wildegg-Formation bzw. den Effinger Schichten aufgebaut sind. Diese Quellwässer stellen somit die typische Zusammensetzung für die Direktinfiltration von tiefen Grundwässern in die Effinger Schichten dar. Die beiden Quellwässer sind Frischwässer vom generellen Ca-HCO₃-Typ und weisen eine sehr ähnliche, über knapp zwei Jahre konstante Mineralisation auf (BRUQ03: $560 \pm 29 \text{ mg/L}$, n = 4, HERQ13: $534 \pm 23 \text{ mg/L}$, n = 4). Beide Quellwässer sind ³H-führend, haben aber bei praktisch neutralen pH-Werten um 7.0 und TIC-Gehalten von 6.4 - 7.1 mmol/L schon Calcit-Sättigung erreicht. Die korrespondierenden log P_{CO2}-Werte sind aber mit -1.48 und -1.45 noch hoch und somit noch deutlich von Boden-CO₂ geprägt. Beide Quellwässer sind auch schon nahe dem Gleichgewicht mit Quarz, aber deutlich untersättigt an Dolomit und Sulfatmineralen. Die unterschiedlichen Gehalte von Nitrat (BRUQ03: $7.1 \pm 0.3 \text{ mg/L}$, HERQ13: $13.8 \pm 4.3 \text{ mg/L}$) sind auf die unterschiedliche Lage der Einzugsgebiete mit mehrheitlich Wald in der Nähe von Brugg (BRUQ03) bzw. bewirtschaftetes Land in der Nähe von Herznach (HERQ13) zurückzuführen.



Fig. 5-10: Schoeller-Diagramm der oberflächennahen und tiefen Grundwässer aus den Effinger Schichten.

Oberflächennahe Grundwässer: Ca-HCO₃-Typ, tiefe Grundwässer: alle anderen Wassertypen.

5.2.2.2 Tiefe Grundwässer

Die vier Tiefengrundwässer aus den Effinger Schichten stammen aus dem südwestlichen Bereich des Untersuchungsgebiets (Tab. 5-1; Fig. 5-2, Beil. 5.1). Sie variieren in ihrer hydrochemischen Zusammensetzung von einem gering mineralisierten Na-HCO₃-Typ Frischwasser (Kölliken, KOL-EWSB1, TDS = 790 mg/L) über ein schwach mineralisiertes Grundwasser vom Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ (Küttigen, KUT-HEG, 1'216 mg/L) zu salinen Na-Cl-Typ Wässern mit Mineralisationen von ca. 12.8 g/L (Jodquelle Möriken, WIE) und 18.6 g/L (Küttigen-2, KUT-EWSB2). Diese salinen Grundwässer sind somit noch höher mineralisiert als die anderen tiefen Grundwässer im Malm, obwohl sie in seichteren Tiefen angetroffen wurden.

Das aus einer Erdwärmesondenbohrung in einer Tiefe von 62 – 64 m u.GOK artesisch auslaufende Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser in Küttigen (KUT-HEG) weist im Vergleich zu den oberflächennahen Grundwässern aus den Effinger Schichten (vgl. Kap. 5.2.2.1) und den hydrogeologischen Verhältnissen mit seiner Mineralisation und Isotopenzusammensetzung auf eine tiefe Herkunft hin. Bei Calcit-Sättigung hat dieses Grundwasser einen leicht basischen pH-Wert (7.78), einen gegenüber den oberflächennahen Grundwässern im Malm etwas erhöhten DIC-Gehalt (8.2 mmol/L) und einen für Malm-Grundwässer aussergewöhnlich hohen Sulfatgehalt (335 mg/L). Das Grundwasser ist im Gleichgewicht mit Dolomit aber untersättigt an Gips. Über Sr und Ba liegen keine Daten vor und somit auch keine Aussagen bezüglich dem Gleichgewichtszustand von Cölestin und Baryt. Wie aus Fig. 5-10 und 5-11 hervorgeht, weist dieses oberflächennah beprobte Grundwasser aus den Effinger Schichten eine typische Tiefenwassercharakteristik auf, wobei die Probe aufgrund der Isotopenzusammensetzung (vgl. Kap. 5.3 und 5.4) offensichtlich durch Kontamination bzw. sekundäre junge Grundwasserkomponenten beeinflusst ist.



Fig. 5-11: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus den Effinger Schichten.

Oberflächennahe Grundwässer: Ca-HCO₃-Typ, tiefe Grundwässer: alle anderen Wassertypen.

Die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer aus den Effinger Schichten weisen zwar gewisse Gemeinsamkeiten mit den Na-Cl-Typ Wässern aus dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee auf. So zeigt das Grundwasser in der Erdwärmesondenbohrung 2 von Küttigen (KUT-EWSB2) ein Br/Cl-Verhältnis, welches auf die Verdünnungslinie von Meerwasser zu liegen kommt und somit auf die Beteiligung von Komponenten mit mariner bzw. brackisch-mariner Herkunft hinweist (Fig. 5-9; die Br-Analyse der Jodquelle von Möriken, Probe WIE, ist aufgrund ihres Analysedatums von 1896 weniger belastbar). Gegenüber den tiefen Na-Cl-Typ Wässern aus dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee weisen die Na-Cl-Typ Grundwässer aus den Effinger Schichten aber höhere Sulfatgehalte (bis 1'580 mg/L) und ungewöhnlich hohe Iodidgehalte (> 20 mg/L) auf. Die vorhandenen Analysedaten zeigen basische pH-Werte von > 8 an, wobei diese und die Parameter des Karbonatsystems aufgrund von Kontamination durch Bohrspülung bzw. Beeinflussung durch sekundäre junge Grundwasserkomponenten während der Beprobung wenig belastbar sind. Berechnet auf Calcit-Sättigung würden die Grundwässer pH-Werte zwischen 7 und 8, log P_{CO2} -Werte zwischen -1.8 und -2.4 und TIC_{SAT}-Gehalte von rund 3.4 mmol/L (Na-Cl-Typ) und rund 8 mmol/L (Na-HCO₃-Typ) haben. Keine Angaben liegen zum Redoxmilieu und Sauerstoffgehalt der Grundwässer vor. Es ist aber anzunehmen, dass zumindest in den salinen Grundwässern reduzierende Bedingungen vorherrschen.

5.3 Infiltrationsbedingungen

5.3.1 Oberflächennahe Grundwässer

5.3.1.1 Malm-Aquifer und Effinger Schichten

Die oberflächennahe Grundwasserführung des verkarsteten Malms (Offener Karst, Tiefer Karst) und des Malms südlich der Linie Rhein – Bodensee ist – unter Berücksichtigung der im Untersuchungsgebiet relevanten Höheneffekte – durch die heutigen klimatischen Bedingungen geprägt. Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare liegen eng beieinander und zumeist relativ hoch im Bereich der mittleren Niederschlagsgeraden ($\delta^{18}O = -9.26$ bis -10.61 ‰ VSMOW, $\delta^2H = -65.5$ bis -74.7 ‰ VSMOW; Fig. 5-12).

Eine Sonderstellung zeichnet sich – unter Berücksichtigung der Höhenlage – für die Probe aus der Donauumleitung Freibad in Fridingen (FRFB-DOUM) durch ein für ein Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwasser relativ niedrig liegendes $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaar ab. Zusammen mit der geringen ¹⁴C-Aktivität in diesem Wasser ist dies sehr wahrscheinlich auf eine Beteiligung einer kaltzeitlich gebildeten Mischungskomponente zurückzuführen (vgl. Kap. 5.4).

In den gleichen Bereich von δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaaren fügen sich auch die oberflächennahen Quellwässer aus den Effinger Schichten in der Region Bözberg ein (Brugg, BRUQ03 und Herznach, HERQ13). Die Quellwässer fallen dabei auf die an Quellwässern durch Langzeitbeobachtungen erstellte Lokale Meteorische Wasserlinie der Region Jura-Ost (Fig. 5-12, JO-MWL).

5.3.2 Tiefe Grundwässer

5.3.2.1 Malm-Aquifer

Tiefer Karst

Die Grundwasserführung im Tiefen Karst der Schwäbischen Alb und dem süddeutschen Molassebecken zeigt bei zunehmender Entfernung von aktuellen Neubildungsgebieten (Zirkulationssysteme im Gebiet Reiat – Hegau) in den dominierend Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern eine Tendenz zu niedrigeren $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaaren am unteren Ende des rezenten Grundwasserbereichs an (Fig. 5-12). Die korrespondierenden Edelgas-Infiltrationstemperaturen variieren dabei zwischen 8.9 °C und 10.5 °C (Fig. 5-13). Die relativ niedrigeren $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte verweisen in Kombination mit den ¹⁴C-Aktivitäten und He-Gehalten auf eine begrenzte Zumischung von kaltzeitlich gebildeten Komponenten und zeigen eine nachlassende Dominanz der dynamischen Karstwasserzirkulation an (Fig. 5-14; vgl. Kap. 5.4.2 bzw. Kap. 5.5). Mit zunehmender Überdeckung in den zentralen Teilen des Tiefen Karsts im süddeutschen Molassebecken (Zirkulationssysteme im Umfeld der Donau; s. auch Kap. 5.4.2) und dem Übergang zu Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern treten noch niedrigere δ^{18} O/ δ^{2} H-Werte (< -11 resp. < -80 ‰ VSMOW) verbunden mit einer tiefen Lage auf der Globalen bzw. den Lokalen Meteorischen Wasserlinien auf (Fig. 5-12). Die korrespondierenden Edelgasuntersuchungen zeigen für diese Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer niedrige, mehrheitlich kaltzeitliche Neubildungstemperaturen von < 7 °C an (Fig. 5-13; Aulendorf, AULE-TB-1 und Biberach, BIBE-TB1).

Wie schon für die chemische Zusammensetzung beobachtet, werden die komplexen Verhältnisse östlich der Randen-Störung im Raum Singen und entlang des Bodensees auch in der Isotopenzusammensetzung der dort auftretenden Grundwässer vom Na-HCO₃-Typ (Überlingen, UEBL-TB1) und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ (Altdorf, ALT und Singen, SIN-TWB) reflektiert: Wie die Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer aus dem zentralen süddeutschen Molassebecken weisen diese niedrige $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte (< -11 resp. < -80 ‰ VSMOW; Fig. 5-12 und Beil. 5.9) korrespondierend mit sehr niedrigen Edelgas-Infiltrationstemperaturen (Fig. 5-13) auf. Einzig das Na-HCO₃-Typ Grundwasser der Thermalwasserbohrung Lottstetten-Nack (LOT-TWB) nimmt hier mit seiner eher warmzeitlichen Isotopensignatur (Fig. 5-12) eine scheinbare Sonderstellung ein. Die geringe ¹⁴C-Aktivität weist aber auch hier auf eine Mischung von zwei Komponenten hin, wobei der kleinere Anteil kaltzeitlicher Herkunft sein dürfte.



Fig. 5-12: δ^2 H vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten und einer extrapolierten Mischungskorrelation von brackisch-marinen und meteorischen Endgliedern.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL) und die Region Jura-Ost (JO-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991) und Tang (2018) und der Bereich rezenter, ober-flächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010).



Fig. 5-13: Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT, Kr-Xe) vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Malm-Aquifer.

Malm südlich Rhein – Bodensee

Aus den Bereichen südlich der Linie Rhein – Bodensee liegen für die Na-Cl-Typ Grundwässer von Benken (BEN-M2), Weiach (WEI) und Oftringen (OFT-EWSB) $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaare vor, welche gewisse Rückschlüsse auf die Infiltrationsbedingungen erlauben. Für die Grundwässer von Benken und Oftringen liegen auch Edelgasdaten vor, welche zur Abschätzung einer Infiltrationstemperatur (NGT) verwendet werden können. Die stark mineralisierten und salinen Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer sind durch hohe $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte auf einer Linie rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie charakterisiert (Fig. 5-12). Aufgrund der stabilen Wasserisotope lässt sich für alle Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer südlich der Linie Rhein – Bodensee in Übereinstimmung mit den Br/Cl-Verhältnissen (Fig. 5-9) auf ein Grundwasser mit Anteilen von brackischmariner Herkunft schliessen (Fig. 5-12). Da die Cl-Gehalte aber in allen Na-Cl-Typ Grundwässern deutlich geringer als dasjenige von Meerwasser sind, müssen diese zu irgendeinem Zeitpunkt in ihrer Entwicklung verdünnt worden sein. Trotz der teilweise starken Kontamination durch Bohrspülung weisen auch die $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaare dieser Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer auf eine Mischung von mindestens zwei Komponenten hin.

Eine Abschätzung der mittleren Edelgastemperatur (NGT) dieser aus gering durchlässigen Intervallen gewonnenen salinen Na-Cl-Typ Grundwässer ist mit Ungewissheiten verbunden, da sie mehr oder weniger stark durch den Bohrvorgang und die Beprobung kontaminiert wurden. Für das Grundwasser von Oftringen (OFT-EWSB) ergeben die Daten kein konsistentes Bild für die verschiedenen Edelgase und Modelle. Unter Berücksichtigung der Ungewissheiten verursacht durch die Kontamination mit Bohrspülung lässt sich für Malm-Grundwasser von Benken (BEN-M2) eine Infiltrationstemperatur von > 20 °C abschätzen (Waber et al. 2002). Obwohl limitiert belastbar, ist diese Temperatur konsistent mit der hohen $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Signatur dieser Probe.



Fig. 5-14: Lageplan mit Darstellung der Grenze warmzeitliche/kaltzeitliche Bildungsbedingungen auf Grundlage der Isotopen- und Edelgasmessdaten von Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.

Für das Untersuchungsgebiet findet sich eine detaillierte Darstellung in Beil. 5.9.

Beim stark mineralisierten Malm-Grundwasser aus der Bohrung Weiach (WEI) handelt es sich trotz Kontamination auch um mindestens eine Zwei-Komponenten-Mischung, bei der ein Endglied ähnlich wie in Benken brackisch-mariner Herkunft ist. Das $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaar dieses Grundwassers liegt aber unter der von den Na-Cl-Typ Grundwässern von Oftringen (OFT-EWSB), Benken (BEN-M2) und Küttigen in den Effinger Schichten (KUT-EWSB2) vorgegebenen Extrapolationslinie von warmzeitlich meteorischem und brackisch-marinem Wasser (Fig. 5-12). Das niedrig mineralisierte, meteorische Mischungsendglied im Na-Cl-Typ Grundwasser von Weiach dürfte somit von kaltzeitlicher Prägung sein, ähnlich wie es in den tertiären Einheiten beobachtet wird (vgl. Fig. 4-10, Kap. 4.3). Für das Malm-Grundwasser von Weiach (WEI) liegen die $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Werte jedenfalls näher der durch die Molasse-Grundwässer etablierten Mischungslinie mit einem brackisch-marinen Endglied als zu derjenigen, wie sie durch die anderen Malm-Grundwässer angedeutet wird (Fig. 5-12). Die Frage, ob es nur ein oder eben mehrere brackisch-marine Endglieder gibt, kann aber aufgrund der vorliegenden Daten nicht entschieden werden.

5.3.2.2 Effinger Schichten

Das Na-HCO₃-Typ Frischwasser der Effinger Schichten (Köllikon, KOL-EWSB1) zeigt $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte auf der Globalen Meteorischen Wasserlinie und der Lokalen Meteorischen Wasserlinie der Region Jura-Ost (JO-MWL) im unteren Bereich des heutigen Niederschlags (Fig. 5-12) an. In den gleichen Bereich kommt auch das $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar des schwach mineralisierten Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwassers von Küttigen (KUT-HEG) zu liegen. Für beide Grundwässer weisen die fortgeschrittene Mineralisation, die relativ niedrigen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte und die geringen bzw. abwesenden ³H-Gehalte auf die Anwesenheit eines (kleinen) Anteils einer kaltzeitlich gebildeten Mischungskomponente hin.

Das $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar des salinen Na-Cl-Typ Grundwassers von Küttigen-2 (KUT-EWSB2) liegt hingegen relativ hoch und deutlich rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie (Fig. 5-12). Dies weist auch für diese Probe, analog zu den entsprechenden Proben aus dem Malm-Aquifer, auf eine Herkunft der NaCl-Mineralisation in Verbindung mit brackisch-marinen Komponenten hin.

Die Gemeinsamkeiten bei den angereicherten δ^{18} O/ δ^{2} H-Werten und in der hydrochemischen Charakteristik des salinen Na-Cl-Typ Grundwassers aus den Effinger Schichten und den tiefen Grundwässern des Malm-Aquifers südlich der Linie Rhein – Bodensee bilden sich für die Malm-Grundwässer von Benken (BEN-M2), Oftringen (OFT-EWSB) und das Grundwasser aus den Effinger Schichten von Küttigen (KUT-EWSB2) in einer plausiblen Korrelation ab, die auf eine Mischung von brackisch- marinen und meteorischen Endgliedern hinweist (Fig. 5-12). Aufgrund der durch Extrapolation abgeleiteten Lage des meteorischen Endglieds (> -10 resp. > -70 ‰ VSMOW; s. Fig. 5-12) deutet sich für die an den Proben beteiligte meteorische Mischungskomponente eine Bildung unter warmzeitlichen Bedingungen an.

5.4 Verweilzeiten im Untergrund

Für die Bearbeitung der Verweilzeiten der Grundwässer – und im Fall von Mischungen – der Anteile junger und alter Komponenten wurde die Auswahl der Referenzproben für die Lokalitäten durch die Einbeziehung weiterer Referenzproben (insbesondere Zeitreihen) aus den umfangreichen Datensätzen (z.B. Bauer & Selg 2006, Eichinger et al. 2002, Energie 1987, Interreg IIIA 2008) nach den Kriterien Vollständigkeit, Aktualität und Qualität für Isotopen- und Edelgasuntersuchungen erweitert.

Bei der Interpretation der Isotopentracerdaten wurden – soweit vorhanden – in einem ersten Schritt die Jungwasseranteile (Verweilzeit Jahre bis Jahrzehnte) und deren mittlere Verweilzeit untersucht. Für die Auswertung der ³H-Daten wurden das Exponentialmodell sowie eine regionale Tritium-Inputfunktion (Nordschweiz/Süd-Baden-Württemberg) verwendet, die als repräsentativ für das Gesamtuntersuchungsgebiet anzusehen ist. Soweit an den Lokalitäten im Gesamtdatensatz Mehrfachuntersuchungen (³H, ¹⁸O) enthalten waren, wurden diese zur Absicherung der Interpretation (sehr junge Grundwässer, Stabilität von Mischwassersystemen mit Beteiligung älterer Komponenten) berücksichtigt.

Für mehrere Lokalitäten liegen Parallelbestimmungen von ³H- und ⁸⁵Kr-Gehalten aus den letzten Jahren vor. In diesen Fällen wurde auf dokumentierte Interpretationen (z.B. Interreg IIIA 2008) zurückgegriffen. Für andere Lokalitäten, v.a. aus dem süddeutschen Raum, führten die zusätzlichen Daten und deren Neuinterpretation gegenüber früheren Interpretationen (z.B. Bauer & Selg 2006, Eichinger et al. 2002, Energie 1987) z.T. zu kleineren Abweichungen v.a. bezüglich der Anteile an jungen – alten Komponenten.

In einem zweiten Schritt wurden die Ergebnisse von ³⁹Ar-, $\delta^{13}C_{DIC}$ - und ¹⁴ C_{DIC} -Untersuchungen zur Abschätzung von Anteilen älterer (Verweilzeit mehrere Jahrzehnte bis Jahrhunderte; Piston-Flow-Modell) und alter (Jahrtausende; Piston-Flow-Modell) Grundwasserkomponenten benutzt. Bei der Interpretation (Anteile und Verweilzeit) wurden die vorhandenen Jungwasseranteile, eine unterirdische ³⁹Ar-Gleichgewichtsproduktion von etwa 20 %-modern, die analysierte DIC- bzw. berechnete TIC_{SAT}-Konzentration, die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte sowie die Bildungsbedingungen ($\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Signatur, Neubildungstemperaturen NGT) berücksichtigt.

5.4.1 Oberflächennahe Grundwässer

5.4.1.1 Malm-Aquifer

Die oberflächennahen Grundwässer (Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ) im Malm-Aquifer sind nach den Ergebnissen von ³H- und ⁸⁵Kr-Untersuchungen weitgehend durch junge Grundwässer bestimmt. Die mittlere Verweildauer dieser Komponenten beträgt wenige Jahre bis Jahrzehnte (Tab. 5-5).

Eine Ausnahme bildet die in etwas grösserer Entfernung zur Donau liegende Lokalität der Donauumleitung Freibad bei Fridingen (FRFB-DOUM), welche mit niedrigen ³H-, ⁸⁵Kr- und ¹⁴C-Gehalten konsistent mit den δ^{18} O- und δ^{2} H-Werten auf eine Zwei-Komponenten-Mischung mit überwiegenden Anteilen einer alten Komponente hinweist (Tab. 5-5).

5.4.1.2 Effinger Schichten

Die oberflächennahen Quellwässer aus den Effinger Schichten in der Region Bözberg weisen in den Jahren von 2017 bis 2018 erstaunlich konstante, aber deutlich unterschiedliche ³H-Aktivitäten von 13.1 \pm 0.9 (Brugg, BRUQ03, n = 3) und 7.8 \pm 0.7 TU (Herznach, HERQ13, n = 3) auf. Die höhere ³H-Aktivität im Quellwasser von Brugg (BRUQ03) entspricht dabei praktisch dem heutigen atmosphärischen Eintrag. Aufgrund der identischen chemischen Zusammensetzung dürfte es sich somit bei beiden Quellwässern um rezente Wässer mit einer mittleren Verweildauer von maximal wenigen Monaten bis Jahren handeln.

5.4.2 Tiefe Grundwässer

5.4.2.1 Malm-Aquifer

Tiefer Karst

In den an den Offenen Karst anschliessenden Gebieten des Tiefen Karsts zeigt die Grundwasserführung des verkarsteten Malms zunehmend niedrigere ³H-Gehalte (entwickelte Übergangszone mit Mischwassersystemen). Mit ansteigender Entfernung zu den aktiven Neubildungsgebieten sind bei den im Raum Hegau – Oberschwaben dominierenden Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern im Tiefen Karst zunehmende Anteile von älteren, ³H-freien Grundwasserkomponenten zu verzeichnen (Tab. 5-6). Für viele Lokalitäten sind die Altersstrukturen aufgrund der vorliegenden Daten jedoch schwierig bzw. nur ungenau erfassbar.

Die Ergebnisse der ³H-, ³⁹Ar-, $\delta^{13}C_{DIC}$ - und ¹⁴C_{DIC}-Untersuchungen aus dem Interreg IIIA-Projekt (2008) in der Region Hegau – Singen zeigen in Kombination mit den δ^{18} O- und δ^{2} H-Werten deutliche Differenzierungen und lassen je nach Entnahmebedingungen (Karstwasser-Aufstösse/ Brunnen/Bohrungen) komplexe Drei-Komponenten-Mischungssysteme erkennen. Die jüngste Komponente hat dabei Verweilzeiten von mehreren Jahren bis wenigen Jahrzehnten und macht meist weniger als ca. 20 % aus. Eine ältere Komponente mit Verweilzeiten von wenigen bis mehreren Jahrhunderten macht den Hauptanteil der komplexen Mischung aus (Tab. 5-6; s. Beispiel in Fig. 5-15). Die dritte Komponente, welche in diesen Mischungen noch in untergeordneten Anteilen vorhanden ist, weist auf Zuflüsse aus geringer durchlässigen Teilen eines Doppelporositätssystems hin, da die $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte sowie die $\delta^{13}C_{DIC}$ - und $^{14}C_{DIC}$ -Daten auch die Beteiligung von Komponenten kaltzeitlich gebildeten Grundwassers bzw. Zirkulationszeiten von mehreren Tausend bis Zehntausend Jahren erkennen lassen (vgl. auch Fig. 5-14).

In den vom Infiltrationsgebiet des "Offenen Karsts" entfernt liegenden Bereichen sind im Gebiet nordöstliches Oberschwaben Mischwässer (Na-HCO₃-Typ Grundwässer mit relevanten Anteilen an Erdalkalien) aus Komponenten mit Verweilzeiten von wenigen bis mehreren Jahrtausenden vorherrschend gegenüber Grundwasserkomponenten mit kaltzeitlichem Bildungscharakter und Verweilzeiten von mehr als 11'700 Jahren.

Mit noch weiter zunehmender Entfernung vom Infiltrationsgebiet (Oberschwaben und Bodenseegebiet) treten schliesslich Na-HCO₃-Typ Grundwässer mit Verweilzeiten von mehr als 11'700 Jahren und kaltzeitlichem Bildungscharakter, angezeigt durch die niedrigen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte und Edelgas-Infiltrationstemperaturen, in den Vordergrund (vgl. Fig. 5-2 und 5-14). Dies wird auch durch erstmalige, neue Isotopenuntersuchungen von Heidinger et al. (2019) für die Na-HCO₃-Typ Grundwässer von Überlingen, Aulendorf und Biberach-Jordanbad mit ⁸¹Kr-Modellaltern von < 20'000, 72'000 und 40'000 Jahren bestätigt (Lokalitäten UEBL-TB1, AULE-TB1, BIB-TB1; vgl. Fig. 5-14).

Der Interpretation von Bertleff et al. (1993) und Bertleff & Watzel (2002) folgend, sind die den Malm-Aquifer des süddeutschen Molassebeckens dominierenden Na-HCO₃-Grundwässer mit kaltzeitlichem Bildungscharakter nach den Untersuchungsdaten plausibel auf die Infiltration durch unter hohem hydrostatischem Druck stehenden, subglazialen Schmelzwässern während einer Vorlandvergletscherung zurückzuführen.

Demgegenüber wird das Na-HCO₃-Mischwasser von Lottstetten-Nack (LOT-TWB) westlich des Hegau – Bodensee-Grabens auf Basis einer Neuinterpretation der Analysedaten durch Komponenten mit warmzeitlichem Bildungscharakter dominiert, wenngleich untergeordnet eine kaltzeitliche Komponente auch noch vorhanden sein dürfte. Die auf Basis der hohen DIC- bzw. TIC_{SAT}-Gehalte sowie $\delta^{13}C_{DIC}$ - und $^{14}C_{DIC}$ -Untersuchungsdaten abgeleiteten Verweilzeiten liegen hier im Bereich von 7'000 bis > 12'000 Jahren.



Fig. 5-15: ³⁹Ar vs. ¹⁴C_{DIC} in den Grundwässern aus dem Tiefen Karst im Malm-Aquifer.

Dargestellt sind Komponentenanteile von älterem und altem Grundwasser in der ¹⁴C_{DIC}/³⁹Ar-Mischungsharfe unter Berücksichtigung einer (hypothetischen) unterirdischen ³⁹Ar-Gleichgewichtsproduktion von etwa 20 % mod. und eines ¹⁴C-Anfangsgehalts von 55 % mod. Die schwarze Line stellt die aus den Isotopendaten abgeleitete Mischungslinie von älterem zu altem Grundwasser dar, wobei die gemessenen ³⁹Ar- und ¹⁴C_{DIC}-Werte für die jüngste Komponente korrigiert wurden.

Ergebnisse der Heliumuntersuchungen aus den Jahren 1982 bis 1984 zeigen für die tiefen Grundwässer des Tiefen Karsts fortschreitend durch Akkumulation von radiogenem Helium bestimmte Heliumgehalte bzw. ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse (Fig. 5-16). Ein Einfluss von Mantelhelium auf die ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse ist jeweils nur untergeordnet (< 10 % Mischungsanteil), wenn überhaupt, zu erkennen. Demgegenüber weichen die Ergebnisse der Heliumuntersuchungen aus dem Jahr 1993 (unpublizierte Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994) systematisch durch höhere ${}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He}$ -Isotopenverhältnisse (> 1.38×10^{-6}) ab (Fig. 5-16). Weise & Stichler (1997) postulierten aufgrund dieser Daten eine umfangreiche Zumischung von Mantelhelium durch vulkanisch/magmatische Quellen (Vulkanismus der Region Urach bzw. Hegau). Neuere Untersuchungen ab 2001 im Gebiet von Oberschwaben ergaben für die Malm-Grundwässer der vergleichbaren Lokalitäten Aulendorf (AULE-TB1) und Biberach-Jordanbad (BIBE-TB1) gleiche ⁴He-Gehalte, aber ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse wie in den Untersuchungen von 1982 bis 1984 und dementsprechend deutlich tiefer als in der Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben von 1993/1994 (unpublizierte Daten Hydroisotop 2012). Diese tieferen ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse bei gleichbleibenden ⁴He-Gehalten wurden für dieselben Lokalitäten auch in Proben von 2017 bestätigt (Heidinger et al. 2019, Fig. 5-16). Die Heliumuntersuchungen aus den Jahren 1982

bis 1984 und ab 2001 weisen demnach darauf hin, dass die höheren ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse aus der Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994 wenig belastbar sind. In diesen Malm-Grundwässern gibt es dementsprechend keine Hinweise für eine umfangreiche Zumischung von Mantelhelium, wie dies von Weise & Stichler (1997) postuliert wurde. Vielmehr lässt sich in diesen Grundwässern der weitaus grösste Anteil von ³He und ⁴He rein durch In situ-Produktion in den Gesteinen des Malms erklären (Fig. 5-16, Tab. 2-4).



Fig. 5-16: ³He/⁴He vs. ⁴He in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer.

ASW = luftgesättigtes Wasser ('air saturated water'). R_{MB} (Ø Tertiär – Lias) ist das ³He/⁴He-Produktionsverhältnis in den Sedimenten von Tertiär – Lias des schweizerischen Molassebeckens (Durchschnitt; vgl. Tab. 2-4). Schwarze Linien geben Mischungen von ASW mit R_{MB} mit unterschiedlicher Zumischung von Mantelhelium (R_m) an. " R_{Malm} " gibt das ³He/⁴He-Verhältnis in den Malmgesteinen der Bohrungen Benken (BEN), Oftringen (OFT) und Schlattingen-1 (SLA-1) an (Durchschnitt und Bereich). "Max. ⁴He-Akkum. Malm" gibt den Bereich der unter geschlossenen Systembedingungen maximalen Akkumulation von in situ produziertem ⁴He im Porenwasser an, von wo es an das Grundwasser abgegeben wird.

Für die Lokalitäten Aulendorf (AULE-TB1), Bad Buchau (BABU-TB1), Biberach (BIB-TB1) und Überlingen (UEBL-TB1) gilt: offene Symbole mit kursiver Beschriftung = Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994 (GSF, wenig belastbar, s. Text), geschlossene Symbole = unpublizierte Daten Hydroisotop GmbH (2012), offene, gekreuzte Symbole = Daten Hydroisotop GmbH (2017) publiziert in Heidinger et al. (2019).

Im Gegensatz hierzu können in weiten Bereichen des nördlichen Molassebeckens westlich des Hegau – Bodensee-Grabens die erhöhten ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse in den Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ und Na-Cl-Typ Grundwässern (Altdorf, ALT; Singen, SIN-TWB, Benken, BEN-M2) nicht mehr rein durch In situ-Produktion erklärt werden (Fig. 5-16,). Trotz deutlich unterschied-lichen ⁴He-Gehalten weisen die erhöhten ³He/⁴He-Isotopenverhältnisse für diese Grundwässer auf eine im Betrag sehr ähnliche Zumischung von Mantelhelium hin. Nicht mehr ersichtlich ist eine

solche Zufuhr in dem im schweizerischens Molassebecken am südwestlichsten gelegenen Grundwasser aus der Bohrung Oftringen (OFT-EWSB; Fig. 5-16). Für die Lokalität Benken weist zudem der im Muschelkalk-Grundwasser gegenüber dem Malm-Grundwasser deutlich niedrigere He-Gehalt bei ähnlichem ³He/⁴He-Isotopenverhältnis (vgl. Kap. 9) darauf hin, dass dieser Heliumfluss – zumindest seit der Aktivierung des Muschelkalk-Aquifers – nicht ein krustaler Fluss aus dem Kristallin ist (Waber et al. 2002). Die Beobachtungen im Raum Singen und der Nordostschweiz sind konsistent mit einem klar identifizierbaren Anteil von Mantelhelium in den dortigen Malm-Grundwässern, wobei die Zufuhr in kleinerem Masse stattfand, als dies von Weise & Stichler (1997) postuliert wurde.

Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee

Aus den Bereichen südlich der Linie Rhein – Bodensee liegen nur für die Proben BEN-M2 und WEI Daten über ³H, $\delta^{13}C_{DIC}$ und ¹⁴C_{DIC} vor, wobei letztere wegen der Kontamination durch Bohrspülung mit Vorsicht zu betrachten sind. Unter Berücksichtigung der Beeinflussung durch Probenkontamination ist im In situ-Malm-Grundwasser der Sondierbohrung Benken kein ³H und kein ¹⁴C_{DIC} nachweisbar (Waber et al. 2002). Entsprechend ist für dieses Wasser von sehr hohen Verweilzeiten auszugehen. Für das Na-Cl-Typ Malm-Grundwasser von Benken (BEN-M2) weisen die hohen Heliumgehalte und die durch fortschreitende Akkumulation geprägten ³He/⁴He-und ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Isotopenverhältnisse von 3.66 × 10⁻⁷ bzw. 325 (vgl. oben und Fig. 5-16) auf eine Verweilzeit im Bereich von Millionen von Jahren hin. Eine ähnlich lange Verweilzeit dürfte die NaCl-Komponente im Malm-Grundwasser von Weiach (WEI) haben. Die angezeigte Mischung (s. oben) und mögliche Kontamination erlaubt aber keine abschliessende Interpretation (vgl. auch Pearson et al. 1991). Auch für das Na-Cl-Typ Grundwasser von Oftringen (OFT-EWSB) scheinen die erhöhten He-Gehalte (Fig. 5-16) und He- und Ar-Isotopenverhältnisse in Richtung einer sehr langen Verweilzeit der NaCl-Komponente hinzuweisen. Der Grad der Kontamination dieser Probe ist aber für eine quantitative Aussage zu gross.

5.4.2.2 Effinger Schichten

Für das Na-HCO₃-Typ Frischwasser von Kölliken (KOL-EWSB1) und das schwach mineralisierte Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser von Küttigen (KUT-HEG) aus den Effinger Schichten liegen nur Daten über ³H vor. Da keine weiteren Angaben über radiogene Isotope (z.B. ¹⁴C_{DIC}, ⁴He) vorhanden sind, können bezüglich der Alterseinordnung nur qualitative Angaben gemacht werden. Zusammen mit der fortgeschrittenen Mineralisation und den $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaaren weisen die geringen bzw. abwesenden ³H-Gehalte für beide Tiefengrundwässer auf ein Mischwassersystem aus zwei Komponenten mit unterschiedlichen Bildungsbedingungen (warmzeitlich bzw. kaltzeitlich) hin, wobei eine überwiegende Beteiligung der Komponente mit einer Verweildauer von < 11'700 Jahren als plausibel anzusehen ist.

Für das saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Küttigen-2 (KUT-EWSB2) deutet sich aufgrund der im Vergleich zu den Grundwässern des gleichen Typs aus dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee ähnlichen hydrochemischen Charakteristika und stark angereicherten $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Werte eine sehr hohe Verweilzeit an. Ebenfalls eine hohe Verweilzeit dürfte das Grundwasser der Jodquelle von Möriken (WIE) aufweisen, wobei hier keine Isotopendaten zur Unterstützung vorliegen.

Tab. 5-5:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung oberflächennaher Grundwässer aus dem
	Malm-Aquifer und den Effinger Schichten

Lokalität	Stellencode	Datum	Ηε	+	⁸⁵ Kr	+I	Anteil junges GW	MVZ (EM)	³⁹ Ar	+	Anteil älteres GW	Alter	8 ¹³ C	¹⁴ C	+I	Anteil altes GW	14C- Verweil- zeit	8²H	8 ¹⁸ O
		1	[TU]		[dpm/cc	Kr]	[%]	[a]	[% mc	d.]	[%]	[a]	[%0 VPDB]	[% mc	òd. j	[%]	[a]	[%oVS]	[wom]
Malm: Offener Karst																			
Aach: Aachquelle	AACH-AAQ	16.05.1994	22.3	1.4			100	< 10								0			-9.53
Beuron: Großschmiedebrunnen	BEUO-GB	18.09.1984	10.4	1.0			100	< 10								0		-73.4	-10.39
Bibern: Quelle Brächtengraben	BIBN	17.11.1997	20.1	1.5	67	5	100	5 - 10								0		-70.9	-9.87
Büttenhardt: Stockbrunnen	BÜTT	12.01.1998	17.5	1.4			100	< 10								0		-70.0	-10.00
Fridingen: Bergsteig Donauumleitung	FRBE-DOUM	16.05.1994	26.5	1.9			100	5 - 10								0			-9.78
Fridingen: Freibad Donauumleitung	FRFB-DOUM	30.05.2005	< 0.6	0.6	5.7	1.3	< 10		kont.				0.32	1.1	0.1	< 100	2 Komp.	-74.7	-10.44
Fridingen: Versickerung Donauuml.	FRVE-DOUM	16.05.1994	20.2	2.1			100	5 - 10								0			-9.58
Hattingen: Donauumleitung	HATT-DOUM	16.05.1994	17.6	1.9			100	< 10								0			-9.86
Schaffhausen: Gsang	SHGS	12.01.1998	16.9	-			100	5 - 10								0		-72.0	-10.10
Schaffhausen: Schloss Herblingen	HSHS	13.01.1998	15.4	0.9			100	< 10								0		-70.2	-9.86
Stetten: Feldbrunnen	STET	13.01.1998	14.6	1.0			100	< 10								0		-69.7	-9.81
Stetten: Wisstalhalde	STETT	12.01.1998	17.4	1.9	13.1	3.7	< 100	< 10	84	5	< 10	< 269				0		-70.6	-9.82
Talmühle: Donauumleitung	TAMU-DOUM	26.04.2005	12.9	1.7			100	5 - 10								0		-70.8	-9.94
Malm: Tiefer Karst																			
Ehingen: Bitzenquelle	EHIN-BIQ	15.06.2005	12.4	0.9	9.69	2.6	100	5 - 15								0		-67.3	-9.46
Ehingen: Bleichenquelle	EHIN-BLQ	31.05.2005	7.6	1.2	60.1	2.2	100	5 - 10								0		-65.7	-9.61
Messkirch: Br. Altheim	MESS-ALTH	20.06.2006	10.9	0.7	61.7	4.0	100	5 - 10	116.0	12.0	0		-15.80	87.8	3.2	0		-72.3	-10.14
Messkirch: Br. Schlichten	MESS-SCHL	26.02.2002	10.6	1.0	24.4	1	100	10 - 20	104	10	0		-15.20	67.7	2.7	< 0 >		-71.0	-10.01
Malm südlich Rhein – Bodensee																			
Durlinsdorf: Subtherme	DUR	22.07.1982	47.1	3.2			100	< 5								0		-65.5	-9.26
Malleray: Produktionsbohrung	MAL	09.09.1981	93.3	6.2			100	< 10								0		-74.1	-10.61
Effinger Schichten																			
Brugg Bahnwärterhaus	BRUQ03	14.09.2017	13.9	1.2			100	< 5								0		-68.3	-9.58
Herznach: Buech	HERO13	14.09.2017	8.1	0.7			100	< 5								0		-63.8	-8.80

MVZ: Mittlere Verweilzeit, EM: Exponentialmodell.

* Beuren Karstbohrung 1, BEUR-KB-1: C-Isotopenwerte von 1995; MVZ: Mittlere Verweilzeit, EM: Exponentialmodell. Analysewerte in Klammern *kursiv* werden aufgrund mangelnder Qualität (stark kontaminiert) nicht oder nur mit Vorbehalt weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellencode	Datum	H _E	ж н	⁵ Kr	ji An	teil MV ges (E)	w (W	Ar		nteil teres 5W	Alter	8 ¹³ C	¹⁴ C	н	Anteil altes GW	¹⁴ C- Verweil- zeit	8 ² H	§ ¹⁸ O
			[TU]		lpm/cc F	[9]	6] [a	[]	[% mod		[%	[a]	[%0VPDB]	[% mc	od.}	[%]	[a]	[%oVSN	[WOI
Malm: Offener Karst																			
Erbach, Brunnen Kehr	ERBA-BKE	25.09.1984	36.6			~	00						-12.90	58.1				-70.7	-9.99
Munderkingen Brunnen 1	MUKI-BR1	21.04.1987	50.9			10	00	10								ċ		-71.0	-10.08
Rottenacker: Tiefbrunnen I	ROTT-TB1	23.03.1983	17.6			v	60 2						-9.83	30.5		< 50	< 1'000	-71.9	-10.05
Rottenacker: Tiefbrunnen II	ROTT-TB2	23.03.1983	32.4			< 1	00 3						-11.30	48.2	3.5	5	2 Komp.	-71.6	-9.91
Malm: Tiefer Karst																			
Aach: Donauumleitung	AACH-DOUM	30.05.2005	< 0.6	0.6														-69.0	-9.85
Altdorf: Grundwasserbohrung	ALT	27.08.2004	< 0.6	0.6 (0.2 0	2 0		5	0.5 3	.s		1163	0.1	0.6	0.0	100	> 11'700	-79.6	-11.24
Aulendorf: TB-1	AULE-TB1	01.11.1993	< 0.5	0.5			_						-1.8	0.0	1.0	100	> 11'700	-84.3	-11.80
Bad Buchau: TB-1	BABU-TB1	01.10.1994				0	(-8.0	5.2	0.2	100	2 Komp.	-73.6	-10.23
Bad Waldsee: GB-2	BAWA-GB2	13.10.1994	< 1.2	1.2		0	(-1.3	0.0	0.5	100	2 Komp.	-83.7	-11.12
Beuren: Karstbohr. 1, Donauumleitung *	BEUR-KB-1	12.05.2005	2.8	1.6	3.2 0	2 <	20 10-	- 20 6	4.4	4	: 80	269	-8.0	21.2	2.1	> 0	> 11'700	-69.1	-10.02
Biberach: TB-1 Jordanbad	BIBE-TB1	18.10.1994	< 0.2	0.2		0	(-3.6	0.8	0.3	100	> 11'700	-91.1	-12.50
Donaustetten: Tiefbrunnen	ERBA-TBDS	10.11.1993	< 0.6	0.6		0							-6.4	1.8			> 11'700	-86.9	-12.06
Lohn: Grundwasserbohrung	НОН	26.05.2005	13.8	1.1 4	9.6 1	6	80 5-	10										-72.4	-10.06
Lottstetten-Nack: Thermalwasserbohr.	LOT-TWB	Juni 1983	0.8	0.7		0							-3.9	3.5		100	> 7'000	-72.0	-10.30
Munderkingen: Brunnen Algershofen	MUKI-BALG	19.10.1994	8.9	0.5		V	60 ?						-10.90	45.7	0.9		< 1'000	-71.7	-10.13
Mühlhausen: Donauumleitung	MUHA-DOUM	14.06.2005	< 0.6	0.6	7.1 1	0 5	5 5-	10 6	0.0 1	• 0.1	: 80	187	-8.7	23.5	0.2	> 0	> 11'700	-68.6	-9.83
Nenzingen: Wassererschliess. Rebhalde	NENZ-WSRE	13.12.2001	0.7	0.6	5.4 0	ς 	20 1	7	:3	4	80	464	-5.7	7.8	0.1	0 <	> 11'700	-72.9	-10.55
Oberelchingen: Tiefbr. Hydromatik	OBEI-TBHY	02.04.1982	8.1	2.1		V	60 2						-11.0	2.9	0.5				-10.40
Saulgau: GB-3	SAUL-GB3	25.11.1993	< 0.8	0.8		0	_						-9.0	13.3	0.5	100	2 Komp.	-71.4	-10.20
Saulgau: TB-1	SAUL-TB1	25.11.1993	< 0.5	0.5		0	(-8.8	10.8	0.5	100	2 Komp.	-72.2	-10.19
Schemmerhofen: TB Alberweiler	SCHH-TBAB	25.11.1993	< 0.3	0.3		0	_						-5.0	0.0	0.7	100	2 Komp.	-87.3	-12.08
Singen: Thermal was serbohrung	SIN-TWB	01.11.1993	< 0.8	0.8		0	(-4.3	0.0	0.3	100	2 Komp.	-88.3	-12.43
Steißlingen: Donauumleitung	STEI-DOUM	31.05.2005	2.8	0.6	4.3 0	5	20 10-	- 20 5	9.0	• 0:	80	340	-7.1	19.6	0.1	0 <	> 11'700	-69.6	-10.02
Überlingen: Thermalwasserbohrung	UEBL-TB1	23.08.2006	< 0.6	0.6		0	_						-1.9	0.0	2.0	100	> 11'700	-84.9	-11.75
Uttenweiler: TB Herlighofen	UTTW-TBHE	19.10.1994	1.7	0.2	_	V	20	_		_			-8.2	27.4	0.7	< 20	> 11'700	-71.1	-10.11
Malm südlich Rhein–Bodensee																			
Aarau: EWS-Bohrung 3	AAR-EWSB2	04.08.2010	2.8	0.6		V	20 2									> 80		-69.8	-9.93
Benken: Sondierbohrung	BEN-M2	24.09.1998	>			0							-0.8	(4.4)	(0.5)	100	kont.	-49.9	-5.46
Oftringen: EWS-Bohrung	OFT-EWSB	04.11.2007	< 0.6	0.6		0										ė	kont.	-48.0	-5.6
Weiach: Sondierbohrung	WEI	06.03.1983	< 3.6	3.6	_	_					_		(-4.2)	(12.47)	(0.3)	100	kont.	-61.8	-5.76
Effinger Schichten																			
Kölliken: EWS-Bohrung	KOL-EWSB1	19.02.2010	< 0.6	0.6												ċ	2 Komp.	-74.8	-10.46
Küttigen-2: EWS-Bohrung	KUT-EWSB2	13.03.2007	< 0.4	0.4			_									ć	2 Komp.	-60.5	-7.90
Küttigen: Hegimattstrasse	KUT-HEG	22.09.2010	5.3	0.4		V	80									< 20	2 Komp.	-72.6	-10.13

5.5 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

Nordöstlich des Bodensees im zentralen süddeutschen Molassebecken zeichnet sich hydrochemisch eine relativ konstante Entwicklung vom Offenen Karst in den Tiefen Karst und dort weiter über grosse Distanzen ab. Demgegenüber treten im tektonisch beanspruchten Raum nordwestlich und östlich entlang des Bodensees (Raum Reiat – Hegau, Hegau – Bodensee-Graben) innerhalb des Offenen und Tiefen Karsts chemisch und isotopisch verschiedene Grundwässer auf kurzer Distanz ohne leicht ersichtlichen Zusammenhang auf (vgl. z.B. Beil. 5.2 und 5.3). Westlich davon im Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee zeichnet sich eine gegenüber den östlichen Regionen unterschiedliche Entwicklung der tiefen Malm-Grundwässer mit deutlich längeren Verweilzeiten ab. Grundwässer aus den Effinger Schichten liegen nur aus dieser Region vor.

5.5.1 Malm-Aquifer

5.5.1.1 Offener Karst und Randbereich Tiefer Karst

Der im Offenen Karst und Randbereich des Tiefen Karsts im Raum des Hegau - Bodensee-Grabens und nördlichen Oberschwabens in den oberflächennahen Bereichen vorherrschende Grundwasserchemismus der Ca-HCO3- und Ca-Mg-HCO3-Typ Grundwässer wird weitgehend von den Reaktionen bei der Neubildung in der karbonatreichen Bodenzone verursacht. Dabei haben die Wässer mit wenigen Ausnahmen (z.B. Aachquelle, AACH-AAQ; Einfluss der Donauversickerung) unter gegenüber der Atmosphäre weitestgehend geschlossenen Systembedingungen (z.B. sehr ähnliche, aber hohe TIC_{SAT}-Gehalte) ein Gleichgewicht mit Calcit erreicht und die Beziehung zwischen den Ca-Gehalten und der Alkalität folgt den theoretischen Trends für Calcitbzw. Dolomitlösung unter Einfluss von gelöstem CO2 aus der Bodenzone (Fig. 5-17) in Übereinstimmung mit den analysierten, noch sehr negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werten von ca. -16 bis -10 ‰ VPDB (Fig. 5-18). Für einige der Ca-HCO₃-Typ Grundwässer berechnet sich dabei bei Calcit-Sättigung ein höheres Verhältnis von TIC_{SAT} bzw. Alkalität zu Ca, als das bei reiner Calcitlösung zu erwarten wäre (Fig. 5-17). Zusammen mit den relativ rasch zunehmenden Gehalten an Mg, der zunehmenden Anreicherung des gelösten Kohlenstoffs an ¹³C unter gleichzeitiger Abnahme der ¹⁴C_{DIC}-Gehalte (Fig. 5-19) weist dies schon in diesen Ca-HCO₃-Typ Grundwässern auf frühe Einflüsse von Dolomitlösung und - in gewissen Bereichen - auch beginnenden Kationenaustausch hin. Diese in den oberflächennahen Bereichen des Offenen Karsts und dem Randbereich des Tiefen Karsts begonnene Entwicklung setzt sich in den Ca-Mg-HCO3-Typ (und später in den Na-HCO₃-Typ, s. unten) Grundwässern bis in den Tiefen Karst weiter fort, wobei eine stetige Angleichung der $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte an das Gesteinskarbonat des Malms und Verdünnung der $^{14}C_{DIC}$ -Gehalte mit ¹⁴C-freiem Kohlenstoff aus dem Gestein erfolgt (Fig. 5-19).

Besonders für die oberflächennahen Ca-HCO₃-Typ Grundwässer aus dem Malm liegen die 87 Sr/ 86 Sr-Isotopenverhältnisse (0.708082 – 0.708715; Fig. 5-20) am oberen Ende oder sogar deutlich über dem Bereich von Karbonaten der Gesteinsmatrix der verschiedenen Lithologien des Malms inklusive der Effinger Schichten in der Nordschweiz (z.B. Benken: 0.707043 – 0.707082, Langer et al. 2001; Schlattingen-1: 0.707315 – 0.707481, Wersin et al. 2013; Oftringen: 0.70705 – 0.70810; de Haller et al. 2008). Für die vorliegenden oberflächennahen Malm-Grundwässer aus dem Raum Wutach – Hegau weist dies in Kombination mit den meist noch sehr negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werten und teilweise erhöhten NO₃-Gehalten darauf hin, dass diese Grundwässer ihre Strontiumbefrachtung auch aus der Boden- und Quartärüberdeckung, welche auch tertiären Detritus enthalten dürfte, bzw. den teilweise überlagernden tertiären Sedimentgesteinen selbst erhalten haben (z.B. Messkrich, Proben MESS-ALTH und MESS-SCHL; Talmühle Donauumleitung, TAMU-DOUM; Steißlingen Donauumleitung, STEI-DOUM; vgl. Fig. 5-2, 5-20 und 5-21).

Die Sulfatführung der Grundwässer des oberflächennahen Malm-Aquifers ist den wenigen vorliegenden Sulfat-Isotopensignaturen (Munderkingen, MUKI-BALG und Steißlingen Donauumleitung, STEI-DOUM) zufolge vorwiegend aus der Oxidation nicht-mariner Sulfidminerale und/oder der Lösung von sekundären Sulfatmineralen abzuleiten (s. Fig. 5-22).

Eine gewisse Sonderstellung in der gleichförmigen hydrochemischen Entwicklung von Ca-HCO₃-Typ zu Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern ist durch die Bohrung Friedingen Freibad (FRFB-DOUM) für die Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer an der Basis des Offenen Karsts (hier Zementmergel) ausgewiesen. Das Wasser weist einen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert (ca. 0 ‰ VPDB) und ein ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnis (0.707405) auf, welches sich weitgehend dem Malm-Aquifergestein angeglichen hat (Fig. 5-18, 5-20 und 5-21). Die Sulfat-Isotopensignatur (Fig. 5-22) weist auf eine Herkunft aus Evaporitmineralen und/oder reduzierten marinen Sulfiden hin. Zudem weist der geringe ¹⁴C_{DIC}-Gehalt (1.1 pmc) auf eine deutlich längere mittlere Verweilzeit (Fig. 5-19) und – in Zusammenhang mit den $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten – auf die Beteiligung einer kaltzeitlichen Komponente in diesem Mischsystem hin (vgl. Kap. 5.3.1). Die Entwicklung des Magnesium-reichen Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwassers (Mineralisation ca. 490 mg/L) mit gegenüber den anderen Ca-HCO₃-Typ zu Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern erhöhten SO₄- und Sr-Gehalten, aber vergleichbaren Na- und Cl-Gehalten kann hier nur in Zusammenhang mit den speziellen geologischen (Entnahme in Zementmergel) und hydrologischen Verhältnissen gebracht werden.

Innerhalb der Zirkulation vom Offenen Karst zu den Bereichen des Tiefen Karsts sind nur moderate Entwicklungen des Grundwasserchemismus erkennbar, welche sich mehrheitlich auf die Veränderung von Ca-HCO₃-Typ zu Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern mit teilweise unterschiedlichen lokalen Oberflächeneinträgen (z.B. Variation in NO₃-Gehalten) beschränkt. So zeigen sich keine signifikanten Veränderungen in den DIC- bzw. TIC_{SAT}-Gehalten (Fig. 5-18). Mit der stetigen Zunahme an Mg und durch den langsam einsetzenden Ersatz von Erdalkalien stellt sich jedoch eine Annäherung an die Sättigung gegenüber Dolomit und weiteren Karbonatmineralen ein. Im Raum Hegau und nördlichen Oberschwaben erreicht die Zirkulation der Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer grössere Tiefenlagen (vgl. Fig. 5-7) und weist durch die allgemein geringeren ¹⁴C_{DIC}-Gehalte (Fig. 5-19) auf grössere mittlere Verweilzeiten und auf eine nachlassender Dynamik hin. In diesen Bereichen zeigt der Grundwasserchemismus der Proben auch vermehrt Anteile von Komponenten des Na-HCO₃-Typs, die durch höhere $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (-9 bis -5.7 ‰ VPDB) und niedrigere ¹⁴C_{DIC}-Gehalte (Fig. 5-19) begleitet wird.

Unter anderem angezeigt durch ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnisse im Bereich der Karbonate der Malm-Lithologien, liegen in diesem Bereich keine Hinweise auf signifikante Zuflüsse aus den tertiären Deckschichten vor. Bei den chemischen und isotopischen Veränderungen handelt es sich demnach weitgehend um eine geochemische Entwicklung durch verstärkte Wechselwirkung mit dem Gesteinskarbonat und begrenzt vollzogenem Kationenaustausch innerhalb der Lithologien des Malm-Aquifers (z.B. Friedingen Freibad, FRFB-DOUM). Sehr wahrscheinlich stehen deshalb die hier zu beobachtenden Effekte in Verbindung mit einer nachlassenden Dominanz der dynamischen Karstwasserzirkulation (Beschränkung auf diskrete, bevorzugte Bereiche) gegenüber der verlangsamten Zirkulation (Mehrkomponenten-Mischungssysteme, z.B. Anteile von kaltzeitlich gebildeten Komponenten) in einem geringer durchlässigen Doppelporositätssystem (Interreg IIIA 2008).



Fig. 5-17: Totale Alkalität vs. Ca in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.



Fig. 5-18: TIC_{SAT} vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer.





Fig. 5-19: ${}^{14}C_{DIC}$ vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer.

Eine ähnliche Situation ergibt sich für die Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer im Bereich des Hegau – Bodensee-Grabens bzw. östlich der Randen-Störung. Auch hier weisen die Ca-HCO₃-Typ Grundwässer unter anderem aufgrund der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnisse auf unterschiedliche lokale Oberflächeneinträge durch die Quartärüberdeckung, welche auch tertiären Detritus enthalten dürfte, bzw. den teilweise überlagernden tertiären Sedimentgesteinen hin (z.B. Lohn, LOH und Steißlingen Donauumleitung, STEI-DOUM), während die Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer sich innerhalb der Lithologien des Malm-Aquifers weiterentwickelt haben (z.B. Beuren, BEUR-KB-1; Nenzingen, NENZ-WSRE; Mühlhausen Donauumleitung, MUHA-DOUM; vgl. Fig. 5-2, 5-18 bis 5-21).

5.5.1.2 Tiefer Karst

In den im Tiefen Karst südlich gelegenen Anschlussgebieten im Raum Hegau und nördlichen Oberschwaben weisen die Grundwässer ein signifikant erhöhtes Niveau an Kationenaustauschreaktionen auf und liegen dominierend als Na-HCO₃-Typ (z.B. Proben Aulendorf, AULE-TB1; Biberach, BIBE-TB1; Schemmerhofen, SCHH-TBAB) bzw. noch südlicher als Na-[HCO₃/SO₄/C1]-Typ (Bad Waldsee, BAWA-GB2) mit herabgesetzten Gehalten an Erdalkalien (vorwiegend Calcium) vor (vgl. Fig. 5-2). Die noch weiter an ¹³C angereicherten $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (-5 bis -1.25 ‰ VPDB), die Erniedrigung der ¹⁴C_{DIC}-Gehalte (Fig. 5-19) und das erreichte Dolomit-Gleichgewicht zeigen hierbei ein weitgehendes Erreichen des Gleichgewichts mit dem Malm-Aquifergestein an.

Die durch die niedrigen ¹⁴C_{DIC}-Gehalte angezeigte hohe mittlere Verweilzeit dieser Na-HCO₃bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer bzw. Grundwassermischungen von > 11'700 Jahren (Tab. 5-6) weist für die diskutierten Bereiche in Verbindung mit den hier durchweg niedrigen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten bzw. Edelgastemperaturen (Fig. 5-12 und 5-13) auf eine Infiltration während kaltzeitlichen Klimabedingungen hin. Diese wird durch die kürzlich erhobenen ⁸¹Kr-Modellalter von 72'000 und 40'000 Jahren für die Na-HCO3-Typ Grundwässer der Lokalitäten Aulendorf (AULE-TB1) und Biberach (BIB-TB1) bestätigt (Heidinger et al. 2019). Charakterisiert durch die geringen Cl-Gehalte (12-33 mg/L) und hohen Na/Cl-Verhältnisse (Fig. 5-23) sind die dominierenden Prozesse für die Mineralisation dieser Na-HCO3-Typ Frischwässer dem Karbonatsystem und Kationenaustausch zuzuschreiben. Dies trifft auch für das schwach mineralisierte Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser von Bad Waldsee (BAWA-GB2) zu, welches zwar einen erhöhten, aber immer noch moderaten Cl-Gehalt (209 mg/L) aufweist. Die Br/Cl-Verhältnisse (Fig. 5-24) weisen dabei darauf hin, dass die gegenüber den Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern schwache Anreicherung an Cl durchaus auf Beimischung einer alten, marinen Porenwasserkomponente zurückzuführen ist, wobei diese im Bereich von Promille bis ungefähr einem Prozent im Na-[HCO3/SO4/Cl]-Typ Grundwasser (Bad Waldsee, BAWA-GB2) liegt. Eine solch niedrige Anreicherung würde auch die leichte Abweichung der $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte von der Globalen Meteorischen Wasserlinie (Fig. 5-12) erklären und ist bei den angezeigten langen Verweilzeiten durchaus konsistent mit einem diffusiven Austausch zwischen Grundwasser und Porenwassser in der Gesteinsmatrix der marinen Malm-Sedimente.

Typisch für die Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer im Tiefen Karst in den südlich gelegenen Anschlussgebieten im Raum Hegau und nördlichen Oberschwaben sind weiter die sehr niedrigen SO₄-Gehalte von nur gerade 5 – 30 mg/L. All diese Grundwässer weisen ein reduzierendes Redoxpotenzial auf, was die Lösung von Sulfiden (z.B. diagenetischer Pyrit) limitieren kann. Während das für die Na-HCO₃-Typ Grundwässer mit ihren gleich hohen TIC_{SAT}-Gehalten wie die Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer (Fig. 5-18) und niedrigen δ^{34} S_{SO4}-Signaturen (4.7 – 9.4 ‰ CD; Aulendorf, AULE-TB1; Biberach, BIBE-TB1, Schemmerhofen, SCHH-TBAB) zutreffen könnte, weist das Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser Bad Waldsee (BAWA-GB2) einen doch signifikant höheren TIC_{SAT}-Gehalt auf (keine S-Isotope vorhanden). Zusammen mit dem in diesem Grundwasser tiefsten SO₄/Cl Verhältnis (0.05) könnte dies ein Hinweis auf Sulfatreduzierende Prozesse, hervorgerufen durch die spezifische Aufnahme von Kohlenstoff aus organischem Material, sein, wobei die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte durch Reaktionen mit dem Gesteinskarbonat des Aquifers bereits wieder ausgeglichen wurden.

Ein ähnliches, aber räumlich deutlich komplexeres Bild ergibt sich für die Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer aus dem Umfeld des Hegau – Bodensee-Grabens bzw. dem Gebiet östlich der Randen-Störung (Grundwässer von Altdorf, ALT; Singen, SIN-TWB; Überlingen, UEBL-TB1). Demgegenüber zeichnet sich westlich der Neuhausen- und Randen-Störung im an den Offenen Karst des Südrandens anschliessenden Zirkulationsbereich eine eigenständige Entwicklung ab, wie es durch das Grundwasser der Thermalwasserbohrung Lottstetten-Nack (LOT-TWB) angezeigt wird (s. unten). Auch die Malm-Grundwässer von Altdorf, Singen und Überlingen (ALT, SIN-TWB, UEBL-TB1) haben dem Aquifergestein angeglichene $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (-4.3 bis +0.1 ‰ VPDB), sind im Gleichgewicht mit Dolomit und sind vornehmlich durch Reaktionen mit dem Karbonatsystem und Kationenaustausch geprägt. Die an der Nachweisgrenze oder darunter liegenden ¹⁴C_{DIC}-Gehalte (Fig. 5-19) weisen auch für die als Mischungen vorliegenden Grundwässer auf mittlere Verweilzeiten von > 11'700 Jahren (Tab. 5-6) hin, was durch die erhöhten Gehalte an radiogenem ⁴He (Fig. 5-16) unterstützt wird. Für das Na-HCO₃-Typ Grundwasser aus der Thermalwasserbohrung Überlingen (UEBL-TB1) wird diese Verweilzeit zudem durch das kürzlich erhobene ⁸¹Kr-Modellalter von < 20'000 Jahren bestätigt (Heidinger et al. 2019). In Verbindung mit den niedrigen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten bzw. Edelgastemperaturen (Fig. 5-12 und 5-13) ergibt sich für diese Grundwässer eine Infiltration während einer kaltzeitlichen Klimaperiode (vgl. Fig. 5-12).

Die Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer unterscheiden sich aber in unterschiedlicher Art und Weise von denjenigen im Tiefen Karst in den südlich gelegenen Anschlussgebieten im Raum Hegau und nördlichen Oberschwaben. Am ehesten vergleich ist noch das Na-HCO₃-Typ Grundwasser aus der Thermalwasserbohrung Überlingen (UEBL-TB1), wobei dieses aber deutlich höhere Gehalte an Cl und SO₄ (75.6 bzw. 60.4 mg/L), ein höheres SO₄/Cl-Verhältnis (0.29), einen höheren TIC_{SAT}-Gehalt bzw. Alkalität (Fig. 5-17 und 5-18) und insbesondere ein sehr hohes ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnis aufweist. Besonders das hohe ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnis, welches im Bereich von Karbonatmineralen aus der Oberen Meeresmolasse (Fig. 5-20 und 5-21) liegt, weist auf eine Wechselwirkung zwischen diesem Grundwasser und tertiären Gesteinseinheiten hin, wie das auch durch die Isotopenzusammensetzung von gelöstem SO₄ angezeigt wird (Fig. 5-22). Das als Frischwasser klassifizierte Grundwasser von Überlingen (UEBL-TB1) ist aber immer noch durch Kationenaustausch dominiert und eine Beimischung einer marinen Komponente aus der Meeresmolasse ist aufgrund des geringen Cl-Gehalts (Fig. 5-23) und der Br/Cl-Beziehung (Fig. 5-24) auf weit weniger als 1 % einzugrenzen.

Auch die Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer aus der Grundwasserbohrung Altdorf (ALT) und der Thermalwasserbohrung Singen (SIN-TWB) weisen gegenüber den Grundwässern im Tiefen Karst in den südlich gelegenen Anschlussgebieten im Raum Hegau und nördlichen Oberschwaben und Überlingen (UEBL-TB1) deutlich erhöhte Gehalte an SO4 (236 mg/L und 337 mg/L) bei variablen Cl-Gehalten und daraus resultierenden noch höheren SO4/Cl-Verhältnissen (1.2 – 7.9) auf. Die Cl-Gehalte erreichen dabei nicht das durch das Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser von Bad Waldsee (BAWA-GB2) vorgegebene Niveau und auch die TIC_{SAT}-Gehalte sind deutlich niedriger (Fig. 5-17, 5-18). Im Gegensatz zum Na-HCO₃-Typ Grundwasser von Überlingen (UEBL-TB1) zeigen diese Grundwässer aber ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnisse im Bereich des Gesteinskarbonats aus dem Malm (Fig. 5-20 und 5-21), wobei die Isotopenzusammensetzung von gelöstem SO₄ in den Bereich von tertiären (Singen, SIN-TWB) als auch Malm-Signaturen (Altdorf, ALT) zu liegen kommt (Fig. 5-22). Trotz der nicht vollständig geklärten Herkunft des gelösten SO₄ dürfte aber die geochemische Entwicklung bzw. die Prägung der Grundwässer mehrheitlich in den zentralen Bereichen des Tiefen Karsts stattfinden. Für das Grundwasser aus der Thermalwasserbohrung Singen (SIN-TWB) weist der Cl-Gehalt zudem auf einen kleinen Anteil (max. wenige Prozente) einer höher mineralisierten Komponente hin. Die vorliegenden Daten erlauben aber keine Diskriminierung zwischen einer Komponente mariner Herkunft aus den tertiären Lithologien oder einer durch diffusiven Austausch mit dem Porenwasser in der Gesteinsmatrix der marinen Malm-Lithologien eingetragenen Komponente. Letzteres würde durch die rund achtmal höheren Gehalte an radiogenem ⁴He und der damit angezeigten längeren Verweilzeit des Grundwassers von Singen gegenüber demjenigen von Altdorf unterstützt.

Das westlich der Neuhausen-Störung an den Offenen Karst des Südrandens anschliessende Na-HCO₃-Typ Grundwasser aus der Thermalwasserbohrung Lottstetten-Nack (LOT-TWB) weist eine eigenständige Entwicklung auf und hebt sich auch altersmässig von den Grundwässern im Raum des Hegau – Bodensee-Grabens ab. Seit der Neuerschliessung dieser Bohrung im Jahre 1968 haben sich die chemische Zusammensetzung und die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte in diesem Grundwasser bei moderater, aber konstanter Schüttung praktisch nicht verändert (Heidinger 2011). Mit einem Cl-Gehalt von 57 mg/L kommt das Grundwasser von Lottstetten-Nack (LOT-TWB) zwischen die Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer von Altdorf (ALT) und Singen (SIN-TWB) zu liegen, wobei es aber einen deutlich niedrigeren SO₄-Gehalt (70 mg/L) und ein ebensolches SO₄/Cl-Verhältnis (0.45) aufweist. Die Dominanz von Na als Kation lässt auf einen weit fortgeschrittenen Kationenaustausch schliessen. Auffallend ist der gegenüber allen anderen Grundwässern dieses Typs fast zweifach erhöhte TIC_{SAT}-Gehalt bzw. Alkalität (Fig. 5-17 und 5-18). Das Grundwasser hat ein Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit und Quarz erreicht, weist aber einen für diese chemischen Gleichgewichte eher negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert von -3.8 ‰ VPDB auf. Zusammen mit dem niedrigen SO₄/Cl-Verhältnis, den messbaren Gehalten an H₂S und CH₄ und einer gegenüber den Gesteinen aus dem Tertiär und dem Malm leicht angereicherten Isotopenzusammensetzung von gelöstem SO₄ (Fig. 5-22) weist das auf Sulfat-reduzierende Prozesse durch die spezifische Aufnahme von organischem Kohlenstoff hin. Eine Beeinflussung von anderem geogenem Kohlenstoff schliesst Heidinger (2011) aus. Je nachdem, ob bei der Korrektur der ¹⁴C-Werte nur Ionenaustausch oder auch Sulfatreduktion miteinbezogen wird, ergeben die gemessenen geringen ¹⁴C-Gehalte (2.0 – 3.5 pmc) ¹⁴C-Modellalter von ca. 7'000 bis > 12'000 Jahren (Heidinger 2011). In Übereinstimmung mit den $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten und der niedrigen ¹⁴C-Aktivität ergibt sich für das Na-HCO₃-Typ Mischwasser von Lottstetten-Nack (LOT-TWB) für die Hauptkomponente eine Infiltration während dem Holozän mit einer untergeordneten kaltzeitlich infiltrierten Komponente. Das Grundwasser verfügt über eine typische Zusammensetzung für eine Infiltration im Oberjura-Karst und weist einen geringen Einfluss von Wechselwirkungen mit der quartären und tertiären Überlagerung auf. Dabei deutet der aussergewöhnlich hohe TIC_{SAT}-Gehalt gekoppelt mit der angezeigten SO₄-Reduktion und der moderaten Schüttung auf ein wenig dynamisches, diskretes Zirkulationssystem im Tiefen Malm in dieser Region hin.



Fig. 5-20: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Sr in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.

Offene Symbole: oberflächennahes Grundwasser, geschlossene Symbole: Tiefengrundwasser. Daten von Karbonatmineralen in Gesteinsmatrix von Langer et al. (2001), de Haller et al. (2008) und Wersin et al. (2013).







Fig. 5-22: δ³⁴S_{S04} vs. δ¹⁸O_{S04} in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer.
Bereiche für mineralisches und sekundäres Sulfat: Balderer et al. (1991a), Meier (2011) und Bernasconi et al. (2017).

5.5.1.3 Zusammenfassung Offener und Tiefer Karst

Zusammenfassend zeichnet sich in den Gebieten Hegau und nördliches Oberschwaben, dem Hegau – Bodensee-Graben und westlich der Neuhausen-Störung eine unterschiedliche geochemische Entwicklung ab, wobei die dominierenden Prozesse, d.h. Reaktionen im Karbonatsystem und Kationenaustausch, die gleichen sind. Vom geochemischen Standpunkt her könnte die Entwicklung von tiefen Ca-Mg-HCO₃- zu Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern eine Fortsetzung der geochemischen Entwicklung der Grundwasserzirkulation innerhalb der marinen Gesteine des Tiefen Karsts darstellen.

Eine solche einheitliche und einfache Entwicklung der Grundwässer im Malm-Aquifer entlang der Fliesswege ist am ehesten in den Gebieten Hegau und nördliches Oberschwaben zu beobachten, also dort wo die pliozäne/pleistozäne Verkarstung am stärksten ausgeprägt ist aber wenig tektonische Störungen vorliegen. Hier scheint eine recht kontinuierliche Entwicklung von Karbonat-dominierten Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern zu Kationenaustauschdominierten Na-HCO₃ und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern in süd-südöstlicher und östlicher Richtung im süddeutschen Molassebecken erfolgt zu sein. Dabei weisen insbesondere noch die kaltzeitlich gebildeten Na-HCO₃-Typ Grundwässer praktisch keinen Einfluss von Beiträgen höher Cl-haltiger Wässer auf. Erst in den weiter südlich und tiefer gelegenen Gebieten sind in den Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern solche kleinen Beiträge (max. wenige Prozente) von Wasser mit vornehmlich marinem Ursprung ersichtlich, wobei die Hauptkomponente immer noch kaltzeitlich infiltriertes, meteorisches Frischwasser darstellt.

Im Gebiet des Hegau – Bodensee-Grabens weisen die tiefen Grundwässer im Malm der Randzone und des Tiefen Karsts auf kleinem Raum eine hohe Variabilität im Chemismus (Ca-HCO3 bis Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ) und in den Isotopenzusammensetzungen auf. Von den Ca-HCO₃- bis Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern nimmt auch hier gegen Süden der Anteil einer kaltzeitlich infiltrierten, durch Kationenaustausch geprägten meteorischen Komponente zu. Anteile von höher mineralisierten Cl-reichen Wässern sind aber auf relativ kleinem Raum unterschiedlich stark vertreten und in ähnlichem Ausmass variieren auch die SO₄-Gehalte. Der Ursprung der unterschiedlichen Mineralisation und der enthaltenen höher mineralisierten Komponente(n) scheint einerseits auf die Wechselwirkung mit tertiären Lithologien inklusive deren Porenwasser (Meer- oder Brackwasser der OMM und UMM) und andererseits auf marine Anteile aus dem Jura zurückzuführen sein. Eine lokal weniger starke Hydrodynamik erlaubt auch das Einsetzen von für langsamer zirkulierende Wässer typischen Sulfat-Reduktionsreaktionen. Die relativ grosse Variabilität in der Zusammensetzung der Malm-Tiefengrundwässer in diesem Gebiet erscheint in Zusammenhang mit der gegenüber den östlich angrenzenden Gebieten weniger ausgeprägten pliozänen/pleistozänen Verkarstung, dafür aber stärkeren tektonischen Beanspruchung mit Versätzen der hydrogeologischen Einheiten, welche auch einen formationsübergreifenden Wasserfluss erlauben.

Westlich der Neuhausen-Störung, aber nördlich der heutigen Vorflut Rhein, scheint eher wieder eine kontinuierlichere Entwicklung zu Kationenaustausch-dominiertem Na-HCO₃-Typ Grundwasser vorzuliegen. Die räumliche Ausdehnung der Infiltration in den Tiefen Karst und die Ausbildung der pliozänen/pleistozänen Verkarstung sind aber ungleich kleiner als in den Gebieten Hegau und nördliches Oberschwaben. Dies resultiert in einer heterogenen, an einzelne wasserführende Zonen gebundenen, weniger dynamischen Wasserführung. Hier weist das meteorische Na-HCO₃-Typ Grundwasser auf eine holozäne Infiltration unter heutigen klimatischen Bedingungen hin. Die beschränkte Wasserzirkulation führt hier auch zu erhöhten Sulfat-Reduktionsreaktionen. Die Herkunft der höher mineralisierten, Cl-haltigen Komponenten in den Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern ist nicht abschliessend identifizierbar. Die Herkunft der in den tiefen Malm-Grundwässern durch die hohen Na/Cl-Verhältnisse (Fig. 5-23) angezeigten geringen Anteile von höher mineralisierten Cl-haltigen Komponenten kann zwar aufgrund der Br/Cl- (und auch I/Cl-) Beziehung (Fig. 5-24) als marin bzw. brackisch bestimmt werden. Eine abschliessende zeitliche Zuteilung dieser Komponente(n) zu Jura oder Tertiär kann jedoch aufgrund fehlender homogener Datensätze der diversen Lokalitäten mit den für solche Fragen benötigten Spurenelementen (z.B. Br, I) und Isotopen (z.B. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnis, δ³⁴S_{SO4}, ⁴He) nicht vorgenommen werden. Dort wo vorhanden, unterstützen die Daten aber bisher aus der Literatur bekannte Herkunftsbezüge. Als solche wird einerseits für den nicht rezent verkarsteten Bereich des Malm-Aquifers im süddeutschen Molassebecken in der nach Osten oder Südosten anschliessenden Zone des tiefen Malms (helvetischer Faziesbereich) bzw. des schweizerischen Molassebeckens (Kap. 5.5.1.2) hoch mineralisiertes Na-Cl-Formationswasser ("connate water") diskutiert (Balderer 1979, 1990, Bertleff et al. 1988, 2005b, Prestel 1990. Andererseits wird auch ein "Einwandern" hoch mineralisierter Komponenten als "Porenwasserbewegung" aus den hangenden Molasseschichten (OMM und brackische USM) in Zusammenhang mit generellen Potenzialunterschieden zwischen Molasse-Formationswässern und dem Tiefen Karst im Malm postuliert (Lemcke & Tunn 1956, Lemcke 1976 und 1987) und in Zusammenhang mit Ausgleichsbewegungen nach Verdrängung durch die Infiltration subglazialer Schmelzwässer in den Malm diskutiert (Bertleff et al. 1993).



Fig. 5-23: Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.



Fig. 5-24: Br/Cl vs. Cl in den Grundwässern aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten.

5.5.1.4 Malm-Aquifer südlich der Linie Rhein – Bodensee

Aus den Bereichen des tiefen Malms im schweizerischen Molassebecken liegen vergleichsweise wenige hydrochemische und isotopengeochemische Untersuchungsdaten über Grundwässer mit tief liegenden Erschliessungsbedingungen (> 100 m) vor. Zusammen mit der in den abgeteuften Bohrungen meist angetroffenen geringen Produktivität der Malm-Gesteine reflektiert das vor allem auch die gegenüber dem Gebiet Hegau und nördliches Oberschwaben unterschiedlichen Verkarstung während des Pliozäns/Pleistozäns aufgrund der dazumal anders angelegten, grossräumigen Entwässerungssysteme (z.B. Alpenrhein – Donau; vgl. Kap. 3.4). Die geringe Produktivität hat weiter zur Folge, dass die Formationswässer häufig mit grossen Anteilen von Fremdwässern (u.a. Bohrspülung) kontaminiert sind, was die Interpretation der Daten erschwert bzw. teilweise verunmöglicht.

Alle Grundwässer aus dem tiefen Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee sind stark mineralisierte bis saline Na-Cl-Typ Grundwässer und weisen bei deutlich niedrigeren Cl-Gehalten Verhältnisse von Na/Cl und Br/Cl ähnlich denjenigen von Meerwasser auf (Fig. 5-23 und 5-24). Soweit das Karbonatsystem der Wässer für entsprechende Modellierungen genügend gut erfasst wurde (nicht der Fall für die Proben von Eglisau, EGLII; Oftringen, OFT-EWSB; Berlingen-1, BERj), sind die Grundwässer im Gleichgewicht mit Calcit, zeigen eine Annäherung an die Sättigung gegenüber Dolomit, Magnesit und Strontianit und weisen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte auf, die sich dem Aquifergestein angeglichen haben. Gleiches ist gemäss dem einzig im Na-Cl-Typ Grundwasser von Benken (BEN-M2) analysierten ^{87/86}Sr-Isotopenverhältnis dokumentiert (vgl. Waber et al. 2002). Die rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie liegenden $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare weisen zusammen mit anderen Isotopen- und Edelgasuntersuchungen auf eine Bildung unter wärmeren klimatischen Bedingungen als den heutigen und sehr hohe Verweilzeiten hin. Entsprechend ist die geochemische Entwicklung der Proben aus dem tiefen Malm in Bezug auf die Gleichgewichtseinstellung mit dem Mineralbestand des Malmgesteins als weitgehend abgeschlossen zu beurteilen. Diese stark mineralisierten bis salinen Grundwässer stellen in gewissem Masse ein Endglied der Mischungskomponenten der anderen Malm-Grundwässer dar. Sie sind aber bereits selbst unterschiedliche Mischungen des (unbekannten) ursprünglichen marinen Endglieds in den Malm-Gesteinen und niedrig mineralisierten Grundwässern, wie das z.B. durch die unterschiedliche Lage des Grundwassers von Weiach (Probe WEI) im $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Diagramm (Fig. 5-12) und in der Beziehung $\delta^{18}O/C1$ im Vergleich mit den anderen Na-Cl-Typ Grundwässern zum Ausdruck kommt.

5.5.2 Effinger Schichten

Oberflächennahe Ca-HCO₃-Typ Quellwässer aus den Effinger Schichten weisen hohe Aktivitäten von ³H im Bereich des heutigen atmosphärischen Eintrags auf. Innerhalb der dadurch angezeigten kurzen Verweilzeit von einigen Monaten bis wenigen Jahren haben diese Grundwässer Gleichgewicht mit Calcit erreicht, sind aber mit allen anderen Mineralphasen noch deutlich untersättigt. Obwohl diese Quellwässer sehr geringe Na- und Cl-Gehalte aufweisen, zeigen Na/Cl-Verhältnisse von > 1 teilweise schon erste Einflüsse von Kationenaustausch an. Die schon fortgeschrittene Wechselwirkung wird für die Ca-HCO₃-Typ Frischwässer aus den Effinger Schichten der Region Bözberg (Brugg, BRUQ03 und Herznach, HERQ13) auch durch die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnisse (0.707755 – 0.707618) angezeigt, welche gut mit dem für diese Lithologien vorgegebenen Bereich übereinstimmen (Fig. 5-20).

Eine nächste Entwicklungsstufe wird durch das Frischwasser vom Na-HCO₃-Typ aus einer EWS-Bohrung Kölliken (Probe KOL-EWSB1) angezeigt. In diesem Grundwasser fehlen ³H-haltige Jungwasseranteile. Dagegen sind aber warmzeitlich sowie untergeordnet auch kaltzeitlich gebildete Komponentenanteile erkennbar. Das durch Kationenaustausch geprägte Grundwasser reflektiert zudem die hohe Kationenaustauschkapazität der durchflossenen Lithologien (Waber ed. 2008, Mazurek et al. 2012). Das Grundwasser weist zudem eine weiter fortgeschrittene Entwicklung bezüglich der Sättigung von Dolomit, Magnesit und Strontianit auf.

Das aus einer Tiefe von rund 63 m artesisch ausfliessende Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser der Probe KUT-HEG stellt eine noch weiter fortgeschrittene Entwicklungsstufe dar, wobei hier die Mischung von unterschiedlichen Komponenten offensichtlich wird. Das Grundwasser stellt ein meteorisch dominiertes Mischwassersystem mit einem mehrheitlich warmzeitlich infiltrierten Anteil und einem geringen Anteil von kaltzeitlich gebildetem Grundwasser dar. Das Mischwasser weist eine deutliche Prägung durch Kationenaustausch und fortgeschrittene Lösung von mine-ralischen Sulfiden (z.B. Pyrit) und möglicherweise auch Sulfaten entlang des Fliesswegs auf. Bei Calcit-Gleichgewicht zeigt das Grundwasser auch eine annähernde Sättigung gegenüber Dolomit und Magnesit.

Die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Möriken-Wildegg (Jodquelle Möriken, Proben WIE) und einer EWS-Bohrung in Küttigen (Probe KUT-EWSB2) aus den tief liegenden Effinger Schichten sind dagegen durch hohe Anteile einer NaCl-Komponente sowie hohen Gehalten an Erdalkalien und vor allem Sulfat geprägt. Beide Grundwässer weisen nur Mischungskomponenten von ausschliesslich warmklimatischer Herkunft auf, wobei die Verweilzeit der jüngeren Komponente(n) aufgrund fehlender Isotopendaten nicht bestimmbar ist.
Beim Na-Cl-Typ Grundwasser von Möriken-Wildegg handelt es sich um die sogenannte Iodquelle in 188 m Tiefe im Malm-Karst und einer aus dem 19. Jahrhundert stammenden Analyse (vgl. Schmassmann 1990). Das durch ein Br/Cl-Verhältnis ähnlich demjenigen von Meerwasser charakterisierte Grundwasser wies zu der Zeit einen sehr ungewöhnlich hohen, gegenüber Meerwasser mehr als 400-fach angereicherten Iodid-Gehalt auf. Aufgrund der Unvollständigkeit der Analyse (fehlender pH-Wert) kann unter der Voraussetzung von Calcit-Gleichgewicht ausgesagt werden, dass das Na-Cl-Typ Grundwasser auch im Gleichgewicht mit den anderen Karbonaten, Cölestin und Quarz steht, aber untersättigt an Gips und Anhydrit ist. Spätere Untersuchungen in der Bohrung lieferten nur noch Mischungen von vorwiegend oberflächennahem Grundwasser mit kleinen Anteilen der tiefen Na-Cl-reichen Komponente (Schmassmann 1990), welche hier nicht weiter berücksichtigt wurden.

Für das Na-Cl-Typ Grundwasser von Küttigen (Probe KUT-EWSB2) erlaubt die hohe Kontamination mit Bohrspülung weniger belastbare Aussagen bezüglich der Sättigungszustände bzw. der geochemischen Entwicklung. Bei Calcit-Gleichgewicht scheint aber auch dieses Grundwasser im Gleichgewicht mit den anderen Karbonaten, Cölestin, Baryt und Quarz, aber untersättigt an Gips und Anhydrit zu sein. Auch für dieses Wasser weist das Br/Cl-Verhältnis auf eine ehemals marine Herkunft der NaCl-Komponente hin.

6 Hauptrogenstein-Aquifer

In diesem Kapitel werden neben den Grundwasserproben aus dem Hauptrogenstein auch zwei Proben aus den Birmenstorfer Schichten betrachtet.

Die Sedimentation während des untersten Oxfordien bis ins obere Bajocien unterliegt im Untersuchungsgebiet von Westen nach Osten einem Fazieswechsel von kalkigen zu mehrheitlich siltigtonigen und mergeligen Lithologien (z.B. Naef 2008, Bläsi et al. 2013). Im Faltenjura westlich des unteren Aaretals liegen der Hauptrogenstein und die hangenden Birmenstorfer Schichten mehrheitlich in Kalkstein-Fazies vor. Getrennt durch häufig nur wenige Meter mächtige Mergellagen bilden diese Einheiten einen teilweise verkarsteten Aquifer (Hauptrogenstein-Aquifer), welcher im Bereich der Weissenstein- und Farisberg-Antiklinale Mächtigkeiten von rund 110 m resp. rund 30 m aufweisen kann (z.B. Herold 1997). Östlich des unteren Aaretals keilen der Hauptrogenstein und die hangenden Birmenstorfer Schichten aus, gehen in die siltig-tonigen und mergeligen Lithologien der Klingnau-Formation und der Ifenthal-Formation über und sind nicht mehr substanzielle Grundwasserleiter. In dieser Region werden die vom Callovien bis Bajocien reichenden Lithologien der Klingnau-, Ifenthal- und Passwang-Formationen auch als 'Brauner Dogger' bezeichnet (vgl. Kap. 3). Lokal kann im 'Braunen Dogger' in kalkigeren oder sandigeren Lithologie-Abschnitten eine Grundwasserführung beobachtet werden. In der Tiefe wurden aber bisher nur leicht erhöhte Durchlässigkeiten und nicht ergiebige Zuflüsse beobachtet, welche keine für hydrochemische Untersuchungen verwertbaren Wasserproben lieferten (vgl. Kap. 6.1.2).

Aus dem Hauptrogenstein-Aquifer liegen nur wenige Grundwasserproben vor. Diese stammen alle aus dem Faltenjura resp. dem nördlichen Rand des Molassebeckens westlich des unteren Aaretals (Beil. 6.1). In Waber et al. (2014a) wurde der in Biehler et al. (1993) und Traber et al. (2002) behandelte Datensatz um 10 neue Lokalitäten ergänzt, wobei all diese Daten am westlichen Rand des Untersuchungsgebiets westlich von Aarau lokalisiert sind (vgl. Beil. 6.1) und eine davon ausserhalb des Untersuchungsgebiets liegt (Tab. 6-1). In der Zwischenzeit konnte der Datensatz noch mit zwei Quellwässern aus dem Hauptrogenstein im Bözberg-Gebiet ergänzt werden, für welche sowohl für die chemischen Parameter als auch für die Wasserisotope eine fast zweijährige Zeitserie vorliegt (Tang 2018). Diese aus der Jura-Vorfaltenzone stammenden Quell-wässer werden hier zusammen mit denjenigen aus dem Faltenjura behandelt.

Zur Konsistenzüberprüfung für den immer noch kleinen Datensatz wurden weiterhin Daten ausserhalb (westlich) des Untersuchungsgebiets berücksichtigt. Diese beinhalten sieben Lokalitäten, welche in Biehler et al. (1993) beschrieben sind, und die von Herold (1997) beschriebenen 22 Quellwasserproben aus dem Hauptrogenstein der Region des Weissensteins.

6.1 Hydrogeologie

6.1.1 Geologischer Hintergrund

Der Hauptrogenstein ist westlich des unteren Aaretals in Form von oolithischen und bioklastischen Kalken verbreitet (s. Bläsi et al. 2013 für Faziesprofile des Doggers über dem Opalinuston). Die Mächtigkeit des Hauptrogensteins (inkl. Spatkalk) liegt im Raum Frick – Lostorf im Bereich von 80 m (Bläsi et al. 2013). Mineralogische Daten über den Hauptrogenstein liegen praktisch ausschliesslich aus Cuttings der Sondierbohrungen Riniken und Schafisheim vor (Matter et al. 1987a, 1988b) und sind deshalb weniger belastbar als solche von Kernproben, insbesondere was die Gehalte an Ton- und Spurenmineralen (z.B. Pyrit) angeht. Dennoch zeigen die Daten für Lithologien des Hauptrogensteins inklusive des Spatkalks die ausgeprägte Dominanz von Calcit in der Zusammensetzung der Kalke (Tab. 6-2).

	-												
Lokalität	Ort	Stellen- code	Lagekoor	dinaten	Stratigraphie Dogger	Entnahme- tiefe	Datum	Referenz	Date	ısätze	Unters chungsg	su- ebiet	Daten- qualität
	(Kanton (CH) resp. Deutschland (D), Frankreich (F))		Rechts- wert	Hoch- wert		[m]			neu ergänzt	bis 2002 berück- sichtigt	inner-au halb 1	1sser- halb	
Hauptrogenstein – Faltenjura													
Arisdorf: Pumpwerkquelle	Arisdorf (BL)	ARD	624650	262460	Hauptrogenstein	0	1972	Jäckli & Kempf 1972	×		×		un vollst.
Bretzwil: Rappenloch	Bretzwil (BL)	BRE	616360	249410	Hauptrogenstein	0	1972	Jäckli & Kempf 1972	×			×	un vollst.
Hauenst.basistun.: km 3.135 ab NP	Zeglingen (BL)	HBTg	634830	251595	Hauptrogenstein	ca. 150	20.07.1982	NTB 92-08		* ×	×		gut
Hauenst.basistun.: km 6.785 ab NP	Lostorf (SO)	HBTh	635720	248055	Hauptrogenstein	ca. 200	20.07.1982	NTB 92-08		* ×	×		gut
Homburgertal: Glanzmattquelle	Wisenbergtun. (BL)	HOT	630490	254786	Hauptrogenstein	0	18.05.1988	Ing. Gem. Wis.b. 1990	×		×		m.V.
Langenbruck: Wasserversorgung	Langenbruck (BL)	LAB	625230	244110	Hauptrogenstein	Ι	25.05.1905	Jäckli & Kempf 1972	×		×		unvollst.
Lausen: Kirchbergquelle	Lausen (BL)	LAU	624040	258470	Hauptrogenstein	0	25.05.1905	Jäckli & Kempf 1972	×		×		unvollst.
Langenbruck: Weihermatt	Langenbruck (BL)	LAW	625220	244120	Hauptrogenstein	Ι	25.05.1905	Jäckli & Kempf 1972	×		×		unvollst.
Wisenbergtunnel: Bohrung RB 24	Wisenbergtun. (BL)	WBT24	630530	254260	Hauptrogenstein	87 - 147.2	18.05.1988	Ing. Gem. Wis.b. 1990	* ×		×		m.V.
Wisenbergtunnel: Bohrung RB 29	Wisenbergtun. (BL)	WBT29	634546	249947	Hauptrogenstein	188.9 - 272.3	16.11.1988	Ing. Gem. Wis.b. 1990	×		×		gut
Hauptrogenstein – Jura Vorfalten	izone												
Gansingen: Talmatt	Gansingen (AG)	GANQ26	625590	264213	Hauptrogenstein	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×		gut
Hornussen: Mülihalden	Hornussen (AG)	HORQ19	647624	261022	Hauptrogenstein	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×		gut
Birmenstorfer Schichten – Molass	sebecken												
Aarau: EWS-Bohrung 1	Aarau (AG)	AAR- EWSB1	646110	248410	Birmenstorfer Sch.	284 - 286	28.07.2010	NAB 11-15	×		×		gut
Gösgen: Bohrung SB2	Gösgen (AG)	GOS-SB2	640344	246137	Birmenstorfer Sch.	316.9 - 347.0	19.12.2008	Enachescu et al. 2010	×		×		m.V.
Wedelsandstein-Formation – Mol:	assebecken												
Schlattingen: Geothermiebohrung SLA-1	Schlattingen (TG)	SLA	699368	281653	Wedelsandstein Fm.	799.3 - 833.5	31.03.2011	Waber et al. 2014b	×		×	-	anvollst./ schlecht
Zur Konsistenzüberprüfung berü	cksichtigt:												
Grenchenbergtun.: km 6.500 ab NP	Grenchen (SO)	GRT	596320	229730	Hauptrogenstein	I	02.03.1982	NTB 92-08		×		×	gut
Hofstetten: Subtherme Flüh	Hofstetten (SO)	FLÜ	604490	259480	Hauptrogenstein	I	10.06.1981	NTB 92-08		* ×		×	gut
Leymen: Forage thermal	Leymen (F)	LEY	602840	261300	Hauptrogenstein	I	07.09.1981	NTB 92-08		×		×	gut
Munzingen: Subtherme	Freiburg i.Br. (D)	MUN	619540	313200	Hauptrogenstein	I	27.11.1981	NTB 92-08		×		×	gut
Neuwiller: Forage thermal	Neuwiler (F)	NEW	605800	263150	Hauptrogenstein	I	07.09.1981	NTB 92-08		* ×		×	m.V.
Riedlingen: Subtherme	Kandern (D)	RIS	613820	283740	Hauptrogenstein	I	20.08.1981	NTB 92-08		×		×	gut
Weissensteintun.: km 0.965 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTb	603640	232595	Hauptrogenstein	I	23.02.1982	NTB 92-08		×		×	un vollst.

Tab. 6-1:Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-
Aquifer (inkl. Birmenstorfer Schichten) westlich des unteren Aaretals und der
Wedelsandstein-Formation in der Nordostschweiz.

Die Birmenstorfer Schichten (Basis der Wildegg-Formation) können im Jura ebenfalls einen gering mächtigen, verkarsteten Aquifer bilden (z.B. Herold 1997). Zwischen Birmenstorfer Schichten und Hauptrogenstein liegt in der EWS-Bohrung Oftringen (Albert & Bläsi 2008) die lediglich rund 3 m, regional variabel mächtige Ifenthal-Formation. Die Birmenstorfer Schichten (und wo vorhanden Ifenthal-Formation) werden in der vorliegenden Arbeit zur hydrogeologischen Einheit Hauptrogenstein-Aquifer gezählt. Die limitierten Mineralogiedaten der Birmenstorfer Schichten (z.T. Cuttings) weisen gegenüber dem Hauptrogenstein eher auf eine (kalkige bis sandige) Mergelzusammensetzung hin (Tab. 6-2).

Tab. 6-2:Typische mineralogische Zusammensetzung des v.a. westlich des unteren Aaretals
auftretenden Hauptrogensteins und der Birmenstorfer Schichten (hydrogeologische
Einheit des Hauptrogenstein-Aquifers).

Anzahl Proben n: erster Wert = XRD-Gesamtmineralogie-Analysen, zweiter Wert = CS-Mat-Analysen, woraus Karbonat- und Schwefelphasen berechnet wurden. Ill = Illit, ML = Illit-Smektit Wechsellagerung ('mixed layer'), Kaol = Kaolinit, Chl = Chlorit.

Hydrogeologische Einheit: Hauptrogenstein-Aquifer	Hauptrogenstein	Birmenstorfer Sch.
Referenz	Matter et al. (1987a, 1988b)	Matter et al. (1987b, 1988b), Waber (ed.) (2008)
Lithologie	Kalke (rein, bioklastisch, oolitisch, tonig)	Kalk- & Tonmergel (teilweise sandig)
Mineralogie	n = 8 / 38	n = 1 / 5
Quarz [Gew%]	3 - 6	11
Kalifeldspat [Gew%]	0	0
Plagioklas [Gew%]	0	0
Calcit [Gew%]	65 - 90	33 – 77
Dolomit [Gew%]	0	< 1 - 1
Ankerit [Gew%]	< 1 – 4	< 1 - 1
Siderit [Gew%]	0	0
Pyrit [Gew%]	< 0.1 - 0.2	0.2 - 0.4
Anhydrit [Gew%]	0	0
Gips [Gew%]	0	0
Org. Kohlenstoff [Gew%]	< 0.1 - 1.4	0.2 - 0.7
S total [Gew%]	< 0.1 - 0.1	0.1 - 0.2
Tonmineralgehalt [Gew%]	4-14	26
Tonminerale	Ill > ML > \approx Kaol > Chl	$ML > Ill \approx Kaol$
Kluftminerale	v.a. Calcit	unbekannt

6.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

Der Hauptrogenstein bildet im Falten- und im Tafeljura einen Kluft- und lokal auch Karst-Aquifer (Jäckli & Kempf 1972). Hier werden die Lithologien dieser Formation teilweise für die Wasserversorgung genutzt. Über die Bedeutung des Hauptrogensteins als Tiefenaquifer im schweizerischen Molassebecken ist nur wenig bekannt und die zugängliche Information ist auf wenige Standorte beschränkt. So wurde in einer EWS-Bohrung in Oftringen eine geringe hydraulische Durchlässigkeit von 7×10^{-12} m/s (*best estimate*; Fisch et al. 2008) angetroffen und es konnte keine Wasserprobe entnommen werden.

Demgegenüber lag die hydraulische Durchlässigkeit im Hauptrogenstein der Bohrung Gösgen SB2 bei 5.3×10^{-10} m/s, und es konnte eine, wenn auch teilweise kontaminierte, Wasserprobe gefördert werden (Enachescu et al. 2010). Im Gegensatz zu diesen doch geringen Durchlässigkeiten wurden in vier Bohrungen im Faltenjura Werte bis in den Bereich von 10^{-6} m/s bestimmt (Nusch et al. 2013.). Auch aus dem südlichen Oberrheingraben finden sich Datensätze über erhöhte Durchlässigkeiten im Hauptrogenstein (Stober & Jodocy 2011).

Der östlich des unteren Aaretals eintretende Fazieswechsel und die damit verbundene Verringerung der Wasserführung im 'Braunen Dogger' führen dazu, dass aus diesen Sedimenten keine verwertbaren Grundwasserproben vorliegen.

Auch in den weiter östlich gelegenen Bohrungen Benken und Schlattingen-1 konnte die durch leicht erhöhte hydraulische Durchlässigkeiten (Beauheim 2013) angezeigte Wasserführung in den Gesteinen der Wedelsandstein-Formation nicht korrekt beprobt werden. Während in Benken gar keine Wasserprobe entnommen werden konnte (Nagra 2001), erlaubte die etwas höhere Durchlässigkeit in der Bohrung Schlattingen-1 die Entnahme einer Wasserprobe. Diese ist aber mit rund 50 % einer hoch mineralisierten Spezialbohrspülung kontaminiert und kann aufgrund fehlender Zeitseriendaten während der Entnahme nicht korrigiert werden. Beim In situ-Grundwasser dürfte es sich aber um ein Na-Cl-Typ Grundwasser mit einer Mineralisation von rund 10 - 15 g/L, wahrscheinlich erhöhtem Sulfatgehalt und einem angereicherten δ^{18} O-Wert von ca. -6.2 ‰ VSMOW (δ^{2} H ist kontaminiert) handeln (Waber et al. 2014b).

6.2 Wassertypen und Zusammensetzung

6.2.1 Hauptrogenstein

6.2.1.1 Oberflächennahe Grundwässer

Die oberflächennahen Grundwässer aus dem Hauptrogenstein sind auf Basis der ausgesuchten Referenzproben vorwiegend Frischwässer mit einer geringen Mineralisation (TDS) von 329 und 564 mg/L. Die beiden Quellwässer aus dem Bözberg-Gebiet zeigen dabei über zwei Jahre eine äusserst konstante Mineralisation (Gansingen, GANGQ26: 458 ± 32 mg/L, Hornussen, HORQ19: 572 ± 13 mg/L), obwohl die Schüttung jahreszeitlich bedingt um einen Faktor 10 bis 50 zu mehreren 100 L/min variieren kann (Tang 2018). Dies weist auf eine rasche Etablierung des generellen Chemismus hin.

Aufgrund der geringen Mineralisation variieren die Proportionen der gelösten Stoffe stark und es ergibt sich eine Vielfalt von chemischen Typen. Allen Wässern gemeinsam ist aber die Dominanz von Erdalkalien und Bikarbonat, wobei die Magnesium- und Sulfatgehalte die grössten Variationen aufweisen (1 - 20.5 mg/L bzw. 19 - 121 mg/L). Weiter charakteristisch sind die niedrigen Gehalte von unter 1 mmol/L an Na, K und Cl (Fig. 6-1) und je nach landwirtschaftlicher Nutzung

des Einzugsgebiets weniger oder mehr ausgeprägte Gehalte an NO₃ (2 – 10.4 mg/L). Im Folgenden werden die oberflächennahen Grundwässer aus dem Hauptrogenstein deshalb den generellen Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃- und Ca-HCO₃-SO₄-Typen zugeschrieben (Tab. 6-3, Fig. 6-1 und 6-2). Sowohl der chemische Typ, die Mineralisation und insbesondere die teilweise erhöhten und variablen SO₄- und NO₃-Gehalte sind vergleichbar mit den Beobachtungen von Herold (1997) in den 22 Quellwasserproben aus dem Hauptrogenstein der Region des Weissensteins.

Von den vor 2014 vorhandenen Referenzproben liegen nur ein einzelner pH-Wert (7.9, Homburgertal, HOT) bzw. gar keine Werte über die Redoxbedingungen vor (Waber et al. 2014a).

Oberflächennahe Grundwässer aus dem Hauptrogenstein im Faltenjura ausserhalb des Untersuchungsgebiets ergeben durchweg pH-Werte im neutralen bis leicht basischen Bereich (7 - 8)und weisen aufgrund der vorhandenen NO₃-Gehalte auf eine mehr oder weniger starke, aber nicht vollständige Sauerstoffzehrung hin (Biehler et al. 1993, Herold 1997).

Die beiden Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Quellwässer aus der Bözberg-Region haben praktisch neutrale pH-Werte (6.90 und 7.08) und ein chemisches Gleichgewicht mit Calcit erreicht. Die korrespondierenden TIC_{SAT}-Gehalte sind relativ hoch, liegen bei 6.1 - 7.2 mmol/L und resultieren in log P_{CO2}-Werten von -1.60 bis -1.37. Diese hohen Werte weisen darauf hin, dass der gelöste Kohlenstoff in den Quellwässern noch sehr durch die Bodenzone geprägt ist und sich das Karbonatsystem noch nicht demjenigen des Gesteins angeglichen hat. Bei Calcit-Gleichgewicht sind die beiden Quellwässer noch deutlich untersättigt an allen anderen Karbonat- und Sulfatmineralphasen. Die beiden Quellwässer weisen zudem eine moderate Sauerstoffzehrung und korrespondierende positive Redoxpotenziale auf. Die Herkunft der leicht erhöhten SO₄-Gehalte (41 und 43 mg/L) ist nicht eindeutig identifizierbar und kann sowohl aus der Oxidation von Gesteinssulfid oder der Lösung von Gesteinssulfat stammen.

6.2.1.2 Tiefe Grundwässer

Daten von Grundwässern, welche in mehr als 100 m Überdeckungstiefe entnommen wurden, gibt es für den Hauptrogenstein nur von Proben aus dem Hauensteinbasistunnel (s. Biehler et al. 1993) und aus den Untersuchungen zum Projekt Wisenbergtunnel (Ingenieurgemeinschaft Wisenbergtunnel 1990) im Faltenjura.

Die Proben wurden unter einer Überdeckung zwischen ca. 100 und 270 m im Tunnel resp. aus den Bohrungen entnommen und zeigen eine unterschiedliche, aber immer noch niedrige Mineralisation (322 – 800 mg/L; Tab. 6-3). Mit zunehmnder Mineralisation entwickeln sich diese Frischwässer durch Minerallösung vom generellen Ca-HCO₃-Typ über den Ca-Mg-HCO₃-Typ zum generellen Ca-HCO₃-SO₄-Typ (Fig. 6-1 und 6-2, Tab. 6-3). Das in grösster Tiefe beprobte Frischwasser aus dem Wisenbergtunnel (Probe WBT29) ist durch Kationenaustausch noch weiter entwickelt, am höchsten mineralisiert und vom generellen Na-HCO₃-Typ (Fig. 6-1 und 6-2, Tab. 6-3). Trotz einem angezeigten Tiefentrend der Mineralisation (Fig. 6-3) und der Cl-Konzentration (Fig. 6-4), stellen diese in beträchtlicher Tiefe entnommenen Proben aufgrund der noch immer vorhandenen, wenn auch niedrigen NO₃-Gehalte und – für die Proben aus dem Hauensteintunnel – sehr hohen ³H-Aktivitäten (Tab. 6-3) Grundwässer mit einer grossen Komponente von oberflächennahem Grundwasser dar (s. auch Kap. 6.3 und 6.4).

stein-Aquifer ((inkl. Bir	mensto	rfer Schichten).	ind wasser au	s uei	11 114	upuogen
Lokalität	Stellen- code	TDS [mg/L]	Chem. Wassertyp (Jäckli 1970)	Vereinfachter Wassertyp in Figuren	³ Н [TU]	± [TU]	Ent- nahme- datum
Oberflächennahe Grundwässe	r						
Hauptrogenstein – Faltenjura							
Arisdorf: Pumpwerkquelle	ARD	382	<u>Ca</u> - <u>HCO</u> ₃ -(SO ₄)	Ca-HCO ₃			1972
Bretzwil: Rappenloch	BRE	387	<u>Ca</u> - <u>HCO</u> ₃ -(SO ₄)	Ca-HCO ₃			1972
Homburgertal: Glanzmattquelle	HOT	537	<u>Ca</u> - <u>HCO</u> ₃ -SO ₄	Ca-HCO ₃ -SO ₄			18.05.1988
Langenbruck: Wasserversorg.	LAB	369	<u>Ca</u> -(Na)- <u>HCO3</u> -(SO4)	Ca-HCO ₃			25.05.1905
Lausen: Kirchbergquelle	LAU	399	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO3</u>	Ca-HCO ₃			25.05.1905
Langenbruck: Weihermatt	LAW	329	<u>Ca</u> - <u>HCO</u> ₃ -(SO ₄)	Ca-HCO ₃			25.05.1905
Hauptrogenstein – Jura Vorfa	ltenzone						
Gansingen: Talmatt	GANQ26	483	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃ -(SO ₄)	Ca-Mg-HCO ₃	7.1	0.8	14.09.2017
Hornussen: Mülihalden	HORQ19	564	\underline{Ca} -(Na)- $\underline{HCO_3}$ -(SO ₄)-	Ca-HCO ₃	7.6	0.8	14.09.2017

Charakterisierung oberflächennaher und tiefer Grundwässer aus dem Hauptrogen-Tab. 6-3:

			(CI)				
Tiefe Grundwässer							
Hauptrogenstein – Faltenjura							
Hauenst.basistun.: km 3.135 ab NP	HBTg	625	<u>Ca</u> -(Mg)-(Na)- <u>HCO</u> ₃ - SO ₄	Ca-HCO ₃ -SO ₄	66.3	4.4	20.07.1982
Hauenst.basistun.: km 6.785 ab NP	HBTh	322	<u>Ca-HCO3</u>	Ca-HCO ₃	84.1	5.5	20.07.1982
Wisenbergtunnel: Bohr. RB 24	WBT24	583	<u>Ca</u> -Mg-Na- <u>HCO</u> ₃ -SO ₄	Ca-Mg-HCO ₃			18.05.1988
Wisenbergtunnel: Bohr. RB 29	WBT29	800	<u>Na-</u> Mg-(Ca)- <u>HCO</u> ₃ -SO ₄ - Cl	Na-HCO ₃			16.11.1988
Birmenstorfer Schichten – Mo	lassebecke	n					
Aarau: EWS-Bohrung 1	AAR- EWSB1	491	<u>Ca</u> -Mg-Na- <u>HCO</u> 3-SO4	Ca-Mg-HCO ₃	< 0.6	0.6	28.07.2010
Gösgen: Bohrung SB2	GOS-SB2	10'547	<u>Na-(Mg)-(Ca)-Cl</u>	Na-Cl	0.8	0.57	19.12.2008

Die tiefen Grundwässer im Hauptrogenstein sind mit den gemessenen pH-Werten (7.2 - 7.8) und Alkalitäten (3.6 – 5.4 meq/L) an Calcit übersättigt, was auf eine Entgasung während der Probenentnahme hinweist. Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht ergeben sich leicht niedrigere pH-Werte von 7.13 – 7.51, TIC_{SAT}-Gehalte von 3.9 – 5.9 mmol/L bei korrespondierenden log P_{CO2}-Werten zwischen -1.72 und -2.18. Unter diesen Bedingungen sind die Ca-HCO₃- und Ca-HCO₃-SO₄-Typ Grundwässer noch untersättigt an Dolomit, während das weiter entwickelte Na-HCO3-Typ Grundwasser im Gleichgewicht mit Dolomit und Magnesit erscheint. Alle tiefen Grundwässer sind aber weiterhin untersättigt in Bezug auf mögliche Sulfatminerale (Gips, Cölestin). Dort wo Daten vorhanden sind, ergibt sich für die Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer auch eine Untersättigung in Bezug auf Quarz und Alumosilikate, während in den Ca-HCO₃-SO₄-Typ Grundwässern eine Angleichung an das Gleichgewicht mit Quarz beobachtet wird.



Fig. 6-1: Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwasserproben aus dem Hauptrogenstein (Kreise) und den Birmenstorfer Schichten (Quadrate).

Die beiden ³H-führenden Proben aus dem Hauensteinbasistunnel weisen stark oxidierende Redoxpotenziale ($Eh_{SHE} = 354 \text{ mV}$ und 422 mV) auf, konsistent mit den vorhandenen NO₃-Gehalten und trotz ihrer Entnahme unter mehr als 150 m Überdeckung. Für die anderen Proben liegen keine Daten über die Redoxbedingungen vor.

Die chemische Zusammensetzung, das Redoxpotenzial und die Mineral-Gleichgewichtsbeziehungen der tiefen Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃- und auch Ca-HCO₃-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Hauptrogenstein liegen alle in einem sehr ähnlichen Bereich wie diejenigen der oberflächennahen Grundwässer. Sie zeigen damit für die vorhandenen Lokalitäten eine schnell in die Tiefe fortschreitende Zirkulation im geklüfteten oder verkarsteten Gestein an.



Fig. 6-2: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von Grundwasserproben aus dem Hauptrogenstein (Kreise) und den Birmenstorfer Schichten (Quadrate).

6.2.2 Birmenstorfer Schichten

6.2.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Für oberflächennahe Grundwässer aus den Birmenstorfer Schichten liegen keine Untersuchungsdaten aus dem Untersuchungsgebiet vor. Entsprechend den Untersuchungen von Herold (1997) weichen Quellwässer in den Birmenstorfer Schichten in der Region des Weissensteins (7 Proben) durch eine leicht höhere Mineralisation v.a. bezüglich Ca, Mg und SO₄ und damit verbundenem vorherrschendem <u>Ca</u>-Mg-<u>HCO</u>₃-(SO₄)-Typ von den 22 Quellwässern aus dem dortigen Hauptrogenstein ab.

6.2.2.1 Tiefe Grundwässer

Für tiefere Bereiche (> 100 m) ist die Grundwasserführung in den Birmenstorfer Schichten im Untersuchungsgebiet durch zwei Referenzproben aus Erkundungsbohrungen in Aarau (AAR-EWSB1) und Gösgen (GOS-SB2) am Nordrand des Molassebeckens belegt (Tab. 6-3, Beil. 6.1).

Der Chemismus und insbesondere auch die Isotopenzusammensetzung der Grundwässer zeigen eine starke Differenzierung an. Das Grundwasser aus der EWS-Bohrung 1 in Aarau (AAR-EWSB1), wo die Birmenstorfer Schichten in 282 – 286 m Tiefe auftreten und als Hauptwasserzufluss interpretiert werden (Sachs et al. 2012), ist gering mineralisiert (TDS = 491 mg/L) und vom generellen Ca-Mg-HCO₃-Frischwassertyp. Gegenüber oberflächennahen Grundwässern ist nur der Sulfatgehalt leicht erhöht (78 mg/L). Dem steht das saline Grundwasser aus der Sondierbohrung 2 in Gösgen (GOS-SB2), welches nur unwesentlich tiefer in 316.9 – 347.0 m Tiefe entnommen wurde gegenüber (Waber et al. 2012a). Dieses Na-Cl-Typ Grundwasser hat eine Mineralisation von 10.5 g/L und weist einen deutlich erhöhten Sulfatgehalt von 617 mg/L auf (Fig. 6-1 und 6-2).

Mit den gemessenen pH-Werten (7.7) und Alkalitäten (4.4 - 5.3 meq/L) sind die tiefen Grundwässer in den Birmenstorfer Schichten an Calcit übersättigt, was auf eine Entgasung während der Probenentnahme aus den Bohrungen hinweist. Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht ergeben sich pH-Werte von 7.25 für das Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwasser AAR-EWSB1 und 6.84 für das Na-Cl-Typ Grundwasser GOS-SB2. Die korrespondierenden TIC_{SAT}-Gehalte und log P_{CO2}-Werte liegen bei 4.9 mmol/L resp. 6.3 mmol/L und -1.83 resp. -1.48. Bei Calcit-Gleichgewicht ist das Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwasser AAR-EWSB1 untersättigt an allen anderen Mineralphasen. Demgegenüber ist das Na-Cl-Typ Grundwasser GOS-SB2 im Gleichgewicht mit Dolomit und Quarz, nahe dem Gleichgewicht mit Magnesit, Cölestin und Fluorit, übersättigt an Baryt und untersättigt an Strontianit, Gips und Anhydrit.

Das Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwasser von Aarau (AAR-EWSB1) weist ein oxidierendes Redoxpotenzial ($Eh_{SHE} = 335 \text{ mV}$) nahe der Sauerstoffsättigung auf, was aber zumindest zum Teil einer Luftkontamination während der Probenentnahme zuzuschreiben ist. Zumindest weisen die unter der Nachweisgrenze von 0.2 mg/L liegenden NO₃-Gehalte auf ein schwach oxidierendes, wenn nicht reduzierendes Redoxpotenzial hin. Für das Na-Cl-Typ Grundwasser von Gösgen (GOS-SB2) bestehen keine direkten Angaben bezüglich der Redoxverhältnisse. Das Vorhandensein von NH₄ (6.5 mg/L) und relativ hohe Fe_{tot}- und Mn_{tot}-Gehalte lassen aber auf deutlich reduzierende Verhältnisse und die Absenz von Sauerstoff in diesem salinen Grundwasser schliessen.

Für das Na-Cl-Typ Grundwasser von Gösgen (GOS-SB2) wurde ein $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert von -4.2 ‰ VPDB analysiert, der ebenfalls eine weitgehende Angleichung an die karbonatreichen, marin gebildeten Aquifergesteine anzeigt.



Fig. 6-3: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer.



Fig. 6-4: Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer.

Das Br/Cl-Verhältnis des Na-Cl-Typ Grundwassers von Gösgen (GOS-SB2) unterliegt Ungewissheiten, da für Br zwei Analysenwerte vorliegen, welche sich weit ausserhalb des analytischen Fehlers unterscheiden (20.7 und 27 mg/L). Während der niedrigere Wert ziemlich genau ein Br/Cl-Verhältnis von Meerwasser (molar: 1.6×10^{-3}) ergibt, weist der höhere Wert auf ein gegenüber Meerwasser erhöhtes Br/Cl-Verhältnis hin (molar: 2.1×10^{-3}). Dennoch gibt das Br/Cl-Verhältnis für dieses Grundwasser einen Hinweis auf die Beteiligung von Komponenten mit mariner bzw. brackisch-mariner Herkunft. Das Na-Cl-Typ Grundwasser von Gösgen zeigt somit sehr starke Gemeinsamkeiten in der hydrochemischen Charakteristik und der weiteren Zusammensetzung zu den hoch mineralisierten und salinen Na-Cl-Typ Grundwässern aus dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee und den Effinger Schichten auf.

6.3 Infiltrationsbedingungen

6.3.1 Hauptrogenstein

6.3.1.1 Oberflächennahe Grundwässer

Für die oberflächennahen Grundwasserproben aus dem Hauptrogenstein im Untersuchungsgebiet liegen einzig die Zeitserien der Quellwässer aus dem Bözberg-Gebiet vor. Beide Quellwässer weisen ähnliche, rezente ³H-Aktivitäten auf (vgl. Kap. 6.4) und repräsentieren deshalb die Infiltrationsbedingungen der letzten Jahre. Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare der Quellwässer von Gansingen (GANQ26) und Hornussen (HORQ19) kommen auf die meteorischen Wasserlinien zu liegen (Fig. 6-5). Gemeinsam mit anderen Quellwässern dieser Region definieren sie eine Lokale Meteorische Wasserlinie für die Region Jura-Ost – Nordschweiz (Tang 2018).

Die Isotopensignaturen von oberflächennahen Grundwässern im Faltenjura westlich des Untersuchungsgebiets weisen unter Berücksichtigung der im Herkunftsgebiet der Proben relevanten Höheneffekte und konsistent mit den ³H-Daten ebenfalls auf eine Infiltration unter heutigen klimatischen Bedingungen hin (Biehler et al. 1993, Herold 1997).

6.3.1.2 Tiefe Grundwässer

Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare der in Tunneln und Bohrungen unter grosser Überdeckung entnommenen Grundwässer aus dem Hauptrogenstein liegen im Bereich der Globalen bzw. Lokalen Meteorischen Wasserlinien und weisen auf eine Infiltration unter heutigen klimatischen Bedingungen hin (Fig. 6-5). Die scheinbare Streuung und Lage zu relativ niedrigen Werten gegenüber dem rezenten Grundwasserbereich (Probe HBTh) darf nicht überbewertet werden, da diese Einzelmesswerte erstens abhängig vom Einzugsgebiet (Höhe) im Deckgebirge und zweitens abhängig von saisonalen Schwankungen im Niederschlag sind. Im in Fig. 6-5 angegebenen Bereich für Grundwasser unter heutigen Bedingungen sind alle solche Effekte gemittelt.

6.3.2 Birmenstorfer Schichten

6.3.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Für oberflächennahe Grundwässer aus den Birmenstorfer Schichten liegen keine Untersuchungsdaten aus dem Untersuchungsgebiet vor. Sauerstoffisotope gemessen an Quellwässern aus den Birmenstorfer Schichten im Faltenjura in der Region des Weissensteins weisen grosse saisonale Schwankungen auf und sind entsprechend ihrer Höhenlage konsistent mit einer Infiltration unter heutigen Bedingungen (Herold 1997).

6.3.2.2 Tiefe Grundwässer

Die beiden tiefen Grundwässer aus den Birmenstorfer Schichten von Aarau und Gösgen am Nordrand des Molassebeckens weisen bezüglich der analysierten $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare eine starke Differenzierung auf, welche unterschiedliche Bildungsbedingungen anzeigen (Fig. 6-5, Beil. 6.9).



Fig. 6-5: δ^{2} H vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer.

Eingezeichnet ist die aus den Na-Cl-Typ Grundwässern des Malms südlich der Linie Rhein – Bodensee extrapolierte Mischungskorrelation von brackisch-marinen und meteorischen Endgliedern.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL) und die Region Jura-Ost (JO-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991) und Tang (2018) und der Bereich rezenter, oberflächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmasnn (1991) und Schotterer et al. (2010).

Das $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar des Na-Cl-Typ Grundwassers von Gösgen (GOS-SB2) liegt hingegen hoch ($\delta^{18}O = -5.63 \%$ VSMOW, δ^2 H = -51.0 ‰ VSMOW) und deutlich rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie (Fig. 6-5). Die Gemeinsamkeiten bei den angereicherten $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werten und der chemischen Charakteristik des Grundwassers von Gösgen (GOS-SB2) mit den hoch mineralisierten und salinen Grundwässern aus dem Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee und den Effinger Schichten bilden sich hier in einer identischen Position auf der Korrelationslinie dieser Tiefenwässer ab (vgl. Kap. 5.3). Die Herkunft der NaCl-Mineralisation steht demnach in Verbindung mit gespeicherten Komponenten brackisch-mariner Herkunft, wie sie auch in Grundwässern des Malms südlich der Linie Rhein – Bodensee und den Effinger Schichten anzutreffen sind. Zudem fällt das Grundwsser GOS-SB2 auf die durch die Na-Cl-Typ Grundwässer des Malms südlich der Linie Rhein – Bodensee (inkl. Effinger Schichten, aber ausgenommen des Grundwassers von Weiach, WEI) extrapolierte Mischungslinie und weist somit auch auf eine beteiligte meteorische Mischungskomponente hin, deren Bildung sehr wahrscheinlich unter warmzeitlichen Bedingungen stattgefunden hat (Fig. 6-5).

6.4 Verweilzeiten im Untergrund

6.4.1 Hauptrogenstein

6.4.1.1 Oberflächennahe Grundwässer

Für die oberflächennahen Grundwasserproben aus dem Hauptrogenstein im Untersuchungsgebiet liegen einzig ³H-Daten der beiden Quellwässern von Gansingen (GANQ26) und Hornussen (HORQ19) aus dem Bözberg-Gebiet vor (Tang 2018). Die über rund 18 Monate entnommenen Proben zeigen identische ³H-Aktivitäten mit kaum einer Variation und nur wenig unterhalb des heutigen atmosphärischen Inputs (GANQ26: 7.5 ± 0.4 TU, HORQ19: 7.5 ± 0.1 TU). Für beide Quellwässer ergibt sich daraus eine mittlere Verweilzeit im Untergrund von mehreren Monaten bis maximal wenigen Jahren.

Dies ist im Einklang mit den Untersuchungen von Herold (1997) in der Region des Weissensteins und der in Biehler et al. (1993) beschriebenen Subtherme Flüh (FLÜ) in Hofstetten (Kanton Solothurn) westlich des Untersuchungsgebiets. In der Region Weissenstein wiesen die Quellwässer aus dem Hauptrogenstein des Faltenjuras in den Jahren 1994/95 hohe ³H-Aktivitäten (16 – 32 TU) auf, mit einer Ausnahme einer Quelle mit sehr tiefer Schüttung und nicht nachweisbarem ³H. In Zusammenhang mit Zeitserien von δ^{18} O-Werten und durchgeführten Färbversuchen interpretierte Herold (1997) für diese Quellwässer eine Zirkulationszeit in den Gesteinen des Hauptrogensteins von Monaten bis wenigen Jahren. Für die Subtherme Flüh (FLÜ) wird für 1981 eine ³H-Aktivität von 55.4 TU berichtet (Bieler et al. 1993), was ebenfalls eine abgeleitete Verweilzeit von Monaten bis wenigen Jahren ergibt (vgl. Tab. 6-1).

6.4.1.2 Tiefe Grundwässer

Die unter beträchtlicher Überdeckung im Hauensteinbasistunnel entnommenen Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃- und Ca-HCO₃-SO₄-Typ Grundwässer wiesen 1982 – 1983 deutliche ³H-Aktivitäten auf (Tab. 6-4). Für das Frischwasser aus der im Hauensteinbasistunnel höher überdeckten Entnahmestelle HBTh wurden dabei über einen Zeitraum von 7 Monaten praktisch konstante ³H-Aktivitäten gemessen. Im Einklang mit der chemischen Zusammensetzung (vgl. Fig. 6.1 und 6.2) und den $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Wertepaaren kann die mittlere Verweildauer dieser Komponente mit maximal wenigen Jahren angegeben werden (Tab. 6-4). Aus den vorliegenden Untersuchungsdaten sind für die oberflächennahe Grundwasserzirkulation im Hauptrogenstein keine Hinweise auf Anteile von älteren, ³H-freien Komponenten abzuleiten. Dies deutet darauf hin, dass hier im Hauptrogenstein eine rasche Zirkulation in relativ grossen Tiefen besteht. Inwieweit diese Zirkulation aber durch die Drainage des Tunnels aktiviert wurde, kann aufgrund der vorhandenen Informationen nicht ausgesagt werden.

6.4.2 Birmenstorfer Schichten

6.4.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Für oberflächennahe Grundwässer aus den Birmenstorfer Schichten liegen keine Daten aus dem Untersuchungsgebiet vor. Ähnlich wie bei Quellwässern aus den Birmenstorfer Schichten im Faltenjura in der Region des Weissensteins (Herold 1997) dürfte auch im Untersuchungsgebiet die Zirkulationszeit von oberflächennahen Grundwässern in den Gesteinen der Birmenstorfer Schichten im Bereich von Monaten bis wenigen Jahren liegen.

6.4.2.2 Tiefe Grundwässer

Am Nordrand des Molassebeckens hat das tiefe Ca-Mg-HCO₃-Typ Frischwasser von Aarau (AAR-EWSB1) aus den Birmenstorfer Schichten eine ³H-Aktivität unterhalb der Nachweisgrenze, während das saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Gösgen (GOS-SB2) eine solche gerade an der Nachweisgrenze aufweist (Tab. 6-4). Der Anteil Jungwasser ist also in beiden Grundwässern gering resp. nicht vorhanden.

Weitere Isotopendaten liegen nur für die Na-Cl-Typ Grundwasserprobe GOS-SB2 vor. Der niedrige ¹⁴C-Gehalt ist konsistent mit der ³H-Aktivität an der Nachweisgrenze und weist auf einen geringen Jungwasseranteil von sicher < 10 % hin, bei welchem es sich entsprechend der chemischen Zusammensetzung (erhöhte Konzentrationen von Ba, DOC, Alkalität; vgl. Fig. 6-1) höchst wahrscheinlich um Bohrspülung und/oder Spülwasser handelt. Die für die chemische Zusammensetzung bestimmende, durch relativ hohe $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte charakterisierte Na-Cl-Typ Grundwasserkomponente ist demzufolge als ¹⁴C-frei einzustufen. Für die salinen Grundwasserkomponenten des hier erschlossenen, tief liegenden Doggers im Molassebecken sind auf Basis des Na-Cl-Typ Grundwassers von Gösgen (GOS-SB2) sehr hohe Verweilzeiten als plausibel anzusehen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen in den tiefen Na-Cl-Typ Grundwässern im Malm südlich der Linie Rhein – Bodensee und den Effinger Schichten.

Tab. 6-4:Isotopendaten und Alterszusammensetzung der Grundwässer aus dem Hauptrogen-
stein-Aquifer (inkl. Birmenstorfer Schichten).

MVZ: Mittlere Verweilzeit, EM: Exponentialmodell, ? = aufgrund der vorhandenen Daten nicht weiter bestimmbar.

Lokalität	Stellencode	Datum	Hε	н	Anteil	MVZ	8 ¹³ C	¹⁴ C	н	Anteil altas	¹⁴ C- Varwail-	₿²H	δ ¹⁸ Ο
					GW					GW	zeit		
			LT]	Г	[%]	[a]	[‰ VPDB]	[% m	od.]	[%]	[a]	[%0 VS	[WOW]
Oberflächennahe Grundwässer													
Hauptrogenstein – Faltenjura													
Arisdorf: Pumpwerkquelle	ARD	1972											
Bretzwil: Rappenloch	BRE	1972											
Homburgertal: Glanzmattquelle	HOT	18.05.1988											
Langenbruck: Wasserversorgung	LAB	25.05.1905											
Lausen: Kirchbergquelle	LAU	25.05.1905											
Langenbruck: Weihermatt	LAW	25.05.1905											
Hauptrogenstein – Jura Vorfaltenzone	8												
Gansingen: Talmatt	GANQ26	14.09.2017	7.1	0.8	100	< 5				0		-68.0	-9.75
Hornussen: Mülihalden	HORQ19	14.09.2017	7.6	0.8	100	< 5				0		-66.1	-9.10
Tiefe Grundwässer													
Hauptrogenstein – Faltenjura													
Hauensteinbasistunnel: km 3.135 ab NP	HBTg	20.07.1982	66.3	4.4	100	5 - 10				0		-69.7	-10.08
Hauensteinbasistunnel: km 6.785 ab NP	HBTh	20.07.1982	84.1	5.5	100	< 5				0		-75.4	-10.86
Hauensteinbasistunnel: km 6.785 ab NP	HBTh	11.11.1982	89.4	6.1	100	< 5				0		-76.1	-10.83
Hauensteinbasistunnel: km 6.785 ab NP	HBTh	23.02.1983	82.6	6.3	100	< 5				0		-74.5	-10.87
Wisenbergtunnel: Bohrung RB 24	WBT24	18.05.1988								0			
Wisenbergtunnel: Bohrung RB 29	WBT29	16.11.1988											
Birmenstorfer Schichten – Molassebec	cken												
Aarau: EWS-Bohrung 1	AAR-EWSB1	28.07.2010	0	0.6	0					?		-72.7	-10.32
Gösgen: Bohrung SB2	GOS-SB2	19.12.2008	0.8	0.57	< 10		-4.2	6.58	0.16	> 90	2 Komp.	-51.0	-5.63

6.5 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

Die geochemische Entwicklung der Grundwässer im Hauptrogenstein und den Birmenstorfer Schichten verläuft ähnlich und ist aufgrund der vorliegenden Daten abhängig von der regionalen hydrogeologischen Situation, d.h. dem Auftreten des Grundwassers im Faltenjura bzw. dem Molassebecken.

Der in den vorhandenen Proben vorherrschende Grundwasserchemismus der generellen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer mit durchweg bereits erhöhten Mg-Anteilen kann durch Karbonatlösung im Aquifergestein erklärt werden (Fig. 6-6), wobei der Gleichgewichtszustand mit Calcit erreicht ist. Zudem ist eine Annäherung an das Gleichgewicht mit Dolomit und Magnesit zu verzeichnen, obwohl noch beide untersättigt sind. Demgegenüber sind die Wässer an Strontianit und auch allen Sulfatmineralen noch deutlich untersättigt. Obwohl die SO₄-Gehalte mit zunehmender Entwicklung zunehmen und sich Ca-HCO₃-SO₄-Typ Grundwässer bilden, sind auch all diese Grundwässer noch deutlich untersättigt an Gips und Anhydrit. Die für ein einziges Ca-HCO₃-Typ Grundwasser aus dem Hauptrogenstein vorliegende Sulfat-Isotopensignatur (Hauensteinbasistunnel, HBTh) erlaubt keine eindeutigen Schlüsse über die Herkunft des gelösten Sulfats in diesen Grundwässern (Fig. 6-7) und die Signatur könnte sowohl durch Oxidation von reduzierten Schwefelverbindungen (z.B. Pyrit) im Gestein und/oder Lösung von möglichen Sulfatmineralen stammen.

In der weiteren Entwicklung treten vermehrt Kationenaustauschprozesse mit Tonmineralen im Aquifergestein mariner Herkunft auf. Angezeigt durch den vom Cl-Gehalt noch entkoppelten Anstieg der Na-Konzentration (Fig. 6-8) unter gleichzeitiger Stagnation resp. leichtem Rückgang des Ca-Gehalts entwickeln sich die Ca-HCO3-, Ca-Mg-HCO3- und Ca-HCO3-SO4-Typ Grundwässer mit mehr oder weniger hohem SO₄-Anteil weiter zu Na-HCO₃-Typ Grundwässern. Die Ca- und HCO₃/SO₄- dominierten Grundwässer sind bei Calcit-Gleichgewicht noch untersättigt an anderen Karbonaten, Sulfaten und auch Quarz und Alumosilikaten und weisen damit im Einklang mit den vielfach noch vorhandenen ³H-Aktivitäten auf eine kurze mittlere Verweilzeit hin, welche für die Hauptkomponente der Grundwässer im Bereich von Monaten bis einigen Jahren liegt. Die Weiterentwicklung zu Na-HCO3-Typ Grundwässern scheint auch mit einer Erhöhung der Cl-Gehalte einherzugehen, was auf die Vermengung mit einer Cl-reicheren Komponente unter gleichzeitiger Angleichung an ein Gleichgewicht mit dem Aquifergestein entlang des Fliesspfads hinweist. So hat z.B. das beprobte Na-HCO3-Typ Frischwasser aus dem Wisenbergtunnel (WBT29) nun auch ein Gleichgewicht mit Dolomit und Magnesit erreicht, wobei die Untersättigung in Bezug auf mögliche Sulfatminerale (Gips, Cölestin) aber weiterhin erhalten bleibt. In Abwesenheit von Daten bezüglich radiogener Isotope und dem Aluminium-Silikat-System weist die immer noch moderate Mineralisation auch für dieses Grundwasser darauf hin, dass die mittlere Verweilzeit nicht sehr lange sein kann und die Hauptkomponente des Grundwassers sicher holozänen Ursprungs ist. Aufgrund der vorliegenden Daten kann bezüglich der Herkunft der Cl-reichen Komponente im Na-HCO₃-Typ Grundwasser aber nichts weiter ausgesagt werden. Es könnte sich sowohl um mehrheitlich diffusiven Austausch mit dem ehemals marinen Porenwasser in der Gesteinsmatrix als auch um Mischung mit einem Cl-dominierten Tiefengrundwasser handeln. Trotzdem scheint im Hauptrogenstein-Aquifer des Faltenjuras eine vorwiegend durch Wechselwirkung mit dem Gestein geprägte Entwicklung verbreitet zu sein.

Die durch das Karbonat- und das Schwefelsystem und je nach Fliessweg auch durch Kationenaustausch geprägte Mineralisation ist schon nach Monaten oder wenigen Jahren erreicht. Das Auftreten von gering mineralisierten Frischwässern des Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃- und Ca-HCO₃-SO₄-Typs bis in Tiefen von weit über 100 m ist typisch für die schnell in die Tiefe fortschreitende Zirkulation im geklüfteten oder verkarsteten Gestein.



Fig. 6-6: Totale Alkalität vs. Ca in den Grundwässern aus dem Hauptrogenstein-Aquifer.

Dem steht die Entwicklung der Grundwässer in den Birmenstorfer Schichten am Nordrand des schweizerischen Molassebeckens gegenüber. So ist im Na-Cl-Typ Grundwasser von Gösgen (GOS-SB2) in den relativ tief liegenden Birmenstorfer Schichten Na deutlich mit Cl korreliert und die Gehalte liegen auf der Verdünnungslinie von Meerwasser (Fig. 6-8). Neben einer ursprünglich von der Oberfläche her infiltrierten Komponente, welche die zuvor für den Hauptrogenstein erwähnten Entwicklungsstadien durchgemacht haben dürfte, fand hier also auch noch eine Mischung mit einer alten, mehr stagnierenden Komponente brackisch-mariner Herkunft statt, welche die Zusammensetzung bzw. Charakteristik dieses Grundwassers prägt.

Chemische und isotopische Parameter weisen für das saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Gösgen (GOS-SB2) auf eine fortgeschrittene Entwicklung und Gleichgewichtseinstellung mit dem Aquifergestein (Mineralsättigung, C- und Sr-Isotopie) hin. Die Sulfatführung ist der Sulfat-Isotopensignatur zufolge auf eine evaporitische Sulfatherkunft zurückzuführen. Die noch weiter angereicherte Isotopensignatur des gelösten Sulfats (Fig. 6-7) könnte hier zusätzlich auf vorliegende Sulfat-reduzierende Prozesse unter Mitwirkung von organischem Kohlenstoff aus dem Gestein hinweisen. Dies wäre im Einklang mit dem gegenüber marinen Karbonatmineralen noch relativ negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert (-4.2 ‰ VPDB).

Das analysierte ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopenverhältnis des Gösgen-Grundwassers (GOS-SB2; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr: < 0.707381) und – etwas weniger eindeutig – der $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert (-4.2 ‰ VPDB) zeigen eine weitgehende Angleichung an das marin gebildete Aquifergestein in Übereinstimmung mit den erreichten Sättigungszuständen gegenüber den wichtigsten Karbonatmineralen (Calcit, Dolomit) an.

Der hohe Anteil an Salinarkomponente(n) im Grundwasser von Gösgen weist in Verbindung mit Ionenverhältnissen, Mineral-Gleichgewichtsbeziehungen sowie der Isotopenzusammensetzung auf Reste von sehr altem, salinem Na-Cl-Formationswasser bzw. von brackisch-marin gebildeten Komponenten hin. Die geochemische Entwicklungsstufe zeigt in Verbindung mit der Signatur der stabilen Isotope (δ^{18} O, δ^{2} H) darüber hinaus eine gewisse Verwandtschaft mit den salinen Na-Cl-Typ Wässern der höheren Aquifersysteme an (z.B. Malm, Effinger Schichten; vgl. Kap. 5).



Fig. 6-7: $\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Hauptrogenstein-Aquifer. Bereiche für mineralisches und sekundäres Sulfat: Balderer et al. (1991a), Meier (2011) und Bernasconi et al. (2017).



Fig. 6-8: Cl vs. Na in den Grundwässern aus dem Hauptrogenstein-Aquifer.

7 Lias

Gemäss heute gültiger stratigraphischer Nomenklatur werden die Lias-Sedimente (Toarcien – Hettangien) in der Nordschweiz als Staffelegg-Formation mit ihren diversen Member bezeichnet (Reisdorf et al. 2011). Der besseren Vergleichbarkeit zu älteren Berichten und Dokumentationen wegen werden hier die Sedimentablagerungen vom Toarcien bis Hettangien weiterhin als hydrogeologische Einheit '*Lias*' zusammengefasst und – wo angebracht – auch die alten lithostratigraphischen Bezeichnungen verwendet. Ein (vereinfachter) Umwandlungsschlüssel der alten und heutigen chrono- und lithostratigraphischen Bezeichnungen findet sich in Kap. 3.

In der Nordschweiz von der Region Aarau bis zum Zürcher Weinland weisen die Gesteine des Lias (resp. der Staffelegg-Formation) eine generell sehr geringe hydraulische Durchlässigkeit von ca. $10^{-12} - 10^{-14}$ m/s auf (vgl. Kap. 7.1.2). In dieser Region bildet der Lias also einen Aquitard. Dies widerspiegelt sich auch in den wenigen Wasserproben, welche mit konventionellen Methoden aus diesen Gesteinen beprobt werden konnten. Weiter gegen Osten erfolgt das Einsetzen des Lias- α -Sandsteins (Angulaten-Schichten), welcher über Herdern, Kreuzlingen, Berlingen in das süddeutsche Molassebecken zunehmend mächtiger wird und mit einer Zunahme der hydraulischen Durchlässigkeit einher geht (Klemenz et al. 2000). Zusätzliche Daten liegen von Proben aus dem Weissensteintunnel vor (westlich des zentralen Untersuchungsgebiets).

Die Qualität der Analysen von Grundwässern aus dem Lias im Faltenjura, Molassebecken der Nordschweiz sowie im Molassebecken Süddeutschlands ist beschränkt. Von weit westlich des erweiterten Untersuchungsgebiets liegen Analysen von Sickerwässern aus dem Felslabor Mont Terri vor (Gautschi et al. 1993, Pearson et al. 2003). Diese werden aber hier nicht berücksichtigt. Aus dem (erweiterten) Untersuchungsgebiet liegen gegenüber früheren Arbeiten (Schmassmann et al. 1984, Pearson et al. 1991, Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999, Traber et al. 2002) keine neuen Daten vor. Der Datensatz von Grundwässern aus dem Lias beschränkt sich auf zwei Lokalitäten in der Schweiz und neun Lokalitäten von Erdölbohrungen im süddeutschen Molassebecken (Tab. 7-1, Beil. 7.1). In der Dokumentation der Nagra Sondierbohrung Weiach finden sich Hinweise auf einen Wasserzufluss im Tiefenintervall Arietenkalk – Psiloceras-Schichten (Nagra 1989). Wegen der sehr geringen Produktivität und daraus resultierender zu starker Kontamination mit Bohrspülung liegen aber nur Daten bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit (ca. 17.2 mS/cm) vor, welche ein salines Grundwasser andeuten. Die Daten erlauben aber keine Interpretation. Die hydraulische Durchlässigkeit dieses Intervalls liegt bei lediglich 3×10^{-12} m/s (Klemenz et al. 2000).

7.1 Hydrogeologie

7.1.1 Geologischer Hintergrund

Im Untersuchungsgebiet besitzt die maximal einige Zehner Meter mächtige, überwiegend aus Tonsteinen und Mergeln aufgebaute Lias eine flächenhafte Verbreitung, nimmt jedoch in seiner Mächtigkeit nach Süden hin ab (Büchi et al. 1965b).

Die im Unteren Lias auftretenden Kalke (Lias $\alpha 3$, Gryphäenkalk, Arietenkalk) sind ebenfalls flächenhaft verbreitet, wohingegen die Sandsteine (Lias $\alpha 2$, Angulatensandstein) auf den Bereich des östlichen Molassebeckens (Tiefbohrungen Lindau, Berlingen, Pfullendorf) beschränkt sind (Büchi et al. 1965b: Figur 10, Geyer & Gwinner 1991: Abbildung 74, Albert & Bläsi 2001: Beilage 16, Naef 2008: Beilage 3).

Tab. 7-1: Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Lias.

Qualität der Daten: gut = alle Parameter für Interpretation geeignet; mit Vorbehalt = chemisch konservative Elemente und Isotope für Interpretation geeignet, reaktive Elemente und Isotope nur semiquantitativ; unvollständig (unvollst.)/schlecht = nicht für Interpretation geeignet.

Lokalität	Ort (Kanton (CH) resp. Bundesland	Stellen- code	Lagekoo	rdinaten	Stratigraphie Lias	Entnahme- tiefe	Datum	Referenz	Daten	sätze	Unte suchu gebi	yr- ngs- et	Datenqualität
	(D), BW: Baden- Württemberg)		Rechts- wert	Hoch- wert		[m]			neu l ergänzt	ois 2002 berück- sichtigt	inner- halb	aus- ser- halb	
Oberflächennahe Grundwässer – Fi	altenjura												
Küttigen: Quelle Stäglimatt	Küttigen (AG)	KÜS	646210	253730	Lias		14.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Tiefe Grundwässer													
Faltenjura													
Weissensteintunnel: km 1.500 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTI	603340	233010	Lias	ca. 400	16.07.1905	NTB 92-08		×	×		invollst./schlecht
Weissensteintunnel: km 1.263 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTc	603440	232870	Lias	ca. 400	16.03.1905	NTB 92-08		×	×		invollst./schlecht
Weissensteintunnel: km 1.294 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTd	603440	232870	Lias	ca. 400	10.04.1905	NTB 92-08		×	×		invollst./schlecht
Weissensteintunnel: km 1.310 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTe	603440	232870	Lias	ca. 400	19.05.1905	NTB 92-08		×	×	2	invollst./schlecht
Weissensteintunnel: km 1.480 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTi	603340	233010	Lias	ca. 400	21.07.1982	NTB 92-08		×	×		gut
Molassebecken Schweiz													
Berlingen: Erdölbohrung 1	Berlingen (TG)	BERI	719685	280195	Lias	2'041 - 2'054	20.08.1964	NTB 92-08		×	×		mit Vorbehalt
Molassebecken Süddeutschland													
Dingelsdorf 1	Dingelsdorf (BW)	DII	727952	288465	Arietenkalk – Psiloceras-Sch.	1'629 – 1'644	02.09.1960	Biehler & Schneemann		×		×	mit Vorbehalt
Fronhofen 3	Fronhofen (BW)	FH3	755253	305502	Arietenkalk – Psiloceras-Sch.	1.822 - 1.837	23.08.1964	1999		×	×	۲ ۱	invollst./schlecht
Fronhofen 9	Fronhofen (BW)	FH9	760148	308830	Lias - Ob. Keuper	1'758 - 1'775	12.09.1984			×		×	mit Vorbehalt
Gaisbeuren 2	Gaisbeuren (BW)	GA2	773426	304586	Lias	2'339 - 2'350	23.06.1961			×	×	2	invollst/schlecht
Hosskirch 1	Hosskirch (BW)	H01	753128	311772	Lias - Ob. Keuper	1'617 - 1'642	08.03.1967			×	×		mit Vorbehalt
Ostrach 1	Ostrach (BW)	OS1	739198	314037	Arietenkalk – Psiloceras-Sch.	1'048 - 1'056	28.03.1963			×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 3	Pfullendorf (BW)	PD3	735508	312453	Arietenkalk – Psiloceras-Sch.	1'005 - 1'011	05.12.1963			×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 10	Pfullendorf (BW)	PD10	735900	313139	Lias - Ob. Keuper	963 - 989	04.12.1974			×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 11	Pfullendorf (BW)	PD11	736201	313337	Lias - Ob. Keuper	963 – 990	12.09.1984			×	×		gut

Am westlichen Rand des Untersuchungsgebiets treten im Faltenjura und Molassebecken mit den Obliqua-Schichten und dem Obtusus-Ton (heute Weissenstein- und Fasiswald-Member; Reisdorf et al. 2011) kalkreichere und sandigere Lithologien auf (z.B. Bohrung Pfaffnau).

Bereiche typischer mineralogischer Zusammensetzungen von in Tiefbohrungen erfassten Lithologien aus dem Lias sind in Tab. 7-2 dargestellt. Die Bereiche schliessen dabei alle Lithologien, inklusive den meist nur gering mächtigen kalkigen und siltig/sandigen Wechsellagerungen ein. Sie reflektieren deshalb nicht den dominant tonig-mergeligen Charakter der Lias-Gesteine. Neben der angedeuteten grossen Variabilität in der mineralogischen Zusammensetzung fallen insbesondere die über den ganzen Lias vorhandenen erhöhten Gehalte an organischem Kohlenstoff in den Gesteinen auf.

Tab. 7-2:Typische mineralogische Zusammensetzung der verschiedenen Lithologien des Lias
(heute Staffelegg-Formation) in der Nordschweiz.

* = der Vergleichbarkeit mit früheren Berichten wegen sind hier die alten Begriffe in Anführungszeichen aufgeführt; Anzahl Proben n: erster Wert = XRD-Gesamtmineralogie-Analysen, zweiter Wert = CS-Mat-Analysen, woraus Karbonat- und Schwefelphasen berechnet wurden. Ill = Illit, ML = Illit-Smektit Wechsellagerung ('mixed layer'), Kaol = Kaolinit, Chl = Chlorit.

Hydrogeologische Einheit	Lias *		
Referenz	Langer et al. (2001), M (2011), Nagra (1992), I	atter et al. (1987a, 1988a u Peters & Matter (1981), W	und b), Meier & Mazurek aber et al. (2003)
Stratigraphie *	"Oberer Lias"	"Mittlerer Lias"	"Unterer Lias"
	Toarcien	Pliensbachien	Hettangien/Sinemurien
	"Jurensismergel, Posidonienschiefer"	"Numismalis-Schichten Amaltheen-Schichten"	"Obliqua-Schichten, Obtusus- Ton, Arietenkalk, Insektenmergel, Psiloceras-Schichten"
Lithologie	Tonmergel, Kalkmergel, Tone vereinzelt Kalkbänke	Tonmergel, Kalkmergel	Tone, Tonmergel, Kalk- Siltstein, vereinzelt Feinsandstein, Kalkbänke
Mineralogie	n = 17 / 30	n = 3 / 6	n = 31 / 60
Quarz [Gew%]	3.2 - 12.3	3-4	1 - 60
Kalifeldspat [Gew%]	< 1 - 1.3	0	< 1 - 6
Plagioklas [Gew%]	< 1 - 2	0	< 1 - 2
Calcit [Gew%]	14 - 93	25 - 81	< 1 - 88
Dolomit [Gew%]	< 1 - 28	< 1	< 1 - 31
Ankerit [Gew%]	< 1 - 30	0	0
Siderit [Gew%]	< 1 - 2	< 1 – 7	< 1 - 3.5
Pyrit [Gew%]	< 0.1 - 6.6	< 0.2 - 7.7	< 0.2 - 6
Anhydrit [Gew%]	0	0	< 1 – 3
Gips [Gew%]	0	0	0
Org. Kohlenstoff [Gew%]	0.2 - 9.3	< 0.1 - 0.5	0.1 - 2.7
S total [Gew%]	0.1 - 3.9	0.1 - 4.1	< 0.1 - 4.4
Tonmineralgehalt [Gew%]	2 - 66	22 - 44	8 - 82
Tonminerale	Ill > Kaol \approx ML > Chl	Ill > ML \approx Kaol > Chl	$IIl > Chl > Kaol \approx ML$
Kluftminerale		?	

7.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

Die hydrogeologische Einheit Lias weist in der zentralen Nordschweiz in Tiefbohrungen allgemein sehr geringe hydraulische Durchlässigkeiten auf (Fig. 7-1). Erst östlich der Bohrung Herdern ergeben sich aufgrund eines Fazieswechsels an der Basis des Lias zu Sandsteinen und Kalkareniten (Albert & Bläsi 2001) deutlich erhöhte Durchlässigkeiten, wie dies z.B. in der Bohrung Kreuzlingen beobachtet wurde.

Im oberflächennahen Bereich können lokal auch die unregelmässig eingeschalteten Kalkbänke und sandigeren Abfolgen eine untergeordnete Wasserführung aufweisen und kleinere Quellen bilden. Obwohl meist nur in geringer, aber unterschiedlicher Mächtigkeit vorliegend, sind es vor allem die Kalkabfolgen des Arietenkalks und lokal auch der Obliqua-Schichten, welche eine oberflächennahe Wasserführung aufweisen können (vgl. Traber 2013 und dort angegebene Referenzen).



Fig. 7-1: Räumliche Verteilung der Durchlässigkeit des Lias und Keupers im Molassebecken (Projektion auf E-W-Profil zwischen Ordinaten 640 und 760 km; Nagra 2002).

Die betrachteten Intervalle liegen in rund 450 – 2'300 m Tiefe (nach Klemenz et al. 2000).

7.2 Wassertypen und Zusammensetzung

7.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Aus dem Faltenjura und Molassebecken liegt aus dem Untersuchungsgebiet einzig eine Probe eines oberflächennahen Quellwassers von Stäglimatt, Küttigen (KÜS) vor. Dieses Frischwasser ist vom generellen Ca-Mg-HCO₃-Typ und weist eine beachtliche Mineralisation von rund 640 mg/L auf (Fig. 7-2 und 7-3, Tab. 7-3).

Mit den gemessenen Parametern des Karbonatsystems berechnet sich für das Quellwasser Küttigen (KÜS) eine Übersättigung an Calcit (SI_{Calcit} = 0.23). Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht weist das oberflächennahe Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwasser einen pH-Wert von 7.08 sowie einen relativ hohen TIC_{SAT}-Gehalt von 8 mmol/L bei einem CO₂-Partialdruck von $10^{-1.58}$ bar auf. Trotz des schon erhöhten Mg-Gehalts (35.9 mg/L) ist das Grundwasser jedoch untersättigt an Dolomit und auch an Gips und Cölestin, aber scheinbar im Gleichgewicht mit Baryt und Quarz.

Das gemessene Redoxpotenzial weist auf oxidierende Bedingungen ($Eh_{SHE} = 314 \text{ mV}$) und eine erst beginnende Sauerstoffzehrung hin. Die NO₃-Konzentration in diesem Quellwasser ist relativ niedrig (3.9 mg/L).

7.2.2 Tiefe Grundwässer

Tiefe Grundwässer aus dem Lias weisen eine deutlich erhöhte Mineralisation auf, wobei sich deutliche Unterschiede bezüglich der Lokalisierung im Faltenjura zum Molassebecken zeigen. Im Faltenjura wird von der einzig verwertbaren Analyse aus dem Weissensteintunnel (Probe WSTi) ausserhalb des Untersuchungsgebiets ein noch schwach mineralisiertes Grundwasser vom generellen Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ (TDS = 1'255 mg/L) angezeigt. Demgegenüber sind aus dem schweizerischen und süddeutschen Molassebecken nur saline bis hoch-saline Na-Cl-Typ Grundwässer bekannt (Tab. 7-3, Beil. 7.2 und 7.3).

Tab. 7-3: Charakterisierung oberflächennaher und tiefer Grundwässer aus dem Lias.

Proben in *kursiv* werden aufgrund mangelnder Qualität nur mit Vorbehalt weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellen-	TDS	Chem.	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme-
	code	[mg/L]	Wassertyp (Jäckli 1970)	Wassertyp in Figuren	[TI	J]	datum
Oberflächennahe Grundwäs	ser – Falt	enjura					
Küttigen: Quelle Stäglimatt	KÜS	641	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃ - (SO ₄)	Ca-Mg-HCO ₃	102.5	6.8	14.07.1981
Tiefe Grundwässer							
Faltenjura							
Weissensteintunnel: km 1.480 ab SP	WSTi	1'255	<u>Na</u> -Ca-(Mg)- <u>HCO</u> ₃ -SO ₄	Na- [HCO ₃ /SO ₄ /Cl]	< 1.2		21.07.1982
Molassebecken Schweiz							
Berlingen: Erdölbohrung 1	BERl	40'986	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	_	_	20.08.1964
Molassebecken Süddeutschla	and						
Dingelsdorf 1	DII	30'475	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	-	_	02.09.1960
Fronhofen 9	FH9	46'326	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	-	-	12.09.1984
Hosskirch 1	HO1	37'675	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	I	Ι	08.03.1967
Ostrach 1	OS1	19'977	<u>Na</u> -(Mg)- <u>Cl</u>	Na-Cl	I	Ι	28.03.1963
Pfullendorf 3	PD3	28'864	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	-	-	05.12.1963
Pfullendorf 10	PD10	22'468	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u>	Na-Cl	_	_	04.12.1974
Pfullendorf 11	PD11	18'536	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	-	-	12.09.1984

Das Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser aus dem Weissensteintunnel (WSTi) im Faltenjura weist gegenüber dem oberflächennahen Grundwasser deutlich erhöhte Gehalte an Na (212 mg/L), K (7.4 mg/L), Cl (27 mg/L) und SO₄ (289 mg/L) bei ähnlichen Konzentrationen für Ca und Mg auf (Fig. 7-2 und 7-3). Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht zeigt das Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser einen neutralen pH-Wert von 7.16, einen hohen TIC_{SAT}-Gehalt von 11.3 mmol/L bei einem CO₂-Partialdruck von 10^{-1.50} bar. Unter diesen Bedingungen ist das Grundwasser nahe dem Gleichgewicht mit Dolomit, Siderit und Magnesit, aber untersättigt an Gips, Anhydrit und Cölestin. Die berechnete Übersättigung mit Baryt und Quarz dürfte eher auf die Qualität der Analyse resp. der Probenentnahme zurückzuführen sein.

Das gemessene Redoxpotenzial ($Eh_{SHE} = 314 \text{ mV}$) weist auf oxidierende Bedingungen hin. Die vorhandenen Konzentrationen von Fe und Mn und ein NO₃-Gehalt an der Nachweisgrenze lassen aber ein unter In situ-Bedingungen niedrigeres Redoxpotenzial vermuten und somit auf eine Beeinflussung des gemessenen Potenzials bei der Messung schliessen.

Die chemische Zusammensetzung des Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Tiefengrundwassers aus dem Weissensteintunnel (Probe WSTi) weist auf eine fortgeschrittene Wechselwirkung mit dem Gestein hin. Einflüsse eines anderen höher mineralisierten Tiefengrundwassers sind aber nicht zu erkennen, können jedoch wegen weitgehend fehlender Isotopendaten auch nicht weiter ausgeschlossen werden (vgl. Kap. 7.3.2).

Die salinen bis hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer im schweizerischen (Berlingen-1, BERI) und süddeutschen (Dingelsdorf, Fronhofen, Hosskirch, Ostrach, Pfullendorf) Molassebecken weisen Mineralisationen von 18.5 – 46.3 g/L auf (Tab. 7-3), wobei eine ausgeprägte Korrelation mit der Entnahmetiefe besteht (Fig. 7-4). Die Cl-Gehalte weisen die gleiche Korrelation mit der Entnahmetiefe auf (Fig. 7-5), was darauf hinweist, dass die hohe Mineralisation vor allem durch eine NaCl-Komponente verursacht wird. Dabei ist zu erwähnen, dass die höchst mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer im Lias die Mineralisation von Meerwasser – dem ursprünglichen Porenwasser in diesen marinen Sedimenten – deutlich überschreiten, insbesondere auch das Grundwasser aus der Bohrung Berlingen-1 (BERI) im schweizerischen Molassebecken (Fig. 7-5). Insgesamt fällt die Zusammensetzung in den gleichen Bereich wie bei den Tiefengrundwässern aus dem Lias des süddeutschen Molassebeckens (Fig. 7-2).



Fig. 7-2: Schoeller-Diagramm der oberflächennahen (links) und tiefen (rechts) Grundwasserproben aus dem Lias.

Der rote Bereich in der Figur rechts widerspiegelt die chemische Zusammensetzung von Tiefengrundwässern aus dem Lias α im süddeutschen Molassebecken (Erdölbohrungen von Dingelsdorf, Fronhofen, Hosskirch, Ostrach, Pfullendorf; vgl. Tab. 7-3).

Die SO₄-Gehalte der Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer variieren sehr stark (6-1'748 mg/L), dürften aber in den meisten dieser in den 1960er Jahren entnommenen Proben auch durch Bohrspülung und Prozesse während der Beprobung (Oxidation bzw. Reduktion) beeinflusst und damit wenig belastbar sein. Wegen meist unvollständiger Analysen und fehlender Isotopendaten können aber keine weiteren Aussagen bezüglich Redoxzustand und Mineral-Gleichgewichtsbeziehungen getroffen werden.



Fig. 7-3: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von Grundwasserproben aus dem Lias.



Fig. 7-4: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Lias.



Fig. 7-5: Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Lias.

Tab. 7-4: Isotopendaten der Grundwässer aus dem Lias.

Analysewerte in Klammern *kursiv* werden aufgrund mangelnder Qualität (kontaminiert) nicht oder nur mit Vorbehalt weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellen-	Datum	³ H	±	δ²H	δ ¹⁸ Ο
	code		[T	U]	[‰ VS	MOW]
Oberflächennahe Grundwässer – F	altenjura					
Küttigen: Quelle Stäglimatt	KÜS	14.07.1981	102.5	6.8	-76.5	-10.46
Tiefe Grundwässer						
Faltenjura						
Weissensteintunnel: km 1.480 ab SP	WSTi	21.07.1982	< 1.2		-75.3	-10.96
Molassebecken Schweiz						
Berlingen: Erdölbohrung 1	BERI	20.08.1964	_	_	_	_
Molassebecken Süddeutschland						
Dingelsdorf 1	DI1	02.09.1960	_	_	_	_
Fronhofen 9	FH9	12.09.1984	-	-	(-38.2)	(-3.15)
Hosskirch 1	HO1	08.03.1967		_	_	_
Ostrach 1	OS1	28.03.1963		_	_	_
Pfullendorf 3	PD3	05.12.1963		_	_	_
Pfullendorf 10	PD10	04.12.1974	_	_	_	_
Pfullendorf 11	PD11	12.09.1984	_	_	(-38.4)	(-5.89)

7.3 Infiltrationsbedingungen

7.3.1 Oberflächennahe Grundwässer

Das $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar ($\delta^{18}O = -10.46 \%$ VSMOW und δ^2 H= -76.5 ‰ VSMOW) der einzigen Probe eines oberflächennahen Grundwassers aus dem Lias (Quelle Stäglimatt, Küttigen, KÜS) kommt nahe der Globalen und Lokalen Meteorischen Wasserlinien zu liegen (Fig. 7-6). Ähnlich wie in dem in derselben Gemeinde beprobten oberflächennahen Grundwasser aus den Effinger Schichten (vgl. Kap. 5.3.1) liegen die Wasserisotopenwerte leicht unterhalb der Lokalen Meteorischen Wasserlinien, aber am unteren Ende des für rezente Niederschläge typischen Bereichs in den Neubildungsgebieten von Falten- und Tafeljura. In Anbetracht der auch für das Jahr 1981 sehr hohen ³H-Aktivität von 102.5 TU (Tab. 7-4) dürfte es sich hier um ein saisonal geprägtes Isotopensignal handeln, welches unter Berücksichtigung der geographischen Lage und der Höhenbeziehung auf eine rezente Neubildung während der Wintermonate hinweist.

7.3.2 Tiefe Grundwässer

Das unter rund 400 m Überdeckung entnommene Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser aus dem Lias des Weissensteintunnels (WSTi) weist eine ähnliche Isotopensignatur wie das oberflächennahe Grundwasser auf (Fig. 7-6). Unter Berücksichtigung der geographischen Lage und der Höhenbeziehung könnte dieses Grundwasser also unter ähnlichen, heutigen klimatischen Bedingungen gebildet worden sein. Mit einer ³H-Aktivität an der Nachweisgrenze und ohne ¹⁴C-Daten kann aber nicht ausgesagt werden, ob dieses Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser neben einer hauptsächlich unter heutigen klimatischen Bedingungen gebildeten Hauptkomponente auch noch eine kleine Komponente einer kaltzeitlichen Infiltration beinhaltet, wie es durch die relativ tiefe Lage im $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Diagramm (Fig. 7-5) und fortgeschrittene chemische Zusammensetzung (Fig. 7-1) angezeigt wird.

Für die salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer liegen nur zwei Analysen von Wasserisotopen von Grundwässern aus dem süddeutschen Molassebecken vor, welche sich im δ^{18} O-Wert um mehr als 2 % unterscheiden, während die δ^2 H-Werte gleich sind (Fig. 7-6). Das Wasser aus der Bohrung Fronhofen 9 (FH9) liegt im $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Diagramm in der Verlängerung der Extrapolationslinie, wie sie aus den Na-Cl-Typ Tiefengrundwässern des Malms, der Effinger Schichten und dem Hauptrogenstein (vgl. Kap. 5 und 6) abgeleitet worden sind. Demgegenüber liegt die Wasserprobe aus der Bohrung Pfullendorf 11 (PD11) nahe der mittleren Niederschlagsgeraden (Fig. 7-6). Interessant ist dabei die Tatsache, dass die Wasserprobe PD11 eine rund dreimal niedrigere Mineralisation aufweist und somit - entsprechend ihrer Tiefenlage (vgl. Fig. 7-4) - einer Verdünnung unterlegen haben könnte. Mit den vorhandenen Daten lässt sich das aber nicht abschliessend beurteilen. Sicher ist, dass die Isotopenwerte beider Proben gegenüber denjenigen der Infiltration während des Holozäns oder Pleistozän stark angereichert sind. Aufgrund der z.B. durch eine höhere Mineralisation als das ursprüngliche Meerwasser angezeigten, multiplen involvierten Prozesse (z.B. Ionenfiltration, Isotopenaustausch) während der Entwicklung dieser salinen und hoch-salinen Grundwässer können die Wasserisotope aber nicht mehr direkt für eine Interpretation der Infiltrationsbedingungen verwendet werden (vgl. Kap. 2.4).



Fig. 7-6: $\delta^2 H$ vs. $\delta^{18} O$ der Grundwässer aus dem Lias.

Rot gestrichelt ist die aus den Na-Cl-Typ Grundwässern des Malms südlich der Linie Rhein – Bodensee, den Effinger Schichten und den Birmenstorfer Schichten extrapolierte Mischungskorrelation von brackisch-marinen und meteorischen Endgliedern.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL) und die Region Jura-Ost (JO-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991) und Tang (2018) und der Bereich rezenter, oberflächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010).

7.4 Verweilzeiten im Untergrund

7.4.1 Oberflächennahe Grundwässer

Im Falle des oberflächennahen Ca-Mg-HCO₃-Quellwassers aus dem Lias von Küttigen (KÜS) werden aufgrund seiner hohen ³H-Aktivität (Tab. 7-4) eine kurze Verweilzeit von weniger als einem Jahr als wahrscheinlich und saisonal bedingte Einflüsse als plausibel erachtet (Biehler et al. 1993).

7.4.2 Tiefe Grundwässer

Das unter rund 400 m Überdeckung entnommene Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser aus dem Lias des Weissensteintunnels (WSTi) weist entsprechend der Absenz von messbarem Tritium zur Zeit der Probenentnahme im Jahr 1982 (Tab. 7-4) zu urteilen, eine mittlere Verweilzeit von sicher mehr als 30 Jahren auf. Eine genauere Altersdatierung ist in Ermangelung von Messungen der radiogenen Isotope nicht möglich. Aufgrund der stabilen Wasserisotope und der fortgeschrittenen Mineralisation kann eine untergeordnete alte, wahrscheinlich kaltzeitlich infiltrierte Komponente nicht ausgeschlossen werden.

170

Für die hoch mineralisierten Na-Cl-Wässer aus dem Lias im schweizerischen und süddeutschen Molassebecken liegen keine Daten über radiogene Isotope vor, welche eine absolute Datierung ermöglichen könnten. Die indirekten Hinweise der Art und sehr hohen Mineralisation (vgl. Kap. 7.5) lassen konsistent mit den nur spärlich vorhandenen $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Wertepaaren auf eine sehr grosse Verweilzeit im Untergrund von wahrscheinlich mehreren Millionen Jahren schliessen. Sicher infiltrierten diese Grundwässer aber vor dem Pleistozän.

7.5 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

Das oberflächennahe Ca-Mg-HCO₃-Typ Quellwasser aus dem Lias des Faltenjuras (Küttigen, KÜS) ist vor allem durch Karbonatlösung verbunden mit der Oxidation von Sulfiden (Pyrit) in den Gesteinen des Lias gekennzeichnet. Das im Faltenjura im Weissensteintunnel (WSTi) unter tiefer Überdeckung entnommene Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser stellt Stationen einer geochemischen Entwicklungsreihe dar, in deren Verlauf der Kationenaustausch mit Tonmineralen an Wichtigkeit zunimmt. Dieser Kationenaustausch kommt in der Anreicherung von Na gegenüber Cl klar zum Ausdruck (Fig. 7-7). Aufgrund der erhöhten Gehalte an Chlorid und Sulfat dürfte es sich aber um eine Zwei-Komponenten-Mischung einer Holozän-infiltrierten und untergeordneten, wohl kaltzeitlich infiltrierten Komponente handeln.

Für die salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer aus dem schweizerischen (Berlingen-1, BERI) und süddeutschen (Dingelsdorf, Fronhofen, Hosskirch, Ostrach, Pfullendorf) Molassebecken weisen die Na/Cl- und Br/Cl-Verhältnisse zusammen mit den (wenigen) $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaaren auf einen marinen Ursprung hin (Fig. 7-7 und 7-8). Mit einer gegenüber Meerwasser höheren Mineralisation und den leicht unterhalb der Meerwasserlinie liegenden Br/Cl-Verhältnissen sind für zumindest einige dieser Tiefengrundwässer Veränderungen des ursprünglichen Porenwassers in diesen Sedimenten (d.h. Meerwasser) angezeigt, welche aufgrund der vorliegenden Daten nicht mehr weiter evaluiert werden können. Die Zusammensetzung dieser salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer im Lias lässt aber vermuten, dass hier sehr weit in die geologische Vergangenheit zurückreichende Prozesse inklusive der multiplen Versenkung der Sedimente (Kreide, Tertiär; vgl. Mazurek et al. 2006) und dem diffusiven Austausch mit den Nebengesteinen, wie dies z.B. für den Lias in Benken angezeigt wird (z.B. Gimmi & Waber 2004, Gimmi et al. 2007), ihre Spuren hinterlassen und zu Elementfraktionierungen und teilweiser Aufsalzung geführt haben.



Fig. 7-7: Cl vs. Na in den Grundwässern aus dem Lias.



Fig. 7-8: Cl vs. Br in den Grundwässern aus dem Lias.
8 Keuper-Aquifer

Gemäss heute gültiger stratigraphischer Nomenklatur werden die Keuper-Sedimente (Rhaetien – Ladinien) in der Nordschweiz neu als Klettgau-Formation und Bänkerjoch-Formation mit ihren diversen Members bezeichnet (Jordan et al. 2016). Der besseren Vergleichbarkeit zu älteren Berichten und Dokumentationen wegen werden hier für die Sedimentablagerungen wo angebracht die alten lithostratigraphischen Bezeichnungen verwendet. Ein (vereinfachter) Umwand-lungsschlüssel der alten und heutigen chrono- und lithostratigraphischen Bezeichnungen findet sich in Kap. 3.

Unter dem hydrogeologischen Begriff 'Keuper-Aquifer' werden hier die wasserführenden Einheiten des ehemals 'Oberen Keupers' und 'Mittleren Keupers' vom Rhät bis zum Top Gipskeuper zusammengefasst (vgl. Kap. 8.1). Im Aufschlussbereich kann auch der Gipskeuper durch Lösungsprozesse verursachte hohe Durchlässigkeiten aufweisen ('Gipskarst').

Von oberflächennahen Grundwässern liegen Analysen von 12 Lokalitäten aus dem Falten- und Tafeljura innerhalb und von 4 Lokalitäten ausserhalb des Untersuchungsgebiets vor (Tab. 8-1, Beil. 8.1). Die oberflächennahen Grundwässer stammen vorwiegend aus dem Gipskeuper und nur je eine Analyse kommt aus der Schilfsandstein-Formation und den Oberen Bunten Mergeln (Tab. 8-1). Analysen von tiefen Grundwässern (Tab. 8-1, Beil. 8.1) liegen aus dem Tafeljura (2 Lokalitäten innerhalb des Untersuchungsgebiets) und dem schweizerischen (3 Lokalitäten innerhalb des Untersuchungsgebiets) und süddeutschen Molassebecken vor (26 Lokalitäten, 22 innerhalb des Untersuchungsgebiets). Diese tiefen Grundwässer wurden vorwiegend in den meist sandigen Lithologien der Stubensandstein-Formation und des Kieselsandsteins beprobt, seltener in solchen der Schilfsandstein-Formation, des Gansinger Dolomits und des Rhäts (Tab. 8-1). Im süddeutschen Molassebecken handelt es sich dabei v.a. um Kohlenwasserstoffprospektionsbohrungen, die während der 1960er Jahre abgeteuft wurden. Von diesen Bohrungen existieren z.T. mehrere Analysen von leicht unterschiedlichen Tiefenintervallen. Aufgrund unvollständiger Datensätze und oft fraglicher Qualität (offensichtliche Beeinflussungen durch den Bohrprozess) lassen diese Proben aber nur limitierte Aussagen bezüglich der Zusammensetzung des In situ-Formationswassers zu (vgl. Biehler & Schneemann 1999).

Die Mehrheit dieser Grundwasser-Referenzanalysen wurde bereits an verschiedenen Stellen diskutiert und interpretiert (Schmassmann et al. 1984, Pearson et al. 1991, Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999, Traber et al. 2002). Bohrungen, welche im letzten Jahrzehnt den Keuper erreichten, sind erstens selten und zweitens weisen die Keuper-Sedimente eine stark variable hydraulische Durchlässigkeit auf (vgl. Kap. 8.1). So konnten z.B. weder aus der Geothermiebohrung Sonnengarten (Triemli; Golder Associates 2011) in Zürich, noch aus der Geothermiebohrung Schlattingen-1 (Albert et al. 2012) aus den Keupergesteinen Wasserproben gefördert werden.

Im Folgenden sollen die wichtigsten Eigenschaften der Grundwässer im Keuper-Aquifer in Bezug auf ihre regionale Verbreitung zusammengefasst werden. Detaillierte Beschreibungen und Interpretationen der einzelnen Proben finden sich in Pearson et al. (1991), Biehler et al. (1993), Biehler & Schneemann (1999) und Traber et al. (2002). Qualität der Daten: gut = alle Parameter für Interpretation geeignet; mit Vorbehalt = chemisch konservative Elemente und Isotope für Interpretation geeignet, reaktive Elemente und Isotope nur semi-quantitativ; unvollständig (unvollst.)/schlecht = nicht für Interpretation geeignet, neu ergänzte Daten mit \times * = Zeitreihen von \ge 2 Jahren.

Lokalität	Ort (Kanton (CH)	Stellen- code	Lagekooi	dinaten.	Stratigraphie	Entnahme- tiefe	Datum	Referenz	Date	nsätze	Perim	eter	Datenqualität
	resp. Bundesland (D), BW: Baden- Württemberg)		Rechts -wert	Hoch- wert	(vgl. r.ap. 5 Jul neue verwendete Nomenklatur)	[m}			neu er- gänzt	bis 2002 berück- sichtigt	inner- a halb	usser- halb	
Faltenjura													
Bözbergtun. SBB: 59 m ab SP	SchinznDorf (AG)	BÖZk	652020	256605	Gipskeuper		24.02.1983	NTB 92-08		×	×		gut
Eptingen: Min.qu. Melsten	Eptingen (BL)	EPT	629310	248740	Gipskeuper	0	16.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Günsberg: Quelle Weideli	Günsberg (SO)	GÜN	608520	234710	Gipskeuper	0	03.11.1981	NTB 92-08		×		×	gut
Lostorf: Subtherm. Gipsqu.	Lostorf (SO)	LOG	637521	249306	Gipskeuper	0	16.08.1985	NTB 92-08		×	×		gut
Münzlishausen: Q. Gipsgrueb	Baden (AG)	MÜG	662860	258900	Gipskeuper	0	23.07.1979	NTB 92-08		×	×		gut
Schinznach-Dorf: Mineralqu.	SchinznDorf (AG)	SDM	652695	255090	Gipskeuper	0	23.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Thalheim: Quelle Jörg	Thalheim (AG)	THA	649860	253290	Gipskeuper	0	03.11.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Weissenst.tun.: km 1.320 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTg	603410	232910	Obere Bunte Mergel	-	19.05.1905	NTB 92-08		×		×	unvollst./schlecht
Weissenst.tun.: km 1.347 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTh	603410	232910	Mittelkeuper?	-	17.07.1905	NTB 92-08		×		×	unvollst./schlecht
Weissenst.tun.: km 1.355 ab SP	Oberdorf (SO)	WSTf	603410	232910	Mittelkeuper?	ı	18.07.1905	NTB 92-08		×		×	unvollst./schlecht
Zeihen: Chillholzquelle B	Zeihen (AG)	ZEC	649400	255850	Gipskeuper	0	15.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzon	e)												
Gansingen: Büren Mülimatt	Gansingen (AG)	GANQ30	652695	264997	Gipskeuper	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×		gut
Laufenburg: Salzhalde	Laufenburg (AG)	LAUQ43	649622	256767	Gipskeuper	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×		gut
Magden: Magdalenaquelle	Magden (AG)	MAM	628490	263865	Mittelkeuper		25.11.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Sissach: Mineralquelle	Sissach (BL)	SIS	627670	258870	Schilfsandstein	1.7 - 14.0	17.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Wintersingen: Mineralqu.	Wintersingen (BL)	WIN	629740	260040	Gipskeuper	13.7 - 28.0	17.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Beznau: Bohr. NOK 7904	Döttingen (AG)	BEZ	659491	267242	Gansinger Dolomit	104.5 - 109.5	14.01.1980	NTB 92-08		×	×		gut
Riniken: Sondierbohrung	Riniken (AG)	RIN	656604	261900	Gansinger Dol Schilfsst.	501.0 - 530.5	25.07.1983	NTB 92-08		×	×		gut
Molassebecken													
Benken: Sondierbohrung	Benken (ZH)	BEN-K1	691016	277853	Stubensandstein	698.0 – 739.22	06.02.1999	Waber et al. 2002		×	×		gut
Berlingen: Erdölbohrung 1	Berlingen (TG)	BERk	719685	280195	Oberkeuper?	2'065.1 - 2'081.0	25.08.1964	NTB 92-08		×	×		mit Vorbehalt
Fronhofen 3	Fronhofen (BW)	FH3	755253	305502	Stubensandstein	1'777.7 - 1'891	29.08.1964	Biehler &		×	×		unvollst./schlecht
Fronhofen 3	Fronhofen (BW)	FH3	755253	305502	Unterkeuper?	1'931 - 1'961.5	12.09.1964	Schnee-		×	×		mit Vorbehalt
Fronhofen 6	Fronhofen (BW)	FH6	755058	306238	Kieselsandstein	1'886.6 - 1'897	11.03.1966			×	×		unvollst./schlecht
Gaisbeuren 2	Gaisbeuren (BW)	GA2	773426	304586	Stubensandstein	2'406 - 2'046	21.06.1961			×		×	mit Vorbehalt
Illmensee 1	Illmensee (BW)	IL1	746586	300133	Kieselsandstein	1'971 - 1'980	30.01.1967			×	×		gut
Illmensee 1	Illmensee (BW)	IL1	746586	300133	Kieselsandstein	1'971 - 1'988	03.10.1985			×	×		unvollst./schlecht
Illmensee 2	Illmensee (BW)	IL2	746052	299338	Mittelkeuper?	2'048.5 - 2'069.6	22.02.1967			×	×		unvollst./schlecht
Illmensee 2	Illmensee (BW)	IL2	746052	299338	Kieselsandstein	2'066 - 2'069.6	04.04.1967			×	×		mit Vorbehalt

Lokalität	Ort (Kanton (CH)	Stellen- code	Lagekoo	rdinaten	Stratigraphie	Entnahme- tiefe	Datum	Referenz	Daten	sätze	Perimet	ter	Datenqualität
	resp. Bundesland (D), BW: Baden- Württemberg)		Rechts -wert	Hoch- wert	(vgl. Kap. 3 für heute verwendete Nomenklatur)	[m]			neu er- b gänzt t	is 2002 berück- sichtigt	inner- au halb h	sser- alb	
Molassebecken – (Fortsetzung	g)												
Mühlingen 1	Mühlingen (BW)	MÜI	716942	308928	Stubensandstein	761 – 767	21.11.1966	Biehler &		×	×		mit Vorbehalt
Ostrach 1	Ostrach (BW)	OSI	739198	314037	Kieselsandstein	1'143 - 1'146.5	12.09.1984	Schnee-		×	×		mit Vorbehalt
Ostrach 2	Ostrach (BW)	OS2	738418	314011	Kieselsandstein	1'101.4 - 1'121.4	12.09.1984	mann 1999		×	×		mit Vorbehalt
Ostrach 3	Ostrach (BW)	OS3	739854	314270	Stubensandstein	1'129.4 - 1'130	11.03.1964			×	×	n	nvollst./schlecht
Ostrach 3	Ostrach (BW)	OS3	739854	314270	Kieselsandstein	1'152 - 1'152.6	28.02.1964			×	×		gut
Ostrach 4	Ostrach (BW)	OS4	738469	313482	Stubensandstein	1'106.7 - 1'107.3	12.09.1984			×	×		mit Vorbehalt
Ostrach 5	Ostrach (BW)	SSO	732736	310757	Stubensandstein	1'106.7 - 1'107.3	05.12.1963			×	×		mit Vorbehalt
Ostrach 6	Ostrach (BW)	OS6	737669	313981	Kieselsandstein	1'137 - 1'145.5	09.12.1982			×	×		mit Vorbehalt
Ostrach 8	Ostrach (BW)	8SO	738156	313601	Stubensandstein	$1^{\prime}093.2-1^{\prime}103.8$	11.09.1984			×	×		mit Vorbehalt
Pfaffnau: Erdölbohrung 1	Pfaffnau (LU)	PF1k	632708	231789	Lias – Rhät	1'392.8 - 1'408.3	21.11.1963	NTB 92-08		×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 3	Pfullendorf (BW)	PD3	735508	312453	Oberkeuper?	1'025 - 1'030.6	28.11.1963	Bichler &		×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 6	Pfullendorf (BW)	PD6	737188	312351	Kieselsandstein	1'103 - 1'104.7	03.11.1963	Schnee-		×	×	n	nvollst./schlecht
Pfullendorf 6	Pfullendorf (BW)	PD6	737188	312351	Schilfsandstein	1'117-1'118.75	31.10.1963	mann 1999		×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 8	Pfullendorf (BW)	PD8	734671	311044	Oberkeuper?	1,033 - 1,033	05.12.1963			×	×	n	avollst./schlecht
Pfullendorf 8	Pfullendorf (BW)	PD8	734671	311044	Stubensandstein	1'072 - 1'080.6	30.01.1964			×	×		gut
Pfullendorf 9	Pfullendorf (BW)	PD9	738142	312835	Stubensandstein	1'151.5-1'153.5	08.10.1982			×	×		gut
Pfullendorf 12	Pfullendorf (BW)	PD12	737361	311970	Stubensandstein	1'099.7-1'104.8	11.09.1984			×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 13	Pfullendorf (BW)	PD13	737552	312577	Stubensandstein	1'118.3-1'140.5	12.09.1984			×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 15	Pfullendorf (BW)	PD15	735326	311550	Stubensandstein	1'131.1 - 1'132.4	02.02.1982			×	×		mit Vorbehalt
Pfullendorf 15	Pfullendorf (BW)	PD15*	735326	311550	Stubensandstein	1'113 - 1'136	02.10.1985			×	×	n	avollst./schlecht
Pfullendorf 16	Pfullendorf (BW)	PD16	736168	311908	Stubensandstein	1,026 - 1,030	30.06.1966			×	×		gut
Pfullendorf 18	Pfullendorf (BW)	PD18	736831	312076	Stubensandstein	1'077 - 1'085.8	15.08.1985			×	×	n	avollst./schlecht
Pfullendorf 20	Pfullendorf (BW)	PD20	734925	311479	Stubensandstein	1'114.5 - 1'131.1	11.09.1984			×	×	n	avollst./schlecht
Saulgau 4	Saulgau (BW)	SA4	751626	318935	Stubensandstein	1'259 - 1'266.5	31.08.1963			×		×	gut
Wald 3	Wald (BW)	WA3	730195	313398	Stubensandstein	991.8 - 993	02.09.1976			×	×		mit Vorbehalt
Wald 4	Wald (BW)	WA4	730728	314175	Stubensandstein	1'045 - 1'049	16.09.1976			×	×		mit Vorbehalt

Tab. 8-1: (Fortsetzung)

8.1 Hydrogeologie

8.1.1 Geologischer Hintergrund

Der aus kontinentalen Sedimenten aufgebaute Keuper ist im Untersuchungsgebiet flächenhaft verbreitet und streicht am Südostrand des Schwarzwalds und entlang des Rheins lokal immer wieder an die Oberfläche aus oder ist dort nur mit Quartärablagerungen überdeckt (Beil. 8.1). In Richtung Süden tauchen die Keuper-Sedimente relativ rasch ab und treten in den zentraleren Bereichen des Molassebeckens meist weit unterhalb 1'000 m Tiefe auf (Tab. 8-1). Die Mächtigkeit der Keuper-Sedimente nimmt dabei von weit über 100 m im Nordwesten auf etwa 50 m im Südosten ab (Büchi et al. 1965b: Figur 7, Geyer & Gwinner 1991: Abbildung 50, 51 & 68). Generell ist der Keuper sowohl lateral als auch vertikal durch kleinräumig wechselnde Lithologien charakterisiert.

Während der späten Trias herrschten im Untersuchungsgebiet vorwiegend kontinentale Ablagerungsbedingungen, unterbrochen von begrenzten marinen Transgressionen unter warmen Klimabedingungen. Dies führte zu einer Vielfalt von vorwiegend fluvio-lakustrinen Sedimenten mit eingeschalteten, teilweise mächtigen evaporitischen Horizonten (z.B. Gipskeuper) und untergeordneten marinen Sequenzen. Entsprechend vielfältig und abwechslungsreich sind die Lithologien und deren mineralogische Zusammensetzung (Tab. 8-2). Als Folge davon variieren auch der Typ der Wasserführung und die hydraulische Durchlässigkeit je nach Lithologie stark und reichen von Gipskarstsystemen im Faltenjura zu Sandsteinrinnen mit unterschiedlichem Tongehalt im Tafeljura und schweizerischen Molassebecken zu grossflächigen, relativ mächtigen, homogen porösen Sandsteinablagerungen im süddeutschen Molassebecken.

Die stratigraphisch jüngsten Lithologien werden durch die Sandsteine des Rhäts dargestellt ('Oberer Keuper'). Diese bestehen aus mehr oder minder sandigen Tonsteinen eines flachmarinen Ablagerungsraums, in deren unterem Teil langgestreckte Körper aus kieselig oder tonig gebundenen Sandsteinen eingelagert sind (Geyer & Gwinner 1991). Besonders diese Sandsteinlagen können für die Hydrogeologie relevant sein (Klemenz et al. 2000). Rhät-Sedimente sind aber nur östlich einer Linie von ca. Schaffhausen – Kloten zu finden und ca. westlich von Olten (Albert & Bläsi 2001, Reisdorf et al. 2011) und fehlen im Untersuchungsgebiet zwischen diesen Linien.

Darunter folgen die feinklastischen mehr oder minder mergeligen (Mergel, Tonsteine, Siltsteine), dolomitischen (Dolomit, Dolomitmergel, Kalkdolomit), sandigen (Sandstein, Sandmergel) und evaporitischen Sedimente (Gipskeuper) des Norien bis Karnien ('Mittlerer Keuper'). Dabei bildet der evaporitische Gipskeuper die mit rund 80 m am mächtigsten ausgebildete Einheit. Die grosse lithologische Variabilität ist in der mineralogischen Zusammensetzung reflektiert, wobei Einschaltungen von Gips und Anhydrit als Knollen oder Lagen in den meisten Horizonten auftreten können. Der Gipskeuper selbst wird durch diese beiden Evaporitminerale dominiert, beinhaltet aber auch kalk-, sand- und tonreiche Horizonte. Innerhalb des Untersuchungsgebiets sind bisher aber keine Vorkommen von Steinsalz im Gipskeuper bekannt.

Gegen unten wird der Keuper-Aquifer durch die gering durchlässige Lettenkohle begrenzt ('Unterer Keuper'; heutige Schinznach-Formation der Muschelkalk-Gruppe, vgl. Kap. 3.3). Diese besteht aus einer Wechselfolge von Tonsteinen und (teilweise sandigen) Mergeln reich an organischem Material, Dolomiten und örtlich Sandsteinen (Geyer & Gwinner 1991, Pietsch et al. 2016). Lokal sind auch Anhydritknollen aus der Lettenkohle bekannt (z.B. Matter et al. 1988a, b).

Tab. 8-2:Bereiche der mineralogischen Zusammensetzung der Lithologien im Keuper-Aqui-
fer.

Anzahl Proben n: erster Wert = XRD Gesamtmineralogie-Analysen, zweiter Wert = CS-Mat-Analysen, woraus Karbonat- und Schwefelphasen berechnet wurden; Ill = Illit, ML = Illit-Smektit Wechsellagerung ('mixed layer'), Kaol = Kaolinit, Chl = Chlorit.

* Vgl. Kap. 3.3 für die heute gültigen stratigraphischen Bezeichnungen. Der 'Untere Keuper' (Lettenkohle) wird heute der Schinznach-Formation und damit der Muschelkalk-Gruppe zugeordnet (vgl. Pietsch et al. 2016).

Hydrogeologische Einheit	Keuper-Aquifer *			
Referenz	Langer et al. (2001), M Nagra (1992), Peters &	atter et al. (1987a, 198 Matter (1981), Peters	8a und b), Meier & Ma et al. (1986)	zurek (2011),
Stratigraphie	"Oberer Keuper" Rhaetien "Rhät"	"Mittlerer Keuper" Norien – Karnien "Gansinger Dolomit"	"Mittlerer Keuper" Norien – Karnien "Gipskeuper"	"Mittlerer Keuper" Norien – Karnien 'Knollenmergel & Bunte Mergel'
Lithologie	Sandstein, Ton, Kalkbänke	Dolomit, Kalkdolomit, Gipslagen	Gips, AnhydritDolomit, Dolomitmergel, Ton-, Sand- & Kalkmergel	Ton- & Dolomitmergel, Kalkdolomit, Ton
Mineralogie	n = 1 / 3	n = 0 / 7	n = 45 / 155	n = 15 / 31
Quarz [Gew%]	10		0-38	4 - 23
Kalifeldspat [Gew%]	< 1		0-6	0 - 6
Plagioklas [Gew%]	< 1		0 - 8	0 – 5
Calcit [Gew%]	2 - 67	< 1 - 35	< 1 - 73	< 1 - 65
Dolomit [Gew%]	6 – 9	3 - 86	< 1 - 86	12 - 78
Ankerit [Gew%]	0	0	< 1 – 7	0
Siderit [Gew%]	0	0	0-4	0
Magnesit [Gew%]	0	0	0 - 11	0
Pyrit [Gew%]	0-2.8	0-0.4	0-2.2	0-1.3
Anhydrit [Gew%]	0	0-13	0 - 96	0-16
Gips [Gew%]	0	0 - 98	0 - 90	0
Org. Kohlenstoff [Gew%]	0.2 - 0.5	< 0.1 - 0.7	< 0.1 - 0.6	< 0.1 - 1.1
S total [Gew%]	< 0.1 - 1.5	< 0.1 -17.8	< 0.1 - 23	< 0.1 - 3.7
Tonmineralgehalt [Gew%]	78		< 1 – 74	22 - 60
Tonminerale	$III > ML > Kaol \approx Chl$		$Ill \approx Chl$	Ill > ML > Chl >> Kaol
Stratigraphie	"Mittlerer Keuper" Norien – Karnien "Schilfsandstein"	"Mittlerer Keuper" Norien – Karnien "Stubensandstein"	"Unterer Keuper" Ladinien "Lettenkohle"	
Lithologie	Sandstein, Dolomit, Dolomit- & Tonmergel Anhydrit- & Gipsknollen	Dolomit, Dolomitmergel Dolomitsandstein	Ton, Sand-Tonstein, Dolomit	
Mineralogie	n = 20 / 40	n = 5 / 8	n = 11 / 17	
Quarz [Gew%]	2 - 40	< 1 - 50	1 –22	
Kalifeldspat [Gew%]	0-15	0 – 7	0 - 35	
Plagioklas [Gew%]	0 - 12	0 – 2	0	
Calcit [Gew%]	< 1 - 2	< 1 - 34	< 1 -4	
Dolomit [Gew%]	< 1 - 89	2 - 94	< 1 - 94	
Ankerit [Gew%]	0-2	0	0-2	
Siderit [Gew%]	0 – 3	0	0	
Magnesit [Gew%]	0	0	0	
Pyrit [Gew%]	0-3.7	0-0.2	0-4.9	
Anhydrit [Gew%]	0 - 26	0	0 - 40	
Gips [Gew%]	0-7	0	0	
Org. Kohlenstoff [Gew%]	< 0.1 - 1.7	0. –0.5	< 0.1 - 3.3	
S total [Gew%]	< 0.1 - 6.1	< 0.1 - 0.1	< 0.1 –9.4	1
Tonmineralgehalt [Gew%]	24 - 97	3 – 17	< 1 - 65	
Tonminerale	$III > ChI > ML \approx Kaol$	Ill > ML > Chl	Ill > Kaol > Chl > Sm	
Kluftminerale (alle Einheiten)	Calcit, Dol	omit, Anhydrit, Pyrit, To	onminerale	

Für die Wasserführung im Untersuchungsgebiet sind insbesondere die Stubensandstein-Formation, der Gansinger Dolomit und die Schilfsandstein-Formation von Bedeutung. Östlich einer Linie Schaffhausen – Kloten und westlich von Olten sind auch die flachmarinen Sandsteine des Rhäts von gewisser hydraulischer Bedeutung. Der Keuper-Aquifer ist aufgrund seiner lokalen Fazieswechsel und der damit verbundenen variablen lithologischen Ausbildung als lokaler Aquifer anzusehen, was sich auch im limitierten Auftreten und in der Zusammensetzung der Grundwässer widerspiegelt.

8.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

Im östlichen Untersuchungsgebiet östlich einer Linie von ca. Schaffhausen – Kloten können die Sandsteine des Rhaetien ('Oberer Keuper') für die Grundwasserführung von Bedeutung sein (Klemenz et al. 2000).

Die wichtigsten Grundwasserleiter sind aber die sandigen Lithologien der Stubensandstein-Formation, Schilfsandstein-Formation und des Gansinger Dolomits oberhalb des Gipskeupers. Im zentralen Untersuchungsgebiet wurden für wasserführende Zonen in der Stubensandstein-Formation und Schilfsandstein-Formation in Tiefen von rund 500 - 2'300 m hydraulische Durchlässigkeiten in den Grössenordnungen von 10^{-7} bis $< 10^{-11}$ m/s (Klemenz et al. 2000; vgl. Kap. 7.1.2, Fig. 7-1). Dabei scheint die hydraulische Durchlässigkeit weniger von der Tiefe als von lithologischen Unterschieden abhängig zu sein wie z.B. durch die in der Schilfsandstein-Formation teilweise hohen Tonmineralgehalte und damit verbundenen geringen Durchlässigkeiten (Traber 2013). In der Bodenseeregion kann auch der Kieselsandstein wasserführend sein (LGRB 2008). Insgesamt handelt es sich beim Keuper-Aquifer um einen lokalen Aquifer aufgrund seiner grossen Vielfalt in lithologischer Ausbildung und Verbreitung und Mächtigkeit einzelner potenziell wasserführender Horizonte.

Nahe der Oberfläche kann auch der Gipskeuper verursacht durch lösungsbedingte Ausweitung von Klüften bis hin zur Verkarstung lokal zur Grundwasserführung beitragen, wie das durch mehrere oberflächennahe Quellen angezeigt wird. Solche lokalen Gipskeupersysteme finden sich v.a. im Faltenjura (z.B. Eptingen, Zeihen, Bözberg-Region) und z.T. auch im Tafeljura (z.B. Magden). In grösseren Tiefen fehlen bisher Anzeichen einer solchen Wasserführung im Gipskeuper.

8.2 Wassertypen und Zusammensetzung

8.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Die oberflächennahen Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer stammen meist aus dem Gipskeuper des Falten- und Tafeljuras und sind als Wässer der (vereinfachten) Ca-SO₄-HCO₃- und Ca-SO₄-Typen zu beschreiben. Die Grundwässer haben trotz der teilweise sehr kurzen Verweilzeiten im Untergrund eine erhöhte Mineralisation von mehr als 1 g/L (TDS = 1'389 – 2'580 mg/L; Tab. 8-3). Sie klassifizieren sich damit als schwach mineralisierte Grundwässer und sind deutlich höher mineralisiert als oberflächennahe Frischwässer aus Karbonat-dominierten Aquifer-Lithologien (vgl. Kap. 4 – 7). Neben dem hier als Hauptanion auftretenden SO₄ sind auch die erhöhten Gehalte an Mg (24 – 115 mg/L), Sr (2.6 – 13.6 mg/L) und Ba (0.01 – 0.14 mg/L) charakteristisch. In den Schoeller- und Piper-Diagrammen ergeben sich für die oberflächennahen Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer (Fig. 8-1 und 8-2) eine deutlich abweichende Stellung gegenüber den oberflächennahen Grundwässern aus Karbonat-dominierten Aquifer-Lithologien (vgl. Kap. 4 – 7). Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen Grundwässern aus dem Keuper im Faltenjura gegenüber solchen aus dem Tafeljura sind aufgrund des limitierten Datensatzes nicht

signifikant (Fig. 8-1). In den oberflächennahen Ca-SO₄-Typ Grundwässern zeichnen sich aber gewisse Trends ab, wobei in den Grundwässern aus dem Tafeljura typischerweise die Gehalte an Li (0.01 - 1.75 mg/L), B (0.60 - 2.85 mg/L) und auch Mg durchschnittlich erhöht erscheinen.

Bei den gemessenen pH-Werten (6.9 – 8.2) sind die oberflächennahen Ca-SO₄-HCO₃- und Ca-SO₄-Typ Grundwässer alle an Calcit übersättigt. Korrigiert auf Gleichgewicht mit Calcit ergeben sich pH-Werte von 6.64 – 6.97 bei vergleichbar hohen TIC_{SAT}-Gehalten von 5.0 – 9.1 mmol/L und hohen CO₂-Partialdrücken von $10^{-1.68}$ – $10^{-1.13}$ bar. Die Grundwässer sind alle schon nahe dem Gleichgewicht mit Dolomit und mehrere der Ca-SO₄-Typ Grundwässer sind im Gleichgewicht mit Gips, Cölestin, Baryt und Quarz.

Eine Ausnahme von diesem generellen Verhalten bildet hier die stark ³H- und ¹⁴C-haltige und deshalb weniger entwickelte Wasser der Mineralquelle Melsten bei Eptingen (EPT), welches bei Calcit-Gleichgewicht einen deutlich niedrigeren TIC_{SAT}-Gehalt (3.3 mmol/L) und CO₂-Partialdruck (10^{-2.13} bar) aufweist und an allen anderen Mineralphasen noch untersättigt ist. Das schwach mineralisierte Quellwasser von Eptingen (EPT) ist aber das einzige oberflächennahe Grundwasser, für welches C- und S-Isotopendaten vorliegen. Trotz seiner wenig weit fortgeschrittenen Entwicklung zeigen aber sowohl die δ^{13} C- als auch die $\delta^{18}O_{SO4}$ -Werte auf ein Isotopengleichgewicht mit dem Aquifergestein, d.h. dem Gipskeuper, an (vgl. Kap. 8.5).

Die gemessenen Redoxpotenziale weisen alle auf oxidierende Bedingungen (Eh_{SHE} = 257 - 406 mV) mit Ausnahme der subthermalen Gipsquelle von Lostorf (Probe LOG), welche ein reduzierendes Redoxpotenzial (Eh_{SHE} = -129 mV) und auch messbare Gehalte an NH₄ zeigt. Für die übrigen Proben sind die stark oxidierenden Redoxpotenziale, welche erst auf eine beginnende Sauerstoffzehrung hinweisen, konsistent mit den gemessenen O₂- und NO₃-Gehalten (5 – 12 mg/L bzw. 2.5 - 21 mg/L).

8.2.2 Tiefe Grundwässer

Die tiefen Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer des Tafeljuras und des Molassebeckens unterscheiden sich in ihrer chemischen Zusammensetzung deutlich von den oberflächennahen Grundwässern (Fig. 8-1 und 8-2). Im Tafeljura und dem schweizerischen Molassebecken treten einerseits tiefe, saline Grundwässer vom vereinfachten Na-SO₄-Typ mit hohen Mineralisationen von 10-15.5 g/L auf (Tab. 8-3). In diesen Grundwässern kann die Konzentration des dominierenden Anions SO₄ deutlich mehr als 7 g/L ausmachen. Daneben treten hoch-saline Na-Cl-Typ Grundwässer mit einer Mineralisation von rund 38 - 77 g/L im zentralen Teil des schweizerischen Molassebeckens und mit einer Mineralisation von rund 13 - 61 g/L im süddeutschen Molassebecken auf (Tab. 8-3), wobei die SO₄-Konzentration nur gerade etwa 2 g/L, vor allem im süddeutschen Molassebecken meist aber weniger als 1 g/L ausmacht. Viele dieser Na-Cl-Typ Grundwässer sind also höher mineralisiert als Meerwasser (ca. 35 g/L).

Tab. 8-3: Charakterisierung oberflächennaher und tiefer Grundwässer aus dem Keuper.

Proben in *kursiv* werden aufgrund mangelnder Qualität (kontaminiert) nur mit Vorbehalt weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellen-	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Ent-
	code	[mg/L]	(Jäckli 1970)	Wassertyp in Figuren	[T	U]	nahme- datum
Oberflächennahe Grundwässe	r	•			•		
Faltenjura							
Bözbergtunnel SBB: 59 m ab SP	BÖZk	1'763	Ca-SO ₄ -(HCO ₃)	Ca-SO ₄	86	6.3	24.02.1983
Eptingen: Mineralqu. Melsten	EPT	1'389	Ca-(Mg)-SO ₄ -(HCO ₃)	Ca-SO ₄	129.8	8.5	16.07.1981
Günsberg: Quelle Weideli	GÜN	2'433	Ca-(Mg)-SO ₄ -(HCO ₃)	Ca-SO ₄			03.11.1981
Lostorf: Subthermale Gipsqu.	LOG	1'542	Ca-Mg-SO ₄ -(HCO ₃)	Ca-SO ₄	26.7	1.9	16.08.1985
Münzlishausen: Qu. Gipsgrueb	MÜG	2'094	Ca-(Mg)-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	23		23.07.1979
Schinznach-Dorf: Mineralqu.	SDM	2'392	Ca-(Mg)-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	64.2	4.3	23.07.1981
Thalheim: Quelle Jörg	THA	2'421	Ca-(Mg)-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄			03.11.1981
Zeihen: Chillholzquelle B	ZEC	2'415	Ca-(Mg)-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	125.1	8.4	15.07.1981
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)						•
Gansingen:Büren Mülimatt	GANO30	1'565	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Ca-SO ₄ -HCO ₃	7.1	0.6	14.09.2017
Laufenburg: Salzhalde	LAUO43	1'534	Ca-(Mg)-SO ₄ -HCO ₃	Ca-SO ₄ -HCO ₃	7.0	0.9	14.09.2017
Magden: Magdalenaquelle	MAM	2'573	Ca-(Mg)-SO ₄ -(HCO ₃)	Ca-SO ₄	57.1	3.9	25.11.1981
Sissach: Mineralquelle	SIS	2'562	$Ca-(Mg)-SO_4-(HCO_3)$	Ca-SO ₄	75.4	5.2	17.07.1981
Wintersingen: Mineralquelle	WIN	2'580	$Ca-(Mg)-SO_4-(HCO_3)$	Ca-SO ₄	94.4	6.2	17.07.1981
Tiefe Grundwässer			<u> </u>				
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)						
Beznau: Bohrung NOK 7904	BEZ	14'664	<u>Na-(Ca)-SO</u> 4-Cl	Na-SO ₄	(5.6)	(3.9)	14.01.1980
Riniken: Sondierbohrung	RIN	15'479	Na-(Ca)-SO ₄ -Cl	Na-SO ₄	< 1.2		25.07.1983
Molassebecken							
Benken: Sondierbohrung	BEN-K1	10'005	Na-SO ₄ -(Cl)	Na-SO ₄	0.6		06.02.1999
Berlingen: Erdölbohrung 1	BERk	38'093	Na-Cl	Na-Cl	_		25.08.1964
Fronhofen 3	FH3	60'681	Na-Cl	Na-Cl	_		12.09.1964
Gaisbeuren 2	GA2	43'207	Na-Cl	Na-Cl	_		21.06.1961
Illmensee 1	IL1	35'999	Na-Ca-(Mg)-Cl	Na-Cl	_		30.01.1967
Illmensee 2	IL2	58'710	Ca-Mg-(Na)- <u>Cl</u>	Na-Cl	_		04.04.1967
Mühlingen 1	MÜ1	15'608	Na-(Ca)-Cl-(SO4)	Na-Cl	_		21.11.1966
Ostrach 1	OS1	20'073	Na-Cl	Na-Cl	-		12.09.1984
Ostrach 2	OS2	21'272	<u>Na-Ca-Cl</u>	Na-Cl	_		12.09.1984
Ostrach 3	OS3	25'252	<u>Na-(Ca)-Cl-(SO4)</u>	Na-Cl	_		28.02.1964
Ostrach 4	OS4	19'717	<u>Na-(Ca)-Cl</u>	Na-Cl	-		12.09.1984
Ostrach 5	OS5	15'062	Na-Cl	Na-Cl	_		05.12.1963
Ostrach 6	OS6	23'730	<u>Na-(Ca)-Cl</u>	Na-Cl	-		09.12.1982
Ostrach 8	OS8	16'968	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u>	Na-Cl	-		11.09.1984
Pfaffnau: Erdölbohrung 1	PF1k	76'720	Na-(Ca)- <u>Cl</u>	Na-Cl	_		21.11.1963
Pfullendorf 3	PD3	26'089	Na-Cl	Na-Cl	-		28.11.1963
Pfullendorf 6	PD6	16'277	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	-		03.11.1963
Pfullendorf 8	PD8	16'138	Na-Cl	Na-Cl	-		30.01.1964
Pfullendorf 9	PD9	17'735	Na-Cl	Na-Cl	-		08.10.1982
Pfullendorf 12	PD12	18'421	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	-		11.09.1984
Pfullendorf 13	PD13	17'480	Na-Cl	Na-Cl	-		12.09.1984
Pfullendorf 15	PD15	22'927	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	—		02.02.1982
Pfullendorf 16	PD16	21'376	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	_		30.06.1966
Saulgau 4	SA4	13'025	Na-Cl	Na-Cl	—		31.08.1963
Wald 3	WA3	18'894	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	—		02.09.1976
Wald 4	WA4	20'188	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	-		16.09.1976



Fig. 8-1: Schoeller-Diagramm der oberflächennahen und tiefen Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer.

Oberflächennahe v.a. aus dem Gipskeuper stammenden Ca-SO₄-Typ Grundwässer im Faltenjura (oben links) und Tafeljura inkl. Vorfaltenzone (oben rechts). Unten links: Tiefe Grundwässer aus den meist sandigen Lithologien des Keupers im Molassebecken; unten rechts: tiefen Na-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Gansinger Dolomit und der Schilfsandstein-Formation (heute beide Klettgau-Formation) des Tafeljuras. Der rote Bereich in den unteren Figuren zeigt die chemische Zusammensetzung von Tiefengrundwässern aus dem 'Oberen' und 'Mittleren Keuper' im süddeutschen Molassebecken (Kohlenwasserstoffbohrungen, vgl. Tab. 8-1).

181



Fig. 8-2: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von Grundwasserproben aus dem Keuper-Aquifer.

Wenngleich nur auf drei Datenpunkten beruhend, unterscheiden sich die beiden hoch-salinen tiefen Grundwässer vom (vereinfachten) Na-SO₄-Typ aus dem Tafeljura von Beznau (BEZ) und Riniken (RIN) deutlich in ihrer Zusammensetzung von demjenigen von Benken (BEN) im Molassebecken (Fig. 8-1). Die Grundwässer von Beznau und Riniken westlich der Aare haben eine rund 1.5 mal höhere Mineralisation als dasjenige von Benken aus dem Zürcher Weinland. Sie weisen zudem auffallend erhöhte Gehalte an Li, I, F und B auf, welche alle höher sind als in heutigem Meerwasser. Das Na-SO₄-Typ Grundwasser von Benken (BEN) hat gegenüber denjenigen von Beznau und Riniken deutlich höhere Gehalte an Na, K, Ca, Mg, Cl, Alkalität (Fig. 8-1, Beil. 8.3) und Si, aber viel geringere Gehalte an I und B. Aufgrund der in der Probe BEN vorhandenen Kontamination mit Na-Silikatbohrspülung sind dabei die Konzentrationen von Na und Si im In situ-Grundwasser von Benken (BEN) niedriger (vgl. Waber et al. 2002). Bei anderen Spurenelementen, wie z.B. Sr, Ba, und Li, sind die Unterschiede zwischen den Grundwässern von Benken, Riniken und Beznau weniger ausgeprägt.

Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht zeigen die hoch entwickelten Na-SO₄-Typ Keuper-Grundwässer neutrale pH-Werte (7.1 – 7.3). Die Grundwässer von Beznau (BEZ) und Riniken (RIN) weisen dabei relativ niedrige TIC_{SAT} -Gehalte von 3.2 – 3.7 mmol/L und korrespondierenden log P_{CO2} -Werten von rund -2.1 auf. Das Grundwasser von Benken (BEN) zeigt entsprechend der höheren Alkalität und bei vergleichbar geringen DOC-Gehalten auch einen höheren TIC_{SAT}-Gehalt von 6.1 mmol/L und korrespondierenden log P_{CO2} -Wert von rund -1.5. Die Grundwässer sind unter Berücksichtigung der Unsicherheit im Gleichgewicht mit Dolomit und Cölestin. Die Grundwässer von Beznau und Riniken sind zudem im Gleichgewicht mit Gips und Quarz und nahe demjenigen mit Anhydrit, während das Grundwasser von Benken an Gips und Anhydrit untersättigt ist und die starke Übersättigung mit Quarz auf die Kontamination durch Bohrspülung zurückzuführen ist (vgl. Waber et al. 2002). Alle Proben dürften auch im Gleichgewicht mit Baryt sein, obwohl die berechnete starke Übersättigung eher jeweils auf eine Kontamination mit Bohrspülung zurückzuführen ist.

Die gemessenen, stark negativen Redoxpotenziale der Grundwasserproben von Riniken (RIN, $Eh_{SHE} = -189 \text{ mV}$) und Benken (BEN, -190 mV) deuten auf reduzierende Bedingungen in den tiefen Na-SO₄-Typ Grundwässern unter In situ-Bedinungen hin. Solche Bedingungen sind konsistent mit NO₃-Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze und messbaren Gehalten an NH₄, Fe²⁺, Mn²⁺ und – in der Grundwasserprobe von Benken – auch geringen Gehalten an CH₄ (Biehler et al. 1993, Waber et al. 2002).

Die salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer aus den meist sandigen Lithologien der Keuper-Einheiten des Molassebeckens im Bodenseegebiet unterscheiden sich von den Na-SO₄-Typ Keuper Grundwässern vor allem durch ihre meist deutlich höheren Gehalte an Na, K, Cl, Br, I, B und durchweg viel niedrigeren SO₄-Gehalten (Fig. 8-1 und 8-2, vgl. auch Beil. 8.3). Der Trend von zunehmender Mineralisation und Entnahmetiefe (Fig. 8-3 und 8-4) im schweizerischen und süddeutschen Molassebecken ist aber nicht so eindeutig wie in den Tiefengrundwässern aus dem Lias (vgl. Fig. 7-4 und 7-5). Auffallend ist die Tatsache, dass der generelle Trend durch Proben unterbrochen wird, welche eine deutlich höhere Mineralisation und Cl-Gehalte als Meerwasser aufweisen (z.B. Pfaffnau-1, PF1k; Fronhofen 3, FH3; Illmensee 2, IL2; Fig. 8-3 und 8-4). Dies deutet darauf hin, dass die starke Aufsalzung und Solenbildung nicht nur durch reine Mischung mit Meerwasser-ähnlichen Tiefengrundwässern, sondern auch mit anderen Prozessen wie Salzlösung, der Versenkungsgeschichte und der lokalen Tektonik in Verbindung stehen.

In Fig. 8-3 und 8-4 fällt weiter auf, dass das Na-SO₄-Typ Grundwasser von Benken (BEN) zwar dem generellen Tiefentrend bezüglich der Mineralisation folgt, aber nicht demjenigen der Verteilung von Cl mit der Tiefe. Dieses Grundwasser stellt demzufolge kein Mischungsglied zwischen hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässern aus dem zentralen Molassebecken und oberflächennahen Ca-SO₄-HCO₃- und Ca-SO₄-Typ Grundwässern aus dem Keuper dar.

Für die salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Keuper-Grundwässer lassen die häufig unvollständigen Analysen und mit gegenüber den In situ-Bedingungen (meist) veränderten und/oder kontaminierten Karbonat- und Redoxsystemen wenig belastbare Aussagen bezüglich Sättigungszuständen von Mineralen und Partialdrücken von Gasen zu (vgl. Biehler & Schneemann 1999). Hinweise für solche Kontaminationen geben z.B. die sehr variablen und teilweise sehr hohen Alkalitätswerte (1.5 - 17.6 meq/L) verbunden mit hohen Gehalten an organischem Kohlenstoff und ebenfalls sehr variablen Gehalten von SO₄ (1 – 2'200 mg/L), welche kaum den In situ-Bedingungen entsprechen dürften. Aufgrund der verfügbaren Analysenwerte dürften diese Solen insgesamt im Gleichgewicht mit dem Gesteinskarbonat sein und dabei eher saure pH-Werte (ca. 5.8 - 6.5) und korrespondierende hohe log P_{CO2}-Werte (+0.2 bis -1.1) aufweisen (vgl. auch Traber et al. 2002). Ein Gleichgewicht mit anderen im Aquifergestein vorkommenden Mineralphasen dürfte ebenfalls erwartet werden, kann aber wegen den Unsicherheiten bezüglich des Kohlenstoffund Schwefelsystems in den analysierten Proben nicht weiter unterstützt werden. Zudem weisen die thermodynamischen Modelle und Datenbanken bei so hohen Ionenstärken auch noch Unsicherheiten auf (vgl. Diskussion in Traber et al. 2002).



Fig. 8-3: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer.

Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben. Siehe Tab. 8-1 bezüglich der wasserführenden Einheit.



 Fig. 8-4: Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer.
Legende: s. Fig. 8-3.

8.3 Infiltrationsbedingungen

8.3.1 Oberflächennahe Grundwässer

Oberflächennahe Ca-SO₄-HCO₃- und Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Keuper des Faltenund Tafeljuras (inkl. Vorfaltenzone) weisen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare ($\delta^{18}O = -9.10$ bis -10.37 ‰ VSMOW und $\delta^2H = -61.9$ bis -72.5 ‰ VSMOW) im Bereich der rezenten Grundwässer auf und liegen im Bereich der Globalen Meteorischen Wasserlinie (Fig. 8-5). In Richtung weniger negativer $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte passen diese aber besser zu der für die Region Bözberg in den Jahren 2016 bis 2018 definierten Lokalen Meteorischen Wasserlinie JO-MWL (Fig. 8-5). Nach Kullin & Schmassmann (1991) lagen die mittleren Jahrestemperaturen in der Region und einer Höhenlage von 300 – 900 m ü.M. anfangs der 1990er Jahre bei 6.1 °C bzw. 9.1 °C. Heutzutage dürften diese Temperaturen um ca. 1 – 2 °C höher sein (vgl. z.B. Schotterer et al. 2010), was zu einer leichten Veränderung der Isotopensignatur bei der Infiltration führen dürfte. Unter Einbezug der lokalen Höhenbeziehungen sind diese Signaturen zusammen mit den zumeist hohen ³H-Aktivitäten (Tab. 8-3) konsistent mit einer Infiltration unter rezenten bzw. heutigen Klimabedingungen.

8.3.2 Tiefe Grundwässer

Die δ^{18} O/ δ^2 H-Wertepaare der tiefen Na-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Keuper-Aquifer sind unterschiedlich: Das im Molassebecken beprobte Grundwasser von Benken (BEN) hat eine Isotopensignatur (δ^{18} O = -9.53 ‰ VSMOW, δ^2 H= -63.2 ‰ VSMOW), welche dem Bereich heutiger Grundwässer entspricht, aber leicht oberhalb der Globalen Meteorischen Wasserlinie zu liegen kommt (Fig. 8-5). Die aus den Edelgasgehalten berechnete Infiltrationstemperatur liegt bei 9 °C (Waber et al. 2002) und ist im Einklang mit den Isotopendaten und einer Infiltration unter klimatischen Bedingungen ähnlich den heutigen. Zusammen mit der Absenz von messbarem ³H und ¹⁴C (vgl. Kap. 8.4) weist dies für das Keuper-Grundwasser von Benken auf eine ausschliesslich meteorische Herkunft und eine Infiltration während einer Warmzeit des Pleistozäns oder früher hin.

Demgegenüber weist das höher mineralisierte, Cl-reichere Na-SO₄-Typ Grundwasser aus der Sondierbohrung Riniken (RIN) im Tafeljura deutlich angereicherte δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte auf (δ^{18} O = -6.43 ‰ VSMOW, δ^{2} H = -41.2 ‰ VSMOW), kommt aber ebenfalls auf die Globale Meteorische Wasserlinie zu liegen (Fig. 8-5). Zusammen mit der Zusammensetzung der radiogenen Isotope und dem hohem He-Gehalt (vgl. Kap. 8.4) scheint das δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaar auf eine Infiltration unter deutlich wärmeren Bedingungen als den heutigen während pleistozänen oder pliozänen Warmzeiten hinzuweisen. Eine Edelgas-Infiltrationstemperatur liegt aber nicht vor und die vorliegenden Daten erlauben deshalb keine eindeutige Interpretation (s. auch Diskussion in Pearson et al. 1991).

Ähnliches gilt für das chemisch verwandte Na-SO₄-Typ Grundwasser von Beznau (BEZ): Der δ^{18} O-Wert (-8.77 ‰ VSMOW) könnte aufgrund der durch die gemessene ³H-Aktivität angezeigte Kontamination mit rezentem Wasser (Bohrspülung?) in der Formation deutlich höher und eventuell ähnlich demjenigen im Grundwasser von Riniken sein. Es fehlen aber sowohl Angaben bezüglich dem δ^2 H-Wert dieser Wasserprobe und der Isotopenzusammensetzung der enthaltenen jungen Komponente in dieser Probe.

Von den salinen und hoch-salinen, tiefen Na-Cl-Typ Grundwässern liegen nur zwei Isotopenmessungen aus dem Mittleren Keuper des süddeutschen Molassebeckens von Ostrach 6 (OS6) und Pfullendorf 15 (PD15) vor (Fig. 8-5). Beide δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaare sind an ¹⁸O und ²H angereichert und kommen bei ähnlicher Mineralisation (TDS = 23 – 24 g/L, vgl. Tab. 8-3) leicht rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie zu liegen. Die Isotopensignatur dieser Keuper-Grundwässer ist praktisch identisch mit derjenigen des Na-SO₄-Typ Grundwassers von Riniken (RIN). Aufgrund der Probenqualität und fehlender Angaben bezüglich anderer Isotope und Edelgase lässt sich aber nicht mehr aussagen, als dass die Isotopensignaturen dieser Na-Cl-Typ Grundwässer konsistent mit deutlich wärmeren Klimabedingungen als den heutigen und denjenigen des Pleistozäns sind.



Fig. 8-5: $\delta^2 H \text{ vs. } \delta^{18} O \text{ von Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer.}$

Eingezeichnet ist die aus den Na-Cl-Typ Grundwässern des Malms südlich der Linie Rhein – Bodensee, den Effinger Schichten und den Birmenstorfer Schichten extrapolierte Mischungskorrelation von brackisch-marinen und meteorischen Endgliedern.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokale Meteorische Wasserlinie für die Nordschweiz (NCH-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991), diejenige für die Region Jura-Ost (JO-MWL) von Tang (2018) und der Bereich rezenter, oberflächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010).

Offene Rhomben: Molassebecken Süddeutschland.

8.4 Verweilzeiten im Untergrund

8.4.1 Oberflächennahe Grundwässer

Trotz ihrer schon hohen Mineralisation von z.T. weit über 1 g/L (vgl. Kap. 8.2 und Tab. 8-3) weisen die oberflächennahen Ca-SO₄-HCO₃- und Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus den Gesteinen des Keupers im Falten- und Tafeljura aufgrund ihrer hohen ³H-Aktivitäten Verweilzeiten von einigen Monaten bis wenigen Jahren auf (Tab. 8-4). Eine eindeutige Korrelation zwischen mittlerer Verweilzeit und Mineralisation ist aber nicht ersichtlich (vgl. Tab. 8-3 und 8-4). Die Mineralisation dürfte demnach auf lokale Unterschiede in der Mineralogie der durchflossenen Lithologien (vgl. Tab. 8-2) zurückzuführen sein.

8.4.2 Tiefe Grundwässer

Für die tiefen Na-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Tafeljura und dem Molassebecken weisen die Werte der radiogenen Isotope konsistent mit den Edelgasgehalten, der Mineralisation und den $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaaren auf sehr lange mittlere Verweilzeiten hin.

Für das Na-SO₄-Typ Grundwasser aus der Sondierbohrung Benken (BEN) im Molassebecken kann aufgrund der unter der Nachweisgrenze liegenden ³H- und ¹⁴C-Aktivitäten, dem hohen He-Gehalt ($2.07 \times 10^{-4} \operatorname{ccSTP/g}$), der hohen Mineralisation (TDS = 10 g/L), der stabilen Isotope von Wasser und der Edelgas-Infiltrationstemperatur eine mittlere Verweilzeit von minimal 25'000 Jahren und maximal ca. 2.6 Millionen Jahren abgeschätzt werden (Waber et al. 2002). Dabei beruht letzterer Wert auf der Annahme der Direktinfiltration in die Gesteine des Keupers am südöstlichen Rand des Schwarzwald-Kristallins resp. deren dortigen Freilegung an die Oberfläche.

Für das höher mineralisierte, Cl-reichere Na-SO₄-Typ Grundwasser aus der Sondierbohrung Riniken (RIN) im Tafeljura lässt sich der niedrige gemessene ¹⁴C_{DIC}-Wert auf eine Kontamination mit Bohrspülung zurückführen (Pearson et al. 1991). Die Grundwasserprobe stellt somit eine Mischung einer jungen (< 10 %) und alten Komponente dar. Konsistent mit den anderen Isotopendaten, dem hohen He-Gehalt ($1.26 \times 10^{-4} \operatorname{ccSTP/g}$), der hohen Mineralisation (TDS = 15.5 g/L) lässt sich eine mittlere Mindestverweilzeit von > 17'000 Jahren abschätzen (Pearson et al. 1991). Die stabilen Isotope von Wasser und der He-Gehalt deuten jedoch für die alte Komponente auf eine deutlich längere, absolut aber nicht weiter bestimmbare Verweilzeit und eine vor-pleistozäne Infiltration im Pliozän hin.

Auch für das hoch-saline, Cl-reichere Na-SO₄-Typ Grundwasser von Beznau (BEZ) weisen die Messwerte von ³H und ¹⁴C_{DIC} (Tab. 8-4) auf eine Zwei-Komponenten-Mischung von Bohrspülung und Formationswasser hin (Pearson et al. 1991). Die aufgrund der Mineralisation (TDS = 14.7 g/L) und des δ^{18} O-Werts abgeschätzte mittlere Verweilzeit der alten Komponente beträgt dabei sicher mehr als 11'700 Jahren, d.h. eine Infiltration vor der letzten Eiszeit (Pearson et al. 1991). Eine genauere Angabe lässt sich infolge fehlender weiterer Daten nicht machen.

Für die tiefen Na-Cl-Typ Grundwässer aus den Gesteinen des Keupers im schweizerischen und süddeutschen Molassebecken liegen weder Messungen von radiogenen Isotopen noch Edelgasen vor, welche eine mittlere Verweilzeit abschätzen liessen. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der daraus ableitbaren hydochemischen Entwicklung dieser Wässer muss – unterstützt durch die limitierten Analysen von δ^{18} O und δ^{2} H – für diese Grundwässer von einer sehr langen mittleren Verweilzeit im Untergrund ausgegangen werden, welche sich zumindest für die älteste Komponente über Millionen von Jahren erstreckt.

Tab. 8-4: Isotopendaten und Alterszusammensetzung der Grundwässer aus dem Keuper.

Verweilzeiten für oberflächennahe Grundwässer aus Biehler et al. (1993) und Tang (2018) und für tiefe Grundwässer aus Pearson et al. (1991) ausser für Benken (Waber et al. 2002). MVZ: Mittlere Verweilzeit, EM: Exponentialmodell. Analysewerte in Klammern *kursiv* sind von mangelnder Qualität (starke Kontamination mit Bohrspülung) und nur mit Vorbehalt weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellen- code	Datum	Hε	н	Anteil junges	MVZ (EM)	8 ¹³ C	14C	н	Anteil altes	¹⁴ C- Verweil-	δ ² H	δ ¹⁸ Ο
					GW					GW	zeit		
			[TU]	[%]	[a]	[‰ VPDB]	[% me	od.]	[%]	[a]	[%0 VSN	10W]
Oberflächennahe Grundwässer													
Faltenjura													
Bözbergtunnel SBB: 59 m ab SP	BÖZk	24.02.1983	86	6.3	100	12				0		-71.7	-10.37
Eptingen: Mineralqu. Melsten	EPT	16.07.1981	129.8	8.5	100	10 - 15	-3.6	122	0.9	0		-72.5	-10.09
Lostorf: Subtherm. Gipsquelle	LOG	16.08.1985	26.7	1.9	ż	ż				ċ		-70.8	-10.11
Münzlishausen: Qu. Gipsgrueb	MÜG	23.07.1979	23		100	ż				0		-61.9	-9.7
Schinznach-Dorf: Mineralqu.	SDM	23.07.1981	64.2	4.3	100	0 - 3				0		-69.7	-9.73
Zeihen: Chillholzquelle B	ZEC	15.07.1981	125.1	8.4	100	10 - 15				0		-71.9	-10.18
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)													
Gansingen: Büren Mülimatt	GANQ30	14.09.2017	7.1	0.6	100	< 5				0		-67.3	-9.43
Laufenburg: Salzhalde	LAUQ43	14.09.2017	7	0.9	100	< 5				0		-67.6	-9.49
Magden: Magdalenaquelle	MAM	25.11.1981	57.1	3.9	100	0 - 3				0		-64.4	-9.01
Sissach: Mineralquelle	SIS	17.07.1981	75.4	5.2	100	3 - 4				0		-67.5	-9.29
Wintersingen: Mineralquelle	MIN	17.07.1981	94.4	6.2	100	7				0		-68.2	-9.43
Tiefe Grundwässer													
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)													
Beznau: Bohrung NOK 7904	BEZ	14.01.1980	(2.6)	(3.9)	ć		-6.4	< 4.7		ć	2 Komp.		-8.77
Riniken: Sondierbohrung	RIN	25.07.1983	< 1.2		< 10		-8.2	3.35	0.3	> 90	> 17'000	-41.2	-6.43
Molassebecken													
Benken: Sondierbohrung	BEN-K1	06.02.1999	< 0.6	0.6	0		-8.3	< 0.5	0.5	100	> 25'000	-63.2	-9.53
Berlingen: Erdölbohrung 1	BERk	25.08.1964											
Molassebecken Süddeutschland													
Ostrach 6	OS6	09.12.1982										(-41.7)	(-6.12)
Pfullendorf 15	PD15	02.02.1982										(-40.3)	(-5.9)

8.5 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

Der Chemismus und die Zusammensetzung der Isotope weist für die oberflächennahen Ca-SO₄-HCO₃- und Ca-SO₄-Typ Grundwässer und die tiefen Na-SO₄- und Na-Cl-Typ Grundwässer auf ganz charakteristische und eigenständige Entwicklungen hin. Ein direkter Zusammenhang, d.h. eine kontinuierliche Entwicklungsreihe, wird durch die vorhandenen Daten nicht oder nur beschränkt aufgezeigt. Der Grund dafür liegt einerseits in den komplizierten hydraulischen Verhältnissen in diesen vorwiegend terrestrisch gebildeten, fluvial-lakustrinen Sedimentabfolgen (z.B. durchlässige Flussrinnen vs. wenig durchlässige Schwemmebenen) und den grossen mineralogischen Unterschieden (vgl. Tab. 8-2) der durchflossenen Lithologien und deren regionalem Auftreten.

Die oberflächennahen Ca-SO₄-HCO₃- und Ca-SO₄-Typ Grundwässer stammen vor allem aus dem Gipskeuper und sind durch Gipslösung charakterisiert (Fig. 8-6), wobei die Grundwässer aus dem Tafeljura generell etwas weiter entwickelt erscheinen. Die Mehrzahl der Grundwässer, v.a. diejenigen des Ca-SO₄-Typs, hat dabei trotz ihrer kurzen mittleren Verweilzeit im Untergrund schon ein Gleichgewicht mit Gips und auch Cölestin erreicht (Fig. 8-7 und 8-8). Die in den Proben durchweg erhöhten Mg-Gehalte deuten auch auf eine substanzielle Dolomitlösung hin. In den Proben, welche Gips-führende Lithologien durchfliessen, geschieht dies durch Dedolomitisierung, d.h. durch eine einhergehende Lösung von Gips und Dolomit unter gleichzeitiger Ausfällung von Calcit (Gips + Dolomit = Calcit + $2Mg^{2+}$ + SO₄²⁻). Dabei gleichen sich die Grundwasserzusammensetzungen langsam auch dem Gleichgewicht mit Dolomit an (Fig. 8-9).



Fig. 8-6: Ca vs. SO₄ in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer.Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.

Interessanterweise haben gerade die Proben aus dem Gipskeuper im Faltenjura mit abgeschätzten, eher längeren berechneten Verweilzeiten (Bözbergtunnel, BÖZk; Eptingen, EPT; vgl. Tab. 8-4) das Gleichgewicht mit Gips und Cölestin noch nicht erreicht (Fig. 8-7 und 8-8). Dies könnte bei den auch für die 1980er Jahre hohen ³H-Aktivitäten einerseits auf eine Überschätzung der Verweilzeiten zurückzuführen sein. Andererseits könnten der berechneten Untersättigung mit Gips und Cölestin auch lokale lithologische Unterschiede zu Grunde liegen, wie es durch die niedrigeren Gehalte an SO₄ (Fig. 8-6) angezeigt wird. Diese Grundwässer sind vorwiegend durch Calcit- und Dolomitlösung geprägt, ohne dass sie dabei ein Gleichgewicht mit Dolomit schon erreicht hätten (Fig. 8-9). Entsprechend der Isotopenzusammensetzung von gelöstem SO₄ im Mineralquellwasser von Melsten (Eptingen, EPT) haben sie dieses aber ebenfalls aus Sulfatmineralen des Keupers aufgenommen (Fig. 8-10). Beim subthermalen Grundwasser der Gipsquelle Lostorf (LOG) dürfte zusätzlich die Reduktion von SO₄ zur berechneten Untersättigung mit Gips führen, wie es durch das sehr negative Redoxpotenzial angezeigt wird.

Die tiefen Na-SO₄-Typ Grundwässer von Beznau (BEZ) und Riniken (RIN) aus dem Tafeljura und der Vorfaltenzone und von Benken (BEN) aus der Stubensandstein-Formation des schweizerischen Molassebeckens zeichnen sich insbesondere durch hohe Gehalte an Na und den eigenständigen Verhältnissen von Na/SO₄, Ca/SO₄, Mg/SO₄ sowie Na/Cl, Na/Br und Br/Cl aus. Wie schon in Traber et al. (2002) diskutiert, wird dabei durch die Elementkonzentrationen, Ionenverhältnisse und Isotope für das Tiefengrundwasser von Benken (BEN) im Molassebecken eine andere Entwicklung angezeigt als für die beiden Cl-reicheren Tiefengrundwässer von Beznau (BEZ) und Riniken (RIN) im Tafeljura.

Alle drei salinen Na-SO₄-Typ Grundwässer haben ein chemisches Gleichgewicht mit Dolomit und Cölestin erreicht, während nur die Cl-reicheren Tiefengrundwässer von Beznau und Riniken auch im Gleichgewicht mit Gips sind (Fig. 8-7 bis 8-9). Entsprechend der Isotopenzusammensetzung stammt das gelöste SO₄ in den Grundwässern von Benken und Riniken aus Sulfatmineralen des Keupers (Fig. 8-10). Für das Grundwasser von Benken weist auch das ^{87/86}Sr-Isotopenverhältnis auf eine Aquifer-interne Herkunft des gelösten Sr hin (vgl. Waber et al. 2002).



 Fig. 8-7: Sättigungsindex von Gips vs. SO₄ in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer.
Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben; der graue Bereich zeigt die kumulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand.



Fig. 8-8: Sättigungsindex von Cölestin vs. SO₄ in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer.
Legende s. Fig. 8-7.



Fig. 8-9: Sättigungsindex von Dolomit (geordnet) vs. SO₄ vs. in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer. Legende s. Fig. 8-7.



 $\begin{array}{ll} \mbox{Fig. 8-10:} & \delta^{34}S_{SO4}\ vs.\ \delta^{18}O_{SO4}\ in\ den\ Grundwässern\ aus\ dem\ Keuper-Aquifer. \\ & \mbox{Bereiche\ für\ mineralisches\ und\ sekundäres\ Sulfat:\ Balderer\ et\ al.\ (1991a),\ Meier\ (2011)\ und\ Bernasconi\ et\ al.\ (2017). \end{array}$

Andere Prozesse als die einer vollständig ablaufenden Dedolomitisierung müssen aber für die hohen SO₄-Gehalte, die Na/SO₄-Verhältnisse und die Beziehungen Na – Cl – Br verantwortlich sein. Die Na/Cl-Verhältnisse liegen in allen Proben über demjenigen von Meerwasser, am deutlichsten im Tiefengrundwasser von Benken (BEN, Fig. 8-11). Demgegenüber liegen die Br/Cl-Verhältnisse für die Grundwässer von Benken und Beznau (BEZ) unterhalb demjenigen von Meerwasser, während sich dasjenige im Grundwasser von Riniken (RIN) dem Meerwasserverhältnis angleicht. (Fig. 8-12). Thermodynamische Modellrechnungen zeigen, dass die hohen Na- und SO₄-Gehalte im Grundwasser von Benken durchaus durch Ionenaustausch von Erdalkalien gegen Alkalien und eine bis zur Vollständigkeit ablaufende Dedolomitisierung erklärt werden können (Traber et al. 2002). Ein solcher Austausch könnte zum Beispiel während der Interaktion des Grundwassers mit den in Benken der Stubensandstein-Formation überlagernden, marinen Knollen-/Dolomitmergeln stattfinden.

Für die Cl-reichen, salinen Na-SO₄-Typ Keuper-Grundwässer von Riniken (RIN) und Beznau (BEZ) weisen die Beziehungen zwischen Na, Cl und Br und anderen Ionenverhältnissen auf zusätzliche Prozesse hin. Traber et al. (2002) diskutieren diesbezüglich einen möglichen Einfluss von (modifiziertem) Meerwasser z.B. aus dem zentralen Bereich des Molassebeckens. Für das Grundwasser von Rinken erscheint eine Beimischung von Meerwasser aufgrund der Beziehungen zwischen Na, Cl und Br allein noch möglich, während für das Grundwasser von Beznau das Br/Cl-Verhältnis gegen eine solche Beimischung spricht. Zudem weisen beide Grundwässer gegenüber Meerwasser deutlich erhöhte Gehalte von I, Li und B auf, deren Herkunft u.a. typisch für Evaporitgesteine ist. Die Mineralisation der Keuper-Grundwässer von Riniken und Beznau dürfte demzufolge eher durch die im Keuper-Aquifer stattfindenden Reaktionen der Dedolomitisierung, Lösung von Al-Silikaten und Kationenaustausch und einem kleinen Beitrag von Salz-lösung resp. Eintrag von durch Salzlösung geprägtem Porenwasser (s. unten) stattgefunden haben.

Andererseits weisen die Isotopensignaturen im Grundwasser von Riniken auf eine sehr lange Verweilzeit und eine in der Region Riniken - Beznau deutlich herabgesetzte Grundwasserzirkulation in den Gesteinen des Keupers hin (vgl. Kap. 8.4 und Traber et al. 2002). Die Aufsalzung der Clreichen, salinen Na-SO4-Typ Grundwässer von Riniken und Beznau könnte demnach auch durch lang andauernden Austausch mit Porenwasser aus den im Hangenden vorhandenen, marinen Sedimenten des Lias und Doggers und den Evaporiten im liegenden Gipskeuper (resp. Bänkerjoch-Formation) in Zusammenhang stehen. Interessant ist dabei, dass in der Sondierbohrung Riniken zwischen Porenwasser im Opalinuston und Lias und den Gesteinen des Keupers innerhalb der Unsicherheiten kaum mehr ein Konzentrationsgradient für Cl zu erkennen ist (Meier & Mazurek 2011). Dies könnte bedeuten, dass sich die Zusammensetzung der praktisch stagnierenden Tiefengrundwässer von Riniken und Beznau derjenigen des Porenwassers in den überlagernden, marinen Sedimenten angepasst hat und ihre Cl-Salinität von diesen Porenwässern erhalten hat. Demgegenüber ist in der Sondierbohrung Benken ein sehr ausgeprägter Gradient in der Cl-Konzentration und den δ^{18} O-Werten des Porenwassers vom Opalinuston bis zum Na-SO₄-Typ Grundwasser im Keuper vorhanden (Waber et al. 2003). Modellrechnungen zeigen, dass der Austausch zwischen Porenwasser und Grundwasser rein durch diffusiven Austausch erklärt werden kann und die Aufbauzeit des heute beobachteten Konzentrationsverlaufs für Cl und δ^{18} O im Bereich von 0.5 – 1 Ma liegt (Gimmi & Waber 2004, Gimmi et al. 2007). Gegenüber der Region Riniken – Beznau würde dies heissen, dass in der Region Benken über die letzten 0.5 – 1 Ma eine aktivere Grundwasserzirkulation stattgefunden hat, welche zwar Ionenaustausch mit marinen Sedimenten zuliess, aber die aus diesen diffusiv eingeführten Gehalten an Cl, Br und I (und Teilen von Na) vorwiegend abführte. Eine erhöhte Zirkulation im Keuper der Region Benken ist konsistent mit den dort gemessenen, vergleichsweise hohen Durchlässigkeiten (vgl. Kap. 8.1 und Klemenz et al. 2000).



Fig. 8-11: Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer. Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.



Fig. 8-12: Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Keuper-Aquifer. Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.

Aufgrund der chemischen Entwicklung scheinen sich die tiefen, salinen Na-SO₄-Typ Grundwässer im Keuper-Aquifer also zum grossen Teil in den Lithologien entwickelt zu haben, von welchen sie beprobt wurden. Inwieweit die Entwicklung von der Region Zürcher Weinland zur Region unteres Aaretal zusammenhängt, kann aufgrund des (sehr) kleinen Datensatzes nicht ausgesagt werden. Die Na-SO₄-Typ Grundwässer von Benken, Riniken und Beznau weisen aber chemisch und isotopisch Gemeinsamkeiten auf, welche unter Beimischung einer modifizierten Meerwasserkomponente oder intensivem Austausch mit dem Porenwasser überlagernder Sedimente entlang einer nach Westen gerichteten Wegsamkeit erklärt werden könnten. Alle Daten und Entwicklungsszenarien verlangen aber nach den von den Zusammensetzungen angezeigten Verweilzeiten im Bereich von mindestens mehreren Hunderttausenden von Jahren.

Für die tiefen, salinen bis hoch-salinen Na-Cl-Typ Keuper-Grundwässer in den vorwiegend sandigen Lithologien des Keupers (Schilfsandstein-Formation, Stubensandstein-Formation, Kieselsandstein) im Bodenseegebiet weisen die chemische Zusammensetzung und die wenigen Isotopendaten auf eine langzeitige Isolation gegenüber oberflächennahen Zirkulationssystemen hin. Während Na-Cl-Typ Keuper-Grundwässer mit einer gegenüber Meerwasser geringeren Mineralisation aufgrund ihrer Beziehungen zwischen Na, Cl und Br noch auf die Erhaltung einer (modifizierten) Meerwasserkomponente hinweisen könnten (Fig. 8-11 und 8-12), weisen doch die in allen Na-Cl-Typ Keuper-Grundwässer gegenüber Meerwasser deutlich erhöhten Gehalte von I, Li und B und deren Verhältnisse zu Cl und Br (und wo vorhanden auch andere Spurenelemente wie F) vielmehr in Richtung Salzlösung als Hauptprozess für die Erhöhung der (NaCl-) Mineralisation hin. Dies dürfte besonders auch für die Na-Cl-Typ Keuper-Grundwässer von Pfaffnau-1 (PF1k) und Berlingen-1 (BERk) im schweizerischen Molassebecken zutreffen.

Dabei darf aber nicht ausser Acht gelassen, dass all diese Grundwässer eine sehr lange Entwicklungsgeschichte hinter sich haben. So dürfte eine Interaktion mit mehr oder weniger modifiziertem Meerwasser bis auf die Zeiten während den Versenkungen im Verlauf der Kreide und dem Tertiär (vgl. Mazurek et al. 2006) oder sogar auf die Zeit während der Ablagerung der marinen Sedimente im Hangenden zurückreichen und dementsprechend grosse Unsicherheiten beinhalten. Mit grosser Wahrscheinlichkeit den Prozessen während den Versenkungen zuzuschreiben sind die grossen Schwankungen in den SO₄-Gehalten welche in Zusammenhang mit der Genese der Kohlenwasserstoffe (Öl und Gas) stehen dürften. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und Entwicklungsgeschichte handelt es sich bei den salinen bis hoch-salinen Na-Cl-Typ Keuper-Grundwässern um alte Formationswässer aus stagnierenden Zonen und mit Verweilzeiten im Bereich von mehreren Millionen von Jahren.

9 Muschelkalk-Aquifer

Gemäss heute gültiger stratigraphischer Nomenklatur werden die Muschelkalk-Sedimente (Ladinien – Anisien) in der Nordschweiz neu als Schinznach-Formation ('Oberer Muschelkalk'), Zeglingen-Formation ('Mittlerer Muschelkalk') und Kaiseraugst-Formation ('Unterer Muschelkalk') mit ihren diversen Members und Zonen bezeichnet (Jordan et al. 2016, Pietsch et al. 2016). Die Schinznach-Formation umfasst dabei die früheren Einheiten 'Trigonodus-Dolomit', 'Hauptmuschelkalk' und die früher zum Keuper zugeteilte 'Lettenkohle' (vgl. auch Kap. 8). Die Zeglingen-Formation beinhaltet die früheren Einheiten 'Dolomit der Anhydritgruppe', 'Obere und Untere Sulfatschichten' inklusive dem 'Salzlager', wo dieses vorhanden ist. Die Kaiseraugst-Formation beschreibt das frühere 'Wellengebirge' mit den 'Orbicularis-Mergeln', dem 'Wellendolomit' und den 'Wellenmergeln'. Der besseren Vergleichbarkeit zu älteren Berichten und Dokumentationen halber werden hier die Sedimentablagerungen von Ladinien – Anisien weiterhin als hydrogeologische Einheit '*Muschelkalk-Aquifer*' zusammengefasst und – wo angebracht – auch die alten lithostratigraphischen Bezeichnungen verwendet. Ein (vereinfachter) Umwandlungsschlüssel der alten und heutigen chrono- und lithostratigraphischen Bezeichnungen findet sich in Kap. 3.

Unter dem hydrogeologischen Begriff '*Muschelkalk-Aquifer*' werden hier insbesondere die karbonatischen Abfolgen des Oberen Muschelkalks (Trigonodus-Dolomit und Hauptmuschelkalk bzw. Plattenkalk, Trochitenkalk; Schinznach-Formation gemäss neuer lithostratigraphischer Terminologie), welcher von regionaler Bedeutung ist, zusammengefasst (vgl. Kap. 9.1). Zum Grundwasserleiter des Oberen Muschelkalks werden vielfach auch die Dolomite bzw. Sandsteine des 'Unteren Keupers' (Lettenkohle; vgl. Kap. 8) sowie der Dolomit der Anhydritgruppe des Mittleren Muschelkalks hinzugezählt (Jäckli & Kempf 1972, Geyer et al. 2011).

Hydrochemische Daten von Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer stammen sowohl im Faltenjura, Tafeljura und dem Molassebecken vorwiegend aus den Gesteinen des Oberen Muschelkalks. Aus dem Untersuchungsgebiet liegen gegenüber früheren Arbeiten (Schmassmann et al. 1984, Pearson et al. 1991, Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999, Traber et al. 2002) nur wenige neue Daten aus vorwiegend geothermischen Untersuchungen vor (Tab. 9-1). In der Geothermiebohrung Schlattingen-1 wurden aus dem Trigonodus-Dolomit zwei Wasserproben entnommen. Beide Proben sind stark mit Bohrspülung und Injektionsfluiden kontaminiert und können nicht auf ungestörte In situ-Bedingungen korrigiert werden. Immerhin erlauben die chemisch konservativen Parameter, d.h. die stabilen Isotope von Wasser und die Edelgasgehalte der zweiten Probe, gewisse Aussagen über das In situ-Formationswasser (Waber et al. 2014b).

In den letzten Jahren wurden in Baden-Württemberg im Gebiet nordöstlich Bodensee – Donau – Neckar, welches im Nordosten an das vorliegende Untersuchungsgebiet anschliesst, weitergehende detaillierte hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen durchgeführt (z.B. Hanauer & Söll 2006, Ufrecht 2006, 2018, Ufrecht & Hölzl 2006, Stober & Jodocy 2011, Stober 2013, Stober et al. 2013b). Ufrecht (2018) präsentiert für dieses Gebiet einen umfangreichen hydrochemischen Datensatz, welcher für das regionale hydrogeologische Modell zwischen Albvorland und oberschwäbischem Molassebecken verwendet wurde. Die dort für das vorliegende Untersuchungsgebiet wichtigen Datensätze sind hier berücksichtigt, während die anderen Daten sowie das präsentierte hydrogeologische Modell unterstützend beigezogen werden.

Lokalität	Ort (Kanton (CH) resp.	Stellen- code	La koordi	ge- inaten	Stratigraphie	Entnahme- tiefe	Datum	Referenz	Dater	sätze	Perimet	er Dat qual	tät -
	Bundesland (D), BW: Baden- Württemberg)		Rechts- wert	Hoch- wert		[]			ncu t er- l gänzt	is 2002 i berück- sichtigt	nner-au halb se ha	s- Ib	
Faltenjura											-	-	pret
Alter Hauensteintun.: km 0.975 ab NP	Läufelfingen (BL)	AHTa	632035	248090	Ob. Muschelkalk	ca. 300	19.07.1982	NTB 92-08		×	×	g	atio
Alter Hauensteintun.: km 1.080 ab NP	Läufelfingen (BL)	AHTb	632085	247990	Ob. Muschelkalk	ca. 300	19.07.1982	NTB 92-08		×	×	ಕು	on g
Bad Ramsach: Mineralquelle	Häfelfingen (BL)	RAM	632924	250437	Mittl Muschelkalk	0	10.09.1981	NTB 92-08		×	×	ൽ	gee
Baden: Bären-Karolaquelle	Baden (AG)	BAKA	665918	259256	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ಹ	ign
Baden: Bären-Kesselquelle	Baden (AG)	BABK	665921	259254	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ಕು	iet.
Baden: Grosse Heisse Steinquelle	Baden (AG)	BAGH	665965	259237	Ob. Muschelkalk	0	29.10.1981	NTB 92-08		×	×	ಕು	
Baden: Gr. U. Kl. Heisse Steinquellen	Baden (AG)	BAHS	665965	259237	Ob. Muschelkalk	0	18.08.1982	NTB 92-08		×	×	ಹ	
Baden: Hinterhofquelle	Baden (AG)	BAHH	665921	259278	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ಹ	
Baden: Kleine Heisse Steinquelle	Baden (AG)	BAKH	665966	259233	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ಹ	
Baden: Limmatquelle	Baden (AG)	BALQ	666015	259238	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ы Б	
Baden: Neue Ochsenquelle	Baden (AG)	BANO	665897	259226	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ß	
Baden: Ochsen-Kesselquelle	Baden (AG)	BAOK	665913	259237	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ಹ	
Baden: Ochsen-Paradiesquelle	Baden (AG)	BAOP	665914	259242	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ß	
Baden: Ochsen-Strassenquelle	Baden (AG)	BAOS	665910	259231	Ob. Muschelkalk	0	13.07.1981	NTB 92-08		×	×	б	
Baden: St.Verenaquelle	Baden (AG)	BASV	665950	259239	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ъ	
Baden: Staadhof-Kesselquelle	Baden (AG)	BASK	665985	259239	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ಕು	
Baden: Verenahofquelle	Baden (AG)	BAVH	665934	259243	Ob. Muschelkalk	0	18.08.1982	NTB 92-08		×	×	Б	
Baden: Wälderhutquelle	Baden (AG)	BAWÄ	665949	259250	Ob. Muschelkalk	0	18.08.1982	NTB 92-08		×	×	в	
Baden: Wasserloch Münzlishausen	Baden (AG)	MÜW	663140	258900		0	05.08.1981	NTB 92-08		×	×	ß	
Baden: Witchenquelle	Baden (AG)	BAWI	665925	259267	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	б	
Belchentun.: Weströhre, 932 m ab NP	Eptingen (BL)	BET	628900	246738	Ob. Muschelkalk	> 100	08.04.1965	NTB 92-08		×	×	/'unv./	chl.
Birmensdorf: Bohrung BT 3	Birmenstorf (AG)	BIR	660100	257650	Ob. Muschelkalk	13.0 - 50.5	05.02.1980	NTB 92-08		×	×	/.vnv	chl.
Bözbergtunnel SBB: 204 m ab SP	SchinznDorf (AG)	BÖZa	651910	256695	Ob. Muschelkalk	> 100	24.02.1983	NTB 92-08		×	×	ಹ	
Bözbergtunnel SBB: 282 m ab SP	SchinznDorf (AG)	BÖZb	651840	256750	Ob. Muschelkalk	> 100	06.12.1982	NTB 92-08		×	×	ත	
Densbüren: Felsbohrung Asp	Densbüren (AG)	DEF	646455	255054	Ob. Muschelkalk	77.0 - 125.0	14.07.1981	NTB 92-08		×	×	ත	
Densbüren: Qu. beim Rest. Jura Asp	Densbüren (AG)	DEJ	646030	254930	Ob. Muschelkalk	0	14.07.1981	NTB 92-08		×	×	ಕು	
Ennetbaden: Allgemeine Quelle	Ennetbaden (AG)	ENA	666074	259262	Ob. Muschelkalk	0	08.07.1981	NTB 92-08		×	×	ಕು	
Ennetbaden: Schwanenquelle, aussen	Ennetbaden (AG)	ENS	666060	259212	Ob. Muschelkalk	0	01.06.1982	NTB 92-08		×	×	gı	
Ennetbaden: Schwanenquelle, innen	Ennetbaden (AG)	ENS	666060	259212	Ob. Muschelkalk	0	18.08.1982	NTB 92-08		×	×	ß	
Erlinsbach: Lorenzenbad-Quelle	Erlinsbach (AG)	LOR	641930	252120	Ob. Muschelkalk	0	11.09.1981	NTB 92-08		×	×	ಕು	
Hauensteinbasistun.: km 6.030 ab NP	Lostorf (SO)	HBTa	635535	248790	Ob. Muschelkalk	ca. 400	20.07.1982	NTB 92-08		×	×	ಮ	
Hauensteinbasistun.: km 5.930 ab P	Lostorf (SO)	HBTb	635510	248885	Ob. Muschelkalk	ca. 400	06.06.1984	NTB 92-08		×	×	/.vnv	chl.
Hauensteinbasistun.: km 5.896 ab NP	Lostorf (SO)	HBTc	635505	248920	Ob. Muschelkalk	ca. 400	20.07.1982	NTB 92-08		×	×	ත	
Hauensteinbasistun.: km 5.174 ab NP	Wisen (SO)	HBTd	635330	249620	Ob. Muschelkalk	ca. 400	20.07.1982	NTB 92-08		×	×	ත	
Hauensteinbasistun.: km 5.085 ab NP	Wisen (SO)	HBTe	635305	249710	Ob. Muschelkalk	ca. 400	11.11.1982	NTB 92-08		×	×	Б <u>а</u>	

Tab. 9-1: Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Muschelkalk.

Qualität der Daten: gut = alle Parameter für Interpretation geeignet; mit Vorbehalt (m.V.) = chemisch kon-servative Elemente und Isotope für Interpretation geeignet reaktive Elemente und Isotope nur semi-

Lokalität	Ort (Kanton (CH) resn	Stellen- code	Lag koordi	çe- naten	Stratigraphie	Entnahme- tiefe	Datum	Referenz	Date	nsätze	Perime	ter	Daten- qualität
	Bundesland (D), BW: Baden- Württemberg)		Rechts- wert	Hoch- wert		[ш]			neu 1 er- gänzt	bis 2002 i berück- sichtigt	halb h	tus- ser- alb	
Faltenjura – (Fortsetzung)									,	'	-	-	
Hauensteinbasistun.: km 5.040 ab NP	Wisen (SO)	HBTf	635295	249750	Ob. Muschelkalk	ca. 400	20.07.1982	NTB 92-08		×	×		gut
Hausen: Bohrung HH 1	Hausen (AG)	HAI	657836	256939 1	rigDolAnhydritgr.	285.0 - 408.0	14.04.1983	NTB 92-08		×	×		m.V.
Küttigen: Fischbachquelle	Küttigen (AG)	KÜF	645040	253540	Ob. Muschelkalk	0	10.09.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Lostorf: Bohrung 1	Lostorf (SO)	L01	637729	249324	Ob. Muschelkalk	12.0 - 22.0	13.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Lostorf: Bohrung 3, oberer Aquifer	Lostorf (SO)	L030	637326	249242	Ob. Muschelkalk	247.0 - 363.0	04.04.1972	NTB 92-08		×	×		gut
Lostorf: Bohrung 3, unterer Aquifer	Lostorf (SO)	LO3u	637326	249242	Ob. Muschelkalk	534.0 - 584.0	16.08.1982	NTB 92-08		×	×		gut
Lostorf: Bohrung 4, oberer Aquifer	Lostorf (SO)	L04	637322	249235	Ob. Muschelkalk	254.0 - 280.0	16.08.1982	NTB 92-08		×	×		gut
Meltingen: Mineralquelle 2	Meltingen (SO)	MEL2	611560	248300	Ob. Muschelkalk	0	08.09.1981	NTB 92-08		×		×	gut
Meltingen: Mineralquelle 3	Meltingen (SO)	MEL3	611530	248405	Ob. Muschelkalk	0	09.09.1981	NTB 92-08		×		×	gut
Oberdorf: Bohrung 92.J.1	Oberdorf (BL)	0D1	623248	249274	Ob. Muschelkalk	65.7 - 120.0	24.11.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Oberdorf: Bohrung 92.J.2	Oberdorf (BL)	OD2	623727	249323	Ob. Muschelkalk	61.0 - 136.0	09.02.1984	NTB 92-08		×	×		gut
Oberdorf: Mineralquelle	Oberdorf (BL)	ODM	623494	248637	Mittl. Muschelkalk	0	16.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Oberhof: Felsbohrung Hurstet	Oberhof (AG)	HHO	642814	254407	Ob. Muschelkalk	19.3 - 56.5	10.09.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Reuss: Uferquelle Bolleren	Birmenstorf (AG)	BIR	659920	257670	Ob. Muschelkalk	0	17.02.1982	NTB 92-08		×	×		gut
Reuss: Uferquelle Gipsmühle	Windisch (AG)	WIR	659530	257200	Ob. Muschelkalk	0	17.02.1982	NTB 92-08		×	×		gut
Rohr: Quelle NW Dorf	Rohr (SO, CH)	ROH	638740	251360	Ob. Muschelkalk	0	13.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
SchinznBad: Bohr. S2 (neue Fass.)	SchinznBad (AG)	SBA-SB2	654738	256518	Ob. Muschelkalk	67.5 - 90.0	30.10.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Schinznach-Bad: Bohrung S3	SchinznBad (AG)	SBA-S3	654769	256187	Ob. Muschelkalk	321 - 415	13.02.2004	Magma 2004	×		×		gut
SchinznBad: Brunnen Badschachen	SchinznBad (AG)	SBA-BD	654713	257088	Ob. Muschelkalk		09.02.1984	NTB 92-08		×	×		gut
SchinznBad: Thermalwasserbrunnen	SchinznBad (AG)	SBA	654743	256594	Ob. Muschelkalk		17.08.1982	NTB 92-08		×	×		gut
SchinznDorf: Warmbachquelle Ost	SchinzDorf (AG)	WAO	652645	255170	Ob. Muschelkalk	0	17.02.1982	NTB 92-08		×	×		gut
SchinznDorf: Warmbachquelle West	SchinzDorf (AG)	WAW	652635	255170	Ob. Muschelkalk	0	23.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Schinznach-Dorf: Weisse Trotte	SchinzDorf (AG)	SHDQ34	653755	256685	Hauptmuschelkalk	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×		gut
Windisch: Bohrung BT 2, Mülligen	Windisch (AG)	W12	659490	257200	Ob. Muschelkalk	22.0 - 72.0	16.02.1982	NTB 92-08		×	×	_	gut
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)													
Arishof: Feldschl. Bohr. Weierboden	Arisdorf (BL)	ARI	624668	260888	Ob. Muschelkalk	230.0-300.0	25.02.1987	NTB 92-08		×	×		gut
Beznau: Bohrung NOK Nr. 7904	Döttingen (AG)	BEZ	659491	267242	Ob. Muschelkalk	203.0-321.8	22.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Sondierbohrung Böttstein	Böttstein (AG)	BOE	659340	268556	FrigDolTroch.kalk	123.2-202.5	01.11.1982	NTB 91-30		×	×		gut
Frenkendorf: Bohrung 34.J.1	Frenkendorf (BL)	FRE	621042	262365	Ob. Muschelkalk	232.0-308.0	08.02.1984	NTB 92-08		×	×		gut
Itingen: Bohrung 59.Z.2 (IT 1)	Itingen (BL)	ITI	625924	257924	Ob. Muschelkalk	252-310	30.09.1998	Här. etal. 2002	×		×		gut
Kaisten: Felsbohrung Breitematt	Kaisten (AG)	KAF	645988	264509	Ob. Muschelkalk	20.71-66.71	15.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Kaisten: Tuttigrabenquelle	Kaisten (AG)	KAT	646500	265530	Ob. Muschelkalk	0	15.07.1981	NTB 92-08		×	×		gut
Leuggern: Sondierbohrung	Leuggern (AG)	LEU	657634	271208	TrigDol Anh.gr.	53.5-96.4	18.07.1984	NTB 92-08		×	×		gut
Magden: Feldschlösschen Bohr. Eich	Magden (AG)	MAE	627656	262757	Ob. Muschelkalk	192.0-248.0	06.11.1989	NTB 92-08		×	×	_	gut

Tab. 9-1: (Fortsetzung)

199

Lokalität	Ort	Stellen-	La		Stratigraphie	Entnahme-	Datum	Referenz	Dater	ısätze	Perimeter	Daten-
	(Kanton (CH) resp.	cone	kooru	naten		neie					-	quantat
	Bundesland (D),		Rechts-	Hoch-		[m]			neu	ois 2002	inner- aus-	
	BW: Baden- Württemberg)		wert	wert					er- gänzt	berück- sichtigt	halb ser- halb	
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone) – (Foi	rtsetzung)										-	
Magden: Feldschlöss. Bohr. Falke 2	Magden (AG)	MAF	628092	263210	Ob. Muschelkalk	165.5-240.0	25.11.1985	NTB 92-08		×	×	gut
Magd.: Feldschlöss. Bohr. Stockacher	Magden (AG)	MAS	629176	263653	Ob. Muschelkalk	200.2-272.8	28.10.1986	NTB 92-08		×	×	gut
Magden: Feldschlöss. Bohr. Weiere	Magden (AG)	MAW	628724	262820	Ob. Muschelkalk	213.5-285.0	09.05.1985	NTB 92-08		×	×	gut
Oberhallau: EWS Ufem Rohr	Oberhallau (SH)	OHA	677800	284300	Trigonodus-Dolomit		26.05.2005	Kt. SH 2009	×		×	gut
Olsberg: Feldschlöss. Bohr. Wangliste	Olsberg (AG)	OLS	626494	263748	Ob. Muschelkalk	80.0-158.0	09.11.1983	NTB 92-08		×	×	gut
Pratteln: Bohrung 41.J.8	Pratteln (BL)	PRA	620736	264539	Ob. Muschelkalk	54.4-123.5	07.02.1984	NTB 92-08		×	×	gut
Riniken: Sondierbohrung	Riniken (AG)	RIN	656604	261900	Trigonodus-Dolomit	617.3-696.0	17.08.1983	NTB 92-08		×	×	gut
Siblingen: Sondierbohrung	Siblingen (SH)	SIB	680090	286693	Trigonodus-Dolomit	171.1-196.0	26.09.1988	NTB 92-08		×	×	gut
Sulz: Salzkanal	Sulz (AG)	SUK	649580	266140	Mittl. Muschelkalk	0	12.07.1973	NTB 92-08		×	×	gut
Trasadingen: Grundwasserbohrung	Trasadingen (SH)	TRA	674231	280264	TrigDol Troch.kalk	116 - 160	20.07.1998	B & B. 1999		×	×	gut
Tuttlingen	Tuttlingen (BW)	TUTT	702603	315939	Mittl. & Ob. Muschel- kalk	580.7 - 644.3	09.11.1998	Grimm et al. 2005		×	×	gut
Wil: Ruchbüel	Wil (AG)	METQ40	653187	266205	Trigonodus-Dolomit	0	14.09.2017	Tang 2018	* ×		×	gut
Zeiningen: Feldschlöss. Bohr. Grändel	Zeiningen (AG)	ZEI	632760	266446	Ob. Muschelkalk	232.0 - 300.5	11.11.1986	NTB 92-08		×	×	gut
Zurzach: Thermalwasserbohrung 3	Zurzach (AG)	ZU3	663742	271482	Ob. Muschelkalk	211.0 - 279.0	13.04.1980	NTB 92-08		×	×	gut
Molassebecken												
Sondierbohrung Benken	Benken (ZH)	BEN-MK2	691016	277853	Trigonodus-Dolomit	813.0 - 826.0	12.04.1999	Vab. e.a. 2002		×	×	gut
Berlingen: Erdölbohrung 1	Berlingen (TG)	BERm	719685	280195	Trigonodus-Dolomit	2174.6 - 2189.7	10.09.1964	NTB 92-08		×	×	m.V.
Fronhofen 20	Fronhofen (BW)	FH20	748888	302588	Trigonodus-Dolomit	1931 - 1944	03.10.1985	(×	×	unv./schl.
Fronhofen 3	Fronhofen (BW)	FH3	755253	305502	Trigonodus-Dolomit	1964 - 1976	15.09.1964	666		×	×	m.V.
Fronhofen 4	Fronhofen (BW)	FH4	754158	305720	Trigonodus-Dolomit	2023 - 2030	19.06.1965	Įu		×	×	m.V.
Fronhofen 5	Fronhofen (BW)	FH5	752133	304660	Trigonodus-Dolomit	1953.2 - 1987	18.12.1965	euta		×	×	m.V.
Fronhofen 7	Fronhofen (BW)	FH7	749666	302690	Trigonodus-Dolomit	1872 - 1878.7	02.09.1966	ອວບເ		×	×	m.V.
Illmensee 1	Illmensee (BW)	IL1	746586	300133	Trigonodus-Dolomit	2028 - 2045	21.10.1966	lo2		×	×	m.V.
Illmensee 5	Illmensee (BW)	IL5	747938	301967	Melser Sandstein?	2089.3 - 2095.3	20.10.1980	29 I		×	×	m.V.
Liggersdorf 1	Liggersdorf (BW)	LD1	725624	305964	Trigonodus-Dolomit	1205.5 - 1206	29.11.1965	เอเน		×	×	m.V.
Owingen 1	Owingen (BW)	OW1	731141	296141	Trigonodus-Dolomit	1471.7 - 1483	28.02.1970	əiß		×	×	unv./schl.
Owingen 1	Owingen (BW)	OW1	731141	296141	TrigDolMels. Sdst.	1598.6 - 1610	04.03.1970	[×	×	m.V.
Pfaffnau: Erdölbohrung 1	Pfaffnau (LU)	PF1m	632708	231789	Ob. Muschelkalk	1542.7 - 1558.5	01.11.1963	NTB 92-08		×	×	m.V.
Pfullendorf 5	Pfullendorf (BW)	PD5	736553	313416	Trigonodus-Dolomit	1177 - 1180.5	23.10.1963	Biehler &		×	×	
								Schn. 1999				m.V.
Schaffsheim: Sondierbohrung	Schafisheim (AG)	SHA	653632	246757	TrigDolHauptmkk.	1227.8 - 1239.0	17.02.1984	NTB 92-08		×	×	gut
Schlattingen: Geothermiebohr. SLA-1	Schlattingen (TG)	SLA	699380	281630	TrigDolHauptmkk.	1112.7-1184.7	19.06.2012	Waber et al. 2014b	×		×	kont/schl.
Weiach: Sondierbohrung	Weiach (ZH)	WEI	676750	268620	TrigDolHauptmkk.	822.0 - 896.1	04.04.1983	NTB 92-08		×	×	gut

Tab. 9-1: (Fortsetzung)

Der Datensatz aus dem Muschelkalk umfasst 25 Lokalitäten mit oberflächennahen Grundwässern (20 im Faltenjura, 5 im Tafeljura) und 70 Lokalitäten mit tiefen Grundwässern (36 im Faltenjura, 18 im Tafeljura, 16 im Molassebecken, wovon 6 in der Schweiz; vgl. Tab. 9-1, 9-3 und 9-4 sowie Beil. 9.1). Bei den 10 Lokalitäten aus dem süddeutschen Molassebecken handelt es sich wiederum v.a. um Erdölprospektionsbohrungen, die während der 1960er Jahre abgeteuft wurden (vgl. auch Kap. 7 und 8). Auch für den Muschelkalk existieren von diesen Bohrungen z.T. mehrere Analysen von leicht unterschiedlichen Tiefenintervallen. Ähnlich wie in den darüber liegenden Einheiten sind die Grundwasserdaten aus den Erdölbohrungen meist unvollständig und wegen offensichtlicher Beeinflussungen durch den Bohrprozess meist von fraglicher Qualität (vgl. Biehler & Schneemann 1999). Sie erlauben deshalb nur limitierte Aussagen bezüglich der Zusammensetzung des In situ-Formationswassers.

Im Folgenden sollen basierend auf den Kriterien von Vollständigkeit und Qualität ausgewählter Analysen die wichtigsten Eigenschaften der Grundwässer im Muschelkalk-Aquifer in Bezug auf ihre regionale Verbreitung zusammengefasst werden. Die Beschreibung und Interpretation der Daten lehnen sich dabei aufgrund der wenigen neuen Proben weitgehend an diejenigen von Pearson et al. (1991), Biehler et al. (1993) und Traber et al. (2002).

9.1 Hydrogeologie

9.1.1 Geologischer Hintergrund

Der aus Karbonaten und Evaporiten aufgebaute Muschelkalk besitzt im Untersuchungsgebiet eine flächenhafte Verbreitung, wobei die Mächtigkeiten in Richtung Alpen leicht abnehmen. Das Auftreten von Sandsteinen im Unteren Muschelkalk (Basissand bzw. Melser Sandstein) beschränkt sich auf den Bereich des südlichen Molassebeckens (Büchi et al. 1965b: Figur 5, Geyer & Gwinner 1991: Abbildung 31, Geyer et al. 2011: Abbildung 52).

Als Grundwasserleiter von überregionaler Bedeutung sind insbesondere die karbonatischen Abfolgen des Oberen Muschelkalks, d.h. des Trigonodus-Dolomits und Hauptmuschelkalks (Platten- und Trochitenkalk) nach herkömmlicher Nomenklatur (heute Schinznach-Formation). All diese Einheiten sind von Dolomiten und Kalken dominiert, wobei diese auch Anhydrit führen (bzw. führten) und untergeordnet mergelige und tonige Lagen auftreten (Tab. 9-2). Die Wasserführung in diesen Lithologien hängt einerseits von der Vernetzung des Porenraums - insbesondere der sekundären Lösungsporen - und der Intensität der Klüftung und in oberflächennahen Gebieten von teilweiser Verkarstung ab. Aufgrund von regionalen detaillierten Untersuchungen der Petrographie, Zusammensetzung der stabilen Isotope, Fluideinschlüsse und radiometrischen Datierungen verbinden Aschwanden et al. (2019a und b) die Entstehung des sekundären, verbundenen Porenraums in diesen Gesteinen von bis zu 15 Vol.-% mit der Lösung von Anhydrit in der Zeit vom späten Eozän bis zum mittleren Miozän. Unter den zu dieser Zeit anderen hydrogeologischen Bedingungen und verursacht durch tektonische Aktivität (Hebung des Grundgebirges) stiegen ursprünglich ins Kristallin infiltrierte Grundwässer entlang von Störungen in den Muschelkalk auf, was zur Lösung der Sulfatminerale im Gesteinsverband und Umlagerung der Karbonatphasen führte. Gemäss diesen Autoren stellte sich die heutige hydrogeologische Situation, d.h. vorwiegend Direktinfiltration in den aufgeschlossenen Muschelkalk in der Südostabdachung des Schwarzwald-Kristallins, ab dem späten Miozän bis zum frühen Pliozän ein.

Der Mittlere Muschelkalk besteht aus dem Dolomit der Anhydritgruppe, den Sulfatschichten und regional begrenzt dem Salzlager (heute Zeglingen-Formation). Die hier dominierenden Lithologien beinhalten Dolomite, Evaporite, Mergel und Tonsteine, welche in einem zeitweise vom offenen Meer abgeschnittenen flachen Meeresbecken abgelagert wurden. Entsprechend der lithologischen Vielfalt variiert auch die mineralogische Zusammensetzung stark (Tab. 9-2). Die Eva-

porite der Sulfatschichten umfassen Anhydrit, Gips sowie örtlich im Falten- und Tafeljura und dem Molassebecken auch Steinsalz (NaCl, Halit). Minerale der fortgeschrittenen Eindampfung wie Kalisalze fehlen.

Der Untere Muschelkalk (Wellengebirge, heute Kaiseraugst-Formation) wird überwiegend von Dolomiten, Kalken und Mergeln aufgebaut (Tab. 9-2). Lokal werden auch hier Anhydrit- und Gipslagen beobachtet. Im Molassebecken, wo der unterlagernde Buntsandstein fehlt, treten im Unteren Muschelkalk Sandsteine auf (Melser Sandstein, Basissand; Büchi et al. 1965b).

Für die Zusammensetzung der Grundwässer prägend sind die auch im Oberen Muschelkalk vorhandenen Sulfatmineralisationen (Gips und Anhydrit, meist als Konkretionen), welche ein Produkt des vorwiegend flachmarinen Ablagerungsmilieus mit wiederkehrenden Regressions- und Transgressionszyklen und teilweiser Austrocknung von Lagunen darstellen. Der im Hangenden auftretende Gipskeuper (heute Bänkerjoch-Formation) kann insbesondere im Falten- und Tafeljura und verbunden mit lokaler Verkarstung (Gipskarst) ebenfalls einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Muschelkalk-Grundwässer haben.

9.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

Neben den karbonatischen Abfolgen des Trigonodus-Dolomits und Hauptmuschelkalks (Oberer Muschelkalk bzw. Schinznach-Formation) werden zum Muschelkalk-Aquifer vielfach auch die Dolomite bzw. Sandsteine des Unteren Keupers sowie der Obere Dolomit des Mittleren Muschelkalks hinzugezählt (Jäckli & Kempf 1972, Geyer et al. 2011), wodurch die Mächtigkeit innerhalb des Untersuchungsgebiets Werte um 80 m erreicht.

Die grosse laterale Ausdehnung in faziell einheitlicher Ausbildung und Mächtigkeit hat ein ausgedehntes, zusammenhängendes Grundwassersystem zur Folge, welches für die Wasserwirtschaft (Wärmenutzung, Brauchwasser, Trinkwasser) von regionaler Bedeutung ist. Für die Wasserführung ausschlaggebend sind offene Klüfte und vernetzte Poren. In der heutigen hydrogeologischen Situation spielt die zusätzliche Aufweitung der Klüfte durch Lösung (Verkarstung) generell nur in den Bereichen eine Rolle, wo das Deckgebirge erodiert wurde, d.h. im Bereich der oberflächennahen Verbreitung von Tafel- und Faltenjura (vgl. auch Geyer et al. 2011). Entsprechend der Lithologie und Intensität der sekundären Porositätsausbildung (vgl. Kap. 9.1.1) streut die hydraulische Durchlässigkeit im Muschelkalk-Aquifer über einen grossen Bereich von 10⁻⁴ bis 10⁻¹¹ m/s, mit typischen Werten im Bereich von 10⁻⁵ bis 10⁻⁷ m/s (Nusch et al. 2013). Porosität, Permeabilität (Aschwanden et al. 2019b) und hydraulische Durchlässigkeit nehmen sowohl im schweizerischen (Nusch et al. 2013) als auch im süddeutschen Molassebecken (Stober 2013) mit zunehmender Mächtigkeit der Überdeckung ab.

Im Faltenjura dominieren nach dem Ergebnis von Markierversuchen (z.B. Hauber & Pfirter 1991, GeoExplorers 2014) Karstspalten mit hoher Durchlässigkeit parallel der Faltenachsen die Wasserzirkulation. Demgegenüber übernehmen im Tafeljura vielfach Systeme von gleichwertigen, orthogonalen Klüften in N-S- bzw. E-W-Richtung eine ähnliche Rolle mit erhöhter Wasserführung (z.B. Höhn 1979, GeoExplorers 2014).

Im Tafeljura und Molassebecken der Nordostschweiz und dem angrenzenden westlichen Teil der Schwäbischen Alb erfolgt die Neubildung des Grundwassers auf den hoch gelegenen Ausstrichen des Muschelkalks im Tafel- und Faltenjura und in der Südostabdachung des Schwarzwald-Kristallins in Oberschwaben. Im überdeckten Muschelkalk dieser Region lässt die auf Messungen in Bohrungen basierende Druckverteilung auf die Ausbildung einer von NW nach SE verlaufenden, unterirdischen Wasserscheide ungefähr entlang einer Linie Donaueschingen – Schaffhausen im Bereich des Hegau – Bodensee-Grabens schliessen, wobei heute der Abfluss östlich davon via Bodensee – Neckar-Depression in Richtung Stuttgart, westlich davon in Richtung unteres Aaretal erfolgt (Stober & Villinger 1997: Abbildung 4, Klemenz et al. 2000: Figur 1, Ufrecht 2006, 2018). Eine Potenzialkarte basierend auf dem hydrogeologischen Regionalmodell von Gmünder et al. (2014) findet sich in Beil. 9.2 bis 9.12. Im westlichen Teil dieser Region konzentriert sich die natürliche Exfiltration dort, wo Täler in den Oberen Muschelkalk eingeschnitten sind und Oberflächengewässer als Vorflut wirken. Im Bereich des Tafeljuras sind es die Täler des Rheins samt seinen südlichen Nebenflüssen (Ergolz, Magdener Bach, Möhlinbach, Sissle etc.) sowie der Aare.

Tab. 9-2:Bereiche der mineralogischen Zusammensetzung der Lithologien im Muschelkalk-
Aquifer.

Anzahl Proben n: erster Wert = XRD Gesamtmineralogie-Analysen, zweiter Wert = CS-Mat Analysen, woraus Karbonat- und Schwefelphasen berechnet wurden; III = Illit, ML = Illit-Smektit Wechsellagerung ('mixed layer'), Kaol = Kaolinit, Chl = Chlorit.

Hydrogeologische Einheit	Muschelkalk-Aquif	er *					
Referenz	Langer et al. (2001), Peters & Matter (198	Matter et al. (1987a, 31), Peters et al. (1986	1988a und b), Nagra 5, 1988 und 1989)	(1992),			
Stratigraphie *	"Oberer Muschelkalk" Ladinien – Anisien "Hauptmuschelkalk, Plattenkalk, Trochitenkalk"	"Mittlerer Muschelkalk" Anisien "Dolomit der Anhydritgruppe"	"Mittlerer Muschelkalk" Anisien "Sulfatschichten"	"Unterer Muschekalk" Anisien "Wellengebirge"			
Lithologie	Dolomit, Kalk, teilweise tonig & mit Anhydrit	Anhydrit, Gips, Dolomit, Dolomit- mergel, Ton, teilweise Halit	Anhydrit, Gips, Dolomit, Dolomit- mergel, Ton, teilweise Halit	Dolomit-, Ton- & Kalkmergel, Kalk, Kalksandstein, Gips- & Anhydritlagen			
Mineralogie	n = 20 / 80	n = 15 / 44	n = 57 / 172	n = 51 / 151			
Quarz [Gew%]	0 - 8	2 - 32	0 – 22	1 – 55			
Kalifeldspat [Gew%]	0 - 8	0	0-14	0-7			
Plagioklas [Gew%]	0-2	0 – 5	0 - 7	0-12			
Calcit [Gew%]	3 - 96	< 1 – 47	< 1 - 20	< 1 - 89			
Dolomit [Gew%]	0 - 89	11 - 94	0 - 84	0-80			
Ankerit [Gew%]	0	0	0 - 7	0 - 80 0 - 65			
Siderit [Gew%]	0	0	0 - 8	0-2			
Magnesit [Gew%]	0	0	0 - 47	0 - 10			
Pyrit [Gew%]	0 - 1.9	0 - 1.7	0 - 2.1	0-3.7			
Anhydrit [Gew%]	0-5	0 - 48	0 - 98	0-81			
Gips [Gew%]	0	0	0 - 90	0 - 87			
Org. Kohlenstoff [Gew%]	< 0.1 - 1.2	< 0.1 - 1.1	< 0.1 - 2.4	< 0.1 - 2.3			
S total [Gew%]	< 0.1 - 1.2	< 0.1 -11.2	< 0.1 - 23	< 0.1 - 19			
Tonmineralgehalt [Gew%]	< 1 - 48	< 1 – 50	< 1 - 67	5 - 73			
Tonminerale	$III > Kaol \approx Sm > Chl > ML$	$\frac{III \approx Sm \approx ML >}{Kaol > Chl}$	$\frac{III}{\approx Sm > Chl > ML}$	Ill > ML > Chl > Kaol			
Kluftminerale (alle Einheiten)	Calcit	, Dolomit, Anhydrit, (Cölestin, Pyrit, Tonm	inerale			

^{*} Vgl. Kap. 3 für die heute gültigen stratigraphischen Bezeichnungen.

Westlich des Hegau – Bodensee-Grabens und ungefähr südlich des Baden – Irchel – Herdern-Lineaments (vgl. Fig. 3-3) ergibt die Potenzialverteilung von Gmünder et al. (2014) einen im zentralen Molassebecken mehrheitlich von Süden nach Norden gerichteten Grundwasserverlauf (vgl. Beil. 9.2 bis 9.12). Hier dominieren saline bis hoch-saline Grundwässer mit sehr langen Verweilzeiten von mehrheitlich nicht mehr eindeutig bestimmbarer Herkunft. Aufgrund der spärlichen Datenlage ist unklar, inwieweit sich die Neubildung dieser Grundwässer bis in den Alpenraum zurückführen lässt, wie das von verschiedenen Autoren diskutiert wird (z.B. Schmassmann 1977, Schmassmann et al. 1984, Biehler et al. 1993). Mit zunehmender Überdeckung in Richtung Südosten steigen sowohl Druck und Temperatur als auch die Salinität im Muschelkalk-Aquifer stetig an. Eine Temperatur von 100 °C wird jedoch erst etwa entlang einer Linie Zürich – Ravensburg überschritten (Bertleff et al. 1988: Abbildung 13, Geowatt 2004: Figur 15).

Deutlich komplexere hydrogeologische Verhältnisse ergeben sich von der Lägeren an westwärts im Gebiet der Jura-Hauptüberschiebung im Faltenjura, der Vorfaltenzone, dem Tafeljura und im Gebiet der östlichen Randzone des Oberrheingrabens (vgl. Fig. 3-3). Hier dominieren lokale, durch Verfaltung und Verschuppung der Lithologien des Muschelkalks und durch die vorhandenen tektonischen Störungen geprägte Fliesssysteme. In der östlichen Randzone des Oberrheingrabens (vgl. Fig. 3-3) sind dies v.a. NNE-SSW verlaufende Strukturen, welche die lokalen Fliesssysteme beeinflussen. Generell resultiert dies in meist komplexen Mischwässern aus Komponenten einer lokalen Infiltration mit einer oder mehreren Komponenten von Tiefengrundwässern unterschiedlicher Herkunft. Die Exfiltration im Bereich des Faltenjuras findet am Schnittpunkt des Aquifers mit den Tälern der Aare samt ihren linkseitigen Nebenflüssen sowie der Reuss und Limmat statt. Von grosser Bekanntheit sind die natürlichen, thermalen Muschelkalk-Quellen von Schinznach-Bad im Einschnitt der Aare und in Baden/Ennetbaden im Einschnitt der Limmat. Die Ausflüsse von 9 – 16 L/s mit Temperaturen von 46 – 49 °C der Badener Quellen (z.B. Burger 2011) begründen eine ausgeprägte geothermische Anomalie im fraglichen Raum (NEFF 1980). Zu den natürlichen Austritten kommen künstliche Entnahmen aus teils thermalen und artesisch auslaufenden Tiefbrunnen (z.B. in Magden, Oberdorf, Lostorf, Schinznach-Bad, Zurzach) hinzu.

9.2 Wassertypen und Zusammensetzung

Für den Muschelkalk-Aquifer muss die Unterteilung in 'oberflächennahe' und 'tiefe' Grundwässer aufgrund der Entnahmetiefe noch stärker in Verbindung mit der chemischen und insbesondere der isotopischen Zusammensetzung gebracht werden, als das schon bei den darüber liegenden Aquiferen der Fall war. Dies gilt speziell für die aus der Tiefe aufsteigenden Thermal- und Mineralwässer von Baden/Ennetbaden, Bad Lostorf, Schinznach-Bad und Zurzach, welche zumindest teilweise an der Oberfläche gefasst sind, aber die chemischen und isotopischen Charakteristika von Tiefengrundwässern aufweisen. Ähnlich wie in früheren Arbeiten, wo sich auch detaillierte Beschreibungen finden (Schmassmann 1977, 1987, Vuataz 1982, Schmassmann et al. 1984, Biehler et al. 1993, Traber et al. 2002, Burger 2009, 2011), werden diese Thermal- und Mineralwässer als eigenständige Gruppe zusammengefasst.

9.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Oberflächennahe Grundwässer aus den Gesteinen des Oberen Muschelkalks aus den karbonatischen und häufig Gips/Anhydrit-führenden Lithologien des Falten- und Tafeljuras entwickeln sich schon nach kurzer Verweilzeit von den Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Wässern über den generellen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ zum typischen Ca-SO₄-Typ Grundwasser (Tab. 9-3, Fig. 9-1 und 9-2). Die oberflächennahen Ca-HCO3- und Ca-Mg-HCO3-Typ Grundwässer weisen die niedrigste Mineralisation (TDS = 385 - 598 mg/L) auf und werden durch drei Lokalitäten (Oberdorf, OD2; Brunnen Badschachen Schinznach-Bad, SBA-BD; Weisse Trotte Schinznach-Dorf, SHDQ34) im Faltenjura und einer Quelle im Tafeljura (Wil, METQ40) repräsentiert. Trotz der für das Datum der Probenentnahme hohen ³H-Aktivität sind alle Grundwässer bereits im chemischen Gleichgewicht mit Calcit. Die Frischwässer weisen dabei einen praktisch neutralen pH-Wert (7.05 – 7.39), moderate TIC_{SAT}-Gehalte (4.6 – 7.1 mmol/L) und hohe, noch durch die Bodenzone beein-flusste CO₂-Partialdrücke von $10^{-1.56}$ und $10^{-1.99}$ bar auf. Die Grundwässer sind zudem nahe dem oder im Gleichgewicht mit Baryt und Quarz und untersättigt an allen anderen Mineralphasen inklusive Dolomit, Gips, Anhydrit und Cölestin. Einzig das Quellwasser aus dem Trigonodus-Dolomit von Wil (METQ40) ist auch praktisch im Gleichgewicht mit Dolomit (vgl. Kap. 9.5). Die Wassertemperatur bei der Entnahme variierte je nach Saison von rund 9 – 16 °C. Das gemessene Redoxpotenzial der Proben weist auf oxidierende Bedingungen (Eh_{SHE} = 259 - 456 mV) in Übereinstimmung mit der uneinheitlich fortgeschrittenen Sauerstoffzehrung und den gemessenen O₂-Gehalten von 6.1 – 9.1 mg/L (Schinznach-Dorf, SHDQ34 und Wil, METQ40) hin. Besonders die Probe aus dem durch Trigonodus-Dolomit gebildeten Einzugsgebiet weist erhöhte, auf landwirtschaftliche Einflüsse zurückgehende NO₃-Konzentrationen auf (22.6 mg/L), welche bei niedrigeren Konzentrationen auch in den anderen Proben ersichtlich sind (7.1 - 11.4 mg/L).

Die oberflächennahen Grundwässer vom generellen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ fassen eine Gruppe von Wässern mit variablen Mg-Anteilen und HCO₃/SO₄-Verhältnissen zusammen. Obwohl die ³H-Aktivitäten nicht wesentlich höhere Verweilzeiten im Untergrund anzeigen (vgl. Tab. 9-3 und Kap. 9.4), sind diese Grundwässer höher mineralisiert als die Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer. Aufgrund der vorliegenden Daten scheinen dabei die oberflächennahen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer des Tafeljuras (TDS = 1'071 ± 149 mg/L) durchschnittlich leicht höher mineralisiert zu sein als diejenigen aus dem Faltenjura (TDS = 905 ± 194 mg/L). Während die Mineralisation durch die unterschiedlichen Gehalte an Ca, Mg, HCO₃ und SO₄ bestimmt wird, fallen doch die durchschnittlich geringeren Gehalte an Na und Cl in den wenigen Grundwässern aus dem Tafeljura auf (Fig. 9-1).

Auch die Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer sind im chemischen Gleichgewicht mit Calcit und weisen ebenfalls praktisch neutrale pH-Werte (6.87 - 7.13), aber höhere TIC_{SAT}-Gehalte (5.5 - 8 mmol/L) und CO₂-Partialdrücke ($10^{-1.78} - 10^{-1.35}$ bar) als die Ca-HCO₃-Typ Grundwässer auf. Wie diese sind sie im Gleichgewicht mit Baryt und Quarz und untersättigt an allen anderen Mineralphasen, wobei vereinzelte Proben schon nahe dem Gleichgewicht mit Dolomit kommen (vgl. Kap. 9.5). Sowohl im Faltenjura als auch im Tafeljura haben diese oberflächennahen Grundwässer $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (-14.0 bis -11.4 ‰ VPDB), welche noch vorwiegend durch den Kohlenstoff von karbonatführenden Bodenzonen geprägt sind.

Die neu in den Datensatz einbezogene Probe aus einer EWS-Bohrung in Oberhallau (Probe OHA) fügt sich in ihrer chemischen Zusammensetzung, den Sättigungszuständen und dem $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert in den Bereich der anderen oberflächennahen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer ein. Die deutlich geringere ³H-Aktivität steht dabei einerseits in Zusammenhang mit dem Beprobungsdatum und der Abnahme des atmosphärischen Inputs von ³H (d.h. der ³H-Inputfunktion) und andererseits mit einer durchaus etwas längeren Verweilzeit im Untergrund und etwas weiter fortgeschrittenen Entwicklung, wie es durch den $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert von -11.4 ‰ VPDB und den relativ niedrigen ¹⁴C_{DIC}-Gehalt (27.1 pmc) angezeigt wird (vgl. Kap. 9.4).

Proben oberflächennaher Grundwässer vom generellen Ca-SO₄-Typ sind auf den Faltenjura beschränkt und weisen eine erhöhte Mineralisation auf (TDS = $2'016 \pm 434$ mg/L), wobei dies v.a. auf die Erhöhung der Gehalte an Ca und SO₄ zurückzuführen ist (Fig. 9-1 und 9-2). Typisch für diese schwach mineralisierten, oberflächennahen Grundwässer sind die in den meisten Fällen

sehr niedrigen Konzentrationen an Na und Cl (jeweils < 10 mg/L). In dieses Schema fügen sich auch die beiden Proben der Mineralquellen von Meltingen ein (Proben MEL2 und MEL3), welche aufgrund neuer Erkenntnisse hier zum Muschelkalk-Aquifer eingeteilt und nicht mehr wie in Biehler et al. (1993) dem Keuper-Aquifer zugeordnet werden.

Lokalität	Stellen-	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme-
	code	[mg/L]	(Jäckli 1970)	Wassertyp in Figuren	[T	U]	datum
Faltenjura							
Bad Ramsach: Mineralquelle	RAM	1'378	<u>Ca-SO4</u> -(HCO3)	Ca-SO ₄	104.2	7	10.09.1981
Baden: Wasserloch Münzlishausen	MÜW	2'437	Ca-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄			05.08.1981
Densbüren: Qu. beim Rest. Jura Asp	DEJ	774	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	61.2	4.2	14.07.1981
Erlinsbach: Lorenzenbad-Quelle	LOR	629	Ca-Mg-HCO3-SO4	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	66.5	4.6	11.09.1981
Küttigen: Fischbachquelle	KÜF	960	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	68.1	4.5	10.09.1981
Lostorf: Bohrung 1	LO1	1'599	<u>Na</u> -Ca-(Mg)- <u>Cl</u> -SO ₄ - (HCO ₃)	Na-Cl	94	6.3	13.07.1981
Meltingen: Mineralquelle 2	MEL2	2'503	<u>Ca</u> -Mg- <u>SO4</u> -(HCO3)	Ca-SO ₄	103.5	6.8	08.09.1981
Meltingen: Mineralquelle 3	MEL3	2'455	<u>Ca</u> -Mg- <u>SO4</u> -(HCO3)	Ca-SO ₄			09.09.1981
Oberdorf: Bohrung 92.J.1	OD1	1'885	Ca-Mg-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	70.1	5	24.11.1981
Oberdorf: Bohrung 92.J.2	OD2	593	\underline{Ca} -(Mg)- \underline{HCO}_3 -(SO ₄)	Ca-HCO ₃	77	5	09.02.1984
Oberdorf: Mineralquelle	ODM	1'834	Ca-(Mg)-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	73.6	5	16.07.1981
Oberhof: Felsbohrung Hurstet	OHH	1'442	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-SO ₄	75.4	5	10.09.1981
Reuss: Uferquelle Bolleren	BIR	1'214	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]			17.02.1982
Reuss: Uferquelle Gipsmühle	WIR	964	Ca-Mg-HCO ₃ -SO ₄ -(Cl)	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]			17.02.1982
Rohr: Quelle NW Dorf	ROH	1'055	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	79.1	5.4	13.07.1981
Schinznach-Bad: Br. Badschachen	SBA-BD	540	\underline{Ca} -(Mg)- $\underline{HCO_3}$ -(SO ₄)	Ca-HCO ₃	71.5	5	09.02.1984
Schinznach-Dorf: Warmbachqu. Ost	WAO	659	Ca-Mg-HCO3-SO4	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]			17.02.1982
SchinznDorf: Warmbachqu. West	WAW	822	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO</u> ₃ -SO ₄	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	71	4.7	23.07.1981
Schinznach-Dorf: Weisse Trotte	SHDQ34	523	Ca-(Mg)-HCO3	Ca-HCO ₃	10.9	0.8	14.09.2017
Windisch: Bohr. BT 2, Mülligen	WI2	1'018	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	83.7	5.6	16.02.1982
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)							
Kaisten: Felsbohrung Breitematt	KAF	1'227	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	69.8	4.8	15.07.1981
Kaisten: Tuttigrabenquelle	KAT	1'030	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	63.9	4.1	15.07.1981
Oberhallau: EWS Ufem Rohr	OHA	943	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	12.1	0.7	26.05.2005
Sulz: Salzkanal	SUK	2'149	<u>Na</u> -Ca-(Mg)- <u>Cl</u> -SO ₄ - (HCO ₃)	Na-Cl			12.07.1973
Wil: Ruchbüel	METO40	385	Ca-Mg-HCO ₃	Ca-Mg-HCO ₃	7.8	1	14.09.2017

Tab. 9-3:Charakterisierung oberflächennaher Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Aufgeführt sind nur Proben, wo auch chemische Analysen vom gleichen Datum vorliegen.

Die oberflächennahen Ca-SO₄-Typ Grundwässer sind im chemischen Gleichgewicht mit Calcit und weisen dabei leicht saure bis neutrale pH-Werte (6.66 - 7.14) bei stark variierenden TIC_{SAT}-Gehalten (3.6 - 9.8 mmol/L) und CO₂-Partialdrücken ($10^{-2.02} - 10^{-1.22}$ bar) auf. Gegenüber den Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃ und Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässern sind sie bei ähnlich hohen ³H-Aktivitäten ebenfalls untersättigt an Dolomit und Siderit, aber näher dem Gleichgewicht mit Gips und Cölestin. Höher mineralisierte Proben von Meltingen (MEL2, MEL3) und dem Wasserloch Münzlishausen bei Baden (MÜW) haben sogar ein Gleichgewicht mit diesen Mineralphasen erreicht (vgl. Kap. 9.5). Wie die anderen Grundwassertypen sind die Ca-SO₄-Typ Grundwässer im Gleichgewicht resp. übersättigt an Baryt und Quarz. Kohlenstoff-Isotopendaten für diese Grundwässer liegen einzig für die relativ hoch mineralisierte Mineralquelle von Meltingen (Probe MEL2) vor. Das immerhin mit rund 2.5 g/L mineralisierte oberflächennahe Ca-SO₄-Typ Grundwasser hat einem $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert von -15.5 ‰ VPDB. Das Karbonatsystem dieses Wassers ist somit in Übereinstimmung mit der kurzen Verweilzeit im Untergrund (vgl. Kap. 9.4) noch vorwiegend von der Bodenzone geprägt.





Die Bereiche in der Figur links zeigen die Variabilität in der Zusammensetzung der generellen Ca-SO₄- und Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer an (7 bzw. 9 Proben).

Die tieftemperierten Ca-SO₄-Typ Grundwässer weisen entsprechend den gemessenen Redoxpotenzialen ($Eh_{SHE} = 157 - 372 \text{ mV}$) auf oxidierende Bedingungen hin. Wie in den anderen oberflächennahen Grundwässern streuen die NO₃-Konzentrationen je nach landwirtschaftlichem Einfluss über einen relativ grossen Bereich (0.3 – 13 mg/L).

Das durch die lokalen tektonischen Verhältnisse unterstützte Aufsteigen von Tiefengrundwässern aus dem Muschelkalk an die Oberfläche resp. die Entwicklung von Grundwässern in Lithologien des Mittleren Muschelkalks im Falten- und Tafeljura wird neben den aufsteigenden Thermalwässern von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad (s. Kap. 9.2.2) durch je eine weitere Lokalität angedeutet. Im Faltenjura handelt es sich dabei um die Probe aus der Bohrung 1 von Bad Lostorf (Probe LO1), welche aus 12 – 22 m aus dem von Süden her aufgeschobenen Schichtpaket entnommen wurde. Das Grundwasser gehört zum chemischen Na-Cl-Typ und wurde als Mineralwasser zeitweise auch balneologisch genutzt (Schmassmann 1977, bezeichnet als Mineralwasser 2). Seit den ersten Analysen im 19. Jahrhundert schwankte der Cl-Gehalt immer wieder und nahm von mehr als 1'800 mg/L bis 1981 auf rund 490 mg/L ab. Über die gesamte Zeit war aber dieses Grundwasser stark H₂S-führend und die Probe von 1981 wird in Biehler et al. (1993) als ein "*aus grosser Tiefe aufsteigendes subthermales, schwefelwasserstoff- und natriumchloridhaltiges Tiefengrundwasser aber mit variablen Anteilen von schwächer mineralisiertem, oberflächennahem Grundwasser*" beschrieben. Bei der Probenentnahme 1981 wies das Wasser eine Mineralisation von 1'611 mg/L und eine hohe ³H-Aktivität (94 TU; Tab. 9-3) auf. Die Grundwassermischung ist bei Calcit-Gleichgewicht im Gleichgewicht mit Siderit, Baryt und Quarz, aber untersättigt an allen anderen Mineralphasen. Die Probe weist ein reduzierendes Redoxpotenzial (Eh_{SHE} = -108 mV) auf im Einklang mit den messbaren Anteilen an H₂S und NH₄.



Fig. 9-2: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysedaten von oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.
Aus dem Tafeljura ist eine Probe eines oberflächennahen Grundwassers vom vereinfachten Na-Cl-Typ vorhanden. Es handelt sich dabei um das in einem Stollen entnommene Grundwasser aus dem sogenannten Salzkanal bei Sulz im Tafeljura (Probe SUK; Tab. 9-3, Fig. 9-1). Der erhöhte Salzgehalt und die Genese dieses Grundwassers werden in Zusammenhang mit einer tektonischen Störung (Mettau-Störung) und der Wechselwirkung mit Gesteinen aus dem Mittleren Muschelkalk (Salzlager) und ohne Einwirkung von aufsteigendem Tiefengrundwasser in Zusammenhang gebracht (vgl. Biehler et al. 1993). An der Oberfläche wird das Grundwasser aber mehrfach verdünnt und die entnommenen Proben stellen Mischungen unbekannten Grads dar.

Obwohl für diese beiden Grundwässer keine weiteren Isotopendaten und Zeitserien vorhanden sind, welche eine genauere Interpretation ermöglichen würden, veranschaulichen die beiden Lokalitäten zusammen mit den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad die Komplexität der Fliesswege in den tektonisch beanspruchten Lithologien des Oberen Muschelkalks, insbesondere im Faltenjura. Weiter zeigen sie an, wie aufgrund der chemischen Zusammensetzung der Grundwässer ersichtlich wird, ob sich diese in einer einzigen oder in verschiedenen Lithologien entwickelt haben.

9.2.2 Tiefe Grundwässer

Im Muschelkalk-Aquifer zeigen besonders die weiter entwickelten Ca-SO₄-Typ, Na-SO₄-Typ und Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer in gewissen chemischen und isotopischen Parametern Unterschiede zwischen ihrem Auftreten in den grosstektonischen Einheiten Faltenjura, Tafeljura (inklusive Vorfaltenzone) und Molassebecken (vgl. Fig. 3-3), währenddem sie in anderen Parametern ähnliche Signaturen aufweisen.

Im Faltenjura ist wie in den oberflächennahen Wässern auch in den tiefen Grundwässern eine Entwicklung vom Ca-HCO₃-Typ zum generellen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ und weiter zum für den Muschelkalk typischen Ca-SO₄-Typ zu beobachten (Fig. 9-3). Die gleiche Entwicklung zeichnet sich für tiefe Grundwässer im Tafeljura ab, wobei hier der gering mineralisierte Ca-HCO₃-Typ fehlt (Fig. 9-3). Mit zunehmender Verweilzeit gehen die Ca-SO₄-Typ Grundwässer weiter in den generellen Na-SO₄-Typ bis hin zum Na-Cl-Typ über (Fig. 9-2 und 9-3, Tab. 9-4). Letzterer Typ tritt vor allem im schweizerischen und süddeutschen Molassebecken und an zwei Lokalitäten auch im Tafeljura auf (Fig. 9-3, Tab. 9-4). Die Na-Cl-Typ Grundwässer im Tafeljura enthalten aber eine anders generierte NaCl-Komponente als diejenigen im zentralen Bereich des Molassebeckens (s. unten). Eine Korrelation zwischen Entnahmetiefe und Mineralisation und/oder Gehalten an Cl und SO₄ ist im Muschelkalk-Aquifer über das ganze Untersuchungsgebiet einzig für die Na-Cl-Typ Grundwässer zu einem gewissen Grad vorhanden (Fig. 9-4 bis 9-6).

Faltenjura

Das tiefe Ca-HCO₃-Typ Grundwasser aus dem Bözbergtunnel (Probe BÖZa) weist die gleichen Charakteristika auf wie die oberflächennahen Grundwässer desselben Typs. Insbesondere ist auch dieses Grundwasser ein gering mineralisiertes Frischwasser, weist eine hohe ³H-Aktivität auf und hat ausser mit Calcit und Quarz kein anderes Mineralgleichgewicht erreicht. Das Vorhandensein von so wenig entwickeltem, jungem Grundwasser in beträchtlicher Teufe weist auf eine schnelle Zirkulation innerhalb der Lithologien des Oberen Muschelkalks im Faltenjura hin (Kluftund/oder Karstsystem).



Fig. 9-3: Schoeller-Diagramm der tiefen Grundwasserproben aus dem Muschelkalk-Aquifer des Faltenjuras (oben links), des Tafeljuras (oben rechts) und des Molassebeckens (unten links).

Der Bereich in der Figur oben links zeigt die Variabilität der thermalen Na-SO₄-Typ Grundwässer von Baden/Ennetbaden (ohne Symbole) und von Schinznach-Bad (mit Quadraten). Der rote Bereich in der Figur unten links zeigt die Variabilität in der Zusammensetzung des Na-Cl-Typs im süddeutschen Molassebecken (10 Proben).

Tab. 9-4:Charakterisierung tiefer Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Aufgeführt sind nur Proben, wo auch chemische Analysen vom gleichen Datum vorliegen. Analysewerte in Klammern *kursiv* werden aufgrund mangelnder Qualität (stark kontaminiert) nicht oder nur mit Vorbehalt weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellen-	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme
	code	[mg/L]	(Jackii 1970)	in Figuren	[T	U]	-datum
Faltenjura							
Alter Hauenst.tun.: km 0.975 ab NP	AHTa	937	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	48.4	3.3	19.07.1982
Alter Hauenst.tun.: km 1.080 ab NP	AHTb	981	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	35.9	2.7	19.07.1982
Baden: Bären-Karolaquelle	BAKA	4'423	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Bären-Kesselquelle	BABK	4'436	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Grosse Heisse Steinquelle	BAGH	4'447	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄	3.7	0.7	29.10.1981
Baden: Gr. u. Kl. Heisse Steinquellen	BAHS	4'452	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄	4.5	0.7	18.08.1982
Baden: Hinterhofquelle	BAHH	4'600	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Kleine Heisse Steinquelle	BAKH	4'561	Na-Ca-(Mg)-SO ₄ -Cl-(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Limmatquelle	BALQ	4'558	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄	3.6	0.5	08.07.1981
Baden: Neue Ochsenquelle	BANO	4'369	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Ochsen-Kesselquelle	BAOK	4'438	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Ochsen-Paradiesquelle	BAOP	4'369	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Ochsen-Strassenquelle	BAOS	4'419	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			13.07.1981
Baden: St.Verenaquelle	BASV	4'400	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Staadhof-Kesselquelle	BASK	4'548	Na-Ca-(Mg)-SO ₄ -Cl-(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Baden: Verenahofquelle	BAVH	4'232	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄	5.8	0.7	18.08.1982
Baden: Wälderhutquelle	BAWÄ	4'378	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄	4.9	0.8	18.08.1982
Baden: Witchenquelle	BAWI	4'447	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄			08.07.1981
Bözbergtunnel SBB: 204 m ab SP (SBB km 39.647)	BÖZa	495	<u>Ca</u> -(Mg)- <u>HCO3</u> -(SO4)	Ca-HCO ₃	64.7	4.9	24.02.1983
Bözbergtunnel SBB: 282 m ab SP (SBB km 39.725)	BÖZb	2'023	<u>Ca</u> - <u>SO</u> ₄ -(HCO ₃)	Ca-SO ₄	88.6	6.4	06.12.1982
Densbüren: Felsbohrung Asp	DEF	839	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO3</u> -SO4	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	5.2	0.6	14.07.1981
Ennetbaden: Allgemeine Quelle	ENA	4'548	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃) Na-SO ₄		0.8	08.07.1981
Ennetbaden: Schwanenqu., aussen	ENS	4'477	Na-Ca-(Mg)-Cl-SO ₄ -(HCO ₃) Na-SO ₄				01.06.1982
Ennetbaden: Schwanenqu., innen	ENS	4'405	Na-Ca-(Mg)-SO ₄ -Cl-(HCO ₃) Na-SO ₄		6.7	0.9	18.08.1982
Hauensteinbasistun.: km 5.040 ab NP	HBTf	839	<u>Ca</u> -Mg- <u>SO4</u> -HCO ₃ Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]		66.5	5	20.07.1982
Hauensteinbasistun.: km 5.085 ab NP	HBTe	765	<u>Ca</u> -Mg- <u>SO4</u> -HCO ₃ Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO4]		65.5	4.5	11.11.1982
Hauensteinbasistun.: km 5.174 ab NP	HBTd	1'033	<u>Ca</u> -Mg- <u>SO4</u> -HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	47	3.6	20.07.1982
Hauensteinbasistun.: km 5.896 ab NP	HBTc	1'781	Ca-Mg-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	21.4	1.7	20.07.1982
Hauensteinbasistun.: km 6.030 ab NP	HBTa	709	<u>Ca</u> -Mg- <u>HCO3</u> -SO4	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	60.8	4.2	20.07.1982
Hausen: Bohrung HH 1	HA1	904	<u>Ca</u> -Mg- <u>SO4</u>	Ca-SO ₄	1.2	0.6	14.04.1983
Lostorf: Bohrung 3, oberer Aquifer	LO30	2'361	Ca-Mg-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	< 2.0	2	04.04.1972
Lostorf: Bohrung 3, unterer Aquifer	LO3u	841	<u>Ca</u> -Mg- <u>SO4</u> -HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	6.4	0.7	16.08.1982
Lostorf: Bohrung 4, oberer Aquifer	LO4	2'476	Ca-Mg-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	< 1.2	1.2	16.08.1982
SchinznBad: Bohr. S2 (neue Fass.)	SBA-SB2	2'567	Ca-Na-(Mg)- <u>SO4</u> -Cl-(HCO3)	Na-SO ₄	24.3	2	30.10.1981
Schinznach-Bad: Bohrung S3	SBA-S3	1'919	Ca-Na-(Mg)-SO4-Cl-(HCO3)	Na-SO ₄	8.3	0.3	13.02.2004
SchinznBad: Therm.w.br. (alte Fass.)	SBA	1'723	Ca-Na-(Mg)-SO ₄ -Cl-(HCO ₃)	Na-SO ₄	57	3.8	17.08.1982

Lokalität	Stellen-	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme
	code	[mg/L]	(Jackh 1970)	in Figuren	[Tl	Ŋ	-aatum
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)				•			
Arishof: Feldschl. Bohr. Weierboden	ARI	1'642	Ca-Mg-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	< 0.7	0.7	25.02.1987
Beznau: Bohrung NOK Nr.7904	BEZ	6'498	Na-Ca-(Mg)-SO4-Cl	Na-SO ₄	< 0.6	0.6	22.07.1981
Böttstein: Sondierbohrung	BOE	6'347	Na-Ca-(Mg)-SO4-Cl	Na-SO ₄	< 1.0	1	01.11.1982
Frenkendorf: Bohrung 34.J.1	FRE	739	Ca-Mg-HCO3-SO4	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	< 1.1	1.1	08.02.1984
Itingen: Bohrung 59.Z.2 (IT 1)	ITI	4'443	Ca-Mg-(Na)- <u>SO4</u> -Cl	Ca-SO ₄			30.09.1998
Leuggern: Sondierbohrung	LEU	1'141	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-SO ₄	11.6	1.1	18.07.1984
Magden: Feldschlöss. Bohr. Eich	MAE	896	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	3	0.8	06.11.1989
Magden: Feldschlöss. Bohr. Falke 2	MAF	809	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	< 1.6	1.6	25.11.1985
Magden: Feldschl. Bohr. Stockacher	MAS	753	Ca-Mg-HCO3-SO4	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	4.3	0.7	28.10.1986
Magden: Feldschlöss. Bohr. Weiere	MAW	1'385	Ca-Mg-Na-SO4-HCO3	Ca-SO ₄	< 1.1	1.1	09.05.1985
Olsberg: Feldschl. Bohr. Wangliste	OLS	1'929	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-SO ₄	1.1	2.3	09.11.1983
Pratteln: Bohrung 41.J.8	PRA	2'161	Ca-Mg-SO4-(HCO3)	Ca-SO ₄	9.2	0.8	07.02.1984
Riniken: Sondierbohrung	RIN	14'479	Na-(Ca)- <u>Cl</u> -SO ₄	Na-Cl	< 1.1	1.1	17.08.1983
Siblingen: Sondierbohrung	SIB	1'102	Ca-Mg-(Na)-SO4-HCO3	Ca-[Mg]-[HCO ₃ /SO ₄]	1.2	0.7	26.09.1988
Trasadingen: Grundwasserbohrung	TRA	1'770	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Ca-SO ₄			20.07.1998
Tuttlingen	TUTT	1'181	Ca-Mg-SO4-HCO3	Ca-SO ₄	< 0.6	0.6	09.11.1998
Zeiningen: Feldschl. Bohr. Grändel	ZEI	7'563	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	2.3	0.7	11.11.1986
Zurzach: Thermalwasserbohrung 3	ZU3	3'649	Ca-Mg-(Na)-SO4	Ca-SO ₄			13.04.1980
Molassebecken							
Benken: Sondierbohrung	BEN-MK2	2'262	Ca-Mg-SO ₄ -(HCO ₃)	Ca-SO ₄	< 0.6	0.6	12.04.1999
Berlingen: Erdölbohrung 1	BERm	53'415	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			10.09.1964
Fronhofen 3	FH3	57'622	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			15.09.1964
Fronhofen 4	FH4	65'675	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			19.06.1965
Fronhofen 5	FH5	55'762		Na-Cl			18.12.1965
Fronhofen 7	FH7	56'055	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			02.09.1966
Fronhofen 20	FH20	61'924	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			03.10.1985
Illmensee 1	IL1	38'107	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			21.10.1966
Illmensee 5	IL5	52'789	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			20.10.1980
Liggersdorf 1	LD1	17'031	<u>Na</u> -Ca-SO ₄ -Cl	Na-SO ₄			29.11.1965
Owingen 1	OW1	60'620	<u>Na</u> -(K)-(Ca)- <u>Cl</u>	Na-Cl			04.03.1970
Pfaffnau: Erdölbohrung 1	PF1m	114'229	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			01.11.1963
Pfullendorf 5	PD5	16'351	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u> -(HCO ₃)	Na-Cl			23.10.1963
Schlattingen: Geotherm.bohr. SLA-1	SLA1	-	-	$Ca-SO_4$	(< 0.6)	0.6	19.06.2012
Schafisheim: Sondierbohrung	SHA	3'293	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u> -SO ₄	Na-Cl	< 0.9	0.9	17.02.1984
Weiach: Sondierbohrung	WEI	3292	Ca-Mg-(Na)-SO4	Ca-SO ₄	(3.2)	(0.7)	04.04.1983

Die zwei bekannten tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer (Densbüren Felsbohrung Asp, Probe DEF; Lostorf unterer Aquifer, Probe LO3u) weisen ähnliche Charakteristika auf wie die oberflächennahen Grundwässer desselben Typs. Das Grundwasser LO3u von Lostorf stammt aus einer Tiefe von 534 - 584 m aus dem von Norden her abtauchenden Muschelkalk und tritt in Bohrung 3 unter artesischen Bedingungen aus. Obwohl in stark unterschiedlichen Tiefen vorkommend (Probe DEF aus 77 - 125 m Tiefe), weisen die beiden Tiefengrundwässer unabhängig ihres regionalen Auftretens eine identische, als Frischwasser zu klassifizierende Mineralisation (TDS = rund 840 mg/L; Fig. 9-4, Beil. 9.2) auf und haben gleich geringe Cl-Konzentrationen (DEF = 4.2 mg/L, LO3u = 2.7 mg/L; Fig. 9-5, Beil. 9.3). Sie sind wie die oberflächennahen Grundwässer dieses Typs im chemischen Gleichgewicht mit Calcit bei neutralen pH-Werten von rund $10^{-1.6}$ bar. Die tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer weisen aber gegenüber den

oberflächennahen Grundwässern des gleichen Typs deutlich niedrigere ³H-Aktivitäten (< 6 TU; Tab. 9-4) und damit längere mittlere Verweilzeiten im Untergrund auf. Als Konsequenz sind diese Grundwässer mehrheitlich nahe dem Gleichgewicht mit Dolomit und im Gleichgewicht mit Baryt und Quarz. Sie sind aber weiterhin deutlich untersättigt an Gips und Cölestin.

Obwohl ähnlich hoch mineralisiert wie die oberflächennahen Grundwässer desselben Typs, zeigen die tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer im Faltenjura eine weiter fortgeschrittene Entwicklung resp. Angleichung der Gleichgewichtszusammensetzung mit dem Gestein. So deuten die deutlich höheren $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (Densbüren, DEF = -8.9 %; Lostorf, LO3u = -9.6 % VPDB) und insgesamt geringeren ¹⁴C-Gehalte darauf hin, dass die Kohlenstoff-Signatur aus der Bodenzone schon stark reduziert ist (vgl. Kap. 9.4). Die beiden tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer haben leicht oxidierende Redoxpotenziale (Eh_{SHE} = 63 bis 110 mV), wobei diese niedriger sind als in den oberflächennahen Grundwässern des gleichen Typs. Dies gilt auch für die NO₃-Konzentrationen, welche in beiden Proben < 1 mg/L sind und darauf hinweisen, dass die anthropogenen Einflüsse verloren gingen oder nie in gleichem Ausmass vorhanden waren.

Für die tiefen Ca-SO₄-Typ Grundwässer zeichnet sich eine gewisse Gruppierung in den grosstektonischen Einheiten Faltenjura, Tafeljura und Molassebecken ab. Im Faltenjura haben die Ca-SO₄-Typ Grundwässer Frischwassercharakter (Bohrung Hausen, HA1, TDS = 904 mg/L) oder sind schwach mineralisiert wie die aus dem von Süden her aufgeschobenen Muschelkalk geförderten Thermalwässer von Lostorf (LO30 und LO4, TDS = 2'361 – 2'476 mg/L). Sie weisen generell die gleichen Charakteristika wie die oberflächennahen Grundwässer desselben Typs auf, zeigen aber höhere Gehalte an Na (18 – 30 mg/L) und Cl (13 – 44 mg/L). Die Grundwässer sind bei leicht sauren pH-Werten (6.67 – 6.71) im Gleichgewicht mit Calcit und weisen ausgeglichene TIC_{SAT}-Gehalte von 5.8 - 6.4 mmol/L und korrespondierende hohe CO₂-Partialdrücke von $10^{-1.36}$ $-10^{-1.27}$ bar auf. Aufgrund der geringeren resp. nicht mehr messbaren ³H-Aktivitäten (³H < 2 TU) sind die tiefen Ca-SO₄-Typ Grundwässer auch mehrheitlich im Gleichgewicht mit Dolomit, Siderit, Fluorit und Quarz, übersättigt an Baryt, aber immer noch untersättigt an Gips und Cölestin. Isotopendaten von Kohlenstoff liegen für keine der Proben vor. Der einzig am Thermalwasser aus dem oberen Aquifer in der Bohrung 3 von Lostorf (Probe LO4) bestimmte $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert von -6.8 ‰ VPDB weist auf eine weitere Angleichung der C-Isotopensignatur an das Gesteinskarbonat hin. Das an diesem Wasser gemessene Redoxpotenzial deutet auch auf leicht reduzierende Bedingungen hin. Konsistent mit reduzierenden Redoxbedingungen sind auch die Konzentrationen von NO₃, welche in allen Proben unter der Nachweisgrenze liegen.

Tiefe Grundwässer vom weiter entwickelten Na-SO₄-Typ treten ebenfalls in allen grosstektonischen Einheiten auf, ohne dass dabei eine systematische Abhängigkeit zwischen Entnahmetiefe und Mineralisation und/oder den Gehalten von SO₄ und Cl zu erkennen wäre (Fig. 9-4 bis 9-6). Im Faltenjura wird dieser Wassertyp durch die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad charakterisiert. Im Tafeljura wurden solche Grundwässer in den Bohrungen Beznau (BEZ) und Böttstein (BOE) angetroffen und im Molassebecken nur im süddeutschen Raum in der Bohrung Liggersdorf 1 (LD1; vgl. Beil. 9.1 für die geographische Lage).

Detaillierte Beschreibungen verschiedener Aspekte der Thermalwässer von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad finden sich in Jäckli & Kempf (1972), Carlé (1975), Högl (1980), NEFF (1980), Vuataz (1982), Schmassmann et al. (1984), Mazor et al. (1985, 1986, 1988), Löw (1987), Pearson et al. (1991), Biehler et al. (1993), Traber et al. (2002), Magma AG (2004) und Burger (2009, 2011).

Die 19 Thermalquellen von Baden/Ennetbaden produzieren stark mineralisierte Grundwässer von sehr ähnlicher Zusammensetzung bezüglich Chemie und Isotopie. Die bis ins 19. Jahrhundert zurückreichenden Messreihen zeigen für die einzelnen Quellen nahezu konstante Werte für die

Mineralisation und Temperatur. Dies wurde von Löw (1987) als eine "grosse Aquiferkapazität, ein entferntes Speisungsgebiet des Thermalwassers und auf einen konstanten Formationsprozess" hin interpretiert. Die hier verwendeten Daten aus den 1980er Jahren zeigen eben diese konstanten Zusammensetzungen. An der Oberfläche weisen die 19 hier verwendeten Thermalwasser-Proben eine Temperatur von 46.8 ± 0.8 °C und eine Mineralisation von 4'448 ± 88 mg/L auf (Tab. 9-4). Aufgrund von geochemischen Thermometern berechnete Vuataz (1982) In situ-Temperaturen für die Grundwässer von 70-75 °C. Wie die Mineralisation weisen die Na-SO₄-Typ Thermalwässer praktisch konstante Gehalte an Cl (1'076 \pm 25 mg/L), Br (2.21 \pm 0.4 mg/L) und I (0.08 \pm 0.02 mg/L) auf. Die Konzentrationen von diesen konservativen Anionen sind aber gegenüber den Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typ Grundwässern aus dem Faltenjura deutlich erhöht. So zeigen z.B. die Ca-SO₄-Typ Tiefengrundwässer einen Cl-Gehalt von 31.5 ± 16.6 mg/L und die Na-SO₄-Typ Thermalwässer von Schinznach-Bad einen solchen von 343 ± 78 mg/L. Ähnliches gilt für die in den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden erhöhten Konzentrationen von Li (4.38 \pm 0.49 mg/L, K ($61.4 \pm 2.1 \text{ mg/L}$) und H₃BO₃ ($14.9 \pm 2.1 \text{ mg/L}$). Die Thermalwässer weisen saure, konstante pH-Werte (6.21 \pm 0.02) auf und sind mit sehr hohen TIC_{SAT}-Gehalten von 15.2 \pm 0.57 mmol/L und korrespondierenden auffällig hohen log P_{CO2}-Werten von -0.48 \pm 0.09 im Calcit-Gleichgewicht. Sie sind nahe dem oder im Gleichgewicht mit Dolomit und Fluorit, untersättigt an Siderit, Magnesit und interessanterweise auch leicht untersättigt an Gips (SIGips = -0.25 \pm 0.02), Anhydrit (SI_{Anhydrit} = -0.35 \pm 0.03) und Cölestin (SI_{Cölestin} = -0.42 \pm 0.03), aber leicht übersättigt an Baryt (SI_{Baryt} = +0.37 \pm 0.38) und Quarz (SI_{Anhydrit} = +0.32 \pm 0.06). Die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte der Badener Thermalwässer variieren zwischen -7.0 ‰ und -8.9 ‰ VPDB und weisen damit eine an ¹³C abgereichertere Signatur auf, als es sich durch reine Lösung von Gesteinskarbonat in den Lithologien des Muschelkalks ergeben würde (vgl. Kap. 9.5). Zusammen mit den deutlich erhöhten TIC_{SAT}-Gehalten deutet dies auf eine externe Quelle von isotopisch leichtem Kohlenstoff hin. Die Thermalwässer haben weiter alle ein reduzierendes Redoxpotenzial (EhsHE = -25 bis -90 mV) in Übereinstimmung mit gemessenen Konzentrationen von H_2S (0.7 – 2.3 mg/L) und NH₄ (0.83 ± 0.14 mg/L).

Die drei Thermalwässer von Schinznach-Bad sind bei gleichem chemischem Typ schwach mineralisiert und weisen eine geringere Mineralisation von 1'723 – 2'567 mg/L auf als diejenigen von Baden/Ennetbaden. Auch die Temperaturen sind niedriger und variieren über einen grossen Bereich (T = 28.5 - 43.4 °C). Die geringere Mineralisation und Temperatur und die grössere Variabilität in diesen Werten wird unterschiedlichen Mischungsproportionen mit gering mineralisiertem, jungem Grundwasser zugeschrieben, wie es auch von den Isotopensignaturen angezeigt wird (z.B. Vuataz 1982, Schmassmann et al. 1984, Mazor et al. 1985, Pearson et al. 1991). In das gleiche Bild fügt sich auch die dem Datensatz neu zugefügte Probe Schinznach-Bad SBA-S3 ein, welche aus der Bohrung S3 aus einem Tiefenintervall von 321 – 415 m u.GOK stammt (Magma AG 2004). Auch dieses Grundwasser ist schwach mineralisiert und die chemische Zusammensetzung sowie die Isotope weisen auf eine Mischung einer rezenten (40 - 50 %) und einer alten Komponente (50 - 60 %) hin. Dabei stieg der Anteil der Jungwasserkomponente zwischen 1996 und 2004 um ca. 10 % an (Magma AG 2004; s. auch Kap. 9.5). Obwohl die Thermalwässer von Schinznach-Bad im chemischen Charakter denjenigen von Baden/Ennetbaden sehr ähnlich sind (vgl. Fig. 9-3), zeigen die Thermalwässer von Schinznach-Bad doch deutlich geringere Konzentrtionen an Cl (292 - 433 mg/L), Br (0.23 - 0.30 mg/L) und I (0.05 - 0.25 mg/L), Li (0.25 -0.38 mg/L, K (9.6 - 14.3 mg/L) und H₃BO₃ (2.0 - 3.04 mg/L), wobei die Probe SBA-S3 aus der Bohrung SB3 jeweils die höchsten Werte aufweist. Auf der anderen Seite zeigen sie weit höhere Konzentrationen an H₂S (15 - 51 mg/L) und CH₄ (0.06 - 0.39 mg/L). Die Na-SO₄-Typ Thermalwässer von Schinznach-Bad weisen leicht saure pH-Werte (6.65-6.77) auf und zeigen im Gleichgewicht mit Calcit moderate TIC_{SAT}-Gehalte von 6.1 – 7.1 mmol/L und korrespondierende hohe log P_{CO2}-Werte von -0.37 bis -0.82. Die Thermalwässer sind nahe dem oder im Gleichgewicht mit Dolomit und Fluorit sowie untersättigt an Siderit und Magnesit. Sie sind deutlich untersättigt an Gips (SI_{Gips} = -0.64 bis -0.22), Anhydrit (SI_{Anhydrit} = -0.73 bis -0.30) und Cölestin

 $(SI_{Colestin} = -0.82 \text{ bis } -0.34)$, aber leicht übersättigt an Baryt und Quarz. Die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte der Thermalwässer von Schinznach-Bad zeigen noch stärker an ¹³C abgereicherte Signaturen (-9.3 ‰ bis -12.0 ‰ VPDB) als die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden. Da die TIC_{SAT}-Gehalte im Bereich von Karbonatlösung und De-Dolomitisierungsreaktionen liegen (vgl. Kap. 9.5) und die Thermalwässer hohe ³H-Aktivitäten aufweisen (vgl. Kap. 9.4), scheinen diese deutlich vom Gesteinskarbonat entfernten, niedrigen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte vornehmlich durch den grossen Anteil der jungen Mischungskomponente in diesen Grundwässern geprägt zu sein (vgl. Kap. 9.5). Die thermalen Mischwässer haben reduzierende Redoxpotenziale (Eh_{SHE} = -115 bis – 125 mV) im Einklang mit den messbaren Konzentrationen an H₂S, CH₄ und NH₄ und den leicht erhöhten Konzentrationen an Fe und Mn. Die NO₃-Konzentrationen liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Unterschiede in Elementkonzentrationen und insbesondere Ionenverhältnissen (z.B. Br/Cl, I/Cl, B/Cl, Li/K) und in der Isotopenzusammensetzung weisen darauf hin, dass die Thermalwässer von Schinznach-Bad nicht durch eine einfache Verdünnung des Thermalwassers von Baden/Ennetbaden generiert werden können (vgl. Kap. 9.5).

Tafeljura

Im Tafeljura werden Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer bis in Tiefen von rund 300 m beobachtet (z.B. Frenkendorf, FRE). Sie weisen eine meist noch als Frischwasser zu klassifizierende Mineralisation (TDS = 739 - 1'102 mg/L; Fig. 9-4, Beil. 9.2) auf, zeigen aber gegenüber den Tiefengrundwässern vom gleichen Typ im Faltenjura durchschnittlich leicht erhöhte Cl- und Na-Konzentrationen (Fig. 9-5, Beil. 9.3). Sie sind wie die oberflächennahen Grundwässer dieses Typs im chemischen Gleichgewicht mit Calcit bei neutralen pH-Werten (6.84 - 7.08), erhöhten TIC_{SAT}-Gehalten von 6.1 – 8.7 mmol/L und korrespondierenden hohen CO₂-Partialdrücken von $10^{-1.64} - 10^{-1.30}$ bar. Auch im Tafeljura weisen die tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer niedrigere ³H-Aktivitäten (< 4 TU; Tab. 9-4) und damit längere mittlere Verweilzeiten im Untergrund auf als die oberflächennahen Grundwässer desselben Typs. Als Konsequenz sind diese Grundwässer mehrheitlich nahe dem Gleichgewicht mit Dolomit und im Gleichgewicht mit Baryt und Quarz. Sie sind aber weiterhin deutlich untersättigt an Gips und Cölestin. Die gegenüber den oberflächennahen Grundwässern erhöhten $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte von -10.6 bis -8.8 % VPDB liegen im gleichen Bereich wie diejenigen der Grundwässer gleichen Typs im Faltenjura und weisen darauf hin, dass die Kohlenstoff-Signatur aus der Bodenzone schon stark reduziert ist. Gegenüber den Grundwässern des gleichen Typs aus dem Faltenjura weisen sie aber in Kombination mit den erhöhten TIC_{SAT}-Gehalten noch einmal niedrigere ¹⁴C-Gehalte auf (vgl. Kap. 9.4). Die tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer haben leicht reduzierende bis oxidierende Redoxpotenziale (Eh_{SHE} = -8 - +25 mV), wobei auch die noch oxidierenden Potenziale deutlich niedriger sind als in den oberflächennahen Grundwässern des gleichen Typs. Dies gilt auch für die NO₃-Konzentrationen, welche in allen Proben < 0.5 mg/L sind und darauf hinweisen, dass anthropogene Einflüsse verloren gingen oder nie vorhanden waren.

Tiefe Ca-SO₄-Typ Grundwässer im Tafeljura weisen eine grössere Variabilität in ihrer Zusammensetzung auf als diejenigen aus dem Faltenjura. Für einen Grossteil der im Tafeljura immer mindestens schwach mineralisierten Grundwässer liegen zwar Mineralisation (TDS = 1'141 – 2'161 mg/L), Mineralsättigung und Redoxbedingungen in einem ähnlichen Bereich. Daneben treten aber auch stark mineralisierte Proben, wie diejenigen des Thermalwassers von Zurzach (Probe ZU3, TDS = 3'649 mg/L) und die neu verfügbare Probe aus der Geothermiebohrung Itingen (Probe ITI, TDS = 4'443 mg/L) auf. Charakteristisch für diese stark mineralisierten Wässer sind deutlich erhöhte Gehalte an Na (ZU3 = 203 mg/L, ITI = 241 mg/L) und Cl (ZU3 = 102 mg/L, ITI = 817 mg/L). Eine ähnliche Erhöhung von Na und Cl wird für die schwach mineralisierten Proben aus einer Bohrung in Pratteln (PRA, TDS = 2'169 mg/L; Na = 43 mg/L, Cl = 100 mg/L) und in Magden (Feldschlösschenbohrung Weiere MAW, TDS = 1'385 mg/L; Na = 110 mg/L, Cl = 57 mg/L) beobachtet. Generell weisen die Grundwässer von Itingen, Pratteln und Magden untereinander ähnliche, gegenüber denjenigen von Zurzach aber deutlich abweichende Ionenverhältnisse auf (z.B. Na/K, Na/Cl; vgl. Kap. 9.5). Die Ca-SO₄-Typ Grundwässer im Tafeljura sind bei leicht sauren bis neutralen pH-Werten (6.49 - 7.18) im Gleichgewicht mit Calcit, haben aber sehr variable Gehalte an TIC_{SAT} (1.3 – 11.0 mmol/L) und CO₂-Partialdrücke ($10^{-2.20}$ – 10^{-1.03} bar). Bezüglich pH-Wert und TIC-Gehalten (bzw. CO₂-Partialdruck) ergibt sich eine regionale Unterteilung. Die niedrigsten pH-Werte verbunden mit den höchsten TIC-Gehalten sind auf den nordwestlichen Bereich des Untersuchungsgebiets zwischen Sissle und Birs (vgl. Beil. 9.1) beschränkt, während neutrale pH-Werte und moderate TIC-Gehalte im Tafeljura östlich der Sissle entlang des Rheins auftreten. Westlich der Sissle weist das höchst mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Itingen (ITI) den tiefsten pH-Wert und einen TIC_{SAT}-Gehalt von 9.8 mmol/L auf, welcher nur noch vom Grundwasser in der geographisch nahe gelegenen Feldschlösschen-Bohrung Olsberg (OLS) übertroffen wird. Alle Ca-SO4-Typ Grundwässer sind bei Calcit-Gleichgewicht mehrheitlich im oder nahe am Gleichgewicht mit Dolomit und Fluorit und im Gleichgewicht bis übersättigt mit Quarz und Baryt. Im Gegensatz zu den Grundwässern des gleichen Typs aus dem Faltenjura sind sie aber untersättigt an Siderit und mit Ausnahme der stark mineralisierten Proben ZU3 und ITI auch untersättigt an Gips und Cölestin. Die wenigen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (-9.5 bis -6.4 ‰ VPDB) weisen gegenüber den oberflächennahen Grundwässern und auch den tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässern noch einmal auf eine weiter fortgeschrittene Angleichung an das Gesteinskarbonat hin, im Einklang mit der weniger starken Untersättigung an Dolomit und den geringen Gehalten an ³H und ¹⁴C_{DIC} (vgl. Kap. 9.4). Aufgrund der gemessenen Redoxpotenziale (Eh_{SHE} = 126 – 216 mV) weisen die tiefen Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Tafeljura immer noch auf leicht oxidierende Bedingungen hin, konsistent mit Konzentrationen von NH₄, Mn und Fe (ausgenommen kontaminierte Proben) nahe an oder unterhalb der Nachweisgrenze. Die NO₃-Konzentrationen sind in allen Proben gering (< 1.4 mg/L) und zeigen an, dass anthropogene Einflüsse verloren gingen oder nie vorhanden waren.

Im Tafeljura wurden Na-SO₄-Typ Grundwässer im Oberen Muschelkalk der Bohrungen von Beznau (BEZ) und Böttstein (BOE) angetroffen. Die stark mineralisierten Grundwässer weisen eine Temperatur an der Oberfläche von rund 20 °C auf und sind somit tiefer temperiert als die Thermalwässer im Faltenjura. Die beiden Tiefengrundwässer aus dem Tafeljura weisen eine ähnlich hohe Mineralisation (BEZ = 6'498 mg/L, BOE = 6'347 mg/L) und auch sehr ähnliche Konzentrationen der Hauptkomponenten auf (Fig. 9-3). Gegenüber den Thermalwässern im Faltenjura fallen insbesondere die höheren Gehalte an Na und Cl auf. Bei leicht sauren pH-Werten (6.68 - 6.71) sind die beiden Na-SO₄-Typ Grundwässer von Beznau und Böttstein im Calcit-Gleichgewicht bei TIC_{SAT}-Gehalten von 7.4 – 8.5 mmol/L und korrespondierenden CO₂-Partial-drücken von $10^{-1.32}$ bis $10^{-1.24}$ bar. Die Tiefengrundwässer sind leicht untersättigt an Dolomit und anderen Karbonatmineralen, aber im Gleichgewicht mit Gips und Cölestin, nahe dem Gleichgewicht mit Fluorit und leicht übersättigt an Baryt und Quarz. Gegenüber den Ca-SO₄-Typ Grundwässern haben die Na-SO₄-Typ Grundwässer deutlich höhere $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte von -5.4 % und -4.8 ‰ VPDB und weisen auf eine weitere Annäherung an das Gleichgewicht mit dem Gesteinskarbonat hin (Pearson & Balderer 1991). Für die Probe BEZ wird ein reduzierendes Redoxpotenzial berichtet, wogegen dasjenige für die Probe BOE auf oxidierende Bedingungen hinzuweisen scheint. Die gemessenen Konzentrationen von Fe²⁺, Mn²⁺ und NH₄⁺ in der Probe BOE weisen aber auch hier auf reduzierende Bedingungen und somit auf einen Artefakt in der Eh-Messung während der Beprobung hin.



Fig. 9-4: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.



Fig. 9-5: Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.





Fig. 9-6: SO₄ in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.

Na-Cl-Typ Grundwässer im Tafeljura inklusive der Vorfaltenzone sind in den Bohrungen bei Zeiningen (Probe ZEI) und Riniken (Probe RIN) aus mittleren Intervalltiefen von rund 260 und 660 m erschlossen. Beide Lokalitäten liegen innerhalb oder gerade am Rand der heute bekannten Verbreitung von Steinsalz im Muschelkalk (vgl. Beil. 9.2 und 9.3). Mit rund 14.5 g/L ist die Mineralisation der Probe RIN rund doppelt so hoch wie diejenige der Probe ZEI (rund 7.5 g/L; Tab. 9-4, Beil. 9.2). Die beiden Proben haben praktisch gleiche molare Na/Cl-Verhältnisse (RIN = 1.03 und ZEI = 1.00), aber aufgrund der unterschiedlichen Gehalte an Cl (RIN = 6'008 mg/L), ZEI = 3'990 mg/L und SO_4 (RIN = 3'011 mg/L, ZEI = 430 mg/L) deutlich unterschiedliche molare Cl/SO₄-Verhältnisse (RIN = 5.4, ZEI = 25.1). Die messbare ³H-Aktivität (2.3 TU) dürfte im Grundwasser von Zeinigen (ZEI) auf die Anwesenheit einer jungen Komponente hinweisen. Demgegenüber lag die ³H-Aktivität in der Grundwasserprobe von Riniken (RIN) unter der Nachweisgrenze von 1.1 TU (Tab. 9-4). Ein Anteil an rezentem Grundwasser dürfte ein zusätzlicher Grund für die deutlich niedrigere Temperatur (bei der Beprobung) im Grundwasser von Zeinigen sein (ZEI = 18.2 °C, RIN = 41.5 °C, in situ = 45 °C). Bei Calcit-Gleichgewicht (pH = 6.49, $TIC_{SAT} = 5.3 \text{ mmol/L}, \log P_{CO2} = -1.91$) ist das stark mineralisierte Grundwasser von Zeiningen untersättigt an Dolomit, Gips, Anhydrit, Cölestin, Fluorit und im Gleichgewicht mit Quarz. Das saline Grundwasser aus der Sondierbohrung Riniken ist dagegen bei Calcit-Gleichgewicht $(pH = 7.24, TIC_{SAT} = 6.4 \text{ mmol/L}, \log P_{CO2} = -1.08)$ im Gleichgewicht mit Dolomit, Siderit, Gips, Anhydrit, Cölestin, Baryt, Fluorit und leicht übersättigt an Quarz und weist somit auf eine deutlich weiter entwickelte Zusammensetzung hin. Dies wird unterstützt durch einen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert von -4.8 ‰ VPDB, welcher auf Gleichgewicht mit dem Gesteinskarbonat hinweist (Pearson & Balderer 1991). Das Na-Cl-Typ Grundwasser von Riniken hat ein sehr niedriges Redoxpotenzial (Eh_{SHE} = -206 mV), welches im Einklang mit den gemessenen Konzentrationen von H₂S (0.35 mg/L), CH₄ (0.006 mg/L) und NH₄ (0.66 mg/L) steht. Für die Probe ZEI liegen keine Angaben bezüglich der Redoxbedingungen vor.

Molassebecken

Die beiden tiefen Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Molassebecken in den Sondierbohrungen Benken (BEN) und Weiach (WEI) unterscheiden sich noch weiter von denjenigen aus dem Faltenund Tafeljura vom gleichen chemischen Typ. Die beiden Grundwässer weisen eine Mineralisation auf, welche trotz ihrer grossen Entnahmetiefe nur unwesentlich höher als diejenige der anderen Proben ist (BEN: 2'262 mg/L, WEI: 3'292 mg/L; Fig. 9-4). Für die Höhe ihrer Mineralisation zeigen die beiden Grundwässer von Benken nach Weiach zunehmende, aber noch geringe Gehalte an Na (17 mg/L und 140 mg/L) und Cl (23 mg/L und 53 mg/L; Fig. 9-5). Beide Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Molassebecken sind im Gleichgewicht mit Calcit, bei leicht sauren pH-Werten (6.45 – 6.50), ähnlichen TIC_{SAT}-Gehalten von 6.1 - 7.0 mmol/L und korrespondierenden CO₂-Partialdrücken von $10^{-1.03}$ bis $10^{-0.97}$ bar. Die beiden Grundwässer sind zudem im Gleichgewicht mit Dolomit, Fluorit, nahe dem (BEN) oder im (WEI) Gleichgewicht mit Gips, Cölestin und wohl auch Siderit (BEN eher übersättigt) und leicht übersättigt an Baryt und Quarz. Beide Grundwässer haben $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte (BEN = -6.4 ‰, WEI = -4.6 ‰ VPDB), welche ein Gleichgewicht mit dem Gesteinskarbonat anzeigen (Pearson & Balderer 1991, Waber et al. 2002). Für beide Proben wurde ein ähnlich reduzierendes Redoxpotenzial ($Eh_{SHE} = -121$ und -138 mV) gemessen, welches im Einklang steht mit vorhandenen, wenn auch geringen Konzentrationen von reduzierten Spezies (Fe²⁺, Mn²⁺, NH₄⁺) und Methan (Biehler et al. 1993, Waber et al. 2002).

Aus dem Molassebecken liegt nur ein Na-SO₄-Typ Grundwasser aus der Erdölbohrung Liggersdorf, östlich des Bodensees vor (Probe LD1, vgl. Beil. 9.1 für die geographische Lage). Dieses saline Grundwasser weist eine sehr hohe Mineralisation von rund 17 g/L auf und liegt damit im Bereich der salinen Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer (Fig. 9-3). DieGrundwasserprobe LD1 von Liggersdorf hat mit 5.7 g/L die zweithöchste SO₄-Konzentration aller untersuchten Grundwässer im Muschelkalk-Aquifer und wird nur von derjenigen der Na-Cl-'Brine' aus der Erdölbohrung Pfaffnau (PF1m) übertroffen. Entsprechend den vorhandenen Daten hätte dieses Tiefengrundwasser korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht einen sauren pH-Wert von 5.78 bei einem sehr hohen TIC_{SAT}-Gehalt von > 75 mmol/L. Dieser hohe Wert lässt vermuten, dass der angegebene Alkalitätswert (25 meq/L) stark durch organische Stoffe der Bohrspülung beeinflusst ist und dass ohne Kenntnis der TIC- bzw. DOC-Gehalte keine vernünftige Korrektur mittels geochemischer Modellierung gemacht werden kann. Konzentration und pH-Wert dieser Probe müssen also semiquantitativ betrachtet werden.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Molassebecken sind noch einmal höher mineralisiert und reichen von salinen Grundwässern bis hin zu einer eigentlichen 'Brine' (Pfaffnau, Probe PF1m). Mit Ausnahme der Grundwässer aus den Bohrungen Schafisheim (SHA) und Pfullendorf (PD5; Tab. 9-4, Beil. 9.1 bis 9.3) überschreitet sowohl die Mineralisation als auch der Cl-Gehalt dieser hoch-salinen Tiefengrundwässer diejenigen von heutigem Meerwasser (Fig. 9-4 und 9-5). Beinahe spiegelbildlich verhält sich der Gehalt von SO4, welcher im Grundwasser von Schafisheim (und auch im Na-Cl-Typ Grundwasser von Riniken, RIN, aus dem Tafeljura) oberhalb demjenigen von heutigem Meerwasser liegt, während alle anderen Na-Cl-Typ Grundwässer niedrigere SO₄-Gehalte aufweisen (Fig. 9-6). Während bis in eine Entnahmetiefe von rund 1'500 m u.GOK noch eine gewisse Korrelation zwischen Mineralisation, Cl- und SO₄-Gehalt mit der Entnahmetiefe vorhanden ist, entfällt diese in grösseren Entnahmetiefen (Fig. 9-4 bis 9-6). Für die Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Molassebecken liegen einzig für das saline Grundwasser aus der Bohrung Schafisheim (SHA) belastbare Daten bezüglich des Karbonatsystems und Redoxbedingungen vor. Bei Calcit-Gleichgewicht weist dieses Grundwasser einen pH-Wert von 6.6 und einen TIC_{SAT}-Gehalt von 9.4 mmol/L bei einem korrespondierenden CO₂-Partialdruck von 10^{-1.14} bar auf. Bei einer In situ-Temperatur von 57.5 °C ist das Grundwasser im Gleichgewicht mit Gips, Anhydrit, Cölestin und Siderit und leicht übersättigt an Baryt und Quarz, aber untersättigt an Dolomit und Magnesit. Ein $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert liegt nicht vor. Das Na-Cl-Grundwasser von Schafisheim weist ein reduzierendes Redoxpotenzial ($Eh_{SHE} = -238 \text{ mV}$) auf in Übereinstimmung mit den vorhandenen Konzentrationen von NH₄, Fe²⁺, Mn²⁺ und hohen Gehalten an H₂S (743 mg/L) und CH₄ (28 mg/L)⁸.

Die hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer aus den Erdölbohrungen des schweizerischen und süddeutschen Molassebeckens dürften generell ähnliche Mineralsättigungen und Redoxbedingungen wie das saline Na-Cl-Typ Grundwasser der Sondierbohrung Schafisheim aufweisen. Dabei muss aber beachtet werden, dass die Mineralgleichgewichtszustände insbesondere diejenigen der Karbonate und Sulfate von In situ-Salinität, Temperatur, Druck und Gasgehalten der Grundwässer abhängen. Gerade aus den Erdölbohrungen liegen diesbezüglich nicht genügend Daten vor, um belastbare quantitative Aussagen zu machen (s. auch Diskussionen in Biehler et al. 1993, Biehler & Schneemann 1999 und Traber et al. 2002).

9.3 Infiltrationsbedingungen

9.3.1 Oberflächennahe Grundwässer

Die oberflächennahen Grundwässer aus dem Oberen Muschelkalk haben $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare, welche unabhängig vom chemischen Typ auf der Globalen Meteorischen Wasserlinie und auch auf die für die Region Jura-Ost neu definierte Lokale Meteorische Wasserlinie im Bereich von rezentem Grundwasser zu liegen kommen (Fig. 9-7). Entsprechend der verschiedenen Höhenlagen ergeben sich für die $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare der Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃-, Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- und Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Faltenjura ($\delta^{18}O = -9.10$ bis -10.37 % VSMOW und $\delta^2H = -69.4$ bis -74.8 % VSMOW) leichte Unterschiede zu den Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässern aus dem tiefer gelegenen Tafeljura ($\delta^{18}O = -8.63$ bis -9.79 % VSMOW und $\delta^2H = -62.3$ bis -67.8 % VSMOW), was sich auch in der leicht unterschiedlichen Angleichung an die Lokale Meteorische Wasserlinie JO-MWL äussert. Für die oberflächennahen Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Falten- und Tafeljura liegen nur Isotopendaten für das Mischwasser aus der Bohrung 1 von Bad Lostorf vor. Die $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare der Mischung liegen im Bereich rezenter Grundwässer auf der GMWL und ergeben nur Aussagen über die Infiltration der ³H-führenden, oberflächennahen Hauptkomponente (< 90 %) in diesem Grundwasser.

Unter Einbezug der lokalen Höhenbeziehungen sind diese Signaturen zusammen mit den hohen ³H-Aktivitäten (Tab. 9-3) konsistent mit einer Infiltration unter heutigen Klimabedingungen. Entsprechend Kullin & Schmassmann (1991) lagen die mittleren Jahrestemperaturen in der Region und einer Höhenlage zwischen 300 und 900 m ü.M. anfangs der 1990er Jahre bei 9.1 °C und 6.1 °C. Heute dürften diese Temperaturen um ca. 1 - 2 °C höher sein (vgl. z.B. Schotterer et al. 2010).

9.3.2 Tiefe Grundwässer

Faltenjura

Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare der tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- und Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Falten- und Tafeljura kommen ebenfalls auf die Globale Meteorische Wasserlinie zu liegen und fallen in den gleichen Wertebereich wie die oberflächennahen Grundwässer derselben chemischen Typen (Fig. 9-7). In diesen tiefen Grundwässern ist aber kaum mehr ein Unterschied

⁸ Daten des Labors Fresenius, welche nach Biehler et al. (1993, p. 310) zu bevorzugen sind; in Traber et al. (2002) sind die leicht unterschiedlichen Daten vom PSI enthalten.

zwischen Faltenjura ($\delta^{18}O = -9.41$ bis -10.23 ‰ VSMOW und $\delta^{2}H = -67.6$ bis -72.3 ‰ VSMOW) und dem Tafeljura ($\delta^{18}O = -9.14$ bis -10.27 ‰ VSMOW und $\delta^{2}H = -64.4$ bis -72.2 ‰ VSMOW) zu erkennen. Dies ist einerseits auf eine noch stärkere Homogenisierung der Infiltrationssignale und andererseits auf eine zunehmende Dispersion und Mischung der beteiligten Komponenten entlang der Fliesswege zurückzuführen.

Speziell zu erwähnen sind hier die Thermalwässer von Lostorf, wo die Ca-SO₄-Typ Grundwässer zwischen 1977 und 1986 im oberen, von Süden her aufgeschobenen Aquifer (Proben LO3o und LO4: $\delta^{18}O = -10.00$ bis -10.39 % VSMOW und $\delta^{2}H = -69.7$ bis -72.4 % VSMOW) und das Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser im unteren, von Norden her abtauchenden Aquifer (LO3u: $\delta^{18}O = -10.03$ bis -10.47 % VSMOW und $\delta^{2}H = -69.7$ bis -71.6 % VSMOW) identische, bemerkenswert konstante Zusammensetzungen der stabilen Wasserisotope anzeigten. Für die Lostorfer Thermalwässer aus dem oberen und dem unteren Aquifer fallen diese $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Signaturen innerhalb des Bereichs von rezenten Grundwässern und weisen somit in beiden Aquiferen für die Hauptkomponenten auf eine Infiltration unter heutigen klimatischen Bedingungen hin.



Fig. 9-7: δ^2 H vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Eingezeichnet ist die aus den Na-Cl-Typ Grundwässern des Malms südlich der Linie Rhein – Bodensee, den Effinger Schichten und den Birmenstorfer Schichten extrapolierte Mischungskorrelation von brackisch-marinen und meteorischen Endgliedern.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL) und die Region Jura-Ost (JO-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991) und Tang (2018) und der Bereich rezenter, ober-flächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010).

Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.

Die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad, d.h. die Na-SO₄-Typ Grundwässer im Faltenjura, unterscheiden sich in ihren Signaturen der stabilen Wasserisotope. Bemerkenswert ist dabei die geringe Variation in den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden ($\delta^{18}O =$ -8.86 bis -9.28 ‰ VSMOW und $\delta^{2}H =$ -68.4 bis -71.1 ‰ VSMOW) und Schinznach-Bad ($\delta^{18}O =$ -9.80 bis -10.32 ‰ VSMOW und $\delta^{2}H =$ -70.3 bis -73.0 ‰ VSMOW), welche an allen Lokalitäten bisher über Jahrzehnte stabil blieb.

Für die Thermalwässer von Schinznach-Bad kommen die δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaare auf die Globale Meteorische Wasserlinie zu liegen und in den gleichen Bereich wie diejenigen der weniger entwickelten Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dieser Region (Fig. 9-7). Dabei ist zu beachten, dass es sich bei den Thermalwässern von Schinznach-Bad um Mischwässer mit einer unterschiedlich starken Komponente von jungem Grundwasser aus dem Quartär (vgl. z.B. Vuataz 1982) bzw. eine Mischung von rezentem Grundwasser aus dem Quartär mit Karst- und Kluftgrundwasser aus der Schuppenzone Bözberg/Linnerberg (GeoExplorers 2014) handelt. Für das 2004 entnommene Na-SO₄-Typ Grundwasser in der Bohrung S3 von Schinznach-Bad (SBA-S3) ergibt sich eine Edelgas-Infiltrationstemperatur von 8.9 ± 0.3 °C (Fig. 9-8), welche konsistent mit den δ^{18} O- und δ^{2} H-Werten auf eine Infiltration der alten Komponente(n) in diesem Mischwasser unter warmzeitlichen Klimabedingungen hinweist (Magma AG 2004; vgl. auch Kap. 9.4).



Fig. 9-8: Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT, Kr-Xe) vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Edelgas-Infiltrationstemperaturen nach Rauber et al. (1991a), Nagra (1992), Waber et al. (2002), Magma AG (2004) und Grimm et al. (2005).

Tafeljura

Für die Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- und Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Tafeljura südlich des Rheins kommen die δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaare ebenfalls auf die Globale Meteorische Wasserlinie zu liegen und fallen in den gleichen Wertebereich wie für die oberflächennahen Grundwässer derselben chemischen Typen (Fig. 9-7). Mit den dazugehörenden Edelgas-Infiltrationstemperaturen von 7.7 – 9.7 °C wird damit eine Infiltration unter heutigen klimatischen Bedingungen angezeigt (Fig. 9-8).

Demgegenüber weisen die Muschelkalk-Grundwässer aus den Bohrungen Siblingen (SIB) und Tuttlingen (TUTT) nordöstlich des Rheins (vgl. Beil. 9.1) auf andere Infiltrationsbedingungen hin. Für diese Grundwässer fallen die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare zwar auch in den Bereich heutiger Infiltration, sie haben aber niedrigere Edelgas-Infiltrationstemperaturen als rezente Grundwässer. Für das schwach mineralisierte, thermale Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Tuttlingen (T = 48.4 °C) mit einer Edelgas-Infiltrationstemperatur von 2.7 ± 1.0 °C (Fig. 9-8) postulieren Grimm et al. (2005) für die Hauptkomponente (ca. 70 %) eine kaltzeitliche Infiltration während des Pleistozäns und ein zusätzlich von der Infiltrationshöhe geprägtes $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar (vgl. auch Ufrecht 2018). Ähnliches dürfte mit anderen Mischungsproportionen auch für das ebenfalls schwach mineralisierte Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser von Siblingen mit einer Edelgas-Infiltrationstemperatur von 5.5 ± 0.5 °C (Fig. 9-8; Blaser & Scholtis 1991) zutreffen, falls das Infiltrationsgebiet eine abweichende, etwas tiefere Höhenlage aufweist. Für beide Grundwässer sind die niedrigen Gehalte an Cl und He neben den niedrigen ¹⁴C-Gehalten beider Grundwässer (vgl. Kap. 9.4) im Einklang mit einer Mischung zwischen einer kaltzeitlichen Komponente und einer unter holozänen Klimabedingungen infiltrierten Komponente. Letztere wäre dann im Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser von Siblingen entsprechend der höheren Edelgastemperatur und dem ¹⁴C-Gehalt zu einem grösseren Anteil vorhanden als in Tuttlingen.

Die stark mineralisierten Na-SO₄-Typ Grundwässer von Beznau (BEZ) und Böttstein (BOE) im Tafeljura weisen negativere δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte (δ^{18} O = <-11.09 ‰ VSMOW und δ^{2} H = -78.2 ‰ VSMOW; Fig. 9-7) auf und deuten somit die Anwesenheit einer kaltzeitlich infiltrierten Komponente an. Mit Temperaturen von 6.3 ± 1.2 °C für die Probe BOE und 0.7 ± 5.5 °C für die Probe BEZ wird dies von den Edelgasen unterstützt, wobei der Fehler bei der Probe BEZ sehr gross und die Edelgas-Infiltrationstemperatur deshalb wenig belastbar ist (Fig. 9-8).

Die beiden tiefen Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Tafeljura, d.h. das saline Grundwasser von Riniken (RIN) und das stark mineralisierte Grundwasser von Zeiningen (ZEI), weisen trotz unterschiedlicher Entnahmetiefe ähnliche $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare auf, welche leicht unterhalb der Globalen Meteorischen Wasserlinie innerhalb des Bereichs der unter heutigen Bedingungen infiltrierten Grundwässer zu liegen kommen. Gegenüber den Na-SO₄-Typ Grundwässern von Beznau (BEZ) und Böttstein (BOE) haben sie weniger negative $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Werte (Fig. 9-7). Für das Grundwasser von Riniken (Probe RIN) ergeben die Edelgase eine konsistente Temperatur von 7.3 ± 0.3 °C und weisen damit darauf hin, dass der Hauptteil (> 90 %) dieses Grundwasser aus Zeiningen (Probe ZEI), wobei sich aber Herkunft, Genese und Verweilzeit im Untergrund der Hauptkomponente in diesem Na-Cl-Typ Grundwasser von demjenigen von Riniken unterscheiden (vgl. Kap. 9.4 und 9.5).

Molassebecken

Eine deutlich andere Isotopenzusammensetzung weisen die tiefen, schwach bis stark mineralisierten Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Molassebecken auf: Mit den an leichten Isotopen angereicherten, relativ negativen $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaaren ($\delta^{18}O < -11.7 \%$ und $\delta^{2}H < -88.1 \%$ VSMOW) deuten die Tiefengrundwässer von Benken (BEN) und Weiach (WEI) für die Hauptkomponente auf eine Infiltration unter deutlich kälterem Klima als dem heutigen hin (Fig. 9-8). Die Probe aus dem Trigonodus-Dolomit der Geothermiebohrung Schlattingen-1 (SLA1-MK2) weist ein sogar noch niedrigeres $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaar auf, obwohl die Probe noch mit Bohrspülung kontaminiert ist. Diese niedrigen Werte der Probe SLA1-MK2 von Schlattingen-1 werden unterstützt durch die Edelgastemperatur von $3.2 \pm 1.8 \$ C (Waber et al. 2014b). Auch für die Probe BEN wird eine Infiltration unter kaltzeitlichem Klima durch die Edelgastemperatur ($3.9 \pm 0.5 \$ C) und die gesamte Isotopenzusammensetzung unterstützt (Waber et al. 2002; vgl. Kap. 9.4). Für das Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Weiach (WEI) weisen die Edelgas-Infiltrationstemperatur wie auch die übrigen Isotope und die chemische Zusammensetzung zusätzlich auf eine Mischung mit einer warmzeitlich infiltrierten Komponente hin (s. auch Traber et al. 2002).

Für das saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Schafisheim (SHA) im Molassebecken zeigen die Werte für δ^{18} O von -11.02 und für δ^{2} H von -78.2 ‰ VSMOW (Fig. 9-7) wie für das Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Weiach eine Beteiligung einer Mischungskomponente mit kaltzeitlicher Infiltration an, während die Edelgas-Infiltrationstemperatur von 7.3 ± 0.3 °C auch hier auf eine Mischung mit einer warmzeitlich infiltrierten Komponente hinweist. Eine Mischung von mindestens zwei Komponenten wird für dieses Grundwasser auch durch die Chemie und Isotope unterstützt. Die Ionen- und Edelgasgehalte in der Mischung werden dabei von einer alten Na-Cl-Typ Komponente bestimmt, während die δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaare von der jüngeren, kaltzeitlichen Komponente dominiert werden. In Zusammenhang mit dem Cl-Gehalt und der Edelgas-Infiltrationstemperatur der Mischung und der für die alte NaCl-Komponente durch die hohen He-Gehalte angezeigten, langen Verweilzeit (vgl. Kap. 9.4) kann das δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaar des Na-Cl-Typ Grundwassers von Schafisheim aber nur konsistent erklärt werden, falls die jüngere Komponente zwar kaltzeitliche aber nicht glaziale Infiltrationsbedingungen aufweisen würde.

Eine völlig eigenständige Isotopensignatur wird durch das aus sehr grosser Tiefe entnommene hoch-saline Na-Cl-Typ Grundwasser der Erdölbohrung Fronhofen 20 im süddeutschen Molassebecken angezeigt (FH20: δ^{18} O = -3.2 und δ^{2} H = -40.7 ‰ VSMOW; Fig. 9-7). Die Probe ist zwar mit Bohrspülung kontaminiert und deshalb weniger belastbar für eine weitergehende Interpretation. Eine solche Kontamination würde aber die gemessenen Werte entlang einer Mischungslinie zu negativeren Isotopenwerten in Richtigung der GWML verschieben. So scheinen die In situ-Isotopenwerte dieses Grundwassers durchaus innerhalb des Bereichs anderer hoch-saliner Na-Cl-Typ Wässer und 'Brines' in höheren Stockwerken im süddeutschen Molassebecken zu liegen (vgl. Kap. 4 und 7). Die offensichtlich über die geologische Zeit durch verschiedenste Prozesse (z.B. durch Versenkung induzierte Temperaturerhöhung, Filtrationseffekte etc.) modifizierte Isotopenzusammensetzung kann nicht mehr für eine Interpretation bezüglich Infiltrationsbedingungen verwendet werden. Zusammen mit der chemischen Zusammensetzung wäre sie aber konsistent mit Verweilzeiten im Untergrund von mehreren Millionen von Jahren.

9.4 Verweilzeiten im Untergrund

Die Verweilzeiten der Grundwässer – und im Fall von Mischungen – der Anteile junger und alter Komponenten für die Grundwässer aus dem Oberen Muschelkalk basieren auf absoluten Datierungen mittels kurz- und langlebiger radiogener Isotope (³H, ⁸⁵Kr, ³⁹Ar, ¹⁴C_{DIC}), den Gehalten von (radiogenem) He (³He, ⁴He) und Ar (⁴⁰Ar/³⁶Ar) und dem Vergleich mit der chemischen Zusammensetzung, der stabilen Isotope von Wasser (δ^{18} O, δ^{2} H) und der Edelgas-Infiltrationstemperaturen, welche indirekte Evidenzen über die Altersbeziehungen ergeben. Für Daten, welche vor 1990 erhoben wurden, basiert die hier dargestellte Bearbeitung vorwiegend auf der Interpretation von Pearson et al. (1991). Später entnommene Grundwasserproben aus dem Muschelkalk der Bohrungen Benken, Schinznach-Bad S3 und Schlattingen-1 sind in Berichten jüngeren Datums dokumentiert (Waber et al. 2002, Magma AG 2004, Waber et al. 2014b).

9.4.1 Oberflächennahe Grundwässer

Unabhängig vom chemischen Typ und schon weit fortgeschrittener Mineralisation (ca. 1 - 2 g/L; vgl. Kap. 9.1) weisen die oberflächennahen Ca-HCO₃- und Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- bis hin zu Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Muschelkalk des Falten- und Tafeljuras entsprechend dem Datum der Entnahme sehr hohe ³H-Gehalte und – wo analysiert – hohe ¹⁴C_{DIC}-Gehalte (Tab. 9-5; Fig. 9-9) auf. Unter Berücksichtigung der sich mit der Zeit ändernden ³H-Inputfunktion handelt es sich bei all diesen Grundwässern um rezente Wässer mit mittleren Verweilzeiten im Untergrund von einigen Monaten bis wenigen Jahren. Obwohl in den meisten Fällen nur auf einer einzigen Probenentnahme beruhend, sind diese kurzen Verweilzeiten konsistent mit längerfristigen Beobachtungen und Zeitserien von oberflächennahen Grundwässern in der Region Bözberg (Tang 2018) und dem Gebiet des Weissensteins im Faltenjura westlich des Untersuchungsgebiets (Bieler et al. 1993, Herold 1997).

9.4.2 Tiefe Grundwässer

Tiefe Muschelkalk-Grundwässer weisen je nach Lokalität mittlere Verweilzeiten von wenigen Jahren bis Millionen von Jahren auf. Mit zunehmender mittlerer Verweilzeit, gerade auch bei den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden, Schinznach-Bad und Lostorf, handelt es sich um Mischungen von verschiedenen Grundwasserkomponenten mit stark unterschiedlichen Verweilzeiten. Aufgrund des relativ grossen Isotopendatensatzes von Muschelkalk-Grundwässern können hier unter Betrachtung der Beziehungen zwischen ³H – ¹⁴C, ³⁹Ar – ¹⁴C, ³⁹Ar – Cl und ³⁹Ar – ⁴He (Fig. 9-9 bis 9-12) unter günstigen Umständen in einer Grundwassermischung Komponenten mit Verweilzeiten von weniger als Hundert Jahren, mehreren Hundert bis einigen Tausend Jahren und mehreren Tausend bis Hunderttausenden von Jahren unterschieden werden. Besonders für die alten Komponenten werden zudem die Beziehungen zwischen ⁴He, ³He/⁴He, ⁴⁰Ar/³⁶Ar und der chemischen Zusammensetzung wichtig.

In grösserer Tiefe sind in den Muschelkalk-Grundwässern Mischungen von rezenten und unterschiedlich alten Wasserkomponenten besonders im Falten- und Tafeljura weitverbreitet. Dabei sind im Faltenjura die Anteile an rezentem und jungem Wasser mit ca. 5 - 60 % am höchsten, in Grundwässern aus dem Tafeljura liegen sie meist unter 15 % und – aufgrund der vorliegenden Daten – sind sie ganz abwesend in Grundwässern des Molassebeckens (Tab. 9-4 und 9-6). Die Verweilzeit der jüngsten Komponenten in diesen Grundwassermischungen liegt zwischen < 5 und < 100 Jahren. Die Verweilzeit der alten (bzw. älteren) Komponenten in den Mischungen, wie auch deren Herkunft und Genese, variiert dagegen stark als Funktion der geographischen Lage und der Mineralisation der Grundwässer.

1970 – 1980 gültig, ausser für di	ie 2005 ent	nommene Pi	robe O	HA (c	a. 1995	5-20	05). M	VZ: Mi	ttlere V	erwe	ilzeit, E	M: Exj	onentia	lmodel					
Lokalität	Stellen- code	Datum	H _ε	+	⁸⁵ Kr	, <u>,</u> +	Anteil unges GW	MVZ (EM)	³⁹ Ar		unteil A lteres GW	Alter	8 ¹³ C	¹⁴ C	н	Anteil altes GW	14C- Verweil- zeit	₿²H	8 ¹⁸ O
			[TU		dpm/cc	Kr]	[%]	[a]	[% mod		[%]	[a] [5	% PDB	[% mc	od. }	[%]	[a]	[%0 VS]	[WOM]
Faltenjura																			
Bad Ramsach: Mineralquelle	RAM	10.09.1981	104.2	7			100	2 - 4								0		-73.9	-10.46
Densbüren: Qu. b. Rest. Jura Asp	DEJ	14.07.1981	61.2	4.2														-73.4	-10.01
Erlinsbach: Lorenzenbad-Quelle	LOR	11.09.1981	66.5	4.6			100	2-3								0		-74.0	-10.12
Küttingen: Fischbachquelle	KÜF	10.09.1981	68.1	4.5			100	2-3								0		-74.7	-10.18
Lostorf: Bohrung 1	LOI	13.07.1981	94	6.3			> 90											-74.2	-10.22
Meltingen: Mineralquelle 2	MEL2	08.09.1981	103.5	6.8			100	5-6					-15.4	83.2	0.8	0		-70.9	-9.65
Oberdorf: Bohrung 92.J.1	0D1	24.11.1981	70.1	5			100	2 - 4								0		-69.4	-9.67
Oberdorf: Bohrung 92.J.2	OD2	09.02.1984	77	5														-70.2	-9.94
Oberdorf: Mineralquelle	ODM	16.07.1981	73.6	5														-71.5	-10.01
Oberhof: Felsbohrung Hurstet	ННО	10.09.1981	75.4	5			100	2-4								0		-71.2	-9.96
Rohr: Quelle NW Dorf	ROH	13.07.1981	79.1	5.4			100	2 - 4								0		-73.4	-10.17
Schinznach-Bad: Br. Badschachen	SBA	09.02.1984	71.5	5		5	ca. 60	2 - 4			ż					ż		-74.8	-10.51
SchinznDorf: Warmbachqu. West	WAW	23.07.1981	71	4.7			100	2 - 4								0		-72.3	-10.22
Schinznach-Dorf: Weisse Trotte	SHDQ34	14.09.2017	10.9	0.8			100	< 5								0		-73.3	-10.09
Windisch: Bohr. BT 2, Mülligen	W12	16.02.1982	83.7	5.6			100	1 - 2					-13.4	77.3	0.6	0		-70.1	-9.52
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)																			
Kaisten: Felsbohrung Breitematt	KAF	15.07.1981	69.8	4.8			100	2-3					-14	75.6	0.6	0		-67.2	-9.48
Kaisten: Tuttigrabenquelle	KAT	15.07.1981	63.9	4.1			100	2-3										-67.8	-9.23
Oberhallau: EWS Ufem Rohr	OHA	26.05.2005	12.1	0.7			ċ						-11.4	27.1	0.1	è		-66.7	-9.79
Wil: Ruchbüel	METQ40	14.09.2017	7.8	1			100	< 5								0		-62.3	-8.63

Tab. 9-5:	Isotopendaten und Alterszusammensetzung oberflächennaher Grundwässer aus dem
	Muschelkalk-Aquifer.



Fig. 9-9: ¹⁴C vs. ³H in oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Offene Symbole: oberflächennahe Grundwässer. Die kursiv beschrifteten Proben haben eine ³H-Inputfunktion von ca. 1995 – 2005, während alle anderen Proben eine solche von ca. 1970 – 1980 aufweisen.



Fig. 9-10: ³⁹Ar vs. ¹⁴C in oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Offene Symbole: oberflächennahe Grundwässer.



Fig. 9-11: ³⁹Ar vs. Cl in oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Offene Symbole: oberflächennahe Grundwässer.



Fig. 9-12: ³⁹Ar vs. ⁴He in oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Lokalität	Stellen- code	Datum	H _c	+	⁸⁵ Kr	+	Anteil r junges (GW	MVZ EM)	³⁹ Ar	+	Anteil älteres GW	Alter	8 ¹³ C	¹⁴ C	#	Anteil altes GW	¹⁴ C-Verweil- zeit	₿²H	8 ¹⁸ O
			E	5	dpm/cc	c Kr]	[%]	[a]	[% mod		[%]	[a]	[% PDB]	u %]	10d.}	[%]	[a]	%0 VS	[WOM]
Faltenjura																			
Baden: Grosse Heisse Steinquelle	BAGH	29.10.1981	3.7	0.7			ż									i	2 Komp.	-69.7	-8.88
Baden: Gr. u. Kl. Heisse Steinqu.	BAHS	18.08.1982	4.5	0.7			ć									i	2 Komp.	-70.4	-9.10
Baden: Limmatquelle	BALQ	08.07.1981	3.6	0.5			5 - 10						-9.9	6.0		90 - 95	> 12'000	-70.0	-8.99
Baden: Verenahofquelle	BAVH	18.08.1982	5.8	0.7			5 - 10						~	7.0		90 - 95	> 7'000	-70.4	-9.06
Baden: Wälderhutquelle	BAWÄ	18.08.1982	4.9	0.8			ć									i	2 Komp.	-70.3	-9.21
Bözbergtun. SBB: 204 m ab SP	BÖZa	24.02.1983	64.7	4.9			100 5	- 15								0		-69.5	-10.38
Bözbergtun. SBB: 282 m ab SP	BÖZb	06.12.1982	88.6	6.4			100	3 - 6								0		-71.0	-10.36
Densbüren: Felsbohrung Asp	DEF	14.07.1981	5.2	0.6			< 5						-8.9	33.3	0.4	> 95	$2'000 \pm 1'200$	-72.3	-10.23
Densbüren: Felsbohrung Asp	DEF	10.02.1984	7.8	0.9	0.79	0.03	8	15	61.5	5	40	90±30	-9.6	43.4	0.4	ca. 50	$400\pm1{}^{\prime}000$	-73.8	-10.24
Ennetbaden: Allgemeine Quelle	ENA	08.07.1981	3.3	0.8			5 - 10		210	9		In situ	7	6.3	0.5	56-06	> 4'000	-70.3	-8.99
Ennetbaden: Schwanenqu., innen	ENS	18.08.1982	6.7	0.9			5 - 10						-8.5	7.2	0.3	56-06	> 8'000	-70.0	-9.03
Hauenst.basistun. km 5.040 ab NP	HBTf	20.07.1982	66.5	5			100	< 55								0		-70.1	-9.98
Hauenst.basistun. km 5.085 ab NP	HBTe	11.11.1982	65.5	4.5			100	2 – 4								0		-71.7	-10.34
Hauenst.basistun. km 5.174 ab NP	HBTd	20.07.1982	47	3.6			100	< 55								0		-71.7	-9.96
Hauenst.basistun. km 5.896 ab NP	HBTc	20.07.1982	21.4	1.7			100? c	a. 100			ż					i		-69.7	-9.84
Hauenst.basistun. km 6.030 ab NP	HBTa	20.07.1982	60.8	4.2			100	3 - 4								0		-73.8	-10.48
Hausen: Bohrung HH 1	HAI	14.04.1983	1.2	0.6			ż									i		-67.6	-9.41
Lostorf: Bohr. 3, oberer Aquifer	L030	04.04.1972	< 2.0				ż									i			-10.00
Lostorf: Bohr. 3, unterer Aquifer	LO3u	09.10.1979	5.8	0.7			ca. 5		52.5	4.2	ca. 95 2	50±30	-9.4	44.0	1.2	<1	$600\pm1'300$	-71.4	-10.15
Lostorf: Bohr. 3, unterer Aquifer	LO3u	16.08.1982	6.4	0.7			ċ									i		-69.7	-10.04
Lostorf: Bohr. 4, oberer Aquifer	L04	10.10.1979	< 0.5				< 5						-6.8	14.8	0.8	> 95	$5'700 \pm 2'100$		-10.33
Lostorf: Bohr. 4, oberer Aquifer	L04	16.08.1982	< 1.2				ż									i		-70.4	-10.13
Schinznach-Bad: Thermalw.br.	SBA	17.08.1982	46.9	5.9			ca. 60	< 50					-12.0	41.4		ca. 40	$1^{\circ}600\pm900$	-72.1	-10.19
Schinzn. Bad: Bohr. S2 neue Fass.	SB2	30.10.1981	24.3	2		-	ca. 40	< 50					-9.3	27.1	0.4	ca. 40	> 2'300	-72.6	-10.10
Schinznach-Bad: Bohrung S3	SBA-S3	03.12.1996	7.0	1		60	30 - 40 c	a. 15	33	11			-9.9	24.0	0.2	0L - 09	> ca. 2'500	-70.3	-10.11
Schinznach-Bad: Bohrung S3	SBA-S3	13.02.2004	8.3	0.3	17.6	0.9 4	40 – 50 c	a. 15	44	7			-9.9	33.4	0.2	50 - 60	> ca. 2'500	-70.7	-9.99

Tab. 9-6: Isotopendaten und Alterszusammensetzung tiefer Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer.

s. Fortsetzung

Tab. 9-6:

(Fortsetzung)

Lokalität	Stellen- code	Datum	H _ε	н	⁸⁵ Kr	+	Anteil junges GW	MVZ (EM)	³⁹ Ar	+	Anteil ilteres GW	Alter	8 ¹³ C	¹⁴ C	H	Anteil altes GW	¹⁴ C-Verweil- zeit	₿²H	δ ¹⁸ Ο
			E	5	[dpm/c	c Kr]	[%]	[a]	[% mod		[%]	[a]	[‰ PDB]	%]	mod.}	[%]	[a]	[%º VS	[wow]
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)																			
Arishof: Feldschl. B. Weierboden	ARI	25.02.1987	< 0.7				~ ~									ċ		-66.1	-9.27
Beznau: Bohrung NOK Nr.7904	BEZ	22.07.1981	< 0.6		0.09	0.014	0		< 4.6			> 1'200	-5.4	<0.4	0.4	100	> 29'000	-81.2	-11.09
Böttstein: Sondierbohrung BOE	BOE	01.11.1982	< 1.0		0.15	0.05	0		< 6.3			> 1'000	4.8	1.49	0.12	100	> 17'000	-78.2	-11.16
Frenkendorf: Bohrung 34.J.1	FRE	08.02.1984	< 1.1		6.87	0.27	< 5		< 24			≥ 550	-9.8	18.9	0.3	> 95	$7'200 \pm 1'000$	-64.4	-9.14
Leuggern: Sondierbohrung LEU	LEU	18.07.1984	11.6	1.1	3.42	0.13	15	0-15	44.5	7	30	> 300	-6.4	11.2	0.3	> 45	> 5'500	-68.3	-9.96
Magden: Feldschlöss. Bohr. Eich	MAE	16.05.1986	< 1.9		0.07	0.006	~ 3		22.8	2.4	< 3	> 570	-10.5	19.9		> 95	$7'600 \pm 1'200$		
Magden: Feldschlöss. Bohr. Eich	MAE	28.10.1986	> 0.9	0.9	0.101	0.008	< 3		23.4	2.4	< 3	> 570	-9.5	16.7	0.6	> 95	$7'200 \pm 1'000$	-69.3	-9.50
Magden: Feldschl. Bohr. Falke 2	MAF	25.11.1985	< 1.6	1.6	0.03	0.02	< 5		16.3	4.5	< 3	> 700	-9.6	28.1	0.4	> 95	$3'300 \pm 1'100$	-66.1	-9.24
Magden: Feldschl. B. Stockacher	MAS	28.10.1986	4.3	0.7	0.61	0.04	ca. 5		39.1	3		ca. 350	-10.6	37.8	0.7	ca. 95	$1^{*}500\pm900$	-68.5	-9.30
Magden: Feldschl. Bohr. Weiere	MAW	09.05.1985	< 0.8		0.27	0.11			16.3	4	< 3	> 700	-6.8	8.5	0.3	> 90	$10'000\pm 2'000$	-74.8	-10.49
Magden: Feldschl. Bohr. Weiere	MAW	11.06.1985	< 1.1		0.15	0.01			10.8	2.2	< 3	> 700	-8.2	10.3	0.3	> 90	< 7'000	-71.5	-9.84
Olsberg: Feldschl. B. Wangliste	OLS	09.11.1983	1.1	2.3			< 3									ż			-9.57
Pratteln: Bohrung 41.J.8	PRA	07.02.1984	9.2	0.8	3.42	0.22	ca.15	ca. 8	293	10			-9.5	39.4	0.4	< 85	ca. 1'400	-66.7	-9.29
Sondierbohrung Riniken	RIN	17.08.1983	< 1.1				0		< 7.2			In situ	4.8	6.0	0.2	100	> 19'000	-71.6	-10.14
Sondierbohrung Siblingen	SIB	26.09.1988	1.2	0.7	0.42	0.03	0	<u> </u>	5.7	2.5	< 3	> 900	-8.8	5.7	0.3	2-Komp	000,91 <	-72.2	-10.02
Tuttlingen	TUTT	09.11.1998	< 0.6				0						-8.3	1.8	0.6	> 70	> 11'700	-71.8	-10.27
Zeiningen: Feldschl. B. Grändel	ZEI	11.11.1986	2.3	0.7			× 3											-69.1	-9.61
Molassebecken																			
Sondierbohrung Benken	BEN-MK2	12.04.1999	< 0.6	0.6	7.8	2.6	0		10	9		In situ	-6.4	2.3	0.6	100	12'000 - 14'000	-88.1	-12.30
Sondierbohrung Schafisheim	SHA	17.02.1984	< 0.9				0		12.3	4.5		In situ		4.41	1.2	2-Komp	ż	-80.0	-11.02
Sondierbohrung Weiach	WEI	04.04.1983	(3.2)	(0.7)			~ ~		(12.8)	(6.1)	۰.	(800±60)	4.6	(13.3)	(0.14)	3-Komp	ż	-86.6	-11.76

Faltenjura

Im Faltenjura treten Frischwässer und schwach mineralisierte Grundwässer der Ca-HCO₃-, Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- und Ca-SO₄-Typen mit hohen ³H-Gehalten und mittleren Verweilzeiten im Bereich von Monaten bis wenigen Jahren in Entnahmetiefen bis rund 400 m unter der Oberfläche auf (Tab. 9-4 und 9-6). Dabei handelt es sich aber mehrheitlich um Grundwässer, welche in Tunneln (Bözberg, Hauenstein) entnommen wurden. Obwohl hier die Grundwasserzirkulation wahrscheinlich durch die ermöglichte Entwässerung künstlich in Gang gesetzt wurde, weisen diese Vorkommen darauf hin, dass dynamische Zirkulationssysteme bis weit in den Untergrund reichen.

Eine tiefreichende Zirkulation von mehrheitlich jungem Grundwasser im Oberen Muschelkalk des Faltenjuras wird aber auch von aus Bohrungen gewonnenen Grundwässern dieser generellen chemischen Typen angezeigt. Dazu gehören Densbüren (DEF) und Lostorf 3 (LO3u), wo die gemessenen ³H- und ¹⁴C-Gehalte (Fig. 9-9) und – wo vorhanden – auch die ³⁹Ar-Gehalte zusammen mit solchen von oberflächennahen Grundwässern in hohem Masse korrelieren (Fig. 9-10). Beim in Lostorf in der Bohrung 3 aus rund 560 m Tiefe im unteren, von Norden her abtauchenden Aquifer geförderten Frischwasser vom Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ (Probe LO3u mit TDS = 841 mg/L) wiesen 1982 die ³H-Gehalte (5.8 ± 0.7 TU) auf einen geringen Anteil rezenten Wassers hin, konsistent mit dem ³⁹Ar-Gehalt (52.5 \pm 4.2 % modern) und dem ¹⁴C_{DIC}-Gehalt von 44.1 \pm 0.5 pmc bzw. der daraus abgeleiteten ³⁹Ar-Verweilzeit von ca. 250 Jahren (Loosli et al. 1991) und der maximalen ¹⁴C-Verweilzeit von $< 1'600 \pm 900$ Jahren (Pearson 1991; vgl. Fig. 9-9 und 9-10). Eine solch kurze Verweilzeit für die Hauptkomponente wird durch den geringen Gehalt an ⁴He $(1.6 \times 10^{-7} \text{ ccSTP/cm}^3)$, die geringen Cl- und Na-Konzentrationen (2.7 bzw. 2.8 mg/L) und der Beziehung dieser Parameter zum ³⁹Ar-Gehalt in diesem Frischwasser unterstützt (vgl. Fig. 9-11 und 9-12). Dabei kann die Anwesenheit von wenigen Prozenten einer wesentlich älteren Komponente v.a. aufgrund des gegenüber Luft deutlich erhöhten ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisses (311.1; vgl. Fig. 9-23), aber auch aufgrund des ¹⁴C-Gehalts nicht ausgeschlossen werden.

Die aufgrund radiogener Isotope abgeleiteten, für die Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- und Ca-SO₄-Typ Tiefengrundwässer im Faltenjura variierenden Verweilzeiten sind konsistent mit der chemischen Entwicklung dieser Grundwässer (vgl. Kap. 9.5) und einer Infiltration der Hauptkomponenten unter heutigen Klimabedingungen, wie sie durch die $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Wertepaare und – wo vorhanden – die Edelgas-Infiltrationstemperaturen angezeigt werden. Bei den gering bis schwach mineralisierten Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- und Ca-SO₄-Typ Grundwässern aus dem Faltenjura handelt es sich also mehrheitlich um holozäne Grundwässer.

Schwieriger wird die Abschätzung der Verweilzeiten für die schwach bis stark mineralisierten Na-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Faltenjura, insbesondere die Thermalwässer. Die beobachtete Temperaturabnahme und Entgasung während des (unkontrollierten) Aufstiegs der Tiefengrundwässer führen zu Fraktionierungen in den verschiedenen Isotopensystemen, besonders im Kohlenstoffsystem und den Edelgasen ("stripping"), sowie zu chemischen Veränderungen, so dass eine Korrektur für die Ableitung der ¹⁴C-Alter mit grösseren Ungewissheiten belastet ist.

Bei den stark mineralisierten Na-SO₄-Typ Thermalwässern von Baden/Ennetbaden handelt es sich um Mischungen von mindestens einer jungen und – mit grosser Wahrscheinlichkeit – mehreren alten, ¹⁴C_{DIC}-freien Komponenten. Aufgrund der ³H-Gehalte (Fig. 9-9) dürfte der Anteil der rezenten Komponente maximal 5 – 10 % betragen. Die Abschätzung der Verweilzeiten für die älteren Komponenten gestaltet sich schwieriger. Pearson (1991) leitete basierend auf der chemischen Zusammensetzung, Mineralreaktionen und der Annahme einer einzigen alten Komponente, d.h. > 90 % des Wassers ¹⁴C-Mindestverweilzeiten zwischen > 4'000 und > 12'000 Jahren (Tab. 9-6) ab. Obwohl konsistent mit einer für die alten Komponenten langen ¹⁴C-Verweilzeit im

Untergrund in den Thermalwässern weisen die deutlich erhöhten ⁴He-Gehalte, ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse $(9.1 \times 10^{-5} \text{ bis } 1.1 \times 10^{-4} \text{ ccSTP/cm}^3 \text{ resp.} > 315; \text{ Mazor et al. } 1988)$, erhöhten Cl-Konzentrationen um 1 g/L (vgl. Fig. 9-13 und 9-23) und die fortgeschrittene geochemische Entwicklung (vgl. Kap. 9.5) auf eine noch deutlich längere Verweilzeit für einen Anteil der Thermalwässer hin. In diese Richtung weist auch die sehr hohe ³⁹Ar-Aktivität von 210 ± 6 % modern, welche an einer 1981 entnommenen Probe von der Allgemeinen Quelle in Ennetbaden (ENA) bestimmt wurde (Mitt. H.H. Loosli in Biehler et al. 1993, S. 354). Die In situ-Produktion der Lithologien im Muschelkalk-Aquifer reicht nicht aus, um eine so hohe ³⁹Ar-Aktivität zu generieren (vgl. Loosli et al. 1991). In Zusammenhang mit den Gehalten an ¹⁴C, Cl und ⁴He (Fig. 9-10 bis 9-12) kann diese hohe ³⁹Ar-Aktivität auf die Beimischung einer Komponente aus tiefen, silikatischen Lithologien mit einer höheren ³⁹Ar-Produktion und -Freisetzung interpretiert werden. Solche hohen ³⁹Ar-Aktivitäten sind bisher nur aus Grundwässern aus dem Perm (vgl. Kap. 11) und dem Kristallin (vgl. Kap. 12) bekannt, wobei der durchschnittliche Neutronenfluss in diesen Lithologien durchaus vergleichbar ist (vgl. Lehmann & Loosli 1991, Tolstikhin et al. 2011). Während die Beziehungen zwischen Cl-Gehalt und Ionenverhältnissen (z.B. Li/Cl, Br/Cl, Na/Cl, K/Cl) auf eine Herkunft des Grossteils der Mineralisation aus dem Permokarbon anzeigen, weisen die radiogenen Isotope (z.B. ⁴He, ⁴⁰Ar/³⁶Ar und insbesondere ³⁹Ar) auch auf Kontakte mit dem kristallinen Grundgebirge hin. Die sehr alte, He-reiche Na-Cl-Typ Komponente im Na-SO4-Typ Thermalwasser der Allgemeinen Quelle Ennetbaden weist also auf eine komplexe Entstehung im Grundgebirge hin. Dabei ist allerdings die Beimischung dieser alten Komponente zum Thermalwasser aufgrund des noch relativ geringen Cl-Gehalts beschränkt.

Aufgrund der in allen Quellen sehr ähnlichen Zusammensetzung der Na-SO₄-Typ Thermalwässer von Baden/Ennetbaden ist entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung, der für den Muschelkalk einzigartigen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare, der radiogenen Isotope und Edelgase und der Konstanz aller Parameter eine Drei-Komponenten-Mischung aus einem geringen Anteil einer unter heutigen Bedingungen infiltrierten, jungen Komponente mit einer im Muschelkalk generierten kaltzeitlich infiltrierten Hauptkomponente vom Ca-SO₄-Typ und einem wiederum geringen Anteil einer sehr alten Komponente aus dem Grundgebirge (Permokarbon / Kristallin) durchaus konsistent mit allen Daten. Basierend auf vergleichsweise eingeschränkten Datensätzen wurde eine solche Drei-Komponenten-Mischung auch schon von Vuataz (1982) und Schmassmann et al. (1984) postuliert, wenn auch mit unterschiedlicher Herkunft der beiden älteren Komponenten.

Für die schwach mineralisierten Na-SO4-Typ Thermalwässer von Schinznach-Bad im Faltenjura variieren - je nach Probelokalität und Beprobungszeit - die Anteile an jungen Komponenten zwischen rund 30 und 60 % (Tab. 9-6; vgl. auch Vuataz 1982, Schmassmann et al. 1984, GeoExplorers 2014). Gegenüber den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden manifestiert sich diese Verdünnung neben der geringeren Mineralisation auch in den höheren (³H, ¹⁴C) bzw. geringeren (³⁹Ar, ⁴He) Gehalten von radiogenen Isotopen (Fig. 9-9 bis 9-12). Für die Proben SBA und SB2 kann die Verweilzeit des jungen Anteils aufgrund der ³H- und ¹⁴C_{DIC}-Gehalte (Fig. 9-9) auf wenige Jahrzehnte geschätzt werden (Pearson 1991). Unter der Annahme, dass es sich bei diesen 1981/82 beprobten Thermalwässern um eine Zwei-Komponenten-Mischung handelt, ermittelte Pearson (1991) für die ³H-freie Komponente eine ¹⁴C-Verweilzeit von 1'600 Jahren (Probe SBA) bzw. > 2'300 Jahren (Probe SB2) und eine mittlere ³H - ¹⁴C-Veilweilzeit von rund 400 und > 600 Jahren. Für die dem Datensatz neu hinzugefügte Probe SBA-S3, wo auch ⁸⁵Kr-Daten vorliegen, kann der junge Anteil auf ca. 40 - 50 % und mit einer Verweilzeit von ca. 15 Jahren bestimmt werden (Magma AG 2004), während sich für die ³H- und ⁸⁵Kr-freie Komponente unter Annahme einer Zwei-Komponenten-Mischung eine ähnliche ¹⁴C-Verweilzeit ergibt wie für die Probe SB2.

Die starke Verdünnung der Thermalwässer von Schinznach-Bad mit rezentem Grundwasser zeichnet sich gegenüber den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden auch in der geringeren Mineralisation und den niedrigen ⁴He-Gehalten (SBA, SB2 = $4.8 - 7.3 \times 10^{-7}$ ccSTP/cm³; Mazor et al. 1988; SBA-3 = 2.7×10^{-5} ccSTP/cm³; Magma AG 2004) ab (Fig. 9-13). Die Verdünnung überprägt zudem auch die Isotopensignale einer möglichen andersartigen Komponente, wie das durch die Lage der δ^{18} O/ δ^{2} H-Signaturen auf der Globalen Meteorischen Wasserlinie im Bereich von rezenten Grundwässern angezeigt wird (Fig. 9-7).

Für das Grundwasser Schinznach-Bad Probe SBA-S3 mit dem höchsten ⁴He-Gehalt zeigt das ³He/⁴He-Verhältnis (7.089 × 10⁻⁸; Magma AG 2004) an, dass alles He in dieser Probe auf Akkumulation von krustalem He zurückzuführen und keine Zufuhr von Mantelhelium vorhanden ist (Fig. 9-14). Für dieses Mischwasser ergibt sich zudem eine Edelgas-Infiltrationstemperatur von rund 9 °C (Fig. 9-9; Magma AG 2004). Für die Thermalwässer von Schinznach-Bad zeichnet sich dementsprechend auch für die alte(n) Komponente(n) eine Infiltration unter warmen klimatischen Bedingungen ab. Aufgrund der stark unterschiedlichen ⁴He-Gehalte in den 1981/82 (SBA, SB2) und 2004 (SBA-3) entnommenen Proben wäre diese alte Komponente für die ersteren Proben eher im Holozän und für die letztere Probe eher während des Pleistozäns vor der letzten Eiszeit infiltriert. Für die Probe SBA-S3 wird unter Berücksichtigung der Verdünnung mit rund 40 % rezentem Wasser für die alte Komponente eine lange mittlere Verweilzeit auch durch das gegenüber der Atmosphäre leicht erhöhte ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis (298.05; Magma AG 2004) unterstützt. Aufgrund der über Jahrzehnte relativ konstant gebliebenen chemischen Zusammensetzungen und Isotopensignaturen erscheinen die an den Proben SBA und SB2 bestimmten ⁴He-Gehalte von Mazor et al. (1988) doch niedrig, so dass Probleme bei der Beprobung nicht ausgeschlossen werden können. Deshalb kann auch für diese Proben eine pleistozäne Infiltration der alten Komponenten nicht a priori ausgeschlossen werden (vgl. auch Kap. 9.5).

Tafeljura

Im Tafeljura im Nordwesten des Untersuchungsgebiets weisen die gering bis schwach mineralisierten Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer zwar generell geringere Anteile einer jungen Komponente auf (vgl. Fig. 9-9 bis 9-12), die mittleren Verweilzeiten bewegen sich aber im ähnlichen Rahmen wie für die tiefen Grundwässer vom gleichen Typ im Faltenjura. Entsprechend der Zusammensetzung radiogener und stabiler Isotope ergibt sich für diese Grundwässer eine Infiltration während des Holozäns mit mittleren Verweilzeiten zwischen mehreren Hundert (basierend auf ³⁹Ar; Loosli et al. 1991) und mehreren Tausend Jahren (basierend auf ¹⁴C, Tab. 9-6; Pearson 1991). Für die Grundwässer von Magden (Probe MAF) und Frenkendorf (Probe FRE) wird eine Infiltration unter heutigen klimatischen Bedingungen durch die Edelgas-Infiltrationstemperatur unterstützt (Fig. 9-8). Grundsätzlich zeigen das bei Frenkendorf in einer Bohrung auf 232 – 308 m Tiefe geförderte Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser (FRE) und die aus Tiefen von 165 – 272 m geförderten Grundwässer aus den Feldschlösschenbohrungen in Magden (MAE, MAF, MAS) eine ähnliche Charakteristik bezüglich Chemie, radiogene Isotope und Edelgase wie das Tiefengrundwasser aus dem unteren Aquifer von Lostorf (LO3u) im Faltenjura.

Eine andere Situation ergibt sich im Nordosten des Untersuchungsgebiets. Für das Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Siblingen (SIB) weist der ¹⁴C_{DIC}-Gehalt auf eine sehr lange (> 16'000 Jahre) und der ³⁹Ar-Gehalt auf eine kurze (> 900 Jahre) Verweilzeit hin (Pearson 1991, Loosli & Lehmann 1991, Pearson et al. 1991; vgl. Fig. 9-9 bis 9-12). Wie schon von Blaser & Scholtis (1991) ausgeführt, ist die chemische Zusammensetzung und Entwicklung (vgl. Kap. 9.2 und 9.5) dieses Grundwassers unwesentlich anders als für andere Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer aus dem Tafeljura, und die mittlere Verweilzeit dürfte im gleichen Rahmen erwartet werden (d.h. Infiltration während des Holozäns). Eine solche Infiltration ist konsistent mit der δ^{18} O/ δ^2 H-Signatur (Fig. 9-7) und den geringen Gehalten an He und Cl (Fig. 9-13). Aus diesen Gründen wurden die gemessenen ${}^{14}C_{DIC}$ -Gehalte bzw. die abgeleitete Altersangabe wegen der erkennbaren Mehrkomponenten-Mischung in Frage gestellt (vgl. Blaser & Scholtis 1991, Traber et al. 2002). Die angezeigte, relativ niedrige Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 9-8) weist zudem darauf hin, dass es sich bei diesem Grundwasser um eine Mischung eines unter holozänen Bedingungen infiltrierten Komponente (Hauptanteil) mit einer während kälteren Klimabedingungen und/oder in höheren Lagen infiltrierten Komponente handeln dürfte (geringer Anteil). Aufgrund der vorliegenden Daten lassen sich die Altersbeziehungen und Proportionen für die Grundwassermischung im Muschelkalk-Aquifer von Siblingen nicht abschliessend beurteilen. Bei der Interpretation muss aber sicher auch die geographische Lage resp. Nähe zum möglichen Infiltrationsgebiet im aufgeschlossenen Muschelkalk an der Wutach (vgl. Beil. 9.1) in Betracht gezogen werden.

Tief liegende, schwach mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwässer weisen im westlichen Tafeljura aufgrund der wechselnden Zusammensetzung von radiogenen Isotopen auf unterschiedliche Mischungen von jüngeren und älteren Komponenten hin. Für das Tiefengrundwasser von Pratteln (PRA) und in der Feldschlösschenbohrung Weiere in Magden (MAW) ermittelte Pearson (1991) ¹⁴C-Verweilzeiten von rund 1'400 Jahren bzw. > 7'000 Jahren. Die kürzere ¹⁴C-Verweilzeit des Grundwassers von Pratteln wird dabei – angezeigt durch den erhöhten Gehalt von ³H (Fig. 9-9) – durch eine Zumischung von ca. 15 % rezentem Wasser geprägt (Tab. 9-6). Für das Grundwasser von Magden Weiere (MAW) deutet der ³⁹Ar-Gehalt (11.3 ± 2.2 % modern) für die jüngere Komponente auf eine ³⁹Ar-Verweilzeit von > 700 Jahren (Loosli et al. 1991). Das gegenüber dem Tiefengrundwasser von Magden Weiere deutlich stärker mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Pratteln (PRA) weist im Gegensatz dazu eine sehr hohe 39 Ar-Aktivität von 293 ± 10 % modern auf (vgl. Fig. 9-10 bis 9-12). Bestätigt durch zwei Messungen kann eine so hohe ³⁹Ar-Aktivität nur durch Beimischung einer Komponente aus Lithologien, in denen mehr ³⁹Ar produziert und freigesetzt wird als im Muschelkalk, interpretiert werden (Loosli et al. 1991). Der relativ geringe Cl-Gehalt von 100 mg/L und diverse Ionenverhältnisse legen hier die Vermutung nahe, dass es sich bei dieser Beimischung um ein Kristallin-Grundwasser ähnlich denjenigen, wie sie in den Sondierbohrungen Böttstein und Leuggern (vgl. Kap. 12) angetroffen wurden, handeln dürfte. Die ¹⁴C-Verweilzeiten der Tiefengrundwässer von Magden und Pratteln sind konsistent mit den $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signaturen im Bereich von rezentem Grundwasser (Fig. 9-7), mit der Edelgastemperatur der Probe PRA (Fig. 9-8) und mit den für die Proben PRA und MAW noch immer niedrigen, aber unterschiedlichen Gehalten an ⁴He und Cl (Fig. 9-13) sowie der erreichten geochemischen Entwicklung (vgl. Kap. 9.5). Wie bei den Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässern aus diesem Gebiet handelt es sich also bei den Hauptkomponenten der Ca-SO4-Typ Tiefengrundwässer um im Holozän infiltrierte Grundwässer.

Komplexere Altersbeziehungen sind auch für die tiefen Ca-SO₄-Typ Grundwässer im östlichen Tafeljura angezeigt. Für das schwach mineralisierte Grundwasser aus der Bohrung Leuggern (LEU) können Isotope und geochemische Zusammensetzung nur mit einer Drei-Komponenten-Mischung (ca. 15 % mit 15 – 19 Jahren Verweilzeit, ca. 30 % mit > 60 Jahren und ca. 60 % mit > 6'000 Jahren) interpretiert werden (Loosli et al. 1991, Pearson 1991). Für das nahe von möglichen Exfiltrationsgebieten (vgl. Traber et al. 2002) entnommene Grundwasser von Leuggern ist die jüngste Komponente durch die hohen ³H- und ¹⁴C_{DIC}-Gehalte (Fig. 9-9) charakterisiert, die mittlere Komponente durch ³⁹Ar und ¹⁴C_{DIC} (Fig. 9-10, Tab. 9-6) und die älteste Komponente durch die geochemische Entwicklung (vgl. Kap. 9.5) und den hohen He-Gehalt (Fig. 9-11 und 9-12). Aufgrund der hohen ⁴He-Konzentration (Fig. 9-13) dürfte diese Komponente deutlich älter sein als das angegebene Minimum für die ¹⁴C-Verweilzeit. So wäre auch eine Infiltration während einer Warmzeit im Pleistozän konsistent mit den $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Signaturen (Fig. 9-7), der Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig 9-8) und der fortgeschrittenen geochemischen Entwicklung.



Fig. 9-13: ⁴He vs. Cl in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.



Fig. 9-14: ³He/⁴He vs. ⁴He in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

 $ASW = luftgesättigtes Wasser ('air saturated water'). R_{MB}$ (Ø Tertiär-Lias) ist das ³He/⁴He-Produktionsverhältnis in den Sedimenten von Tertiär – Lias des schweizerischen Molassebeckens (Durchschnitt; vgl. Tab. 2-4). Schwarze Linien geben Mischungen von ASW mit R_{MB} mit unterschiedlicher Zumischung von Mantelhelium (R_m) an; *kont. = mit Bohrspülung kontaminiert.*

235

Auch für das ebenfalls schwach mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Tuttlingen (TUTT) in Oberschwaben muss eine Mischung von sicher zwei Komponenten in Betracht gezogen werden (Grimm et al. 2015, Ufrecht 2018). Die Edelgas-Infiltrationstemperatur ergibt für die Hauptkomponente eine kaltzeitliche Infiltration (Fig. 9-8), während die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signatur eine Infiltration unter Bedingungen ähnlich den heutigen anzeigt. In Zusammenhang mit dem niedrigen ¹⁴C_{DIC}-Gehalt (Fig. 9-9), dem Einbezug des mit Calcit und Dolomit erreichten Gleichgewichts (vgl. Kap. 9.5) und dem erhöhten He-Gehalt (Fig. 9-13) postulieren Grimm et al. (2005) für diese letzteren Komponenten eine kaltzeitliche, pleistozäne Infiltration und einen Anteil am gesamten Wasser von mehr als 70 %. Das He-Isotopenverhältnis weist dabei auf eine nicht unbedeutende Menge (< 10 %) von nicht-krustalem He hin (Fig. 9-14; vgl. auch Ufrecht 2018), welche die für die Akkumulation der beobachteten ⁴He-Konzentration benötigte, scheinbar lange Verweilzeit verkürzen dürfte.

Deutlich längere mittlere Verweilzeiten werden für die stark mineralisierten Na-SO₄-Typ Grundwässer im Tafeljura aus den Bohrungen Böttstein (BOE) und Beznau (BEZ) durch die sehr niedrigen ¹⁴C-Gehalte, hohen He-Gehalte und die praktisch abgeschlossene geochemische Entwicklung (vgl. Kap. 9.5) angezeigt. Für beide Grundwässer können ³⁹Ar-Verweilzeiten für eine junge Komponente von sicher < 1'000 Jahren hergeleitet werden, falls eine solche vorhanden sein sollte (Loosli et al. 1991). In Zusammenhang mit den Gehalten an ³H, ¹⁴C, ⁴He und Cl (Fig. 9-9 bis 9-12) dürften die geringen ³⁹Ar-Gehalte aber eher aus der In situ-Produktion stammen. Für das Grundwasser von Böttstein (BOE) zeigt das ³He/⁴He-Verhältnis, dass alles He in dieser Probe auf Akkumulation von krustalem He zurückzuführen und keine Zufuhr von Mantelhelium vorhanden ist (Fig. 9-14). Beide Grundwässer zeigen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signaturen (Fig. 9-7) und Edelgas-Infiltrationstemperaturen (Fig. 9-8), welche im Einklang mit den Minimum-14C-Modellaltern (BOE: > 17 ka und BEZ: > 29 ka, Tab. 9-6; Pearson 1991) auf eine mehrheitlich kaltzeitliche Infiltration während des Pleistozäns hinweisen. Das Na-SO₄-Typ Grundwasser von Böttstein (BOE) ist zudem bezüglich ³⁶Cl im Gleichgewicht mit dem Neutronenfluss in den Gesteinen des Muschelkalks (Lehmann et al. 1991), womit für dieses Grundwasser eine sehr lange mittlere Verweilzeit und eine Infiltration vor der letzten Eiszeit unterstützt wird. Das Gleiche dürfte für das chemisch und isotopisch sehr ähnliche Na-SO₄-Typ Grundwasser aus der nahe gelegenen Bohrung Beznau (BEZ) gelten.

Für das saline Na-Cl-Typ Grundwasser aus der Bohrung Riniken (RIN) im Tafeljura ergibt sich eine ähnlich hohe mittlere Verweilzeit (¹⁴C-Modellalter > 19 ka, Tab. 9-6; Pearson 1991). Auch in diesem Grundwasser dürfte der geringe ³⁹Ar-Gehalt (< 7.2 % modern; Loosli et al. 1991) in Zusammenhang mit den Gehalten an ³H, ¹⁴C, ⁴He und Cl auf In situ-Produktion zurückzuführen sein (Fig. 9-9 bis 9-12). Dieses Grundwasser zeigt bei zwar stark erhöhten Gehalten von Na und Cl chemische Ähnlichkeiten (Ionenverhältnisse, geochemische Entwicklungsstufe; vgl. Kap. 9.5) und einen ähnlich hohen He-Gehalt (Fig. 9-13). Es zeigt aber eine $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Signatur (Fig. 9-7) und eine Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 9-8), welche gemeinsam auf eine mehrheitlich warmzeitliche Infiltration hinweisen. Das Na-Cl-Typ Grundwasser von Riniken dürfte in seiner Gesamtheit sicher ähnlich alt, wenn nicht älter sein als die oben erwähnten Na-SO₄-Typ Grundwässer von Böttstein und Beznau, auch wenn dies aufgrund fehlender Angaben, z.B. über ³⁶Cl, quantitativ nicht weiter unterstützt werden kann.

Molassebecken

Für die Grundwässer aus dem Muschelkalk des schweizerischen Molassebeckens können aufgrund der vorliegenden Daten einzig für das schwach mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser aus der Bohrung Benken (BEN-MK2) quantitative Aussagen bezüglich dessen Verweilzeit gemacht werden. Für das stark mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser aus der Bohrung Weiach (WEI) und das saline Na-Cl-Typ Grundwasser aus der Bohrung Schafisheim (SHA) erlauben die Daten zumindest semi-quantitative Hinweise. Gar keine quantitativen Aussagen können aufgrund fehlender Daten für die hoch mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer aus den Erdölbohrungen in den zentralen Bereichen des schweizerischen und süddeutschen Molassebeckens getroffen werden.

Für das schwach mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Benken (Probe BEN-MK2) wurde ein ¹⁴C-Modellalter von 12'000 – 14'000 Jahren ermittelt (Waber et al. 2002). Eine solche Verweilzeit ist konsistent mit einer Infiltration unter kaltzeitlichen Klimabedingungen während der letzten Eiszeit im Pleistozän, wie das durch die $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte (Fig. 9-7) und die Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 9-8) angezeigt wird. Der geringe ³⁹Ar-Gehalt (10 ± 6 % modern) wird dabei aufgrund von messbarem ³⁷Ar der In situ-Produktion zugeschrieben (Waber et al. 2002) in Übereinstimmung mit den Gehalten an ³H, ¹⁴C, ⁴He und Cl (Fig. 9-9 bis 9-12). Das ³He/⁴He-Verhältnis weist zudem auf eine geringe Zufuhr von Mantelhelium hin. Eine kaltzeitliche $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Signatur und ein geringer Anteil von Mantelhelium wird auch für das nicht weit entfernte Grundwasser aus der weiter östlich gelegenen Geothermiebohrung Schlattingen-1 angezeigt (SLA-MK2 in Fig. 9-8 und 9-14). Die dort noch vorhandene Kontamination mit Bohrspülung erlaubt aber keine weiteren Aussagen bezüglich der Verweilzeit. In beiden dieser Grundwässer ist der Anteil an Mantelhelium aber kleiner als im nordöstlich gelegenen Ca-SO4-Typ Grundwasser von Tuttlingen im Tafeljura (Fig. 9-14).

Das stark mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Weiach (WEI) wird im Gegensatz zu früheren Arbeiten (Pearson et al. 1991, Traber et al. 2002) neu interpretiert. Bisher wurde für dieses Grundwasser basierend auf den Gehalten von ¹⁴C_{DIC} und ³⁹Ar eine kurze Verweilzeit von < 1'000 Jahren angegeben (Loosli et al. 1991, Pearson 1991). Dabei wird zwar erwähnt, dass der ¹⁴C_{DIC}-Gehalt durchaus durch ¹⁴C-haltigen organischen Kohlenstoff kontaminiert sein könnte. Auch weist die für ein Modellalter benötigte Anfangskonzentration für ${}^{14}C_{DIC}$ von 150 ± 60 pmc (% modernen Kohlenstoff) auf die grossen Unsicherheiten bezüglich dieses Messwerts hin (Pearson 1991). Für die damalige Berechnung des ³⁹Ar-Modellalters wurde trotzdem aufgrund der vorhandenen ¹⁴C-Aktivität, also nicht unabhängig, eine Untergrundproduktion als wenig wahrscheinlich angesehen (Loosli et al. 1991). In beiden Betrachtungen wird vernachlässigt, dass das Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Weiach bezüglich ³⁶Cl dem Gleichgewicht mit dem Neutronenfluss in den Gesteinen des Muschelkalks sehr nahekommt (Lehmann et al. 1991). Für das Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Weiach wird deshalb neu eine Drei-Komponenten-Mischung postuliert. Dabei ist die jüngste Komponente auf eine Kontamination zurückzuführen, die für die gemessenen Gehalte an ³H und auch den grössten Teil von ³⁹Ar und ¹⁴C_{DIC} verantwortlich ist. Dies wird in der kontaminierten Grundwasserprobe auch durch die sehr ähnlichen Anteile von modernem ³⁹Ar und ¹⁴C von je ca. 13 % angezeigt (Tab. 9-6). Die mittlere Komponente wird charakterisiert durch die auf eine kaltzeitliche Infiltration hinweisende $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signatur und die geringen, nach der Kontamination verbleibenden Gehalte von ¹⁴C_{DIC} und eventuell auch etwas ³⁹Ar aus der In situ-Produktion. Die älteste Komponente ist charakterisiert durch erhöhte ⁴He-Gehalte ohne signifikante externe Zufuhr (Fig. 9-13 und 9-14), ³⁶Cl nahe dem säkularem Gleichgewicht und durch die praktisch abgeschlossene geochemische Entwicklung (vgl. Kap. 9.5). Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit den gemessenen Gehalten von ³⁹Ar, ³H, ¹⁴C, ⁴He und Cl (Fig. 9-9 bis 9-12), wobei sich der Anteil von in situ produziertem ³⁹Ar aber nicht weiter quantifizieren lässt. Das Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Weiach (WEI) weist demzufolge mindestens eine gleiche, eher aber eine längere mittlere Verweilzeit auf, wie das Grundwasser vom gleichen Typ in der östlich gelegenen Sondierbohrung Benken.

Für das saline Na-Cl-Typ Grundwasser aus der Bohrung Schafisheim (SHA) weisen die vorhandenen Isotopendaten zumindest auf eine Zwei-Komponenten-Mischung einer jüngeren und einer sehr alten Komponente hin (Pearson et al. 1991, Traber et al. 2002). Dabei ist zu beachten, dass dieses Grundwasser zwar höher mineralisiert, aber bezüglich Karbonat- und Schwefelsystem weniger weit entwickelt ist (vgl. Kap. 9.5) als das oben beschriebene Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Weiach. Aufgrund der $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Signatur (Fig. 9-7) dürfte die jüngere Komponente kaltzeitlicher Herkunft sein. Eine Mischung zwischen einer kaltzeitlich und warmzeitlich gebildeten Komponente ist konsistent mit der Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 9-8), wobei die kaltzeitliche Komponente vor der letzten Eiszeit infiltriert sein dürfte. Die alte, warmzeitlich gebildete Komponente weist aufgrund des sehr hohen ⁴He-Gehalts (Fig. 9-13), ³⁶Cl nahe dem Gleichgewicht (Lehmann et al. 1991) und der weit fortgeschrittenen geochemischen Entwicklung eine Verweilzeit im Bereich von Millionen von Jahren (mindestens Früh-Pleistozän) auf. In Übereinstimmung mit den Beziehungen zwischen ³⁹Ar, ³H, ¹⁴C, ⁴He, Cl (Fig. 9-9 bis 9-12) und ³⁶Cl dürfte alles ³⁹Ar im Na-Cl-Typ Grundwasser von Schafisheim (SHA) der In situ-Produktion zuzuschreiben sein.

9.5 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

Ungleich anderer Grundwässer, welche sich in karbonatischen und/oder siliziklastischen Lithologien entwickeln, weisen schon rezente Grundwässer aus dem Muschelkalk eine erhöhte Mineralisation von rund 1 - 2 g/L auf. Diese rasche Erhöhung der Mineralisation ist auf die Lösung von Calcit, Dolomit und Gips und/oder Anhydrit entlang der Fliesswege zurückzuführen und führt zu den typischerweise erhöhten Gehalten von Ca und SO₄ in den Muschelkalk-Grundwässern. In den Lithologien, aus welchen der Muschelkalk-Aquifer normalerweise besteht (z.B. Trigonodus-Dolomit, Plattenkalk, Trochitenkalk), sind Gips und in tieferen Lagen Anhydrit eher untergeordnet vorhanden. Die Sulfatminerale sind aber Neben- bis Hauptgemengteile in den evaporitischen Lithologien im Hangenden (Gipskeuper) und Liegenden (Anhydritgruppe).

Die für Muschelkalk-Grundwässer charakteristische, kontinuierliche geochemische Entwicklung vom chemischen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwasser über den vereinfachten Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- zum Ca-SO₄-Typ Grundwasser reflektiert die Kombination der Lösung von Calcit, Dolomit und Gips/Anhydrit. Sobald entlang des Fliesswegs im Gestein leicht löslicher Gips/Anhydrit vorhanden ist, führt dies zur sogenannten De-Dolomitisierung, d.h. der durch Lösung von Sulfatmineralen verursachten Ausfällung von Calcit und fortgesetzten Lösung von Dolomit. In den Grundwässern führt dies zu einer Angleichung des Äquivalentverhältnisses (Ca+Mg)/SO₄ gegen 1 hin (Fig. 9-15). Pearson (1991) illustrierte modellhaft für ein geschlossenes System die Veränderungen der Elementkonzentrationen und Massentransfers entlang dieses Reaktionswegs bis zum Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit und Gips (Tab. 9-7). In diesen Modellrechnungen wurde die finale Lösung zusätzlich mit NaCl mineralisiert. Durch die gewählte Aufsalzung mit NaCl entspricht die finale Lösung einem chemischen Typ eines (erweiterten) Na-Ca-Cl-SO4-Grundwassers und ist in seinen absoluten Konzentrationen ähnlich denjenigen von Böttstein und Beznau im Tafeljura. Die auffälligsten Veränderungen in den Elementkonzentrationen bis zur Sättigung mit Gips sind die ausgeprägte Zunahme von Ca, Mg und SO4, während sich der gesamte gelöste Kohlenstoff (TIC) vom Calcit - Dolomit-Gleichgewicht zum Calcit - Dolomit - Gips-Gleichgewicht wegen der signifikanten Ausfällung von Calcit kaum mehr verändert (Tab. 9-7). In der finalen Lösung betragen der pH-Wert 6.68 und der korrespondierende CO₂-Partialdruck 10^{-1.25} bar. Auch diese Werte entsprechen genau denjenigen der generellen Na-SO₄-Typ Grundwässer von Böttstein und Beznau. In dieser thermodynamischen Modellrechnung ist eine weitere Konsequenz der Aufsalzung die Verschiebung des anfänglich oxidierenden Redoxpotenzials hin zu reduzierenden Bedingungen aufgrund der Veränderung des Aktivitätskoeffizienten des durch die Gipslösung eingebrachten SO4²⁻. Das resultierende Redoxpotenzial beträgt rund -180 mV, und etwa 1.6 mmol/L (oder ca. 54 mg/L) des gesamten gelösten Schwefels von 29.2 mmol/L liegen als H₂S und HS⁻ vor. In der Tat haben die Na-SO₄-Typ Grundwässer von Böttstein und Beznau reduzierende Redoxpotenziale, wobei aber kein H₂S nachgewiesen werden

konnte. Bei der Grundwasserbeprobung aus Tiefbohrungen sind aber geringe Gehalte von H_2S aufgrund dessen Instabiltät schwierig zu quantifizieren. Messbare Konzentrationen von H_2S sind aber z.B. in allen Na-SO₄-Typ Thermalwässern einschliesslich demjenigen von Tuttlingen vorhanden, wobei die Konzentrationen in Schinznach-Bad und Tuttlingen praktisch der oben aufgeführten modellierten Konzentration von 1.6 mmol/L entsprechen.

Gleichzeitig mit den sich verändernden Elementkonzentrationen gleichen sich in den Muschelkalk-Grundwässern mit zunehmender Annäherung an die Mineralgleichgewichte auch die Isotopenverhältnisse von gelöstem Kohlenstoff ($\delta^{13}C_{DIC}$), Sulfat ($\delta^{34}S_{SO4}$, $\delta^{18}O_{SO4}$) und Strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) an diejenigen der Minerale im Aquifer entlang der Fliesspfade an.

Tab. 9-7:Chemische Zusammensetzung und Massentransfers von modellierten Lösungen ent-
lang des Reaktionspfads bis zum Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit und Gips und
unter Zunahme der NaCl-Konzentration (modifiziert nach Pearson 1991).

Element / Mineral	Infilt	tration	Calcit & gesä	Dolomit ttigt	Calcit, Dolo gesättigt, I	omit & Gips NaCl-Min.
pH	5.5		6.91		6.68	
Redoxpotenzial pe	4.00		3.89		-3.06	
log Pco2	-3.16		-1.38		-1.25	
	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]	[mmol/L]	[mg/L]
Natrium (Na)	0.4	9.2	0.400	9.2	50.000	1'149
Magnesium (Mg)	1.8	43.7	1.940	47.2	8.402	204
Calcium (Ca)	0.5	20.0	3.528	141.4	15.880	637
Chlorid (Cl)	0.2	7.1	0.200	7.1	37.000	1'312
Total S als Sulfat (SO ₄)	2.4	230.5	2.400	230.5	29.170	2'802
Alkalität [in meq/L]	0.0		6.335		6.719	
Bikarbonat (HCO ₃), berechnet		0.0		386.5		410.0
Total gelöster Kohlenstoff (TIC)	4.857		8.025		8.254	
Massentransfer (positiv = gelöst	t, negativ = p	oräzipitiert)				
Calcit			2.888		-17.980	
Dolomit			0.140		6.609	
Gips					26.765	
Sättigungsindex						
Calcit	-5.40		0.00		0.00	
Dolomit	-10.18		-0.20		-0.20	
Gips	-1.81		-1.12		0.00	

Bikarbonat (HCO₃) aus Alkalität berechnet.

Entsprechend der geochemischen Modellierung von sich derart entwickelnden Grundwässern nähern sich diese meist auch dem Gleichgewicht mit Cölestin (SrSO₄) an. Daraus lässt sich aber nicht unabhängig ableiten, dass Cölestin auch tatsächlich in den Lithologien entlang der Fliesspfade vorkommt. So weisen sowohl Calcit, Dolomit und vor allem Anhydrit in den Gesteinen des Muschelkalks teilweise hohe Gehalte an Strontium (vgl. Matter et al. 1987b, Matter et al. 1991, Aschwanden et al. 2019a) auf, das an das Grundwasser abgegeben wird und so das modellierte Erreichen der Cölestin-Sättigung durch Lösung von Cölestin vortäuschen kann.

Die Höhe der Mineralisation und die Sättigung bezüglich Gips/Anhydrit, Cölestin und Dolomit hängt also einerseits von der Verfügbarkeit der den Chemismus der Grundwässer bestimmenden, leicht löslichen Minerale im Muschelkalk-Aquifer ab. Andererseits nimmt die Löslichkeit von Gips/Anhydrit mit zunehmender NaCl-Salinität und zunehmender Temperatur (bis ca. 50 °C) zu, während die Löslichkeit der Karbonate abnimmt. Die Entwicklung vom generellen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ zum generellen, im Muschelkalk-Aquifer am häufigsten auftretenden Ca-SO₄-Typ kann innerhalb weniger Jahre bis Jahrzehnte erfolgen und kommt dann für sehr lange Zeit (1'000 – 10'000 Jahre) praktisch zum Stillstand, wenn entlang des Fliesswegs keine Mischung mit anderem Grundwasser vor sich geht. In den chemischen Hauptkomponenten lässt sich deshalb praktisch kein Unterschied zwischen einem sehr jungen und einem unter kaltzeitlichen Bedingungen infiltrierten Muschelkalk-Grundwasser erkennen, sofern keine Mischung mit anders zusammengesetzten Grundwässern erfolgte. Unterschiede ergeben sich aber in der Zusammensetzung der Isotope und Edelgase.

Unterschiedliche Prozesse sind für die zunehmende Aufsalzung der Muschelkalk-Grundwässer mit Na und Cl und damit liierten Kationen und Anionen (z.B. K, Li, B, Br, I) entlang der Fliesspfade verantwortlich. Die Art und Weise der NaCl-Mineralisation ist von Bedeutung für die Interpretation der geochemischen Entwicklung der Grundwässer als Funktion von Raum und Zeit und möglichen Mischungen mit anderen Grundwasserkörpern. Die vier wichtigsten Möglichkeiten für eine zunehmende NaCl-Mineralisation sind (a) der vorwiegend diffusive Austausch mit Porenwässern in umliegenden gering permeablen, meist tonführenden Gesteinsschichten verbunden mit Kationenaustausch und Fraktionierung in Element- und Isotopenkonzentrationen, (b) die Lösung von evaporitischen Salzen im Muschelkalk (Salzlager), (c) die Mischung mit sehr alten Meerwasser-ähnlichen Komponente(n) und (d) die Mischung mit Komponenten, welche sich in vorwiegend silikatischen Lithologien (Buntsandstein, Perm, Kristallin) entwickelt haben. Während sich Möglichkeit (a) schon mit chemischen Kriterien relativ gut von den Möglichkeiten (b) bis (d) unterscheiden lässt, müssen für die Unterscheidung der letzteren vorwiegend die Signaturen der verschiedenen Isotope und die Verweilzeiten in Betracht gezogen werden. Dafür fehlen aber für mehrere Lokalitäten vergleichbare Datensätze.

Die generische Entwicklung von Muschelkalk-Grundwässern vom oberflächennahen Ca-HCO₃-Typ über die mehrheitlich in der Tiefe vorkommenden Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-, Ca-SO₄-, Na-SO₄-Typ bis hin zu richtigen Na-Cl-Typ Grundwässern erfolgt über das schrittweise Erreichen der Mineralgleichgewichte mit Calcit, Calcit – Dolomit und Calcit – Dolomit – Gips/Anhydrit unter zunehmender Aufsalzung mit NaCl verschiedener Herkunft. Die Entwicklung resultiert u.a. in einer Angleichung des (Ca+Mg)/SO₄-Äquivalentverhältnisses gegen 1, wie das überregional in allen Tiefengrundwässern des Muschelkalks in der Nordschweiz ersichtlich ist (Fig. 9-15). Auch die Einstellung des Gleichgewichts mit Dolomit folgt generell dieser Entwicklung über die verschiedenen chemischen Grundwassertypen (Fig. 9-16). Besonders bei den Ca-SO₄-Typ Grundwässern stellen sich hier aber regionale Unterschiede ein. Diese hängen einerseits von der Verweilzeit der Tiefengrundwässer und andererseits von der mehr oder weniger ausgeprägten Verfügbarkeit von Gips/Anhydrit entlang der Fliesswege ab. Aufgrund der deutlich schnelleren Lösungskinetik von Gips/Anhydrit gegenüber derjenigen von Dolomit kann sich bei relativ kurzen Verweilzeiten schon rasch ein Grundwasser vom chemischen Ca-SO₄-Typ entwickeln, ohne dass es auch schon ein Gleichgewicht mit Dolomit erreicht hätte (Fig. 9-16). Wegen der Dominanz der Mineralisation mit Ca, Sr und SO₄ durch Lösung von Gips/Anhydrit und eventuell vorhandenem Cölestin (s. oben) ergibt sich für die Angleichung an die Gleichgewichte an Gips und Cölestin wiederum überregional eine einheitliche Entwicklung (Fig. 9-17 und 9-18). Die in dieser Entwicklung angezeigte Untersättigung an Gips und Cölestin in Na-SO₄- und Na-Cl-Typ Grundwässern kann die Beimischung eines NaCl-reichen Tiefengrundwassers (z.B. Gruppe Baden/Ennetbaden), die Verdünnung mit schwach mineralisierten Wässern (z.B. Gruppe Schinznach-Bad: SBA, SB2, SBA-S3) oder die Lösung von Steinsalz (z.B. ZEI, LO1) anzeigen (vgl. Fig. 9-15 bis 9-18). Dabei findet die Beimischung eines NaCl-reichen Tiefengrundwassers entlang dem Fliesspfad entweder relativ kurz vor der Beprobungsstelle statt oder der Aquifer ist von der Stelle der Beimischung bis zur Beprobungsstelle frei von Gips und Cölestin, so dass diese Gleichgewichte nicht mehr erreicht werden können.



Fig. 9-15: Ca + Mg in meq/L vs. SO₄ in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.
 Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben. Die ausgezogene Linie zeigt das Äquivalentverhältnis von (Ca+Mg)/SO₄ von 1 an.



Fig. 9-16: Sättigungsindex von Dolomit (geordnet) vs. SO₄ in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Der graue Bereich zeigt die kumulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand von geordnetem Dolomit.



Fig. 9-17: Sättigungsindex von Gips vs. SO₄ in den Grundwässern des Muschelkalk-Aquifers. Der graue Bereich zeigt die kumulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand.



Fig. 9-18: Sättigungsindex von Cölestin vs. SO₄ in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Der graue Bereich zeigt die kumulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand.

Gleiche, überregionale Entwicklungstrends wie für die Mineralsättigung ergeben sich von den Ca-HCO₃- zu den Na-Cl-Typ Grundwässern im Muschelkalk-Aquifer auch für die Beziehungen zwischen stabilen (δ^{13} C) und radiogenen (14 C) Kohlenstoffisotopen (Fig. 9-19) und dem total gelösten Kohlenstoff bei Calcit-Gleichgewicht (Fig. 9-20), dem 87 Sr/ 86 Sr Verhältnis (Fig. 9-21) und den stabilen Isotopen des gelösten Sulfats (δ^{34} S_{SO4}, δ^{18} O_{SO4}; Fig. 9-22), welche einerseits Indikatoren für die Fortschreitung der Minerallösung und andererseits für die Verweilzeit im Untergrund sind.

Für die Mehrzahl der vereinfachten Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ und Ca-SO₄-Typ Grundwässer im Muschelkalk des Faltenjuras, Tafeljuras und Molassebeckens entsteht die NaCl-Mineralisation vorwiegend durch den Austausch mit Porenwässern in gering permeablen Gesteinsschichten oder -lagen im Hangenden und Liegenden und - im Fall von tonigen Lithologien - gleichzeitigem Kationenaustausch. Charakteristisch hierfür sind die generell geringen Cl-Gehalte und z.B. molare Na/Cl-Verhältnisse >1 (s. Fig. 9-25), Na/K-Verhältnisse <15 (s. Fig. 9-28) und H₃BO₃/Cl-Verhältnisse < 100 (s. Fig. 9-29; vgl. auch Biehler et al. 1993, Traber et al. 2002). Für die Na/Cl-Verhältnisse muss dabei beachtet werden, dass diese in rezenten Muschelkalk-Grundwässern ebenfalls nahe 1 liegen, da hier die sehr niedrigen Gehalte von Na und Cl noch vorwiegend durch atmosphärischen Eintrag geprägt sind. Regional gesehen, finden sich Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ und Ca-SO₄-Typ Grundwässer mit einer solchen Entwicklung insbesondere im Tafeljura und Molassebecken östlich der Aare und im Faltenjura westlich ungefähr der Linie Lenzburg – Frick (resp. westlich der Sissle; vgl. Beil. 9.1). Im Tafeljura finden sich so entwickelte Grundwässer auch weiter gegen Westen entlang des Rheins, wo der Muschelkalk aufgeschlossen ist. Dabei treten aber lokal vermehrt auch schwach bis stark mineralisierte, NaCl-reichere Ca-SO4-Typ Grundwässer bis hin zu richtigen Na-Cl-Typ Grundwässern auf, welche durch Salzlösung bzw. Mischung mit im kristallinen Sockel generierten Komponenten geprägt sind (s. unten).



Fig. 9-19: ${}^{14}C_{DIC}$ vs. $\delta^{13}C_{DIC}$ in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Offene Symbole: oberflächennahe Grundwässer. Die Bereiche für Matrixcalcit aus dem Trigonodus-Dolomit und Hauptmuschelkalk sind $\delta^{13}C_{DIC} = +0.96 - +2.36$ ‰ VPDB und für Adercalcit $\delta^{13}C = -3.4 - +1.6$ ‰ VPDB (Daten aus den Bohrungen BEN, BER, BOE, WEI-1, SHA, SIB, SLA-1; Langer et al. 2001, Bläsi et al. 2002, Aschwanden et al. 2019a). Die Bereiche für Matrixdolomit für den Trigonodus-Dolomit sind $\delta^{13}C_{DIC} = -0.30 - +1.33$ ‰ VPDB und für den Hauptmuschelkalk $\delta^{13}C_{DIC} = +0.30 - +1.99$ ‰ VPDB (Daten aus den Bohrungen BEN, BER, BOE, LIN, PF1, WEI-1, SHA, SIB, SLA-1; Adams et al. 2019).

Die Weiterentwicklung vom chemischen Ca-SO₄-Typ zu hoch mineralisierten Na-SO₄-Typ und salinen Na-Cl-Typ Grundwässern (vgl. Fig. 9-2) erfolgt durch die oben beschriebenen vier unterschiedlichen Prozesse, wobei nicht selten auch eine Kombination dieser Prozesse vorliegen kann. Auch in den Na-SO₄-Typ Grundwässern ist eine erste Anreicherung von zwar noch relativ geringen Mengen an Na durch Ionenaustausch mit tonhaltigen Gesteinslagen v.a. im Hangenden und Liegenden zu erkennen. Bei weiterer Zunahme der Na-Konzentration und nun zusammen mit Cl in einem molaren Verhältnis von nahe 1 überwiegen die Prozesse des Austauschs mit Porenwasser in umliegenden gering permeablen Gesteinsschichten oder – aber deutlich effizienter – die Lösung von Steinsalz oder Mischung mit einem Na-Cl-Typ Grundwasser entlang der Fliesswege. Die Generierung oder Beimischung der NaCl-Mineralisation ist also abhängig von den Lithologien und tektonischen Verhältnissen entlang der Fliesswege. Daraus ergeben sich für die hoch mineralisierten Na-SO₄-Typ und salinen Na-Cl-Typ Grundwässer auch regionale Unterschiede in ihrer Beschaffenheit und somit gewisse Unterschiede im Auftreten des Grundwassers im Faltenjura, Tafeljura oder Molassebecken.
Oberflächennahe Grundwässer im Falten- und Tafeljura

Im Untersuchungsgebiet sind oberflächennahe Grundwässer im Muschelkalk-Aquifer nur aus dem Falten- und Tafeljura vorhanden, wo die Lithologien des Muschelkalks an oder nahe der Oberfläche vorhanden sind. Die oberflächennahen Grundwässer mit sehr kurzen Verweilzeiten von einigen Monaten bis wenigen Jahren werden vor allem durch die rasche Calcitlösung und die langsamere Lösung von Dolomit mineralisiert und bilden die charakteristischen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer mit einer Mineralisation < 1 g/L. Solche Frischwässer treten bis mehrere Hundert Meter unter der Oberfläche auf und weisen auf eine rasche Grundwasserzirkulation hin, wie sie für die zerklüfteten und z.T. verkarsteten Lithologien des Muschelkalks besonders im Faltenjura bekannt ist (z.B. Biehler et al. 1993, Herold 1997, Tang 2018).



Fig. 9-20: TIC_{SAT} vs. δ^{13} C in den oberflächennahen und tiefen Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Offene Symbole: oberflächennahe Grundwässer.

Deutlich weiter verbreitet sind die meist auch noch als Frischwässer (Mineralisation < 1 g/kg H₂O) vorliegenden oberflächennahen Grundwässer des vereinfachten Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typs. Sie sind charakterisiert durch hohe ³H-Gehalte und haben mittlere Verweilzeiten von wenigen Jahren bis einigen Jahrzehnten. Sie entwickeln sich anfangs durch Lösung von Calcit und Dolomit zu Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern. Sobald entlang des Fliesswegs im Gestein leicht löslicher Gips/Anhydrit vorhanden ist, kommt es zur Ausfällung von Calcit verbunden mit der weitergehenden Lösung von Dolomit und damit zur Angleichung des (Ca+Mg)/SO₄-Äquivalentverhältnisses gegen 1 (Fig. 9-15). Gleichzeitig gleichen sich die diversen Isotopenverhältnisse an das Gesteinskarbonat und -sulfat an (Fig. 9-19 bis 9-22), wobei angezeigt durch die noch sehr negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte der gelöste Kohlenstoff (TIC_{SAT}) noch stark von der Bodenzone geprägt ist (Fig. 9-20). Diese oberflächennahen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer sind meist noch nicht im Gleichgewicht mit Dolomit und weit entfernt von demjenigen mit Gips und Cölestin. Dagegen ist eine Sättigung mit Baryt und Quarz schon verbreitet. Je nachdem, wie viel Gips/ Anhydrit und Dolomit entlang des Fliesspfads zur Verfügung steht, entwickeln sich auch die oberflächennahen Grundwässer vom Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ schon innerhalb weniger Jahre bis Jahrzehnte und unter weiterer Annährung an das (Ca+Mg)/SO₄-Äquivalentverhältnis von 1 zum generellen Ca-SO₄-Typ Grundwasser. So weist z.B. das sehr ³H- und ¹⁴C-haltige Ca-SO₄-Typ Wasser der Mineralquellen von Meltingen (Probe MEL2) im Faltenjura mit seinem sehr negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert noch stark von der Bodenzone geprägten gelösten Kohlenstoff (TIC_{SAT}; Fig. 9-20) auf und ist noch deutlich untersättigt an Dolomit (Fig. 9-16), hat aber das Gleichgewicht mit Gips und Cölestin schon erreicht (Fig. 9-17 und 9-18).



Fig. 9-21: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Sr in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Offene Symbole: oberflächennahe Grundwässer, Daten Tuttlingen (TUTT) zitiert in Ufrecht (2018). Die Balken links geben die Bereiche der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse in Gesamtgestein und Adermineralen des Trigonodus-Dolomits, Hauptmuschelkalks, der Sulfatschichten und zum Vergleich auch aus dem Gipskeuper an (Daten aus den Bohrungen BEN, BER, BOE, LIN, PF1, WEI-1, SHA, SIB, SLA-1 von Matter et al. 1991, Langer et al. 2001, Wersin et al. 2013, Adams et al. 2019 und Aschwanden et al. 2019a).

Tiefe Grundwässer im Faltenjura

Die kontinuierliche Entwicklung von oberflächennahen Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃- zu Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässern wird im Faltenjura einerseits durch die als Frischwasser zu klassifizierenden Tiefengrundwässer aus dem Bözberg- und Hauensteinbasistunnel und andererseits durch die beiden Vorkommen in Densbüren (Felsbohrung Asp, Probe DEF) und dem unteren Aquifer in Lostorf (Probe LO3u) illustriert. Während erstere erst im Gleichgewicht mit Calcit und Quarz stehen, nähern sich die letzteren zunehmend dem Gleichgewicht mit Dolomit (Fig. 9-16) oder haben dieses wie auch mit Quarz und Baryt schon erreicht. All diese Grundwässer sind aber noch weit entfernt vom chemischen Gleichgewicht mit Gips oder Cölestin (Fig. 9-17 und 9-18). Sie sind weiter durch sehr geringe Gehalte an Cl und Na charakterisiert, haben aber mit zunehmender Tiefe oberflächennahe und anthropogene Einflüsse mehrheitlich verloren (z.B. Boden-CO₂, leicht reduzierende Redoxpotenziale, Absenz von NO₃). Radiogene und stabile Isotope und die Edelgaszusammensetzungen weisen bis in Tiefen von ca. 550 m (z.B. LO3u) konsistent auf Verweilzeiten im Bereich von einigen Hundert Jahren hin, wobei kleine Zumischungen von rezenten Wässern nicht ganz ausgeschlossen werden können. Der Hauptanteil dieser Grundwässer hat sich aber im Muschelkalk-Aquifer selbst, ohne Einfluss anderer Lithologien oder Tiefengrundwässer entwickelt.

Wie bei den oberflächennahen Grundwässern stellt sich in Abhängigkeit der Verfügbarkeit von Gips/Anhydrit und Dolomit entlang des Fliesspfads die weitere Annäherung an das (Ca+Mg)/SO₄-Äquivalentverhältnis von 1 ein und auch die tiefen Grundwässer entwickeln sich vom Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- zum generellen Ca-SO₄-Typ (Fig. 9-15). Dabei werden auch zunehmend die chemischen Gleichgewichte mit Dolomit, Gips und Cölestin (Fig. 9-16 bis 9-18) und eine Angleichung der diversen Isotopenverhältnisse an das Gesteinskarbonat und -sulfat (Fig. 9-19 bis 9-22) erreicht.



Fig. 9-22: $\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.

Offene Symbole: oberflächennahe Grundwässer. Die Wertebereiche für mineralische Sulfate und sekundäres Sulfat stammen aus Balderer et al. (1991a), Meier (2011) und Bernasconi et al. (2017).

Thermal- und Mineralwässer von Lostorf

Beispiele von tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- und Ca-SO₄-Typ Grundwässern im Faltenjura sind die Thermal- bzw. Mineralwässer aus dem oberen und unteren Aquifer von Lostorf. Vom Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ im unteren, von Norden her abtauchenden Aquifer (LO3u) zum Ca-SO₄-Typ im oberen, von Süden her aufgeschobenen Aquifer (LO3o und LO4) gleichen sich sowohl die Mineralgleichgewichte als auch die $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte bei abnehmenden ¹⁴C-Aktivitäten (Fig. 9-19) und damit zunehmender Verweilzeit denjenigen des Aquifergesteins kontinierlich an. Die Grundwässer beider chemischer Typen haben das Dolomit-Gleichgewicht schon fast erreicht (Fig. 9-16). Die stärkere Lösung von Gips/Anhydrit im oberen Aquifer führt zur weiteren Lösung von Dolomit und einer damit verbundenen Verschiebung der $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte zu weniger negativen Werten, wobei der Gehalt an gelöstem Kohlenstoff (TIC_{SAT}) aufgrund der gleichzeitig stattfindenden Ausfällung von Calcit (Tab. 9-7) praktisch konstant bleibt (vgl. LO3u und LO4 in Fig. 9-20).

Obwohl die Entwicklung der Thermalwässer im oberen und unteren Aquifer von Lostorf deutlich von den im Muschelkalk-Aquifer bekannten Mineralreaktionen geprägt ist und die Grundwässer auch eine ähnliche Temperatur zeigen (LO3o und LO4: 25.7 – 27.4 °C, LO3u = 25.2 °C), deuten einzelne chemische und isotopische Parameter auf eine unterschiedliche Entwicklung hin. So weisen die für die Ca-SO4-Typ Thermalwässer im oberen, aus Süden her aufgeschobenen Muschelkalk (LO3o und LO4) leicht erhöhte Gehalte an Na und Cl zusammen mit den nur in diesen Grundwässern vorhandenen, konstanten Gehalten an H₂S und den radiogenen Isotopen und Edelgasen auf einen zunehmenden Einfluss einer älteren Komponente hin, welche sich nicht nur in den Hauptlithologien des Muschelkalk-Aquifers entwickelt haben kann. Schmassmann (1977) und Biehler et al. (1993) schliessen für die Thermalwässer aus dem oberen Aquifer v.a. aufgrund von Ionenverhältnissen und der Gehalte an H₂S auf eine Beimischung einer alten Komponente in unterschiedlichen Proportionen aus dem unterlagernden Grundgebirge (Buntsandstein, Perm, Kristallin). Vor allem aufgrund der sehr geringen Cl-Gehalte (37 – 44 mg/L), der dafür sehr hohen ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse (311 – 317, Fig. 9-23) und der variablen N₂/Ar-Verhältnisse (Fig. 9-24) lässt sich aber keine einfache Mischung mit bekannten Grundwässern aus dem Buntsandstein, Perm und/oder Kristallin herleiten, welche auch die gemessenen Gehalte von ⁴He, ³⁹Ar und ¹⁴C erklären könnte. Die gleiche Argumentation gilt für mögliche alte, NaCl-führende Komponenten aus den von Norden her abtauchenden Einheiten des Tertiärs und Juras des Tafeljuras, auf welche bei Lostorf die Lithologien der südlichen triassischen Schichtpakete des Faltenjuras aufgeschoben sind (vgl. geologisches Profil in Schmassmann 1977).

Die chemische Zusammensetzung, Ionenverhältnisse, radiogenen Isotope und Edelgase der Thermalwässer von Lostorf wären mit Ausnahme der hohen ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse besser vereinbar mit einer Beimischung einer im Muschelkalk (und/oder im hangenden Keuper) durch Salzlösung generierten Komponente, wie das von Schmassmann (1977) und Biehler et al. (1993) für das nahe gelegene Na-Cl-Typ Grundwasser in der Bohrung 1 von Lostorf (Probe LO1) interpretiert wird (s. unten). Aufgrund dieser Erkenntnisse sollten besonders die hohen ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse mit Vorsicht betrachtet werden. Unabhängig von der Herkunft des aufgrund des Cl-Gehalts nur sehr geringen Anteils einer möglichen sehr alten Komponente handelt es sich bei der Hauptkomponente dieser Thermal- und Mineralwässer um unter heutigen Bedingungen infiltriertes, holozänes Grundwasser mit einer etwas längeren mittleren Verweilzeit als für das Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser im oberen Aquifer (Probe LO3o). Gerade das Beispiel Lostorf mit seinen doch deutlichen Unterschieden auf kleinem Raum illustriert die Heterogenität der Fliesssysteme in Abhängigkeit der lokalen Tektonik, dessen Charakter als vorwiegenden Kluft- und Karst-Aquifer und den damit verbundenen unterschiedlichen Mischungen im Muschelkalk-Aquifer.



Fig. 9-23: ⁴⁰Ar/³⁶Ar vs. ⁴He in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer. Thermalwässer Baden/Ennetbaden: BAVH, ENA; Schinznach-Bad: SBA-S3.



Fig. 9-24: N₂/Ar vs. TIC_{SAT} in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.
Thermalwässer Baden/Ennetbaden: BAWÄ, BAHS, BAVH, BAGH, ENS; Schinznach-Bad: SBA-S3.

Obwohl zum chemischen Na-Cl-Typ gehörend, ist das Grundwasser aus der Bohrung 1 im oberen, von Süden her aufgeschobenen Muschelkalk von Lostorf (LO1) im Faltenjura nur schwach mineralisiert (1'611 mg/L) und zeigt einen geringen Cl-Gehalt (487 mg/L). Aufgrund seines Auftretens und der hohen ³H-Aktivität (³H = 94 TU) ist der weitaus grösste Teil dieses Grundwassers ein oberflächennahes Grundwasser mit einer sehr kurzen mittleren Verweilzeit (vgl. Tab. 9-4). Die NaCl-Mineralisation und assoziierte Komponenten stammen aber von einem beigemischten Tiefengrundwasser mit längerer Verweilzeit. Viele chemische Merkmale und Ionenverhältnisse (z.B. Na/Cl = 1, niedriges Br/Cl-Verhältnis; Fig. 9-25 bis 9-29) sind zusammen mit der kurzen Verweilzeit der Hauptkomponente typisch für eine Herkunft der NaCl-Mineralisation durch (hier geringe) Salzlösung wie schon von Schmassmann (1977) bemerkt. Dabei gilt es aber zu bedenken, dass dieses Grundwasser mit stark variierenden H2S-Gehalten nicht im Muschelkalk selbst in die Bohrung eintritt, sondern aus Klüften in den überlagernden Dogger-Einheiten (Blagdeni-Schichten nach Schmassmann 1977). Aufgrund einiger Gemeinsamkeiten in den Ionenverhältnissen vgl. Fig. 9-25 bis 9-28) und flüchtigen Gasen (H₂S, CH₄) diskutieren Biehler et al. (1993) für die NaCl-Komponente in diesem Grundwasser ähnlich wie für die Ca-SO₄-Typ Grundwässer auch eine Beimischung eines Na-Cl-Typ Tiefengrundwassers vom Typ Schafisheim (SHA) aus dem näheren Molassebecken. In Abwesenheit von spezifischen Isotopendaten (z.B. He, ⁴⁰Ar/³⁶Ar) kann zwar eine solche Beimischung nicht endgültig ausgeschlossen werden. Sie erscheint aber aufgrund der schwierig in Übereinstimmung zu bringenden Beziehungen zwischen Ca, Mg und SO4 (Fig. 9-15) und den dazugehörigen Mineralsättigungen (Fig. 9-16 bis 9-18) sowie dem dafür zu niedrigen N₂/Ar-Verhältnis (Fig. 9-24, vgl. Kap. 13) im Na-Cl-Typ Grundwasser als wenig wahrscheinlich. Obwohl der Anteil einer Komponente aus dem zentralen Molassebecken aufgrund des Cl-Gehalts im Lostorfer Na-Cl-Typ Grundwasser nur gering (<< 10 %) sein kann, scheint eine solche Beimischung auch aufgrund der hydrogeologischen Verhältnisse in Lostorf schwierig (vgl. Gmünder et al. 2014 und Beil. 9.2 bis 9.12). Zudem dürfte auch die Aufsalzung mit NaCl durch eher lokale Salzlösung zu reduzierenden Bedingungen in Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typ Muschelkalk-Grundwässern und somit zu einer potenziellen Bildung von H₂S führen (vgl. Tab. 9-7).

Thermalwässer von Baden/Ennetbaden

Na-SO₄-Typ Grundwässer im Faltenjura sind im Untersuchungsgebiet auf die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad beschränkt (vgl. Beil. 9.1). Diese am Südrand des Faltenjuras entlang der steil aufgeschobenen Muschelkalkschichten artesisch austretenden Thermalwässer weisen sowohl chemisch als auch in den Isotopen und Edelgasen einzigartige Zusammensetzungen auf. All diese Thermalwässer stellen Mischungen von unterschiedlich generierten Tiefengrundwässern dar. Sowohl bezüglich der Herkunft der einzelnen Komponenten als auch der Mischungsproportionen wurden je nach verwendetem Datensatz verschiedene Szenarien diskutiert und postuliert (z.B. Vuataz 1982, Schmassmann et al. 1984, Mazor et al. 1985, 1988). Auch wenn sich wie schon früher bemerkt (z.B. Pearson et al. 1991, Biehler et al. 1993, Traber et al. 2002) die Genese dieser Thermalwässer mit den vorliegenden Daten nicht abschliessend festlegen lässt, bestehen doch recht konkrete Vorstellungen darüber.

Für die Na-SO₄-Typ Thermalwässer von Baden/Ennetbaden sind die rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie liegenden $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare (Fig. 9-7) und die über Jahrzehnte praktisch stabile Zusammensetzung bei chemischen Parametern, Wasserisotopen, Temperatur und Schüttung charakteristisch. Aufgrund der konstanten Mineralisation, Temperatur und Schüttung folgerten Vuataz (1982) und Löw (1987) auf eine grosse Aquiferkapazität mit einem entfernten Speisungsgebiet und konstanten Neubildungsprozessen dieser Thermalwässer. Chemische Eigenheiten gegenüber anderen Muschelkalk-Grundwässern beinhalten die sauren pH-Werte, einzigartig erhöhten TIC_{SAT}-Gehalte assoziiert mit negativen δ^{13} C-Werten (Fig. 9-20), erhöhten Gehalte an CH₄, H₂S, ³⁹Ar (vgl. Fig. 9-10 bis 9-12), ⁴He (vgl. Fig. 9-13), erhöhten Verhältnisse von ⁴⁰Ar/³⁶Ar (Fig. 9-23) und N₂/Ar (Fig. 9-24) und eigenständigen Ionenverhältnisse von z.B. Li/Cl, Na/Cl, K/Cl, SO₄/Cl, Br/Cl und I/Cl (vgl. Fig. 9-25 bis 9-29 und Kap. 13). Die Thermalwässer sind mehrheitlich im Gleichgewicht mit Calcit und Dolomit (Fig. 9-16) aber noch untersättigt an Gips (Fig. 9-17) und Cölestin (Fig. 9-18). Obwohl bezüglich der Mineralsättigung den durch alle Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typ Grundwässer aus der Nordschweiz vorgegebenen Trends folgend, weisen die Thermalwässer aufgrund der Mischung unterschiedlicher Komponenten auf eine im Muschelkalk-Aquifer noch nicht abgeschlossene geochemische Entwicklung hin.

In Übereinstimmung mit der chemischen Zusammensetzung, den stabilen und radiogenen Isotopen und den Edelgasen stellen die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden eine Drei-Komponenten-Mischung dar, wie das schon von Vuataz (1982) und Schmassmann et al. (1984) postuliert wurde. Aufgrund der signifikant negativen Korrelation in den Zeitreihen der diversen Quellen zwischen ³H, den total gelösten Stoffen (TDS) und den SO₄-Gehalten interpretieren Schmassmann et al. (1984) die jüngste rezente Komponente als ³H-reiches, gering mineralisiertes, Cl- und SO4-armes Oberflächenwasser (aber nicht Limmatwasser) aus der engeren Region und chemisch ähnlich einem Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser vom Typ Lostorf 3 (LO3u), welches die aufsteigenden thermalen Komponenten in (leicht) unterschiedlichem Mass verdünnt. Entsprechend den basierend auf ³H, Temperatur und TDS durchgeführten Mischungsrechnungen von Vuataz (1982) beträgt die ³H-reiche rezente Komponente etwa 3 % des Gesamtwassers. Unterschiede in den vorgeschlagenen Mischungen von Vuataz (1982) und Schmassmann et al. (1984) ergeben sich dann aber für die mittlere und die älteste Komponente. Vuataz (1982) schlägt für die mittlere Komponente ein normal temperiertes, ³H-führendes "Trias-Grundwasser" mit einer Mineralisation von 8.2 g/L aus dem Tafeljura vor, welches etwa 45 % des Gesamtwassers ausmachen soll. Für die thermale Komponente mit einer In situ-Temperatur von > 73 °C wird ein schwach mineralisiertes (1.5 g/L) Tiefengrundwasser vom Na-SO₄-HCO₃-Typ aus dem Schwarzwald-Kristallin postuliert. Demgegenüber nehmen Schmassmann et al. (1984) für die jüngste Komponente rund 59 % eines moderat temperierten, rezenten Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwassers chemisch ähnlich dem Typ Lostorf 3 (LO3u), für die mittlere Komponente rund 40 % eines CO2-reichen Wassers mit einer Temperatur von 44.4 °C vom Typ CO2-reiche Tiefengrundwässer im Oberrheingraben (Freiburg 2) und für die älteste Komponente etwa 0.6 % einer Sole vom Typ Rheinfelden an. Schmassmann et al. (1984) folgern dann für die Genese der Thermalwässer von Baden/Ennetbaden eine Mischung eines nicht-salinen Muschelkalk-Grundwassers (Typ Lostorf LO3o oder LO4, mit geringem rezentem Anteil) mit einer CO₂-Gas-Komponente und einem salinen Tiefengrundwasser. Für letztere Komponente wird eine Herkunft aus dem Buntsandstein/Perm als wahrscheinlichste Möglichkeit angesehen, obwohl eine Herkunft aus dem Tertiär und/oder Malm nicht ausgeschlossen wird. Für das CO2-Gas werden eine magmatische, thermometamorphe oder durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen biogene Herkunft in Betracht gezogen.

Im Gegensatz zu diesen komplexen Drei-Komponenten-Systemen postulierten Mazor et al. (1988) vor allem aufgrund der Edelgasgehalte ein relativ einfaches Zwei-Komponenten-System mit einem geothermalen Reservoir in mehr als 3 km Tiefe. Entsprechend diesem Modell würde das geothermale Fluid unter Abkühlung auf ca. 50 °C und Entgasung ('boiling') in ein intermediäres, salines Reservoir (< 900 m Tiefe) aufsteigen, wo es durch Mischung mit etwa 7 % rezentem Grundwasser auf die beobachteten Temperaturen abgekühlt würde. Dabei blieben nach Mazor et al. (1988) die radiogenen Gehalte von ⁴He und ⁴⁰Ar (bzw. hohes ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis) und die Anreicherung im ¹⁸O erhalten.



Fig. 9-25: Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer. Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.



Fig. 9-26: Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer. Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.



Fig. 9-27: I vs. Cl in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.



Fig. 9-28: Na/K vs. Na/Cl (molar) in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer. Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.



Fig. 9-29: H₃BO₃ vs. Cl in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer.
Molassebecken Schweiz: geschlossene Rhomben; Süddeutschland: offene Rhomben.

In all diesen Ansätzen bieten die gelösten Gase, Edelgase, der hohe TIC_{SAT}-Gehalt und die Mineralsättigungen in Zusammenhang mit den Cl- und SO₄-Konzentrationen und den stabilen Wasserisotopen die grössten Probleme bzw. Differenzen mit den Beobachtungen. So liegen die TIC_{SAT}-Gehalte in den Thermalwässern um einen Fakor 2 über demjenigen der vollständig abgelaufenen De-Dolomitisierungsreaktion (vgl. Tab. 9-7 und Fig. 9-20) und einen Faktor > 3 höher als in allen bekannten, reinen Kristallin-Grundwässern (vgl. Kap. 12 und 13). Mit Ausnahme des sehr alten Kristallin-Grundwassers von Weiach (WEI-14 und WEI-16; vgl. Kap. 12) aus gering durchlässigen Zonen weisen die anderen, reinen Kristallin-Grundwässer rund 10- – 100-mal geringere Cl-Gehalte, negativere $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte und niedrigere Verhältnisse von N₂/Ar (Fig. 9-24) und ⁴⁰Ar/³⁶Ar (Fig. 9-23) auf, bei ähnlich hohen ⁴He-Gehalten. Das sehr alte Kristallin-Grundwasser von Weiach hat aber nur rund eine Drittel des TIC_{SAT}-Gehalts der Thermalwässer und ein niedrigeres ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis, aber rund zwei Grössenordnungen mehr ⁴He und ein höheres N₂/Ar-Verhältnis. Das Kristallin-Grundwasser von Weiach kommt deshalb als Mischungsendglied kaum in Frage, obwohl die In situ-Temperatur durchaus gegeben wäre.

Interessanterweise liegen aber die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare, TIC_{SAT}-Gehalte, N₂/Ar-Verhältnisse und Gehalte von ⁴He und CH₄ in Zusammenhang mit den Cl- und SO₄-Konzentrationen auf Mischungslinien, welche durch rein im Muschelkalk generierten Ca-SO₄-Typ Grundwässern (Typ Weiach und Benken im Molassebecken, s. unten) und Grundwässern aus dem Permokarbon von Weiach bekannt sind (vgl. auch Kap. 13). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die permischen Sedimente zum grossen Teil aus kristallinem Detritus aufgebaut sind und somit Minerallösung, In situ-Produktion von radiogenen Isotopen und Neutronenfluss durchaus mit denjenigen im Kristallin vergleichbar sind (vgl. Tolstikhin et al. 1996, 2011, 2018). Aufgrund der Gesteinstextur (Konglomerate und Sandsteine) dürfte in diesen Sedimenten auch die Freisetzung von radiogenen Isotopen leichter vor sich gehen. Dies könnte die teilweise Kristallin-ähnlichen Ionenverhältnisse

und insbesondere auch den hohen Gehalt an ³⁹Ar erklären. Obwohl ähnliche Tendenzen zumindest teilweise auch in permokarbonisch beeinflussten Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein (z.B. Grenzach, Kaiseraugst, Riniken, Schafisheim) und dem Kristallin (Bad Säckingen, Schafisheim) vorhanden sind, lassen sich diese mehr schlecht als recht mit den $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Wertepaaren und auch der hydrogeologischen Situation der Thermalwässer vereinbaren.

Unter Einbezug aller Parameter und in Übereinstimmung mit den gemessenen Gehalten an ³⁹Ar, ³H, ¹⁴C, ⁴He und Cl (Fig. 9-9 bis 9-12) scheinen demnach die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden in der Tat eine Drei-Komponenten-Mischung aus einer rezenten, lokal infiltrierten Komponente, einer dominierenden alten Komponente vom Ca-SO4-Typ aus dem Muschelkalk und einer noch älteren Komponente aus dem Grundgebirge (Perm/Kristallin) darzustellen. Dabei dürfte der Grossteil der Mineralisation dieser ältesten Komponente eher aus dem Perm und ein Grossteil der radiogenen Isotope (v.a. ³⁹Ar) eher aus dem Kristallin stammen. Die Verdünnung durch Mischung mit zusätzlichem, ¹⁴C-freiem, isotopisch leichtem Kohlenstoff aus dem Permokarbontrog wurde in der Altersabschätzung von Pearson (1991) nicht berücksichtigt. Es kann also durchaus sein, dass diese Verdünnung eine ¹⁴C-führende Komponente zusätzlich maskiert. So kann eine solche Komponente auch eine kaltzeitliche Herkunft aufweisen, liegen doch die δ¹⁸O/δ²H-Wertepaare der Thermalwässer auf einer Mischungslinie zwischen Permokarbon-Grundwässern (vgl. Kap. 13) und von im Muschelkalk generierten meteorischen, kaltzeitlich infiltrierten Ca-SO₄-Typ Grundwässern. Obwohl hier keine weitere Quantifizierung der einzelnen Mischungsproportionen vorgenommen wurde, dürfte die rezente Komponente entsprechend Vuataz (1982) und Schmassmann et al. (1984) nur einige Prozent ausmachen, die Hauptkomponente ein schwach mineralisiertes Ca-SO4-Typ Grundwasser aus dem Muschelkalk sein und die saline, sehr alte Komponente aus dem Grundgebirge (Perm/Kristallin) mit dazwischen liegendem Anteil vorhanden sein. Eine Migration einer freien Gasphase aus der Tiefe ist in einem solchen Szenario nicht nötig.

Thermalwässer von Schinznach-Bad

Die drei Thermalwässer von Schinznach-Bad sind vom gleichen generellen chemischen Typ wie diejenigen von Baden/Ennetbaden, weisen aber infolge Verdünnung nur eine etwa halb so hohe Mineralisation und mehrheitlich auch niedrigere Temperaturen auf. Die Verdünnung des aus dem Muschelkalk aufsteigenden thermalen Grundwassers erfolgt durch rezentes Oberflächenwasser aus den darüber liegenden quartären Aareschottern und ebenfalls aus rezenten Karst- und Kluftgrundwässern aus der Schuppenzone Bözberg/Linnerberg (GeoExplorers 2014). Je nach Probelokalität und Entnahmetiefe liegt der Anteil an Oberflächenwasser zwischen ca. 30 und 60 % und zeigt auch saisonale Schwankungen. In der neu in den Datensatz aufgenommenen Probe aus der Bohrung Schinznach-Bad S3 (Probe SBA-S3) lag der Jungwasseranteil 2004 bei rund 40 - 50 %, wobei er seit 1996 um ca. 10 % zunahm (Magma AG 2004, GeoExplorers 2014).

Generell wird auch für die Thermalwässer von Schinznach-Bad wie für diejenigen von Baden/ Ennetbaden eine Drei-Komponenten-Mischung angenommen (Vuataz 1982, Schmassmann et al. 1984, Biehler et al. 1993). Aufgrund jüngerer Untersuchungen der oberflächennahen Grundwässer unterteilen GeoExplorers (2014) die rezente Komponente noch in Grundwasser aus den lokalen Lockergesteinen und aus Karst- und Kluftzonen im sich westlich und östlich des Aaretals erhebenden Muschelkalk der Schuppenzone Bözberg/Linnerberg. Einzig Mazor et al. (1985) diskutieren nur eine Zwei-Komponenten-Mischung aus einem rezenten Oberflächenwasser und einer tiefen geothermalen Komponente. Vuataz (1982) schliesst aufgrund von Zeitserien von chemischen Daten und Isotopenanalysen auf eine Mischung eines rezenten Oberflächenwassers mit einem intermediären, Muschelkalk-Grundwasser vom Ca-SO4- oder Ca-Na-SO4-Cl-Typ und einer geothermalen Komponente aus dem Kristallin vom Na-SO4-HCO3- oder Na-SO4-Cl-Typ. Für die beiden letzteren gibt der Autor keine Mischungsproportionen an, extrapoliert aber Temperatur und Tiefe der geothermalen Komponente auf ca. 65 °C und ca. 1'000 m. Schmassmann et al. (1984) schlagen demgegenüber für das Thermalwasser aus der Bohrung S2 eine Mischung von rezentem Oberflächenwasser (ca. 32 %) mit einem Ca-SO₄-Typ Muschelkalk-Grundwasser vom Typ Lostorf (LO4, ca. 26 %) und einem Na-SO₄-Thermalwasser vom Typ Baden/Ennetbaden (ca. 42 %) vor. Diese Autoren weisen weiter darauf hin, dass in Schinznach-Bad dieselben Einflüsse von thermalem Tiefengrundwasser aus tieferen Aquiferen und mögliche Zuflüsse von CO₂-Gas vorhanden sein dürften wie in Baden/Ennetbaden und dass ähnliche, wenn auch deutlich weniger ausgeprägte Zuflüsse von solchen Komponenten auch in anderen oberflächennahen Muschelkalk-Grundwässern bemerkbar sind, nämlich dort wo die Reuss den Kern der Lägern-Antiklinale quert (z.B. Windisch WI2, Birmenstorf BIR).

Ob die Thermalwässer von Schinznach-Bad ihre stärker mineralisierte und thermale Komponenten aus ähnlichen Fliesssystemem wie diejenigen der Thermalwässer von Baden/Ennetbaden erhalten oder wie diese neben der rezenten Verdünnung eine Muschelkalk-Komponente und eine eigenständige, völlig allochthone thermale Komponente aufweisen, kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht abschliessend geklärt werden. So unterstützt die neu in den Datensatz aufgenommene Probe aus der Bohrung Schinznach-Bad S3 (Probe SBA-S3) in ihrer Gesamtheit die bisherigen Erkenntnisse, dass die Na-SO4-Typ Grundwässer aus dieser Region zwar ähnlich sind, aber auch Eigenständigkeiten aufweisen. Gemeinsamkeiten beinhalten ähnliche Na/Cl-Verhältnisse von ≥ 1 (Fig. 9-25), Na/K-Verhältnisse > 10 (Fig. 9-28) und die Verhältnisse von Br/Cl (Fig. 9-26), I/Cl (Fig. 9-27) und Li/Cl, welche alle deutlich von denjenigen von Meerwasser und typischer Halitlösung abweichen. All diese Verhältnisse weisen aber gegenüber den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden eigenständige absolute Werte auf. Dem Mischungsszenario von Schmassmann et al. (1984) folgend, kann zwar für das Thermalwasser SBA-S3 von Schinznach-Bad eine Mischung in anderen Proportionen von rezentem Oberflächenwasser (ca. 33 %) mit einem Ca-SO₄-Typ Muschelkalk-Grundwasser vom Typ Lostorf (LO4, ca. 41 %) und einem Na-SO4-Thermalwasser vom Typ Baden/Ennetbaden in anderen Proportionen (ca. 27 %) die Gehalte von Cl, Na, δ^{18} O und sogar ⁴He erklären. Es gibt aber zu grosse Abweichungen in den für die NaCl-Komponente der Thermalwässer von Baden/Ennetbaden charakteristischen Gehalten bzw. deren Verhältnissen zu Cl, Br/Cl, I/Cl und Li/Cl sowie 39Ar, 40Ar/36Ar (Fig. 9-23) und N2/Ar (Fig. 9-24) und der Temperatur, welche durch eine solche Mischung gar nicht erklärt werden kann. Für die Thermalwässer aus den älteren Fassungen (SBA und SB2) lassen sich weder ⁴He noch die Verhältnisse von N₂/Ar mit einer solchen Mischung erklären.

Unter Einbezug aller Parameter scheinen demnach die Thermalwässer von Schinznach-Bad auch eine Drei- bzw. Vier-Komponenten-Mischung ähnlich derjenigen der Thermalwässer von Baden/ Ennetbaden darzustellen, ohne dass eine offensichtliche Verbindung zu diesen besteht. Insbesondere scheint der Mischung die anteilsmässig kleinste, saline NaCl-Komponente unabhängig von den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden zugeführt zu werden. Viele Parameter (z.B. Br/Cl, I/Cl, Li/Cl, ⁴⁰Ar/³⁶Ar, H₂S, CH₄) sprechen aber für eine ähnliche Herkunft dieser salinen Komponente aus dem Grundgbirge, wie das auch von GeoExplorers (2014) interpretiert wird. Ähnlich wie in Baden/Ennetbaden dürfte auch hier der Grossteil der Mineralisation dieser ältesten Komponente eher aus dem Perm und ein Teil der radiogenen Isotope eher aus dem Kristallin stammen. Dabei ist die Verdünnung der autochthonen Muschelkalk- und der salinen Grundgebirgskomponente viel stärker als in den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden. Nicht abschliessend interpretierbar ist auch der Gehalt von ³⁹Ar in der 2004 entnommenen Probe SBA-S3. In Zusammenhang mit ³H und ¹⁴C kann dieser praktisch ganz der jüngsten Komponente zugeschrieben werden (vgl. Fig. 9-9 und 9-10). Demgegenüber kann zumindest ein Teil des Gehalts von ³⁹Ar in Zusammenhang mit den Gehalten an Cl und ⁴He (Fig. 9-13) durchaus auch der In situ-Produktion und damit der ältesten, salinen Komponente zugeschrieben werden (vgl. Fig. 9-11 und 9-12).

Die jüngste Komponente in den Thermalwässern von Schinznach-Bad ist rezentes Frischwasser aus den quartären Schottern und aus Karst- und Kluftzonen im Muschelkalk des Bözbergs und des Linnerbergs mit Verweilzeiten von wenigen Jahren bis etwa 15 Jahren (Vuataz 1982, Magma 2004, GeoExplorers 2014). Der Anteil dieser jüngsten Komponente variiert als Funktion der Entnahmestelle und auch der Zeit und liegt zwischen ca. 30 und 50 %. Die anteilsmässig dominierende mittlere Komponente stellt ein generelles Ca-SO₄-Typ Grundwasser aus dem Muschelkalk-Aquifer dar, welches ebenfalls unter warmzeitlichen Bedingungen infiltrierte. Für die 1981/82 entnommenen Proben SBA und SB2 deuten die ⁴He-Gehalte konsistent mit denjenigen von ¹⁴C auf eine Infiltration während des Holozäns hin. Für die 2004 entnommene Probe SBA-3 wäre aufgrund der ⁴He- und ¹⁴C-Gehalte auch eine Infiltration während des Pleistozäns vor der letzten Eiszeit möglich. Eine solche Interpretation hängt aber von der Zusammensetzung und dem Anteil der ältesten Komponente ab und kann ohne weitere Daten nicht weiter unterstützt werden.

Tiefe Grundwässer im Tafeljura

Im Muschelkalk des Tafeljuras folgt die Entwicklung von den oberflächennahen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern zu den tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]- und Ca-SO₄-Typ Grundwässern den gleichen Stufen wie im Faltenjura. Im westlichen Tafeljura stellen die tiefen Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer holozäne, unter heutigen klimatischen Bedingungen infiltrierte Wässer dar (vgl. Fig. 9-7 und 9-8), welche sich vorwiegend im Muschelkalk-Aquifer ent-wickelt haben. Angezeigt durch die Gehalte an ³H, ¹⁴C und ³⁹Ar (Fig. 9-9 bis 9-12) weisen diese Grundwässer generell etwas längere mittlere Verweilzeiten im Bereich von einigen Hundert und mehreren Tausend Jahren auf als im Faltenjura. Mehrere der Grundwässer sind nahe dem oder im Gleichgewicht mit Dolomit (Fig. 9-16), aber alle sind noch deutlich untersättigt an Gips und Cölestin (Fig. 9-17 und 9-18). Die TIC_{SAT}-Gehalte entsprechen dem nahezu gesättigten Zustand von Dolomit, wobei das Isotopengleichgewicht mit den Karbonaten im Aquifer noch nicht erreicht ist (Fig. 9-16 und 9-20). Die Grundwässer weisen geringe Cl-Gehalte und Na/Cl-Verhältnisse von > 1 auf (Fig. 9-25) und zeigen somit einen gewissen Kationenaustausch, aber keinen Einfluss von Salzlösung an. Trotz der noch geringen Cl-Gehalte weisen die Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer von Magden und Frenkendorf erhöhte ⁴He-Gehalte (Fig. 9-13) und hohe 40 Ar/36 Ar-Verhältnisse (Fig. 9-23) auf und zeigen damit einen Einfluss einer allochthonen Komponente an. Ionenverhältnisse, Isotope und Edelgase in diesen Grundwässern können sowohl durch einen Einfluss von einer im Permokarbon oder im Kristallin entstandenen Komponente generiert werden. Aufgrund des sehr geringen Cl-Gehalts könnte dabei eine permokarbonische Komponente maximal einige Promille und eine kristalline Komponente wenige Prozent ausmachen. In Abwesenheit von weiteren spezifischen Indikatoren lässt sich aber keine dieser Möglichkeiten bevorzugen.

Im Nordosten des Untersuchungsgebiets ergibt sich für das Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Siblingen eine Direktinfiltration in den Muschelkalk der Südostabdachung des Schwarzwald-Kristallins (Region Wutachtal), wo der Muschelkalk aufgeschlossen ist. Das Grundwasser weist ähnliche Mineralsättigungen auf wie diejenigen gleichen Typs im westlichen Tafeljura. Es verfügt aber über ein deutlich erhöhtes Na/Cl-Verhältnis von 5.5 und ein höheres Na/K-Verhältnis (Fig. 9-25 und 9-28). Der TIC_{SAT}-Gehalt entspricht demjenigen des Calcit – Dolomit-Gleichgewichts und der δ^{13} C-DIC-Wert ist demjenigen des Gesteinskarbonats noch etwas mehr angeglichen (Fig. 9-19 und 9-20). In der Isotopenzusammensetzung des gelösten SO₄ ist neben der Sulfatlösung auch ein Anteil von Pyritoxidation zu erkennen (Fig. 9-22). Die Gehalte an radiogenen Isotopen (Fig. 9-9 bis 9-12) weisen zusammen mit dem δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaar (Fig. 9-7) und der Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 9-8) auf eine Mischung aus einer unter holozänen Bedingungen infiltrierten Komponente (Hauptanteil) und einer während kälteren Klimabedingungen und/oder in höhere Lagen infiltrierten Komponente hin (geringer Anteil). Aufgrund der geringen Konzentrationen von Cl und ⁴He (Fig. 9-13) und einem ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis ähnlich demjenigen von luftgesättigtem Wasser (Fig. 9-23) ist in diesem Grundwasser keine NaCl-Komponente aus dem Kristallin erkennbar.

Auch die ebenfalls noch meist schwach mineralisierten Ca-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Tafeljura weisen mehrheitlich längere mittlere Verweilzeiten (> 1'000 Jahre) auf als diejenigen im Faltenjura. Mit Ausnahme des ganz im Osten des Untersuchungsgebiets lokalisierten Thermalwassers von Tuttlingen (TUTT; s. unten), handelt es sich auch bei der Hauptkomponente der Ca-SO4-Typ Grundwässer um holozänes, unter heutigen klimatischen Bedingungen infiltriertes Wasser (vgl. Fig. 9-7 und 9-8). Sie sind nahe dem oder im Gleichgewicht mit Dolomit und – mit Ausnahme der stark mineralisierten Grundwässer von Itingen (ITI) und Zurzach (ZU3) - noch deutlich untersättigt an Gips und Cölestin (Fig. 9-16 bis 9-18). Die gegenüber den Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässern im Muschelkalk-Aquifer weiter fortgeschrittene Entwicklung kommt insbesondere in den gegen 1 tendierenden (Ca+Mg)/SO₄-Äquivalentverhältnissen zum Ausdruck (Fig. 9-15). Im nordwestlichen Bereich des Untersuchungsgebiets bei Itingen (ITI) und Olsberg (Feldschlösschen Bohrung Wangliste, OLS; vgl. Beil. 9.1) treten leicht saure pH-Werte (6.49 - 6.75) verbunden mit gegenüber dem Calcit - Dolomit - Gips-Gleichgewicht erhöhten TIC_{SAT}-Gehalten (9.8 – 11 mmol/L; vgl. mit Tab. 9-7) auf, während alle anderen Ca-SO₄-Typ Grundwässer noch TIC_{SAT}-Gehalte unterhalb des Calcit – Dolomit – Gips-Gleichgewichts aufweisen. Schmassmann et al. (1984) und Biehler et al. (1993) diskutieren für die gesamte dortige Region die Zufuhr von CO2 aus grosser Tiefe ("magmatisches CO2"). Ohne Daten zu gelösten Gasen und Isotopen lassen sich diese etwas erhöhten Gehalte an gelöstem Kohlenstoff bei Itingen und Olsberg aber nicht weiter einordnen. In allen anderen Vorkommen entsprechen die Gehalte an gelöstem Kohlenstoff aber denjenigen der stattgefundenen Reaktionen der De-Dolomitisierung und es ist keine Zufuhr von externem CO₂ erforderlich.

Die NaCl-reichen Ca-SO₄-Typ Grundwasservorkommen der Lokalitäten Itingen (ITI) und Pratteln (PRA) in der östlichen Randzone des Oberrheingrabens liegen nahe von NNE-SSW verlaufenden tektonischen Strukturen (Nagra 2008, Figur 2.5-1), im Verbreitungsgebiet von Steinsalz und auch im Gebiet der nördlichen Randzone des Permokarbontrogs (vgl. Beil. 9.1 mit Beil. 11.1). Die chemische Beschaffenheit der Probe PRA, der stark erhöhte ³⁹Ar-Gehalt und dessen Beziehungen zu den Gehalten von ¹⁴C, Cl, ⁴He (Fig. 9-10 bis 9-12) und das hohe ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis (Fig. 9-23) weisen auf eine Beimischung einer im Perm (Rotliegend) generierten NaCl-Komponente für dieses Grundwasser hin, wie das auch in Biehler et al. (1993) interpretiert wird. Aufgrund der ähnlichen geologischen Lage und der ähnlichen chemischen Beschaffenheit (wenn auch bei unterschiedlichem Mineralisationsgrad) dürfte das auch für die neu in den Datensatz aufgenommene, stark mineralisierte Grundwasserprobe aus der Bohrung Itingen (ITI) zutreffen, auch wenn hier keine Spurenelement- und Isotopendaten zur Unterstützung vorliegen.

Das ebenfalls NaCl-reiche Ca-SO₄-Typ Thermalwasser von Zurzach (Probe ZU3) liegt weiter östlich in der Nähe der Töss zwar auch nahe an hier von NW-SW verlaufenden tektonischen Strukturen, aber etwas nördlich des Einflussgebiets des Permokarbontrogs. Dieses thermale Tiefengrundwasser weist gegenüber Itingen und Pratteln unterschiedliche molare Ionenverhältnisse (z.B. Na/Cl, K/Na, B/Cl, vgl. Fig. 9-25 bis 9-29) und deutlich erhöhte Gehalte an Li und F auf. Wie auch aus der Beprobungsgeschichte (vgl. Biehler et al. 1993, Burger 2011) hervorgeht, handelt es sich bei diesem NaCl-reichen Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Zurzach um eine Mischung von im Muschelkalk, im Buntsandstein und dem kristallinen Grundgebirge generierten Grundwässern (vgl. auch Kap. 12).

Das ganz im Osten des Untersuchungsgebiets im westlichen Albvorland lokalisierte Thermalwasser von Tuttlingen (TUTT) scheint aufgrund der hydraulischen Potenzialschwelle im Muschelkalk-Aquifer zwischen Tuttlingen und Siblingen in ein nach Osten gerichtetes Fliesssystem unter die Schwäbische Alb eingebunden zu sein (Ufrecht 2018). Das schwach mineralisierte Ca-SO₄-Typ Thermalwasser stellt aufgrund der Beziehungen zwischen $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Signatur (Fig. 9-7), Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 9-8) und ³H – ¹⁴C (Fig. 9-9) eine Mischung aus einer unter kaltzeitlichen Bedingungen infiltrierten Hauptkomponente mit einer unter heutigen Bedingungen infiltrierten Komponente dar (Grimm et al. 2015, Ufrecht 2018). In Zusammenhang mit der Beziehung $\delta^{13}C_{DIC}$ – ¹⁴C_{DIC} (Fig. 9-20), dem Einbezug des mit Calcit und Dolomit erreichten Gleichgewichts (Fig. 9-16) und den leicht erhöhten ⁴He-Gehalten (Fig. 9-13) schätzen Grimm et al. (2005) für die pleistozäne, kaltzeitliche Komponente einen Anteil am gesamten Wasser von mehr als 70 %. Die He-Isotopenverhältnisse weisen dabei auf eine nicht unbedeutende Menge (< 10 %) von nicht-krustalem He hin (Fig. 9-14), welches auf einen möglichen Einfluss des Hegau – Urach-Vulkangebiets hinweisen dürfte (vgl. auch Ufrecht 2018).

Im Tafeljura treten Na-SO₄-Typ Grundwässer an den Lokalitäten Böttstein (BOE) und Beznau (BEZ) entlang der Aare und - mit einem unvollständigen Datensatz - der Salzbohrung von Frick (FRI) auf. Bei letzterem Vorkommen kann eine Beimischung einer durch Salzlösung (Halit) generierten Komponente zu einem im karbonatischen Muschelkalk-Aquifer entwickelten Grundwasser nicht ausgeschlossen werden. Die Na-SO₄-Typ Grundwässer von Böttstein und Beznau weisen zwar gewisse Gemeinsamkeiten, aber auch klare Unterschiede zu den Grundwässern desselben chemischen Typs im Faltenjura, vornehmlich zu den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad auf. Gemeinsamkeiten beinhalten ähnliche Na/Cl-Verhältnisse von ≥1 (Fig. 9-25), Na/K-Verhältnisse > 10 (Fig. 9-28) und die Verhältnisse von Br/Cl (Fig. 9-26), I/Cl (Fig. 9–27) und Li/Cl, welche alle deutlich von denjenigen von Meerwasser und typischer Halitlösung abweichen. Obwohl auch für die Na-SO4-Typ Grundwässer von Böttstein und Beznau die erhöhten ⁴He-Gehalte (Fig. 9-13), ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse (Fig. 9-23) analog zu Pearson et al. (1991) und Biehler et al. (1993) und NaCl-Mineralisation auf eine unterschiedlich starke Beimischung einer allochthonen Komponente aus dem Grundgebirge hinweisen, sind diese gegenüber den Thermalwässern geochemisch weiter entwickelt (Fig. 9-15 bis 9-18), haben dem Aquifergestein angeglichene Isotopenverhältnisse (Fig. 9-16 bis 9-22) und vergleichbar niedrige, der vollständigen De-Dolomitisierung entsprechenden TIC_{SAT}-Gehalte (Fig. 9-20) als die Thermalwässer. Sie weisen zudem deutlich unterschiedliche Beziehungen in den $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Signaturen (Fig. 9-7), zwischen ³⁹Ar, ¹⁴C, Cl und ⁴He (Fig. 9-10 bis 9-12), niedrigere ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse (Fig. 9-23) und mehrere unterschiedliche Ionenverhältnisse (Fig. 9-25 bis 9-29) auf, als dass die NaCl-Komponente in diesen Grundwässern die gleiche sein könnte wie in den Thermalwässern. Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signaturen und Edelgas-Infiltrationstemperaturen zeigen eine mehrheitlich kaltzeitliche Infiltration während des Pleistozäns an und weisen in Zusammenhang mit den radiogenen Isotopen (³H, ¹⁴C, ⁴He, ³⁶Cl) auf eine sehr lange mittlere Verweilzeit hin. Die niedrigeren N₂/Ar-Verhältnisse (Fig. 9-24), die deutlich niedrigeren TIC_{SAT}- und ³⁹Ar-Gehalte und die Abwesenheit von H₂S und CH₄ deuten für die NaCl-Komponente in den Na-SO₄-Typ Grundwässern von Böttstein (BOE) und Beznau (BEZ) eher auf eine Beimischung einer Komponente aus dem Buntsandstein und/oder Kristallin als einer solchen aus dem Permokarbon hin. Die Unterschiede der Na-SO₄-Typ Tiefengrundwässer von Böttstein und Beznau nördlich der Mandach-Überschiebung zu denjenigen zwischen Jura-Hauptüberschiebung und Mandach-Überschiebung (d.h. Thermalwässer von Baden/Ennetbaden, Schinznach-Bad, Lostorf und diverse Subthermen; z.B. in Burger 2009 und 2011) erscheinen zu gross, als dass diese Grundwässer eine gleiche Herkunft der NaCl-Komponente hätten und damit auch hydraulisch verbunden wären.

Das saline Na-Cl-Typ Tiefengrundwasser von Riniken (RIN) im Tafeljura weist gegenüber demjenigen von Schafisheim (SHA) im Molassebecken (s. unten) unterschiedliche molare Na/K-, B/Cl-, Br/Cl- und I/Cl-Verhältnisse (Fig. 9-26 bis 9-29) auf und deutet in vielen Parametern eher eine Verwandtschaft mit den typischen, durch Salzlösung produzierten Na-Cl-Typ Grundwässern von Zeiningen (ZEI) und Sulz (SUK) ebenfalls im Tafeljura (s. unten) an. Eine Entwicklung durch Wechselwirkungen mit Evaporitgesteinen wird neben den Ionenverhältnissen auch durch die Isotopenzusammensetzung des gelösten SO₄ (Fig. 9-22), ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse (Fig. 9-21) und Mineralsättigungen (Fig. 9-16 bis 9-18) verdeutlicht. Die für das Grundwasser von Riniken durch die radiogenen Isotope und Edelgase angezeigte lange Verweilzeit ist auch konsistent mit einer Beteiligung einer durch Salzlösung modifizierten Meerwasserkomponente. Die gewissen Ähnlichkeiten des Na-Cl-Typ Tiefengrundwasser von Riniken (RIN) zu demjenigen von Schafisheim (SHA) deuten zwar ähnliche geochemische Prozesse an, eine hydraulische Kommunikation kann aber aufgrund der gesamten chemischen Zusammensetzung, den Verhältnissen der stabilen Isotope von Wasser und der geologisch-strukturellen Lage ausgeschlossen werden. Die gleichen Kriterien lassen für das Tiefengrundwasser von Riniken auch eine Herkunft der NaCl-Mineralisation durch Mischung mit einer salinen Komponente aus dem liegenden Buntsandstein und Perm als wenig wahrscheinlich bzw. nicht möglich erscheinen. Demzufolge erreichte das Na-Cl-Typ Tiefengrundwasser von Riniken (RIN) seine NaCl-Mineralisation mehrheitlich durch relativ lokale Wechselwirkungen mit Evaporitgesteinen, d.h. vorwiegend durch Salzlösung.

Für Salzlösung typische Na-Cl-Typ Grundwässer im Tafeljura stellen die hoch mineralisierten Grundwasserproben von Zeiningen (ZEI) und aus dem Salzkanal von Sulz (SUK) dar (vgl. auch Biehler et al. 1993). So kann die schon sehr hohe NaCl-Mineralisation in der Probe ZEI unter Anwesenheit von messbarem ³H nur durch Halitlösung bzw. Mischung eines rezenten Oberflächenwassers mit einem durch Halitlösung generierten Tiefengrundwasser erklärt werden.

Tiefe Grundwässer im Molassebecken

Im Molassebecken weisen die schwach bis stark mineralisierten Ca-SO₄-Typ Grundwässer lange mittlere Verweilzeiten (>> 10'000 Jahre) auf. Sie haben das Gleichgewicht mit Dolomit und Cölestin erreicht und sind nahe am (Benken, BEN-MK2) oder im (Weiach, WEI) Gleichgewicht mit Gips (Fig. 9-16 bis 9-18). Dabei weisen diese Grundwässer ein (Ca+Mg)/SO₄-Äquivalentverhältnis von 1 auf und höhere Ca-, Mg- und SO4-Gehalte als Grundwässer vom gleich Typ im Tafeljura, mit Ausnahme der stark mineralisierten Grundwässer von Itingen (ITI) und Zurzach (ZU3, Fig. 9-15). Die Grundwässer von Benken und Weiach deuten entsprechend ihren Isotopensignaturen (Fig. 9-19 bis 9-22) auf eine hauptsächliche Entwicklung innerhalb der Lithologien des Muschelkalks hin, wobei die TIC_{SAT}-Gehalte denjenigen der praktisch vollständigen De-Dolomitisierung entsprechen (Fig. 9-20). In Übereinstimmung mit den $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signaturen (Fig. 9-7), der Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 9-8) und der radiogenen Isotope (Fig. 9-9 bis 9-12) ergibt sich für das Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Benken (BEN-MK2) eine Infiltration unter kaltzeitlichen Klimabedingungen während der letzten Eiszeit im Pleistozän. Für das Grundwasser von Weiach (WEI) können die gleichen Parameter als Drei-Komponenten-Mischung interpretiert werden, wobei die jüngste Komponente auf Kontamination mit Bohrspülung zurückzuführen ist. Die mittlere Komponente entspricht derjenigen der kaltzeitlichen Komponente von Benken und die älteste Komponente ist charakterisiert durch einen erhöhten ⁴He-Gehalt ohne signifikante externe Zufuhr (Fig. 9-13 und 9-14), ³⁶Cl nahe dem säkularen Gleichgewicht und eine Infiltration unter eher warmzeitlichen Bedingungen (Fig. 9-8). Die mittlere Verweilzeit dieses Grundwassers ist demzufolge mindestens gleich, eher aber länger als diejenige des Grundwassers vom gleichen Typ in der östlich gelegenen Sondierbohrung Benken.

Die niedrigen Cl-Gehalte im Ca-SO₄-Typ Wasser von Benken (21.8 mg/L) und Weiach (53 mg/L) können mit einem Austausch mit Porenwässern der im Hangenden und Liegenden vorhandenen gering durchlässigen Lithologien entlang des Fliesswegs erklärt werden. Eine Zumischung einer NaCl-Komponente kann aufgrund der Verschiebung der molaren Verhältnisse von Na/Cl (BEN = 1.21, WEI = 4.05) und Na/K (BEN = 2.64, WEI = 9.44) ausgeschlossen werden. Für das stark mineralisierte Ca-SO₄-Typ Wasser von Weiach sind demnach die höheren Naund K-Gehalte durch Kationenaustauschprozesse entlang des längeren Fliesswegs entstanden. Für die salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer zeichnen sich aufgrund der vorhandenen Daten unterschiedliche Entwicklungen im Faltenjura, Tafeljura und Molassebecken ab. Dabei stellt die aus dem schweizerischen Molassebecken bisher einzige bekannte 'Brine' vom Na-Cl-Typ in der Bohrung Paffnau-1 (PF1m, TDS ~ 114 g/L) eine Art Endglied dar. Obwohl nur limitierte Daten vorhanden sind, fällt diese 'Brine' durch typische molare Verhältnisse von Na/Cl (Fig. 9-25), B/Cl (Fig. 9-29) und K/Na (Fig. 9-28) auf. Die deutlich über denjenigen von Meerwasser liegenden absoluten Konzentrationen von Na und Cl (Fig. 9-5 und 9-25) weisen zusammen mit anderen Ionenverhältnissen auf eine durch Salzlösung stark modifizierte Meerwasserkomponente hin. Weiter gegen Osten dürften die gegenüber Meerwasser ebenfalls noch deutlich höher mineralisierten, hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Berlingen (Probe BERm) und vom süddeutschen Molassebecken eine ähnliche Herkunft der NaCl-Mineralisation aufweisen, obwohl diese Lokalitäten ausserhalb der bekannten Salzvorkommen im Muschelkalk liegen (vgl. Beil. 9.3). Die gegenüber der 'Brine' von Pfaffnau in diesen hoch-salinen Grundwässern über Berlingen gegen Osten zunehmend höheren (Ca+Mg)/SO4- und niedrigeren K/Na-Verhältnisse (Fig. 9-15 und 9-28) weisen dabei auf einen gegen Osten veränderten Einfluss von Salzlösung hin.

Auch das saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Schafisheim (SHA) weist Gemeinsamkeiten mit der 'Brine' von Pfaffnau (Probe PF1m) auf. Beide dieser Tiefengrundwässer haben sehr ähnliche molare Verhältnisse von (Ca+Mg)/SO4 (Fig. 9-15), Na/Cl (Fig. 9-25), K/Na (Fig. 9-28) und B/Cl (Fig. 9-29). Weiter unterstützende Daten seitens der Probe PF1m (z.B. gelöste Gase, Edelgase) fehlen jedoch. Im Na-Cl-Typ Grundwasser von Schafisheim wurde die durch den hohen ⁴He-Gehalt angezeigte, sehr alte NaCl-Komponente während einer Kaltzeit (vgl. Fig. 9-7) auf die heutige Salinität verdünnt. Biehler et al. (1993) interpretierten die alte NaCl-Komponente im Muschelkalkwasser von Schafisheim als ein Grundwasser aus dem Grundgebirge (Kristallin und/oder Perm und/oder Buntsandstein). Eine Herkunft dieser Komponente aus dem Perm und/oder dem durch Perm beeinflussten Buntsandstein ist mit Parametern wie z.B. dem hohen N₂/Ar-Verhältnis (Fig. 9-24), den hohen Gehalten an H₂S und CH₄, der Beziehung Cl und ⁴He (vgl. Kap. 13) und diversen Ionenverhältnissen durchaus vereinbar. Demgegenüber scheint eine Beimischung aus dem Kristallin aber mit mehreren Parametern kaum zu vereinbaren (z.B. 87 Sr/ 86 Sr, δ^{34} S, hohe Gehalte von H₂S und CH₄). Aufgrund der chemischen Zusammensetzung, Isotopie und Edelgasgehalte wird hier für die alte Komponente im Muschelkalk-Grundwasser über dem mit Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch von Schafisheim eine permokarbonisch beeinflusste, durch Salzlösung geprägte NaCl-Komponente bevorzugt. Dabei zeigt diese Komponente durchaus eine chemische Verwandtschaft mit der im zentralen Molassebecken vorhandenen 'Brine' von Pfaffnau.

10 Buntsandstein-Aquifer

Gemäss heute gültiger stratigraphischer Nomenklatur werden die Buntsandstein-Sedimente (unteres Anisien – oberes Olenekien) in der Nordschweiz neu als Dinkelberg-Formation bezeichnet (Jordan 2016). Der besseren Vergleichbarkeit zu älteren Berichten und Dokumentationen aus der Nordschweiz und dem süddeutschen Raum wegen werden hier die Sedimentablagerungen aus dem Anisien – Olenekien weiterhin als hydrogeologische Einheit '*Buntsandstein-Aquifer*' zusammengefasst (vgl. auch Kap. 3).

Für die Nordschweiz werden hier unter dem hydrogeologischen Begriff '*Buntsandstein-Aquifer*' die wasserführenden Einheiten des ehemals 'Oberen' und 'Mittleren Buntsandsteins' zusammengefasst (vgl. Kap. 10.1). Im süddeutschen Raum beinhaltet der 'Buntsandstein-Aquifer' auch den 'Unteren Buntsandstein', welcher in der Schweiz nicht vorhanden ist (vgl. Geyer et al. 2011, Jordan 2016).

Hydrochemische Daten von Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer sind aus dem Tafeljura (10 Lokalitäten), dem Molassebecken (5 Lokalitäten) und dem Oberrheingraben (1 Lokalität) vorhanden (vgl. Tab. 10-1 und Beil. 10.1). Nur an 5 Lokalitäten wurde Grundwasser aus Beprobungsintervallen gefördert, welche nur die Lithologien des Buntsandsteins beinhalteten (Benken, Kaisten, Riniken, Siblingen, Weiach). Bei allen anderen Lokalitäten enthalten die Beprobungsintervalle auch noch Lithologien aus dem Hangenden (meist gering durchlässiger Wellendolomit, Unterer Muschelkalk) oder Liegenden (Rotliegend, Perm bzw. verwittertes Kristallin; Tab. 10-1). Von der Sondierbohrung Böttstein liegen Proben aus zwei Intervallen vor, wobei das eine rund 4 m und das andere rund 12 m des unterlagernden Kristallins beinhaltet. Der gesamte Datensatz des (erweiterten) Buntsandstein-Aquifers beinhaltet somit 17 Grundwasserproben.

Aus dem Untersuchungsgebiet liegen gegenüber früheren Arbeiten (Pearson et al. 1989, Pearson et al. 1991, Schmassmann et al. 1992, Biehler & Schneemann 1999) nur zwei neue Proben aus der Sondierbohrung Benken (Waber et al. 2002) und der Geothermiebohrung Schlattingen-1 vor (Waber et al. 2014b). Die im Folgenden diskutierten Wasserproben aus dem Buntsandstein-Aquifer repräsentieren alle tiefe Grundwässer, obwohl das Wasser an drei Lokalitäten (Mineral-wasserbrunnen Grenzach GR1 – GR3) aus weniger als 100 m unter der Oberfläche gefördert wurde. Die chemischen Zusammensetzungen, die Isotope und gelösten Gase dieser stark mine-ralisierten Grundwässer weisen aber für die Hauptkomponente auf aus grosser Tiefe aufsteigendes Grundwasser hin, welches sich mit etwas oberflächennahem Grundwässer mischt (Schmassmann et al. 1992). Es handelt sich also auch bei diesen Grundwässern um tiefe Grundwässer aus dem Buntsandstein resp. entsprechend den Beprobungsintervallen (Tab. 10-1) um Mischungen mit Wässern aus hangenden und liegenden Einheiten.

Qualität der Daten: gut = alle Parameter für Interpretation geeignet; mit Vorbehalt (m.V.) = chemisch konservative Elemente und Isotope für Interpretation geeignet, reaktive Elemente und Isotope nur semiquantitativ; kontaminiert (kont.)/schlecht = nicht für Interpretation geeignet. Bsst = Buntsandstein; MuKa = Muschelkalk; Wellengeb. = Wellengebirge; O. = Oberer; M. = Mittlerer, U. = Unterer.

Lokalität	Ort W anton (CH) recn	Stellen- code	Lagekooi	rdinaten	Stratigraphie	Entnahme- tiefe	Datum	Referenz	Date	ısätze	Perime	ter I q	Daten- ualität
	(realion (CII) tesp. Bundesland (D), BW: Baden-Württemberg)		Rechts- wert	Hoch- wert		[IJ]			neu l er- gänzt	ois 2002 i berück- sichtigt	nner-au halb h	sser- alb	
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone													
Böttstein: Sondierbohrung	Böttstein (AG)	BOE	659340	268556	Bsst – Kristallin	305.6 - 327.6	16.11.1982	NTB 91-30		×	×		m.V.
Böttstein: Sondierbohrung	Böttstein (AG)	BOE	659340	268556	Bsst – Kristallin	305.2 - 319.8	20.01.1984	NTB 91-30		×	×		m.V.
Grenzach: Bohr. Ciba-Geigy	Grenzach-Wyhlen (BW)	GRC	616565	266650	Bsst – Rotliegend	105 - 200	16.05.1966	NTB 91-30		×	×		gut
Grenzach: Mineralwasserbr. 1	Grenzach-Wyhlen (BW)	GR1	616375	267220	U. MuKa – O. Bsst	30.6 - 50.0	25.11.1981	NTB 91-30		×	×		gut
Grenzach: Mineralwasserbr.2	Grenzach-Wyhlen (BW)	GR2	616375	267160	U. MuKa – O. Bsst	30.6 - 50.0	05.11.1958	NTB 91-30		×	×		gut
Grenzach: Mineralwasserbr.3	Grenzach-Wyhlen (BW)	GR3	616385	267200	U. MuKa – O. Bsst	13.5 - 39.4	1954	NTB 91-30		×	×		gut
Kaiseraugst: Bohrung WB 5	Kaiseraugst (AG)	KAU	622630	264726	Bsst - Rotliegend	199.5 - 293.5	06.02.1984	NTB 91-30		×	×		gut
Kaisten: Sondierbohrung	Kaisten (AG)	KAI	644641	265624	O. & M. Bsst	97.0 - 129.9	22.02.1984	NTB 91-30		×	×		gut
Leuggern: Sondierbohrung	Leuggern (AG)	LEU	657634	271208	Bsst – Kristallin	208.2 - 227.5	08.08.1984	NTB 91-30		×	×		m.V.
Riniken: Sondierbohrung	Riniken (AG)	RIN	656604	261900	Bundsandstein	793.0 - 820.2	16.09.1983	NTB 91-30		×	×		gut
Siblingen: Sondierbohrung	Siblingen (SH)	SIB	680090	286693	O. & M. Bsst	337.0 - 345.1	17.10.1988	NTB 91-30		×	×		gut
Molassebecken													
Benken: Sondierbohrung	Benken (ZH)	BEN-B1	691016	277853	Bundsandstein	974.3 - 983.0	29.04.1999	Waber et al. 2002		×	×		gut
Pfullendorf 5	Pfullendorf (BW)	PD5	736553	313416		1285 - 1287	08.10.1963	NIB 99-30		×	×		m.V.
Schafisheim: Sondierbohrung	Schafisheim (AG)	SHA	653632	246757	Ob. Bsst - Kristallin	1476.0-1500.4	02.04.1984	NTB 91-30		×	×		m.V.
Schlattingen: Geothermie- bohrung SLA-1	Schlattingen (TG)	SLA	699380	281630	Wellengeb. – Bsst	1247 - 1262	29.09.2011	Waber et al. 2014b	×		×	se _	kont./ chlecht
Sondierbohrung Weiach	Weiach (ZH)	WEI	676750	268620	Bundsandstein	981.0 - 989.6	19.07.1983	NTB 91-30		х	×		gut
Schwarzwald													
Badenweiler: Produkt.bohr. 3	Badenweiler (BW)	BW3	617280	294290	Bsst - Rotliegend	293 - 505.1	02.03.1982	NTB 91-30		×	×		gut

Eine einwandfreie Beprobung von Grundwasser im tief gelegenen Buntsandstein wird durch die im Hangenden vorhandenen Evaporite des Muschelkalks und der bohrtechnisch erforderlichen Verwendung von Tonsalzwasser-Bohrspülungen (ca. 130 – 195 mS/cm) erschwert (vgl. Wittwer 1986). Auch wenn durch langes Ausfliessen oder Pumpen die atmosphärischen (³H, ⁸⁵Kr) und zugegebenen (Uranin, m-TFMBA) Tracer auf unterhalb 1 % Kontamination abgefallen sind, kann die hochkonzentrierte Tonsalzwasser-Bohrspülung (ca. 200 g/L NaCl, Wittwer 1986) die chemische Zusammensetzung (besonders Na, Cl, Si und zuweilen auch DOC und damit δ^{13} C, 14 C) immer noch beeinflussen. Eine solche Kontamination ist bei den Proben von Böttstein, Leuggern, Schafisheim und Pfaffnau vorhanden und die chemische Zusammensetzung und Typologie dieser Proben ist bezüglich der Gehalte an Na, Cl, Si und DOC (und daraus abgeleiteten Ionenverhältnissen) mit Vorbehalt zu betrachten (vgl. auch Wittwer 1986, Pearson et al. 1989, Schmassmann et al. 1992). Ähnliches ist der Fall für die Wasserprobe aus dem Buntsandstein der Geothermiebohrung Schlattingen-1 (Probe SLA), wo zusätzlich die Zusammensetzung der Bohrspülung unbekannt ist. Die entnommene Wasserprobe kann somit nicht für die Kontamination korrigiert werden und ist nicht repräsentativ für das Grundwasser im Buntsandstein bei Schlattingen (Waber et al. 2014b).

Im Folgenden werden aufgrund ausgewählter und qualitätsgeprüfter Analysen die wichtigsten Eigenschaften der Grundwässer im Buntsandstein-Aquifer in Bezug auf ihre regionale Verbreitung zusammengefasst. Die Beschreibung und Interpretation stellt dabei auf für Bohrspülungskontamination korrigierte Analysen ab und lehnt sich an die Interpretation von Schmassmann et al. (1992), Pearson et al. (1991) und Waber et al. (2002) an.

10.1 Hydrogeologie

10.1.1 Geologischer Hintergrund

Der Buntsandstein stellt die ältesten Sedimente der Trias-Serien in der südlichen Randfazies des Germanischen Beckens dar und wurde in der frühen Trias (unteres Anisien – oberes Olenekien) abgelagert. Die in der Nordschweiz unterschiedlich mächtigen Sedimentablagerungen des Buntsandsteins liegen diskordant entweder direkt auf dem oberflächlich verwitterten und zerklüfteten Kristallin oder überlagern das Rotliegend des Perms. Ausstriche des Buntsandsteins mit möglicher Direktinfiltration finden sich entlang der südlichen und grossräumiger entlang der östlichen Abdachung des Schwarzwalds in den Einzugsgebieten von Donau und Wutach. In der Schweiz ist der Buntsandstein nur vereinzelt entlang des Rheins zwischen Kaisten und Kaiseraugst aufgeschlossen.

Lithostratigraphisch wird der Buntsandstein nach Geyer et al. (2011) in drei Formationen (früher 4 Einheiten; z.B. Nagra 2002) eingeteilt, welche auch als 'Oberer', 'Mittlerer' und 'Unterer' Buntsandstein bezeichnet wurden. Der 'Oberere Buntsandstein' umfasst die Rötton-Formation (früher Röt) und besteht aus tonreichen und teilweise karbonatischen Schichten. Er ist in den Bohrungen der Nordostschweiz (Benken, Schlattingen-1) nicht vorhanden, kommt aber in den Bohrungen westlich der Aare (Riniken, Leuggern, Kaisten) vor. Der 'Mittlere Buntsandstein' umfasst die Vogesensandstein- und Plattensandstein-Formationen und besteht aus unterschiedlich stark Quarz- und Karbonat-zementierten Sandsteinen mit gering mächtigen Tonsteinlagen. Der 'Untere Buntsandstein' umfasst die Eck-Formation (früher Karneol-führenden Sandsteinen, hellen Grobsandsteinen und Konglomeraten. In der Nordschweiz werden der 'Obere' und 'Mittlere Buntsandstein' heute als Dinkelberg-Formation zusammengefasst (Jordan 2016). Der 'Untere Buntsandstein' ist in der Schweiz nicht vorhanden und kommt nur im süddeutschen Raum vor.

In der Nordschweiz variiert die Mächtigkeit der Buntsandstein-Ablagerungen schon auf kleinem Raum stark und nimmt von bis zu 100 m in der Region Basel in südlicher und südöstlicher Richtung rasch ab, bis sie im zentralen Mittelland und süddeutschen Molassebecken vollständig fehlen (vgl. Figur 4 in Jordan 2016). In der Region der oberen Wutach erreicht die Mächtigkeit ca. 40 m (Paul 1971), die gegen Süden hin rasch abnimmt und in Siblingen und Schlattingen noch rund 10 m und in Benken noch rund 7.7 m beträgt. Gegen Westen in Richtung Aare nimmt die Mächtigkeit des Buntsandsteins generell auf rund 10 - 40 m zu (Schafisheim: 12 m, Weiach: 10 m, Böttstein: 8.2 m, Leuggern: 16 m, Riniken: 22.5 m, Kaisten 31.5 m).

Nördlich und südlich des Nordschweizer Permokarbontrogs (NPT) und dessen Randzone (vgl. Kap. 11) liegt der Buntsandstein direkt auf dem kristallinen Sockel (Bohrungen Siblingen, Benken, Böttstein, Leuggern, Schafisheim; Matter et al. 1988b, Nagra 1992, 2001, Peters et al. 1986, 1989) und ist zumindest mit der Verwitterungszone des Kristallins hydraulisch verbunden. Im Gebiet des NPT und dessen Randzone (Bohrungen Weiach, Riniken, Kaisten, Kaiseraugst; Matter et al. 1987a, 1988a, Peters et al. 1988) wurde der Buntsandstein auf den ebenfalls mehrheitlich terrestrischen Sedimenten des unteren Zechsteins (Oberperm) und des Rotliegend (Unter- bis Mittelperm) abgelagert (Matter 1987, Blüm 1987) und ist nach Schmassmann et al. (1992) mit diesen hydraulisch verbunden. Ganz im Westen des Untersuchungsgebiets, wo der Buntsandstein wieder in seichteren Tiefen oder gar an der Oberfläche auftritt, ist auch eine hydraulische Verbundenheit mit den überlagernden Formationen des Unteren Muschelkalks vorhanden (z.B. Sondierbohrung Kaisten, Mineralwasserbohrungen Grenzach 1-3; Schmassmann et al. 1992).

Mineralogisch bestehen die fluviatilen Sandsteine und pedogen überprägten tonreicheren Schichten des Buntsandsteins, welche unter semi-ariden Bedingungen gebildet wurden, aus Detritus der Erosion des kristallinen Sockels, dort wo sie direkt auf diesem aufliegen, und im Bereich des Permokarbontrogs aus aufgearbeitetem Material der Sandsteine des unterlagernden Perms (Rotliegend). Die Mineralogie der siliziklastischen Sedimente aus den Bohrungen Benken, Böttstein, Leuggern, Kaisten, Riniken, Schafisheim und Weiach zeigt innerhalb der verschiedenen Formationen und regional eine grosse Variabilität. Sie besteht hauptsächlich aus Quarz, Kalifeldspat mit Lösungserscheinungen, Calcit, Dolomit und Schichtsilikaten inklusive Tonmineralen (Tab. 10-2). Je nach Formation und Lokalität sind Anhydrit und Ankerit ebenfalls Hauptkomponenten. Demgegenüber fehlt Plagioklas vielfach praktisch vollständig, was der frühen, synsedimentären Verwitterung dieser Mineralphase zugeschrieben wurde (Ramseyer 1987). Authigene Minerale im Buntsandstein beinhalten eogenetische (Trias), mesogenetische (Kreide) und telogenetische (Tertiär) Sulfatminerale, Karbonate, Quarz und Al-Silikate und lokal Spuren von Pyrit und Pb-Zn-Erzen (Tab. 10-2), welche die Veränderung des Porenwassers im Buntsandstein während der Versenkung und Hebung widerspiegeln (Ramseyer 1987). Diese Mineralassoziationen sind auch für die Entwicklung der Stoffkonzentrationen und Isotopie des heutigen Grundwassers von Bedeutung.

Anzahl Proben n: erster Wert = XRD Gesamtmineralogie-Analysen, zweiter Wert = CS-Mat Analysen, woraus Karbonat- und Schwefelphasen berechnet wurden.

Hydrogeologische Einheit	Buntsandstein-Aquifer								
Referenz	Matter et al. (1987a, 19 (1986, 1988, 1989); L	88a, b); Peters et al. anger et al. (2001)	Ramseyer et al. (1987)						
Lithologie	Fein- bis Grobsandstein Karbonat- u. Kar	ne, Siltsteine, Tone, neolhorizonte	Diagenetische Phasen						
Mineralogie	n = 39 / 60	nachgewiesen in n Proben (XRD)							
Quarz [Gew%]	3 - 96	39							
Kalifeldspat [Gew%]	< 1 - 15	32	Eogenese	Illit, Hämatit, Chalcedon					
Plagioklas [Gew%]	< 1 - 20	6		Gips, Anhydrit, Baryt, Cölestin					
Calcit [Gew%]	< 1 – 84	39		sekundäre Porosität					
Dolomit [Gew%]	< 1-66	25							
Ankerit [Gew%]	< 1 – 8	10	Mesogenese	Quarz, Feldspat, Calcit,					
Siderit [Gew%]	< 1 - 1	2		Dolomit, Anhydrit, Baryt					
Pyrit [Gew%]	< 0.2 - 1.1	20		Kaolinit, Fe-Calcit					
Anhydrit [Gew%]	< 1 - 20	12		Lokal: Pyrit, Pb-Zn- Erze					
Gips [Gew%]	< 1 – 2	1		sekundäre Porosität					
Org. Kohlenstoff [Gew%]	< 0.1 - 0.2	27							
S total [Gew%]	< 0.1 - 4.8	35	Telogenese	Calcit, Quarz					
Tonminerale [Gew%]	4 – 82	39		sekundäre Kluftporosität					
Tonminerale	$Ill > Kaol \approx ML > Chl$								

10.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

Der Buntsandstein bildet dort, wo er direkt dem kristallinen Grundgebirge aufliegt, mit dem obersten verwitterten Kristallin zusammen einen regionalen Tiefenaquifer. Dort wo er dem Permokarbon aufliegt, stellt er wegen der tonigen Ausbildung der oberen Einheiten des Permokarbons einen mehrheitlich selbständigen Aquifer dar (Nagra 2002).

In der Sondierbohrung Kaisten wurde im Buntsandstein ein artesischer Thermalwasserzufluss angetroffen. Im Mündungsgebiet Aaretal ins Rheintal sind aus Bohrungen in der Region Leuggern – Koblenz – Rietheim diverse Subthermalwasser-Funde in sandigen Perm – Buntsandstein-Schichten bekannt (teils artesisch, teils subartesisch; vgl. Burger 2011).

Die in den Nagra-Bohrungen gemessenen Durchlässigkeitswerte der durchlässigeren Partien des Buntsandsteins liegen meist in einem engen Bereich zwischen 1×10^{-7} und 6×10^{-6} m/s (Bohrungen Riniken, Böttstein, Kaisten, Leuggern, Weiach, Benken). Auch in der Geothermiebohrung Schlattingen-1 (SLA-1) fällt die Durchlässigkeit mit 5×10^{-6} m/s in diesen Bereich (Reinhardt & Rösli 2013). In der Bohrung Siblingen war die Durchlässigkeit mit 2×10^{-4} m/s ausserordentlich hoch. Dies ist durch die dort stark ausgeprägte Klüftung erklärbar und steht möglicherweise mit einem lokalen Störungssystem in Zusammenhang (Klemenz et al. 2000).

Entsprechend seiner lithologischen Ausbildung, insbesondere dem Zementierungsgrad der Matrix ist die Porosität des Buntsandsteins lokal sehr unterschiedlich. Die an Bohrkernen der Nagra-Tiefbohrungen gemessenen Werte bewegen sich typischerweise im Bereich von 5 - 13 Vol.-% (Median: 8.9 Vol.-%; basierend auf der Datenkompilation Mazurek 2011).

Wie im darunter liegenden Kristallin weisen die Druckhöhen des Buntsandstein-Aquifers ein generelles Gefälle von Siblingen (433 m ü.M.) nach SW auf: Benken 426 m ü.M., Weiach 416 m ü.M., Riniken 369 m ü.M, Böttstein 365 m ü.M., Leuggern 363 m ü.M., Kaisten 294 m ü.M. (Klemenz et al. 2000; Riniken nach Nagra 1990). Das Rheintal zwischen ca. Waldshut und Säckingen definiert das regionale Vorflutniveau (Klemenz et al. 2000). In der östlich der Neuhausen-Störung gelegenen Bohrung Schlattingen-1 wurde ein hydraulisches Potenzial von 418 m ü.M. gemessen.

Die Infiltrationszone entspricht für den nördlich des Permokarbontrogs liegenden Buntsandstein-Aquifer den Aufschlüssen in der Abdachung des Schwarzwald-Kristallins (Wutachtal und dessen Seitentäler; vgl. Klemenz et al. 2000).

10.2 Wassertypen und Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der tiefen Grundwässer im Buntsandstein der Nordschweiz lässt sich aufgrund des dominierenden Anions in drei Hauptgruppen unterteilen, welche sich in den total gelösten Stoffen (TDS, Fig. 10-1 und 10-2) und der Isotopenzusammensetzung unterscheiden. Diese Hauptgruppen heben sich auch geographisch bzw. geologisch voneinander ab.

Die erste Gruppe umfasst die Buntsandstein-Grundwässer vom generellen Na-HCO₃-Typ mit mehr oder weniger Cl und SO₄ (Tab. 10-3). Diese Tiefengrundwässer weisen eine geringe Mineralisation auf und können als Frischwasser (Siblingen, SIB) oder schwach mineralisierte Grundwässer (Benken, BEN; Grenzach Bohrung Ciba-Geigy, GRC) bezeichnet werden. Dabei weisen die im nordöstlichen Tafeljura (Siblingen) und Molassebecken (Benken) direkt auf dem verwitterten Kristallin aufliegenden Buntsandstein-Grundwässer eine geringere Mineralisation (TDS = 674 – 1'373 mg/L) auf als dasjenige von Grenzach im nordwestlichen Tafeljura entlang des Rheins, wo der Buntsandstein an die Oberfläche aussticht, aber auf dem Perm aufliegt (Grenzach GRC, TDS = 1'822 mg/L; Fig. 10-1, Beil. 10.2). Die Grundwässer von Siblingen und Benken weisen typische Mineralisationen von Wässern auf, welche sich in siliziklastischer Gesteinsumgebung entwickelt haben, wobei beide in gewissen Parametern eine Interaktion mit dem unterlagernden verwitterten Kristallin anzeigen (Schmassmann et al. 1992, Waber et al. 2002). Beide Grundwässer sind ³H-frei und weisen bei Calcit-Sättigung leicht alkalische pH-Werte (Probe SIB = 8.00, Probe BEN = 7.54) assoziiert mit moderaten TIC_{SAT}-Gehalten (4.5 und 7.5 mmol/L) und log P_{CO2}-Werten von -2.59 und -1.75 auf. Unter diesen Bedingungen sind beide Grundwässer untersättigt an anderen Karbonatmineralen, Anhydrit, Gips und Cölestin, aber im Gleichgewicht oder leicht übersättigt an Fluorit, Baryt, Quarz und Kaolinit in Übereinstimmung mit der Mineralogie der Lithologien im Buntsandstein und unterlagernden Kristallin. Für das Grundwasser von Benken wird zudem aufgrund des gemessenen reduzierenden Redoxpotenzials (s. unten) eine Übersättigung mit Siderit berechnet.

Das Buntsandstein-Grundwasser aus der Bohrung Ciba-Geigy bei Grenzach (Probe GRC), welches aus einem Intervall im Buntsandstein und Perm (Rotliegend) geförderrt wurde, hat bei Calcit-Sättigung einen deutlich niedrigeren pH-Wert (6.65) und einen viel höheren TIC_{SAT}-Gehalt (24 mmol/L) und damit verbundenem hohen CO₂-Partialdruck von log P_{CO2} = -0.73 als diejenigen von Benken und Siblingen. Der vor Ort gemessene pH-Wert ist sogar noch niedriger (6.29), was auf eine Entgasung während der Beprobung hinweisen könnte und womit der Gehalt an gelöstem CO₂ unter In situ-Bedingungen sogar noch höher liegen dürfte. Schmassmann et al. (1992)

erklären diesen hohen CO₂-Gehalt als Mischung des Grundwassers im Buntsandstein mit aufstossenden CO₂-reichen Grundwässern (Säuerlingen) aus grosser Tiefe ('*magmatisches CO₂*'), während hier eher eine Herkunft aus dem Permokarbon bevorzugt wird (vgl. Kap. 10.5). Das zugeführte CO₂ hat dann zusätzliche Minerallösung und somit eine höhere Mineralisation zur Folge. Gegenüber den Buntsandstein-Grundwässern desselben generellen chemischen Typs in Siblingen und Benken fallen vor allem die stark erhöhten Konzentrationen an K, Ca, Mg, Ba und die viel niedrigeren Gehalte an F auf. Mit Ausnahme des deutlich untersättigten Fluorits weist das Grundwasser sonst ähnliche Mineralsättigungszustände auf, wie die Buntsandstein-Grundwässer von Siblingen und Benken.

Tab. 10-3: Charakterisierung der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Die Grundwasserproben von Böttstein und Leuggern sind leicht mit hochkonzentrierten Tonsalzwasser-Bohrspülung kontaminiert, weisen trotzdem künstlich erhöhte Gehalte an Na und Cl (ca. Faktor 2 – 4; vgl. Wittwer 1986) auf und werden deshalb hier nicht als Na-Cl-Typ sondern als Na-SO₄-Cl Typ behandelt. Die Probe aus der Geothermiebohrung Schlattingen-1 (SLA) ist stark mit Bohrspülung kontaminiert und kann nicht auf In situ-Bedingungen korrigiert werden (Waber et al. 2014b); sie wird deshalb nicht weiter berücksichtigt.

Lokalität	Stellen-	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme-			
	coue	[mg/L]	(Jäckli 1970)	in Figuren	[TU]		uatum			
Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)										
Böttstein: Sondierbohrung	BOE	2'211	<u>Na-Cl</u> -SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄ -Cl	< 0.7		16.11.1982			
Böttstein: Sondierbohrung	BOE	1'973	<u>Na</u> - <u>Cl</u> -SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄ -Cl	0.2	0.2	20.01.1984			
Grenzach: Bohr. Ciba-Geigy	GRC	1'822	<u>Na</u> -Ca-(Mg)- <u>HCO3</u> -SO4-Cl	Na-HCO ₃			16.05.1966			
Grenzach: Mineralwasserbr. 1	GR1	6'795	<u>Na</u> -Ca- <u>SO4</u> -Cl-(HCO3)	Na-SO ₄ -Cl	17	1.3	25.11.1981			
Grenzach: Mineralwasserbr. 2	GR2	8'976	<u>Na</u> -Cl-SO ₄	Na-SO ₄ -Cl			05.11.1958			
Grenzach: Mineralwasserbr. 3	GR3	6'500	<u>Na</u> -(Ca)- <u>SO4</u> -Cl-(HCO ³)	Na-SO ₄ -Cl			1954			
Kaiseraugst: Bohrung WB 5	KAU	12'973	<u>Na</u> -(Ca)- <u>SO4</u> -Cl	Na-SO ₄ -Cl	< 0.7		06.02.1984			
Kaisten: Sondierbohrung	KAI	6'828	<u>Na</u> -Ca- <u>Cl</u> -SO4	Na-SO ₄ -Cl	0.4	0.2	22.02.1984			
Leuggern: Sondierbohrung	LEU	1'864	<u>Na</u> -Cl-SO ₄ -(HCO ₃)	Na-SO ₄ -Cl	< 0.8		08.08.1984			
Riniken: Sondierbohrung	RIN	10'377	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u> -SO ₄	Na-Cl	0.7	0.7	16.09.1983			
Siblingen: Sondierbohrung	SIB	674	<u>Na-HCO3</u> -SO4	Na-HCO ₃ -SO ₄	< 0.8		17.10.1988			
Molassebecken										
Benken: Sondierbohrung	BEN-B1	1'373	<u>Na</u> -HCO ₃ -Cl-SO ₄	Na-HCO ₃ -Cl	< 0.6		29.04.1999			
Pfullendorf 5	PD5	14'113	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl			08.10.1963			
Schafisheim: Sondierbohrung	SHA	15'854	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u> -SO ₄	Na-Cl	1.8	0.7	02.04.1984			
Schlattingen: Geoth.bohr. SLA-1	SLA	19'160	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	< 0.6		29.09.2011			
Weiach: Sondierbohrung	WEI	14'786	<u>Na</u> -(Ca)- <u>SO4</u> -Cl	Na-SO ₄ -Cl	< 0.8		19.07.1983			
Oberrheingraben										
Badenweiler: Produkt.bohr. 3	BW3	398	Ca-Na-(Mg)-HCO3-SO4	Ca-Na-HCO ₃ -SO ₄	< 0.9		02.03.1982			



Fig. 10-1: Schoeller-Diagramm der tiefen Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer des Molassebeckens (ob. li), des Tafeljuras (ob. re) und des Oberrheingrabens (u. li).

Unabhängig vom chemischen Typ bestehen deutliche Unterschiede in der Mineralisation, den Erdalkali- und Sulfatgehalten in Grundwässern des Buntsandsteins im Molassebecken und Tafeljura nordöstlich (Proben BEN, BOE, LEU, SIB) und west-südwestlich (Proben WEI, RIN, KAI, SHA, KAU, GR1 – GR3, GRC) der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog. Die Probe PD5 stammt aus dem süddeutschen Molassebecken und die Probe BW3 aus dem Oberrheingraben.

270



Fig. 10-2: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Die vor Ort gemessenen Redoxpotenziale weisen im Buntsandstein-Grundwasser von Benken (BEN) auf reduzierende Bedingungen hin ($Eh_{SHE} = -39 \text{ mV}$), während dasjenige von Siblingen (SIB) noch leicht oxidierende Bedingungen anzeigt ($Eh_{SHE} = +29 \text{ mV}$). Diese Redoxpotenziale sind im Einklang mit den gemessenen Gehalten von NH4⁺ und Fe²⁺ im Grundwasser von Benken bzw. deren Absenz in demjenigen von Siblingen. Unter In situ vorherrschenden reduzierenden Bedingungen werden für beide Grundwässer durch die Anwesenheit von messbarem CH₄ unterstützt (SIB = 0.008 mg/kg, BEN = 0.096 mg/kg).

Die zweite Gruppe von Buntsandstein-Grundwässern umfasst diejenigen vom generellen Na-SO₄-Cl-Typ, wobei hier Cl auch leicht über SO₄ dominieren kann (Tab. 10-3 und Fig. 10-1). Dieser chemische Typ tritt einerseits in der nördlichen Randzone des Permokarbontrogs und dem Gebiet westlich und südlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog auf, wo der Buntsandstein auf dem Perm aufliegt, und beinhaltet dort die Vorkommen von Weiach, Riniken, Kaisten, Kaiseraugst und Grenzach (Proben WEI, RIN, KAI, KAU, GR1 – GR3). Andererseits treten Buntsandstein-Grundwässer des gleichen generellen Na-SO₄-Cl-Typ auch nordöstlich dieser Strukturen an den Lokalitäten Böttstein (BOE) und Leuggern (LEU) auf, wo der Buntsandstein direkt auf dem Kristallin aufliegt. Letztere Grundwässer sind trotz Kontamination mit hochkonzentrierter Tonsalzwasser-Bohrspülung deutlich schwächer mineralisiert, aber gegenüber dem In situ-Grundwasser in ihrer chemischen Typologie verändert (s. unten).

Die Grundwässer vom generellen Na-SO₄-Cl-Typ von Weiach, Riniken, Kaisten, Kaiseraugst und Grenzach weisen Mineralisationen von rund 6.5 - 15 g/L auf und stellen somit stark mineralisierte bis saline Grundwässer dar (Tab. 10-3). In allen diesen Lokalitäten liegt der Buntsandstein auf permokarbonen Ablagerungen, mit welchen er hydraulisch verbunden ist. Neben den Haupt-komponenten, wobei der Gehalt von SO₄ bis 6 g/L erreichen kann (Weiach, WEI), fallen auch die hohen Konzentrationen von Ca, Mg, Sr und B auf, während F und Ba in auffällig geringen Gehalten vorliegen (< 2.4 mg/L bzw. < 0.01 mg/L). Die Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässer sind generell ³H-frei. Die scheinbare Ausnahme des Grundwassers aus der Mineralwasserbohrung 1 in Grenzach GR1 (³H = 17 TU, 1981) wird von Schmassmann et al. (1992) als Zumischung von rezentem Oberflächenwasser erklärt. Bei Calcit-Sättigung weisen die Grundwässer pH-Werte von 6.72 – 7.50 auf, assoziiert mit teilweise stark erhöhten TIC_{SAT}-Gehalten (7.5 – 19.6 mmol/L) und log P_{CO2}-Werten von -1.31 bis -0.65. Die Grundwässer sind untersättigt an Dolomit und Magnesit, teilweise gesättigt oder übersättigt an Siderit, nahe dem oder im Gleichgewicht mit Gips und im Gleichgewicht oder leicht übersättigt an Cölestin, Baryt und Quarz. Fluorit ist in den Grundwässer nutersättigt mit Ausnahme desjenigen von Kaisten, das im Gleichgewicht mit Fluorit ist.

Die vor Ort gemessenen Redoxpotenziale variieren zwischen reduzierenden (Probe WEI, Eh_{SHE} = -308 mV) und oxidierenden (Proben KAI, KAU) Bedingungen, wobei letztere aufgrund der gemessenen Gehalte von NH_4^+ , Fe^{2+} und CH_4 in allen Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässern ein Artefakt der Vor Ort-Messungen sind. Auch im Buntsandstein-Grundwasser von Kaisten und Kaiseraugst sind die In situ-Bedingungen reduzierend.

Demgegenüber handelt es sich bei den Na-SO4-Cl-Typ Grundwässer von Böttstein (BOE) und Leuggern (LEU) nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog um Grundwässer mit einer deutlich geringeren Mineralisation (BOE: TDS = 1'973 -2'211 mg/L, LEU: TDS = 1'864 mg/L) als diejenigen westlich und südlich dieser Strukturen. Beide diese Grundwasser sind zwar nur leicht mit hochkonzentrierten Tonsalzwasser-Bohrspülung kontaminiert (≤ 1 %), haben aber trotzdem durch die Spülung erhöhte Gehalte an Na und Cl (ca. Faktor 2-4; vgl. Wittwer 1986) und auch an Si und DOC. Die beiden Grundwässer werden deshalb hier nicht als Na-Cl-Typ, wie durch die Rohdaten angezeigt, sondern als dem In situ-Grundwasser besser entsprechenden Na-SO₄-Cl Typ behandelt. Mit Ausnahme der kontaminierten Gehalte an Na und Cl gleichen die Buntsandstein-Grundwässer von Böttstein und Leuggern in ihren Haupt- und Spurenkomponenten (Sr, Ba, F, B) viel mehr den generellen Na-HCO₃-Typ Grundwässern von Benken (BEN) und Siblingen (SIB) als den Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässern westlich und südlich der Strukturen Vorwald-Störung - Unterendingen-Störung -Permokarbontrog (Fig. 10-1, Beil. 10.2). Beide Grundwässer sind ³H-frei und weisen bei Calcit-Sättigung neutrale bis leicht alkalische pH-Werte (BOE: 7.57 – 7.89, LEU: 8.08) auf, assoziiert mit moderaten TIC_{SAT}-Gehalten von 5.0 - 6.7 mmol/L und log P_{CO2}-Werten von -2.01 bis -2.69. Dabei sind die Grundwässer von Böttstein und Leuggern untersättigt an Dolomit und Magnesit, aber aufgrund der vor Ort gemessenen reduzierenden Redoxpotenziale ($Eh_{SHE} = -132$ bis -17 mV) und gelöstem Fe²⁺ übersättigt an Siderit. Die Grundwässer sind deutlich untersättigt an Gips, Anhydrit und Cölestin und im Gleichgewicht oder leicht übersättigt mit Fluorit, Baryt und Ouarz. Unter In situ-Bedingungen haben die Grundwässer auch aufgrund der gemessenen Konzentration von CH₄ (BOE und LEU: 0.02 mg/kg) und H₂S (BOE: 0.01 - 0.042 mg/kg) einen deutlich reduzierenden Charakter.

Die ³H-freien, salinen Na-Cl-Typ Grundwässer über dem Permokarbontrog (Riniken, RIN) und im südlicheren Molassebecken (Schafisheim, SHA) weisen deutlich höhere Mineralisationen (TDS = 10.4 bzw. 15.8 g/L; Tab. 10-2, Beil. 10.2) als die anderen Buntsandstein-Grundwässer auf, unter anderem wegen den viel höheren Gehalten an Erdalkalien (Fig. 10-1). Bei Calcit-Sättigung ergeben sich saure pH-Werte (RIN = 6.14, SHA = 6.06), stark erhöhte TIC_{SAT}-Gehalte (RIN = 12.0 mmol/L, SHA = 21.8 mmol/L) und hohe log P_{CO2}-Werte (RIN: -0.24, SHA: -0.09). Auch die Na-Cl-Typ Grundwässer sind noch leicht untersättigt an Dolomit, untersättigt an Magnesit und das Buntsandstein-Grundwasser in Schafisheim ist aufgrund des Redoxpotenzials (Eh_{SHE} = +69 mV) und dem gemessenen Fe²⁺ übersättigt an Siderit. Beide Grundwässer haben erhöhte Konzentrationen von CH₄ (RIN = 0.19 mg/kg, SHA = 4.32 mg/kg) und besonders auch H₂S (RIN = 0.01 mg/kg, SHA = 0.32 mg/kg) und weisen unter In situ-Bedingungen einen stark reduzierenden Charakter auf. Beide Na-Cl-Typ Grundwässer sind zudem nahe oder im Gleichgewicht mit Cölestin, Baryt und Quarz, aber untersättigt an Fluorit. Sie sind zudem nahe dem Gleichgewicht mit Gips (SI_{Gips} = -0.23 und -0.34).

Die dritte Gruppe von Buntsandstein-Grundwässern umfasst diejenigen vom generellen Na-Cl-Typ. Dabei können auch SO₄ und teilweise auch HCO₃ in bedeutenden Gehalten auftreten (Tab. 10-3). Grundwässer des generellen Na-Cl-Typs sind aus dem Bundsandstein nur von westlich und südlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung über dem Permokarbontrog in Riniken (RIN), nahe des Permokrabontrogs auf dem Kristallin-Hoch von Schafisheim (SHA) im südlicheren Molassebecken und aus dem süddeutschen Molassebecken (Probe PD5) vorhanden.

Regionale Unterschiede sind auch in der Tiefenabhängigkeit von Mineralisation und Cl-Gehalt der Buntsandstein-Grundwässer vorhanden. Grundwässer west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog (Proben WEI, RIN, KAI, SHA, KAU, GR1 – GR3) weisen einen positiven Trend zwischen der Mineralisation bzw. dem Cl-Gehalt und der Tiefe auf (Fig. 10-3 und 10-4), wie das auch in den darüber liegenden Aquiferen häufig beobachtet wird. Demgegenüber sind im Gebiet nordöstlich dieser Strukturen (Proben LEU, BOE, SIB, BEN) keine solchen Trends ersichtlich und insbesondere das tief gelegene Buntsandstein-Grundwasser in Benken (Probe BEN) fällt durch seine geringe Mineralisation und seinen niedrigen Cl-Gehalt auf (Fig. 10-3 und 10-4).

Eine ähnliche regionale Unterteilung ergibt sich aufgrund der Gehalte von total gelöstem, anorganischem Kohlenstoff (TIC), welcher in den Buntsandstein-Grundwässern west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbon-Trog in deutlich höheren Konzentrationen vorhanden ist. Zudem ergibt sich zwischen TIC und gelöstem Methan (CH₄) in allen Buntsandstein-Grundwässern eine positive Beziehung (Fig. 10-5). Inwieweit sich dies auf einen generellen Zufluss von CO₂ und CH₄ aus dem tiefer liegenden Untergrund zurückführen lässt, wird in Kap. 10.5 weiter erörtert.



Fig. 10-3: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Die Probe PD5 stammt aus dem süddeutschen Molassebecken.



Fig. 10-4: Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Die Probe PD5 stammt aus dem süddeutschen Molassebecken.



Fig. 10-5: CH_{4(aq)} vs. TIC_{SAT} in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer.

10.3 Infiltrationsbedingungen

Weitgehend unabhängig vom chemischen Wassertyp weist ein Grossteil der Grundwässer aus dem Buntsandstein sehr ähnliche δ^{18} O-Werte von -10.05 bis -10.39 ‰ VSMOW und δ^{2} H -Werte von -70.6 bis -73.6 ‰ VSMOW auf, welche auf der Globalen Meteorischen Wasserlinie (GMWL) und den Lokalen Meteorischen Wasserlinien der Nordschweiz (NCH-MWL, JO-MWL) und des NE-Jura/S-Schwarzwalds (S-SW-MWL) zu liegen kommen (Fig. 10-6).

Ebenfalls einen rein meteorischen Ursprung haben das Frischwasser von Siblingen (SIB) und das schwach mineralisierte Grundwasser von Benken (BEN). Die $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Werte beider dieser generellen Na-HCO₃-Typ Gtundwässer sind aber deutlich negativer und weisen auf eine Infiltration unter kälteren klimatischen Bedingungen als den heutigen hin (Fig. 10-6).

Demgegenüber weisen die stark mineralisierten und salinen Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässer aus Kaisten (KAI) und Weiach (WEI), welche beide im Buntsandstein selbst beprobt wurden, eine an ¹⁸O und ²H angereicherte Isotopenzusammensetzung auf. Die $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Wertepaare der beiden Grundwässer liegen zwar rechts der GMWL und NCH-MWL, fallen aber auf oder nahe die Lokale Meteorische Wasserlinie des NE-Jura/S-Schwarzwalds (S-SW-MWL; Fig. 10-6). Balderer et al. (1991b) interpretieren diese Grundwässer als im südlichen Schwarzwald infiltrierte, meteorische Grundwässer, wobei sie eine Mischung mit noch höher mineralisierten und an ¹⁸O und ²H angereicherten Wässern, wie z.B. denjenigen im Perm von Weiach (vgl. Kap. 11), nicht ausschliessen.

Die beiden salinen Na-Cl-Typ Grundwässer im Buntsandstein von Riniken (RIN) und Schafisheim (SHA) weisen noch stärker angereicherte $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte auf und kommen rechts der Globalen und Lokalen Meteorischen Wasserlinien zu liegen (Fig. 10-6). Es handelt sich dabei also um nicht mehr (rein) meteorische Grundwässer. Die Isotopensignatur dieser Grundwässer wird in Zusammenhang mit der hohen Mineralisation als Hinweis auf eine sehr lange mittlere Verweilzeit und daraus resultierenden Mineralreaktionen und Austauschprozessen, welche besonders den δ^{18} O-Wert verändern, interpretiert (Balderer et al. 1987, 1991b). Für das Grundwasser von Riniken fällt weiter die Ähnlichkeit der δ^{18} O/ δ^{2} H-Signatur mit derjenigen des darunter liegenden Grundwassers im Perm auf (vgl. Kap. 11).

Regional betrachtet ergibt sich aufgrund der $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare der Buntsandstein-Grundwässer die gleiche Unterteilung wie für die chemische Zusammensetzung. Negativere $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte (Proben SIB, BEN) kommen nordöstlich und positivere $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte (Proben KAI, WEI, RIN, SHA) west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog vor. Im nordöstlichen Bereich in der Nähe dieser Strukturen (Proben LEU, BOE) überlappen die Bereiche der $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare.

Dieselbe regionale Unterteilung ergibt sich für die aus den gelösten Edelgasen berechneten Infiltrationstemperaturen (Fig. 10-7). Für die generellen Na-HCO₃-Typ Grundwässer aus Siblingen (SIB) und Benken (BEN) resultieren Edelgastemperaturen von 2.1 ± 1.0 °C (Nagra 1992) und 3.0 ± 1.2 °C (Waber et al. 2002). Zusammen mit den negativen $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werten und den ¹⁴C-Aktivitäten (vgl. Kap. 10.4) weisen diese Temperaturen konsistent auf eine Infiltration unter kaltzeitlichen Bedingungen während des Pleistozäns deutlich vor dem letzten glazialen Maximum hin.

Die schwach mineralisierten Na-SO₄-Cl-Grundwässer von Böttstein (BOE) und Leuggern (LEU) weisen auch niedrige Edelgastemperaturen von 2.8 – 4.7 °C (Rauber et al. 1991a) auf, haben aber $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare im Bereich heutiger oberflächennaher Grundwässer (vgl. Fig. 10-6 und 10-7). Diese Edelgastemperaturen sind um rund 2-5 °C tiefer als so berechnete Temperaturen für Grundwasser mit gleichen δ^{18} O- und δ^{2} H-Werten aus dem Muschelkalk dieser Lokalitäten (Fig. 10-7). Rauber et al. (1991a) weisen auf die gute Reproduzierbarkeit von Mehrfachproben und die gute Übereinstimmung der $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare dieser Buntsandstein-Grundwässer mit der δ^2 H – Temperatur-Beziehung für den 'Western Black Forest' hin (wobei diese auf nur gerade drei Datenpunkten beruht und eher schwach unterlegt ist). Diese Beziehung habe eine ähnliche Steigung, wie die δ^2 H – Temperatur-Beziehung für den 'NE-Jura' (Synonym für Lokale Meteorische Wasserlinie Nordschweiz, NCH-MWL) und 'Black Forest' (Synonym für Südschwarzwald, S-SW-MWL) nach Kullin & Schmassmann (1991). Sie interpretieren deshalb die Buntsandstein-Grundwässer von Böttstein und Leuggern zusammen mit den ¹⁴C-Aktivitäten (vgl. Kap. 10.4) als aus dem westlichen Schwarzwald unter kälteren Bedingungen während des Pleistozäns infiltrierte Wässer. Eine solche Herkunft ist aber nicht nur hydrogeologisch wenig plausibel, sondern steht auch im Konflikt mit anderen Isotopen (z.B. ³⁹Ar), welche in Richtung einer Mischung mit einer im Kristallin generierten, warmzeitlichen Grundwasserkomponente hinweisen (vgl. Kap. 10.4).

Wenig belastbar sind die Infiltrationstemperaturen und daraus abgeleiteten Infiltrationsgebiete der stark mineralisierten und salinen Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässer von Kaisten (KAI), Kaiseraugst (KAU) und Weiach (WEI) und salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Riniken (RIN) und Schafisheim (SHA) west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog (Rauber et al. 1991a). Für das Grundwasser von Kaisten (KAI) führen Rauber et al. (1991a) aufgrund der $\delta^{18}O/\delta^2H$ – Edelgastemperatur-Beziehung die wenig plausible Interpretation (d.h. Infiltration aus westlichem Schwarzwald, kältere Bedingungen), wie für die schwach mineralisierten Grundwässer desselben chemischen Typs an. Demgegenüber stellen die Grundwässer von Weiach, Kaiseraugst, Riniken und Schafisheim (WEI, KAU, RIN, SHA) aufgrund der Chemie sicher Mischungen von verschiedenen Komponenten dar. Diese Grundwässer weisen zudem zunehmend hohe Gasgehalte auf, unter anderem angezeigt durch die TIC- und CH₄-Konzentrationen (vgl. Fig. 10-5 und 10-8), welche bei der Beprobung vermehrt zu Entgasung und Gas-Fraktionierungen führen können. Korrigiert für solche Prozesse ergeben sich zwar plausible Edelgastemperaturen, welche aber nur bedingt in eine realistische Beziehung mit den $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaaren gebracht werden können (Rauber et al. 1991a). So würde die $\delta^{18}O/\delta^2$ H – Edelgastemperatur-Beziehung für das Buntsandstein-Grundwasser in Kaiseraugst eine Infiltration aus dem schweizerischen Mitteland angeben, was hydrogeologisch nicht zu vertreten ist. Auch für die salinen Grundwässer aus Weiach, Riniken und Schafisheim ergibt sich innerhalb der analytischen Unsicherheitsbandbreiten keine plausible, mit allen anderen Parametern konsistente Beziehung zwischen $\delta^{18}O/\delta^2$ H und der Edelgastemperatur (Rauber et al. 1991a).



Fig. 10-6: δ^2 H vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL) und Südschwarzwald (S-SW-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991), diejenige der Region Jura-Ost (JO-MWL) von Tang (2018) und der Bereich rezenter, oberflächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010).

10.4 Verweilzeit im Untergrund

Alle Grundwässer aus dem Buntsandstein der Kristallin-Bohrungen und der Sondierbohrung Benken der Nagra sind ³H-frei bzw. die geringen gemessenen ³H-Aktivitäten (maximal 0.7 TU in Probe RIN; Tab. 10-4) sind auf Kontamination mit Bohrspülung zurückzuführen. Die Abwesenheit von ³H ist konsistent mit den gemessenen ⁸⁵Kr-Aktivitäten von < 1 dpm/mL in den meisten Proben (Tab. 10-4). Die erhöhten ⁸⁵Kr-Aktivitäten in den Grundwasserproben der Bohrungen LEU und WEI sind auf Kontamination mit Bohrspülung zurückzuführen (Loosli et al. 1991). Aufgrund der Befunde von ³H und ⁸⁵Kr weisen diese Grundwässer aus dem Buntsandstein keine natürliche rezente Grundwasserkomponente auf.

Einzig das stark mineralisierte Na-SO₄-Cl-Typ Grundwasser aus der Mineralwasserbohrung 1 von Grenzach (Probe GR1, TDS ≈ 6.8 g/L) enthielt zum Zeitpunkt seiner Beprobung (November 1981) eine erhöhte ³H-Aktivität von 17 TU. Die hohe Mineralisation weist auf eine Mischung eines rezenten oberflächennahen Wassers mit einer alten, noch höher mineralisierten Grundwasserkomponente hin (Schmassmann et al. 1992). Seit 1976 nahmen die ³H-Aktivitäten in der Atmosphäre kontinuierlich von ca. 140 TU auf 70 – 80 TU 1978/79, und ca. 40 – 45 TU 1980/81 ab (vgl. Kap. 2.5.1). Unter der Annahme, dass das 1958 beprobte Grundwasser in der benachbarten Bohrung Grenzach 2 (TDS \approx 9 g/L) kein Oberflächenwasser enthielt, ergäbe sich aufgrund des Cl-Gehalts und der gemessenen ³H-Aktivität für die Probe GR1 ein Anteil von ca. 8 – 12 % einer rezenten Komponente mit rund einem Jahr mittlerer Verweilzeit.

Analytische Daten von ³⁹Ar in Grundwasser aus dem Buntsandstein liegen aus den Kristallin-Bohrungen und der Sondierbohrung Benken der Nagra vor. Die Grundwässer von Benken (BEN), Kaisten (KAI) und Weiach (WEI) zeigten ³⁹Ar-Aktivitäten von 55 – 68 % modern und diejenigen von Böttstein (BOE), Leuggern (LEU), Riniken (RIN) und Siblingen (SIB) solche von 107-209 % modern (Loosli & Lehmann 1991, Nagra 2002, Waber et al. 2002). Die ³⁹Ar-Aktivitäten der Grundwässer von Böttstein, Leuggern, Kaisten, Riniken und Weiach liegen über der für die Gesteine des Buntsandsteins unter geschlossenen Bedingungen berechneten Gleichgewichtskonzentration (1.48 – 4.25 Atome/cm³_{Gestein}; Fig. 10-9). Aufgrund der vergleichbaren Mineralogie bzw. Gehalten an K, U und Th im Gestein dürften auch die ³⁹Ar-Aktivitäten im Grundwasser von Benken (7.3 Atome/cm³_{H2O}) und Siblingen (21.6 Atome/cm³_{H2O}) über der Gleichgewichtskonzentration des Gesteins liegen. Der grösste Teil des in den Grundwässern vorhandenen ³⁹Ar kann also nicht im Buntsandstein selbst produziert worden sein und weist auf eine externe Herkunft hin. Konsistent mit der Absenz von ³H und ⁸⁵Kr, die einen atmosphärischen Eintrag ausschliesst, und den gegenüber luftgesättigtem Wasser um ein Vielfaches höheren ⁴He-Gehalten (Fig. 10-9), den erhöhten ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnissen und dem Potenzial der Gesteine für In situ-Produktion dieser Isotope wird die Herkunft von ³⁹Ar in den Buntsandstein-Grundwässern dem unterlagernden Kristallin bzw. den unterlagernden siliziklastischen Sedimenten des Permokarbons zugeschrieben (Loosli & Lehmann 1991, Waber et al. 2002).

Für die Buntsandstein-Grundwässer der Lokalitäten Benken, Böttstein, Kaisten, Riniken und Schafisheim liegen die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse mit Werten zwischen 300.2 (Benken, BEN; Waber et al. 2002) und 365.4 (Schafisheim, SHA; Rauber et al. 1991b) deutlich über dem Wert von luftgesättigtem Wasser (295.5 bzw. 298.56; vgl. Kap. 2.5.2). Diese hohen Verhältnisse weisen auf grosse Anteile von im Untergrund produziertem ⁴⁰Ar_{rad} und damit qualitativ auf eine sehr lange Verweilzeit des Grundwassers im Untergrund hin.

Ebenfalls auf eine qualitativ sehr lange Verweilzeit im Untergrund deuten die hohen ⁴He-Gehalte von mehreren 10⁻⁴ ccSTP/cm³ in den Buntsandstein-Grundwässern von Benken (BEN), Böttstein (BOE) und Kaisten (KAI) bis mehrere 10⁻³ ccSTP/cm³ in denjenigen von Riniken (RIN) und Weiach (WEI) hin. Letztere ⁴He-Konzentrationen sind um rund einen Faktor 10 höher als in den höchst mineralisierten Grundwässern aus den darüber liegenden Aquiferen. Die ⁴He-Konzentrationen in den Grundwässern aus dem Buntsandstein sind positiv mit den Cl-Gehalten und den δ^{18} O-Werten korreliert, was auf eine zunehmende Mineralisation durch Mischung und Interaktion mit dem Gestein mit zunehmender Verweilzeit schliessen lässt (Fig. 10-10 und 10-11). Mittels vorläufiger Modellierungen und aufgrund der ³He/⁴He-Verhältnisse, welche leicht über dem krustalen Durchschnitt liegen (Fig. 10-12), folgerten Balderer & Lehmann (1991), dass ³He und ⁴He in den Buntsandstein-Grundwässern nicht im Buntsandstein alleine durch In situ-Produktion generiert werden kann und ein Zufluss von Helium aus dem unterlagernden Kristallin bzw. Permokarbon vorhanden ist. Dieser in seiner Grösse unbekannte Zufluss verhindert auch eine Berechnung von absoluten mittleren Verweilzeiten mit Hilfe der He-Daten.



Fig. 10-7: Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT) vs. δ^{18} O der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Edelgas-Infiltrationstemperaturen nach Rauber et al. (1991a), Nagra (1992) und Waber et al. (2002). Bereiche der NGT und δ^{18} O-Werte des Muschelkalks aus Kap. 9.

Analytische Daten von ¹⁴C sind von den in Nagra-Bohrungen beprobten Buntsandstein-Grundwässern und der Bohrung WB 5 in Kaiseraugst (KAU) vorhanden (Tab. 10-4). Buntsandstein-Grundwässer von Benken, Leuggern, Kaisten und Schafisheim haben ¹⁴C-Aktivitäten unterhalb der Nachweisgrenze. Unter Berücksichtigung von Mineralreaktionen, der d¹³C_{DIC}-Werte des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) ergeben sich für diese Grundwässer ¹⁴C-Mindestverweilzeiten im Untergrund von mehr als 21'000 Jahren (Schafisheim, SHA) und mehr als 25'000 Jahren (Benken, BEN; Kaisten, KAI; Leuggern, LE und Riniken, RIN; Pearson 1991, Waber et al. 2002). Die stark mineralisierten und salinen Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässer von Kaiseraugst (KAU) und Weiach (WEI) weisen bei erhöhten TIC_{SAT}-Gehalten messbare ¹⁴C-Aktivitäten auf, welche nicht einer Kontamination zugeschrieben werden können. Für das Grundwasser von Kaiseraugst ergibt sich aufgrund der hohen TIC_{SAT}-Gehalte eine ¹⁴C-Mindestverweilzeit von mehr als 20'000 Jahren und für dasjenige von Weiach eine solche von mehr als 17'000 Jahren (Pearson 1991). Für die schwach mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer aus Böttstein (BOE) berechnen sich ¹⁴C-Verweilzeiten von 7'600 Jahren für das Grundwasser aus dem Intervall Buntsandstein – Kristallin und von 9'000 Jahren für das Intervall, welches nur den Buntsandstein abdeckt (Pearson 1991). In beiden Grundwässern macht der Anteil an altem Grundwasser konsistent mit den anderen Isotopenbeziehungen mehr als ca. 90 % aus.



Fig. 10-8: Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT) vs. TIC_{SAT} der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Edelgas-Infiltrationstemperaturen nach Rauber et al. (1991a), Nagra (1992) und Waber et al. (2002). Bereiche der NGT und δ^{18} O-Werte des Muschelkalks aus Kap. 9.

Die Verhältnisse von ³⁶Cl/Cl und die Cl-Konzentrationen in den Buntsandstein-Grundwässern weisen darauf hin, dass ein Grossteil des Cl in den meisten Wässern externer Herkunft sein muss, was eine absolute Datierung mit ³⁶Cl verhindert (Lehmann et al. 1991). Die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse sind für alle Buntsandstein-Grundwässer nicht im säkularen Gleichgewicht mit den Gesteinen des Buntsandsteins mit Ausnahme des salinen Na-Cl-Typ Grundwassers von Schafisheim (Fig. 10-13). Der Neutronenfluss und die gemessenen ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse in den Gesteinen des Buntsandsteins und der permokarbonischen Sedimente sind ähnlich, unterscheiden sich aber deutlich von den Kristallingesteinen. Den unterschiedlichen Neutronenfluss berücksichtigend, weisen Lehmann et al. (1991) die Herkunft des Cl in den salinen Na-SO₄-Cl-Typ und Na-Cl-Typ Grundwässern von Weiach, Riniken und Schafisheim (WEI, RIN, SHA) den liegenden permischen Sedimenten zu, während das Cl in den schwach mineralisierten Na-SO4-Cl-Typ Grundwässern von Leuggern (LEU) und Böttstein (BOE) einen Einfluss aus dem unterlagernden Kristallin aufweist. Absolute Zeitangaben lassen sich aufgrund dieser komplizierten Verhältnisse nicht festlegen. Die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse in den Grundwässern des Buntsandsteins weisen aber darauf hin, dass die Transferzeit aus den unterlagernden Gesteinseinheiten für den Grossteil des im Wasser gelösten Cl deutlich kürzer ist als die Halbwertszeit von ³⁶Cl (301'000 Jahre) mit Ausnahme desjenigen von Schafisheim (SHA), welches im säkularen Gleichgewicht mit dem Gestein ist.
Badenweiler: Produkt.bohr. 3

SHA

Schafisheim: Sondierbohrung Schlattingen: Geoth.b. SLA-1

SLA WEI

Weiach: Sondierbohrung

Schwarzwald

Pfullendorf 5

Benken: Sondierbohrung Molassebecken

un ige	d At n vo	osch on Be	atzu: enke	nger n (W	a der Vabe	r et	al. 2	002)	en fû). M	ir al VZ:	le Pi Mitt	lere	n vo Verv	n Pe weilz	arso zeit,	n et EM:	al. (Exp	one	1) m ntia	nt A lmoo	us le 1
	[MOM]		-10.15	-10.08	-10.21			-10.28	-9.03	-10.39	-6.92	-12.05		-11.04		-6.24		-8.12		-10.05	
	[%0 V3		-73.7	-73.2	-72.5			-72.0	-68.3	-72.9	-65.4	-86.3		-77.6		-61.6		-60.5		-70.6	
zeit	[a]		7'600	9,000				> 20'000	> 25'000	> 26'000	> 30'000	> 16'000		> 25'000		> 21'000	kont.	> 17'000			
GW	[%]		> 90	> 90	> 85			> 95	95 - 100	100	100	100		95 - 100		100		95 - 100		ż	
	d.]		0.25	0.13				0.3	0.3	0.2	0.2	0.2				0.4		0.15			
	[% mc		12.13	14.03				2.55	< 1.64	< 1.56	< 0.55	5.5		< 0.6		< 1.4		3.63			
	[‰ VPDB]		-6.3	-9.3				-9.2	-9.8	-9.3	-9.2	-8.1		-5.8		-21.2		-8.3			
	[a]																				
GW	[%]	-	n situ P.					~	ć	n situ P.	n situ P.	n situ P.		~				ć		ć	
	od.]		4						3.5	L 1	6.6 I	8		7				3.8			
	[% me		149						57.4	173	106.5	209		68				44.8			
	[a]																				
GW	[%]		< 2	< 2	ca. 8 – 12			< 2	< 2	< 2	< 2	< 2		< 2				< 2		ż	
	c Kr]		0.04						0.06	0.39	0.01	0.03		0.04				0.26			
	o/mdp]		0.33						0.74	5.44	0.16	0.57		0.4				6.17			
				0.2	1.3				0.2		0.7					0.7					
	DT		< 0.7	0.2	17			< 0.7	0.4	< 0.8	0.7	< 0.8		< 0.6		1.8	< 0.6	< 0.8		< 0.9	
	1		16.11.1982	20.01.1984	25.11.1981	05.11.1958	1954	06.02.1984	22.02.1984	08.08.1984	16.09.1983	17.10.1988		29.04.1999	08.10.1963	02.04.1984	29.09.2011	19.07.1983		02.03.1982	
			BOE	BOE	GR1	GR2	GR3	KAU	KAI	LEU	RIN	SIB		BEN-B1	PD5	SHA	SLA	WEI		BW3	

Kaiseraugst: Bohrung WB 5

Kaisten: Sondierbohrung

Leuggern: Sondierbohrung

Riniken: Sondierbohrung

Siblingen: Sondierbohrung

Tab. 10-4: Isotopendaten und Alterszusammensetzung der Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer.

 $\delta^{18}O$

β²H

¹⁴C-Verweil-

Anteil altes

н

 ^{14}C

8¹³C

Anteil Alter älteres

н

 $^{39}\mathrm{Ar}$

Anteil MVZ rezentes (EM)

H ⁸⁵Kr H

ЗH

Datum

Stellen-code

Lokalität

Böttstein: Sondierbohrung Böttstein: Sondierbohrung

Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone)

Grenzach: Mineralwasserbr. 1

Grenzach: Mineralwasserbr. 2 GR2 Grenzach: Mineralwasserbr. 3 GR3

1 . 1 • - 11 1 1 (1001) • Daten nahme derjen ι.

Zusammenfassend weisen alle radiogenen Isotope, Edelgasgehalte und Edelgasisotope auf lange mittlere Verweilzeiten der Buntsandstein-Grundwässer im Untergrund und auf Einflüsse aus den unterlagernden Sediment- und Kristallingesteinen hin. Letztere verhindern eine absolute Datierung der Grundwässer. Mit Ausnahme einer Komponente im Grundwasser von Böttstein sind die Buntsandstein-Grundwässer aber während kälteren klimatischen Bedingungen vor dem letzten glazialen Maximum infiltriert. Die radiogenen Isotope, Edelgasgehalte und Edelgasisotope unterstützen weiter die aufgrund der chemischen Zusammensetzung und stabilen Isotope beobachteten regionalen Unterschiede zwischen den Gebieten nordöstlich und west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog.



Fig. 10-9: ⁴He vs. ³⁹Ar in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Offene Symbole zeigen die berechnete Gleichgewichtskonzentration von ³⁹Ar im Gestein an (maximale In situ-Produktion berechnet mit thermalen Neutronen im geschlossenen System; Loosli & Lehmann 1991). Die im Grundwasser gemessenen höheren ³⁹Ar-Konzentrationen weisen auf einen externen Zufluss von ³⁹Ar hin. ASW = luftgesättigtes Wasser (*'air saturated water'*).



Fig. 10-10: ⁴He vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer. Der gestrichelte Trend zeigt die Zumischung von alten, Cl- und He-reichen Komponenten zu den direkt infiltrierten Grundwässern im Buntsandstein an.



Fig. 10-11: ⁴He vs. δ¹⁸O in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer.
Der gestrichelte Trend zeigt die Zumischung von alten, unter wärmeren Bedingungen generierten Komponenten zu den direkt-infiltrierten Grundwässern im Buntsandstein an.





Fig. 10-12: ³He/⁴He vs. ⁴He in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer.
ASW = luftgesättigtes Wasser (*'air saturated water'*). R_{MB} (Ø Tertiär – Lias) ist das ³He/⁴He-Produktionsverhältnis in den Sedimenten von Tertiär – Lias des schweizerischen Molassebeckens (Durchschnitt; vgl. Tab. 2-4). Gestrichelte Linien geben hypothetische Mischungen von ASW mit R_{MB} mit unterschiedlicher Zumischung von Mantelhelium (R_m) an.



Fig. 10-13: ³⁶Cl/Cl der Grundwässer vs. berechnetes ³⁶Cl/Cl im Gestein (In situ-Produktion) im Buntsandstein-Aquifer.

³⁶Cl/Cl-Verhältnisse oberhalb dem säkularen Gleichgewicht mit dem Gestein (= 1.5 Ma) weisen auf eine externe Herkunft von Cl in diesen Grundwässern hin. Die Linien -50 %- und -25 %-Abweichung von der Gleichgewichtslinie bezeichnen Modellalter von 300'000 und 600'000 Jahren.

10.5 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

Die häufigsten Minerale in den Lithologien des Buntsandsteins (Quarz, Kalifeldspat, Schichtsilikate) weisen eine geringe Löslichkeit und langsame Reaktionskinetik auf. Die mineralogische Zusammensetzung gleicht derjenigen von granitischen Gesteinen mit dem Unterschied, dass praktisch kein Plagioklas, aber mehr Karbonat für Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen zur Verfügung steht. Obwohl nur in geringen Mengen vorhanden, reicht das Auftreten von Pyrit und organischem Material in den Gesteinen des Buntsandsteins, um dem Na-HCO₃-SO₄-Typ Frischwasser von Siblingen und den schwach mineralisierten Na-HCO₃-Cl-, und Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässern von Benken, Leuggern und Böttstein einen ähnlich stark reduzierenden Charakter zu verleihen, wie das für die darunter liegenden Kristallin-Grundwässer von Weiach, Riniken und Schafisheim sind aufgrund ihrer erhöhten Gehalte an CH₄ und teilweise auch H₂S unter In situ-Bedingungen noch reduzierender, wobei das CH₄ wohl allochthonen Ursprungs ist (s. unten).

Von rein granitischen Umgebungen ist bekannt, dass Grundwässer auch nach sehr langen mittleren Verweilzeiten ($x \cdot 10^3 - x \cdot 10^4$ Jahre) niedrige Mineralisationen um 1 – 2 g/L und alkalische pH-Werte aufweisen, falls entlang der Fliesswege keine signifikante Mischung mit externen Wässern auftritt (z.B. Nordstrom et al. 1989a, Trotignon et al. 1999, Bucher et al. 2012, Gimeno et al. 2014, Waber et al. 2017; vgl. auch Kap. 12). Ein Grundwasser, welches sich rein in den Lithologien des Buntsandsteins entwickelt hat, dürfte also eine Zusammensetzung ähnlich derjenigen von granitischen Grundwässern aufweisen. Die grossen Mengen vorhandener Karbonatminerale und die Abwesenheit von Plagioklas würden aber unterschiedliche, durch Karbonat gepufferte pH-Werte und Alkalinitäten sowie geringere Na-Gehalte durch die Absenz von Albit-Lösung zur Folge haben. Die in geringen Mengen und mehr lokal vorhandenen authigenen Sulfatminerale dürften zwar zu Beginn die Konzentrationen von Ca und SO₄ und dessen Isotope mitprägen, aber kaum ausreichen, um diese Ionen zu puffern.

Das Ca-Na-HCO₃-SO₄-Typ Frischwasser aus dem Buntsandstein der Produktionsbohrung 3 von Badenweiler (BW3) weist am ehesten eine solche Entwicklung auf (vgl. Fig. 10-1). Demgegenüber können die von den generellen Na-HCO3-Typ Grundwässern zu den Na-SO4-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässern zunehmend erhöhten Gehalte an Na, Cl, SO4 und Edelgasen und die verschiedenen Isotopenzusammensetzungen nicht mehr durch eine Entwicklung der Grundwässer im Buntsandstein allein erklärt werden. All diese Grundwässer enthalten unterschiedlich grosse Anteile an Wässern, welche sich unter anderen Bedingungen entwickelt haben. Aus paläohydrogeologischer Sicht war das erste Grundwasser in den kontinentalen Lithologien des Buntsandsteins ein meteorisches Wasser, welches sich entsprechend der Mineralogie zu gering mineralisierten Wässern entwickelte. Die seicht-marine Transgression des Germanischen Muschelkalkmeers führte zur Sedimentation der flachmarinen Sedimente auf den Buntsandstein während des unteren Muschelkalks verbunden mit einer Infiltration von Meerwasser in die Lithologien des Buntsandsteins. Veränderungen im Klima führten zu einem mehr und mehr eingeschränkten Austausch dieses Meers mit den grossen Ozeanen, gefolgt von starker Verdunstung, der Bildung von hypersalinen Wässern und der Ablagerung der Sulfatschichten und des Salzlagers im Mittleren Muschelkalk (Dronkert et al. 1990, Nagra 2001). Auch diese hypersalinen Wässer dürften anfangs aufgrund ihrer hohen Dichte in den tieferen Untergrund vorgedrungen sein. Je nach Lage bezüglich des Permokarbontrogs waren dies die relativ porösen, kontinentalen Ablagerungen des Rotliegend (Perms) oder der geklüftete kristalline Sockel. Spätestens nach der Ablagerung der Oberen Sulfatschichten dürfte dann eine flächendeckende Versickerung von hypersalinen Wässern in den tieferen Untergrund unterbunden worden sein.

Inwieweit Anteile der heute in den Buntsandstein-Grundwässern gelösten Stoffe auf solche frühen Zeiten zurückgehen, kann nicht eindeutig ausgesagt werden. Aufgrund der Zusammensetzung der Grundwässer lässt sich aber festhalten, dass die Mineralisation und teilweise auch die Isotopenzusammensetzung der Grundwässer mit diesen Evaporit-Abfolgen verbunden ist, sei es primär durch die in den Untergrund versickerten '*Brines*' oder sekundär durch Lösung der leicht löslichen Mineralphasen in diesen überlagernden Lithologien. Dagegen gibt es aber auch Hinweise, dass die Grundwässer im Buntsandstein, wo er auf permischen Sedimenten aufliegt, durch die unterlagernden permischen Grund- und Porenwässer beeinflusst sind (vgl. Kap. 11).

Schmassmann et al. (1992) weisen darauf hin, dass sich die stark mineralisierten bis salinen Na-SO₄-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässer im Buntsandstein in mehreren charakteristischen Parametern wie z.B. den Verhältnissen von Mg/Ca, Ca/TIC, Br/Cl, K/Cl, K/ Na, B/Cl, Li/Cl, Rb/K, Cs/K und N₂/Ar von den hauptsächlich marin geprägten Grundwässern der gleichen chemischen Typen aus dem Malm und Tertiär unterscheiden. Mit Ausnahme der sehr gering Cl-haltigen Frischwässer von Badenweiler (BW3) aus dem Oberrheingraben und Siblingen (SIB) zeigen die Buntsandstein-Grundwässer niedrigere Br/Cl-Verhältnisse als Meerwasser (Fig. 10-14). Die Br/Cl-Verhältnisse der Buntsandstein-Grundwässer weisen damit auf eine Herkunft von Cl aus nicht-mariner Umgebung hin. Eine nicht-marine Herkunft des Grossteils der NaCl-Mineralisation wird auch durch die Li/Cl- und B/Cl-Verhältnisse unterstützt, welche für alle Grundwässer oberhalb denjenigen von Meerwasser liegen, wobei sich die beiden Frischwässer von Badenweiler und Siblingen jeweils deutlich von den anderen abheben (Fig. 10-15 und 10-16). Unabhängig vom chemischen Typ unterscheiden sich die Br/Cl-, Li/Cl-, B/Cl- und Na/Cl-Verhältnisse zudem zwischen den geringer mineralisierten Grundwässer von Lokalitäten, wo der Buntsandstein direkt dem Kristallin aufliegt und welche nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog (Benken, BEN; Böttstein, BOE; Leuggern, LEU) liegen und den stark mineralisierten und salinen Na-SO₄-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässern west-südwestlich dieser Strukturen (Kaisten, KAI; Kaiseraugst, KAU; Weiach, WEI; Riniken, RIN; Schafisheim, SHA; Fig. 10-14 bis 10-17).

Während Cl in den Grundwässern demzufolge mehrheitlich aus salzhaltigen Evaporitlagen bzw. deren hoch-salinen Wässern stammt, weist Na in diesen Wässern noch eine zusätzliche Quelle auf, wie dies die molaren Na/Cl-Verhältnisse von > 1 in allen Grundwässern des schweizerischen Buntsandsteins anzeigen (Fig. 10-17). Einzig das saline Buntsandstein-Grundwasser aus der Explorationsbohrung Pfullendorf-5 (PD5) im süddeutschen Molassebecken zeigt ein für Salzlösung typisches molares Na/Cl-Verhältnis von 1 (Fig. 10-17). Eine Erhöhung des molaren Na/Cl-Verhältnisses über dasjenige von Steinsalz kann entweder durch Ionenaustausch oder Lösung von Na-führenden Mineralen (z.B. Na-Plagioklas) oder einer Kombination dieser Prozesse erfolgen. Kationenaustausch wird in den kontinentalen Sedimenten des Buntsandsteins mit den teilweise hohen Gehalten an Tonmineralen (Tab. 10-2) sicher stattfinden. Primär war die austauschbare Kationenbelegung auf den Tonmineralen dem Frischwasser entsprechend durch Ca und Mg dominiert. Durch das Eindringen von 'Brines' aus den darüber liegenden Evaporit-Abfolgen und lokal auch durch die mögliche Interaktion mit unterlagernden Na-Cl-dominierten Grundwässern aus dem Perm wurden diese Belegungen ausgetauscht und es resultierte eine Na-dominierte Kationenpopulation im Buntsandstein. Ein erneutes Mischen mit niedrig mineralisiertem Grundwasser könnte dann zu einer Erniedrigung des Cl-Gehalts bei gleichzeitiger Erhöhung des Na-Gehalts durch Kationenaustausch geführt haben. Ein solcher Prozess kann aber nicht – oder zumindest nicht alleine - die Sr- und S-Isotopensignaturen in den Buntsandstein-Grundwässern erklären.



Fig. 10-14: Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer.



Fig. 10-15: Li vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer. Die Probe PD5 stammt aus dem süddeutschen Molassebecken.



Fig. 10-16: H₃BO₃ vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer. Die Probe PD5 stammt aus dem süddeutschen Molassebecken.



Fig. 10-17: Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer. Die Probe PD5 stammt aus dem süddeutschen Molassebecken.

Alternativ und eventuell unter Beteiligung von Kationenaustausch kann die unterschiedliche Abweichung vom molaren 1:1-Verhältnis durch Minerallösung (Na-Plagioklas) im Buntsandstein selbst und im liegenden Perm bzw. Kristallin interpretiert werden. Ein solcher Prozess ist im Einklang mit den Isotopensignaturen, der häufigen Absenz von Plagioklas im Buntsandstein und der Beobachtung, dass diese Lösung schon seit langer Zeit vor sich geht (Ramseyer 1987). In der Infiltrationszone wird die Feldspatlösung durch die gelöste Kohlensäure ausgelöst. Nach der Konsumation des gelösten Boden-CO₂ und dem Einstellen von alkalischen Bedingungen verringert sich die Feldspatlösung stark, was zu den typisch schwach- bis moderat mineralisierten, alkalischen Kristallin-Grundwässern führt (z.B. Nordstrom et al. 1989a, Bucher et al. 2012, Wanner et al. 2017). Für eine weitergehende, substanzielle Feldspatlösung werden zusätzliches gelöstes CO_{2(aq)} und die durch dessen Dissoziation produzierten Protonen benötigt. In den stark mineralisierten und salinen Na-SO₄-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässern west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung - Unterendingen-Störung - Permokarbontrog (Grenzach, GR1 -GR3; Kaisten, KAI; Kaiseraugst, KAU; Weiach, WEI; Riniken, RIN; Schafisheim, SHA) wird eine zusätzliche Quelle von CO_2 durch die hohen TIC-Gehalte angezeigt. Die vorhandenen Beziehungen zwischen Na, TIC und pH-Wert (Fig. 10-18 und 10-19) weisen gemeinsam auf eine durch zusätzliches CO2 induzierte Lösung von Plagioklas und damit der beobachteten Erhöhung der Na/Cl-Verhältnisse in den Grundwässern des Buntsandsteins hin. Die negative Korrelation zwischen TIC-Gehalten und pH-Werten bei Calcit-Sättigung zeigt an, dass ein beträchtlicher Teil des TIC als gelöstes CO₂ vorliegt, wie es auch aus den modellierten hohen CO₂-Partialdrücken (vgl. Kap. 10-1 und Beil. 10.8) und den in den Gasproben gemessenen Konzentrationen von gelöstem CO₂ ersichtlich ist. Die positive Korrelation zwischen Na und TIC_{SAT} (Fig. 10-18) und die negative Korrelation zwischen Na und pH bei Calcit-Sättigung (Fig. 10-19) zeigen die weitergehende Lösung von Plagioklas (Albit-Komponente) und die Bildung von sekundärem Kaolinit aufgrund des von extern zugeführten, gasförmigen $(CO_{2(g)})$ oder gelösten $CO_2(H_2CO_{3(aq)})$ an, entsprechend den Reaktionen:

$$CO_{2(g)} + H_2O = H_2CO_{3(aq)} = H^+_{(aq)} + HCO_3^-_{(aq)}$$

und

$$NaAlSi_{3}O_{8} (Albit) + H^{+}_{(aq)} + 0.5H_{2}O = 0.5Al_{2}Si_{2}O_{5}(OH)_{4}(Kaolinit) + Na^{+}_{(aq)} + 2SiO_{2(aq)}$$

Ähnliche Reaktionen können für die Lösung der Anorthit-Komponente von Plagioklas und von Kalifeldspat formuliert werden (vgl. Kap. 12.2).

Die schon von Schmassmann et al. (1992) beschriebenen gegenüber Steinsalzlösung (und Meerwasser) erhöhten Verhältnisse von Na/Cl und K/Cl in den Buntsandstein-Grundwässern können also konsistent durch zusätzliche Lösung der Albit-Komponente von Plagioklas und von Kalifeldspat aufgrund einer Zufuhr von externem CO₂ erklärt werden. Die Menge an gelöstem Feldspat zeigt dabei deutliche regionale Unterschiede: In den Frischwässern und schwach mineralisierten Grundwässern nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog (Benken, BEN; Böttstein, BOE; Leuggern, LEU; Siblingen, SIB) sind diese Mengen aufgrund der niedrigen TIC_{SAT}-Gehalte und der höheren pH-Werte gering. In den stark mineralisierten und salinen Na-SO₄-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässern west-südwestlich dieser Strukturen (GR1 – GR3, KAI, KAU, RIN, SHA, WEI) weisen die hohen TIC- und CO₂-Gehalte auf ein grosses Potenzial von zusätzlich gelöstem Feldspat hin. Dabei ist zu beachten, dass der Einfluss dieser zusätzlichen Na-Quelle auf das Na/Cl-Verhältnis mit zunehmender Cl-Konzentration kleiner wird (RIN, SHA), was den Unterschied in diesen Verhältnissen zwischen den Na-SO₄-Clund Na-Cl-Typ Grundwässern erklären kann (Fig. 10-17).

Die Herkunft des externen CO₂ ist nicht abschliessend erklärbar. Die meisten Buntsandstein-Grundwässer haben ähnliche $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte von -8.6 ± 1.3 ‰ VPDB mit Ausnahme derjenigen von Böttstein (BOE: $\delta^{13}C_{DIC}$ = -6.3 ‰) und Benken (BEN: $\delta^{13}C_{DIC}$ = -5.8 ‰; Pearson & Balderer 1991, Waber et al. 2002). Die negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte der Grundwässer im Buntsandstein der Nordschweiz können nicht durch Lösung von marinen Karbonatmineralen mit $\delta^{13}C$ -Werten um 0 ‰ (s. Kap. 5) erklärt werden. Die Isotopendaten weisen auch darauf hin, dass sich die Grundwässer der Lokalitäten Leuggern, Kaisten, Riniken und Schafisheim nicht im C- und O-Isotopengleichgewicht mit dem Gesteinskarbonat des Buntsandsteins befinden, wobei hier nur 4 Analysen von Calcit mit $\delta^{13}C$ -Werten von -5.09 ‰ bis -7.68 ‰ VPDB und assoziierten δ^{18} O-Werten von -10.28 ‰ bis -16.90‰ VSMOW vorliegen (Pearson & Balderer 1991).

Ein deutlich negativerer $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert wurde für die Grundwasserprobe von Schafisheim (SHA: -21.2 ‰) gemessen. Dieser wurde von Pearson & Balderer (1991) als möglicherweise durch Bohrspülung kontaminiert und von Schmassmann et al. (1992) als kontaminiert bezeichnet. Dasselbe gilt für ähnlich negative $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte in den Grundwässern des unterlagernden Perms (s. Kap. 11). Übereinstimmend interpretieren Pearson & Balderer (1991) sowie Schmassmann et al. (1992) die negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte als nicht-marinen Ursprungs. Unter Ausschluss des sehr negativen Werts von Schafisheim (und denjenigen aus dem Perm) und aufgrund von Vergleichen zu Grundwässern aus dem süddeutschen Oberrheingraben beschreiben Schmassmann et al. (1992) die TIC- (bzw. CO₂-) reichen Buntsandstein-Grundwässer als mit '*magmatischem CO₂ angereicherte Säuerlinge*'.

Im süddeutschen Oberrheingraben weisen Grundwässer aus dem Buntsandstein, Muschelkalk und Hauptrogenstein in der Tat teilweise deutlich erhöhte TIC- und CO₂-Gehalte auf (z.B. Griesshaber et al. 1992, He et al. 1999, Stober & Bucher 2014). Die Autoren weisen auch auf die unterschiedliche Datenqualität solch gasreicher Grundwässer aufgrund der schwierigen Beprobung hin. Zudem fehlen häufig Isotopendaten und Daten von gelösten Kohlenwasserstoffen, um die Hypothese eines Zuflusses von CO₂ aus dem unterlagernden Kristallin (bzw. aus dem Erdmantel) weiter zu untermauern. Einzig Griesshaber et al. (1992) postulieren aufgrund von He und C-Isotopendaten in Grundwässern aus dem Muschelkalk im Oberrheingraben eine Mantelherkunft für Anteile dieser gelösten Gase in den Grundwässern, insbesondere in der Nähe der Vulkangebiete Eifel, Vogelsberg und Kaiserstuhl. Aufgrund der gemessenen $\delta^{13}C_{CO2}$ -Werte (-25 ‰ bis -5 ‰ VPDB) und der Edelgasdaten wird ein 'magmatisches' Endglied mit $\delta^{13}C_{CO2}$ von < -5 ‰ und ein 'krustales' Endglied mit $\delta^{13}C_{CO2} < -15$ ‰ VPDB modelliert, wobei das krustale Endglied organische Komponenten aufweist (Griesshaber et al. 1992).



Fig. 10-18: Na vs. TIC_{SAT} in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer.

In der Nordschweiz bevorzugen Tolstikhin et al. (1996, 2005, 2011) und Gannibal (2012) dagegen aufgrund von Edelgasdaten von Mineralen, Gesteinen und Grundwasser aus dem Permokarbontrog und dem unterlagernden Kristallin eine Unterbrechung solch tiefgreifender Stoffflüsse in der Nordschweiz. Diese Autoren postulieren für die Edelgase und deren Isotope eine In situ-Produktion in den Lithologien des Permokarbons mit anschliessender vorwiegend diffusiver Umlagerung und Fraktionierung.

In die gleiche Richtung, d.h. auf eine intra-sedimentäre Herkunft für das zugeführte CO₂ in den TIC-reichsten Buntsandstein-Grundwässern, zeigen auch die beobachteten positiven Trends zwischen gelöstem TIC und CH₄ (Fig. 10-5) und die N₂/Ar-Verhältnisse (Fig. 10-20). Auch Schmassmann et al. (1992) heben die ungewöhnlich hohen N₂/Ar-Verhältnisse in den CO₂-reichen Grundwässern hervor. Für die Buntsandstein-Grundwässer weisen sie diesen eine unter-

irdische Produktion 'organischer oder mineralogischer Herkunft' zu. Für die noch höheren Verhältnisse in den Grundwässern des Perms (vgl. Kap. 11) postulieren dieselben Autoren, dass die Grundwässer 'beträchtliche Stickstoff-Anteile enthalten, die wahrscheinlich vorwiegend aus organischem Material, vermutlich aus permokarbonischen Bitumina und Kohlen, freigesetzt worden sind'. Eine solche Herkunft aus organischem Material könnte auch die sehr negativen $\delta^{13}C_{DIC}$ -Werte in der Grundwasserprobe von Schafisheim (SHA) erklären, falls diese Werte in Mehrfachproben nicht nur auf Kontamination mit Bohrspülung zurückzuführen wären.



Fig. 10-19: Na vs. pH bei Calcit-Sättigung in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer.

Aufgrund der vorliegenden Daten kann die Herkunft des externen CO₂ also nicht abschliessend geklärt werden. Zudem scheint die Herkunft des externen CO₂ auch regional unterschiedlich zu sein. So treten die höchsten TIC- und CO₂-Gehalte in den Na-Cl-Typ Grundwässern von Riniken (RIN) und Schafisheim (SHA) auf, wo der Buntsandstein über dem (RIN) oder nahe am (SHA) Permokarbon liegt. Diese Grundwässer weisen sehr lange mittlere Verweilzeiten und eine externe, mehrheitlich aus dem Permokarbon stammende Herkunft der Salinität auf. Ebenfalls westlich der Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung treten intermediäre, gegen den Oberrheingraben hin zunehmende TIC- und CO₂-Gehalte in den Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässern auf (Proben GR1 – GR3, KAI, KAU). Die niedrigsten TIC- und CO₂-Gehalte treten nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog (Proben BEN, BOE, LEU, SIB) auf, wo der Buntsandstein direkt dem Kristallin aufliegt. Sicher ist, dass west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog ein deutlich grösserer Zustrom von CO₂ und gelösten Stoffen (und eventuell freien Gasen) in die Grundwässer des Buntsandsteins erfolgte als nordöstlich dieser Strukturen.



 $\label{eq:Fig. 10-20: N_2/Ar vs. TIC_{SAT} in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer. \\ Das N_2/Ar-Verhältnis von Luft ist 83.6.$

Eine Wechselwirkung mit den unter- und überlagernden Lithologien wird auch durch die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse und die totalen Sr-Konzentrationen in den Grundwässern des Buntsandsteins angezeigt. Die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse fallen in einen engen Bereich von 0.7146 – 0.7163 und sind deutlich radiogener als dieselben Verhältnisse in Grundwässern aus dem Muschelkalk (vgl. Kap. 9) und in den Buntsandstein-Grundwässern von Leuggern (LEU) und Weiach (WEI), ähnlich denjenigen von darunter liegenden Kristallin-Grundwässern (Matter et al. 1987b, 1991). Die in den Grundwässern gemessenen ⁸⁷Sr/86Sr-Verhältnisse überlagern sich auch mit denjenigen von meso- und telogenetischen Calcit-, Anhydrit- und Gipszementen (Fig. 10-21), sind aber deutlich radiogener als eogenetische Zemente (0.7104 – 0.7102; Matter et al. 1991). Zusammen mit den totalen Sr-Konzentrationen ergeben sich für die Entwicklung des Sr-Systems dieselben regionalen Unterschiede, wie für das Karbonatsystem und den gesamten Chemismus der Grundwässer: Die Grundwässer nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung - Permokarbontrog (Proben BEN, BOE, LEU, SIB) weisen niedrige Sr-Konzentrationen von 0.6 ± 0.3 mg/L auf. Die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse dieser Wässer sind konsistent mit einer Lösung der Sr-führenden Karbonat- und SO4-Mineralphasen im Buntsandstein und gegebenenfalls einer kleinen Beimischung von Wasser, welches sich in kristalliner Umgebung entwickelte (Fig. 10-21). Demgegenüber weisen die Buntsandstein-Grundwässer west-südwestlich dieser Strukturen (Proben GR1 – GR3, KAI, KAU, RIN, SHA, WEI) deutlich höhere Sr-Konzentrationen von 12.4 ± 3.8 mg/L auf. Aufgrund von Massenbilanzberechnungen und in Übereinstimmung mit den festgestellten Ungleichgewichten in den C- und O-Isotopen von Karbonat schliessen Matter et al. (1987b, 1991) daraus, dass diesen Buntsandstein-Grundwässern eine Komponente von Calcit- und Gips/Anhydrit-gesättigtem Wasser mit höheren ⁸⁷Sr/86Sr-Verhältnissen wie z.B. im Perm beigemischt ist.

Die S- und O-Isotopenzusammensetzung von gelöstem Sulfat ($\delta^{34}S_{SO4}$ und $\delta^{18}O_{SO4}$) zeigt ebenfalls regionale Unterschiede an. Bei niedrigen SO₄-Gehalten von 155 – 445 mg/L und deutlicher Untersättigung mit allen SO₄-Mineralphasen (vgl. Kap. 10-1) weisen die Grundwässer nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog (Proben BEN, BOE, LEU, SIB) $\delta^{34}S_{SO4}$ -Werte von 14.3 – 16.5 ‰ CD und $\delta^{18}O_{SO4}$ -Werte von 1.3 – 8.7 ‰ VSMOW auf (Fig. 10-22). Demgegenüber haben die Grundwässer mit hohen SO₄-Gehalten von 1'855 – 6'235 mg/L west-südwestlich dieser Strukturen (Proben RIN, SHA, WEI) an den schweren Isotopen angereicherte $\delta^{34}S_{SO4}$ -Werte von 17.9 – 18.9 ‰ CD und $\delta^{18}O_{SO4}$ -Werte von 13.5 – 15.1 ‰ VSMOW und sind an Gips, Anhydrit, Cölestin und Baryt gesättigt oder fast gesättigt. Das Grundwasser von Kaiseraugst (Probe KAU) weist trotz seines hohen SO₄-Gehaltes (5'207 mg/L) einen etwas weniger hohen $\delta^{34}S_{SO4}$ -Wert auf (14.9 ‰ CD), wobei aber der $\delta^{18}O_{SO4}$ -Wert (14.2 ‰ VSMOW) im Bereich der anderen Grundwässer mit hohem SO₄-Gehalt ist.

Die $\delta^{34}S_{SO4}$ - und $\delta^{18}O_{SO4}$ -Wertepaare von gelöstem Sulfat in den Grundwässern von Benken, Böttstein, Leuggern und Siblingen, wo der Buntsandstein direkt dem verwitterten Kristallin auflagert, überlappen mit denjenigen von Kristallin-Grundwässern (vgl. Kap. 12). Die von Balderer et al. (1991a) für die Grundwässer von Böttstein (BOE) und Leuggern (LEU) interpretierte Herkunft des Sulfats aus dem Kristallin wird durch die neuen Daten von Benken (BEN) und Siblingen (SIB) unterstützt. In diesen Grundwässern stammt das gelöste Sulfat mehrheitlich aus der Oxidation von Sulfiden (v.a. Pyrit) und den wenigen Sulfaten (v.a. Baryt) im Kristallin. Eine kleine SO₄-Komponente von sedimentärem, evaporitischem Ursprung in den höher SO₄-haltigen Grundwässern von Böttstein und Leuggern kann aber nicht ausgeschlossen werden (Balderer et al. 1991a).



Fig. 10-21: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Sr in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer. Bereich von diagenetischen Mineralen im Buntsandstein von Matter et al. (1987b).



Fig. 10-22: $\delta^{34}S_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{SO4}$ in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer. Bereiche von SO₄-Mineralen von Balderer et al. (1991a) und Bernasconi et al. (2017).

In den Grundwässern mit hohem SO₄-Gehalt von Kaisten, Kaiseraugst, Riniken und Schafisheim, wo der Buntsandstein über (oder nahe) den permischen Sedimenten liegt, weisen die $\delta^{34}S_{SO4}/\delta^{18}O_{SO4}$ -Wertepaare von gelöstem Sulfat auf eine Herkunft von evaporitischem Sulfat hin (Balderer et al. 1991a). Die Sulfatisotope dieser Grundwässer überlagern sich mit denjenigen von diagenetischen SO₄-Mineralphasen im Buntsandstein (Bernasconi et al. 2017) aber auch mit denjenigen von SO₄-Mineralphasen aus dem darüber liegenden Röt (oberster Buntsandstein bzw. oberste Dinkelberg-Formation) und Muschelkalk (ausgenommen Kaiseraugst, KAI; Fig. 10-22). Aufgrund der hohen SO₄-Gehalte wird für diese Grundwässer der grösste Anteil von Sulfat als aus den überlagernden Evaporitgesteinen stammend interpretiert (Balderer et al. 1991a).

Zusammenfassend weisen die Grundwässer im Buntsandstein nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog, wo der Buntsandstein direkt dem Kristallin auflagert (Benken, BEN; Böttstein, BOE; Leuggern, LEU und Siblingen, SIB), und west-südwestlich dieser Strukturen, wo der Buntsandstein auf oder nahe den permischen Sedimenten liegt (Grenzach GR1 – GR3; Kaisten, KAI; Kaiseraugst, KAU; Riniken, RIN; Schafisheim, SHA; Weiach, WEI) eine unterschiedliche Entwicklung auf.

Buntsandstein-Grundwasser nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog ist schwach mineralisiertes Frischwasser meteorischen Ursprungs und erreichte seine Mineralisation mit Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen im Buntsandstein und Kristallin. Die Grundwässer sind im Gleichgewicht mit Calcit, Quarz und Baryt, aber untersättigt an allen Sulfatmineralphasen. Mehrere Hauptbestandteile sind mehrheitlich allochthonen Ursprungs (Na, K, Cl, SO₄, Li, He, Ar) und stammen aus dem unterlagernden Kristallin. Aufgrund der Beziehungen von radiogenen und stabilen Isotopen und Edelgas-Infiltrationstemperaturen haben diese Grundwässer lange mittlere Verweilzeiten und sind mit Ausnahme des Grundwassers in Böttstein während kälteren klimatischen Bedingungen vor dem letzten glazialen Maximum infiltriert. Das Grundwasser von Böttstein weist eine mittlere ¹⁴C-Verweilzeit von 7'000 – 9'000 Jahren auf. Kleine regionale Unterschiede dürften vor allem auf unterschiedliche Verbundenheit mit den Kluftnetzwerken im Kristallin und dem gegenüber diesen Fliesswegen infolge unterschiedlicher diagenetischer Zementation geringeren Fluss im Buntsandstein selbst zurückzuführen sein.

Buntsandstein-Grundwässer west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog sind stark mineralisiert bis salin und weisen eine Mineralisation auf, welche einerseits von den darüber liegenden Evaporiten und andererseits von den unterlagernden permischen Lithologien und Porenwässern beeinflusst ist. Grundwässer in grosser Tiefe und direkt über den permischen Lithologien (Riniken, Schafisheim, teilweise auch Weiach) weisen nicht mehr heutige meteorische Isotopensignaturen auf. Die radiogenen und stabilen Isotope und die Edelgas-Infiltrationstemperaturen ergeben sehr lange mittlere Verweilzeiten im Bereich von mehreren Hunderttausenden von Jahren. Gegen Norden in Richtung Exfiltration der Buntsandstein-Grundwässer aus dieser Region nehmen die mittleren Verweilzeiten zwar ab, sind aber immer noch im Bereich von > 20'000 Jahren. All diese Grundwässer sind im Gleichgewicht mit Calcit, Quarz und auch im oder nahe dem Gleichgewicht mit den Sulfatmineralen Anhydrit, Gips, Cölestin und Baryt. Die meisten Hauptbestandteile sind mehrheitlich allochthonen, sedimentären Ursprungs (Na, Li, B, Cl, TIC, He, Ar, N2) und stammen entweder aus dem unterlagernden Perm oder (weniger wahrscheinlich) aus den überlagernden Evaporiten. Erstere Herkunft wird durch die erhöhten Gehalte an N2 und stark erhöhten N2/Ar-Verhältnisse unterstützt, wobei N2 mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem Abbau von organischem Material in permischen und karbonischen Sedimenten stammt, wie das auch von Schmassmann et al. (1992) vermutet wird. Charakteristisch für die Bundsandstein-Grundwässer in dieser Region sind auch die stark erhöhten Gehalte an Edelgasen und gelöstem CO₂ und deren Auswirkungen auf die Mineralisation, welche nur durch eine externe Herkunft dieser Gase aus tiefer gelegenen Lithologien erklärt werden können.

11 Permokarbon

Eingelassen in das kristalline Grundgebirge ist der von NE nach SW verlaufende Nordschweizer Permokarbontrog (NPT) mit seinen Randzonen und Trogschultern eine prägende Struktur des Grundgebirges in der Nordostschweiz (vgl. Fig. 11-1). Aufgrund von seismischen und geologischen Daten kann der NPT in einen West- und Ost-Trog unterteilt werden, wobei die Übergangszone östlich des unteren Aaretals im Raum Unterendingen liegt (Naef & Madritsch 2014). Der Trog mit seinen Rand- und Schulterzonen entwickelte sich während mehreren tektonischen Phasen während des Oberkarbons bis ins Perm (vgl. Naef & Madritsch 2014). Dabei wurden mehrere Hundert Meter mächtige, ausschliesslich kontinentale Sedimentserien abgelagert, welche generell von NE nach SW zunehmen (Matter 1987, Matter et al. 1987a, 1988a; vgl. Kap. 11.1).

Die hydrologische Einheit Permokarbon umfasst die gesamten Sedimentablagerungen aus dem Perm und dem Karbon. Hydrochemische Daten von Grundwässern aus dem Permokarbon sind aus dem Tafeljura (3 Lokalitäten) und dem Molassebecken (1 Lokalität) vorhanden und mit einer Ausnahme auf die Einheiten des Perms (Rotliegend) beschränkt (vgl. Tab. 11-1 und Beil. 11.1). Aus dem Untersuchungsgebiet liegen gegenüber früheren Arbeiten (Pearson et al. 1989, 1991, Schmassmann et al. 1992) eine neue Probe aus dem Perm bei Mumpf und Salinitätsangaben über Formationswasser im Oberkarbon aus 'fracking-tests' in der Explorationsbohrung Weiach-2 (W. Leu, schriftliche Mitteilung vom 18.04.2018) vor. In Mumpf wurde artesisch austretendes, salines Grundwasser (TDS 18-19 g/L) schon 1898 in einer Kohleprospektionsbohrung in rund 181 m Tiefe im Unteren Schuttfächer des Rotliegend angetroffen und auf seine Hauptbestandteile analysiert, welche in Schmassmann et al. (1992) dokumentiert sind. In einer 2009 bei Mumpf abgeteuften EWS-Bohrung wurde in 187 m Tiefe im Unteren Schuttfächer des Rotliegend artesisch gespanntes, salines Thermalwasser (23 °C, TDS 14.6 g/L) mit einer Schüttung von ca. 600 L/min angetroffen (Burger 2011, Pietsch 2015) und auf seine chemische und isotopische Zusammensetzung hin analysiert (Heidinger et al. 2012). Das Thermalwasser dringt hier entlang eines NNE-SSW verlaufenden Störungssystems des Oberrheingrabens auf (Pietsch 2015). Vom Thermalwasservorkommen in Engerfeld bei Rheinfelden liegt aus einer ebenfalls artesisch gespannten Störungszone im Rotliegend (Ryf 1984) keine Analyse vor, dafür aus dem unterlagernden kristallinen Grundgebirge (vgl. Kap. 12).

Bezüglich Kontamination mit Bohrspülung liegen von den Beprobungsintervallen in den Sedimentgesteinen des Rotliegend aus der Bohrung Kaisten (KAI) und dem artesisch ausfliessenden Grundwasser in der EWS-Bohrung Mumpf (MUM) einwandfreie Analysedaten vor. Demgegenüber wurden gewisse chemisch nicht konservative Parameter der Analysen von Grundwässern aus den mit Frischwasser gebohrten Intervallen der Bohrung Weiach (Proben WEI-18 und WEI-19) und aus den mit einer Salzsole gebohrten Intervallen der Bohrung Riniken (Proben RIN-5b und RIN-6) für die festgestellte Kontamination korrigiert bzw. als nicht belastbar bezeichnet (Pearson et al. 1989).

Aufgrund der Verbreitung des Permokarbontrogs (vgl. Fig. 11-1 und Beil. 11.1) liegen alle Grundwasservorkommen in den Sedimenten des Rotliegend west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog. Die Beprobungstiefen variieren dabei von rund 187 m bis zu 1'408 m unter der Oberfläche.

Im Folgenden werden aufgrund ausgewählter und qualitätsgeprüfter Analysen die wichtigsten Eigenschaften der Grundwässer aus den Einheiten des Perms in Bezug auf ihre regionale Verbreitung zusammengefasst. Die Beschreibung und Interpretation stützt sich auf für Bohrspülungskontamination korrigierte Analysen ab und lehnt sich an die Interpretation von Schmassmann et al. (1992), Pearson et al. (1991) und Heidinger et al. (2012) an.

Tab. 11-1: Lokalitäten und Herkunft der Daten für Grundwässer aus dem Permokarbon

Qualität der Daten: gut = alle Parameter für Interpretation geeignet; mit Vorbehalt (m.V.) = chemisch konservative Elemente und Isotope für Interpretation geeignet, reaktive Elemente und Isotope nur semiquantitativ; kontaminiert (kont.) = nicht für Interpretation geeignet; bei der Bohrung WEI-2 handelt es sich um gefördertes Wasser nach einem Fracking-Test (W. Leu, schriftl. Mitteilung 2018).

Lokalität	Ort	Stellen- code	Probe	Lagekooi	rdinaten	Strati- graphie	Entnahme- tiefe	Datum	Referenz	Dater	sätze	Perim	eter	Daten- qualität
	(Kanton (CH))			Rechts- wert	Hoch- wert		[m]			neu ergänzt	bis 2002 berück- sichtigt	inner- halb	ausser- halb	
Tafeljura inkl. Vorfaltenzone)														
Kaisten: Sondierbohrung	Kaisten (AG	KAI	KAI-2	644641	265624	Rotliegend	276 - 292.5	01.03.1984	NTB 91-30		×	×		gut
Mumpf: EWS-Bohrung	Mumpf (AG)	MUM	MUM			Rotliegend	187	23.02.2010	Heidinger et al. 2012	×		×		gut
Riniken: Sondierbohrung	Riniken (AG)	RIN	RIN-5b	656604	261900	Rotliegend	958.4 - 972.5	04.10.1983	NTB 91-30		×	×		m.V.
Riniken: Sondierbohrung	Riniken (AG)	RIN	RIN-6	656604	261900	Rotliegend	977 - 1'010	02.11.1983	NTB 91-30		×	×		m.V.
Molassebecken														
Weiach: Sondierbohrung	Weiach (ZH)	WEI	WEI-18	676750	268620	Rotliegend	1'401.1 - 1'415.7	15.06.1984	NTB 91-30		×	×		m.V.
Weiach: Sondierbohrung	Weiach (ZH)	WEI	WEI-19	676750	268620	Rotliegend	1'109.2 - 1'123.8	28.06.1984	NTB 91-30		×	×		m.V.
Weiach: Explorationsbohrung	Weiach (ZH)	WEI-2		676750	268620	Stefanium	1'782 - 1'800	05.06.2004	Leu (schriftl. Mitt. 2018)	×		×		kont.
Weiach: Explorationsbohrung	Weiach (ZH)	WEI-2		676750	268620	Stefanium	1'613 – 1'634	16.09.2000	Leu (schriftl. Mitt. 2018)	×		×		kont.

11.1 Hydrogeologie

Perm + Karbon

Bruch vermutet

11.1.1 **Geologischer Hintergrund**

Das kristalline Grundgebirge ist von mächtigen, tektonisch deformierten Permokarbon-Sedimenttrögen durchsetzt, die im Verlauf des Tiefbohrprogramms und reflexionsseismischen Untersuchungen der Nagra entdeckt wurden und in tieferen Bereichen lokal Kohleflöze enthalten (Matter et al. 1987a, 1988a, Peters et al. 1988, Thury et al. 1994). Der im oberen Teil des kristallinen Sockels eingelassene, von NE nach SW verlaufende Nordschweizer Permokarbontrog (NPT) ist die prägende Struktur des Grundgebirges der Region und besteht aus dem zentralen Permokarbontrog sowie dessen Randzonen und Trogschultern (vgl. Fig. 11-1). Der zentrale Permokarbontrog enthält eine lokal mehrere Kilometer mächtige Füllung von vorwiegend klastischen Sedimenten (Green et al. 2013, Naef & Madritsch 2014, Nagra 2014a, Dossier II). Aus den geophysikalischen Daten geht hervor, dass der westliche Teil des Trogs wesentlich grössere Tiefen erreicht als der östliche (Nagra 2014a, Dossier II). Seismische Profile weisen auch auf mögliche ausgedehnte Permokarbonvorkommen südlich des zentralen Trogs hin (Nagra 2014a, Dossier II, Naef & Madritsch 2014).



Synoptische tektonische Karte des Nordschweizer Permokarbontrogs auf Niveau Fig. 11-1: Top Kristallin (vereinfacht nach Naef & Madritsch 2014).

Die Verteilung der Permokarbontröge und ihrer Randzonen (Fig. 11-1) ist für die Rohstoffexploration von Bedeutung. So werden in den Sedimenten der tiefen Tröge Kohlevorkommen vermutet, welche zum Teil auch nachgewiesen wurden (Nagra 2008 und 2014, Dossier II). Die tief versenkten Sedimente des Karbons können auch als Mutter- und/oder Speichergesteine für Kohlenwasserstoffe in Frage kommen. Ebenfalls bisher wenig bekannt ist über ein geothermisches Potenzial im NPT an den Trograndstörungen (vgl. Nagra 2014b, Dossier VII).

Karbonische Sedimente wurden bisher einzig in den Bohrungen Weiach angetroffen. In der Nagra-Bohrung Weiach weisen die Abfolgen des Stephanien eine Mächtigkeit von 572.5 m und überlagernde permische Sedimente des Rotliegend eine solche von 456.4 m auf (Matter et al. 1988a). Teilweise mächtige Abfolgen von Rotliegend-Ablagerungen wurden auch in den Sondierbohrungen Riniken (984 m; Matter et al. 1987a), Kaisten (171.6 m; Peters et al. 1988) und in den Bohrungen Grenzach, Kaiseraugst, Mumpf, Engerfeld bei Rheinfelden, Weiherfeld, Wintersingen, Zuzgen (Matter 1987, Blüm 1987) angetroffen. Auch in der Geothermiebohrung Schlattingen-1 wurden in 1'261 m Tiefe rund 78 m mächtige Sedimente des Rotliegend angetroffen (Albert et al. 2012).

Die bisher nur in den Bohrungen Weiach (WEI, Nagra) und Weiach-2 (WEI-2, Forest-Oil – SEAG⁹) erbohrte Abfolge des Oberkarbons (Stephanien) umfasst kleinzyklische und zwei grosszyklische Sandstein-Tonstein-Serien, die sich gegenseitig abwechseln sowie eine zwischengeschaltete ebenfalls grosszyklische Kohle-führende Serie, welche teilweise von bituminösen Seesedimenten überlagert werden (Matter 1987, Matter et al. 1988a). Die unter vorwiegend tropisch-humidem Klima unterbrochen von trockeneren Phasen abgelagerten, lakustrinen und fluviatilen Sedimente mit aufgearbeiteten Sümpfen und Moorböden zeigen vorwiegend anoxische Bedingungen an mit Ausnahme der obersten rund 120 m, welche auf oxidierende Bedingungen hinweisen (Matter 1987, Matter et al. 1988a). Die verschiedenen Ablagerungsmilieus widerspiegeln sich in stark unterschiedlicher mineralogischer Zusammensetzung der Sedimente im dmund m-Bereich. Auffallend sind dabei die hohen Anteile von Fe²⁺-Karbonaten (Siderit, Ankerit), Plagioklas, die Abwesenheit von Dolomit und Gips/Anhydrit und die stark variablen Tonmineralgehalte (Tab. 11-2). Die Gehalte an organischem Kohlenstoff variieren ebenfalls stark, sind durchschnittlich gegenüber anderen Lithologien erhöht und erreichen in den bituminösen und Kohle-führenden Horizonten bis zu rund 35 Gew.-% (Tab. 11-2).

Bei den kontinentalen Sedimenten des permischen Rotliegend handelt es sich vorwiegend um fluviatile Ablagerungen, welche als mächtige Obere und Untere Alluviale Schuttfächer von einer lakustrinen Playa-Sedimentabfolge unterbrochen werden (Matter 1987, Blüm 1987, 1989). Die im Unteren Schuttfächer von unten gegen oben zunehmende Rotfärbung der Sedimente und das Auftreten von Caliche und Anhydritknollen weisen auf einen Umschwung von einem semi-humiden zu einem ariden bis semi-ariden Klima mit teilweiser Bodenbildung und hoher Evaporation von kleinräumigen Seen und Überschwemmungsebenen hin.

In den Nagra-Bohrungen Weiach, Riniken und Kaisten (Matter et al. 1987a, 1988a, Peters et al. 1988) und der Bohrung Wintersingen bestehen die Sedimente des Rotliegend vor allem aus mässig sortierten, korngestützten Feldspat-Grauwacken, Arkosen und Sand-, Silt- und Tonsteinen, wobei die tonige Matrix post-sedimentär infiltriert wurde (Blüm 1987). Wie im Karbon variert die Mineralogie der untersuchten Gesteinsproben stark, wobei auch regional markante Unterschiede vorhanden sind (Tab. 11-2), welche für die Grundwasserentwicklung von Bedeutung sind. Aufgrund der mehrheitlich oxidierenden Ablagerungsbedingungen sind primäre reduzierende Mineralphasen mehrheitlich abwesend und auf detritische Phasen auf grobkörnigeren Klasten beschränkt.

⁹ Bohrung aus dem Jahr 2000 von Forest Oil – SEAG, s. https://www.ensi.ch/de/technisches-forum/einfluss-vonfracking-auf-sicherheitstechnische-beurteilung/ (18.4.2018).

Tab. 11-2:Mineralogische Zusammensetzung der Sedimente im Perm (Rotliegend) und Karbon
(Stephanien) in der Nordschweiz.

Anzahl Proben n: erster Wert = XRD Gesamtmineralogie-Analysen, zweiter Wert = CS-Mat Analysen, woraus Karbonat- und Schwefelphasen berechnet wurden.

Permokarbon			
Stratigraphie	Perm (Rotliegend) Riniken, Kaisten	Perm (Rotliegend) Weiach	Karbon (Stephanien) Weiach
Referenz	Matter et al. (1987a), Peters et al. (1988)	Matter et al. (1988a)	Matter et al. (1988a)
Lithologie	Feldspat-Grauwacken, Arkosen, Sandsteine, Siltsteine, Tonsteine	Feldspat-Grauwacken, Arkosen, Sandsteine, Siltsteine, Tonsteine	Grob- und Feinsandstein, Siltsteine, Tonsteine, Kohle, Tuffite, Caliche
Mineralogie	n = 102 / 248	n = 24 / 124	n = 48 / 172
Quarz [Gew%]	13 – 55	8 - 52	4 - 70
Kalifeldspat [Gew%]	1 – 30	< 1 - 24	< 1 - 17
Plagioklas [Gew%]	< 1 – 22	< 1 - 17	< 1 - 17
Calcit [Gew%]	< 1 – 79	< 1 - 86	< 1 – 24
Dolomit [Gew%]t	< 1 - 71	0	0
Ankerit [Gew%]	< 1 - 12	< 1 - 8	< 1 – 25
Siderit [Gew%]	< 1 - 1	< 1 – 4	< 1 - 71
Pyrit [Gew%]	< 0.2 - 0.7	< 0.2 - 2.8	< 0.2 - 1.3
Anhydrit [Gew%]	< 1	< 1 - 13	0
Gips [Gew%]	0	0	0
Org. Kohlenstoff	< 0.1 - 0.4	< 0.1 - 15.3	0.1 - 11.3
Org. C in Kohle-/Bitumen- Horizonten [Gew%]			4.2 – 35.3
S total [Gew%]	< 0.1 - 0.4	< 0.1 - 6.7	< 0.1 - 0.8
Tonmineralgehalt [Gew%]	18 - 80	13 – 90	22 - 87
Tonminerale	Ill > ML > Kaol \approx Chl	$Kaol \approx Ill > ML \approx Chl$	Ill > Kaol > ML = Chl
Diagenetische Phasen	Calcit, Quarz, Hämatit, Illit, Kaolinit lokal: Kalifeldspat, Ankerit, Siderit	Calcit, Quarz, Hämatit, Anhydrit, Tonminerale lokal: Kalifeldspat, Ankerit	Calcit, Siderit, Ankerit, Quarz, Tonminerale lokal: Kalifeldspat, Sulfide
Kluftminerale	Dolomit, Ankerit, Calcit	Calcit, Pyrit, Quarz Tonminerale	

Diagenetisch wurden in spezifischen Horizonten Pyrit und reduzierte Fe²⁺-Karbonate gebildet. Solche reduzierende Mineralphasen sind häufiger in den permischen Sedimenten vorhanden, wo diese die stark reduzierenden karbonischen Sedimente überlagern, wie das in der Bohrung Weiach der Fall ist (Tab. 11-2). Sie weisen damit zumindest für die diagenetische Überprägung auf eine Beeinflussung der permischen Sedimente durch die unterlagernden karbonischen Sedimente hin. Weitere auffallende regionale Unterschiede betreffen den anwesenden Dolomit in Riniken und Kaisten, während dieser in Weiach fehlt. Dagegen kommt in den obersten Einheiten des Perms in Weiach regelmässig Anhydrit vor, während dieser in Kaisten und Riniken fehlt (Tab. 11-2). Zumindest gewisse Horizonte im Perm von Weiach sind zudem reich an organischem Kohlenstoff (bis 15.3 Gew.-%), während solcher in Kaisten und Riniken nicht oder nur in sehr geringen Mengen vorhanden ist. Die Tonmineralgehalte sind zwar ähnlich an allen drei Lokalitäten, die individuellen Proportionen der Tonminerale aber unterschiedlich (Tab. 11-2). Die Unterschiede dürften unter anderem mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen der Gerölle in den klastischen Sedimenten zusammenhängen: In Weiach sind dies vorwiegend granitische Komponenten, während in Kaisten, Riniken und Mumpf beträchtliche Anteile von dunklen Gneisen und vulkanischen Geröllen auftreten (Blüm 1989). Die Verwitterung solch unterschiedlich zusammengesetzter Klasten hat auch einen Einfluss auf die Wasserzusammensetzung. Diagenetische Mineralphasen beinhalten Calcit, Quarz, Illit, Kaolinit, Hämatit und lokal Kalifeldspat, Ankerit, Siderit, Pyrit und Tonminerale (Matter et al. 1987a, 1988a, Peters et al. 1988). Als Kluftfüllungen finden sich Dolomit, Ankerit und eisenarmer Calcit, welche alle unter höheren Temperaturbedingungen (86 - 140 °C) als den heutigen gebildet wurden (Matter et al. 1987a). Ein Charakteristikum der permischen Sedimente sind die in allen untersuchten Vorkommen auftretenden sogenannten Reduktionshöfe, in welchen redoxsensitive Elemente angereichert sind (Hofmann 1990).

11.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

Die Sedimente des Oberkarbons sind aufgrund ihrer diagenetischen Zementation hydraulisch generell gering durchlässig und in der Nagra-Bohrung Weiach gab es keine Zuflüsse von Grundwasser, welche beprobt werden konnten. Die feinklastischen Gesteine des Oberkarbons weisen in dieser Bohrung gemessene hydraulische Durchlässigkeiten von 6×10^{-11} m/s bis 1×10^{-12} m/s auf, wobei bewusst nur durchlässigere Horizonte getestet worden sind (Nagra 1989). In der Explorationsbohrung Weiach-2 konnten nur mittels hydraulischer Stimulierung ('fracking') Anteile von stark kontaminiertem Formationswasser gefördert werden (W. Leu, schriftl. Mitt. vom 18.04.2018). Aufgrund der hohen Anteile an organischem Material und dessen Umwandlung sowie ihrem advektiv kaum oder nicht zugänglichen Porenwasser haben diese Sedimente aber doch einen Einfluss auf die darüber und darunter liegenden Grundwasservorkommen.

Auch die klastischen Sedimente des Rotliegend sind generell gering durchlässig. In der Nagra-Sondierbohrung Weiach fokussierten die Tests auf die anhand der Bohrkerne und der geophysikalischen Logs identifizierten, potenziell durchlässigen Zonen. Dabei wurden für die beiden Intervalle hydraulische Durchlässigkeiten im Bereich von 10⁻⁷ m/s bestimmt. Aus diesen Intervallen konnte auch Grundwasser entnommen werden (vgl. Tab. 11-1). Für die gesamte Formation werden aber zwei Tests im unteren Teil des Rotliegend mit Werten im Bereich von 10⁻¹⁰ m/s betrachtet (Nagra 1989). Diese geringe Durchlässigkeit ist eine Folge der ausgeprägten diagenetischen Zementation. In den Polymikten Kristallinbrekzien und der Unteren Tonigen Sandstein-Serie des Rotliegend in der Bohrung Riniken wurden für die beiden Intervalle, in denen Grundwasser entnommen werden konnte (Tab. 11-1), hydraulische Durchlässigkeiten von 4×10^{-9} m/s und > 5 × 10⁻⁸ m/s gemessen (Nagra 1990). Insbesondere die Polymikten Kristallinbrekzien liegen hier schlecht zementiert vor (Matter et al. 1987a). Im Intervall mit der höheren Durchlässigkeit trat zwischen 1'003 und 1'005 m Teufe ein grosser Spülungsverlust in mehreren offenen, steil einfallenden Klüften auf (Nagra 1990). Zumindest das in diesem Intervall entnommene Grundwasser (Probe RIN-6, s. unten) ist also an Klüfte gebunden. Die in grösserer Tiefe durchgeführten Tests ergaben alle hydraulische Durchlässigkeiten von $< 10^{-10}$ m/s bis 5×10^{-13} m/s, obwohl die offene Porosität immer noch durchschnittlich 7 Vol.-% beträgt (Nagra 1990). Im gleichen Bereich liegt auch die im Rotliegend der Geothermiebohrung Schlattingen-1 mit Hydrotests bestimmte hydraulische Durchlässigkeit von 1.2×10^{-12} m/s (Reinhardt & Rösli 2013).

Aus den Nagra-Bohrungen Kaisten, Riniken und Weiach gibt es demnach Hinweise auf erhöhte Durchlässigkeiten von $> 10^{-7}$ m/s in diskreten Zonen im Rotliegend des NPT, aus welchen auch Grundwasser beprobt werden konnte. So wurde in der Bohrung Kaisten zwischen 276 und 292 m Teufe ein artesischer Thermalwasserzufluss im Perm angetroffen. Wasserzutritte aus diskreten,

wasserführenden Zonen in den permischen Sedimenten sind auch aus einer EWS-Bohrung in Mumpf bekannt, wo ein Thermalwasser artesisch austritt (Burger 2011, Pietsch 2015). In der Thermalwasserbohrung Engerfeld am Stadtrand von Rheinfelden wurden in der Playa-Serie des Rotliegend beim Durchfahren der Rheinfelden-Störung massive Zutritte von stark gespanntem und stark mineralisiertem Thermalwasser bis 1'000 L/min mit hohen CO₂-Gehalten angetroffen (Ryf 1984, Schmassmann et al. 1984; vgl. Kap. 12). Die Bohrung wurde 7 Jahre balneologisch genutzt und ist heute provisorisch verschlossen (Burger 2011). Zudem gibt es im Mündungsgebiet Aaretal ins Rheintal aus Bohrungen in der Region Leuggern – Koblenz – Rietheim diverse Vorkommen von subthermalen, teils artesischen Grundwässern in sandigen Perm – Buntsandstein-Schichten (vgl. Burger 2011).

Obwohl die Beobachtungsmöglichkeiten limitiert sind, weisen die vorhandenen Untersuchungen auf eine mehrheitlich effektive diagenetische Zementation der klastischen permischen Sedimente hin, so dass diese nicht (bzw. bisher nicht bekannterweise) als homogen-poröse Wasserleiter zu funktionieren scheinen, obwohl sie durchaus auch eine erhöhte Porosität aufweisen können (s. unten). Dabei scheint das in dieser Porosität enthaltene Porenwasser von sehr hoher Salinität zu sein, wie das durch die mittels hydraulischer Stimulation geförderte Mischung von Formationswasser und Spülungs/Fracking-Fluid in der Explorationsbohrung Weiach-2 angezeigt wird (W. Leu, schriftl. Mitt. 18.04.2018). Die Wasserführung in den permischen Sedimenten scheint vielmehr an diskrete Störungszonen und Klüfte gebunden zu sein, wie das auch für die Lokalität Mumpf interpretiert wird (Pietsch 2015). Die Perm-Sedimente stellen also einen Kluft-Aquifer dar und die Ergiebigkeit ist auf diskrete Zonen limitiert.

Die an Kernproben der Tiefbohrungen Weiach und Kaisten bestimmten Pyknometerporositäten liegen meist zwischen 4 und 19 Vol.-% (Median: 6.6 Vol.-%; Datenkompilation Mazurek 2011). Anderweitig bestimmte Porositätswerte liegen nicht vor.

11.2 Wassertypen und Zusammensetzung

Die Grundwässer aus den Einheiten des Perms sind mit Ausnahme des schwach mineralisierten, generellen Na-SO₄-HCO₃-Typ Wassers aus der Bohrung Kaisten alles saline bis hoch-saline Na-Cl-Typ Wässer. Die Art der Mineralisation und die total gelösten Stoffe (TDS) hängen von der geographischen Lage, der Entnahmetiefe und der Mächtigkeit der permokarbonischen Ablagerungen ab (Tab. 11-1, Beil. 11.2).

Mit nur gerade 1.6 g/L TDS stellt das schwach mineralisierte Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser aus der Bohrung Kaisten (Probe KAI-2) das am geringsten mineralisierte Grundwasser aus dem Perm dar. An dieser Lokalität liegt das Perm mit einer Mächtigkeit von 171.6 m direkt auf dem Kristallin (Peters et al. 1988). Das schwach mineralisierte Grundwasser unterscheidet sich von den Na-Cl-Typ Grundwässern durch seine relativ zu Cl erhöhten Gehalte an SO₄, Karbonat-Alkalinität, F, Na und K (Fig. 11-2 und 11-3). Das ³H-freie Grundwasser weist bei Calcit-Sättigung einen pH-Wert von 7.60 auf und hat einen hohen TIC_{SAT}-Gehalt von 6.8 mmol/L bei einem CO₂-Partialdruck von log $P_{CO2} = -2.05$. Unter diesen Bedingungen ist das Perm-Grundwasser von Kaisten untersättigt an Dolomit und Magnesit. Aufgrund des vor Ort gemessenen Redoxpotenzials (Eh_{SHE} = 40 mV), den aus gemessenen Redoxpaaren As^V/As^{III} und CO₂/CH₄ berechneten Redoxpotenzialen (Eh_{SHE} = -0.01 bis -245 mV) und dem gelösten Fe²⁺ ergibt sich aber eine Übersättigung an Siderit. Das Grundwasser ist deutlich untersättigt an Gips, Anhydrit und Cölestin und im Gleichgewicht oder leicht übersättigt mit Baryt, Fluorit und Quarz.

Lokalität	Stellen-	Probe	TDS	Chem. Wessentur	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme-
	coue		[mg/L]	(Jäckli 1970)	in Figuren	[]	ΓU]	uatum
Tafeljura (inkl. Vorfalter	nzone)							
Kaisten: Sondierbohrung	KAI	KAI-2	1'608	<u>Na-SO4</u> -HCO3- (Cl)	Na-SO ₄ -HCO ₃	0.7	0.3	01.03.1984
Mumpf: EWS-Bohrung	MUM	MUM	14'572	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	< 0.6		23.02.2010
Riniken: Sondierbohrung	RIN	RIN-5b	15'731	<u>Na-Cl</u> -(SO ₄)	Na-Cl	< 1.1		04.10.1983
Riniken: Sondierbohrung	RIN	RIN-6	19'635	<u>Na-Cl</u> -(SO ₄)	Na-Cl	2.6	1	02.11.1983
Molassebecken								
Weiach: Sondierbohrung	WEI	WEI-18	97'726	<u>Na</u> -Ca- <u>Cl</u>	Na-Cl	6.4	0.9	15.06.1984
Weiach: Sondierbohrung	WEI	WEI-19	37'267	<u>Na</u> - <u>Cl</u> -(SO ₄)	Na-Cl	2.2	0.6	28.06.1984
Explorationsbohr. Weiach	WEI-2		~ 120'000	<u>Na</u> -Ca- <u>Cl</u>	_			05.06.2004
Explorationsbohr. Weiach	WEI-2		~ 120'000	<u>Na</u> -Ca- <u>Cl</u>	_			16.09.2000

Tab. 11-3: Charakterisierung der Grundwässer aus dem Permokarbon.

In der EWS-Bohrung Mumpf wurde das Kristallin zwar nicht erbohrt, das Perm dürfte aber auch hier direkt auf dem Kristallin liegen (z.B. Pietsch 2015). Das aus den Unteren Schuttfächern im Jahr 2010 aus einer Tiefe von 187 m artesisch austretende, saline Wasser (Probe MUM) weist eine Mineralisation von 14.6 g/L auf und ist vom generellen Na-Cl-Typ (Heidinger et al. 2012). Das im Jahr 1889 beprobte saline Grundwasser aus 181 m Tiefe in der nahe gelegenen Prospektionsbohrung Mumpf war ebenfalls vom Na-Cl-Typ und weist eine leicht höhere Mineralisation von 17.9 – 18.9 g/L auf (Schmassmann et al. 1992). Das 2010 aus der EWS-Bohrung von Mumpf beprobte saline Grundwasser fällt gegenüber den anderen Na-Cl-Typ Grundwässern aus dem Perm durch niedrigere Verhältnisse von Na/K, Na/Cl und SO4/Cl und hohe Gehalte an Li, F, B und TIC auf. Es nimmt damit eine Mittelstellung zwischen dem schwach mineralisierten Na-SO4-HCO3-Typ Wasser von Kaisten und den hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässern von Weiach ein (Fig. 11-2 und 11-3). Das Grundwasser ist ³H-frei und weist bei Calcit-Sättigung einen sauren pH-Wert von 6.45, einen TIC-Gehalt von 18.8 mmol/L und einen assoziierten hohen log Pco2-Wert von -0.72 auf. Bei diesen Bedingungen ist das Grundwasser untersättigt an allen anderen Karbonat- und auch an allen Sulfat-Mineralphasen. Es ist aber im Gleichgewicht mit Fluorit und leicht übersättigt an Quarz. Das Grundwasser weist ein vor Ort gemessenes Redoxpotenzial EhsHE = 12 mV auf und dürfte aufgrund des gemessenen CH_4 -Gehalts unter In situ-Bedingungen von reduzierendem Charakter sein.

Ähnlich saline Na-Cl-Typ Grundwässer wie in der Prospektionsbohrung Mumpf finden sich in der Bohrung Riniken (Proben RIN-5b und RIN-6; TDS = 15.7 - 19.6 g/L), wo bis zur Endteufe der Bohrung auf 1'801 m u.GOK insgesamt 984 m permische Sedimente durchfahren wurden, ohne das Karbon oder Kristallin erreicht zu haben (Matter et al. 1987a). Gegenüber dem ähnlich salinen Grundwasser aus der EWS-Bohrung Mumpf fallen vor allem die höheren Gehalte an SO₄, Na und Sr und deutlich geringeren Gehalte an Li, K und F auf (Fig. 11-2). Unter In situ-Bedingungen sind beide Grundwässer aus dem Perm in Riniken ³H-frei und im Gleichgewicht mit Calcit. Sie weisen saure pH-Werte (pH = 6.18 - 6.41), sehr hohe TIC_{SAT}-Gehalte (10.5 – 19.3 mmol/L) und assoziierte CO₂-Partialdrücke von log P_{CO2} von -0.70 bis -0.29 auf. Unter diesen Bedingungen sind die Grundwässer im Gleichgewicht mit geordnetem Dolomit, Cölestin, Baryt und Quarz, übersättigt (Probe RIN-5b) und untersättigt (Probe RIN-6) an Siderit und untersättigt an Gips, Anhydrit und Fluorit. Beide Proben weisen entsprechend ihren vor Ort gemessenen oder aus Redoxpaaren berechneten Redoxpotenzialen unter In situ-Bedingungen einen reduzierenden Charakter auf (Eh_{SHE} = -0.18 bis -345 mV).

Die am höchsten mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer finden sich im Perm der Nagra-Bohrung Weiach (Proben WEI-18 und WEI-19, TDS = 37.3 - 97.7 g/L), wo nach 484 m Rotliegend rund 545 m Karbon erbohrt wurde. Die Mineralisation nimmt dabei mit zunehmender Tiefe von der Probe WEI-19 zu WEI-18 zu und letztere ist als eigentlicher Na-Ca-Cl-Typ zu charakterisieren (Tab. 11-3). In der Explorationsbohrung Weiach-2 dürfte zwischen 1'782 – 1'800 m Teufe im Karbon (Stephanien) ein noch höher mineralisiertes Formationswasser vom gleichen Na-Ca-Cl-Typ, aber mit deutlich mehr als 100 g/kg_{H20} gelösten Stoffen, also eine eigentliche '*Brine*', vorliegen. Die Wasserprobe weist Konzentrationen von rund 28 g/kg_{H20} Na, 15 g/kg_{H20} Ca, 2 g/kg_{H20} Mg und 72 g/kg_{H20} Cl auf. Der Gehalt an SO4 dürfte dabei im niedrigen mg/kg_{H20}-Bereich liegen, wobei der durch Zusatzstoffe kontaminierte Gehalt an gelöstem Kohlenstoff auch eine gewisse SO₄-Reduktion nicht ausschliessen lässt. Trotz der nicht korrigierbaren Kontamination scheint es sich bei diesem Formationswasser im Karbon (Stephanien) von Weiach um eine ähnlich hoch mineralisierte '*Brine*' zu handeln, wie sie z.B. im Muschelkalk der Erdölbohrung Pfaffnau im Molassebecken angetroffen wurde (vgl. Kap. 9).



Fig. 11-2: Schoeller-Diagramm der Grundwässer aus dem Perm des Molassebeckens (links) und des Tafeljuras (rechts).



Fig. 11-3: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus dem Perm.



Fig. 11-4: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Perm.



Fig. 11-5: Cl in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Perm.

11.3 Infiltrationsbedingungen

Die Grundwässer aus dem Perm lassen sich aufgrund ihrer $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare in drei Gruppen einteilen.

Das schwach mineralisierte Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser in ca. 284 m Tiefe im Perm von Kaisten (Probe KAI-2) weist δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte von -10.36 und -73.5 ‰ VSMOW auf und kommt sowohl auf die Globale als auch auf die Lokalen Meteorischen Wasserlinien zu liegen (Fig. 11-6). Sowohl die δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte als auch die Edelgas-Infiltrationstemperatur von 3.6 \pm 0.6 °C überlappen mit denjenigen des darüber liegenden Grundwassers im Buntsandstein. Zusammen mit der δ^{2} H-Höhenbeziehung und der Edelgas-Infiltrationstemperatur interpretieren Rauber et al. (1991a) für dieses Perm-Grundwasser ähnlich wie für das darüber liegende Buntsandsteinwasser eine Infiltration im Schwarzwald, welche aufgrund der ¹⁴C-Aktivität vor dem letzten glazialen Maximum stattgefunden hat (vgl. Kap. 11.4).



Fig. 11-6: δ^2 H vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Perm.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien für die Nordschweiz (NCH-MWL) und Südschwarzwald (S-SW-MWL) von Kullin & Schmassmann (1991), diejenige der Region Jura-Ost (JO-MWL) von Tang (2018) und der Bereich rezenter, oberflächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010).

Die zweite Gruppe wird durch die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer im Perm von Riniken (Proben RIN-5 und RIN-6b) und Mumpf (Probe MUM) dargestellt. Sie weisen an ¹⁸O und ²H angereicherte Isotopenverhältnisse auf und kommen rechts der Globalen und den Lokalen Meteorischen Wasserlinien zu liegen (Fig. 11-6). Die $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Wertepaare dieser Grundwässer können nicht mehr durch einen einzelnen Prozess wie andere klimatische Bedingungen, Infiltration von evaporiertem (Meer)wasser, Verdünnung von Meerwasser oder Mineralreaktionen erklärt werden (Balderer et al. 1991b), wie das auch aus der Beziehung zwischen den total gelösten Stoffen (TDS) und den δ^{18} O-Werten ersichtlich wird (Fig. 11-7). Weiter können die im Grundwasser von Mumpf beobachteten, gegenüber den höher mineralisierten Perm-Grundwässern von Riniken angereicherte ¹⁸O-Werte aufgrund dieser Beziehung nicht in einen direkten Zusammenhang gebracht werden und weisen auf eine unterschiedliche Entwicklung hin. Dies wird auch durch die aus den Edelgasgehalten abgeleiteten Infiltrationstemperaturen angezeigt. Für die höher mineralisierte Probe RIN-6 aus einer Tiefe von ca. 993 m im Rotliegend von Riniken ergibt sich eine Edelgas-Infiltrationstemperatur von rund 17.9 ± 1.8 °C. Rauber et al. (1991a) mahnen aber wegen den hohen Gasgehalten und der angezeigten sehr langen mittleren Verweilzeit im Untergrund (vgl. Kap. 11.4) zur Vorsicht bezüglich einer Überinterpretation dieser Temperatur. Für das saline Perm-Grundwasser aus der EWS-Bohrung Mumpf berechnen Heidinger et al. (2012) eine Edelgas-Infiltrationstemperatur von rund 5.9 ± 1.8 °C, also deutlich tiefer als diejenige für das Perm-Grundwasser aus Riniken und auch gegenläufig zu den vorhandenen Beziehungen in den δ^{18} O- und δ^{2} H-Werten.



Fig. 11-7: Mineralisation (TDS) vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Perm.

Die dritte Gruppe wird durch die hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Perm in Weiach gebildet (Proben WEI-18 und WEI-19; Fig. 11-6). Diese Grundwässer weisen die am stärksten an ¹⁸O und ²H angereicherten Isotopensignaturen auf, welche aber weniger weit weg von der globalen Wasserlinie zu liegen kommen als die Grundwässer von Riniken und Mumpf. Balderer et al. (1991b) interpretieren diese Grundwässer als (mehrheitlich) meteorischen Ursprungs. Interessant erscheint, dass sich die Isotopenzusammensetzung beider Proben trotz dem grossen Unterschied in der Mineralisation kaum unterscheidet. Dies könnte dahingehend interpretiert werden, dass der Einfluss von Mineralreaktionen auf diese Perm-Grundwässer zu wenig gross ist, um primär etablierte klimatische Signaturen deutlich zu verändern. Demgegenüber ist ein Einfluss von Meerwasser auf die beobachtete Isotopenzusammensetzung der Grundwässer im Perm von Weiach auszuschliessen (Fig. 11-7). Die für die niedriger mineralisierte Probe WEI-19 berech-

nete Edelgastemperatur von 27.6 ± 6.2 °C darf angesichts der hohen Gasgehalte und angezeigten sehr langen mittleren Verweilzeit im Untergrund (vgl. Kap. 11.4) wiederum nicht überbewertet werden, ist aber konsistent mit einer Infiltration dieses Wassers unter deutlich wärmeren Klimabedingungen als den heutigen (Rauber et al. 1991a).

11.4 Verweilzeit im Untergrund

Alle Grundwässer aus dem permischen Rotliegend sind ³H-frei bzw. die geringen gemessenen ³H-Aktivitäten sind auf Kontamination mit Bohrspülung zurückzuführen (Tab. 11-4; Pearson et al. 1989). Die Abwesenheit von ³H ist konsistent mit den gemessenen ⁸⁵Kr-Aktivitäten von <1 dpm/mL in den Proben, in denen ⁸⁵Kr gemessen wurde (Tab. 11-4). Die erhöhten ⁸⁵Kr-Aktivitäten in der Grundwasserprobe WEI-19 ist wie das ³H auf Kontamination mit Bohrspülung zurückzuführen (Loosli et al. 1991). Aufgrund der Befunde von ³H und ⁸⁵Kr weisen die vorhandenen Grundwässer aus dem Perm keine natürliche rezente Grundwasserkomponente auf.

Die ³⁹Ar-Aktivität des schwach mineralisierten Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwassers von Kaisten (Probe KAI-2) und der salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Riniken und Weiach (Proben RIN-6 und WEI-19) liegen mit 114 – 270 % modern über derjenigen der Atmosphäre (Tab. 11-4). Die Absenz von ³H und ⁸⁵Kr im In situ-Grundwasser schliesst einen rezenten atmosphärischen Eintrag aus und alles ³⁹Ar in diesen Grundwässern entstammt der Untergrund-produktion (Loosli & Lehmann 1991). Die ³⁹Ar-Aktivitäten der Grundwässer sind höher als die für die Gesteine des Rotliegend unter geschlossenen Bedingungen berechnete Gleichgewichtskonzentration (6.92 – 14.47 Atome/cm³_{Gestein}). Unter Einbezug der Unsicherheiten für die In situ-Produktion (ca. \pm 30 %; Loosli & Lehmann 1991) und der ³⁹År-Messung wird aber für das hochsaline Na-Cl-Typ Grundwasser von Weiach (Probe WEI-19) nahezu ein Gleichgewichtszustand angezeigt (Fig. 11-8). In den Grundwässern von Kaisten (Probe KAI-2) und Riniken (Probe RIN-6) wird die Herkunft des in situ produzierten ³⁹Ar den unterlagernden siliziklastischen Sedimenten des Permokarbons bzw. dem liegenden Kristallin zugeschrieben (Loosli & Lehmann 1991). Im Grundwasser von Weiach (Probe WEI-19) kann das in situ produzierte ³⁹Ar aus den Lithologien, in welchen das Wasser beprobt wurde, stammen. Diese Interpretationen sind konsistent mit den erhöhten 40 Ar/36 Ar-Verhältnissen (Fig. 11-9), den gegenüber luftgesättigtem Wasser um ein Vielfaches höheren ⁴He-Gehalte (Fig. 11-8) und dem Potenzial der Gesteine für In situ-Produktion dieser Isotope.

Die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse der Perm-Grundwässer liegen alle über dem Wert von luftgesättigtem Wasser (295.5 bzw. 298.56; vgl. Kap. 2.5). Sie unterscheiden sich aber deutlich zwischen dem schwach mineralisierten Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser von Kaisten (⁴⁰Ar/³⁶Ar = 308.6; Rauber et al. 1991b) und den höher mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässern (⁴⁰Ar/³⁶Ar > 350). Tendenziell nehmen die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse mit den ⁴He-Gehalten zu (Fig. 11-9). Dies weist auf grosse Anteile von im Untergrund produziertem ⁴⁰Ar_{rad} und ⁴He_{rad} und damit insbesondere für die salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer qualitativ auf eine sehr lange mittlere Verweilzeit im Untergrund hin. Das im vergleichsweise geringer mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwasser von Mumpf vorhandene hohe ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse nicht quantitativ in Verweilzeiten im Untergrund umgesetzt werden können, sondern auch in Zusammenhang mit der geochemischen Entwicklung, d.h. induzierten Mineralreaktionen und Grundwasser-Mischung, interpretiert werden müssen (vgl. Kap. 11.5).

n Pearson et al. (1991) mit Ausnahme derjenigen von Mumpf (Heidinger et al. 2012). Daten in kursiv bhrspülung. MVZ: Mittlere Verweilzeit im Untergrund; EM: Exponentialmodell; In situ $P_{\cdot} = In$ situ-sewerte in Klammern <i>kursiv</i> werden aufgrund mangelnder Qualität (stark kontaminiert) nicht oder nur	
ne derjeniger zeit im Unte aufgrund m	-
nit Ausnahm ere Verweilz <i>trsiv</i> werden	-
al. (1991) n MVZ: Mittle lammern <i>ku</i>	-
ı Pearson et hrspülung. Ì ewerte in K	-
Proben von srs mit Bol ng. Analys	-
ən für alle l Jrundwasse Bohrspülu	-
Verweilzeit les In situ-C iination mit ntigt.	-
ungen der ^v umination c = Kontam berücksich	
aten und Abschätzn erweisen auf Konta roduktion; BS kont. uit Vorbehalt weiter	

	DCI NCV21	cuug.																		
Lokalität	Stellen- code	Probe	Datum	H _£	× +	°Kr	- <u>-</u> +	Anteil ezentes (GW	MVZ (EM)	³⁹ Ar	++	Anteil älteres GW	Alter	8 ¹³ C	¹⁴ C	+	Anteil altes GW	¹⁴ C- Ver- weil- zeit	8 ² H	δ ¹⁸ Ο
				[TU]]	lpm/cc	Kr]	[%]	[a]	[% mo	d.]	[%]	[a]	[‰ VPDB]	om %]	d.]	[%]	[a]	[%0 VS	[WOM]
Tafeljura (inkl. Vorfs	ltenzone)						-				-									
Sondierbohr. Kaisten	KAI	KAI-2	01.03.1984	0.7	0.3 0	0.35 0	.02	< 2		192	6 Iı	n situ P.		-17.8	0.8	0.2	> 98	> 22'000	-73.5	-10.36
Mumpf: EWS-Bohr.	MUM	MUM	23.02.2010	< 0.6										-10.7	< 2		> 95	kein Modell	-58.7	-5.66
Sondierbohr. Riniken	RIN	RIN-5b	04.10.1983	< 1.1										-7.6	(10.85)	0.2	> 95	kein Modell	-57.5	-6.73
Sondierbohr. Riniken	RIN	RIN-6	02.11.1983	2.6	1	0 96.0	.03	< 2		270	15 Li	n situ P.		-14.6	(40.81)	0.6	> 98	kein Modell	-53.4	-6.65
Molassebecken																				
Sondierbohr. Weiach	WEI	WEI-18	15.06.1984	(6.4)	0.9		В	S kont.						-4.4	< 0.4		100	kein Modell	-31.5	-4.61
Sondierbohr. Weiach	WEI	WEI-19	28.06.1984	2.2	0.6 2	0.5	3.1 B	S kont.		114	6 li	n situ P.		(-25.4)	(12.6)	0.3	100	kein Modell	-37.8	-5.32

Tab. 11-4: Isotopendaten und Alterszusammensetzung der Grundwässer aus dem Rotliegend des Perms.

Die ⁴He-Gehalte nehmen von dem schwach mineralisierten Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser von Kaisten (Probe KAI-2; $9.3 \times 10^{-5} \text{ ccSTP/cm}^3$) zu den Na-Cl-Typ Grundwässern (Proben MUM, WEI-19, RIN-6, WEI-18; x × $10^{-3} \text{ ccSTP/cm}^3$) kontinuierlich zu und liegen deutlich über dem ⁴He-Gehalt von luftgesättigtem Wasser ($4.7 \times 10^{-8} \text{ ccSTP/cm}^3$ bei 10 °C). Die hohen ⁴He-Gehalte weisen damit ebenfalls auf eine qualitativ sehr lange mittlere Verweilzeit der Grundwässer im Untergrund hin. Wie in den Buntsandstein-Grundwässern sind die ⁴He-Konzentrationen in den Perm-Grundwässern positiv mit den Cl-Gehalten und den δ^{18} O-Werten korreliert, was auf eine zunehmende Mineralisation und Interaktion mit dem Gestein mit zunehmender mittlerer Verweilzeit schliessen lässt (Fig. 11-10 und 11-11). Die Na-Cl-Typ Grundwässer von Mumpf, Riniken und Weiach (Probe WEI-19) haben ⁴He-Gehalte im Bereich derjenigen der darüber liegenden Buntsandstein-Grundwässer.

Das höchst-saline Na-Ca-Cl-Grundwasser von Weiach (Probe WEI-18) weist eine noch höhere ⁴He-Konzentration auf. Balderer & Lehmann (1991) schlossen aufgrund der ⁴He-Gehalte, der ³He/⁴He-Verhältnisse, welche leicht über dem krustalen Durchschnitt liegen, und ersten Modellierungen (Fig. 11-12), dass die ³He- und ⁴He-Gehalte in den salinen und hoch-salinen Perm-Grundwässern nur durch einen Zufluss von Helium aus dem unterlagernden Kristallin erklärt werden können. Diese Autoren folgerten auch, dass ein solcher Zufluss nicht rein diffusiv, sondern advektiv erfolgen muss. Neuere Untersuchungen von Edelgasen in Mineralen, Gesteinen und Grundwasser aus dem Perm von Weiach weisen demgegenüber darauf hin, dass sowohl die stark erhöhten Konzentrationen von ³He und ⁴He als auch die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse in den hoch-salinen Perm-Grundwässern von Weiach durch In situ-Produktion in den Lithologien des Permokarbons produziert werden können und kein Zufluss aus dem Kristallin nötig ist (Tolstikhin et al. 2005, 2011, Gannibal 2012). Übereinstimmend weisen die verschiedenen Autoren aber darauf hin, dass die Verweilzeit im Untergrund von He und Ar und deren Isotope, welche heute in den Grundwässern des Perms beobachtet werden, im Bereich von mehreren 10⁶ Jahren, möglicherweise sogar 10⁷ Jahren liegt. Dies dürfte zumindest teilweise auch auf das He und Ar im Grundwasser von Mumpf, wo das Rotliegend gering mächtig direkt auf dem Kristallin aufliegt, zutreffen, weist dieses Grundwasser doch ein viel höheres 40 Ar/36 Ar-Verhältnis auf, als das von Kristallin-Grundwässern aus der Region bekannt ist.

Analytische Daten von ¹⁴C sind für alle Perm-Grundwässer vorhanden. Diese müssen aber wegen vorhandener Kontamination mit organischem Kohlenstoff (DOC) unterschiedlich behandelt werden. Pearson (1991) interpretiert die δ^{13} C- und ¹⁴C-Werte der Perm-Grundwässer von Riniken (Proben RIN-5, RIN-6) und Weiach (Probe WEI-19; Tab. 11-4) als mit modernem DOC kontaminiert und bezeichnet die δ^{13} C-Werte der Probe WEI-18 als "*suspekt*". Während diese Erklärung für die Proben RIN-5, RIN-6 und WEI-18 aufgrund der dort gemessenen DOC-Gehalte (ca. 9 – 132 mg/L) noch einigermassen nachvollziehbar wäre, weist die Probe WEI-19 einen DOC-Gehalt von < 0.25 mg/L auf, was den sehr negativen δ^{13} C-Wert (-25.4 ‰ VPDB) nicht erklären kann. Für all die salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer der Lokalitäten Riniken und Weiach kann deshalb nur ausgesagt werden, dass die Grundwässer unter In situ-Bedingungen ¹⁴C-frei sind und keine jüngere, ¹⁴C-führende Komponente beinhalten. Das gleiche gilt für das weniger saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Mumpf (Heidinger et al. 2012).

Für das schwach mineralisierte Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser von Kaisten (Probe KAI-2) berechnet Pearson (1991) unter Berücksichtigung von Mineralreaktionen und der Annahme eines positiveren δ^{13} C-Werts (-9.7 ‰ VPDB; gemessen -17.8 ‰ VPDB) eine ¹⁴C-Mindestverweilzeit von > 22'000 Jahren (Tab. 11-4).

Die Verhältnisse von ³⁶Cl/Cl weisen für die drei salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach und Riniken (Proben RIN-5b, WEI-18, WEI-19) auf ein lokales Gleichgewicht hin (Fig. 11-13). Alles ³⁶Cl in diesen Grundwässern kann durch den Neutronenfluss in den siliziklastischen permischen Sedimenten produziert worden sein (Lehmann et al. 1991). Da die chemische Zusammensetzung der Grundwässer aber eher auf eine (frühe) externe Herkunft des Cl (vgl. Kap. 11.5) hinweist und der Neutronenfluss für das überlagernde Salzlager nicht bekannt ist, können keine absoluten mittleren Verweilzeiten angegeben werden. Die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse sind aber konsistent mit Verweilzeiten des gelösten Cl in den permischen Lithologien von mehr als 10⁶ Jahren.

Für das schwach mineralisierte Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser von Kaisten (Probe KAI-2) weisen die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse ebenfalls auf eine externe Herkunft des Cl hin (Fig. 11-13). Lehmann et al. (1991) folgerten für das Cl in diesem Grundwasser auf eine Herkunft aus dem unterlagernden Kristallin aufgrund der Ähnlichkeit mit den dort erreichten Gleichgewichtsverhältnissen. Die mittlere Verweilzeit des Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwassers im Perm von Kaisten ist demnach zu kurz, um ein Gleichgewicht mit diesen Gesteinen erreicht zu haben.

Zusammenfassend zeigen alle radiogenen Isotope, Edelgasgehalte und Edelgasisotope der Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach, Riniken und Mumpf sehr lange mittlere Verweilzeiten in den permischen Gesteinen an. In Kombination mit den angezeigten deutlich wärmeren klimatischen Bedingungen (vgl. Kap. 11.3) weisen alle Parameter auf eine vor-pleistozäne Infiltration dieser Grundwässer in den Untergrund hin. Für das schwach mineralisierte Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser von Kaisten zeigt sich eine ¹⁴C-Verweilzeit im Untergrund von > 22'000 Jahren und eine Beeinflussung durch das unterlagernde Kristallin.



Fig. 11-8: ⁴He vs. ³⁹Ar in den Grundwässern aus dem Perm. Offene Symbole zeigen die berechnete Gleichgewichtskonzentration von ³⁹Ar im Gestein (maximale

In situ-Produktion im geschlossenen System) an. Die in den Proben KAI und RIN gemessenen höheren ³⁹Ar-Konzentrationen weisen auf einen externen Zufluss von ³⁹Ar hin, während sich in Weiach nahezu ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. ASW = luftgesättigtes Wasser (*'air saturated water'*).



Fig. 11-9: 40 Ar/ 36 vs. 4 He in den Grundwässern aus dem Perm. 40 Ar/ 36 Ar-Verhältnis von Luft hier = 295.5 ± 0.5 (Steiger & Jäger 1977), vgl. Kap. 2.5.



Fig. 11-10: ⁴He vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm.



Fig. 11-11: ⁴He vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Perm.



Fig. 11-12: ³He/⁴He vs. ⁴He in den Grundwässern aus dem Perm.

ASW = luftgesättigtes Wasser ('air saturated water'). R_{MB} (Ø Tertiär – Lias) ist das ³He/⁴He-Produktionsverhältnis in den Sedimenten von Tertiär – Lias des schweizerischen Molassebeckens (Durchschnitt; vgl. Tab. 2-4). Gestrichelte Linien geben hypothetische Mischungen von ASW mit R_{MB} mit unterschiedlicher Zumischung von Mantelhelium (R_m) an.



Fig. 11-13: ³⁶Cl/Cl der Grundwässer vs. berechnetes ³⁶Cl/Cl im Gestein (In situ-Produktion) im Perm.

 36 Cl/Cl-Verhältnisse oberhalb dem säkularen Gleichgewicht mit dem Gestein (= 1.5 Ma) weisen auf eine externe Herkunft von Cl in diesen Grundwässern hin. Die Linien -50 % und -25 %-Abweichung von der Gleichgewichtslinie bezeichnen Modellalter von 300'000 und 600'000 Jahren.

11.5 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

Die geochemische Entwicklung der Perm-Grundwässer steht in engem Zusammenhang mit der mineralogischen Zusammensetzung der permischen und in Weiach auch der unterlagernden karbonischen Sedimente. Die regional und tiefenmässig vorhandenen Unterschiede im Vorhandensein von Karbonat- und Sulfat-Mineralphasen, organischem Kohlenstoff und klastischen Geröllen beeinflussen auch die Grundwasserentwicklung in diesen Lithologien. Zudem weisen die im Perm auftretenden salinen und hoch-salinen Grundwässer vom generellen Na-Cl-Typ auch auf Unterschiede hin, welche mit der primären Entstehung dieser Grundwässer in Zusammenhang gebracht werden müssen und seither teilweise erhalten geblieben sind. Insgesamt weisen die Na-Cl-Typ Grundwässer im Perm aber auf komplexe, in den tieferen Lagen über lange geologische Zeiträume andauernde Reaktions- und Mischungsprozesse von unterschiedlich generierten Wasserkomponenten hin.

Eine eigenständige Entwicklung zeigt das schwach mineralisierte Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser aus dem Perm in Kaisten (Probe KAI-2). Konsistent mit seiner chemischen Zusammensetzung, den verschiedenen Isotopenverhältnissen, Konzentrationen und Isotopenzusammensetzungen von Gasen und Edelgasen wird für dieses Grundwasser eine Infiltration im südlichen Schwarzwald und eine chemische Entwicklung, welche vorwiegend in kristallinen Gesteinen stattfand, gefolgert (Pearson et al. 1991, Schmassmann et al. 1992). Die mittlere Verweilzeit in
den permischen Sedimenten ist dabei zu kurz, um mit diesen Gesteinen in ein säkulares Gleichgewicht bezüglich der In situ-Produktion von radiogenen Edelgasisotopen (⁴He, ³⁹Ar, ⁴⁰Ar) und ³⁶Cl zu erreichen. Diese radiogenen Isotope wurden entlang des Fliesswegs im unterlagernden Kristallin aufgenommen (Balderer & Lehmann 1991, Loosli & Lehmann 1991, Lehmann et al. 1991). Eine solche Entwicklung steht im Einklang mit den erreichten Mineralgleichgewichten Calcit, Fluorit, Quarz und Siderit, welche auch im Kristallin als Kluftminerale vorkommen. Die δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte, radiogenen Isotope und Edelgasgehalte ergeben für dieses schwach mineralisierte Grundwasser aus dem Perm/Kristallin eine Infiltration während des Pleistozäns (¹⁴C-Mindestverweilzeit > 22'000 Jahre) unter ähnlichen klimatischen Bedingungen wie den heutigen.

Grundwässer vom generellen Na-Cl-Typ aus dem Perm unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung von denjenigen im überlagernden Buntsandstein und unterlagernden Kristallin. Die Grundwässer im Perm der Nordschweiz weisen aber durchaus Ähnlichkeiten mit solchen vom gleichen generellen chemischen Typ im Rotliegend zwischen Stuttgart und Frankfurt (Nahe-Gebiet) auf und nehmen somit keine Sonderstellung ein (Schmassmann et al. 1992). Insbesondere für das höchst mineralisierte Na-Ca-Cl-Typ Grundwasser im unteren Perm von Weiach ziehen Schmassmann et al. (1992) auch Vergleiche zu rezenten Salzseen. Auch wenn solche Vergleiche aufgrund der Abhängigkeit der Zusammensetzung solcher Salzseewässer von den geologischen, hydrologischen und klimatischen Bedingungen (z.B. Beitler Bowen & Benison 2009, weitere Referenzen in Schmassmann et al. 1992) und der Extrapolation dieser Bedingungen auf permische Zeiten schwierig sind, können sie doch als Verständnishilfe dienen.

Die salinen Perm-Grundwässer vom generellen Na-Cl-Typ von Riniken (RIN) und Mumpf (MUM) unterscheiden sich in der totalen Mineralisation, diversen Ionenverhältnissen und Isotopenzusammensetzungen von den hoch-salinen Perm-Grundwässern von Weiach. Diese Unterschiede zeigen für die Na-Cl-Typ Grundwässer eine individuelle Entwicklung an, welche mit der unterschiedlichen Sedimentzusammensetzung (Tab. 11-2) und Paläohydrogeologie an diesen Lokalitäten in Zusammenhang steht.

Für die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Riniken und Mumpf weisen die molaren Verhältnisse von Na/Cl (Fig. 11-14), Br/Cl (Fig. 11-15), B/Cl (Fig. 11-16) und auch Li/Cl (Fig. 11-17) auf einen nicht-marinen Ursprung hin. Die Br/Cl-Verhältnisse sind zwar nicht viel niedriger als diejenigen für Meerwasser, dafür weichen aber die Br/I-Verhältnisse (70 – 246) stark vom entsprechenden Verhältnis in rezentem Meerwasser (1'785) ab und bei niedrigeren totalen SO₄-Konzentrationen sind die SO₄/Cl-Verhältnisse in Riniken höher (0.061 – 0.069) und in Mumpf niedriger (0.015) als in Meerwasser (0.052). In den Grundwässern des Perms scheinen sich die Anionen Br und I nicht konservativ zu verhalten und ihre Verhältnisse müssen mit Vorsicht bezüglich der Herkunft dieser Stoffe betrachtet werden. Dieses eher abnormale Verhalten von Br und I dürfte einerseits mit der komplexen ursprünglichen Grundwasserbildung (s. unten) und Sorptions-/ Desorptionsprozessen von Br und I in Sedimenten reich an organischem Material zusammenhängen. (z.B. Schlegel et al. 2006, Steinberg et al. 2008, Gilfedder et al. 2011).

Ein nicht mariner Ursprung wird für die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Riniken und Mumpf auch durch die angereicherten $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte (Fig. 11-6) angezeigt. Diese liegen auf einer Verdunstungslinie von meteorischem Wasser abseits der Mischungslinie mit Meerwasser (Balderer et al. 1991b). Die absoluten Konzentrationen und die Ionenverhältnisse können dahingehend interpretiert werden, dass die Mineralisation der Hauptkomponenten durch Minerallösung während der Infiltration eines vorher eingedampften, aber noch schwach mineralisierten meteorischen Wassers stattfand. Die dazu benötigten semi-ariden bis ariden Klimabedingungen herrschten sowohl während dem Perm, gewissen Perioden im Buntsandstein und dann wieder während der mittleren und oberen Trias vor. Die Grundwässer von Riniken sind heute im Gleichgewicht mit Dolomit, aber untersättigt mit Anhydrit/Gips. Dies ist im Einklang mit dem Auftreten bzw. Fehlen dieser Minerale im Rotliegend von Riniken (vgl. Tab. 11-2). Die vorhandene Untersättigung von Anhydrit/Gips könnte darauf hinweisen, dass die Infiltration dieser Grundwässer vorwiegend durch die Sedimentgesteine des Perms und Buntsandsteins stattfand und nicht durch die überlagernden triassischen Sedimente, wo diese leicht löslichen Minerale in grossen Mengen vorhanden sind. Eine solche Entwicklung der Perm-Grundwässer von Riniken wird auch durch die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse unterstützt, welche denjenigen der Sr-haltigen Zemente in den Sedimentgesteinen des Perms und des Buntsandsteins entsprechen (Matter et al. 1991). Die Isotopenzusammensetzung von gelöstem SO₄ ist zwar bezüglich der $\delta^{34}S_{SO4}$ -Werte auch konsistent mit einer solchen Entwicklung, die angereicherten $\delta^{18}O_{SO4}$ -Werte weisen aber noch auf andere Prozesse hin (Fig. 11-18). Eine mögliche Erklärung wäre ein Anteil von SO4 aus der Oxidation von Sulfiden in Kristallingeröllen im Perm oder im kristallinen Untergrund (Balderer et al. 1991a). Ersteres dürfte für die Na-Cl-Typ Grundwässer in Riniken mit hohen SO₄-Gehalten (15.3 – 17 mmol/L) zutreffen. Den noch niedrigeren $\delta^{18}O_{SO4}$ -Wert zusammen mit einem deutlich geringeren SO₄-Gehalt (3.3 mmol/L) interpretieren auch Heidinger et al. (2012) als möglichen Einfluss von Kristallin und/oder eine Mischung von Evaporit- und Sekundärsulfat.

Auch nicht abschliessend erklärbar sind die hohen TIC_{SAT}-Gehalte bzw. Konzentrationen an gelöstem CO₂. Die hohen CO₂-Konzentrationen werden von Schassmann et al. (1992) als mögliche Zufuhr von CO2 aus grossen Tiefen ("magmatische" Säuerlinge) interpretiert. Die gleichen Autoren schreiben die – neu auch in Mumpf (Heidinger et al. 2012) – gemessenen CH4-Gehalte und die hohen N₂/Ar-Verhältnisse im Bereich derjenigen der Buntsandstein-Grundwässer (Fig. 11-19) einer "organischen oder mineralogischen Herkunft" zu. Eine Stoffzufuhr aus kristalliner Umgebung wird auch aufgrund der ³⁹Ar-Aktivitäten postuliert (Loosli & Lehmann 1991). Die δ^{13} C-Werte, welche zwischen einer dominierend organischen oder magmatischen Herkunft diskriminieren könnten, werden von Pearson et al. (1991) als "wahrscheinlich mit organischem Kohlenstoff aus den Bohrspülungen kontaminiert" disqualifiziert. Diese generelle Disqualifizierung ist aufgrund der an den Grundwasserproben gemessenen Gehalte an DOC (z.B. für WEI-19 unterhalb der Nachweisgrenze, s. unten) nicht ganz nachzuvollziehen. Den für das artesische Na-Cl-Typ Wasser von Mumpf gemessenen, niedrigen δ^{13} C-Wert von -10.3 ‰ VPDB interpretieren Heidinger et al. (2012) in Zusammenhang mit dem hohen N₂/Ar-Verhältnis als durch Abbau von organischem Material beeinflusst. Für das Grundwasser von Mumpf wird diese Interpretation durch das ³He/⁴He-Verhältnis unterstützt, welches einen magmatischen Zufluss von nicht mehr als etwa 1 % anzeigt (Fig. 11-12; Heidinger et al. 2012).

Trotz all dieser Ungewissheiten, welche auch auf einer kleinen Datenbasis beruhen, weisen die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Riniken auf eine sehr lang andauernde Entwicklung hin, welche sich zumindest in ihrer letzten Phase nur in den Lithologien des Perms abgespielt hat. Aufgrund der geochemischen Entwicklung, der erreichten säkularen Gleichgewichte bezüglich der ³⁶Cl-Isotope, der hohen ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse und der ⁴He-Gehalte dürfte sich diese letzte Phase über mehrere Millionen von Jahren erstreckt haben. Zudem dürfte die Infiltration unter deutlich wärmeren klimatischen Bedingungen als den heutigen stattgefunden haben, auch wenn die Edelgas-Infiltrationstemperatur von rund 18 °C aufgrund der beobachteten Stoffflüsse nicht gleich belastbar ist, wie bei Grundwässern mit deutlich kürzeren mittleren Verweilzeiten im Untergrund. Ausser der totalen Mineralisation weist das Na-Cl-Typ Grundwasser von Mumpf grosse Ähnlichkeiten mit denjenigen von Riniken auf, was auf eine ähnliche Entwicklung mit anschliessender Verdünnung schliessen lässt.



Fig. 11-14: Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm.



Fig. 11-15: Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm.



Fig. 11-16: H₃BO₃ vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm.



Fig. 11-17: Li vs. Cl in den Grundwässern aus dem Perm.

Die Perm-Grundwässer von Weiach (WEI) unterscheiden sich von denjenigen in Riniken (RIN) und Mumpf (MUM) vor allem in ihrer Mineralisation und den $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaaren, welche nahe der Globalen Meteorischen Wasserlinie zu liegen kommen (Fig. 11-6). Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte der Perm-Grundwässer von Weiach weisen auf andere Infiltrationsbedingungen hin, bei denen Verdunstung keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielte. Auch diese Grundwässer sind meteorischen Ursprungs und eine marine Komponente ist nicht vorhanden. Das für die Probe WEI-19 registrierte, praktisch marine Br/Cl-Verhältnis scheint ähnlich wie in Riniken nachträglich durch Sorptions-/Desorptionsprozesse modifiziert worden zu sein. Dies wird durch das in den permokarbonen Sedimentgesteinen von Weiach häufige organische Material (Tab. 11-2) und das auch hier gegenüber Meerwasser sehr niedrige molare Br/I-Verhältnis (113) unterstützt. Ebenfalls gegen eine marine Komponente im Na-Cl-Typ Grundwasser sprechen die molaren Verhältnisse von Na/Cl (Fig. 11-14), B/Cl (Fig. 11-16) und Li/Cl (Fig. 11-17). Das bei Meerwasserähnlichen Konzentrationen von Na und Cl vorhandene molare Na/Cl-Verhältnis von 1.04 weicht von demjenigen des heutigen Meerwassers (0.85) ab und weist auf Halitlösung hin (Fig. 11-14). Für das Na-Cl-Typ Grundwasser im oberen Perm der Bohrung Weiach (Probe WEI-19) ergibt sich demzufolge eine Entwicklung aus einem meteorischen Wasser, welches seine Mineralisation vorwiegend durch Minerallösung erhielt. Angezeigt durch die erreichten chemischen Gleichgewichte mit allen Karbonat- und Sulfat-Mineralen, welche im oberen Perm von Weiach vorkommen, hat diese Minerallösung vorwiegend in den Gesteinen des Perms selbst stattgefunden. Die Isotope von gelöstem SO₄ zeigen aber an, dass dieses auch aus dem überlagernden Buntsandstein oder triassischen Evaporiten stammen kann (Fig. 11-18), was zumindest teilweise auch für die NaCl-Mineralisation zutreffen könnte. Isotopendaten von Sr, welche hier zur weiteren

Im Gegensatz zu den Perm-Grundwässern von Riniken weist die Aktivität von ³⁹Ar auf In situ-Produktion in den permischen Lithologien ohne externen Zufluss von ³⁹Ar hin (Loosli & Lehmann 1991). Dies wird auch durch das ³He/⁴He-Verhältnis (Fig. 11-12) unterstützt, für welches die Erhöhung von knapp 1 % gegenüber dem durchschnittlichen krustalen ³He/⁴He-Verhältnis durch Umlagerung und Fraktionierung von ³He und ⁴He in den permischen Sedimenten erklärt werden kann (Tolstikhin et al. 2005, 2011, Gannibal 2012). Die Edelgasisotope sprechen also gegen einen aus der Tiefe – aus dem Kristallin oder Erdmantel – herkommenden Stofffluss. Für das Na-Cl-Typ Grundwasser im oberen Perm der Bohrung Weiach (Probe WEI-19) sind so die hohen N₂/Ar-Verhältnisse (Fig. 11-19) und die erhöhten Konzentrationen von CO₂ und CH₄, durch Reaktionen mit häufigem organischem Material im Gestein (vgl. Tab. 11-2) zu erklären. Solche Reaktionen können auch den sehr negativen δ^{13} C-Wert von -25.4 ‰ VPDB bei einem DOC-Wert unterhalb der Nachweisgrenze erklären.

Diskriminierung beitragen könnten, liegen nicht vor.

Die angezeigte, wenn auch limitiert belastbare, Infiltration von meteorischem Wasser unter deutlich wärmeren (ca. 27 °C) klimatischen Bedingungen als den heutigen, deutet zusammen mit dem säkularen Gleichgewicht bezüglich der ³⁶Cl-Isotope, dem hohen ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis und dem ⁴He-Gehalt auf eine sehr lange mittlere Verweilzeit im Untergrund hin. Dabei scheint die Zusammensetzung des Grundwassers zu einem Teil noch die ursprünglichen Verhältnisse während der Infiltration zu widerspiegeln. Reaktivere Komponenten des Karbonat- und des Sulfatsystems und das Br/Cl-Verhältnis wurden nachträglich während den diagenetischen Überprägungen der Gesteine aber noch modifiziert.



Fig. 11-18: δ³⁴S_{SO4} vs. δ¹⁸O_{SO4} in den Grundwässern aus dem Perm.
 Bereiche von SO₄-Mineralen aus Balderer et al. (1991a), Meier (2011) und Bernasconi et al. (2017).



Fig. 11-19: N₂/Ar vs. TIC_{SAT} in den Grundwässern aus dem Perm.

Das im untersten Rotliegend in Weiach auf 1'408 m Tiefe beprobte Grundwasser (Probe WEI-18) ist das bisher am höchsten mineralisierte Grundwasser im Perm der Nordschweiz und stellt eine eigentliche Na-Ca-Cl-Typ 'Brine' dar. Von der Explorationsbohrung Weiach-2 gibt es aber Hinweise, dass auf ca. 1'800 m Tiefe im Oberkarbon noch höher mineralisierte 'Brines' mit ~ 120 g/L TDS vorhanden sein dürften. Das in Probe WEI-18 niedrige molare Na/Cl-Verhältnis von 0.69 (Fig. 11-14), das gegenüber Meerwasser erhöhte Br/Cl-Verhältnis (Fig. 11-15) und die δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte nahe der Globalen Meteorischen Wasserlinie (Fig. 11-6) sprechen für dieses Grundwasser gegen eine Herkunft der Salinität aus verdunstetem Meerwasser. Neben dem niedrigen Na/Cl-Verhältnis sind die niedrigen Gehalte an SO₄ (2.4 mmol/L), die hohen Gehalte an Ca (226 mmol/L) und die unüblichen molaren Verhältnisse von Br/Cl (4.77×10^{-3}) und Br/I (192) die auffälligsten chemischen Merkmale dieses hoch-salinen Grundwassers. Wie von Schmassmann et al. (1992) angedeutet, kann die Entwicklung des Na-Ca-Cl-Typ Grundwassers im unteren Perm von Weiach durchaus mit kontinentalen Salzseen in Zusammenhang gebracht werden. Aufgrund der Wasserisotopensignatur handelt es sich nicht um ein Salzseewasser selbst, da sonst eine für Evaporation typische Isotopensignatur zu erwarten wäre. Vielmehr handelt es sich um meteorisches Wasser, welches die im ausgetrockneten See generierten Evaporitminerale löste und mit dieser Mineralisation in den Untergrund infiltrierte. Die dafür benötigten Wechsel von lang andauernden (semi-) ariden Phasen gefolgt von raschen, grossräumigen Überflutungen scheinen aufgrund der Sedimentzusammensetzung und -strukturen im Perm und auch im Buntsandstein mehrfach vorgekommen zu sein (z.B. Blüm 1987, Matter 1987, Matter et al. 1987a, 1988a). Da die permischen, klastischen Sedimente vorwiegend kristalliner Granit- und Gneis-Herkunft sind, hatten sie auch kein grosses Inventar an S-haltigen Mineralen, welches zu hohen SO4-Konzentrationen in den sich in Seen sammelnden Verwitterungslösungen führen konnte. Die Ausfällungen in solchen Seen wären demnach von Karbonaten und schliesslich Cl-haltigen Salzen dominiert. Ein solches Szenario könnte die niedrigen SO4-Gehalte bei gleichzeitiger Aufsalzung des infiltrierenden Wassers mit Na und Cl erklären. Im unteren Perm, wo das hochsaline Na-Ca-Cl-Typ Grundwasser auftritt, fällt zudem die Absenz von weit verbreiteten diagenetischen Sulfat-Zementen auf. Die Lösung von Sulfat-Mineralen war also auch nach der Infiltration in den Untergrund limitiert, reichte zwar noch für die Etablierung einer für das Rotliegend typischen S-Isotopensignatur (Fig. 11-18), aber nicht zum Erreichen des chemischen Gleichgewichts mit Sulfat-Mineralen. Die hohen Ca-Gehalte könnten wiederum durch Kationenaustausch erklärt werden, da das infiltrierende NaCl-reiche Grundwasser auf Tonminerale traf, welche unter Frischwasserbedingungen abgelagert wurden und Ca- und Mg-dominierte Austauschpopulationen aufwiesen. Die durch das infiltrierende Na-Cl-Typ Wasser veränderte Ionenstärke im Porenwasser führte somit zu einem intensiven Ca/Mg-Na-Austausch. Ein solcher Prozess kann sowohl die hohen Ca-Konzentrationen als auch das niedrige Na/Cl-Verhältnis im hoch-salinen Na-Ca-Cl-Typ Grundwasser erklären. Auch die Zusammensetzung dieses Wassers wurde während den diagenetischen Überprägungen der Gesteine nachträglich noch modifiziert. Dies geht insbesondere die Verhältnisse von Br/Cl (Fig. 11-15), Br/I und N₂/Ar (Fig. 11-19) und die Aufsäuerung mit CO₂ an (Schmassmann et al. 1992). Letztere konnte nur unter hohem Druck geschehen, da die Löslichkeiten von Gasen in hoch-salinen Wässern unter atmosphärischem Druck sehr gering sind. Das ³He/⁴He-Verhältnis des hoch-salinen Na-Ca-Cl-Typ Grundwassers (Probe WEI-18 in Fig. 11-12) zeigt auch eine Herkunft dieser gelösten Gase aus den permokarbonischen Sedimenten an. Zusammen mit dem säkularen Gleichgewicht bezüglich der ³⁶Cl-Isotope, dem hohen ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis und ⁴He-Gehalt weist die geochemische Entwicklung des hoch-salinen Na-Ca-Cl-Typ Grundwassers auf eine sehr lange mittlere Verweilzeit im Untergrund hin, welche durchaus bis ins späte Paläozoikum oder frühe Mesozoikum zurückreichen kann.

Zusammenfassend weisen die Grundwässer im Perm auf sehr lang andauernde geochemische Entwicklungen hin, welche je nach geographischer Lage in jüngerer Zeit unterschiedlich modifiziert worden sind. Im Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser aus dem Perm in Kaisten (Probe KAI-2) ist dies eine Mischung mit im Kristallin generiertem Grundwasser, wobei die mittlere Verweilzeit der Mischung im Untergrund mehrere Zehntausend Jahre beträgt. Die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer im Perm von Riniken entwickelten sich aus evaporiertem meteorischem Wasser unter Wechselwirkungen mit den oberpermischen Sedimentgesteinen, welche sich mineralogisch von denjenigen in Weiach unterscheiden. Ein Einfluss von Wechselwirkungen mit den Gesteinen des Buntsandsteins kann auch nicht ausgeschlossen werden. Die Grundwässer weisen noch Signaturen auf, welche sich wahrscheinlich im späten Paläozoikum bzw. frühen Mesozoikum einstellten. Die hoch-salinen Na-Cl-Typ und Na-Ca-Cl-Typ Grundwässer im Perm von Weiach entwickelten sich durch Lösung von Salzseeablagerungen aus meteorischem Wasser mit nachfolgenden Wechselwirkungen mit den permischen Sedimenten in Weiach. Auch diese Wässer weisen noch Signaturen auf, welche sich wahrscheinlich im späten Paläozoikum bzw. frühen Mesozoikum einstellten. Signaturen, welche bis ins frühe Mesozoikum zurückreichen dürften, werden durch Modellrechnungen über die Aufbauzeiten von He-Konzentrationsprofilen des in Quarz der permokarbonischen Sedimente (als Analogon für das Porenwasser, vgl. Lehmann et al. 2003, Tolstikhin et al. 2005) von Weiach vorhandenen ³He und ⁴He unterstützt. Diese Modellrechnungen ergeben, dass die mittlere Verweilzeit von He in der über 1'000 m mächtigen Abfloge von Permokarbon in Weiach rund 120 Ma Jahre betragen könnte (Tolstikhin et al. 2018).

In allen salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässern haben spätere Modifikationen während den diagenetischen Überprägungen stattgefunden. Diese beinhalten unter anderem die Veränderungen der Verhältnisse von N₂/Ar, Br/Cl, und Br/I und die Anreicherung mit CO₂, CH₄ und N₂. Die radiogenen Isotope und Edelgase weisen darauf hin, dass diese Modifikationen über sehr lange geologische Zeiträume ohne bemerkbare Stoffzuflüsse von externen Quellen stattfanden. Auch dies wird durch die Modellrechnungen über He im Porenwasser unterstützt (Tolstikhin et al. 2018). Über die angezeigten sehr langen Zeiträume dürfte auch die gesamte Mineralisation entlang chemischer Gradienten in vertikaler und lateraler Richtung Veränderungen unterlegen sein, ohne dass jedoch bisher der Hauptcharakter der ursprünglichen Zusammensetzung völlig verloren ging.

12 Kristallines Grundgebirge

Das kristalline Grundgebirge in der Nordostschweiz stellt die südliche Fortsetzung des Schwarzwald-Massivs dar, welches in Richtung Süden zunehmend durch die mesozoischen Sedimente des Tafeljuras überlagert ist. Dieses Grundgebirge besteht aus kaledonischen, hochmetamorphen Gneisen mit Intrusionen von variskischen Graniten, Syeniten und Ganggesteinen, welche unterschiedlich hydrothermal überprägt und deformiert wurden (vgl. Kap. 12.1). Im Süden und Osten wird das kristalline Grundgebirge von den mesozoischen Sedimentgesteinen bedeckt. Die südlichsten Aufschlüsse des Kristallins erstrecken sich gerade noch südlich des Rheins auf die Schweizer Seite. Aufgrund dieser Verhältnisse liegen aus der Schweiz nur Daten über Kristallin-Grundwässer aus Bohrungen vor, während aus dem Schwarzwald-Gebiet auch oberflächennahe Grund- und Quellwässer untersucht wurden.

Die wichtigsten wasserführenden Zonen im kristallinen Grundgebirge sind Netzwerke aus verbundenen Klüften und tektonischen Störungszonen unterschiedlicher Genese und Ausbildung (vgl. Kap. 12.1). Bis in eine Tiefe von ca. 150 – 200 m stellen die Klüfte die wichtigsten wasserführenden Zonen dar und werden in grösserer Tiefe von den tektonischen Störungszonen abgelöst (Thury et al. 1994, Biehler 1995, Mazurek 1998, 2000). Das kristalline Grundgebirge stellt also einen heterogenen '*dual porosity*'-Aquifer oder '*Kluft-Aquifer*' dar.

Die Beprobung von Grundwasser aus dem kristallinen Grundgebirge stellt in mehrfacher Hinsicht eine grosse Herausforderung dar. Einerseits dominieren in reinen Kristallin-Grundwässern Reaktionen mit Alumosilikaten gegenüber denjenigen mit Karbonatmineralen und die Pufferung des Karbonatsystems ist wegen der nur geringen oder ganz abwesenden Gehalte an Karbonatmineralen deutlich schwächer als in Sedimentgestein-Grundwässern, was wiederum Auswirkungen auf den pH-Wert und die Konzentration und Spezienverteilung des gelösten Kohlenstoffs hat. Andererseits umfassen Beprobungsintervalle in Bohrungen häufig mehrere wasserführende Zonen, welche unterschiedliche hydraulische Durchlässigkeiten und somit auch Grundwasser unterschiedlicher Zusammensetzung enthalten können. Zudem kann das (übermässige) Pumpen von Grundwasser aus grossen Tiefen zu induzierten Kurzschlüssen zwischen verschiedenen Kluftnetzwerken führen und so die natürliche Zusammensetzung des Grundwassers verändern. Für die Interpretation muss weiter berücksichtigt werden, dass es sich bei Kluftgrundwässern in Kristallingesteinen häufig um Mischungen von Grundwasserkomponenten aus der direkten Infiltration, sedimentärer und/oder mariner Herkunft und/oder unterschiedlich weit entwickelter Komponenten aus Kluftsystemen mit verschiedenen hydraulischen Durchlässigkeiten handelt.

In dieser Hinsicht stellten die Beprobungen und das umfassende Analyseprogramm von tiefen Kristallin-Grundwässern in der Nordschweiz in den 1980er Jahren Pionierarbeit dar. Seitdem führten Grundwasseruntersuchungen in Kristallingesteinen von Schweden (Stripa-Projekt, Nordstrom et al. 1985, 1989c, Davis & Nordstrom 1992) und Kanada (Fritz & Frape 1987) zu einem erweiterten Verständnis der Grundwasserentwicklung in Kristallingesteinen und der dazu benötigten Beprobungsmassnahmen. Eine Weiterentwicklung von Beprobungs-, Untersuchungs- und Interpretationstechniken erfolgte seither insbesondere innerhalb der Untersuchungen für die Tiefenlagerung radioaktiver Abfälle in Schweden (Smellie et al. 2008, Gomez et al. 2008, Gimeno et al. 2014, Laaksoharju et al. 2008a und b, 2009) und Finnland (Pitkänen et al. 2004, 2007). In der folgenden Zusammenfassung und Neubeurteilung der Grundwasserdaten aus dem Kristallin der Nordschweiz und des Südschwarzwalds wurden diese Erkenntnisse, soweit es die vorliegenden Daten erlauben, miteinbezogen.

Hydrochemische Daten von Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge sind aus Tiefbohrungen im Tafeljura (6 Lokalitäten), dem Molassebecken (2 Lokalitäten) und dem südlichen Schwarzwald (7 Lokalitäten) vorhanden (Tab. 12-1 und Beil. 12.1). Dazu kommen oberflächennahe Grundwässer von Quellen oder Ausflüssen aus Piezometerbohrungen von 8 Lokalitäten im südlichen Schwarzwald. Aus dem Untersuchungsgebiet liegen gegenüber früheren Arbeiten (Pearson et al. 1989, 1991, Schmassmann et al. 1992) 10 neue Proben vor, wobei 8 dieser Proben aus dem Raum Bad Säckingen (D) unmittelbar nördlich des Rheins stammen.

Aus den Tiefbohrungen der Nagra liegen jeweils Analysen von Grundwässern aus verschiedenen Tiefenintervallen im Kristallin vor (Tab. 12-1). Von den verschiedenen Lokalitäten aus dem Raum Bad Säckingen wurden teilweise mehrere, um Jahrzehnte auseinander liegende Proben in den Datensatz aufgenommen, um Hinweise auf die zeitliche Entwicklung dieser Kristallinwässer zu erhalten. Von den Lokalitäten Zurzach und Rheinfelden gibt es zudem zusätzliche, vollständigere Datensätze von Isotopenanalysen, welche aufgrund der zeitlichen Entmahme nicht vorbehaltlos die Probe mit der chemischen Analyse ergänzen können und deshalb eigenständig behandelt werden. Aus diesen Gründen umfasst der totale Datensatz 36 Grundwässer (4 nur Isotope) aus dem Kristallin unterhalb des Tafeljuras, 4 Analysen aus demjenigen unterhalb des Molassebeckens und 13 (1 nur Isotope) bzw. 8 Analysen von Tiefen- bzw. oberflächennahen Grundwässer aus dem südlichen Schwarzwald.

Im Folgenden werden aufgrund ausgewählter und qualitätsgeprüfter Analysen die wichtigsten Eigenschaften der Grundwässer im kristallinen Grundgebirge in Bezug auf ihre regionale Verbreitung zusammengefasst. Die Beschreibung und Interpretation stellt dabei auf für Bohrspülungskontamination korrigierte Analysen ab und lehnt sich an die Interpretation von Pearson et al. (1989, 1991), Blaser & Scholtis (1991), Schmassmann et al. (1992), Michard et al. (1996) und Heidinger et al. (2012).

12.1 Hydrogeologie

12.1.1 Geologischer Hintergrund

Das gegen Süden unter einen immer mächtiger werdenden Stapel mesozoischer Sedimente des Tafeljuras versinkende kristalline Grundgebirge stellt die südliche Fortsetzung des Schwarzwald-Massivs dar. Dieses Grundgebirge besteht aus kaledonischen, hochmetamorphen Gneisen mit Intrusionen von variskischen Graniten, Syeniten und Ganggesteinen (Aplite, Pegmatite, Lamprophyre). Bei den hochmetamophen Gneisen handelt es sich vorwiegend um Paragneise von sedimentären (präkambrischen?) Protolithen und untergeordnet um grobkörnige Orthogneise von granitischen Protolithen. Die grosse Variabilität in der mineralogischen Zusammensetzung und die mehrfachen tektonischen und hydrothermalen Überprägungen mit ihren Sekundär- und Adermineralisationen wirken sich auf die heute in diesen Kristallingesteinen vorkommenden Grundwässer aus.

Die Obergrenze des kristallinen Grundgebirges repräsentiert eine alte Erosionsfläche unterschiedlichen Alters (Nagra 2008), d.h. dass das heute sedimentbedeckte kristalline Grundgebirge während Millionen von Jahren entlastet und humiden bis ariden Verwitterungsprozessen ausgesetzt war. Die Tiefgründigkeit der Verwitterung ist heterogen und hängt vermutlich von den damaligen topographischen Verhältnissen und den Gebirgsspannungsverhältnissen ab. Die Verwitterungseffekte sind schwierig von den späten hydrothermalen Umwandlungen (vorwiegend Vertonung und Oxidation) zu unterscheiden, welche bei niedrigen Temperaturen (100 - 150 °C) erfolgten (Nagra 2008).

	Jrt	Stellen-	Probe	Lagekoor	rdinaten	Kristallin	Entnahmetiefe	Datum	Referenz	Datens	ätze Pe	rimeter	Daten
Kanton (CH) resp. co. 8undesland (D), 1W: Baden-Würt- emberg)	Ő	de	ı	Rechts- wert	Hoch- wert	Lithologie	[m]		Chemie / Isotope	neu bi er- be gänzt si	s 2002 inne srück- hal chtigt	r-ausser- 5 halb	quali- tät
(e)													
Bottstein (AG) BOE	BOE		BOE-8c	659340	268556	Biotit-Granit	393.9 - 405.1	14.12.1982	NTBs 86-19 / 88-01		××		gut
BOE BOE	BOE		BOE-12b	659340	268556	Biotit-Granit / Pegmatit	618.5 - 624.1	22.01.1983	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
BOE BOE	BOE		BOE-16	659340	268556	Biotit-Granit / Pegmatit	608.0 - 628.8	09.08.1983	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
BOE BOE	BOE		BOE-18	659340	268556	Biotit-Granit / Kakirit	782.0 - 802.8	16.08.1983	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
BOE BOE	BOE		BOE-22	659340	268556	Biotit-Granit	1'321.0 - 1'331.4	10.10.1983	NTBs 86-19 / 88-01		×		m.V.
BOE BOE	BOE	_	BOE-23	659340	268556	Biotit-Granit / Pegmatit	640.8 - 657.2	20.10.1983	NTB 88-01				n.I.
Caisten (AG) KAI	KAI		KAI-4	644641	265624	Cord-Sill-Bio-Gneis	299.3 - 321.5	15.03.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
Caisten (AG) KAI	KAI		KAI-6	644641	265624	Cord-Sill-Bio-Gneis	475.5 - 489.8	03.04.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
Caisten (AG) KAI	KAI	_	KAI-9	644641	265624	Cord-Sill-Bio-Gneis	816.0 - 822.9	02.05.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×××		gut
Caisten (AG) KAI	KAI		KAI-12	644641	265624	Biotit-Plagioklas-Gneis	1'021.0 - 1'040.9	05.06.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
Caisten (AG) KAI	[IV]		KAI-14	644641	265624	aplit. Gn., Amphibolit	1'140.8 - 1'165.8	13.08.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
čaisten (AG) KAI k	KAI k	Y	CAI-16	644641	265624	Bio-Plag-Gneis, Amphibolit	1'238.0-1'305.8	27.08.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
LEU LEU L	LEU L	Ц	EU-4	657634	271208	Cord-Sill-Bio-Gneise, Lamprophyre	235.1 - 267.5	14.08.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
euggern (AG) LEU L	LEU I		EU-5	657634	271208	Cord-Sill-Bio-Gneis	440.4 - 448.1	14.09.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
euggern (AG) LEU 1	LEU		LEU-7	657634	271208	Cord-Sill-Bio-Gneis	507.4 - 568.6	27.09.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
euggern (AG) LEU	LEU		LEU-9	657634	271208	Hbl-Bio-Plagi-Gneis	702.0 - 709.5	17.10.1984	NTBs 86-19 / 88-01		×××		gut
cuggern (AG) LEU I	LEU		EU-11b	657634	271208	Cord-Sill-Bio-Gneis	916.2 - 929.7	28.11.1984	NTBs 86-19 / 88-01		××		m.V.
cuggern (AG) LEU I	LEU I		EU-16	657634	271208	Zwei-Glimmer-Granit	1'637.4 - 1'649.3	15.02.1985	NTBs 86-19 / 88-01		××		gut
LEU LEU	LEU		LEU-18	657634	271208	Hbl-Bio-Plag-Gneis, Lamprophyre	834.5 - 859.5	26.03.1985	NTBs 86-19 / 88-01		×		m.V.
cuggern (AG) LEU	LEU	_	LEU-20	657634	271208	Biotit-Plagioklas-Gn.	1'179.3 - 1'227.2	22.04.1985	NTBs 86-19 / 88-01		×		m.V.
euggern (AG) LEU	LEU		LEU-23	657634	271208	Zwei-Glimmer-Granit	1'642.2 - 1'688.9	30.04.1985	NTBs 86-19 / 88-01		×		m.V.
euggern (AG) LEU	LEU		LEU-26	657634	271208	Biotit Granit	1'427.4 - 1'439.4	14.05.1985	NTBs 86-19 / 88-01		×		m.V.
theinfelden (AG) RHE	RHE		RHE-103	627650	266680	Gebänd. Serie über Gr	336 - 600	09.03.1983	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
theinfelden (AG) RHE	RHE		RHE-105	627650	266680	Gebänd. Serie über Gr.	336 - 600	30.11.1983	NTBs 86-19 / 88-01		×		gut
tiblingen (SH) SIB	SIB	_	SIB-3	680090	286693	Cordierit-Biotit-Granit	467.0 - 490.9	09.11.1988	NTBs 91-22 / 88-01		×		m.V.

Tab. 12-1: Lokalitäten und Herkunft der Daten von Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge.

Qualität der Daten: gut = alle Parameter für Interpretation geeignet; mit Vorbehalt (m.V.) = chemisch konservative Elemente und Isotope für Interpretation geeignet, reaktive Elemente und Isotope nur semiquantitativ; n.L.: nur Isotope.

`ab.	12-1:	(F	ort	setz	zun	g)											
Daten-	qualı- tät		m.V.	gut	gut	gut	n.I.	n.I.	gut	gut	n.I.	gut	gut	m.V.	gut	m.V.	m.V.
neter	ausser- halb																
Periı	inner- halb		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
nsätze	bis 2002 berück- sichtigt		×	×	×	×	×	×		×	×	×		×	×	×	×
Date	neu er- gänzt								×				×				
Referenz	Chemie / Isotope		NTBs 91-22 / 88-01	NTBs 91-22 / 88-01	NTBs 91-22 / 88-01	NTBs 91-30 / 88-01	NTB 88-01	NTB 88-01		NTBs 91-30 / 88-01	NTB 88-01	NTBs 91-30 / 88-01		NTBs 86-19 / 88-01	NTBs 86-19 / 88-01	NTBs 86-19 / 88-01	NTBs 86-19 / 88-01
Datum			26.11.1988	21.02.1989	31.03.1989	27.10.1981	1976	1978	13.02.1990	27.10.1981	1976	24.02.1983	11.09.1981	02.05.1984	17.06.1984	04.04.1984	27.04.1984
Entnahmetiefe	[m]		490.0 - 564.4	1'154.0-1'163.9	1'493.3 - 1'498.6	402.6 - 428.5	402.6 - 428.5	402.6 - 428.5	402.6 - 428.5	439.0 - 469.0	439.0 - 469.0	439.0 - 469.0		1.564.5 - 1.577.7	1'883.5-1'892.3	2'260.5-2'273.5	2'211.6-2'224.6
Kristallin	Lithologie		Cordierit-Biotit-Granit	Zwei-Glimmer-Granit	Cordierit-Biotit-Granit	Granit	Andalusit-Cordierit- Zwei-Glimmer Granit	Andalusit-Cordierit- Zwei-Glimmer Granit	Andalusit-Cordierit- Zwei-Glimmer Granit	Granit	Granit	Granit	Metapelitische Gneise	Kataklasit (granitisch)	Hbl-Bio-Granit / Aplit	Biotit-Plagioklas-Gneis	Biotit-Plagioklas-Gneis

271224

663972

ZU1-20

ZUI

Zurzach (AG)

Zurzach: Therm.was.bohr.1

271224

663972

ZU1-115

ZUI

Zurzach (AG)

Zurzach: Therm.was.bohr.1

ZU1-105

ZU1-2

ZUI ZUI

Zurzach (AG)

Zurzach: Therm.was.bohr.1 Zurzach (AG)

Siblingen (SH) Siblingen (SH)

> Siblingen: Sondierbohrung Zurzach: Therm.was.bohr.1

Siblingen: Sondierbohrung

286693 Cordierit-Biotit-Granit

286693 286693 271224 271224

680090 680090 663972 663972

SIB-6b SIB-7b

680090

SIB-4b

SIB SIB

Siblingen (SH)

Siblingen: Sondierbohrung

Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone) – (Fortsetzung)

Т

Hoch-wert

Rechts-wert

Probe Lagekoordinaten

Stellen-code

Lokalität

Ort (Kanton (CH) resp. Bundesland (D), BW: Baden-Würt-temberg)

														ſ
Lokalität	Ort	Stellen-	Probe	Lagekoor	dinaten	Kristallin	Entnahmetiefe	Datum	Referenz	Datens	ätze	Perimete	r Date	5:
	(Kanton (CH) resp. Bundesland (D), BW: Baden-Würt- temberg)	code		Rechts- wert	Hoch- wert	Lithologie	[m]		Chemie / Isotope	neu bis er- be gänzt sic	s 2002 in arück-	iner- aus alb -ha	qua ser tä Ib	±
Schwarzwald – Oberfläch	ennahe Grundwässe	er – (Fortset	zung)											
Ühlingen: Giessbachqu.	ÜBirkendf.(BW)	GIE	GIE-101	658450	287600			27.10.1982	NTBs 91-30 / 88-01		×	×	ng	t
Ühlingen: Stollenmundqu.	ÜBirkendf. (BW)	STO	STO-102	659550	287650			25.02.1983	NTBs 91-30 / 88-01		×	×	gu	t
Schwarzwald – Tiefe Grui	ndwässer													
Bad Säckingen: Badquelle	Bad Säck. (BW)	SÄB	SÄB-1	637970	267630	Säckinger Granit	81.9 - 201.3	22.07.1981	NTBs 91-30 / 88-01		×	×	ng	t
Bad Säckingen: Badquelle	Bad Säck. (BW)	SÄB	SÄB-108	637970	267630	Säckinger Granit	81.9 - 201.3	27.06.1983	NTBs 91-30 / 88-01		×	×	ng	t
Bad Säckingen: Badquelle	Bad Säck. (BW)	SÄB	SÄB-109	637970	267630	Säckinger Granit	81.9 - 201.3	15.12.1983	NTBs 91-30 / 88-01		×	×	ng	t
Bad Säckingen: Badquelle	Bad Säck. (BW)	SÄB	SÄB-110	637970	267630	Säckinger Granit	82.7 - 201.3	23.02.2010	Heidinger et al. 2012	×		×	ng	t
BadSäck .: B. Stammelhof*	Bad Säck. (BW)	SÄS	SÄS-1	638650	267430	Säckinger Granit	380.0 - 505.0	22.02.1984	NTBs 91-30 / 88-01		×	×	ng	t
BadSäck.: B. Stammelhof *	Bad Säck. (BW)	SÄS	SÄS-103	638650	267430	Säckinger Granit	380.0 - 505.0	23.02.2010	Heidinger et al. 2012	×		×	ng	t
Bad Säck .: Margarethenqu.	Bad Säck. (BW)	SÄM	SÄM-5	638915	267645	Säckinger Granit	18.9 - 154	20.08.1982	NTBs 91-30 / 88-01		×	×	ng	t
Bad Säck .: Margarethenqu.	Bad Säck. (BW)	SÄM S	SÄM-106	638915	267645	Säckinger Granit	104 - 121	23.02.2010	Heidinger et al. 2012	×		×	ng	t
Bad Säckingen: P26 Obersäckingen	Bad Säckingen (BW)	SÄQ-P26	SÄQ- P26-101			Säckinger Granit	150	14.06.2010	Heidinger et al. 2012	×		×	nấ	t
Bad Säckingen: Zufluss KS_B996	Bad Säckingen (BW)	SÄQ- B996 l	SÄQ- B996-101			Säckinger Granit	290	02.07.2010	Heidinger et al. 2012	×		×	nĝ	t
Bad Säckingen: Zufluss KS_B996	Bad Säckingen (BW)	SÄQ- B996 I	SÄQ- B996-102			Säckinger Granit	290	22.08.1990	Biehler 1995		×	×	ng	t
Bad Säckingen: Tiefenbrunnen 3	Bad Säckingen (BW)	SÄT3	SÄT3- 101			Säckinger Granit	388 - 750.7	23.02.2010	Heidinger et al. 2012	×		×	gu	t
Waldshut-Tiengen: Geothermiebohrung	WaldshTiengen (BW)	WATI	WATI- GTB-101	661770	275620	Gneisanatexit	119.5 - 603.0	06.08.2002	Stober & Vicedom 2005	×		×	m.	

* Die Bohrung Stammelhof in Bad Säckingen wird ab 2010 als Fridolinquelle bezeichnet.

Tab. 12-1: (Fortsetzung)

329

330

Für die Kristallin-Grundwässer in der Nordschweiz von Bedeutung sind zudem die tektonischen Verhältnisse im tiefen Untergrund. Dies beinhaltet einerseits die variskischen und post-variskischen Störungssysteme im Grundgebirge und andererseits die geometrische Anordnung des Nordschweizer Permokarbontrogs (NPT) mit seinen Randzonen und Schultern (vgl. Fig. 11-1). Die strukturelle Ausbildung des Grundgebirges, d.h. das komplexe Muster der tektonischen Störungsund Kluftzonen und der Verlauf der Permokarbontröge, ist das Resultat einer mehrphasigen geologischen Entwicklung, welche sich über mehr als 400 Ma zurückverfolgen lässt (z.B. Diebold et al. 1991, Thury et al. 1994, Mazurek 1998, 2000, Wetzel et al. 2003; Figur 4.3-46 in Nagra 2008). Die meisten Störungssysteme wurden während älterer, prä-mesozoischer Deformationsphasen angelegt und mesozoisch oder post-mesozoisch reaktiviert oder teilweise neu gebildet. Diese Störungen bilden – neben anderen potenziell wasserführenden Systemen wie geklüfteten aplitischen Ganggesteinen, teilweise vererzten Mineraladern und Kluftzonen in Graniten und Gneisen – auch heute die bevorzugten Wasserfliesswege (Thury et al. 1994, Mazurek 1998, 2000, Nagra 2008).

Das kristalline Grundgebirge stellt also einen heterogenen '*dual porosity*' oder Kluft-Aquifer dar. Dabei treten tektonische Störungszonen und Klüfte regional in sehr unterschiedlicher Häufigkeit auf (Thury et al. 1994, Biehler 1995, Mazurek 1998, 2000). Im südlichen Schwarzwald sind Klüfte als dominierende Wasserfliesswege auf die obersten ca. 150 m beschränkt, während in grösseren Tiefen diskrete Strukturen (z.B. kakiritische Störungszonen, hydrothermale Gänge und Umwandlungszonen, magmatische Gänge) die Fliesswege bilden (z.B. Biehler 1995). Ein ähnliches Bild wurde aus den Tiefbohrungen in der Nordschweiz gewonnen, wobei die granitischen Gesteine im südlichen Schwarzwald eine sehr geringe (< 3 %), diejenigen in den Bohrungen Böttstein und Leuggern eine geringe (ca. < 5 %) und diejenigen in der Bohrung Schafisheim eine sehr hohe (ca. 90 %) kataklastische Deformation aufweisen. In den Gneisen beträgt die kataklastische Deformation rund 10 – 20 %. (Mazurek 1998, 2000).

Die Untersuchungen im Kristallin der Nordschweiz und im Südschwarzwald ergaben, dass die häufigsten Wasserfliesswege, d.h. die spröden Störungszonen, vorwiegend steil verlaufen und ein Netzwerk bilden, welches wenig deformierte, gering durchlässige Gesteinseinheiten mit lateraler Ausdehnung von bis zu mehreren Hundert Metern voneinander abtrennt (Thury et al. 1994, Mazurek 1998, 2000). Wenig deformierte Blöcke mit einer lateralen Ausdehnung > 1 km² werden zwar erwartet, sind aber von der Oberfläche aus nur schwierig lokalisierbar. Aufgrund der verschiedenen tektonischen Phasen, insbesondere der Trogbildungen während des Karbons und Perms und der post-paläozoischen Reaktivierungsgeschichte ist die Oberfläche des kristallinen Grundgebirges in der Nordschweiz in sehr unterschiedlichen Tiefen anzutreffen (Thury et al. 1994, Naef & Madritsch 2014). Besonderes der kompliziert aufgebaute Permokarbontrog unterteilt den kristallinen Sockel in verschiedene Kompartimente (Naef & Madritsch 2014). Hervorzuheben sind hier z.B. das von Permokarbon flankierte Kristallin-Hoch von Schafisheim im Südwesten des Untersuchungsgebiets (vgl. Figur 1.5.3 in Pearson et al. 1991, Naef & Madritsch 2014). Es kann deshalb nicht à priori davon ausgegangen werden, dass die durch Tiefbohrungen erschlossenen, heutigen Fliesssysteme im kristallinen Grundgebirge regional übergreifend miteinander verbunden sind und eine kontinuierliche Entwicklung der Grundwässer vorliegt, wie das in mehrheitlich homogen porösen Sedimentgesteinen der Fall sein kann.

Hydrothermale Überprägungen während der retrograden Phase der kaledonischen Metamorphose, der Intrusion der variskischen Granitoide und den diversen Deformationsphasen führten zu unterschiedlichen Mineralisationen in Klüften und kataklastischen Deformationszonen, welche im Kristallin des Schwarzwalds auch häufig Vererzungen aufweisen. Untersuchungen im Kristallin des südlichen und westlichen Schwarzwalds ergaben 4 Hauptphasen von post-variskischen hydrothermalen Aktivitäten im Jura und 3 weitere während der frühen Kreide (Peters 1987, Meyer 1987, Mazurek 1998; s. Zusammenfassung in Wetzel et al. 2003). Dabei wurde die maximale Paläotemperatur von ~ 330 °C nicht überschritten (Mullis 1987, Timar-Geng et al. 2006, Dresmann et al. 2010). Auf die generelle Abkühlung gegen Ende der Kreide folgte im Eozän ein Wärmeereignis in Zusammenhang mit der anfänglichen Bildung des Oberrheingrabens und dem damit verbundenen Vulkanismus, bevor sich die Abkühlung auf die heutige Temperaturverteilung einstellte (Timar-Geng et al. 2006). Fluideinschlüsse in Kluftmineralen (Quarz, Fluorit, Calcit, Sphalerit, Baryt) ergeben für die Paläofluide der variskischen hydrothermalen Mineralisationen gering bis moderat mineralisierte H₂O-NaCl-(KCl)-Typ Fluide mit Salinitäten von 0-10 Gew.-% equiv. NaCl, Temperaturen von rund 150 - 350 °C und δ^{18} O-Werte von -12.5 ‰ bis +4.4 ‰ VSMOW (Baatartsogt et al. 2007). Demgegenüber entstanden die post-variskischen Mineralisationen anfänglich von hoch mineralisierten H2O-NaCl-Ca2Cl-Typ Fluiden mit Salinitäten von 22 – 25 Gew.-% equiv. NaCl, niedrigeren Temperaturen von rund 90 – 220 °C und δ^{18} O-Werten von -11.6 ‰ bis +2.1 ‰ VSMOW, wobei die Salinität in späten Mineralbildungen wiederum auf < 15 Gew.-% equiv. NaCl abnahm. Aufgrund von mikrothermometrischen und direkt an Fluideinschlüssen analysierten O- und H-Isotopendaten postulieren Baatartsogt et al. (2007) eine vorwiegend metamorphe Herkunft mit möglicher Beimischung von Meerwasser für die variskischen Paläofluide und eine Mischung von tiefen, alten 'Brines' mit meteorischem Wasser für die post-variskischen Fluide. Dabei seien letztere über mindestens 100 Ma in den wasserführenden Zonen des kristallinen Grundgebirges präsent gewesen.

Die von Baatartsogt et al. (2007) aus den Fluideinschlüssen abgeleiteten Salinitäten entsprechen Cl-Gehalten von rund 0-67 g Cl/kg_{H2O} für die variskischen Paläofluide, rund 170-202 g Cl/kg_{H2O} für die hoch-salinen post-variskischen Fluide und < 107 g Cl/kg_{H2O} für die späten post-variskischen Fluide. Die postulierte lange Verweilzeit der post-variskischen Fluide von mindestens 100 Ma weist darauf hin, dass gegen Ende der Kreide auch das Porenwasser in der Matrix der Kristallingesteine weitgehend mit so hohen Salinitäten aufgesättigt war. Mit Untersuchungen in granitischen und metamorphen Kristallingesteinen in Schweden, Finnland und der Schweiz konnte gezeigt werden, dass der Austausch zwischen Kluftwasser und Porenwasser in der Gesteinsmatrix vorwiegend via Diffusion erfolgt und schon innerhalb relativ kurzer Zeit (x × $10^2 - x × 10^3$ Jahre) zu messbaren Konzentrationsveränderungen im Kluftwasser entlang des Fliesswegs führt (z.B. Eichinger et al. 2006, 2009, 2010, Waber et al. 2008, 2009a und b, 2012b). Aufgrund dieser Erkenntnisse ist davon auszugehen, dass auch im Kristallin der Nordschweiz mit dem seit dem Abklingen der hydrothermalen Überprägung zunehmenden meteorischen Einfluss die damals etablierte Salinität im Porenwasser der Gesteinsmatrix entlang von aktiven Fliess-systemen durch vorwiegend diffusiven Austausch kontinuierlich ausgetauscht wurde.

Entsprechend der lithologischen Vielfalt des Kristallins in der Nordschweiz ist die mineralogische Zusammensetzung sowohl der Gesteinsmatrix, der hydrothermal alterierten Zonen, der Kluftmineralisationen und entlang der Wasserfliesswege äusserst heterogen (Peters 1987, Mazurek & Peters 1992, Mazurek 1998). Hauptbestandteile in der Gesteinsmatrix sind Kalifeldspat, Plagioklas mit unterschiedlichen Gehalten an Anorthit, Quarz, Muskovit, Biotit und teilweise Cordierit und Hornblende. Retrograde metamorphe und hydrothermale Umwandlungsphasen beinhalten Prehnit, Serizit, Chlorit, Illit, Illit – Smektit-Wechsellagerungen, Kaolinit, Calcit und Hämatit. In wasserführenden Zonen und offenen Klüften finden sich vor allem Quarz, Calcit, Fluorit, Baryt, Tonminerale und teilweise auch Siderit und Sulfide (z.B. Pyrit, Arsenopyrit, Zinkblende, Bleiglanz). In Klüften treten diese meist in idiomorpher Ausbildung mit frischen Kristalloberflächen auf. Mazurek (1989) gibt eine Zusammenstellung typischer mineralogischer Zusammensetzungen in den wasserführenden, kataklastischen Zonen und Kluftzonen, welche in Tab. 12-2 reproduziert ist. Als Produkt der regional unterschiedlich langen (prä-) paläozoischen Verwitterung ist Hämatit in den oberen wenigen Hundert Metern der Kristallingesteine angereichert.

Auftreten	<u>*</u> ق	esteinsmatrix : dastischer Zoi	ausserh nen und	talb kata- I Klüfte	Umgewandel g	ltes Gestein ru eklüftete Zon	ınd um kataklı en angrenzend	astische und	Kluftfüll kataklastisch Klü	ungen in en Zonen und ften	Nicht umge- wandelt	Umgewandelt, angrenzend an Klüfte	Kluftfüllungen in Dykes und Gneislagen
Gestein	Granit	Granit	Gneis	Gneis	Granit	Granit	Gneis	Gneis	Granit	/ Gneis	Aplitise	cher / pegmatitisc aplitische Gnei	ther Dyke oder slage
Umwandlung	frisch	teilweise umgewandelt	frisch	teilweise umgewandelt	erfasst von Hoch-T- Umwandlung	erfasst von toniger Umwandlung	erfasst von Hoch-T- Umwandlung	erfasst von toniger Umwandlung	erfasst von Hoch-T- Umwandlung	erfasst von toniger Umwandlung	frisch	umgewandelt	umgewandelt
Mineral [Vol	%]												
Quarz	30	30	25	25	30	30	25	25	42	35	32	32	56
Plagioklas	30	24	30	24	1	15	ı	15	1	-	32	26	3
Kalifeldspat	30	30	10	10	30	30	10	10	ı		31	31	2
Biotit	8	7.2	15	13.5	ı	8	ı	15	ı		3	0.5	I
Muskovit	2	2.5	15	15.6	6.6	2	21	15	28	ı	2	5	5.5
Sillimanit		1	5	5	ı	I	5	5	ı	ı		I	I
Chlorit	-	0.6	-	1.1	6	ı	11.3		ı			2	I
Titanoxid		0.05		0.1	0.4	ı	0.8	I	1	ı	ı	I	I
Albit		2.7	'	2.7	27	1	27	I	1	ı	ı	I	I
Illit		1.5	'	1.5		7.5	ı	7.5	-	17		1.5	1.5
II/Sm ML	1	0.8	ı	0.8	ı	3.8	ı	3.8	ı	6	ı	1	1
Kaolinit		0.8	'	0.8		3.8	ı	3.8	ı	6		1	1
Calcit	'	ı	ı	ı	·	ı		ı	30	30	ı		30

Tab. 12-2:Mineralogische Zusammensetzung von wasserführenden Zonen im kristallinen
Grundgebirge der Nordschweiz (aus Mazurek 1998).

Für die Interpretation der heute in den Kristallingesteinen zirkulierenden Grundwässer ist die Ausbildungsart der auf offenen Klüften auftretenden Minerale von Bedeutung. Das meist idiomorphe Auftreten mit frischen Kristalloberflächen weist darauf hin, dass sich die Grundwässer mit diesen Mineralphasen im chemischen Gleichgewicht befinden. Von Bedeutung ist auch der gegenüber Sedimentgesteinen viel niedrigere Gehalt an Karbonatmineralen in den Kristallingesteinen. Calcit als praktisch einziges Karbonat tritt in unterschiedlicher Art auf (vgl. Mazurek 1998): In der wenig umgewandelten Gesteinsmatrix tritt er in Gehalten von meist < 1 Vol.-% vorwiegend als Umwandlungsprodukt von Plagioklas (Saussuritisierung) auf. In hydrothermal stärker überprägten Zonen können lokal aber auch Calcit-Gehalte von einigen Prozenten auftreten. Auf Klüften ist Calcit ein dominierendes Sekundärprodukt mit unterschiedlichem Bildungsalter und macht häufig rund ein Drittel der Kluftfüllung aus (vgl. Tab. 12-2). Im Gegensatz zu Grundwässern in karbonatreichen Sedimentaquiferen kann in Kristallin-Aquiferen aufgrund des geringeren und lokalisierteren Auftretens also nicht à priori davon ausgegangen werden, dass das Karbonatsystem im Grundwasser durch mineralisches Karbonat bestimmt wird.

12.1.2 Hydrogeologische Eigenschaften

Die hydraulische Durchlässigkeit der wenig deformierten Kristallingesteine (magmatische und metamorphe Gesteine) ist im Allgemeinen sehr gering und liegt meist deutlich unter 10⁻¹⁰ m/s (vgl. Fig. 12-1). Der Wasserfluss erfolgt in erster Linie entlang von Kluftnetzwerken und kleineren Scherzonen, die hydraulischen Tests ergaben Transmissivitäten bis ca. 10⁻⁴ m²/s. Detaillierte Synthesen zur Hydrogeologie finden sich in Thury et al. (1994) und Mazurek (1998). Diese zeigen, dass in der Nordschweiz mindestens 500 m des oberen Kristallins generell stärker durchlässig sind, mit einem durchschnittlichen K-Wert in der Grössenordnung von 10-7 m/s (einzelne Tests bis $> 10^{-6}$ m/s; vgl. Figur 4.3 – 4.7 in Nagra 2008). Weil die Intervalllängen der hydraulischen Tests in der Regel im Bereich von 10-50 m liegen und die Testergebnisse meistens von einem einzigen transmissiven Element bestimmt sind, liegen die Transmissivitätswerte dieser Elemente je nach Testintervall um einen Faktor 10 – 50 höher als die K-Werte (vgl. Fig. 12-1 und Nagra 2008). Die höchsten angetroffenen Durchlässigkeiten liegen in der Grössenordnung von $K = 10^{-4}$ m/s und stehen in der Regel in Zusammenhang mit offenen Klüften und Lösungshohlräumen im Bereich von Störungszonen. Die dichten Gebirgsbereiche liegen an oder unterhalb der Messgrenze der damals eingesetzten Testmethoden im Bereich von etwa K = 10^{-12} bis 10^{-13} m/s. In der Geothermiebohrung Schlattingen-1 ergaben zwei im Kristallin durchgeführte Hydrotests K-Werte von 1.2×10^{-10} m/s und 4.9×10^{-8} m/s (Reinhardt & Rösli 2013). Tendenziell ist im Kristallin der Nordschweiz eine Abnahme der mittleren Gebirgsdurchlässigkeit mit der Tiefe erkennbar (Thury et al. 1994), so z.B. in den Bohrungen Böttstein, Leuggern und Siblingen (Fig. 12-1, Gesteinsmatrix). Ein ähnliches Bild ergibt sich für die wasserführenden Systeme. Im oberen Kristallin liegen die Transmissivitäten (T) von wasserführenden Systemen im Bereich von $T = 10^{-4}$ bis 10^{-8} m²/s. Unterhalb diesem durchlässigeren oberen Kristallin wurde in Böttstein und Leuggern mehrere hundert Meter mächtiges gering durchlässiges Kristallin durchbohrt, wo auch die wasserführenden Systeme eine nur geringe Transmissivität aufweisen (T $< 10^{-8}$ m²/s). Aber auch in grosser Tiefe treten immer wieder höher durchlässige Zonen auf. So wurden in den Bohrungen Kaisten, Leuggern und Siblingen bis in Tiefen von mehr als 1'000 m höhere Transmissivitäten als in den anderen Bohrungen von $> 10^{-6}$ m²/s beobachtet (Fig. 12-1). Gemäss dem konzeptuellen Modell der Nagra (Thury et al. 1994) sind diese an grössere Störungen gebunden, welche nur sehr bedingt von der Oberfläche explorierbar sind.



Fig. 12-1: Tiefenabhängige hydraulische Durchlässigkeit im Kristallin der Nordschweiz: Transmissivität (T) der wasserführenden Systeme (oben), hydraulische Durchlässigkeit (K) der Gesteinsmatrix (unten).

Basierend auf Figur 2.2 in Voborny et al. (1994).

Die generelle Abnahme der Häufigkeit und der Transmissivität von wasserführenden Zonen mit zunehmender Tiefe weist auch auf eine zunehmende Verweilzeit der Grundwässer hin. Ähnlich wie in anderen geklüfteten Aquifersystemen muss in den Kristallingesteinen mit zunehmender Verweilzeit der Grundwässer der (vorwiegend diffusive) Austausch mit dem Porenwasser in der gering permeablen Gesteinsmatrix in Betracht gezogen werden (Smellie et al. 2003, Waber & Smellie 2008, Eichinger et al. 2009, Waber et al. 2012b).

Das regionale Infiltrationsgebiet liegt basierend auf dem regionalen Hydromodell (Voborny et al. 1994) im südlichen Schwarzwald, die Exfiltrationsgebiete liegen im Rheintal. Das Szenario mit regionalen Störungszonen als präferenzielle Fliesspfade ergab keine generelle Verbesserung der Übereinstimmung von gemessenen und modellierten hydraulischen Druckhöhen.

Eine Beschreibung von Kluftgrundwässern und deren Hydrologie im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwalds basierend auf Beobachtungen in Stollen (in Einzelfällen in Teufen von über 500 m) findet sich in Biehler (1995).

Aus dem kristallinen Grundgebirge aufsteigendes Grundwasser, welches bis in die überlagernden sandigen Sedimente des Perms und des Buntsandsteins dringt, wird in Zurzach als Thermal- und Mineralwasser genutzt (Schmassmann et al. 1984, 1992, Burger 2011). Dabei handelt es sich um stark artesisches Grundwasser. Auf deutscher Seite wurde mit der Bohrung Tiengen im Tal der Schlücht in der Gemeinde Waldshut-Tiengen (Distanz rund 5 km zu den Bohrungen Zurzach 1 bis 3) ebenfalls Thermalwasser im Kristallin erbohrt (Stober & Vicedom 2005). In Bad Säckingen sind einzelne Quellaustritte von Thermalwasser bereits seit römischer Zeit bekannt und werden heutzutage in verschiedenen Thermen genutzt (Schmassmann et al. 1984, 1992, Stober 1996, Burger 2011). Auch in der Thermalwasserbohrung Engerfeld in Rheinfelden wurden im Kristallin stark artesische, wasserführende Zonen angetroffen und zwar von fast gleicher Temperatur wie das Wasser aus der Störungszone im Rotliegend (Schmassmann et al. 1984, 1992, Burger 2011). Schliesslich wurden auch in der Bohrung Kaisten im Kristallin artesische Thermalwasserzuflüsse angetroffen (Schmassmann et al. 1992).

Mazurek (1998) kompilierte geologische Inputdaten als Grundlage für die Sicherheitsanalysen im Kristallin, unter anderem auch diffusionszugängliche Matrixporositäten. Die frischen Granite und Gneise weisen beispielsweise Porositäten von meist <1 Vol.-% auf, in verwitterten oder hydrothermal umgewandelten Graniten liegen die Werte bei 4–5 Vol.-% (vgl. Tabelle 11-2 in Mazurek 1998).

12.2 Heutiger Kenntnisstand der Entwicklung von Grundwässern in Kristallingesteinen

Grundwasser, das sich nach der Infiltration durch die Bodenzone ausschliesslich in kristallinen Gesteinen entwickelt, ist auch nach sehr langen Verweilzeiten im Untergrund deutlich niedriger mineralisiert als Grundwasser, das sich in karbonatführenden Sedimentgesteinen entwickelt. Die geringe Mineralisation ist eine Folge der unterschiedlichen Reaktionskinetik der gesteinsformenden Minerale entlang der wasserführenden Zonen. In kristallinen Gesteinen dominieren Silikatminerale wie Quarz, Kalifeldspat, Plagioklas, Schichtsilikate und mafische Minerale während Karbonat- und Sulfatminerale entlang der Fliesswege und in der Gesteinsmatrix in nur sehr geringen Gehalten (meist < 1 Gew.-%) vorhanden sind oder völlig fehlen. Demgegenüber sind Sulfidminerale (v.a. Pyrit) entlang der Fliesswege und in der Gesteinsmatrix häufig in ähnlichen Gehalten (ca. 0.5 - 1 Gew.-%) vorhanden wie in vielen Sedimentgesteinen.

Die Reaktionskinetik von Silikatmineralen ist um Grössenordnungen kleiner als diejenige von Karbonat-, Sulfid- und Sulfatmineralen und dem Ionenaustausch in Tonmineralen, welche in Sedimentgesteinen die Grundwasserzusammensetzung bestimmen (z.B. Busenberg & Clemency 1976, Berner 1978, Helgeson et al. 1984, White & Brantley 1995, Sverdrup, & Warfvinge 1995, White & Brantley 2003, Palandri & Kharaka 2004). Als Folge dieser langsamen Reaktionskinetik erreichen reine Kristallin-Grundwässer mit Verweilzeiten von einigen Jahren (d.h. ³H-führend) bis mehreren Jahrzehnten (d.h. ³H-frei) eine Mineralisation von meist weniger als 0.1 g/L (z.B. Kilchmann et al. 2004, Schneeberger 2017, Schneeberger et al. 2017). Auch nach langen Verweilzeiten von mehreren Tausenden bis Zehntausenden von Jahren entwickelt sich in Kristallin-Grundwasser durch Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen eine Mineralisation von lediglich rund 1 - 2 g/L (Nordstrom et al. 1989a, Bucher et al. 2012, Waber et al. 2017).

Eine Mineralisation von mehreren g/L wird in Grundwässern aus kristalliner Umgebung durch Mischung der reinen kristallinen Komponente mit externen Grundwässern oder intern generierten Fluiden erreicht. Die Herkunft von hoch mineralisierten externen Komponenten ist vielfältig und hängt von der lokalen hydrogeologischen Situation ab. Bekannte externe Zumischungen zum Kristallin-Grundwasser beinhalten sedimentär generiertes Grundwasser (z.B. Gascoyne et al. 1987, Bottomley et al. 1994, Frape et al. 2003, Gascoyne 2004, Bottomley et al. 2005), Meerwasser (z.B. Laaksoharju et al. 1999, Metcalfe et al. 2007, Laaksoharju et al. 2008b, 2009, Pitkänen et al. 2007, Gimeno et al. 2014), tief liegende '*Brines*' unbekannter Herkunft (z.B. Fritz & Frape 1987, Pearson 1987, Frape et al. 2003, Pitkänen et al. 2004, 2007) oder Permafrostgenerierte '*Brines*' (z.B. Bottomley et al. 1999, Starinsky & Katz 2003, Stotler et al. 2012).

Als interne Quelle für die in Kristallin-Grundwässern beobachtete Salinität werden vor allem zwei Prozesse diskutiert. Diese beinhalten Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen, bei welchen u.a. mineralisch gebundenes Cl (v.a. Biotit, Amphibol, Apatit, Kaolinit) und assoziierte Kationen bei der Mineralumwandlung freigesetzt werden (z.B. Fuge 1979, Edmunds et al. 1984, 1987, Kamineni 1987) und das Entweichen von teilweise hoch-salinen Fluiden aus Fluideinschlüssen in Mineralen (z.B. Peters 1986, Nordstrom & Olsson 1987, Nordstrom et al. 1989a). Während sich erstere Hypothese bisher nur bedingt quantitativ bestätigen liess (z.B. Pearson 1987), konnte letztere mit Daten über die Zusammensetzung von Gestein, Grundwasser und Fluideinschlüssen auch modellhaft quantifiziert werden (z.B. Nordstrom et al. 1989b, Waber & Nordstrom 1992). Die Frage nach der Migration dieser Fluide aus Fluideinschlüssen in der Gesteinsmatrix und deren Vermischung mit den Kluftgrundwässern blieb aber offen. Der experimentelle Nachweis des über grosse Distanzen funktionierenden Austauschs zwischen Porenwasser in der gering durchlässigen Gesteinsmatrix und Kluftgrundwasser gelang später während der Standortuntersuchungen in den granitoiden Gesteinen von Laxemar und Forsmark in Schweden (Waber & Smellie 2005, 2008, Waber et al. 2008, 2009a und b, 2012b) und in den metamorphen Gesteinen von Olkiluoto in Finnland (Eichinger et al. 2006, 2009, 2010, 2013, 2018). Dabei konnte gezeigt werden, dass sich der Austausch Porenwasser - Kluftgrundwasser schon innerhalb weniger Jahrzehnte im Kluftgrundwasser messbar auswirken kann (Waber et al. 2012b). Das Erreichen einer Steady-State Situation benötigt aber Tausende bis Millionen von Jahren und ist abhängig von der Geometrie und den Transporteigenschaften des Systems und den zwischen Porenwasser und Kluftgrundwasser etablierten chemischen Gradienten. Das Porenwasser dient somit als Archiv für die paläohydrogeologische Entwicklung einer Region (Waber & Smellie 2008, Waber et al. 2009a und b, 2012b, Eichinger et al. 2009, 2010, 2013, 2018).

Die meisten Kristallingesteine (mit Ausnahme einiger stärker hydrothermal umgewandelter Gesteine) weisen zu wenig leicht zugängliches Gesteinskarbonat auf, als dass Reaktionen mit diesem das Karbonatsystem im Grundwasser bestimmen können. Somit werden im infiltrierenden Grundwasser die Konzentrationen von gelöstem Kohlenstoff, Calcium und Magnesium, der pH-

Wert und der Partialdruck von CO₂ mit zunehmender Verweilzeit durch die dominierenden (langsamen) Reaktionen mit Alumosilikaten bestimmt. Die dabei stattfindenden wichtigsten Reaktionen können folgendermassen zusammengefasst werden:

• Lösung von CO_{2(g)} aus Atmosphäre und Bodenzone:

$$CO_{2(g)} + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3^*$$
; wobei $H_2CO_3^* = CO_{2(aq)} + H_2CO_3$

• Dissoziation des gelösten Kohlenstoffs:

$$H_2CO_3^* \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons CO_3^{-2} + H^+$$

• Lösung des limitiert vorhandenen Calcits:

$$CaCO_{3(s)} + H^+ \rightarrow Ca^{+2} + HCO_3^-$$

- Lösung von Feldspat und Bildung von sekundärem Kaolinit (pH = 7 9):
 - Albit: $2NaAlSi_3O_{8(s)} + 2H^+ + 9H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} + 2Na^+ + 4H_4SiO_4$
 - Anorthit $CaAl_2Si_2O_{8(s)} + 2H^+ + H_2O \rightarrow Al_2Si_2O_5(OH)_{4(s)} + Ca^{+2}$

Mikroklin 2KAlSi₃O_{8(s)} + 2H⁺ + 9H₂O
$$\rightarrow$$
 Al₂Si₂O₅(OH)_{4(s)} + 2K⁺ + 4H₄SiO₄

Die Entwicklung von Grundwasser in granitischen Gesteinen konnte exemplarisch in Stripa (Schweden) aufgezeigt werden. Dort bot sich die Gelegenheit, in einer verlassenen Eisenerzmine die Entwicklung von Grundwasser als Funktion der Tiefe und Verweilzeit über 14 Jahre (1977 – 1991) zu untersuchen (Nordstrom et al. 1985, 1989c, Davis & Nordstrom 1992). Dazu wurde Grundwasser aus in verschiedenen Tiefenniveaus abgeteuften Bohrungen entnommen und auf dessen chemische und isotopische Zusammensetzung hin untersucht. Dabei wurde der Beprobung von Grundwasser aus Bohrungen eine spezielle Aufmerksamkeit geschenkt. Es zeigte sich unter anderem, dass der vollständige Ausschluss von Atmosphärenkontakt sowohl für die Messungen vor Ort als auch die Beprobung für chemische Analysen und Isotope von grösster Bedeutung ist. Zuverlässige Daten über den pH-Wert und das Redoxpotenzial wurden nur mit vor Ort in-line durchgeführten Messungen erhalten. Die in-line Beprobung mit speziellen Probenbehältern erwies sich auch als unentbehrlich für die Gehalte von gelöstem Kohlenstoff und Schwefel, vieler Isotope (z.B. δ^{13} C, 14 C, 36 Cl) und der Edelgase.

In den granitischen Grundwässern von Stripa nimmt der Cl-Gehalt (bzw. die Mineralisation) mit der Tiefe und mit abnehmender hydraulischer Durchlässigkeit zu (Fig. 12-2). Diese Zunahme ist ab rund 600 m Tiefe ausgeprägt, wo sowohl die Klufthäufigkeit als auch die hydraulische Durchlässigkeit stark abnehmen. Die Zunahme des Cl-Gehalts und der totalen Mineralisation in dieser Tiefe wird der Beimischung von Fluid aus der Gesteinsmatrix zum Kluftwasser zugeschrieben. Im Fall von Stripa wird die Salinität von diesem Matrixfluid (oder Porenwasser) dem Lecken von Fluideinschlüssen in Mineralen zugeschrieben (Nordstrom et al. 1989a und b), was durch geochemische Modellrechnungen nachvollzogen werden konnte (Waber & Nordstrom 1992). Die generelle Zunahme der Salinität von Grundwasser in kristallinen Umgebungen scheint weitverbreitet und wurde in unterschiedlichen hydrogeologischen Situationen beobachtet (z.B. Edmunds et al. 1984, Gascoyne et al. 1987, Lahermo & Lampen 1987, Frape et al. 2003, Laaksoharju et al. 2008b, 2009, Pitkänen et al. 2007). Ähnliches gilt für die generelle Abnahme der Klufthäufigkeit und der hydraulischen Durchlässigkeit, welche in Kristallingesteinen in Tiefen von etwa 300 – 500 m unterhalb der Oberfläche um Grössenordnungen abnehmen (z.B. Follin et al. 2008, Rhén & Hartley 2009, Posiva 2013, Stober & Bucher 2014).





Fig. 12-2: Chlorid-Konzentration in Grundwasser und modellierte hydraulische Durchlässigkeit als Funktion der Tiefe im Stripa-Granit, Schweden (modifiziert nach Nordstrom et al. 1985 und 1989c).

Die Balken im linken Diagramm zeigen die Beprobungsintervalle in den tiefen Bohrungen V1 (offene Symbole) und V2 (geschlossene Symbole) an. Die Tiefenzonen sind su = Oberfläche, sh = oberflächennah, in = intermediär, de = tief.

In den granitischen Grundwässern von Stripa sind neben der Salinitätszunahme die Erhöhung des pH-Werts und die Abnahme der Konzentration des gelösten Kohlenstoffs und des CO2-Partialdrucks weit unter denjenigen von Luft (log $P_{CO2} \simeq -3.5$) die auffälligsten Tiefentrends (Fig. 12-3). Nordstrom et al. (1989a) interpretierten diese Grundwasserentwicklung folgendermassen: Während der Infiltration in die Tiefe wird das System gegenüber der Atmosphäre und Bodenzone zunehmend abgeschlossen. In dieser anfänglichen Phase wird der pH-Wert des Grundwassers durch die Reaktionen mit Calcit im Boden und/oder gering mächtig vorhandenen Sedimentlagen bestimmt. Die Lösung von Calcit führt zu einer ersten Erhöhung des pH-Werts und - unter nun geschlossenen Bedingungen – auch zu einer Erhöhung des CO₂-Partialdrucks im Grundwasser. Aufgrund der temperaturabhängigen Löslichkeit von Calcit und – je nach mineralogischer Zusammensetzung – dem Eintrag von Ca, Na und/oder K aus der Lösung von Feldspat erreicht das Grundwasser entlang des Fliesswegs relativ rasch die Sättigung mit Calcit und es kommt zur Ausfällung von sekundärem Calcit auf den Wasserfliesswegen. Die Ausfällung von Calcit ist kinetisch schneller als die Feldspatlösung, so dass die Konzentrationen von gelöstem Kohlenstoff und weniger ausgeprägt auch Ca²⁺ im Grundwasser in dieser Phase abnehmen. Von diesem Zeitpunkt wird der pH-Wert durch die weitergehende Lösung der Alumosilikate unter Beibehaltung des Calcit-Gleichgewichts kontrolliert. Die Erhöhung des Ca-Gehalts durch die Beimischung von Porenwasser führt zu einer weiteren Ausfällung von Calcit und zusammen mit der kontinuierlichen Lösung von Alumosilikaten zu einer Erhöhung des pH-Werts bis auf rund 10 mit assoziierter Erniedrigung des CO₂-Partialdrucks auf um die 10⁻⁷ bar (Fig. 12-3). Dabei stellen sich Gleichgewichte oder leichte Übersättigungen mit Quarz, Fluorit und Baryt ein. Nordstrom et al. (1989a) diskutieren auch, dass unter In situ-Bedingungen infolge kinetischer Retardation der Calcit-Ausfällung möglicherweise sogar eine leichte Übersättigung mit Calcit (bis SI Calcit ca. +0.2) vorhanden sein könnte.



Fig. 12-3: Chemische Zusammensetzung, pH-Wert und log P_{CO2} in Grundwasser als Funktion der Tiefe im Stripa-Granit, Schweden.
Daten von Nordstrom et al. (1985) und Davis & Nordstrom (1992). Die Balken in den rechten Diagrammen zeigen die Beprobungsintervalle in den tiefen Bohrungen V1 (offene Symbole) und V2 (geschlossene Symbole) an. Die Tiefenzonen sind su = Oberfläche, sh = oberflächennah, in = intermediär, de = tief.

Die Frage nach den in Kristallin-Grundwässern maximal erreichbaren pH-Werten und minimal erreichbaren CO2-Partialdrücken ist noch nicht abschliessend geklärt und scheint von den regionalen Bedingungen abzuhängen. So beschreiben Grimaud et al. (1990) die Genese der Grundwässer von Stripa mittels Gleichgewicht mit den Mineralparagenesen Chalcedon, Mikroklin, Albit, Calcit, Chlorit, Laumontit und Prehnit. Dabei werden aber die gemessenen pH-P_{CO2}-Bedingungen nicht vollständig reproduziert und die Mineralphasen Laumontit und Prehnit wurden im Stripa-Granit nicht beobachtet. Michard et al. (1996) verfolgten einen ähnlichen Ansatz für die Kristallin-Grundwässer in der Nordschweiz und Bucher et al. (2012) für diejenigen aus dem Gotthardmassiv. Wanner et al. (2017) zeigten mit reaktiver Transportmodellierung und Li-Isotopendaten für Kristallin-Grundwässer aus dem Gotthardmassiv, dass die Lösung von Feldspat und Ausfällung von sekundärem Kaolinit (neben Calcit) durch die pH-abhängigen Reaktionsraten und die Temperaturzunahme beschleunigt werden. So hat Quarz im Gegensatz zu Feldspat oder mafischen Mineralen zwar eine viel geringere Verwitterungsrate (White & Brantley 1995), aber eine zunehmende Löslichkeit unter alkalischen Bedingungen (pH > 8.5) und zunehmender Temperatur (Rimstidt 1997). Dies führt unter solchen Bedingungen zu stark erhöhten Si-Konzentrationen, wobei die Deprotonierung des gelösten Si von $H_4SiO_{4(aq)}$ zu $H_3SiO_{4(aq)}$ oberhalb pH 9 – 9.5 neben der Lösung von Alumosilikaten ebenfalls zur Kontrolle des pH-Werts beiträgt. Die finalen pH-Bedingungen in Kristallin-Grundwässern hängen demzufolge stark vom Reaktionsweg, der Zusammensetzung der Feldspäte, dem Anteil an mafischen Bestandteilen und der Temperatur ab. Einen nicht zu unterschätzenden Einfluss haben auch die mit zunehmender Verweilzeit signifikant werdende Beimischung von Porenwasser aus der Gesteinsmatrix und die Mischung entlang der Fliesswege mit extern generierten Grundwässern.

Allen Kristallin-Grundwässern gemeinsam ist aber die Erhöhung des pH-Werts zu alkalischen Bedingungen unter gleichzeitiger Beibehaltung des Gleichgewichts mit Calcit (oder leichter Übersättigung). Die dadurch verursachte Ausfällung von Calcit erniedrigt die Konzentration des gelösten Kohlenstoffs und des Partialdrucks von CO₂ im Grundwasser. Die höchsten pH-Werte und tiefsten log P_{CO2}-Werte ergeben sich dabei für Grundwässer, welche sich ausschliesslich in Kristallingesteinen ohne (zumindest) erkennbare Mischung entwickelten (Tab. 12-3) und wo die pH-Messung und Beprobung unter Ausschluss der Atmosphäre durchgeführt werden konnten.

Der alkalische Charakter von Kristallin-Grundwasser mit dem resultierenden P_{CO2} unterhalb demjenigen von Luft haben Konsequenzen für die Beprobung und Behandlung des Karbonatsystems von solchem Grundwasser. Bei Luftkontakt stellt sich in Kristallin-Grundwasser bezüglich CO₂ innerhalb von Minuten ein Gleichgewicht ein. Dieser CO₂-Eintrag aus der Luft führt zu einer Erniedrigung des pH-Werts und einer Erhöhung des total gelösten Kohlenstoffs in der Probe.

Der alkalische Charakter hat weiter zur Folge, dass die vor Ort oder im Labor titrierte Alkalität nicht mehr der Karbonat-Alkalität (Summe von HCO_3^- und $CO_3^{2^-}$) entspricht, wie das meistens in Grundwasser aus karbonatführenden Lithologien der Fall ist. Ab einem pH-Wert von ca. 9 werden die Anteile von Hydroxid (OH⁻) und anderen deprotonierten Spezien (z.B. H₃SiO₄⁻) substanziell. Die Umrechnung der normalerweise mittels Titration bestimmten m- und p-Werte kann also nicht mehr direkt in Konzentrationen von HCO_3^- und $CO_3^{2^-}$ erfolgen und erfordert geochemische Modelle für die Verteilung der individuellen Spezien.

Der Eintrag von CO₂ aus der Luft in ein alkalisches Grundwasser kann ähnlich der CO₂-Ausgasung während der Förderung und Beprobung des Grundwassers mit geochemischen Modellrechnungen korrigiert werden. Dabei ist zu beachten, dass die diversen Subproben (d.h. eventuell schon kontaminierte pH-Messung im Feld, Probe für Titration und/oder Analyse von total gelöstem Kohlenstoff) einen unterschiedlichen Grad von Kontamination aufweisen können. Aufgrund der unterschiedlichen Bedeutung der titrierten Alkalität kann aber eine eindeutige Korrektur eines CO₂-Eintrags in Grundwasser im Gegensatz zur CO₂-Ausgasung nur mit einem pH-Messwert oder einem TIC-Wert, welcher den In situ-Bedingungen entspricht, vorgenommen werden.

Bucher et al.

(2012), Wanner et al. (2017)

Lokalität		Gesteinstyp		Beprob pH-M	ung und essung	Entwicklung
Stripa, Schweden	S	Stripa-Granit		in-line,	vor Ort	direkt
Grimsel, Felslabor, Schweiz	zent	raler Aaregra Granodiorit	anit,	in-l Durchfl	ine, usszelle	direkt
Grimsel, Erdgas- stollen, Schweiz	zent	raler Aaregra Granodiorit	anit,	Ausfluss	, vor Ort	Mischung
Gotthard Basistunnel, Schweiz	Erstfelder zent	Gneis, Bristi raler Aaregra	ner Granit anit	Ausfluss	, vor Ort	direkt & Mischung
Lokalität	Tiefe [m]	TDS [mg/L]	pH-Wert	Totale Alkalität [meq/L]	log Pco2	Referenz
Stripa, Schweden	600 – 1'000	227 – 1'312	8.8 - 10.1	0.09 - 0.9	-4.37.4	Nordstrom et al. (1989a)
Grimsel, Felslabor, Schweiz	420 - 520	47 – 68	8.1 - 9.8	0.47 – 0.87	-4.95.3	Schneeberger et al. (2017)
Grimsel, Erdgas- stollen, Schweiz	100 - 200	309-412	8.9-9.2	1.08 - 1.70	-4.24.7	Waber et al. (2017)

Tab. 12-3: Mineralisation (TDS) und Bereiche von pH-Wert, log P_{CO2} und Alkalität in Grundwasser, welches sich mehrheitlich in kristallinen Gesteinen entwickelt hat.

12.3 Wassertypen und Zusammensetzung von Grundwasser im kristallinen Grundgebirge der Nordschweiz und angrenzendem Süddeutschland

99 - 1'626 8.3 - 10.1 0.18 - 7.09 - 3.1 - -5.7

Gotthard Basistunnel.

Schweiz

3'005 -

2'100

Wie vorhergehend ausgeführt, ist Grundwasser, das sich nach der Infiltration durch die Bodenzone ausschliesslich in Kristallingestein entwickelt, auch nach sehr langen Verweilzeiten im Untergrund deutlich niedriger mineralisiert als Grundwasser, das sich in karbonatführenden Sedimentgesteinen entwickelt. Eine Folge dieser niedrigen Mineralisationen ist eine grosse Variabilität an chemischen Typen nach der von Jäckli (1970) für Sedimentgrundwässer entwickelten chemischen Typologie. Die Variabilität ist besonders in der Zusammensetzung der Anionen ausgeprägt und aufgrund der Komplexität des Karbonatsystems ist die Typologie besonders bei älteren Daten auch nicht völlig konsistent anwendbar. Mit zunehmend alkalischem Charakter des Grundwassers verändert sich die Speziesverteilung von gelöstem Kohlenstoff von dem bei neutralen pH-Bedingungen vorherrschenden HCO₃⁻ in Richtung CO₃²⁻. Bei pH-Werten oberhalb ca. 9 und wenn die Konzentration von total gelöstem Kohlenstoff aufgrund von Calcit-Ausfällung abnimmt, erhalten die Konzentrationen von OH⁻ und anderen deprotonierten Spezien bedeutende Anteile in der Verteilung der Anionen. Diese Veränderungen lassen sich mit der Typologie von Jäckli (1970) kaum mehr übersichtlich erfassen und erfordern zudem geochemische Modellierungen. Der Übersichtlichkeit halber und insbesondere wegen der Rückverfolgbarkeit zur älteren Literatur (Schmassmann et al. 1984, Pearson et al. 1991, Schmassmann et al. 1992) wurde deshalb die Typisierung mit HCO3 als Hauptkarbonatspezies unabhängig des pH-Werts beibehalten. Gegenüber Schmassmann et al. (1984, 1992) wurde aber die Typologie noch einmal vereinfacht, ohne die Rückverfolgbarkeit zu diesen Berichten zu verlieren (Tab. 12-4).

Im Folgenden wird in einem ersten Abschnitt die Behandlung des Karbonatsystems, welche in den 1980er Jahren für die Zusammenstellung eines konsistenten Datensatzes angewandt wurde, rekapituliert und neu betrachtet. Anschliessend werden die Wassertypen und ihre Verbreitung beschrieben, gefolgt von der Beschreibung der Infiltrationsbedingungen, Verweilzeiten und Genese der Grundwässer im kristallinen Grundgebirge.

12.3.1 Karbonatsystem der Grundwässer aus dem Kristallin

Für die in den Tiefbohrungen der Nagra beprobten Grundwässer stellte Pearson et al. (1989) einen konsistenten Datensatz zusammen, wobei die chemischen Grundwasseranalysen auf mögliche Kontamination von Luft und Bohrspülung evaluiert und wenn nötig korrigiert wurden. Für die Korrektur des Karbonatsystems wurde die gleiche Methode angewandt wie für die Grundwässer aus sedimentären Gesteinsabfolgen. Dabei wurde eine für die Rohdaten berechnete Übersättigung mit Calcit der CO2-Ausgasung während der Förderung und Beprobung des Grundwassers zugeordnet. Mit Hilfe geochemischer Modellierung wurden dann die Analysedaten durch Zugabe von CO₂ auf Calcit-Gleichgewicht korrigiert. Für die Grundwässer aus dem Kristallin verwendeten Pearson et al. (1989) dazu die in Wittwer (1986) tabellierten Konzentrationen und Wertebereiche. Für das Karbonatsystem wurden die dort tabellierten Konzentrationen von HCO₃⁻ und CO₃²⁻, welche direkt aus den durch eine Alkalitätstitration bestimmten m- und p-Werten berechnet wurden, als Konzentration für die totale Alkalität, den niedrigsten vor Ort gemessenen pH-Wert und die Formationstemperatur verwendet. Im Fall von Mehrfachanalysen wurden die Konzentrationen gemittelt. Als Konsistenzprüfung wurde die berechnete CO2-Konzentration mit den vom Labor Fresenius vor Ort bestimmten Gehalten an gelöstem CO₂ verglichen. Auch diese wurden im Fall von Mehrfachanalysen gemittelt. Pearson et al. (1989) weisen dabei darauf hin, dass die vor Ort gemessenen, teilweise hohen pH-Werte mit niedrigen, häufig nahe der Nachweisgrenze liegenden CO2-Konzentrationen assoziiert sind und deshalb die Übereinstimmung zwischen modellierten und gemessenen CO2-Konzentrationen in mehreren Fällen schlecht sei.

An den Kristallin-Wasserproben aus den Tiefbohrungen wurde der gelöste Kohlenstoff (bzw. die gelösten Kohlenstoffspezien) durch zwei Labors mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt. Das Labor Fresenius führte vor Ort unter atmosphärischen Bedingungen eine Alkalitätstitration durch, woraus die Konzentration von gelöstem CO₂ berechnet wurde. Für die Daten des Labors Fresenius ist die Nachweisgrenze von gelöstem CO2 nicht in Zahlen angegeben. Die für die Kristallin-Grundwasserproben so ermittelte tiefste CO2-Konzentration beträgt 2 mg/L (0.045 mmol/L) und ein Drittel aller 65 Analysen werden mit "nicht nachweisbar" angegeben (Wittwer 1986). Konzentrationen von CO₂ von mehr als 10 mg/L werden nur für die Proben aus den Bohrungen Schafisheim (SHA), Weiach (WEI) und Proben bis in ca. 1'000 m Tiefe aus der Bohrung Kaisten (KAI) berichtet. Am EIR-Labor (heute PSI) wurde die Konzentration von gelöstem CO2 mittels Vakuumextraktion und Massenspektrometrie an in Druckbehältern entnommenen Proben bestimmt. Von den 50 auf gelöste Gase analysierten Proben weisen 45 Proben CO₂-Konzentrationen von < 0.5 mg/kg (0.01 mmol/kg) auf (Wittwer 1986). Konzentrationen von gelöstem $CO_2 > 1$ mg/kg bis maximal 9 mg/kg werden auch vom EIR nur für Proben aus den Bohrungen Schafisheim und Weiach berichtet, während alle Proben von der Bohrung Kaisten unterhalb 0.5 mg/kg liegen.

Bei beiden Methoden kann die Konzentration von gelöstem CO₂ im In situ-Grundwasser zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen Beprobung und Analyse verändert werden. Je nachdem ob die CO₂-Konzentration höher oder niedriger als in Luft ist, besteht die Möglichkeit der Ausgasung bzw. der Eingasung von CO₂ aus der Luft. Beide dieser Prozesse verändern die Verteilung der gelösten Karbonatspezien und den pH-Wert einer Probe von Tiefengrundwasser innerhalb von Minuten in Richtung Gleichgewicht zwischen CO₂ in der Wasserprobe und CO₂ in der Luft. Im Fall einer gegenüber Luft an CO₂ übersättigten Wasserprobe führt dies zur Ausgasung von CO₂

und zu einer Erhöhung des In situ-pH-Werts in der Wasserprobe, bis sich wieder ein Gleichgewicht mit Calcit eingestellt hat. Dies ist normalerweise für Grundwässer aus Karbonat-dominierten Lithologien der Fall. Im Fall einer gegenüber Luft an CO₂ untersättigten Wasserprobe führt dies zur Eingasung von CO₂ aus der Luft und zu einer Erniedrigung des In situ-pH-Werts in der Wasserprobe, bis sich wieder ein Gleichgewicht mit Calcit eingestellt hat. Dies ist bei Grundwässern aus Karbonat-armen Lithologien wie Kristallingesteinen der Fall. Unter solchen Umständen geht die Eingasung von CO₂ aus der Luft sehr rasch vor sich und das Calcit-Gleichgewicht stellt sich innerhalb von Minuten neu ein (z.B. Nordstrom et al. 1989a, Schneeberger 2017). Obwohl vor Ort durchgeführt, sind die unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführte Alkalitätstitration der Wasserprobe an der Oberfläche und die daraus berechneten Gehalte von CO₂ anfälliger für einen Austausch mit Luft-CO₂, als die mittels Vakuumextraktion und Massenspektrometrie bestimmten Werte an in Druckbehältern entnommenen Wasserproben. Bei nicht korrekter Verarbeitung könnte es allerdings in solchen Proben zu einer Fraktionierung der gelösten Gase während der Vakuumextraktion kommen.

Pearson et al. (1989) ziehen die vor Ort durchgeführte Bestimmung von CO₂ von Fresenius mittels Titration den im EIR-Labor mittels Vakuumextraktion und Massenspektrometrie bestimmten Werten vor. Als Argument gegen die EIR-Analysen wird ein möglicher Verlust von CO₂ bis zur Analyse und Fraktionierung während der Extraktion angegeben. Unter welchen Bedingungen die Titration vor Ort genau durchgeführt wurde, wird nicht erwähnt. Es ist auch nicht mehr nachvollziehbar, ob der als "vor Ort" bestimmte pH-Wert dem initialen Wert bei der Titration entspricht.

Die von Pearson et al. (1989) für alle Proben gleichermassen durchgeführte Korrektur für die aufgrund der Rohdaten berechnete Übersättigung mit Calcit beruht auf folgenden Annahmen:

- a) Das Grundwasser ist unter In situ-Bedingungen im Gleichgewicht mit Calcit.
- b) In den Kristallingesteinen der Nordschweiz befindet sich genügend dem Grundwasser zugängliches mineralisches Karbonat, welches das Karbonatsystem im Grundwasser ähnlich wie in den Sedimentgesteinen kontrolliert.
- c) Die titrierte totale Alkalität entspricht der Karbonat-Alkalität (d.h. kein Anteil von Hydroxid oder sonstigen gelösten Stoffen).
- d) Während der Wasserförderung oder bei der Beprobung fand Ausgasung von CO₂ statt.
- e) Erhöhte Konzentrationen von gelöstem Kohlenstoff stammen aus einer externen Quelle (z.B. Mischung mit Sedimentgrundwasser, CO₂ aus Boden, Erdkruste oder -mantel).

Die Annahme von Calcit-Gleichgewicht wird durch das Auftreten von idiomorphem, nicht korrodiertem Calcit in wasserführenden Zonen unterstützt. Dabei weisen die C- und O-Isotope dieser Calcite darauf hin, dass sie sich im Isotopengleichgewicht mit dem heutigen Grundwasser befinden. Pearson & Balderer (1991) interpretieren diese Bedingungen dahingehend, dass die Kluft-Calcite mehrheitlich aus diesen heutigen Grundwässern gebildet wurden und nicht durch diese gelöst wurden.

Die Annahme eines genügend grossen Anteils von Karbonatmineralen in den Kristallingesteinen wird durch die mineralogische Zusammensetzung der Gesteine nicht unterstützt. Im Unterschied zu Sedimentgesteinen sind die Karbonatgehalte in der Matrix der Kristallingesteine durchschnittlich deutlich niedriger, obwohl in hydrothermal umgewandelten, kataklastischen Zonen auch Gehalte von einigen Prozenten beobachtet wurden (vgl. Kap. 12.1 und Matter et al. 1988a und b, Peters et al. 1986, 1988, 1989). Der grösste Anteil von Gesteinskarbonat befindet sich als Umwandlungsprodukt in der Gesteinsmatrix und ist den Kluftgrundwässern auch in hydrothermal alterierten Zonen (häufig vertont) advektiv nur beschränkt oder nicht zugänglich. Kluftbeläge und kataklastische Zonen enthalten aber häufig idiomorph ausgebildete Calcitkristalle, welche (mehrheitlich) aus den Grundwässern gebildet wurden (vgl. Kap. 12.5).

Die Annahme, dass während der Wasserförderung aus den Bohrungen oder bei der Beprobung eine Ausgasung von CO₂ stattfand, bedingt für das In situ-Grundwasser einen gegenüber Luft höheren CO₂-Partialdruck. Eine partiell entgaste Grundwasserprobe würde demzufolge mit den an der Oberfläche bestimmten analytischen Parametern einen log $P_{CO2} > -3.5$ ergeben. Während dies aufgrund der Messdaten für viele Proben der Fall ist, weisen andere einen gegenüber Luft niedrigeren CO₂-Partialdruck auf. Solche Proben haben kein Potenzial zur Ausgasung von CO₂. Sie unterliegen aber der Kontamination durch Eingasung von CO₂. Die von Pearson et al. (1989) angewandte Korrektur für CO₂-Ausgasung führt zudem für viele Proben zu modellierten pH-Werten, welche 0.3 - 1 log-Einheiten unterhalb der vor Ort gemessenen Werte liegen (vgl. Figur 4.7.5a in Schmassmann et al. 1992). Eine solche Differenz ist kaum mit analytischen Unsicherheiten zu erklären. Ebenso variieren vor Ort gemessene pH-Werte für Subproben aus dem gleichen Tiefenintervall bis zu einer log-Einheit, was nicht weiter erklärt wird. Die so korrigierten pH-Werte sind zudem deutlich niedriger als die pH-Werte von anderen Kristallin-Grundwässern, welche unter vollständig geschlossenen Bedingungen gemessen werden konnten (vgl. Tab. 12-3).

Als mögliche externe Quellen wurden von Pearson et al. (1991) und Schmassmann et al. (1992) Mischungen mit Sedimentgrundwässern reich an gelöstem Kohlenstoff und die Zufuhr von CO_2 aus grosser Tiefe (*'magmatisches CO₂'* nach Schmassmann et al. 1992) in Betracht gezogen. Auch der nicht weit fortgeschrittene Abbau von Boden-CO₂ wird in Schmassmann et al. (1992) diskutiert, von Pearson et al. (1991) aber aufgrund der C-Isotopensignatur als wenig wahrscheinlich eingestuft. Mischungen zwischen in Kristallingesteinen und in Sedimentgesteinen generierten Grundwässern finden sich an einigen Lokalitäten in den Kristallin-Aquiferen der Nordschweiz, wie das durch die chemischen und isotopischen Charakteristika der beprobten Grundwässer angezeigt wird (s. unten). Demgegenüber fehlen deutliche Hinweise von anderen Gasen und deren Isotope für eine Zufuhr von CO₂ aus grosser Tiefe in die Kristallin-Grundwässer, wie das z.B. in Tiefengrundwässern aus dem Gebiet des Oberrheingrabens der Fall ist (z.B. Griesshaber et al. 1992, He et al. 1999, Stober & Bucher 2014).

Wie in Fig. 12-4 dargestellt, weisen besonders Proben aus den Bohrungen Leuggern (LEU), Siblingen (SIB) und je eine Probe aus Zurzach (ZU3) und Weiach (WEI-14) mit den bei Probentemperatur vor Ort (pH-Wert) und im Labor (Alkalität) gemessenen Parametern, Partialdrücke von CO_2 auf, welche unter oder nahe demjenigen von Luft liegen.

Aufgrund dieser Erkenntnisse und der in den letzten Jahren anderweitig gemachten Erfahrungen über die Zusammensetzung von in Kristallingestein generierten Grundwässern (vgl. Kap. 12.1) wurde das Karbonatsystem der Grundwasseranalysen, welche eine Tendenz zu niedrigeren log P_{C02}-Werten als Luft aufweisen, neu auf CO₂-Eingasung korrigiert. Dafür wurde der an bohr-spülungsarmen oder -freien Grundwasserproben höchste, vor Ort gemessene pH-Wert genommen und mit geochemischer Modellierung der total gelöste Kohlenstoff mittels CO₂-Ausgasung auf Calcit-Gleichgewicht erniedrigt. Ein Nachteil dieser Art der Modellierung ist, dass der pH-Wert aufgrund der intrinsischen Abhängigkeit vom Calcit-Gleichgewicht, pH-Wert und der Konzentration von gelöstem Kohlenstoff und dessen Spezienverteilung nicht via Ladungsbilanz angeglichen werden kann und auf den Messwert fixiert bleibt. Die für die Modellierung benutzten höchsten gemessenen pH-Werte stellen gegenüber den In situ-Bedingungen demzufolge Mindestwerte dar.

Bei den so korrigierten Proben handelt es sich ausschliesslich um gering mineralisierte Grundwässer vom generellen chemischen Na-HCO₃-, Na[SO₄/HCO₃/Cl)- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ mit niedrigen Alkalitäten oder – wo vorhanden – TIC-Konzentrationen von den Lokalitäten Leuggern, Siblingen und Zurzach. Bei den anderen Proben konnte aufgrund der hohen berechneten Partialdrücke von CO₂ (> 10⁻³ bar) bzw. der gemessenen hohen Alkalitäten oder TIC-Konzentrationen keine Korrektur durchgeführt werden und es wurde diejenige von Pearson et al. (1989) beibehalten.



Fig. 12-4: Beziehung zwischen dem vor Ort gemessenen pH-Wert und dem aus der totalen Alkalität und vor Ort gemessenem pH-Wert bei Probentemperatur berechneten Partialdruck von CO₂ (log P_{CO2}) in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Als Vergleich sind pH-Bereiche von rein in Kristallingesteinen generierten Grundwässern aus den Alpen angegeben (Daten von Bucher et al. 2012, Schneeberger et al. 2017, Waber et al. 2017), welche bei Probentemperatur log P_{CO2} -Werte deutlich unterhalb demjenigen von Luft (ca. -3.5, grau schraffiert) aufweisen.

BOE: Böttstein, KAI: Kaisten, LEU: Leuggern, SHA: Schafisheim, SIB: Siblingen, WEI: Weiach, ZUR: Zurzach.

12.3.2 Wassertypen und Zusammensetzung

Wie eingangs erwähnt, ist die Typologie von Jäckli (1970) für Grundwasser, welches sich in Kristallingesteinen entwickelte, nicht uneingeschränkt anwendbar. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und Rückverfolgbarkeit zur älteren Literatur wird die von Schmassmann et al. (1984, 1992) angewandte Typisierung aber beibehalten, wenn auch noch einmal vereinfacht (Tab. 12-4). In dieser Typisierung wird "HCO₃" von diesen Autoren als Summenparameter für das gelöste Karbonat bzw. die totale Alkalität unabhängig vom pH-Wert verwendet. Wie oben ausgeführt, entspricht dies aber in alkalischen Grundwässern nicht mehr den natürlichen Bedingungen.

12.3.2.1 Oberflächennahe Grundwässer

Oberflächennahe Grundwässer aus dem Kristallin sind aufgrund der Aufschlussverhältnisse nur aus dem südlichen Schwarzwald im benachbarten Deutschland vorhanden. Die in den 1980er Jahren beprobten Grundwässer sind vom generellen [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ, wobei die Konzentrationen der einzelnen gelösten Komponenten um bis zu einem Faktor 10 variieren können (Fig. 12-5 und 12-6, Tab. 12-4). Die Mineralisation dieser oberflächennahen Grundwässer ist niedrig, liegt mehrheitlich unterhalb 100 mg/L TDS (Tab. 12-4 und Beil. 12.2) und die Grundwässer sind als Frischwasser zu bezeichnen. Alle oberflächennahen Grundwässer weisen hohe ³H-Aktivitäten auf (Tab. 12-4), wobei diese in Bezug auf den höheren atmosphärischen Eintrag von ³H in den frühen 1980er Jahren (> ca. 60 TU; vgl. Fig. 2-2) zu bringen sind. Ein 2010 beprobtes, niedrig mineralisiertes (71 mg/L) Quellwasser aus dem Säckinger Granit bei Bad Säckingen (Probe SÄQ-Z620) ist vom gleichen generellen chemischen Typ (Fig. 12-5 und 12-6) und weist mit 9.8 TU eine niedrigere ³H-Aktivität auf. Aufgrund des zwischen 2000 und 2010 vorhandenen, niedrigeren atmosphärischen Eintrag (ca. 10 – 15 TU; vgl. Fig. 2-2) ergibt sich eine ähnliche Beziehung zwischen diesem Quellwasser und dem atmosphärischen Eintrag.



Fig. 12-5: Schoeller-Diagramm von oberflächennahen Grundwässern aus dem Kristallin des südlichen Schwarzwalds.

Die oberflächennahen Grundwässer weisen saure bis leicht alkalische pH-Werte von 5.8 - 7.7 und niedrige Alkalitäten von 0.15 - 2.10 meq/L auf, was in log P_{CO2}-Werten zwischen -3.25 und -1.56 resultiert. Mit den zugehörigen Ca-Konzentrationen von 3 - 26 mg/L sind alle Grundwässer an Calcit untersättigt (SI_{Calcit} = -4.1 bis -0.73). Alle oberflächenennahen Grundwässer aus dem Kristallin weisen ein stark oxidierendes Redoxpotenzial auf (Eh_{SHE} = 458 - 801 mV). Typisch für die Kristallin-Grundwässer sind die in der Entwicklung schon früh etablierten, gegenüber oberflächennahen Sedimentgrundwässern erhöhten Gehalte an Si (4 – 10.7 mg/L), Ba (0.08 – 0.43 mg/L) und F (0.3 – 1.8 mg/L). Aufgrund dieser Konzentrationen sind die beprobten oberflächennahen Grundwässer aus dem Kristallin des südlichen Schwarzwalds meist im Gleichgewicht bis leicht übersättigt an Quarz und Baryt, aber generell noch untersättigt an Fluorit.



Fig. 12-6: Piper-Diagramm der hydrochemischen Analysen von Grundwässern aus dem Kristallin.

Die [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ Wässer sind oberflächennahe Grundwässer aus dem Schwarzwald und die Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Wässer werden nur oberflächennah in Bad Säckingen (SÄQ-B996) angetroffen.

12.3.2.2 Tiefe Grundwässer

Die tiefen Grundwässer aus den Kristallin-Aquiferen der Nordschweiz können in fünf generelle Typen unterteilt werden, wobei sich eine regionale Verteilung ergibt. Grundwasser vom Na-HCO₃-Typ kommt im nordöstlichen Tafeljura in der Bohrung Siblingen (SIB) und am südlichen Rand des Schwarzwalds in Obersäckingen (Lokalität SÄQ-P26) vor (Tab. 12-4 und Beil. 12.1). Grundwasser vom generellen Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ wurde an einer Stelle in der Region Bad Säckingen (Probe SÄQ-B996) im südlichen Schwarzwald angetroffen. Grundwasser vom generellen Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ kommt in den Bohrungen Böttstein (BOE), Leuggern (LEU), Engerfeld bei Rheinfelden (RHE) und Zurzach (ZU1 – ZU3) im Tafeljura vor. Im nördlichen Tafeljura findet sich Grundwasser vom generellen Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ in den Bohrungen

Leuggern (LEU), Kaisten (KAI) und der Geothermiebohrung Waldshut-Tiengen (WATI). Die am höchsten mineralisierten Grundwässer vom generellen Na-Cl-Typ treten einerseits in seichten Tiefen in der Region Bad Säckingen im südlichen Schwarzwald (Lokalitäten SÄB, SÄM, SÄS, SÄT3) und andererseits in grossen Tiefen in der Bohrung Böttstein (BOE) im Tafeljura und in Schafisheim (SHA) und Weiach (WEI) im Molassebecken auf.

Als tiefe Grundwässer nach der hier angewandten Definition (vgl. Kap. 3) gelten auch viele der von Biehler (1995) in Stollen des südlichen Schwarzwalds untersuchten Grundwässer. An mehreren Lokalitäten wurden dabei ³H-führende Frischwässer der gleichen generellen chemischenTypen wie in den hier behandelten oberflächennahen und tiefen Grundwässern bis in grosse Tiefen (z.B. Grube Clara bis ca. 540 m u.GOK, Kavernenwerk Säckingen bis ca. 430 m u.GOK) beobachtet. Mit Ausnahme einer Lokalität bei Bad Säckingen werden diese Grundwässer aber hier nicht weiter einbezogen.

Grundwasser vom generellen Na-HCO₃-Typ

Grundwasser vom Na-HCO3-Typ kommt im Kristallin in Tiefen von nahe der Oberfläche in Obersäckingen (Probe SÄQ-P26) bis rund 1'500 m unter der Oberfläche in der Bohrung Siblingen (Proben SIB-3, -4b, -6b, -7b) in Intervallen mit erhöhter Transmissivität von $10^{-5} - 10^{-8}$ m²/s vor (Tab. 12-4 und Beil. 12.1). Diese Grundwässer sind Frischwässer mit einer einheitlichen geringen Mineralisation (TDS) von 600 – 700 mg/L. Sie sind durch ihre niedrigen Gehalte an Cl (15 – 27 mg/L, den hohen molaren Verhältnissen von Na/Cl (9.8 - 18.2), K/Cl (0.14 - 0.31) und F/Cl (0.45 - 0.99) und niedrigen molaren Verhältnissen von Ca/Alkalität (0.05 - 0.09) charakterisiert (Fig. 12-7). Das Grundwasser aus Bad Säckingen weist dabei eine sehr ähnliche Zusammensetzung wie diejenigen in der Bohrung Siblingen auf. Einzig in den Gehalten von Ca und SO4 sind kleine Unterschiede zu erkennen (Fig. 12-8). Die beiden Na-HCO₃-Typ Grundwässer aus Tiefen bis rund 500 m unter der Oberfläche (Proben SÄQ-P26 und SIB-3) haben einen vor Ort bestimmten pH-Wert von 8.0 und im Labor gemessene Ca-Konzentrationen von 13.0 – 18.7 mg/L und Alkalitäten von 4.11 – 5.27 meq/L. Bei Formationstemperatur sind diese Grundwässer im Gleichgewicht mit Calcit (SI_{Calcit} = 0.02 - 0.12) und weisen assoziierte log P_{CO2}-Werte von rund -2.6 auf. Die tiefer liegenden Na-HCO3-Typ Grundwässer aus der Bohrung Siblingen (Proben SIB-4b, SIB-6b) ergaben vor Ort höhere pH-Werte von 8.7 – 8.8. Mit den noch niedrigeren Ca-Konzentrationen (9.4 - 11.0 mg/L) und Alkalitäten (4.3 - 4.6 meq/L) ergibt sich für diese Proben bei Beprobungstemperatur eine Übersättigung an Calcit (SI_{Calcit} = 0.36 - 0.53) bei zugehörigen nahezu atmosphärischen log P_{CO2}-Werten um -3.5 (vgl. Fig. 12-4). Unter Beibehaltung der vor Ort gemessenen pH-Werte ergeben sich bei Formationstemperatur und Calcit-Gleichgewicht log P_{CO2}-Werte vom -3.81 bis -4.3 und TIC_{SAT}-Gehalte von 0.4 – 1.2 mmol/L. Unter diesen Bedingungen sind diese Na-HCO₃-Typ Grundwässer im Gleichgewicht mit Baryt, untersättigt oder gesättigt mit Quarz und Fluorit und deutlich untersättigt an Dolomit, Gips und Anhydrit. Der einzige gemessene Eh-Wert weist auf ein leicht reduzierendes Redoxpotenzial (Eh_{SHE} = -36 mV, Probe SIB-6b) hin. Die chemische Zusammensetzung der Na-HCO₃-Typ Frischwässer von Bad Säckingen und Siblingen ist typisch für eine Entwicklung, welche vorwiegend in Kristallingestein stattfand. Diese Wässer stellen also ein "kristallines Endglied" in der regionalen Grundwasserentwicklung dar.

	code			(Jäckli 1970)	Wassertyp			da
Lokalität	Stellen-	Probe	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entn
Tab. 12-4:	Charakterisierung	, der Gr	undwäs	sser aus dem kris	tallinen Grund	gebir	ge.	1

Lokalität Stellen-Probe ahmecode tum Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone) < 0.2 Böttstein: Sondierbohrung BOE BOE-8c 1'123 Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 14.12.1982 BOE BOE-12b Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 1 22.01.1983 Böttstein: Sondierbohrung 1'260 0.7 Böttstein: Sondierbohrung BOE BOE-16 1'277 Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 1 0.7 09.08.1983 Na-[SO₄/HCO₃/Cl] Böttstein: Sondierbohrung BOE **BOE-18** 1'295 Na-SO₄-HCO₃-Cl 0.9 0.9 16.08.1983 BOE 13'259 3.2 Böttstein: Sondierbohrung BOE-22 Na-Ca-Cl-(SO4) Na-Cl 0.7 10.10.1983 BOE BOE-23 20.10.1983 Böttstein: Sondierbohrung 1.2 0.7 _ Kaisten: Sondierbohrung KAI KAI-4 1'552 Na-SO4-HCO3-(Cl) Na-SO₄-[HCO₃/Cl] 1.1 0.7 15.03.1984 Kaisten: Sondierbohrung KAI KAI-6 1'537 Na-SO4-HCO3 Na-SO₄-[HCO₃/Cl] 1.3 0.7 03.04.1984 Kaisten: Sondierbohrung KAI KAI-9 1'403 Na-(Ca)-SO4-HCO3 Na-SO₄-[HCO₃/Cl] 0.9 02.05.1984 0.7 KAI KAI-12 1'391 Na-SO₄-[HCO₃/Cl] < 0.805.06.1984 Kaisten: Sondierbohrung Na-(Ca)-SO4-HCO3 Kaisten: Sondierbohrung KAI KAI-14 1'500 Na-SO4-HCO3-(Cl) Na-SO₄-[HCO₃/Cl] < 0.8 13.08.1984 Kaisten: Sondierbohrung KAI KAI-16 1'413 Na-SO₄-HCO₃ Na-SO₄-[HCO₃/Cl] 1.2 0.7 27.08.1984 Leuggern: Sondierbohrung LEU LEU-4 1'225 Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 0.8 0.714.08.1984 Na-SO₄-HCO₃-Cl LEU LEU-5 Na-SO₄-[HCO₃/Cl] < 1.2 14.09.1984 Leuggern: Sondierbohrung 1'065 Na-SO₄-Cl-HCO₃ Leuggern: Sondierbohrung LEU LEU-7 1'035 Na-SO4-Cl-HCO3 Na-SO₄-[HCO₃/Cl] < 1 27.09.1984 LEU LEU-9 Na-SO₄-[HCO₃/Cl] Leuggern: Sondierbohrung 1'120 Na-SO4-(Cl)-(HCO3) < 1.3 17.10.1984 Leuggern: Sondierbohrung LEU LEU-11b 4'901 Na-SO₄-[HCO₃/Cl] < 2.8 0.7 28.11.1984 Na-Ca-SO4 LEU LEU-16 1'011 Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 0.7 0.7 15.02.1985 Leuggern: Sondierbohrung Na-SO₄-HCO₃-Cl LEU LEU-18 26.03.1985 Leuggern: Sondierbohrung 1'084 Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-SO₄-[HCO₃/Cl] 2.2 0.7 Leuggern: Sondierbohrung LEU LEU-20 978 Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 1.3 22.04.1985 0.7 LEU LEU-23 988 Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 30.04.1985 Leuggern: Sondierbohrung Na-SO₄-HCO₃-Cl LEU LEU-26 1'410 Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 14.05.1985 Leuggern: Sondierbohrung Na-Cl-SO₄-(HCO₃) 1.4 0.9 RHE RHE-103 4'510 Na-Ca-HCO₃-SO₄-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] Rheinfelden: Bohr. Engerfeld < 1.1 09.03.1983 Rheinfelden: Bohr. Engerfeld RHE RHE-105 < 0.9 30.11.1983 _ Siblingen: Sondierbohrung SIB SIB-3 619 Na-HCO3-SO4 Na-HCO₃ 11.1 1 09.11.1988 Siblingen: Sondierbohrung SIB SIB-4b 644 Na-HCO3-SO4 Na-HCO₃ 1.8 26.11.1988 < 1.2 Siblingen: Sondierbohrung SIB SIB-6b 625 Na-HCO3-SO4 Na-HCO₃ 21.02.1989 Siblingen: Sondierbohrung SIB SIB-7b 652 Na-HCO3-SO4 Na-HCO₃ 0.9 0.7 31.03.1989 Zurzach: Therm.was.bohr. 1 ZU1 ZU1-2 1'007 Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] < 0.7 27.10.1981 ZU1 ZU1-105 < 1 1976 Zurzach: Therm was bohr, 1 _ _ ZU1 ZU1-115 < 1 1978 Zurzach: Therm.was.bohr. 1 < 0.9 Zurzach: Therm.was.bohr. 1 ZU1 ZU1-20 979 Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 13.02.1990 ZU2 ZU2-2 Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] < 1.2 27.10.1981 Zurzach: Therm.was.bohr. 2 1'002 < 1 ZU2 ZU2-103 1976 Zurzach: Therm.was.bohr. 2 _ ZU2-131 Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 24.02.1983 Zurzach: Therm was bohr. 2 ZU₂ Na-SO₄-HCO₃-Cl < 1 865 Zurzach: Therm.was.bohr. 3 ZU3 ZU3-1 798 Na-SO₄-HCO₃-Cl Na-[SO₄/HCO₃/Cl] 11.9 1.3 11.09.1981

Tab. 12-4: (Fortsetzung)

* Die Bohrung Stammelhof in Bad Säckingen (SÄS) wird ab 2010 als Fridolinquelle bezeichnet.

Lokalität	Stellen-	Probe	TDS	Chem. Wassertyp	Vereinfachter	³ H	±	Entnahme-
	code		[mg/L]	(Jackii 1970)	in Figuren	[T	U]	datum
Molassebecken								
Schafisheim: Sondierbohrung	SHA	SHA-8	8'226	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u> -SO ₄ - (HCO ₃)	Na-Cl	2.5	0.7	02.05.1984
Schafisheim: Sondierbohrung	SHA	SHA-10	8'452	$\underline{\text{Na}}$ - $\underline{\text{Cl}}$ -(SO ₄)-(HCO ₃)	Na-Cl	1.5	0.9	17.06.1984
Weiach: Sondierbohrung	WEI	WEI-14	7'995	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	-		04.04.1984
Weiach: Sondierbohrung	WEI	WEI-16	6'399	<u>Na-Cl</u>	Na-Cl	2.7	0.7	27.04.1984
Schwarzwald – Oberflächen	nahe Gru	ndwässer						
Bad Säckingen: Quelle KS_Z620	SÄQ- Z620	SÄQ- Z620-101	71	<u>Ca</u> -Mg-(Na)- <u>HCO3</u> - SO4	[Ca/Mg]-Na-HCO ₃	9.8	0.7	27.05.2010
Bürchau: Subtherme	BÜR	BÜR-4	128	Ca-Na- <u>HCO3</u> -(SO4)	[Ca/Mg]-Na-HCO ₃	10.4	1	20.02.1984
Dachsberg: Hierbachquelle	DBH	DBH-101	50	<u>Ca</u> -(Na)-(Mg)- <u>HCO3</u> - Cl	[Ca/Mg]-Na-HCO ₃	45.7		27.10.1982
Görwihl: Schluchseewerke Bohrloch 30	GÖR	GÖR-1	35	Ca-Na- <u>HCO3</u>	[Ca/Mg]-Na-HCO ₃	57.3	4	18.09.1985
Häusern: Sägtobelquelle	HÄU	HÄU-101	23	<u>Ca</u> -Na- <u>HCO</u> 3-Cl	[Ca/Mg]-Na-HCO ₃	47.5	4.3	27.10.1982
Sulzburg: Bohrung unterhalb Waldhotel	SULa	SULa-1	207	<u>Ca</u> -Na-(Mg)- <u>HCO₃</u>	[Ca/Mg]-Na-HCO ₃	23.8	1.8	18.09.1985
Uehlingen: Giessbachquelle	GIE	GIE-101	52	Ca-Na-(Mg)-HCO ₃ - Cl	[Ca/Mg]-Na-HCO ₃	59.5	4.9	27.10.1982
Uehlingen: Stollenmund- quelle	STO	STO-102	76	Mg-Ca-Na-HCO ₃ -Cl	[Ca/Mg]-Na-HCO ₃	59.6	4.6	25.02.1983
Schwarzwald – Tiefe Grundv	vässer	•	•					
Bad Säckingen: Badquelle	SÄB	SÄB-1	3'044	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u>	Na-Cl	46.5	2	22.07.1981
Bad Säckingen: Badquelle	SÄB	SÄB-108	3'247	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u>	Na-Cl	39.4	4.2	27.06.1983
Bad Säckingen: Badquelle	SÄB	SÄB-109	3'393	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u>	Na-Cl	35.3	4.3	15.12.1983
Bad Säckingen: Badquelle	SÄB	SÄB-110	3'449	<u>Na</u> -Ca- <u>Cl</u> -(HCO ₃)	Na-Cl	5.7		23.02.2010
Bad Säck.: Bohr. Stammelhof	SÄS *	SÄS-1	7'303	<u>Na</u> -Ca- <u>Cl</u> -(HCO ₃)	Na-Cl	1.5	0.7	22.02.1984
Bad Säck.: Bohr. Stammelhof	SÄS *	SÄS-103	6'764	<u>Na</u> -(Ca)- <u>Cl</u>	Na-Cl	1		23.02.2010
Bad Säck.: Margarethenqu.	SÄM	SÄM-5	1'086	<u>Na</u> -Ca- <u>Cl</u> -(HCO ₃)	Na-Cl	59.1	4.2	20.08.1982
Bad Säck.: Margarethenquelle	SÄM	SÄM-106	1'185	<u>Na</u> -Ca- <u>Cl</u> -(HCO ₃)	Na-Cl	7.3		23.02.2010
Bad Säckingen: P26 Obersäckingen	SÄQ- P26	SÄQ- P26-101	599	<u>Na</u> -(Ca)- <u>HCO</u> ₃ -SO ₄	Na-HCO ₃	< 0.6		14.06.2010
Bad Säckingen: Zufluss KS_B996	SÄQ- B996	SÄQ- B996-101	1'011	Ca-Na-Mg- <u>Cl</u> - (HCO ₃)	Na-[Ca/Mg]-Cl	0.4	0.4	02.07.2010
Bad Säckingen: Zufluss KS_B996	SÄQ- B996	SÄQ- B996-102	736	Na-Ca-(Mg)- <u>Cl</u> - HCO ₃	Na-[Ca/Mg]-Cl	-		22.08.1990
Bad Säckingen: Tiefenbr. 3	SÄT3	SÄT3-101	4'527	<u>Na-Cl</u> -(HCO ₃)	Na-Cl	7.4		23.02.2010
Waldshut-Tiengen: Geothermiebohrung	WATI	WATI- GTB-101	696	<u>Na-SO4</u> -HCO3-(Cl)	Na-SO ₄ -[HCO ₃ /Cl]	-		06.08.2002

Grundwasser vom generellen Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ

Grundwasser vom generellen Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ ist nur von einer Lokalität in der Region um Bad Säckingen vorhanden (Biehler 1995, Heidinger et al. 2012). In rund 290 m unterhalb der Oberfläche tritt Grundwasser von diesem Typ in einem Stollen der Kavernenkraftwerke Säckingen im Albtal-Granit aus (Proben SÄO-B996). Die Mineralisation dieses 2010 praktisch ³H-freien Grundwassers nahm von 1990 bis 2010 von 736 mg/L auf 1'011 mg/L zu (Biehler 1995, Heidinger et al. 2012) und ist somit höher mineralisiert als die Na-HCO₃-Typ Grundwässer, kann aber auch noch als Frischwasser bezeichnet werden. Es weist auffällig erhöhte Konzentrationen an Ca (81 - 135 mg/L) und Mg (25 - 40 mg/L) und geringe Konzentrationen an SO₄ (20 mg/L)und F (1.7 – 2 mg/L) auf (vgl. Fig. 12-7). Bei einem gemessenen pH-Wert von 7.24 ergibt sich eine leichte Calcit-Untersättigung (SI_{Calcit} = -0.15) bei einem gegenüber Luft deutlich erhöhten log P_{CO2}-Wert von -2.1. Das Grundwasser ist im Gleichgewicht mit Quarz aber untersättigt an Dolomit, Fluorit, Baryt, Gips und Anhydrit. Aufgrund der Mineralisation und den geologischen Verhältnissen dürfte dieses Grundwasser unter In situ-Bedingungen im Gleichgewicht mit Calcit sein und die berechnete Untersättigung ist auf die analytischen Unsicherheiten zurückzuführen. Darauf weisen insbesondere die in Bezug auf die Mineralisation hohen Gehalte an Erdalkalien (Fig. 12-7) und die im möglichen Einzugsgebiet vorhandenen Ablagerungen von Buntsandstein hin, wobei in letzteren eine erhöhte Karbonatlösung entlang des Fliesswegs stattgefunden haben dürfte. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung handelt es sich beim Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwasser von Bad Säckingen um ein in Sediment- und Kristallingesteinen entwickeltes Mischwasser (vgl. auch Biehler 1995, Heidinger et al. 2012).

Grundwasser vom generellen Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ

In Grundwasser vom generellen Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ kommen die Anionen SO₄, Cl und total gelöster Kohlenstoff ausgedrückt als HCO₃ in variablen, aber ähnlichen Anteilen vor. Grundwasser dieses Typs findet sich in Tiefen von rund 200 - 1'500 m in den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Zurzach und Engerfeld (Rheinfelden) im Tafeljura (Tab. 12-4 und Beil. 12.1). In den Bohrungen Böttstein und Leuggern wurden solche Grundwässer aus Intervallen mit relativ hohen Transmissivitäten von 10^{-5} bis 10^{-7} m²/s gefördert, mit Ausnahme von zwei Intervallen mit einer Transmissivität von $< 10^{-9}$ m²/s (Proben LEU-20 in $\sim 1'203$ m Tiefe und LEU-23 in $\sim 1'433$ m Tiefe). Von den Bohrungen Zurzach und Engerfeld (Rheinfelden) liegen keine hydraulischen Daten vor.

Die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern und Zurzach (Proben BOE-8c, -12b, -16 und -18, LEU-4, -5, -7, -9, -11b, -16, -18, -20, -23 und -26 und ZU1-2 und -20, ZU2-2 und -131, ZU3-1) weisen neben der ähnlichen Verteilung der Hauptkomponenten auch eine ähnlich niedrige Mineralisation von 798 – 1'410 mg/L auf und überlagern damit den Bereich von Frischwasser zu schwach mineralisiertem Grundwasser (Fig. 12-6 und 12-7). Für die schwach mineralisierten Grundwässer aus Zurzach zeigen die vorhandenen Analyse-Zeitreihen eine über lange Zeit konstant bleibende Mineralisation mit TDS = 996 ± 30 mg/L (n = 33) von 1955 – 1990 in der Thermalwasserbohrung 1 (Proben ZU1) und TDS = 993 ± 33 mg/L (n = 50) von 1965 – 1990 in der Thermalwasserbohrung 2 (Proben ZU2). Diesen Grundwässern steht das bei ähnlicher Typologie mit 4'510 mg/L stark mineralisierte Wasser aus der Bohrung Engerfeld (Probe RHE-103) gegenüber (Fig. 12-6 und 12-7). Dabei fällt insbesondere der deutlich höhere Alkalitätswert dieser Probe (24.3 meq/L gegenüber 3.7 – 6.3 meq/L in den anderen Grundwässern) auf.



Fig. 12-7: Schoeller-Diagramm der generellen chemischen Wassertypen von tiefen Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge unterhalb des Tafeljuras (oben links), des Molassebeckens (oben rechts) und im angrenzenden Schwarzwaldgebiet (unten links).

Die Proben der Lokalitäten SÄB, SÄS, SÄM und SÄT3 bei Bad Säckingen stellen Analysen von 1982/83 (Schmassmann et al. 1992) und 2010 (Heidinger et al. 2012) dar.
Die vor Ort bestimmten pH-Werte der Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern und Zurzach liegen zwischen 7.85 und 9.02, wobei die niedrigsten Werte an Grundwasser der Bohrungen in Zurzach 1 und 2 gemessen wurden. In den Thermalwasserbohrungen Zurzach 1 und 2 bleiben sowohl die pH-Werte (ZU1: 7.95 ± 0.11 , ZU2: 7.98 ± 0.15) als auch die Ca-Konzentration (ZU1: 15.1 ± 1.6 , ZU2: 15.7 ± 1.4) und totale Alkalität (ZU1: 4.2 ± 0.2 , ZU2: 4.3 ± 0.1) über 35 bzw. 25 Jahre konstant. Charakteristisch für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern und Zurzach sind zudem die erhöhten Gehalte an F (9.1 -15.3 mg/L) und As (0.03 - 0.26 mg/L). Mit den vor Ort gemessenen pH-Werten und der grossen Variabilität in den Ca-Konzentrationen (6.4 – 21.0 mg/L) besteht bei Probentemperatur ein Gleichgewicht oder eine Übersättigung mit Calcit (SI_{Calcit} = -0.05 bis +0.54), wobei der CO₂-Partialdruck oberhalb (Proben BOE-8c, -12b, -16 und -18, ZU1-2 und -20, ZU2-2 und -131) und nahe dem oder unterhalb (Proben LEU-16, -18, -20, -23 und -26, ZU3-1) demjenigen von Luft zu liegen kommt (log $P_{CO2} = -2.38$ bis -3.85). Berechnet auf Calcit-Sättigung und Formationstemperatur ergeben sich log P_{CO2} -Werte von = -2.26 bis -4.55. Mit wenigen Ausnahmen sind die Grundwässer unter diesen Bedingungen im Gleichgewicht mit Quarz, Fluorit und Baryt. Die Grundwässer sind weiter über- oder untersättigt an Kaolinit und durchgehend untersättigt an Dolomit, Cölestin, Gips und Anhydrit. Die vor Ort gemessenen Redoxpotenziale, EhsHE, variieren zwischen -150 mV und +263 mV und widerspiegeln damit vor allem die Schwierigkeiten bei der Beprobung dieser Tiefengrundwässer. Im Einklang mit der Mineralogie (gut erhaltene Sulfidminerale auf Klüften; Peters et al. 1986, 1989) dürften diese Grundwässer unter In situ-Bedingungen reduzierende Redoxpotenziale aufweisen. Dies wird durch die für verschiedene Redoxpaare (As^V/As^{III}, N_{2(aq)}/NH₄, SO₄²⁻/H₂S, CO₂/CH₄) modellierten Redoxpotenziale bestätigt (vgl. Pearson et al. 1989).

Das stark mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE) hat im Vergleich zu denjenigen von Böttstein, Leuggern und Zurzach nicht nur eine deutlich höhere Mineralisation und Alkalität, sondern auch einen niedrigeren, vor Ort gemessenen pH-Wert von 6.28. Zusammen mit der rund zehnmal höheren Ca-Konzentration (258 mg/L) berechnet sich bei Probentemperatur ein Gleichgewicht mit Calcit (SI_{Calcit} = -0.02) und ein sehr hoher Partialdruck von CO_2 (log $P_{CO2} = -0.18$). Bei Formationstemperatur und unter Beibehaltung des Gleichgewichts mit Calcit verändern sich der pH-Wert und der Partialdruck von CO₂ nur unwesentlich (pH = 6.26, log P_{CO2} = -0.16). Unter diesen Bedingungen ist das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Engerfeld (Rheinfelden) übersättigt an Quarz, Fluorit und Baryt und weniger stark untersättigt an Dolomit, Cölestin, Gips und Anhydrit als die anderen Grundwässer des gleichen chemischen Typs. Auch hier dürfte das gemessene, leicht oxidierende Redoxpotenzial (Eh_{SHE} = 82 mV) ein Artefakt der Beprobung sein und das In situ-Grundwasser ein reduzierendes Redoxpotenzial aufweisen. Während die chemische Zusammensetzung für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern und Zurzach auf keine offensichtliche Beimischung eines in Sedimentgesteinen entwickelten Grundwassers anzeigt, weist diese für dasjenige von Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE) auf eine solche hin (vgl. Kap. 12.5).

Grundwasser vom generellen Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ

Die nächste Gruppe, d.h. Grundwässer vom generellen Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ, wurde in den Bohrungen Leuggern (LEU) und Kaisten (KAI) im nördlichen Tafeljura und der Geothermiebohrung Waldshut-Tiengen (WATI) im südlichen Schwarzwald angetroffen (Tab. 12-4 und Beil. 12.1). In der Bohrung Leuggern tritt solches Grundwasser in Tiefen von rund 440 – 850 m in wasserführenden Intervallen mit Transmissivitäten von 10^{-5} bis 10^{-6} m²/s und einem Intervall in ca. 923 m Tiefe mit einer Transmissivität von 1.2×10^{-9} m²/s auf (Probe LEU-11b). In der Bohrung Kaisten wurde derselbe generelle Wassertyp über den ganzen Tiefenbereich von 300 - 1'400 m in höher durchlässigen Intervallen (T = 10^{-5} bis 10^{-7} m²/s) angetroffen. In den Bohrungen Leuggern und Kaisten sind die Grundwässer dieses chemischen Typs schwach mineralisiert (TDS = 1'035 - 1'552 mg/L) mit Ausnahme des in ca. 923 m Tiefe in Leuggern angetroffenen stark mineralisierten Grundwassers (Probe LEU-11b, TDS = 4'901 mg/L).

In der Geothermiebohrung Waldshut-Tiengen (WATI) im südlichen Schwarzwald wurde demgegenüber ein gering mineralisiertes Frischwasser vom generellen Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ gefördert (Stober & Vicedom 2005). In dieser rund 600 m tiefen Bohrung liegt das Kristallin unter einer rund 120 m mächtigen Abfolge von Quartär, Muschelkalk und Buntsandstein. Das artesisch austretende Grundwasser stammt aus alterierten Zonen im Murgtal Gneisanatexit, in welchem die Transmissivität der Hauptwasserzutritte in 250 – 300 m und 500 – 550 m Tiefe ~ 4×10^{-5} m²/s beträgt (Stober & Vicedom 2005).

Grundwasser des Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typs unterscheidet sich vom vorhergehenden generellen Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ durch höhere absolute SO₄-Konzentrationen und häufig auch durch erhöhte Gehalte an Erdalkalien (Fig. 12-6 und 12-7). Mit Ausnahme des stark mineralisierten Grundwassers LEU-11b aus dem gering durchlässigen Intervall bei rund 923 m Tiefe in der Bohrung Leuggern sind die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Leuggern und Kaisten zwar ähnlich zusammengesetzt, unterscheiden sich aber in ihren absoluten Konzentrationen. Die Grundwässer von Leuggern weisen eine Mineralisation von 1'035 – 1'120 mg/L auf gegenüber 1'391 – 1'552 mg/L in denjenigen von Kaisten (Fig. 12-6 und 12-7, Tab. 12-4). Die Grundwässer aus Kaisten haben dabei höhere Gehalte an allen Kationen und Anionen, wobei die Proportionen unterhalb der Kationen und Anionen etwa gleichbleiben. Die Ausnahme bildet der Cl-Gehalt, welcher in den Grundwässer von Waldshut-Tiengen im südlichen Schwarzwald weist im Vergleich zu allen anderen Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern geringere Gehalte an Na, Cl, SO₄ und totaler Alkalität und eine dementsprechend niedrigere Mineralisation (TDS 696 mg/L; Fig. 12-8, Tab. 12-4) auf.

Die vor Ort bestimmten pH-Werte der Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Leuggern variieren zwischen 8.24 und 9.09. Für dasjenige von Waldshut-Tiengen wird ein solcher von 8.4 berichtet (Stober & Vicedom 2005). Diese Grundwässer weisen damit auf ähnlich alkalische Verhältnisse hin wie die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer der Lokalitäten Böttstein und Leuggern. Mit dem vor Ort gemessenen pH-Wert, den ähnlichen Ca-Konzentrationen (7.8 – 14.4 mg/L) und der titrierten totalen Alkalität (2.7 – 4.1 meq/L) berechnet sich bei Probentemperatur für all diese Grundwässer eine Übersättigung mit Calcit (SI_{Calcit} = -0.12 bis +0.52), wobei der CO₂-Partialdruck leicht über- und unterhalb demjenigen von Luft zu liegen kommt (log P_{CO2} = -3.23 – -3.84). Das gleiche Bild ergibt sich für die hoch mineralisierte Grundwasserprobe LEU-11b von Leuggern, welche bei einem vor Ort gemessenen pH-Wert von 8.24 eine starke Übersättigung mit Calcit (SI_{Calcit} = 0.90) bei einem assoziierten log P_{CO2} von -3.38 aufweist.

Berechnet auf Calcit-Sättigung und Formationstemperatur ergeben sich mit den vor Ort gemessenen pH-Werten log P_{CO2} -Werte von = -3.61 – -4.47. Unter diesen Bedingungen sind die moderat mineralisierten Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Leuggern und Waldshut-Tiengen im Gleichgewicht mit Fluorit, Baryt und Quarz (Ausnahme Probe LEU-5), unter- oder übersättigt an Kaolinit und untersättigt an Dolomit, Gips, Anhydrit, und Cölestin. Das hoch mineralisierte Grundwasser der Probe LEU-11b ist im Gleichgewicht mit Fluorit, Gips und Cölestin, aber untersättigt an Quarz (keine Daten für Barium bzw. Baryt). Während Ersteres von Pearson et al. (1989) als plausibel für In situ-Bedingungen interpretiert wurde, ist die Untersättigung mit Quarz wohl auf die Korrektur für Bohrspülung zurückzuführen, weshalb diese Analyse auch mit der nötigen Vorsicht betrachtet werden muss. Im Gegensatz zu Leuggern und Waldshut-Tiengen wurden für die Grundwässer aus dem Kristallin von Kaisten aus Tiefen von 310-1'030 m vor Ort niedrigere pH-Werte von 7.10-7.67 gemessen. Einzig die zwei aus etwas geringer durchlässigen Intervallen (Transmissivität: $x \times 10^{-7}$ m²/s gegenüber > 10⁻⁶ m²/s) in rund 1'153 m und 1'272 m Tiefe entnommenen Proben KAI-14 und KAI-16 wiesen vor Ort alkalische pH-Werte von 7.93 - 8.20 auf. Mit den in den Grundwässern bis in 1'030 m Tiefe gemessenen höheren Ca-Konzentrationen (31.6 – 49.0 mg/L) und totalen Alkalitäten (5.9 - 6.6 meq/L) sind diese Proben bei Probentemperatur im Gleichgewicht bzw. untersättigt an Calcit (SI_{Calcit} = -0.30 bis +0.03) bei korrespondierenden log P_{CO2}-Werten von -1.55 bis -2.11. Diese gegenüber Luft erhöhten Partialdrücke von CO₂ und die Sättigungsindizes von Calcit weisen auf eine Störung des Karbonatsystems durch Ausgasung von CO₂ oder andere Prozesse hin. Der Korrektur von Pearson et al. (1989) folgend, wurden diese Grundwasserproben aus der Bohrung Kaisten in erster Annäherung für CO₂-Ausgasung korrigiert. Berechnet auf Calcit-Sättigung und Formationstemperatur ergeben sich für die Grundwässer pH-Werte von 7.13 - 7.61 und assoziierte log P_{CO2}-Werte von = -1.44 - -2.04. Dabei sind diese Grundwässer im Gleichgewicht mit Baryt, übersättigt an Quarz, Fluorit und Kaolinit und deutlich untersättigt an Dolomit, Gips, Anhydrit und Cölestin. Die vor Ort alkalische pH-Werte aufweisenden Proben KAI-14 und KAI-16 ergeben korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht mittels CO2-Eingasung bei Formationstemperatur log P_{CO2} -Werte von = -2.86 - -3.48. Unter diesen Bedingungen sind diese Grundwässer im Gleichgewicht mit Baryt, Fluorit, nahe dem Gleichgewicht mit Quarz, übersättigt an Siderit und untersättigt an Dolomit, Gips und Anhydrit.

Für die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Leuggern ergeben sich vor Ort gemessene reduzierende Redoxpotenziale ($Eh_{SHE} = -71 \text{ mV}$ bis -171 mV) im Einklang mit den für verschiedene Redoxpaare (As^{V}/As^{III} , $N_{2(aq)}/NH_4$, SO_4^{2-}/H_2S , CO_2/CH_4) modellierten Redoxpotenzialen (vgl. Pearson et al. 1989) und der Kluftmineralogie (Peters et al. 1989). Die vor Ort gemessenen Redoxpotenziale. der Grundwässer aus der Bohrung Kaisten variieren zwischen oxidierend und reduzierend ($Eh_{SHE} = -57 \text{ mV}$ und +137 mV) und widerspiegeln die Schwierigkeiten bei der Beprobung verbunden mit Luftaustausch. Auch für die Grundwässer von Kaisten berechnen sich für verschiedene Redoxpaare (As^{V}/As^{III} , $N_{2(aq)}/NH_4$, SO_4^{2-}/H_2S , CO_2/CH_4) reduzierende Redoxpotenziale, wobei diese um ca. 50 – 100 mV weniger negativ ausfallen als für die Grundwässer in Leuggern (vgl. Pearson et al. 1989).

Grundwasser vom generellen Na-Cl-Typ

Grundwässer vom generellen Na-Cl-Typ finden sich in seichten Tiefen in der Region um Bad Säckingen (Lokalitäten SÄB, SÄM, SÄS, SÄT3) und in grossen Tiefen in der Bohrung Böttstein (BOE, ~ 1'326 m) im Tafeljura und den Bohrungen Schafisheim (SHA, > 1'500 m) und Weiach (WEI, > 2'200 m) im Molassebecken. Die Mineralisation dieser Grundwässer reicht dabei von schwach mineralisiert bis salin.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen sind unterschiedlich schwach bzw. stark mineralisiert, wobei die Mineralisation an den verschiedenen Lokalitäten über mehrere Jahrzehnte recht ähnlich blieb (Fig. 12-6 und 12-7, Tab. 12-4). Grundwasser in der Badquelle (Proben SÄB-1 und SÄB-108 bis -110) weist zwischen 1955 und 2010 eine Mineralisation von 3'432 \pm 329 mg/L (n = 30), dasjenige in der Margarethenquelle (Proben SÄM-5 und -106) eine solche von 1'077 \pm 93 mg/L (n = 23) und dasjenige in der Bohrung Stammelhof (Proben SÄS-1 und -103; ab 2010 wird diese Lokalität als "Fridolinquelle" bezeichnet) von 1983 – 2010 eine solche von 7'264 \pm 312 mg/L (n = 5) auf. Das Grundwasser in der Bohrung Tiefenbrunnen 3 (Probe SÄT3-101) zeigt grössere Schwankungen und hatte von 1996 – 2011 eine Mineralisation von 5'027 \pm 867 mg/L (n = 13), wobei diese mit der Zeit abzunehmen scheint (Heidinger et al. 2012).



Fig. 12-8: Schoeller-Diagramm des generellen Na-HCO₃-Typs (oben links), Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typs (oben rechts) und Na-Cl-Typs von tiefen Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge als Funktion der grosstektonischen Regionen.

Der Na-[SO4/HCO3/Cl]-Wassertyp kommt nur im Tafeljura vor (vgl. Fig. 12-7).

356

Im Gegensatz zu Grundwässern von Bad Säckingen stammen die stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer aus den Tiefbohrungen im Tafeljura und Molassebecken aus grösserer Tiefe und Intervallen mit deutlich geringerer Durchlässigkeit. Das insgesamt am höchsten mineralisierte, saline Na-Cl-Typ Grundwasser (TDS = 13'259 mg/L) wurde in der Bohrung Böttstein mit nur wenigen Millilitern pro Minute aus einer sehr gering durchlässigen Zone (K < 10^{-12} m/s) aus ~ 1'326 m Tiefe gefördert (Fig. 12-6 und 12-7, Tab. 12-4). Die analysierten Wasserproben hatten einen Bohrspülungsanteil von ~ 40 – 50 % (Wittwer 1986). Mit Hilfe von Analyse-Zeitreihen von Bohrspülungstracern, der chemischen Zusammensetzung und geochemischen Modellierung erarbeitete Pearson (1985) für die Probe BOE-22 eine für Bohrspülung korrigierte Analyse als '*best-estimate*' für die In situ-Bedingungen. Für die weitergehende Interpretation muss diese Analyse aber mit Vorsicht behandelt werden.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer stammen aus grosser Tiefe in den Bohrungen Schafisheim (SHA-8 und SHA-10: ~ 1'571 m und ~ 1'888 m) und Weiach (WEI-14 und WEI-16: ~ 2'267 m und ~ 2'218 m), wo sie aus Zonen mit K-Werten von $10^{-7} - 10^{-10}$ m/s gefördert wurden. In Schafisheim weisen diese Wässer eine Mineralisation von rund 8'226 – 8'452 mg/L auf, während in Weiach niedriger mineralisierte Variationen mit 6'399 – 7'995 mg/L vorliegen (Fig. 12-6 und 12-7, Tab. 12-4).

Die Na-Cl-Grundwässer unterscheiden sich regional nicht nur in ihrer Mineralisation, sondern auch in den Konzentrationen von Hauptkomponenten (Fig. 12-8) und den auf der Bohrstelle gemessenen pH-Werten. Sie weisen damit auf eine regional unterschiedliche Entstehung hin. Charakteristisch für die Grundwässer von Bad Säckingen sind die gegenüber den anderen Na-Cl-Typ Grundwässern niedrigeren SO₄-Gehalte und geringeren SO₄/Cl- und Na/SO₄-Verhältnisse, während die Na/Cl- und Br/Cl-Verhältnisse ähnlich sind. Die Grundwässer von Weiach aus dem Molassebecken und dasjenige aus dem Tafeljura von Böttstein weisen eine ähnliche Typologie auf. Von den Na-Cl-Wässern in Schafisheim und Bad Säckingen heben sie sich durch geringere Mg-Gehalte und eine niedrigere totale Alkalität ab. Bezüglich SO₄ nehmen die Grundwässer aus Weiach eine Mittelstellung zwischen denjenigen von Bad Säckingen und Schafisheim ein. Die Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Molassebecken von Schafisheim weisen die höchsten SO₄- und K-Gehalte auf und haben auch hohe Gehalte an Erdalkalien (Fig. 12-8).

Die Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen sind über Jahrzehnte durch vor Ort gemessene pH-Werte von < 7 (5.7 - 6.8) charakterisiert, wobei aber die Sättigungszustände von Mineralen je nach Lokalität unterschiedlich ausfallen. Das Grundwasser der Badquelle (Proben SÄB-1, -108, -109 und -110) ist zwischen 1981 und 2010 untersättigt an Calcit (SI_{Calcit} = -1.40bis -0.22) bei zugehörigen hohen log P_{CO2} -Werten von = -0.25 bis -1.39. Das Grundwasser ist aber leicht übersättigt an Quarz, im Gleichgewicht mit Baryt, leicht untersättigt an Fluorit und stark untersättigt an Dolomit, Anhydrit, Gips und Cölestin. Die über 30 Jahre stabil gebliebenen pH-Werte (6.5 ± 0.2 , n = 27) und totale Alkalität (4.9 ± 0.4 meq/L, n = 33) lassen zusammen mit den etwas stärker schwankenden Ca-Konzentrationen ($147 \pm 27 \text{ mg/L}, n = 33$) diese Untersättigung als real erscheinen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für das geringer mineralisierte Grundwasser der Margarethenquelle (Proben SÄM-5 und -106). Über den gleichen Zeitraum ergibt sich eine starke Untersättigung an Calcit (Calcit (SI_{Calcit} = -1.14 bis -0.82) bei zugehörigen hohen log P_{CO2}-Werten von -1.10 bis -1.19) und gleichen übrigen Mineralsättigungen wie für das Grundwasser der Badquelle. Auch für dieses Grundwasser lassen die stabil gebliebenen pH-Werte $(6.6 \pm 0.1, n = 22)$ und die totale Alkalität $(3.1 \pm 0.4 \text{ meq/L}, n = 24)$ zusammen mit den noch etwas stärker schwankenden Ca-Konzentrationen ($74 \pm 10 \text{ mg/L}$, n = 24) die Untersättigung mit Calcit als real erscheinen. Ein ähnliches Bild ergibt sich für das Na-Cl-Typ Grundwasser aus der Bohrung Tiefenbrunnen 3 (Probe SÄT3-101), wobei hier der Grad der Calcit-Untersättigung mit den Fluktuationen in der Gesamtmineralisation zusammenhängt (Heidinger et al. 2012). Dem steht das am höchsten mineralisierte Grundwasser aus der Bohrung Stammelhof (Proben SÄS-1

und -103) gegenüber, welches über die gleiche Zeitperiode bei vor Ort gemessenen pH-Werten von 6.6 ± 0.1 (n = 4) im Gleichgewicht mit Calcit ist und ebenfalls hohe log P_{CO2}-Werte von -0.97 bis -1.03 aufweist. Dieses Grundwasser ist zudem im Gleichgewicht mit Fluorit und Baryt, leicht übersättigt an Quarz und untersättigt an Dolomit, Anhydrit, Gips und Cölestin. Wie in Kap. 12.6 weiter erläutert, steht diese Untersättigung bzw. Sättigung mit Calcit in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Mischungsverhältnissen der einzelnen Komponenten und daraus resultierender unterschiedlicher Ionenstärke der Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen.

In Bad Säckingen wurden vor Ort über Jahrzehnte oxidierende Redoxpotenziale für das Na-Cl-Typ Grundwasser der Badquelle (Eh_{SHE} = +355 mV bis +549 mV), der Margarethenquelle (Eh_{SHE} = +193 mV bis +438 mV) und auch in Tiefenbrunnen 3 (Eh_{SHE} = +34 mV bis +487 mV) gemessen. Diese Redoxpotenziale dürften auf durch Bauarbeiten induzierte Mischungen mit oberflächennahen, O₂-haltigen Wässern zurückzuführen sein (Burger 2011). Einzig das Grundwasser in der Bohrung Stammelhof weist vor Ort auf reduzierende Bedingungen hin (Eh_{SHE} = -19 mV).

Das für die starke Kontamination durch Bohrspülung korrigierte saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Böttstein im Tafeljura (Probe BOE-22) wurde von Pearson (1985) auf Calcit-Gleichgewicht berechnet. Die mit den neuen thermodynamischen Daten berechneten Parameter des Karbonatsystems weichen nur geringfügig von den von Pearson (1985) modellierten Werten ab. Bei einer vergleichbar hohen Ca-Konzentration von 870 mg/L ergibt sich für dieses Grundwasser bei Calcit-Gleichgewicht und Formationstemperatur eine totale Alkalität von 1.58 meq/L, ein pH-Wert von 6.69 und ein assoziierter log P_{CO2} -Wert von -1.62.

Die tiefen, stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer in der Bohrung Weiach im distalen Molassebecken unterscheiden sich von denjenigen in der Bohrung Schafisheim im zentraleren Bereich des Molassebeckens durch die deutlich höheren vor Ort gemessenen pH-Werte (7.66 -8.16) und die niedrigeren Gehalte an Mg, Sr und SO4 und TIC bzw. totaler Alkalität, während sich die Ca-Gehalte überlappen (Fig. 12-8). In Probe WEI-16 fällt weiter das hohe N₂/Ar-Verhältnis über demjenigen von Luft auf, wobei die Gehalte von N2 und Ar aber moderat sind (s. unten). Insbesondere die niedrigen Alkalitäten der Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach sind erwähnenswert, handelt es sich doch um die niedrigsten Alkalitäten (1.20 und 1.25 meq/L) bzw. TIC-Gehalte (1.67 mmol/L, nur WEI-16) aller untersuchten Kristallin-Grundwässer unabhängig vom chemischen Typ. Einzig für das (korrigierte) Na-Cl-Typ Grundwasser aus Böttstein ergibt sich eine ähnlich niedrige, modellierte Alkalität, hier aber verbunden mit einem niedrigen pH-Wert (s. oben). Als Folge dieser niedrigen Alkalität ist das Karbonatsystem dieser Na-Cl-Typ Grundwässer inklusive dem pH-Wert schwierig definierbar. Pearson et al. (1989) korrigierten beide Proben von Weiach auf Calcit-Gleichgewicht via CO2-Ausgasung und verwendeten dazu die gleiche, über alle Subproben gemittelte Alkalität. Mit den gemessenen Werten berechnet sich so aber bei Probentemperatur für die Probe WEI-14 ein log P_{CO2}-Wert von Luft und für die Probe WEI-16 eine Untersättigung an Calcit. Diese Beobachtungen liessen sich gleichermassen als Folge einer Eingasung von atmosphärischem CO₂ interpretieren.

Korrigiert für den Eintrag von Luft-CO₂ bei der Beprobung und Calcit-Gleichgewicht bei Formationstemperatur ergeben sich pH-Werte von 8.2 und 8.9 für die Proben WEI-14 und WEI-16 bei korrespondierenden log P_{CO2} -Werten von -4.2 und -5.7. Demgegenüber ergibt die Korrektur von Pearson et al. (1989) für CO₂-Ausgasung bei der Beprobung und Calcit-Gleichgewicht bei Formationstemperatur pH-Werte von 6.8 und 6.3 für die Proben WEI-14 und WEI-16 bei korrespondierenden log P_{CO2} -Werten von -1.4 und -0.5. Die Differenz zwischen den vor Ort gemessenen und den berechneten pH-Werten ist dabei bei der Korrektur für CO₂-Ausgasung grösser als für CO₂-Eingasung und kann zumindest für die Probe WEI-14 nicht analytischen Unsicherheiten zugeordnet werden. Das Gleiche gilt für die TIC-Gehalte. Aufgrund der Unsicherheit in den vorliegenden Daten und den benötigten Annahmen lässt sich aber keine der Korrekturmethoden eindeutig bevorzugen. Nach heutigem Kenntnisstand wäre aber die Eingasung von CO₂ bei der Beprobung wohl zutreffender. Trotz der grossen Unterschiede in den berechneten pH-Werten würden die von Pearson et al. (1989) berechneten Mineralsättigungszustände und die Redoxbedingungen in ihrer Tendenz auch unter den alkalischeren Bedingungen erhalten bleiben. Unter den von Pearson et al. (1989) berechneten Bedingungen sind die Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach untersättigt an Dolomit, Gips, Anhydrit und Cölestin, nahe der Sättigung mit Fluorit und gesättigt an Baryt. Die so für Quarz berechnete Untersättigung ist nicht konsistent mit dem Vorkommen von idiomorphem Quarz in wasserführenden Zonen (Matter et al. 1988a) und ist mitunter eine Folge der Unsicherheiten bezüglich der angewandten Korrektur des Karbonatsystems. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheiten ergeben sich für verschiedene Redoxpaare (As^V/As^{III}, N_{2(aq)}/NH₄, SO₄²⁻/H₂S, CO₂/CH₄) modellierte deutlich reduzierende Redoxpotenziale (vgl. Pearson et al. 1989) im Einklang mit der Kluftmineralogie (Matter et al. 1988a).

Na-Cl-Typ Grundwässer in dem von Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch von Schafisheim im zentraleren Bereich des Molassebeckens (Bohrung SHA, Proben SHA-8 und SHA-10) sind höher mineralisiert als diejenigen von Weiach. Sie sind zudem durch ihre stark erhöhte Alkalität (14.5 und 14.1 meq/L) bzw. TIC-Gehalte (22.4 und 23.0 mmol/L) und die gegenüber Luft stark erhöhten N₂-Gehalte und N₂/Ar-Verhältnisse charakterisiert. Bei Probentemperatur ergeben sich hohe CO₂-Partialdrücke von $10^{-0.77}$ bzw. $10^{-0.91}$ bar. Zusammen mit den hohen Gehalten an N₂ und Ar rechtfertigt das eine Korrektur des Karbonatsystems für CO2-Ausgasung während des Aufstiegs und der Beprobung. Damit ergibt sich für die Probe SHA-8 bei Formationstemperatur und Calcit-Gleichgewicht ein pH-Wert von 6.03 mit zugehörigem log P_{CO2}-Wert von 0.15 und für die Probe SHA-10 ein pH-Wert von 6.35 mit zugehörigem log P_{CO2}-Wert von -0.05. Bei diesen Bedingungen ist das Wasser der Probe SHA-8 nahe dem Gleichgewicht mit Dolomit, Gips und Anhydrit, im Gleichgewicht mit Cölestin und Quarz, übersättigt an Baryt, aber untersättigt an Fluorit. Das Wasser der ca. 300 m tiefer entnommenen Probe SHA-10 ist im Gleichgewicht mit Dolomit, Baryt und Quarz, nahe dem Gleichgewicht mit Cölestin, aber untersättigt an Gips, Anhydrit und Fluorit. Die vor Ort gemessenen Redoxpotenziale weisen auf reduzierende Bedingungen hin (Eh_{SHE} = -142 mV und +49 mV), was mit den für verschiedene Redoxpaare (As^{V}/As^{III} , N_{2(aq)}/NH₄, SO₄²⁻/H₂S, CO₂/CH₄) modellierten Potenzialen (vgl. Pearson et al. 1989) und der Kluftmineralogie im Einklang steht (Matter et al. 1988b). Die stark erhöhten N2-Gehalte und N₂/Ar-Verhältnisse in diesen Grundwässern interpretierten Schmassmann et al. (1992) als einen Zufluss von N₂ aus den benachbarten permokarbonischen Sedimenten, wo dieses aus der Umwandlung von organischem Material produziert wurde (vgl. Kap. 12.6.3).

Tiefenverteilung der Grundwasser-Typen

In den Kristallin-Grundwässern ergibt sich aufgrund der Verteilung der Gesamtmineralisation und dem Cl-Gehalt mit der Tiefe eine ähnliche regionale Einteilung, wie im überlagernden Buntsandstein und – wo vorhanden – Perm (vgl. Kap. 10 und 11). Kristallin-Grundwasser west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog (Proben von WEI, SHA, RHE) sind deutlich höher mineralisiert als Grundwässer nordöstlich dieser Lineamente (Proben von LEU, BOE, ZU, SIB). In beiden Regionen gibt es aber weder für die Gesamtmineralisation noch für die Cl-Gehalte einen klaren Trend mit der Tiefe (Fig. 12-9 und 12-10). Ausnahmen von diesem regionalen Trend stellen die Grundwässer von Kaisten, Bad Säckingen und je eine Probe aus Böttstein (BOE-22) und Leuggern (LEU-11b) dar.

Im Gegensatz zu den Buntsandstein-Grundwässern sind die Kristallin-Grundwässer in der Bohrung Kaisten (Proben KAI) gleich mineralisiert, wie diejenigen in Böttstein, Leuggern und Zurzach (Fig. 12-9) und weisen über den ganzen Tiefenbereich sogar niedrigere Cl-Gehalte 360

(Fig. 12-10) auf. In diesen meist schwach mineralisierten Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern trägt vor allem SO₄ zur Gesamtmineralisation bei, wie das auch für das Grundwasser von Leuggern aus der sehr gering durchlässigen Zone um 923 m Tiefe der Fall ist (Probe LEU-11b). Beim (extrapolierten) salinen Na-Cl-Typ Grundwasser aus der grössten Tiefe in der Bohrung Böttstein (Probe BOE-22, 1'326 m Tiefe) wird die höhere Mineralisation vornehmlich durch die erhöhten Na- und Cl-Gehalte verursacht und die Typologie der Mineralisation ist vergleichbar mit Grundwässern aus der Bohrung Weiach (Proben WEI-14, WEI-16). Die hoch mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem von Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch in Schafisheim weisen eine Mineralisation zwischen denjenigen von Böttstein und Weiach auf (Fig. 12-9), haben aber gegenüber denjenigen aus Weiach gleiche oder geringere Cl-Gehalte (Fig. 12-10) und dafür u.a. erhöhte SO4-Gehalte. Im südlichen Schwarzwald bei Bad Säckingen treten stark mineralisierte Na-Cl-Typ Grundwässer schon in relativ seichten Tiefen auf. Aufgrund der chemischen Grundwassertypen, der Mineralisation und der Cl-Gehalte als Funktion der Tiefe und des regionalen Auftretens ergibt sich für diese Kristallin-Grundwässer eine komplexe Verteilung. Diese steht in Zusammenhang mit der Vielfalt und Heterogenität der wasserführendenden Systeme im Kristallin (Netzwerke von Klüften und Deformationszonen) und daraus resultierenden unterschiedlichen Mischungsverhältnissen von (u.a. oberflächennahen) Komponenten (Heidinger et al. 2012).



Fig. 12-9: Mineralisation (TDS) in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Kristallin.

Für die Probe BOE-22 ist der von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierte Wert dargestellt.



Fig. 12-10: Chlorid in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Kristallin.

Oben: lineare Skala, unten: logarithmische Skala; für die Probe BOE-22 ist der von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierte Wert dargestellt.

12.4 Infiltrationsbedingungen

Grundwässer aus dem Kristallin der Nordschweiz und dem angrenzenden südlichen Schwarzwald unterscheiden sich in der Zusammensetzung der stabilen Wasserisotope δ^{18} O und δ^{2} H als Funktion der geographischen Lage, des generellen chemischen Wassertyps und des Cl-Gehalts. Zusammen mit der aus den Edelgasgehalten bestimmten Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT) und den aus radiogenen Isotopen abgeleiteten mittleren Verweilzeiten lassen sich Aussagen über die Region und die klimatischen Bedingungen während der Infiltration und/oder möglichen Mischungen von verschiedenen Grundwasserkomponenten treffen. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaare und der Edelgas-Infiltrationstemperatur die direkte Schlussfolgerung auf Infiltrationsgebiet und klimatische Infiltrationsbedingungen nur gewährleistet ist, wenn das Grundwasser entlang des gesamten Fliesswegs keinen Mischungen und/oder Austausch mit dem Gestein unterliegt und ein eigentliches Piston-Flow-Regime vorherrscht (vgl. Kap. 2).

Die Infiltrationsbedingungen der Kristallin-Grundwässer der Nordschweiz wurden erstmals aufgrund der $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare von Balderer et al. (1991b) und aufgrund der Edelgas-Infiltrationstemperatur in Kombination mit den δ^2 H-Werten von Rauber et al. (1991a) erarbeitet. Für die Zusammensetzung der stabilen Wasserisotope in den einzelnen Grundwasserproben wurden dabei insbesondere für die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare, welche sich signifikant von der Globalen Meteorischen Wasserlinie entfernen, Mischungs- und Austauschprozesse diskutiert. Die für die meisten Kristallin-Grundwässer aus den Sondierbohrungen Böttstein, Kaisten, Leuggern und Zurzach kleinen Unterschiede in den $\delta^{18}O$ - und δ^2 H-Werten wurden wie die dazugehörigen Edelgas-Infiltrationstemperaturen aber mehrheitlich als eine einfache Entwicklung entlang der Fliesswege (d.h. Piston-Flow-Typ) interpretiert und in Zusammenhang mit unterschiedlichen Infiltrationsgebieten gebracht. Die folgende Interpretation berücksichtigt neu auch für diese Grundwässer mögliche Mischungen und Austauschprozesse entlang der Fliesswege.

12.4.1 Oberflächennahe Grundwässer

Oberflächennahe [Ca/Mg]-Na-HCO3-Typ Grundwässer aus dem Kristallin des südlichen Schwarzwalds unterteilen sich je nach Meereshöhe des Einzugsgebiets in zwei Gruppen. Solche Grundwässer mit einem Einzugsgebiet von ca. 300 - 600 m ü.M. weisen δ^{18} O-Werte von -9.57 ‰ bis -10.21 ‰ VSMOW und δ^2 H-Werte von -65.6 ‰ bis -69.0 ‰ VSMOW im Bereich der rezenten Grundwässer aus der Nordschweiz (Fig. 12-11) auf. In diesen Bereich fallen auch die Quellen RKS1, -5 und -6, welche 2011 in Bad Säckingen erstmals untersucht wurden (Heidinger et al. 2012; in Fig. 12-11 nicht dargestellt). Oberflächennahe Grundwässer vom gleichen chemischen Typ, aber mit höherem Einzugsgebiet von ca. 800 – 1'110 m ü.M., weisen infolge des Höheneffekts (bzw. tieferer Kondensationstemperatur) systematisch leicht negativere δ^{18} O-Werte von -10.60 ‰ bis -11.05 ‰ VSMOW und δ^2 H-Werte von -72.5 ‰ bis -76.9 ‰ VSMOW auf. Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare der oberflächennahen [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ Grundwässer liegen näher der Globalen Meteorischen Wasserlinie (GMWL) und der Lokalen Meteorischen Wasserlinie für die Nordschweiz (NCH-MWL) als entlang derjenigen des NE-Juras/S-Schwarzwalds (S-SW-MWL; Fig. 12-11). Dies dürfte unter anderem mit der statistisch nicht ausreichend belegten Datenbasis für letztere Line zusammenhängen (vgl. Balderer et al. 1991b, Rauber et al. 1991a).

12.4.2 Tiefe Grundwässer

12.4.2.1 Na-[Ca/Mg]-Cl Typ Grundwasser

Das einzige Grundwasser vom generellen Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ, welches in einem Stollen der Kavernenkraftwerke Säckingen unter ca. 290 m Überdeckung im Schwarzwald beprobt wurde, weist δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte im Bereich der zwischen ca. 300 und 600 m ü.M. infiltrierten oberflächennahen Grundwässer auf (Fig. 12-11). Das δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaar kommt dabei auf die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) und die Lokale Meteorische Wasserlinie für die Nordschweiz (NCH-MWL) zu liegen. Die in diesem Grundwasser an der Nachweisgrenze liegende ³H-Aktivität und der mit der Zeit ansteigende Cl-Gehalt (1990: 310 mg/L, 2010: 486 mg/L) weisen darauf hin, dass entlang des Fliesswegs eine Mischung mit höher mineralisiertem, ebenfalls meteorischem Grundwasser stattfindet. Die δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte können demzufolge nicht linear einer Höhenbeziehung zugeordnet werden und die Infiltration einer Komponente dieses Grundwassers dürfte durchaus auch höher als 600 m ü.M., d.h. im Buntsandsteinbedeckten Einzugsgebiet der Region liegen (vgl. Kap. 12.3.2.2).

12.4.2.2 Na-HCO₃-Typ Grundwässer

Das aus einer Piezometerbohrung entnommene, ³H-freie Na-HCO₃-Typ Frischwasser von Bad Säckingen (Probe SÄQ-P26; Heidinger et al. 2012) weist δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte im Bereich der zwischen ca. 800 und 1'100 m ü.M. infiltrierten oberflächennahen Grundwässer auf (Fig. 12-11). Die chemische Zusammensetzung und die ³H-Aktivität unterhalb der Nachweisgrenze schliessen eine signifikante Zumischung von Rheinwasser zu diesem Grundwasser aus, wie das durch das δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaar angedeutet werden könnte. Im Gegensatz zum Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwasser von Bad Säckingen (s. oben) erlaubt der hier deutlich niedrigere Cl-Gehalt von nur gerade 15 mg/L einen Vergleich der δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte mit der Infiltrationshöhe und das Grundwasser dürfte im Bereich von ca. 800 – 1'100 m ü.M. im Schwarzwald unter heutigen klimatischen Bedingungen infiltriert sein.

Tiefe, gering mineralisierte Na-HCO₃-Typ Frischwässer aus der Bohrung Siblingen (ca. 500 m ü.M.) im nordöstlichen Tafeljura weisen negative δ^{18} O-Werte von -11.51 ‰ bis -12.03 ‰ VSMOW und δ^2 H-Werte von -82.1 ‰ bis -86.8 ‰ VSMOW (Fig. 12-11; Blaser & Scholtis 1991) auf. Sie heben sich damit deutlich von oberflächennahen Grundwässern mit ähnlich geringen Cl-Gehalten und aus Infiltrationsgebieten mit ähnlicher und höherer Meereshöhe ab (Fig. 12-12). Die negativen δ^{18} O/ δ^2 H-Werte erstrecken sich in der Bohrung Siblingen über den ganzen Tiefenbereich von 480 – 1'500 m unter der Oberfläche (Fig. 12-13). Sie zeigen dabei eine schwache Tendenz zu leicht negativeren Werten mit zunehmender Tiefe bzw. abnehmender hydraulischer Durchlässigkeit der beprobten Intervalle (K-Wert von 1 × 10⁻⁷ bis 6 × 10⁻⁸ m/s). In Übereinstimmung mit der niedrigen Mineralisation, den Gehalten an radiogenen Isotopen (vgl. Kap. 12.5) und der einzig an einer Probe bestimmten Edelgas-Infiltrationstemperatur von 2.6 ± 0.6 °C (Fig. 12-14; Nagra 1992) sind diese negativen δ^{18} O/ δ^2 H-Werte für die Na-HCO₃-Typ Grundwässer von Siblingen auf eine kaltzeitliche Infiltration im südöstlichen Schwarzwald zurückzuführen. In Kombination mit den Gehalten an radiogenen Isotopen handelt es sich vorwiegend um während dem letzten glazialen Maximum infiltriertes Wasser (vgl. Kap. 12.5.3.1).

12.4.2.3 Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer

Die schwach mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in den Bohrungen Böttstein, Leuggern und Zurzach weisen δ^{18} O-Werte von -9.96 ‰ bis -10.49 ‰ VSMOW und δ^{2} H-Werte von -71.9 ‰ bis -76.8 ‰ VSMOW auf und unterscheiden sich je nach Lokalität (Balderer et al. 1991b). Die Grundwässer von Böttstein haben über den Tiefenbereich von 400 - 800 m bei konstanten Cl-Gehalten (130 ± 10 mg/L) auch konstante $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte von $\delta^{18}O = -10.01 \pm$ 0.04 ‰ und δ^2 H = -73.3 ± 0.7 ‰ (Fig. 12-11 bis 12-13). Diese fallen in den Bereich von heutigen klimatischen Bedingungen, liegen aber leicht unterhalb der Globalen und den Lokalen Meteorischen Wasserlinien (Fig. 12-11). Die Grundwässer in den Bohrungen Zurzach (Proben ZU1, ZU2, ZU3) haben bei gleichen Cl-Gehalten (126 ± 12 mg/L) ebenfalls konstante, aber leicht negativere δ^{18} O/ δ^2 H-Werte (-10.22 ± 0.07 ‰ bzw. -75.8 ± 1.0 ‰) als diejenigen von Böttstein. Wie diese liegen sie leicht unterhalb der meteorischen Wasserlinien am unteren Ende des Bereichs von heutigen klimatischen Bedingungen (Fig. 12-11, 12-12 und 12-13). Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus der Bohrung Leuggern mit ähnlichen Cl-gehalten $(140 \pm 26 \text{ mg/L})$ und über den Tiefenbereich von 250 – 1'665 m weisen demgegenüber weniger negative δ^2 H-Werte (-72.5 ± 0.7 ‰) aber negativere δ^{18} O-Werte (-10.39 ± 0.12 ‰) auf. Die Isotopensignaturen dieser Grundwässer liegen auf den Meteorischen Wasserlinien innerhalb des Bereichs von heutigen klimatischen Bedingungen. Einzig die höher mineralisierte Probe LEU-26 (Cl = 422 mg/L) aus einem gering durchlässigen Intervall in 1'443 m Tiefe zeigt δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte (-10.02 ‰ bzw. -72.1 ‰) wie die Grundwässer von Böttstein (Fig. 12-11 bis 12-13). Die gegenüber den Grundwässern von Böttstein und Zurzach mit einer Ausnahme konstant unterschiedliche Isotopensignatur weist also entweder auf leicht unterschiedliche Mischungsprozesse oder aber auf unterschiedliche Bedingungen bei der Infiltration (Klima und/oder Höhe und/oder Gebiet) für die Grundwässer von Leuggern hin.

Aufgrund der Konzentrationen von gelösten Edelgasen ergeben sich für all diese Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer niedrige Edelgas-Infiltrationstemperaturen von 3.0 ± 0.9 °C für Böttstein (Proben BOE-8c, -12b, -16, -18), 3.5 ± 1.6 °C für Leuggern (Proben LEU-4, -16, -23) (Fig. 12-14; Rauber et al. 1991a) und 1.9 °C für Zurzach (Probe ZU2-2; Heidinger et al. 2012). Diese niedrigen Infiltrationstemperaturen zeigen die gleiche Variation wie die Isotopensignaturen der Grundwässer der verschiedenen Lokalitäten. Sie stehen aber in einem scheinbaren Widerspruch zu den absoluten δ^{18} O- und δ^{2} H-Werten, welche auf eine Infiltration unter ähnlichen klimatischen Bedingungen wie den heutigen hinweisen (Fig. 12-11). Rauber et al. (1991a) erklären diesen scheinbaren Widerspruch mit der unterschiedlichen δ^{2} H- (bzw. δ^{18} O)-Temperatur-Beziehung dieser Grundwässer und postulieren aufgrund einer Piston-Flow-Entwicklung für die Grundwässer in den Bohrungen Böttstein, Leuggern und Zurzach eine Infiltration unter '*kaltzeitlichen Klimabedingungen im süd-westlichen Schwarzwald entlang des Rheingrabens*'.

Eine solche einfache Entwicklung kann aber weder die gemessenen ¹⁴C-Aktivitäten (bzw. ¹⁴C-Verweilzeiten; von Rauber et al. 1991a bemerkt), noch die Gehalte von ⁴He, ³⁶Cl und die anderen chemischen Unterschiede in den Grundwässern erklären (vgl. Kap. 12.5 und 12.6). Die δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte und die niedrigen Edelgas-Infiltrationstemperaturen in den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern von Böttstein, Leuggern und Zurzach lassen sich aber durch unterschiedliche Mischungen von (mindestens) drei Komponenten entlang der komplexen Fliesswege erklären. Die beiden Hauptkomponenten können dabei durchaus das gleiche Infiltrationsgebiet, d.h. die südliche Abdachung des Schwarzwald-Kristallins, aufweisen und sind während einer kalt bis moderat temperierten und einer glazialen Periode im Pleistozän infiltriert (vgl. Kap. 12.5). Eine Schmelzwasser-Komponente aus dem letzten glazialen Maximum scheint im Vergleich zu den Na-HCO₃-Typ Grundwässern, wo eine solche vorhanden ist (vgl. Kap. 12.4.2.2), wenig wahrscheinlich. Bei der dritten Komponente, u.a. angezeigt durch die Cl-Konzentration und die ³⁶ClGehalte, handelt es sich um sehr altes Porenwasser aus der Gesteinsmatrix (oder seit langem modifiziertes Kluftwasser in sehr gering durchlässigen Zonen) und ist nur in Anteilen von wenigen Prozenten vorhanden. Trotz dieses kleinen Anteils hat diese Porenwasser-Komponente einen merklichen Einfluss auf die δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte wegen ihrer stark an 18 O und 2 H angereicherten Isotopensignatur, wie das z.B. durch das Na-Cl-Typ Grundwasser von Böttstein (Fig. 12-11, Tab. 12-6) oder durch die δ^{18} O-Signatur der über viele Millionen Jahre in den Kristallingesteinen zirkulierenden hydrothermalen Fluide (δ^{18} O bis +4.4 ‰ VSMOW; Baatartsogt et al. 2007) angezeigt wird. Der Anteil dieser Porenwasser-Komponente wird durch die geringen Cl-Gehalte der beprobten Kristallin-Grundwässer limitiert, was auch die leicht unterschiedliche Lage der etwas Cl-reicheren Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern und Zurzach gegenüber derjenigen der Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in den Bohrungen Kaisten und Leuggern im $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Diagramm erklären könnte (Fig. 12-11 und 12-12). Die für die $\delta^{18}O$ - und δ^2 H-Werte, die Konzentration und Isotopie von Cl benötigten Mischungsverhältnisse zeigen aber, dass der kleine Anteil dieser Porenwasser-Komponente nicht ausreicht, um die Isotopensignatur der durch die niedrigen Edelgas-Infiltrationstemperaturen angezeigten glazialen Komponente auf die beobachteten Isotopenwerte zu bringen. Die Werte können aber mit einer zusätzlichen, unter kalt bis moderat temperierten Bedingungen infiltrierten Komponente erreicht werden.



Fig. 12-11: δ^2 H vs. δ^{18} O von Grundwässern aus dem Kristallin.

Die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL) stammt von Yurtsever & Gat (1981), die Lokalen Meteorischen Wasserlinien Nordschweiz (NCH-MWL) und Südschwarzwald (S-SW-MWL) und der Bereich rezenter, oberflächennaher Grundwässer aus Kullin & Schmassmann (1991) und Schotterer et al. (2010). Für die Probe BOE-22 sind die von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierten Werte dargestellt.

Eine eigenständige Stellung nimmt das stark mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE) ein. Dieses Grundwasser weist positivere δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte (-9.21 ‰ bis -9.28 ‰ bzw. -69.8 ‰ bis -70.4 ‰) auf als die übrigen Grundwässer desselben Typs und kommt deutlich unterhalb die Globale und die Lokalen Meteorischen Wasserlinien zu liegen (Fig. 12-11). Die an ¹⁸O und ²H angereicherte Isotopenzusammensetzung dieses Grundwassers steht in Zusammenhang mit dem höheren Cl-Gehalt (617 mg/L, Fig. 12-12) bzw. der höheren Gesamtmineralisation (4.5 g/L), aber nicht mit der Tiefe des Auftretens (Fig. 12-13). Rauber et al. (1991a) postulieren auch für dieses Grundwasser aufgrund der Edelgas-Infiltrationstemperatur von 5.9 ± 1.1 °C (Fig. 12-14) und der δ^2 H-Temperatur-Beziehung eine Infiltration unter kaltzeitlichen Klimabedingungen im süd-westlichen Schwarzwald entlang des Oberrheingrabens. Wie oben ausgeführt, trifft diese Interpretation aber nur auf eine (hier kleine) Komponente in diesem Grundwasser zu, zeigt doch die chemische Zusammensetzung klare Hinweise auf eine Mischung von (mindestens) einer schwach mineralisierten mit einer stark mineralisierten, edelgasreichen Komponente (vgl. Kap. 12.5 und 12.6). Die Edelgas-Infiltrationstemperatur des Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwassers aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden) stellt somit auch eine Mischtemperatur dar.



Fig. 12-12: Cl vs. δ^{18} O von Grundwässern aus dem Kristallin.

Die oberflächennahen [Ca/Mg]-Na-HCO3-Typ Grundwässer des Schwarzwalds (SW) sind nach Infiltrationshöhe in m ü.M. unterteilt; für die Probe BOE-22 sind die von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierten Werte dargestellt.

12.4.2.4 Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer

Die sulfatreicheren, schwach und stark mineralisierten Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in den Bohrungen Kaisten und Leuggern haben gemeinhin negativere δ^{18} O-Werte von -10.29 ‰ bis -10.61 ‰ VSMOW und δ^{2} H von -71.7 ‰ bis -74.6 ‰ VSMOW, welche sich nicht signifikant

nach der Lokalität unterscheiden (Balderer et al. 1991b). Die über einen Tiefenbereich von 310 - 1'270 m in der Bohrung Kaisten und 440 - 840 m in der Bohrung Leuggern konstanten $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte kommen auf die Globale und die Lokalen Meteorischen Wasserlinien am unteren Ende des Bereichs für heutige klimatische Bedingungen zu liegen (Fig. 12-11). Diese gleiche Isotopensignatur in den Grundwässern von Kaisten und Leuggern steht in einem scheinbaren Gegensatz zu den Unterschieden im Cl-Gehalt (Fig. 12-12) und der Gesamtmineralisation zwischen diesen Lokalitäten. Interessant ist auch, dass die Isotopensignatur von Grundwässern aus durchlässigen und sehr gering durchlässigen wasserführenden Zonen (z.B. Probe LEU-11b mit 4.9 g/L TDS und K = 7×10^{-10} m/s) identisch ist. Die Edelgas-Infiltrationstemperaturen der Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in der Bohrung Kaisten liegen bei 3.1 ± 0.6 °C und in Leuggern bei 3.5 ± 1.7 °C (Fig. 12-14; Rauber et al. 1991a).



Fig. 12-13: δ^{18} O in Abhängigkeit der mittleren Entnahmetiefe der Grundwässer aus dem Kristallin.

Für die Probe BOE-22 ist der von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierte Wert dargestellt.

Auch bei diesen Grundwässern handelt es sich aufgrund der gleichen Argumente, wie es oben für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern und Zurzach ausgeführt wurde, um unterschiedliche Mischungen von (mindestens) drei Komponenten entlang der komplexen Fliesswege (vgl. Kap. 12.4.2.3). Dabei sind hier die Anteile der im Pleistozän infiltrierten kalt bis moderat temperierten und der glazialen Komponenten leicht anders und der Anteil an alter Porenwasser-Komponente noch kleiner als in den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern. Wie schon für diese ist die von Rauber et al. (1991a) aufgrund der δ^2 H-Edelgastemperatur-Beziehung postulierte, auf einem Ein-Komponenten-System beruhende Interpretation einer Infiltration des gesamten Grundwassers unter kaltzeitlichen Klimabedingungen im südwestlichen Schwarzwald entlang des Oberrheingrabens nicht wahrscheinlich.



Fig. 12-14: Edelgas-Infiltrationstemperatur (NGT) vs. δ¹⁸O der Grundwässer aus dem Kristallin. Edelgas-Infiltrationstemperaturen nach Rauber et al. (1991a), Nagra (1992) und für Bad Säckingen (Proben SÄB, SÄS, SÄT) nach Heidinger et al. (2012).

12.4.2.5 Na-Cl-Typ Grundwässer

Die stark mineralisierten und salinen Na-Cl-Typ Grundwässer zeigen angereicherte $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte, welche sich von allen anderen Kristallin-Grundwässern deutlich abheben. Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare der salinen Grundwässer aus Bad Säckingen, Schafisheim und Weiach kommen rechts der Globalen und der Lokalen Meteorischen Wasserlinien zu liegen, während dasjenige der extrapolierten Probe BOE-22 von Böttstein links davon zu liegen kommt (Fig. 12-11). Sowohl der Grad der Anreicherung und die Abweichung von den Meteorischen Wasserlinien als auch die Beziehung zwischen der Isotopensignatur und dem Cl-Gehalt bzw. der Mineralisation sind lokalitätsspezifisch. Diese Unterschiede weisen darauf hin, dass die Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen, Böttstein, Schafisheim und Weiach eine unterschiedliche Entwicklungsgeschichte aufweisen.

In Bad Säckingen nimmt die Anreicherung an ¹⁸O und ²H mit zunehmender Tiefe der schwach bis stark mineralisierten Na-Cl-Typ Wässer zu, d.h. von der Margarethenquelle (Proben SÄM-5 und -106), Badquelle (Proben SÄB-1, -108 und -110), Bohrung Stammelhof (Proben SÄS-103) zur Bohrung Tiefenbrunnen 3 (Probe SÄT3-101; Fig. 12-13). Letztere hat aber einen geringeren Cl-Gehalt als das rund 120 m höher gefasste Wasser in der Bohrung Stammelhof. Die beiden tief gelegenen Na-Cl-Typ Grundwässer aus der Bohrung Weiach scheinen zwar dem durch die Bad Säckinger Wässer vorgegebenen Trend im $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ Diagramm einigermassen zu folgen, haben aber angereicherte $\delta^{2}H$ -Werte (Fig. 12-11).

Für das stark mineralisierte Na-Cl-Typ Grundwasser der Bohrung Stammelhof (bzw. Fridolinquelle) ergaben die Edelgasgehalte 1984 (Probe SÄS-1) eine aufgrund der Konzentrationen von Ar (korrigiert für 40 Ar_{rad}), Kr, und Xe berechnete Infiltrationstemperatur von 9.4 ± 1.2 °C (Rauber et al. 1991a). Eine Neubeurteilung dieser alten Daten durch Heidinger et al. (2012) ergab eine deutlich niedrigere Temperatur von 3.5 °C für 1'000 m Infiltrationshöhe und 5.7 °C für 350 m Infiltrationshöhe, wobei hier die Temperatur nur aus den Kr- und Xe-Konzentrationen berechnet wurde. Für die Probe von 2012 (SÄS-103) berechneten dieselben Autoren je nach Infiltrationshöhe eine Temperatur von 4.3 °C bzw. 6.7 °C (Fig. 12-14). Diese Temperaturen, welche sich ausserhalb des analytischen Fehlers unterscheiden, weisen auf die Unsicherheit bzw. Vergleichbarkeit von Edelgas-Infiltrationstemperaturen hin, blieben doch die δ^2 H-Werte über die gleiche Zeitspanne innerhalb des Fehlers gleich (Probe SÄS-1 1984: -67.1 ‰ VSMOW, Probe SÄS-103 2012: -66.6 ‰ VSMOW, Fehler \pm 1 ‰), während für die Proben von 1984 kein δ^{18} O-Wert vorhanden ist. Ähnliche Edelgas-Infiltrationstemperaturen wurden von Heidinger et al. (2012) in ihrer Neubeurteilung auch für das Wasser aus der Badquelle (4.1 – 6.3 °C; Probe SÄB) und für dasjenige aus Tiefenbrunnen 3 (3.7 – 5.9 °C; Probe SÄT3) berechnet (Fig. 12-14). In Anbetracht der verschiedenen Berechnungsarten scheinen für so stark mineralisierte Grundwässer mit hohen Ar-Gehalten und 40 Ar/36 Ar-Verhältnissen (vgl. Kap. 12.5) die nur aufgrund der Kr- und Xe-Konzentrationen berechneten Edelgas-Infiltrationstemperaturen zuverlässiger.

Rauber et al. (1991a) interpretieren das Na-Cl-Typ Wasser der Bohrung Stammelhof (bzw. Fridolinquelle, Probe SÄS-1) als unter klimatischen Bedingungen ähnlich den heutigen infiltriert und mit einer Isotopensignatur ähnlich derjenigen für die Nordschweiz. Heidinger et al. (2012) interpretieren demgegenüber aufgrund eines umfangreicheren Datensatzes alle Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen als komplexe Drei-Komponenten-Mischungen mit unterschiedlichen Mischungsanteilen, wobei alle "*höhere Anteile aus kühl-klimatischen Einzugsgebieten oder Herkunftsepochen (Pleistozän)*" besitzen. Mit Ausnahme der hier unterschiedlichen Herkunft der alten, salinen Komponente (vgl. Kap. 12.5 und 12.6) schliesst sich diese Interpretation derjenigen zuvor für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer gemachten an.

Die stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer aus Weiach und insbesondere Schafisheim weichen im $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Diagramm von dem durch die Bad Säckingen Grundwässer vorgegebenen Trend ab. Sie sind gegenüber diesem Trend an ¹⁸O angereichert, aber angereichert (Proben WIE-14 und -16) und abgereichert (Proben SHA-8 und -10) an ²H (Fig. 12-11 und 12-12).

Für die Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Kristallin von Weiach ergeben die Edelgase für alle Gase keine konsistente Temperatur, was Rauber et al. (1991a) der Fraktionierung während der Beprobung dieser Grundwässer mit einem Bailersystem (Beprobung in einen Unterdruck) zuschreiben. Für diejenigen aus der Bohrung Schafisheim mahnen Rauber et al. (1991a) zur Vorsicht bezüglich der berechneten Infiltrationstemperaturen. Die stark erhöhten N₂/Ar-Verhältnisse und hohen CO₂-Gehalte in den beiden Proben aus dem Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch von Schafisheim (vgl. auch Kap. 12.6.3) haben die Edelgaskonzentrationen beeinträchtigt und führen zu einer grossen Unsicherheit bzw. Unbrauchbarkeit (Probe SHA-8) dieser Temperaturen. Aufgrund der ähnlichen $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaare dieser Proben und derjenigen im überlagernden Buntsandstein postulieren Rauber et al. (1991a) eine ähnliche, auf wärmere Klimabedingungen hinweisende Infiltrationstemperatur wie für das Grundwasser aus dem Buntsandstein (vgl. Kap. 10).

Ganz eigenständige Werte für δ^{18} O (-7.9 ‰ VSMOW) und δ^{2} H (-49 ‰ VSMOW) ergibt die Extrapolation der gemessenen Werte auf null Prozent Bohrspülungskontamination des Na-Cl-Typ Grundwassers aus einem sehr gering durchlässigen Intervall von Böttstein (Probe BOE-22; Pearson 1985). Mit diesen Werten kommt dieses saline Na-Cl-Typ Grundwasser als einziges links

der Globalen und der Lokalen Meteorischen Wasserlinien zu liegen (Fig. 12-11). Dieser Trend scheint real, da auch das $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar der mit Bohrspülung (deionisiertes Wasser) kontaminierten Probe links der GMWL zu liegen kommt, während das $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar der Bohrspülung selbst auf der GMWL liegt (Pearson 1985). Solche Isotopenzusammensetzungen sind von stark mineralisierten bis zu '*Brine*'-artigen Kristallin-Grundwässern aus den Kratonen in Kanada und Skandinavien bekannt und deuten auf sehr lange mittlere Verweilzeiten und intensive Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen hin (z.B. Frape et al. 2003, Fritz & Frape 1987, Laaksoharju et al. 2009, Pitkänen et al. 2007, Stotler et al. 2012). Das saline Grundwasser von Böttstein zeigt also eine deutlich andere Entwicklung an als diejenigen von Schafisheim, Weiach und Bad Säckingen.

12.4.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die Herleitung der Infiltrationsbedingungen gestaltet sich für die Kristallin-Grundwässer aufgund der komplexeren hydrogeologischen Verhältnisse schwieriger als für Grundwasser aus Sedimentaquiferen. Die entlang verschiedener Netzwerke von wasserführenden Zonen mit stark unterschiedlichen hydraulischen Durchlässigkeiten in die Tiefe migrierenden Grundwässer sind entlang der Fliesswege mehrfach Mischungen ausgesetzt. Mit zunehmender Verweilzeit im Untergrund wird auch der vorwiegend diffusiv stattfindende Austausch mit dem Porenwasser in der Gesteinsmatrix signifikant (vgl. z.B. Waber et al. 2012b).

Für die zwischen 1982 und 1990 beprobten Kristallin-Grundwässer aus der Nordschweiz ergeben sich besonders für die schwach mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer der Lokalitäten Böttstein (BOE), Leuggern (LEU), Kaisten (KAI) und Zurzach (ZU1, ZU2, ZU3) scheinbar widersprüchliche Resultate zwischen den $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaaren und den berechneten Edelgas-Infiltrationstemperaturen. Dies kann einerseits auf Schwierigkeiten in der Analytik und bei der Beprobung von Grundwasser aus Tiefbohrungen – besonders aus gering durchlässigen Zonen – und andererseits in den interpretativen Methoden zur damaligen Zeit zugeordnet werden. Für die stabilen Isotope von Wasser ist eine Modifikation der In situ- $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare während der Beprobung und/oder der Analyse deutlich geringer als für die Edelgase, und die Werte sind durchaus belastbar.

Demgegenüber besteht bei den Edelgasen bei der Beprobung von Grundwasser aus Tiefbohrungen - speziell bei geringem Wasserfluss - ein grosses Risiko von Ausgasung und Luftkontamination. Solche Modifikationen der In situ-Zusammensetzung können auch bei der mit grösstmöglicher Sorgfalt unter geschlossenen Systembedingungen durchgeführten Beprobung sowohl mit 'Downhole-Samplern' als auch beim Pumpen oder artesischem Ausfluss, wo es schon während des Aufstiegs des Wassers im Bohrloch zu einer Fraktionierung der Edelgase kommen kann (z.B. Gerber et al. 2017), auftreten. Weitere Unsicherheiten liegen bei der Behandlung der druckabhängigen Löslichkeit der Edelgase und damit der Infiltrationshöhe des Grundwassers und den Korrekturen für 'excess air' und In situ-Produktion von Edelgasen. Rauber et al. (1991a) evaluierten die erhobenen Daten kritisch, verwarfen aufgrund von starker Fraktionierung alle in 'Downhole-Samplern' in Unterdruck entnommenen Proben ('Bailer-Sampler') und akzeptierten für die weitere Interpretation nur Daten von Proben, welche in N2-gefüllten 'Downhole-Samplern' ('GTC Sampler') oder durch Pumpen oder im freien Auslauf entnommen wurden. Diese Daten wurden - wo angebracht - für Ausgasung unter der Annahme von Gleichgewicht (keine Fraktionierung), für Luftkontamination und für die Ar-Konzentration immer für radiogenes ⁴⁰Ar korrigiert. Für die Berechnung der Edelgas-Infiltrationstemperatur NGT, wurde für alle Lokalitäten bzw. Proben ein konstanter mittlerer Druck von 950 mbar entsprechend einer Infiltrationshöhe von 500 m ü.M. angenommen und alle Edelgase ausser He verwendet. Mit statistischen Methoden optimierten Rauber et al. (1991a) den Fehler bzw. die Korrektur einzelner oder aller Edelgasgehalte und akzeptierten nur die NGT mit dem kleinsten Fehler.

Für die schwach mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer der Lokalitäten Böttstein, Leuggern, Kaisten und Zurzach ist die so erhaltene NGT als gut belastbar anzusehen. Dasselbe gilt für die NGT des Na-HCO₃-Typ Frischwassers von Siblingen, welches später mit den gleichen Methoden erabeitet wurde (Nagra 1992). Für die stark mineralisierten und salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Schafisheim, Weiach und Bad Säckingen ist die so erhaltene NGT weniger bis nicht belastbar, wie das auch von Rauber et al. (1991a) kommentiert wird. Diese Grundwässer weisen alle stark erhöhte Gehalte an radiogenem Ar und anderen Gasen (N₂, CO₂, CH₄) auf, was die Korrektur deutlich erschwert bzw. zu Fraktionierung während der Beprobung führen kann. Für die Grundwässer aus Bad Säckingen sind die von Heidinger et al. (2012) nur aufgrund von Kr und Xe und für realistischere Infiltrationshöhen berechnete NGT zuverlässiger. Hierbei gilt es zu beachten, dass die In situ-Produktion von Kr und Xe mehr als acht Grössenordnungen kleiner ist als für Ar und He (Ballentine & Burnard 2002) und somit auf die kosmogene Konzentration von Kr und Xe bei Grundwasser-Verweilzeiten von bis zu wenigen Millionen von Jahren im Gegensatz zu Ar und He keinen signifikanten Einfluss hat (vgl. Kap. 2).

Die erstmalige Interpretation der δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaare von Balderer et al. (1987, 1991b) und der NGT in Kombination mit den δ^{2} H-Werten von Rauber et al. (1991a) beruhte mehrheitlich auf einer einfachen Entwicklung entlang der Fliesswege (d.h. Piston-Flow-Typ) und in Zusammenhang mit unterschiedlichen Infiltrationsgebieten. In Anbetracht aller chemischen, isotopengeochemischen und hydrologischen Kriterien ergibt sich aber für alle Kristallin-Grundwässer eine Mischung von mehreren, unter unterschiedlichen klimatischen und evtl. auch orographischen Bedingungen infiltrierten Komponenten.

Einzig für die oberflächennahen Grundwässer und die spät-pleistozänen bis holozänen Na-HCO₃-Typ Grundwässer können sowohl von den δ^{18} O- und δ^{2} H-Werten als auch von der NGT noch direkte Hinweise auf die klimatischen Bedingungen während der Infiltration abgeleitet werden, weil diese der dominierenden Hauptkomponente entsprechen. Bei den oberflächennahen Grundwässern, den tiefen Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwässern und dem Na-HCO₃-Typ Grundwasser von Bad Säckingen (SÄQ-P26) handelt es sich um meteorische Grundwässer, welche in unterschiedlichen Höhen im südlichen Schwarzwald infiltrierten. Für die Na-HCO₃-Typ Frischwässer von Siblingen (SIB) ergeben die δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaare und die einzige NGT konsistent eine Infiltration im südöstlichen Schwarzwald unter kaltzeitlichen bzw. glazialen Bedingungen.

Für alle anderen Kristallin-Grundwässer stellen die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare und die NGT Mischsignaturen dar. Eine Quantifizierung der einzelnen Anteile ist aber nur sehr limitiert möglich, da die Zusammensetzung der einzelnen Endglieder nicht bekannt ist bzw. sich für die meteorischen Endglieder fast nur durch die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaare und NGT selbst unterscheidet.

Bei den meist schwach mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern der Lokalitäten Böttstein, Leuggern, Kaisten und Zurzach handelt es sich um (mindestens) eine Drei-Komponenten-Mischung einer glazialen, kalt – moderat klimatischen und einer sehr alten Porenwasser-Komponente. Die beiden ersten Komponenten stellen die weitaus grössten Anteile dar und die Grundwässer sind mehrheitlich meteorischen Ursprungs. Die Porenwasser-Komponente aus der Gesteinsmatrix ist aufgrund der Cl-Gehalte der Grundwässer nur in wenigen Prozenten oder weniger vorhanden. Die stark an ¹⁸O und ²H angereicherte Isotopensignatur vermag aber die Isotopensignatur der Mischung in Richtung weniger negative δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte zu verschieben und – für die Grundwässer von Böttstein, Zurzach und teilweise Leuggern – diese auch leicht von der Globalen Meteorischen Wasserlinie zu entfernen. Auf die Infiltrationstemperatur hat diese Komponente keinen Einfluss und die Infiltrationstemperaturen von weniger als rund 6 °C sind Mischtemperaturen der dominierenden glazial und kalt – moderat klimatisch infiltrierten Komponenten. Bei den stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässern von Bad Säckingen (SÄB, SÄM, SÄS, SÄT3) handelt es sich um mindestens eine Drei-Komponenten-Mischung. Hier hat aber die alte saline Komponente (oder Komponenten) mit einer stark an ¹⁸O und ²H angereicherten Isotopensignatur einen deutlich grösseren Anteil und die Hauptkomponente in diesen stark mineralisierten Grundwässern ist nicht mehr (unmodifizierten) meteorischen Ursprungs. Die unterschiedliche Entfernung der $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare von der Globalen Meteorischen Wasserlinie weist auf eine unterschiedliche Herkunft bzw. unterschiedliche Proportionen der salinen Komponenten hin. Für die Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen weist die NGT zusammen mit den $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaaren zudem auf unterschiedliche Anteile von kaltzeitlich infiltrierten meteorischen Komponenten hin. Ähnliches ist auch für die stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer von Schafisheim (SHA-8, SHA-10) und Weiach (WEI-14, WEI-16) angezeigt, wobei hier die NGT-Werte deutlich weniger belastbar sind und die salinen Komponenten noch einmal stärker dominieren. Für all diese Grundwässer sind die salinen Komponenten unter deutlich wärmeren klimatischen Bedingungen als den heutigen generiert worden.

12.5 Verweilzeit im Untergrund

Die Bestimmung einer mittleren Verweilzeit von Grundwasser, welches sich in kristallinen Gesteinen entwickelt, gestaltet sich in einigen Punkten anders als Grundwasser aus sedimentären Einheiten. So führt die langsame Reaktionskinetik der Hauptbestandteile von Kristallingesteinen bei mittleren Verweilzeiten von $10^2 - 10^4$ Jahren generell zu einer sehr niedrigen Mineralisation von meist weniger als 1 g/L. Abhängig vom Gesteinstyp erreicht die Mineralisation auch bei Erreichen des Gleichgewichts nach rund $10^4 - 10^6$ Jahren und ohne Mischung kaum mehr als ca. 2 g/L. Die duale Aufteilung der Porosität in Kluft- und Matrixporosität führt weiter dazu, dass in Klüften (bzw Störungen) über diese Zeiträume advektiv zirkulierendes Grundwasser durch den Austausch mit Porenwasser in der gering durchlässigen Gesteinsmatrix (= interne Salinitätsquelle) in seiner Zusammensetzung beeinflusst wird. So konnte in granitoiden und metamorphen Kristallingesteinen in Schweden und Finnland gezeigt werden, dass der Austausch Porenwasser – Kluftwasser schon über Zeiträume von $10^2 - 10^4$ Jahre das Kluftwasser in seinen Gehalten an Cl, ⁴He und ⁴⁰Ar, den δ^{18} O- und δ^{2} H-Werten, den ³He/⁴He-Verhältnissen sowie den reaktiven Gasen (CO2, CH4, höhere Kohlenwasserstoffe) messbar beeinflussen kann (Waber & Smellie 2008, Waber et al. 2009a und b, 2012b, Eichinger et al. 2013, 2018). Obwohl dieser Austausch vorwiegend via Diffusion stattfindet, hat er je nach Zusammensetzung des Porenwassers also schon nach relativ kurzer Zeit einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Zusammensetzung des Kluftwassers, weil dieses wegen der Lösungskinetik der Hauptminerale nur langsam mineralisiert wird.

Die Konzentrationen von gelösten Stoffen und Isotopen, welche für die Ableitung der Verweilzeit von (kristallinem) Kluftgrundwasser verwendet werden, hängen zudem von der Durchlässigkeit und der Verbundenheit der wasserführenden Zonen ab. So können bei der Infiltration etablierte Konzentrationen und Isotopenzusammensetzungen je nach Durchlässigkeit und Verbundenheit der Kluftnetzwerke über einen bestimmten Zeitraum in unterschiedliche Tiefen transportiert werden. A priori kann also keine lineare Abhängigkeit der abgeleiteten Grundwasser-Verweilzeit von der Tiefe erwartet werden. Demgegenüber ist aber eine Abhängigkeit zwischen Verweilzeit und hydraulischer Durchlässigkeit eher zu erwarten, da letztere eine Funktion der Zeit ist. Mischungen entlang der Fliesswege mit unterschiedlich mineralisiertem Grundwasser aus unterschiedlich durchlässigen Zonen, der unterschiedliche Austausch mit Porenwasser und teilweise biogen katalysierte Reaktionen in gering durchlässigen Zonen können aber auch diese Beziehung beeinträchtigen. Trotzdem kann im Kristallin der Nordschweiz ein Trend zwischen der Verweilzeit eines Grundwassers und der hydraulischen Durchlässigkeit und – weniger ausgeprägt – mit der Tiefe erwartet werden, da sowohl die Häufigkeit von wasserführenden Zonen als auch deren Durchlässigkeit mit der Tiefe generell abnehmen (vgl. Fig. 12-1 und Mazurek 1998, 2000). Ein weiterer Unterschied in der Entwicklung von Grundwasser in Sedimentgesteinen und derjenigen in Kristallingesteinen betrifft das Karbonatsystem. In Kristallingesteinen ist das Inventar von Karbonatmineralen meist sehr klein und zum grösseren Teil auf die nur diffusiv zugängliche Gesteinsmatrix beschränkt. Damit ist im infiltrierenden Oberflächenwasser die Verdünnung der ¹⁴C-Anfangsaktivität durch Karbonatlösung begrenzt und findet praktisch nur während der Anfangsphase der Infiltration in der Verwitterungszone bzw. in überlagernden Sedimenten statt. In der weiteren Entwicklung entlang des Fliesswegs erreicht das Grundwasser aufgrund des durch die Silikathydrolyse ansteigenden pH-Werts rasch Gleichgewicht mit Calcit und es kommt zur Ausfällung von gelöstem Karbonat (vgl. Kap. 12.2) und damit auch eines Teils des gelösten ¹⁴C (z.B. Nordstrom et al. 1989a, Kelemen & Matter 2008). Dadurch wird auch die Konzentration des total gelösten Kohlenstoffs erniedrigt, so dass Modifikationen durch Redoxprozesse (z.B. Sulfatreduktion, Methanoxidation) grössere Auswirkungen haben, was sich wiederum in den Karbonatisotopen bemerkbar macht, wie das z.B. in kristallinen Umgebungen in Skandinavien und Kanada beobachtet wurde (Drake et al. 2015, Sahlstedt et al. 2010, 2016, Stotler et al. 2010).

12.5.1 Herleitung von Verweilzeiten für die Kristallin-Grundwässer

Die aus den Daten der 1980er Jahre hergeleiteten Verweilzeiten der Kristallin-Grundwässer in der Nordschweiz und der theoretische Hintergrund dazu finden sich in Pearson et al. (1991). Aufgrund der heutigen Kenntnisse über die Entwicklung von Grundwasser in Kristallingesteinen ergeben sich gegenüber den dort für die Kristallin-Grundwässer bechriebenen Herleitungen einige Anpassungen, welche im Folgenden kurz erläutert werden.

12.5.1.1 Radiogener Kohlenstoff (¹⁴C)

Für die Grundwässer aus dem Kristallin wendet Pearson (1991) für die Modellierung der ¹⁴C-Verweilzeiten die gleiche Strategie an wie für die Grundwässer aus karbonatreichen Sedimentgesteinen. Dabei wird die anhand der gemessenen Parameter berechnete Übersättigung mit Calcit als Artefakt der CO₂-Ausgasung interpretiert. Das Karbonatsystem der Grundwasseranalyse wird dementsprechend auf Calcit-Gleichgewicht berechnet, indem das während der Beprobung verlorene CO2 der chemischen Analyse mathematisch zurückgeführt wird. Mittels Massenbilanzen werden anschliessend verschiedene Reaktionspfade evaluiert, nach welchen sich die Grundwasserchemie entwickelt haben könnte. Mit dem Reaktionspfad, welcher die beste Reproduzierung des gemessenen δ^{13} C-Werts des gelösten Kohlenstoffs ergibt, wirf anschliessend die ¹⁴C-Aktivität des Grundwassers berechnet. Der Vergleich dieser berechneten ¹⁴C-Aktivität mit der gemessenen liefert dann zusammen mit der ¹⁴C-Zerfallskonstante das ¹⁴C-Modellalter für das Grundwasser. Pearson (1991) verwendet dabei die Formulierung von Wigley et al. (1978), welche in der Isotopenbilanz sowohl Lösung als auch Fällung von mineralischem Karbonat berücksichtigt. Dabei ist zu erwähnen, dass Pearson (1991) für mehrere Grundwässer aus dem Kristallin Mischungen von verschieden alten Komponenten vermutet und deshalb nur minimale ¹⁴C-Verweilzeiten angibt und die ¹⁴C-Modellalter für die Grundwässer der Bohrung Böttstein wegen zumindest teilweise in der Bohrung induzierter Mischung als "unwahrscheinlich" bezeichnet.

Als Konsequenz der von Pearson (1991) angewandten Korrektur für CO₂-Ausgasung auf Calcit-Gleichgewicht ergeben sich für die Kristallin-Grundwässer relativ hohe Konzentrationen von total gelöstem Kohlenstoff und niedrige pH-Werte. Dementsprechend resultiert in der Massenbilanzberechnung zwischen infiltrierendem Wasser und beprobtem Grundwasser eine ausgeprägte Lösung von Karbonatmineralen und damit eine starke Verdünnung der gemessenen ¹⁴C-Aktivität durch ¹⁴C-freies mineralisches Karbonat. Eine solch ausgeprägte Karbonatlösung entlang der Fliesswege steht aber im Widerspruch zu den petrographischen Beobachtungen über das idiomorphe Auftreten und die Isotopenzusammensetzung von Calcit auf wasserführenden Zonen im Kristallin der Bohrungen Böttstein, Kaisten und Weiach (vgl. Peters et al. 1986, 1988, Matter et al. 1988a, Pearson & Balderer 1991). Zudem folgern Pearson & Balderer (1991) aufgrund der δ^{13} C- und δ^{18} O-Daten von Kluft-Calciten, dass diese für beide Isotopenpaare im Gleichgewicht mit den beprobten Grundwässern sind. Dies ist konsistent mit dem durch die idiomorphen, nicht angelösten Kluft-Calcite angezeigten chemischen Gleichgewicht und der Bildung dieser Calcite aus den beprobten Grundwässern. Die dazumals für die Modellierung der ¹⁴C-Verweilzeiten verwendete Calcitlösung und Kalibration mit den δ^{13} C-Werten von Kluft-Calcit am Ort der Beprobung entspricht demzufolge nicht den petrographischen und geochemischen Evidenzen. Indirekt wird dabei zudem angenommen, dass die Grundwässer unterhalb der Bodenzone direkt in das Kristallingestein infiltrieren, was nicht weiter belegt werden kann. Weiter basiert die angewandte Modellierung auf der Annahme einer einfachen Entwicklung einer einzelnen Komponente in einem '*Piston-flow*'-System, was sich nicht mit den aufgrund von anderen Parametern hergeleiteten Mehrkomponenten-Mischungen vereinbaren lässt (vgl. Kap. 12.4 und 12.6).

Wie in Kap. 12.3.1 erwähnt, gibt es für Proben aus den Bohrungen Leuggern, Siblingen und Zurzach Hinweise, dass zumindest Grundwasser in diesen Bohrungen unter In situ-Bedingungen alkalischere pH-Werte, sub-atmosphärische log P_{CO2} -Werte und durch Calcit-Ausfällung entlang der Fliesswege erniedrigte Konzentrationen von total gelöstem Kohlenstoff aufweist. Eine solche Entwicklung wird durch das von Pearson & Balderer (1991) aufgrund der δ^{13} C- und δ^{18} O-Isotopenverhältnisse gefolgerte Gleichgewicht zwischen Calcit und heutigem Grundwasser unterstützt. Die Verschiebung der pH-Werte und der Konzentration von gelöstem Kohlenstoff während der Beprobung (und evtl. Probenlagerung) dürfte also in vielen Kristallin-Grundwasserproben vielmehr durch Eingasung von atmosphärischem CO₂ als durch Ausgasung von im Untergrund gelöstem CO₂ zurückzuführen sein. Demzufolge würden die gemessenen ¹⁴C-Aktivitäten also nicht (nur) aus der Bohrspülung, sondern vor allem aus der Luft stammen.

Im Einklang mit Pearson (1991) sind also die Kristallin-Grundwässer unter In situ-Bedingungen grösstenteils ¹⁴C-frei. Bezüglich der Modellierung von ¹⁴C-Verweilzeiten ergeben sich aber Unterschiede. So wird im Verlauf der Grundwasserentwicklung die im Boden etablierte Anfangsaktivität von ¹⁴C nicht mehr durch ¹⁴C-freies Karbonat von Minerallösung verdünnt, sondern vor allem durch die Ausfällung von Karbonatmineralen. Die Karbonatfällung führt ebenfalls zu einer Erniedrigung der ¹⁴C-Aktivität im Grundwasser entsprechend der Fraktionierung für ¹⁴C zwischen den gelösten Kohlenstoffspezien und mineralischem Karbonat. Diese Prozesse erlauben z.B. die Datierung von Travertin und Aderkarbonat in basischen (und damit reaktiveren) Kristallingesteinen (z.B. Kelemen & Matter 2008). Die Berechnung der Massenbilanzen für chemische Konzentrationen und Isotope gestaltet sich für diese Reaktionspfade jedoch noch komplexer als für die Calcitlösung und ist, besonders unter der Berücksichtigung der beobachteten Mischungen entlang der Fliesswege, nur bedingt definierbar. Eine qualitative Beurteilung der ¹⁴C-Verweilzeiten der Kristallin-Grundwässer in dieser Hinsicht ist deshalb kaum je eindeutig. Generell würden sich aber bei Calcit-Ausfällung wegen des kleineren, für Calcit-Gleichgewicht benötigten Massentransfers längere ¹⁴C-Verweilzeiten ergeben, als dies von Pearson (1991) für Calcit-Lösung berechnet wurde.

Eine Plausibilitätsprüfung der erarbeiteten ¹⁴C-Verweilzeiten stellt auch deren räumliche Verteilung und deren Beziehung zur hydraulischen Durchlässigkeit dar. Obwohl wie eingangs erwähnt mit Einschränkungen, kann ein genereller Trend zwischen der Verweilzeit eines Grundwassers und der hydraulischen Durchlässigkeit und – weniger ausgeprägt – mit der Tiefe erwartet werden. Für die Kristallin-Grundwässer der einzelnen Sondierbohrungen ergeben sich aber keine plausiblen Beziehungen zwischen der hydraulischen Durchlässigkeit bzw. der Tiefe und den von Pearson (1991) erarbeiteten ¹⁴C-Modellaltern bzw. minimalen ¹⁴C-Verweilzeiten (Fig. 12-15 und 12-16). So ergeben sich für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Leuggern und Kaisten eher Trends in Richtung kürzere minimale ¹⁴C-Verweilzeiten mit abnehmender hydraulischer Durchlässigkeit bzw. mit zunehmender Tiefe. Zudem werden für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus der Bohrung Böttstein praktisch gleiche ¹⁴C-Modellalter über grosse Tiefenintervalle und für hydraulische Durchlässigkeiten, welche sich um mehr als zwei Grössenordnungen unterscheiden, berechnet (Fig. 12-15 und 12-16). Letztere werden wohl auch deshalb von Pearson (1991) schlussendlich als "*unwahrscheinlich*" klassifiziert.



Fig.12-15: Berechnete absolute (ausgefüllte Symbole) und minimale (offene Symbole) ¹⁴C-Verweilzeiten nach Pearson (1991) der Kristallin-Grundwässer in Abhängigkeit der Entnahmetiefe.

Minimale Verweilzeiten sind für ¹⁴C-freie Grundwasser-Proben angegeben. Pearson (1991) bezeichnet die absoluten ¹⁴C-Verweilzeiten für Böttstein als "*unwahrscheinlich*"; neu werden die gemessenen ¹⁴C-Aktivitäten im Grundwasser von Böttstein (BOE) und Zurzach (ZU1, ZU2) als Luftkontamination während der Beprobung interpretiert (s. Text).

Zusammenfassend weisen chemische, isotopengeochemische und hydrologische Indizien darauf hin, dass die hier vorliegenden Tiefengrundwässer aus dem Kristallin der Nordschweiz als gesamtes ¹⁴C-frei sind, d.h. sie beinhalten auch keine ¹⁴C-haltige Mischkomponente. Quantitative ¹⁴C-Verweilzeiten können nicht eindeutig angegeben werden. Diese dürften aber länger sein als die minimalen Verweilzeiten von Pearson (1991) und sicher länger als die dazumals berechneten absoluten Modellalter. Insbesondere die für die Grundwässer von Böttstein und Zurzach berechneten mit grosser Vorsicht betrachtet werden, wie dies von Pearson (1991) für Böttstein auch interpretiert wird. Die für die anderen Lokalitäten erarbeiteten minimalen Verweilzeiten dürften als solche zutreffen, die absoluten Werte bedürfen aber einer vorsichtigen Interpretation und dürften in Wirklichkeit deutlich höher sein.



Fig.12-16: Berechnete absolute (ausgefüllte Symbole) und minimale ¹⁴C-Verweilzeiten (offene Symbole) nach Pearson (1991) der Kristallin-Grundwässer in Abhängigkeit der hydraulischen Durchlässigkeit der wasserführenden Zonen.

Minimale Verweilzeiten sind für ¹⁴C-freie Grundwasser-Proben angegeben. Pearson (1991) bezeichnet die absoluten ¹⁴C-Verweilzeiten für Böttstein als "*unwahrscheinlich*"; neu werden die gemessenen ¹⁴C-Aktivitäten im Grundwasser von Böttstein (BOE) und Zurzach (ZU1, ZU2) als Luftkontamination während der Beprobung interpretiert (s. Text).

Das Vorhandensein von geringen ¹⁴C-Aktivitäten oder die Absenz von ¹⁴C in den Grundwässern dient aber als Konsistenzprüfung für die aus anderen Parametern hergeleiteten Verweilzeiten und klimatischen Infiltrationsbedingungen. Dabei ist weiter zu beachten, dass sich die Beprobung für die ¹⁴C-Analysen von denjenigen für andere Parameter unterscheidet und eine mögliche Kontamination für diverse Subproben unterschiedlich ausfallen konnte.

12.5.1.2 In situ produzierte Radionuklide

Die Interpretation von in situ produzierten Radionukliden bezüglich Grundwasser-Verweilzeiten unterscheidet sich zwischen homogen porösen Aquiferen und heterogen porösen Aquiferen, wie in Kristallingesteinen mit ihrer Kluft- und Matrixporosität. In homogen porösen Aquiferen werden in situ produzierte Radionuklide vom Gestein mehrheitlich direkt an das sich im Porenraum befindliche Grundwasser abgegeben. Der Transfer der in situ produzierten Tochternuklide vom Gestein in das Grundwasser hängt dabei von der Zerfallsenergie, der Grösse und dem Typ des Minerals mit den Mutternukliden und der Diffusion der Tochternuklide im Mineral ab (z.B. Ballentine & Burnard 2002). Unter Kenntnis der Nuklidkonzentrationen im Gestein können die im Grundwasser gemessenen Konzentrationen von Radionukliden in einen zeitlichen Zusammenhang mit der In situ-Produktion gebracht werden, wobei für die verschiedenen Radionuklide immer auch grossräumige Stoffflüsse (z.B. Edelgase aus der/dem darunter liegenden Kruste/ Mantel) berücksichtigt werden müssen. Belastbare Informationen über die mittlere Verweilzeit im Untergrund eines Grundwassers oder der Verweilzeit einer einzelnen Grundwasserkomponente können deshalb nur durch die Kombination von verschiedenen Radionukliden gemacht werden (z.B. Andrews et al. 1989b, Lehmann & Loosli 1991, Lehmann & Purtschert 1997, Ballentine et al. 2002, Gerber et al. 2017).

In heterogen porösen Aquiferen (und gering durchlässigen Sedimentgesteinen) wird der grösste Anteil der produzierten Tochternuklide zuerst in das in der Gesteinsmatrix vorhandene Porenwasser transferiert. Im Porenwasser migrieren diese dann entlang der verbundenen Porosität in das in Klüften und anderen wasserführenden Zonen zirkulierende Grundwasser, falls zwischen Porenwasser und Grundwasser ein chemischer Gradient vorhanden ist. Aufgrund theoretischer Berechnungen zeigen Andrews et al. (1989b) für den Stripa-Granit, dass der Ursprung der im Grundwasser gemessenen Radionuklide in der granitischen und leptitischen Gesteinsmatrix liegen muss und nicht (nur) auf den Flächen der wasserführenden Klüfte. In den letzten beiden Jahrzehnten konnten mit speziellen Porenwasser-Untersuchungen der grossräumige Stofftransport in der gering durchlässigen Matrix von Kristallingesteinen und der (vorwiegend) diffusive Austausch zwischen Porenwasser und Grundwasser auch experimentell bestätigt werden (z.B. Waber & Smellie 2008, Waber et al. 2009a und b, 2012b, Eichinger et al. 2013, 2018). Dabei zeigte sich auch, dass der Austausch von He und Cl zwischen Porenwasser und Grundwasser über die für die tiefen Kristallin-Grundwässer in der Nordschweiz angezeigten Zeiträume signifikant werden kann (Waber et al. 2012b, Eichinger et al. 2018). Letzteres ist insbesondere für die Interpretation der ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse im Grundwasser wichtig, da die Produktion von ³⁶Cl auf Neutronenreaktionen mit dem stabilen ³⁵Cl basiert. Eine Interpretation der ³⁶Cl-Akkumulationszeit in Richtung einer möglichen ³⁶Cl-Verweilzeit ist also gleichermassen abhängig von der Annahme eines geschlossenen Systems als auch von der Herkunft (autochthon vs. allochthon) des gelösten Cl im Grundwasser (vgl. Kap. 2).

Das Porenwasser als zusätzliches Reservoir von in situ produzierten Radionukliden und die zeitliche Verzögerung durch den diffusiven Transfer vom Gestein in das Kluftgrundwasser gestalten den zeitlichen Zusammenhang zwischen In situ-Produktion im Gestein und der im Kluftgrundwasser gemessenen Radionuklidkonzentration noch einmal komplexer als in homogen porösen Sedimentgesteinen. Ein solcher Zusammenhang kann nur unter den Annahmen eines geschlossenen Systems oder einer Steady-State-Situation zwischen Produktion und Abfuhr/Zufuhr, dem vollständigen Transfer der im Gestein produzierten Radionuklide (z.B. ⁴He, ³He) in das Kluftgrundwasser und unter Kenntnis der Herkunft und Infiltrationsbedingungen (z.B. Cl für ³⁶Cl) gemacht werden (vgl. Kap. 2). Für eine exakte Beurteilung der Verweilzeit der Grundwässer im Kristallin der Nordschweiz fehlen viele der dazu benötigten Daten, insbesondere die Zusammensetzung des Porenwassers bzw. für ³⁶Cl eindeutige Informationen über die Herkunft des gelösten Chlorids (vgl. Kap. 2 und 12.6.2). Mit der angebrachten Vorsicht und besonders mit dem Vergleich von verschiedenen Radionukliden mit unabhängigen Evidenzen lassen sich für die Grundwässer aber trotzdem grössenordnungsmässige Aussagen über deren mittlere Verweilzeiten bzw. deren ungefähre Infiltrationszeiten von einzelnen Komponenten in das Kristallin treffen.

Abschätzungen von Verweilzeiten der Kristallin-Grundwässer in der Nordschweiz mit Hilfe von Radionukliden werden von Balderer & Lehmann (1991) mit ⁴He und von Lehmann et al. (1991) auch mit ³⁶Cl versucht. Der dazu verwendete detaillierte Formalismus zur Berechnung von In situ-Produktion und Neutronenfluss und die verwendeten Gesteinsdaten finden sich in Lehmann & Loosli (1991). Alle diese Autoren gewähren diesen Daten die nötige Vorsicht und treffen Aussagen über die für die In situ-Produktion benötigten zeitlichen Grössenordnungen, welche zu den in den Grundwässern beobachteten Radionuklidkonzentrationen führen würden. Sie machen aber keine Aussagen über absolute ⁴He- und ³⁶Cl-Verweilzeiten im Grundwasser. Lehmann & Loosli (1991) verwenden für die Berechnung der In situ-Produktion von ⁴He und ³⁶Cl (und anderen Radionukliden) im Gestein die aus den γ -spektrometrischen Bohrloch-Logs abgeleiteten Radionuklidkonzentrationen. Für die Berechnungen der In situ-Produktion von ⁴He und des Neutronenflusses werden dazu die über das Packerintervall für die Grundwasserbeprobung gemessenen γ -spektrometrischen Daten gemittelt. Die so ermittelten Konzentrationen von Uran, Thorium und Kalium weichen in den älteren Bohrungen (z.B. Böttstein) um teilweise mehr als 100 % von den an Bohrkernmaterial mittels γ -Spektrometrie oder Röntgenfluoreszenz gemessenen und über die gesamte Lithologie gemittelten Konzentrationen ab. Andrews et al. (1989b) zeigen anhand des Stripa-Granits, dass der mit den über die ganze Lithologie gemittelten Radionuklidkonzentrationen berechnete Neutronenfluss innerhalb 15 % des experimentell bestimmten Neutronenflusses liegt. Grosse Abweichungen ergeben sich aber, wenn nur mit der Zusammensetzung der Kluftbeläge gerechnet wird.

Für die Kristallin-Grundwässer der Nordschweiz sind die unterschiedlichen Zeitspannen, welche sich durch die Berechnung der In situ-Produktion von ⁴He unter geschlossenen Systembedingungen (⁴He-Aufbauzeit) aufgrund unterschiedlicher gemittelter Gehalte von Uran und Thorium ergeben, in Fig. 12-17 dargestellt. Unter der Annahme eines vollständigen Transfers vom Mineral ins Poren- bzw. Grundwasser illustriert dies die allein durch die Berechnung der ⁴He-In situ-Produktion eingebrachte Unsicherheit in einer abgeleiteten ⁴He-Verweilzeit. Eine weitere Unsicherheit ergibt sich durch die für die In situ-Produktion von ⁴He und deren Umrechnung in Konzentration pro Volumen Porenwasser benötigte Materialdichte und Matrixporosität der Gesteine. Lehmann & Loosli (1991) verwenden hierfür für das gesamte Kristallin in allen Bohrungen eine Materialdichte von 2.6 g/cm³ und eine generische Porosität von 0.2 Vol.-% für frische und 2 Vol.-% für umgewandelte Gesteine. Auch hier ergeben sich grössere Unterschiede zu den Mittelwerten der an unterschiedlichen kristallinen Lithologien gemessenen Werte.

Wie aus Fig. 12-17 ersichtlich, ergibt sich bei gleicher (generischer) Porosität mit den aus den Bohrloch-Logs gemittelten, geringeren Konzentrationen von Uran und Thorium für eine bestimmte im Grundwasser beobachtete Konzentration von ⁴He eine rund zweimal so lange Zeitspanne für die im Gestein benötigte Produktion als mit den am Bohrkernmaterial mittels γ -Spektrometrie oder Röntgenfluoreszenz gemessenen und über alle Lithologien gemittelten Konzentrationen. Aus diesen Gründen scheint es angebracht, die von Lehmann & Loosli (1991) berechneten In situ-Produktionen von ⁴He und ³⁶Cl mit den über die ganzen Lithologien gemittelten Radionuklidkonzentrationen und petrophysikalischen Daten neu zu berechnen und die erhaltenen Ergebnisse und Interpretationen zu vergleichen.

Die für die In situ-Produktion von ⁴He und ³⁶Cl wichtigsten Konzentrationen von Uran und Thorium unterscheiden sich zwischen den granitischen Lithologien in den Bohrungen Siblingen und Böttstein und den Gneis-Lithologien in den Bohrungen Kaisten und Weiach (Tab. 12-5). Die mehr alkalischen Monzonite und Syenite in der Bohrung Schafisheim nehmen dabei eine Mittelstellung ein. Bezüglich der Porosität der Gesteinsmatrix ist die Datenlage statistisch weniger aussagekräftig, da eine Gewichtung der produzierten Daten auf tonige und kataklastische Umwandlungszonen besteht (vgl. Mazurek 1998). Diese diskreten, kataklastischen Zonen werden bei der Berechnung der Mittelwerte ausgeschlossen, da sie volumetrisch zum frischen bzw. dem unter Hoch-Temperatur-Bedingungen umgewandelten Gestein einen kleinen Anteil ausmachen. Die um fast eine Grössenordnung variierende Matrixporosität der einzelnen Lithologien hat aber einen grossen Einfluss auf die Berechnung von In situ-produziertem ⁴He in Konzentration pro Volumen Porenwasser (s. Fig. 12-19 unten).



Fig. 12-17: Theoretische Beziehung zwischen ⁴He im Grundwassser und der im geschlossenen System benötigten Produktionszeit von ⁴He im Gestein berechnet mit gemittelten Uund Th-Konzentrationen und generischen Porositätswerten.

⁴He-Produktion aus gemittelten Bohrloch-Log-Daten und generische Porositätswerte von Lehmann & Loosli (1991), ⁴He-Produktion aus Gesteinsdaten mit Mittelwert aller Lithologien mit U- und Th-Konzentrationen von Mazurek (1998).

Tab. 12-5:Radionuklid- und Porositätsdaten der verschiedenen Gesteinstypen für die Berechnung von ⁴He und ³⁶Cl.

Mittelwerte von frischen und hydrothermal umgewandelten Gesteinen aber ohne kataklastische Zonen; Daten aus Mazurek (1998).

Bohrung	Tiefe	Hauptlithologie	U	Th	K ₂ O	Li	Korndichte	Totale offene Porosität
	[m]		[ppm]	[ppm]	[Gew%]	[ppm]	[g/cm ³]	[Vol%]
Böttstein	315 - 1'501	Biotit-Granit	5	23	2.06	93	2.642 ± 0.047	0.40 ± 0.17
Leuggern	1'387 – 1'689	Biotit-Granit	15	28	3.73	99	2.696 ± 0.059	0.54 ± 0.25
Siblingen	339 - 1'522	Crd-Bio-Granit	24	29	2.12	84	2.644 ± 0.032	1.8 ± 0.11
Leuggern	223 – 1'387	(Hbl)-Bio-Plag-Gneis, Metapelite	11	22	4.93	Ι	2.696 ± 0.059	1.04 ± 0.69
Kaisten	297 – 1'306	Metapelite, Bio-Plag-Gneis, Amphibolit	5	12	1.70	99	2.748 ± 0.072	1.15 ± 0.66
Weiach	2'020 - 2'482	(Hbl)-Bio-Plag-Gneis	6	19	1.87	_	2.733 ± 0.028	2.8 ± 1.66
Schafisheim	1'490 - 2'006	Syenit, Monzonit, Diorit	14	28	2.28	48	2.707 ± 0.085	1.48 ± 0.42

12.5.2 Verweilzeit der oberflächennahen Grundwässer

Oberflächennahe [Ca/Mg]-Na-HCO3-Typ Frischwässer aus dem Kristallin des südlichen Schwarzwalds hatten zwischen 1982 und 1985 mit zwei Ausnahmen ³H-Aktivitäten von > 40 TU (Tab. 12-6) und wiesen mittlere Verweilzeiten im Bereich von wenigen Jahren auf (Schmassmann et al. 1992). Die Ausnahmen betreffen [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ Grundwässer von der Subtherme Bürchau (Probe BÜR-4) mit 10.4 TU 1984 und eine Bohrung in Sulzburg (Probe SULa) mit 23.8 TU 1985. An letzterer wurde eine ¹⁴C-Aktivität von 45 ± 0.5 pmc bei einem gegenüber Boden-CO₂ positiveren δ¹³C-Wert von -13.2 ‰ VPDB bestimmt. Zusammen mit der ³H-Aktivität kann das nur als Mischung einer jungen und einer alten, ³H-freien Komponente erklärt werden. Für diese alte Komponente ergibt sich eine ¹⁴C-Verweilzeit von rund 1'500 \pm 500 Jahren (Pearson 1991). Beide dieser Proben weisen im Einklang mit ihren gegenüber den anderen oberflächennahen Grundwässern etwas höheren Gesamtmineralisation (vgl. Tab. 12-4) auf eine längere mittlere Verweilzeit im Untergrund hin. Dabei schliessen die niedrigen Cl-Gehalte (2.2 und 3.1 mg/L) aber eine Mischung mit alten salinen Wässern aus. Die mittels ¹⁴C modellierte lange Verweilzeit für die alte Komponente weist deshalb auf die langsame Reaktionskinetik der Hauptminerale in den Kristallingesteinen hin. Eine signifikante Zunahme der Mineralisation in Kristallin-Grundwässern beansprucht Verweilzeiten von vielen Jahrhunderten bis Jahrtausenden.

12.5.3 Verweilzeit der tiefen Grundwässer

12.5.3.1 Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwasser

Zur Beurteilung der mittleren Verweilzeit des in einem Stollen der Kavernenkraftwerke Säckingen in ca. 290 m Tiefe beprobten Frischwassers vom generellen Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ liegt nur eine ³H-Messung aus dem Jahr 2010 vor (0.4 ± 0.4 TU; Heidinger et al. 2012). Zusammen mit der chemischen Zusammensetzung (z.B. erhöhte Cl-Gehalte), deren Entwicklung seit 1990 (vgl. Biehler 1995, Heidinger et al. 2012) und den Verhältnissen der stabilen Wasserisotope lässt sich daraus einzig schliessen, dass es sich bei diesem Grundwasser mit grosser Wahrscheinlicheit um eine Mischung einer alten, ³H-freien Komponente und einer jungen, ³H-führenden Komponente handelt.

12.5.3.2 Na-HCO₃-Typ Grundwässer

Für das aus einer Piezometerbohrung entnommene Na-HCO₃-Typ Frischwasser von Bad Säckingen (Probe SÄQ-P26) liegt nur eine unterhalb der Nachweisgrenze liegende Messung von ³H vor (< 0.6 TU; Heidinger et al. 2012). Zusammen mit der geringen, Cl-armen Mineralisation (Cl = 15 mg/L) weist diese auf eine mittlere Verweilzeit von sicher einigen Jahrzehnten und – im Vergleich mit den Frischwässern aus der Bohrung Siblingen (s. unten) – bis mehreren Tausend Jahren hin. Das Na-HCO₃-Typ Frischwasser von Bad Säckingen ist aber entsprechend der δ^{18} O- und δ^{2} H-Werte unter heutigen klimatischen Bedingungen und somit postglazial infiltriert.

Tiefe Na-HCO₃-Typ Frischwässer aus der Bohrung Siblingen sind – korrigiert für die Kontamination mit Bohrspülung – ³H-frei (Nagra 1992). Auch das Na-HCO₃-Typ Grundwasser aus Bad Säckingen (Probe SÄQ-P26) ist ³H-frei. Daten über ¹⁴C-Aktivitäten liegen nur für die tieferen Proben aus Siblingen in 1'160 m und 1'496 m Tiefe vor (Proben SIB-6, SIB-7; Tab. 12-6). Bei gemessenen ¹⁴C-Aktivitäten von 4.5 und 2.1 pmc und zugehörigen δ^{13} C-Werten von -8.4 ‰ und -8.6 ‰ VPDB ergeben sich für diese Grundwässer minimale ¹⁴C-Verweilzeiten von mehr als etwa 17'000 Jahre (Nagra 1992).

Weitere Anhaltspunkte über die mittlere Verweilzeit der Na-HCO₃-Typ Grundwässer aus der Bohrung Siblingen liegen nur für die Probe SIB-6b aus einer relativ durchlässigen Zone (K = 1.1×10^{-8} m/s) in 1'160 m Tiefe vor und beinhalten Edelgasdaten und deren Isotopenverhältnisse. Bei einem niedrigen Cl-Gehalt von nur gerade 25 mg/L hat das Grundwasser der Probe SIB-6b einen gegenüber luftgesättigtem Wasser um rund drei Grössenordnungen erhöhten ⁴He-Gehalt von 4.4×10^{-5} ccSTP/g (Fig. 12-18). Im qualitativen Bezug zur In situ-Produktion von radiogenem ⁴He in der Gesteinsmatrix würde eine solche ⁴He-Konzentration bei einer mittleren Porosität von 1.8 Vol.-% (n = 23), den mittleren U- und Th-Gehalten (Tab. 12-5) und der daraus abgeleiteten ⁴He-Produktionsrate im geschlossenen System einer Produktionszeit von rund 75'000 Jahren entsprechen (Fig. 12-19). Auch wenn diese Zeit nicht direkt auf das Grundwasser übertragen werden kann, gibt sie doch eine Grössenordnung von dessen mittlerer Verweilzeit. In dieser Hinsicht ist der im Grundwasser der Probe SIB-6b gemessene ⁴He-Gehalt konsistent mit der auf eine kaltzeitliche Infiltration hinweisenden O- und H-Isotopensignatur (Fig. 12-20) und der Edelgas-Infiltrationstemperatur (Fig. 12-14). Mit einem Wert von 296.1 ist auch das ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis gegenüber Luft¹⁰ leicht erhöht (Fig. 12-21). Die Erhöhung von radiogenem ⁴He und ⁴⁰Ar weist also wie die minimale ¹⁴C-Verweilzeit, das $\delta^{18}O/\delta^{2}H$ -Wertepaar und die Edelgas-Infiltrationstemperatur auf eine längere Verweilzeit im Bereich von einigen 10⁴ Jahren hin. Dieses Grundwasser ist also im späten Pleistozän während der letzten Glazialzeit (Birrfeld), aber vor dem Eem-Interglazial infiltriert.

12.5.3.3 Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer

Die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Zurzach und Engerfeld (Rheinfelden) weisen alle ³H-Aktivitäten an der oder unterhalb der Nachweisgrenze auf (Tab. 12-6). Dabei sind die messbaren ³H-Aktivitäten der Kontamination mit < 1 - 2% rezenter Bohrspülung zuzuschreiben (Pearson et al. 1989, Schmassmann et al. 1992). Für die Grundwässer aus den Bohrungen Böttstein und Leuggern (Probe LEU-16) wird dies durch die sehr niedrigen gemessenen Gehalte an ⁸⁵Kr unterstützt (Tab. 12-6; s. auch Loosli et al. 1991).

Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Böttstein weist eine gemessene ¹⁴C-Aktivität unterhalb der Nachweisgrenze in Probe BOE-12b aus 621 m Tiefe auf und 7.6 - 13.8 pmc in den Proben BOE-8c, -16, -18 und -23 aus 400 - 792 m Tiefe bei praktisch identischen δ^{13} C-Werten um -9 ‰ VPDB (Tab. 12-6). Pearson (1991) berechnete zwar mit diesen gemessenen Werten für die Proben BOE-8c, -16 und -18 absolute ¹⁴C-Modellalter (13'200 – 13'800 Jahre) bezeichnete diese aber als 'improbable' wegen wahrscheinlicher Mischung im Bohrloch (vgl. Tabelle 5.2.1, p. 242 in Pearson 1991). Ein weiteres Argumentezur Diskreditisierung der ¹⁴C-Daten und modellierten Verweilzeiten dieser Proben liefert die Herkunft der Grundwässer aus Zonen mit recht unterschiedlichen hydraulischen Durchlässigkeiten (K = $4 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-7}$ m/s), aufgrund welcher man eine unterschiedliche Altersstruktur der Grundwässer erwarten kann, welche aber in den ¹⁴C-Daten nicht ersichtlich wird (Fig. 12-16). Die gemessenen ¹⁴C-Aktivitäten können auch nicht der kaltzeitlichen Komponente einer einfachen Mischung von kaltzeitlichem Frischwassser und warmzeitlich generiertem, höher mineralisiertem Grundwasser zugeordnet werden, wie das von der $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Beziehung (Fig. 12-11), den Edelgas-Infiltrationstemperaturen (Fig. 12-14) und den absoluten ¹⁴C-Modellaltern angedeutet werden könnte. Eine solche einfache Mischung ist nicht vereinbar mit den ⁴He-Gehalten, den ³⁶Cl/Cl-Verhältnissen und der chemischen Zusammensetzung (z.B. Cl, Br) der Grundwässer und würde zur Erklärung der δ^{18} O- und δ^2 H-Werte einen viel zu grossen Anteil eines warmzeitlich generierten, höher mineralisierten

¹⁰ Aus Gründen der Rückverfolgbarkeit wird das ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis von Luft von 295.5 ± 0.5 von Steiger & Jäger (1977) verwendet und nicht das heute übliche Verhältnis von 298.56 ± 0.31 von Lee et al. (2006).

Grundwassers verlangen (vgl. Kap. 12.4 und 12.6). Vielmehr sind diese Grundwässer und auch dasjenige der Probe BOE-23 (nur Isotopendaten) unter In situ-Bedingungen ebenfalls als ¹⁴C-frei anzusehen, wie das aus gleicher Tiefe stammende Wasser der Probe BOE-12b, für welches Pearson (1991) eine minimale ¹⁴C-Verweilzeit von > 27'000 Jahren angibt. Für die Grundwässer aus der Bohrung Böttstein weisen somit die ¹⁴C-Daten auch für die jüngste Komponente in der (mindestens) Drei-Komponenten-Mischung (vgl. Kap. 12.4 und 12.6) auf eine Infiltration vor dem letzten glazialen Maximum hin.

Grundwasser vom gleichen chemischen Typ und mit praktischen gleichen Cl-Gehalten (125 – 178 mg/L) aus den Bohrungen Leuggern (Proben LEU-4, LEU-16, LEU-20) weisen gemessene ¹⁴C-Aktivitäten von 1.2 – 4.5 pmc (Tab. 12-6) auf, welche laut Pearson (1991) vollständig der Kontamination mit Bohrspülung zugeordnet werden müssen. Auch für diese Grundwässer sind sehr ähnliche δ^{13} C-Werte von -9 ‰ bis -10 ‰VPDB rapportiert (Tab. 12-6). Ausnahmen bilden die Proben LEU-20 und LEU-26 aus gering durchlässigen Zonen in 1'203 m und 1'433 m Tiefe, welche δ^{13} C-Werte von -26 ‰ bzw. -23 ‰ VPDB und ¹⁴C-Aktivitäten von 4.5 pmc bzw. 11.7 pmc aufweisen. Für beide Proben werden die niedrigen δ^{13} C-Werte einer Kontamination mit organischen Materialien aus der Bohrspülung zugeschrieben und nicht weiter berücksichtigt. Die aufgrund der obigen Evaluation von Pearson (1991) modellierten minimalen ¹⁴C-Verweilzeiten der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Leuggern von > 16'000 bzw. > 27'000 Jahren deuten auch hier auf eine Infiltration der jüngsten Komponente in der (mindestens) Drei-Komponenten-Mischung vor dem letzten glazialen Maximum hin, ähnlich wie für die Grundwässer des gleichen Typs von Böttstein.

In den gleichen Zeitraum fällt die minimale ¹⁴C-Verweilzeit des höher mineralisierten Grundwassers (Cl = 617 mg/L) aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE), welches bei einem δ^{13} C-Wert von -7.1 ‰ VPDB kein nachweisbares ¹⁴C hatte. Für die Grundwässer von Zurzach, welche ähnlich mineralisiert sind wie diejenigen von Böttstein und Leuggern, weisen die messbaren ¹⁴C-Aktivitäten von 3.5 – 6.8 pmc bei wiederum negativeren δ^{13} C-Werten (-9.4 bis -9.6 ‰ VPDB) auf ¹⁴C-Modellalter von 15'000 – 21'000 Jahren (Pearson 1991) hin.

Für Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Zurzach und Engerfeld (Rheinfelden) ist die von den ¹⁴C-Daten angezeigte Infiltration einer Hauptkomponente unter kälteren klimatischen Bedingungen als den heutigen konsistent mit den niedrigen Edelgas-Infiltrationstemperaturen (Fig. 12-14). Wie in Kap. 12.4.2.3 ausgeführt, lassen sich die gegenläufigen Beziehungen der δ^{18} O/ δ^{2} H-Wertepaare mit den minimalen ¹⁴C-Verweilzeiten und Edelgas-Infiltrationstemperaturen in all diesen Grundwässern als eine Mischung von (mindestens) drei Komponenten (glazial, kalt – moderat klimatisch und altes Porenwasser aus der Gesteinsmatrix) erklären. Die minimalen ¹⁴C-Verweilzeiten zeigen dabei an, dass die jüngste Komponente in diesen Mischungen vor dem letzten glazialen Maximum infiltrierte. Für die Grundwässer von Zurzach kann aber das kontinuierliche Nachfliessen einer Schmelzwasser-Komponente aus dem letzten glazialen Maximum aufgrund der vorhandenen Daten nicht ganz ausgeschlossen werden.

Die ⁴He-Gehalte der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Zurzach und Engerfeld (Rheinfelden) weisen kleine aber konstante Unterschiede auf und sind gegenüber Wasser im Gleichgewicht mit der Atmosphäre um 3 bis 4 Grössenordnungen erhöht. Der höchste ⁴He-Gehalt von 5.3×10^{-4} ccSTP/g ist im Cl-reichsten Grundwasser der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE) vorhanden (Fig. 12-18). Die nächsthöheren, mit 1.4 – 2.2×10^{-4} ccSTP/g konstanten ⁴He-Gehalte zeigen die Grundwässer aus der Bohrung Böttstein, welche etwas weniger negative δ^{18} O-Werte aufweisen als die Grundwässer aus Leuggern und Zurzach (Fig. 12-20). Das Grundwasser von Zurzach und die Probe LEU-16 aus 1'643 m Tiefe in der Bohrung Leuggern haben praktisch gleiche ⁴He-Gehalte ($1.1 \times 10^{-4} \text{ ccSTP/g}$), während die beiden anderen Grundwässer des gleichen Typs aus der Bohrung Leuggern aus Tiefen von 251 m (Probe LEU-4) und 1'666 m (Probe LEU-23) knapp halb so hohe Gehalte aufweisen (Fig. 12-18). Zumindest für die tiefere Probe LEU-23 deuten aber die Ne- und Ar-Konzentrationen auf eine Luftkontamination hin und somit eine Unterschätzung des in situ vorhandenen ⁴He (Lehmann et al. 1991). Die ⁴He-Gehalte in all diesen Grundwässern sind um rund eine Grössenordnung höher als im gering mineralisierten Na-HCO₃-Typ Frischwasser aus der Bohrung Siblingen, wo die $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaare, Edelgas-Infiltrationstemperatur und ¹⁴C-Daten konsistent auf eine Infiltration unter kaltzeitlichen Bedingungen hinweisen (vgl. Kap. 12.5.3.2).

Unter Berücksichtigung der Lokalitäts- (bzw. Lithologie)-spezifischen In situ-Produktion von ⁴He und der zugänglichen Porosität in der Gesteinsmatrix (Tab. 12-5) ergeben die in den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern vorhandenen ⁴He-Gehalte Aufbauzeiten im Gestein von ca. 40'000 - 100'000 Jahren für die Probe LEU-4 in 251 m Tiefe und solche zwischen rund 200'000 - 350'000 Jahren für die zwischen 400 und 800 m Tiefe gelegenen Proben von Böttstein und dasjenige von Leuggern in 1'643 m Tiefe (Probe LEU-16; Fig. 12-19). Eine ähnliche Aufbauzeit von ⁴He im Gestein dürfte auch für das Thermalwasser in Zurzach (Probe ZU2) zutreffen, obwohl hier die Porosität nicht bekannt ist und der ⁴He-Gehalt in der Probe wegen angezeigter Ausgasung (z.B. ⁴⁰Ar/³⁶Ar, s. unten) eher eine Minimumkonzentration darstellt. Wiederum dürfen diese Jahreszahlen nicht direkt in eine Verweilzeit der Grundwässer überführt werden, da sie weder a) eine vollständige Freisetzung des im Gestein produzierten ⁴He in das Grundwasser, b) einen Zu- oder Abfluss von ⁴He und c) eine Mischung verschiedener Grundwasserkomponenten berücksichtigen. Letzteres ist aufgrund der obigen Ausführungen sicher gegeben, womit diese Aufbauzeiten nicht einer Verweilzeit einer einzelnen Komponente, sondern der ganzen Mischung entsprechen. In den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern der Bohrung Böttstein weisen die sehr ähnlichen ⁴He-Konzentrationen in unterschiedlicher Tiefe und aus Zonen mit unterschiedlicher hydraulischer Durchlässigkeit (K= $4 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-7}$ m/s) darauf hin, dass ein Zu- oder Abfluss von ⁴He in allen Grundwässern in etwa gleich wäre, falls denn so einer bestehen würde. Die sehr ähnlichen ⁴He-Konzentrationen zeigen weiter an, dass die in den Mischungen nur in sehr geringen Anteilen vorhandene Porenwasser-Komponente die ⁴He-Konzentrationen hier nur marginal zu beeinflussen scheint. Demgegenüber ist für das Grundwasser der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden) eine mögliche Zumischung einer ⁴He-reichen Komponente aufgrund der Zusammensetzung der gelösten Gase angezeigt. Für die Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwässer zeigen die von ⁴He angezeigten Zeiträume zumindest für eine der Hauptkomponenten in der Mischung eine deutlich längere Verweilzeit als die mittels Modellierung abgeleiteten minimalen ¹⁴C-Verweilzeiten an und unterstützen damit eine Infiltration dieser Komponenten unter unterschiedlichen klimatischen Bedingungen (glazial und kalt - moderat klimatisch).

Für die Grundwässer von Böttstein in 649 m und 792 m Tiefe (Proben BOE-23 und BOE-18) weisen die ³He/⁴He-Verhältnisse auf typische krustale Verhältnisse hin (Fig. 12-22) und entsprechen genau dem mit den Daten von Lehmann et al. (1991) berechneten mittleren ³He/⁴He-Verhältnis der In situ-Produktion des Böttstein-Granits von 7.1×10^{-8} . Diese Übereinstimmung zeigt, dass alles ³He und ⁴He in den Grundwässern von Böttstein aus Kristallingestein mit einer Zusammensetzung wie dasjenige von Böttstein stammt.

Wie für den ⁴He-Gehalt hat das höher mineralisierte Grundwasser aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden) auch das radiogenste ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis, gefolgt von einer Probe aus Böttstein (Probe BOE-23, 649 m Tiefe), von welcher nur Isotopendaten vorliegen (Fig. 12-21). Für das Grundwasser aus der Bohrung 2 in Zurzach (Probe ZU2) wird ein unrealistisch niedriges ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis berichtet, welches auf komplexe Störungen (Luftkontamination, Fraktionierung und/oder Ausgasung; Lehmann et al. 1991) bei der Beprobung hinweist (Fig. 12-21). Für zwei Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Böttstein und einem aus Leuggern liegen Daten von ³⁹Ar vor mit sehr hohen ³⁹Ar-Aktivitäten zwischen 478 und 600 % modern vor. Beide dieser Proben wurden aus Kluftsystemen in granitischen Lithologien (BOE: Biotit-Granit, LEU: Zweiglimmer-Granit) beprobt. Diese Aktivitäten deuten auf in situ produziertes ³⁹Ar hin, wobei im Gestein ein säkulares Gleichgewicht nach rund fünf Halbwertszeiten von ³⁹Ar oder nach 1'350 Jahren erreicht wird (Loosli & Lehmann 1991). Innerhalb der Unsicherheiten in der ³⁹Ar-Messung und der Berechnung der ³⁹Ar-Produktionsrate sind diese Kristallin-Grundwässer im Gleichgewicht mit dem Gestein (Fig. 12-23) und alles ³⁹Ar im Grundwasser kann in den Gesteinen, aus welchen die Grundwässer beprobt wurden, produziert werden. Eine Datierung der Grundwässer mit ³⁹Ar oder einzelner Komponenten darin entfällt damit bzw. die Grundwässer enthalten keine so junge Komponente, wie es auch von den ¹⁴C-Daten angezeigt wird. Dabei gilt es zu beachten, dass für die damalige Berechnung der ³⁹Ar-Produktionsrate nur die thermalen Neutronen verwendet wurden, während es Hinweise gibt, dass auch schnelle Neutronen zur Bildung von ³⁹Ar führen können. Dies würde die ³⁹Ar-Produktionsrate um bis zu einem Faktor 10 erhöhen (s. Addendum in Loosli & Lehmann 1991).

Die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse liegen bei den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus der Bohrung Böttstein für die Proben BOE-12b und BOE-23 aus 621 m bzw. 649 m Tiefe nahe dem oder leicht unterhalb dem säkularen Gleichgewicht mit der In situ-Produktion des Gesteins (Fig. 12-24). Hier dürfte demzufolge der grösste Anteil des gelösten Cl im Grundwasser aus dem Porenwasser der Gesteinsmatrix stammen, welches aufgrund seiner dortigen sehr langen Verweilzeit im säkularen Gleichgewicht sein sollte. Demgegenüber entsprechen die in den Proben BOE-8c in 399 m Tiefe und Probe BOE-18 in 792 m Tiefe gemessenen niedrigeren ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse nur zu etwa 50 % oder weniger dem Gleichgewicht. Diese Proben haben also auch noch Cl, welches nicht aus dem Böttstein-Granit selbst stammt. Die Cl-Gehalte dieser vier Grundwässer liegen alle in einem engen Bereich von 121 – 142 mg/L. Eine Beimischung in zwei der Grundwässer von einigen wenigen 10er mg/L von allochthonem Cl während der Infiltration scheint durchaus plausibel, insbesondere wenn eine solche via sedimentäre Gesteine passierte, wie das z.B. für die Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwässer (> 300 mg/L Cl) angezeigt ist. Der vorwiegend via Diffusion stattfindende Austausch mit dem Porenwasser benötigt lange Zeitspannen und die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse der Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwässer aus der Bohrung Böttstein sind somit konsistent mit den durch die ⁴He-Gehalte angezeigten langen Verweilzeiten der Mischungen.

Auch für die tief gelegenen Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus der Bohrung Leuggern (Proben LEU-20 und LEU-16, 1'203 m bzw. 1'640 m Tiefe) mit 125 mg/L und 132 mg/L gelöstem Cl weisen die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse für rund 50 % dieses Cl auf einen allochthonen Ursprung hin. Interessant ist dabei die Beobachtung, dass die beiden Grundwässer aus sehr unterschiedlich durchlässigen Intervallen entnommen wurden (LEU-20: K= 5×10^{-11} m/s und LEU-16: K = 7×10^{-7} m/s). Zumindest auf die Akkumulation von ³⁶Cl in diesen Grundwässer scheint dieser Unterschied keinen Einfluss zu haben. Auch für diese Grundwässer steht die langsame Zumischung von Cl aus dem Porenwasser in Einklang mit den von den ⁴He-Gehalten angezeigten langen Verweilzeiten der beiden meteorischen Hauptkomponenten.

Eine Ausnahmestellung innerhalb der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer nimmt das oberste Kristallin-Grundwasser in der Bohrung Leuggern (Probe LEU-4, 251 m Tiefe) ein. Dieses Grundwasser weist eine (leicht) abweichende Mineralisation von den tiefer gelegenen Grundwässern in Leuggern auf (z.B. erhöhte Gehalte an Cl, Na und SO₄, niedrigere Gehalte an Li und B, unterschiedliche Li/Cl- und B/Cl-Verhältnisse). Das Grundwasser der Probe LEU-4 hat zudem ein aussergewöhnlich hohes ³⁶Cl/Cl-Verhältnis von 73 ± 14 × 10⁻¹⁵ (Fig. 12-24), aber den niedrigsten Gehalt an ⁴He (Fig. 12-18 und 12-20). Das ³⁶Cl/Cl-Verhältnis entspricht demjenigen des darüber liegenden Buntsandstein-Grundwassers in der Bohrung Leuggern (³⁶Cl/Cl = $69 \pm 10 \times 10^{-15}$, 217 m Tiefe, vgl. Kap. 10). Die beiden Grundwässer scheinen dementsprechend Cl vom gleichen

Ursprung zu haben. Im Vergleich zu der Gleichgewichtskonzentration im Gestein liegen diese Verhältnisse deutlich darüber, wenn diese mit dem Ansatz bzw. Neutronenfluss von Lehmann et al. (1991) berechnet werden und leicht unterhalb der Gleichgewichtskonzentration, wenn diese mit dem über die ganze Lithologie gemittelten Neutronenfluss berechnet wird (Fig. 12-24). Im ersteren Fall müsste eine externe Quelle für das beobachtete ³⁶Cl aus einem Gestein mit höheren Konzentrationen an Uran, Thorium oder Gadolinium als Erklärung herangezogen werden. Im zweiten Fall könnten das ³⁶Cl und das Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin in dieser Tiefe und dem Buntsandstein aus dem Kristallin von Leuggern selbst stammen. Aufgrund der geologischen Verhältnisse und zusammen mit anderen chemischen und isotopischen Parametern scheint letztere Interpretation plausibler. Nicht weiter erklärbar ist aber, dass die beiden Grundwässer eine stark unterschiedliche ⁴He-Konzentration (Faktor 4) aufweisen.



Fig. 12-18: ⁴He vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.



Fig. 12-19: Theoretische Beziehung zwischen ⁴He im Grundwassser und der im geschlossenen System benötigten Produktionszeit von ⁴He im Gestein berechnet mit gemittelten U- und Th-Konzentrationen und Porositätswerten der Kristallingesteine in den einzelnen Bohrungen.

U- und Th-Konzentrationen und Porosität von hydrothermal umgewandelten und frischen Lithologien von Mazurek (1998). Zu beachten sind die grossen Unterschiede zwischen den einzelnen Bohrungen bzw. Lithologien.



Fig. 12-20: ⁴He vs. δ^{18} O in den Grundwässern aus dem Kristallin.



Fig. 12-21: ⁴⁰Ar/³⁶Ar vs. ⁴He in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Aus Gründen der Rückverfolgbarkeit wird das 40 Ar/ 36 Ar-Verhältnis von Luft von 295.5 ± 0.5 von Steiger & Jäger (1977) verwendet und nicht das heute übliche Verhältnis von 298.56 ± 0.31 von Lee et al. (2006).





Fig. 12-22: ³He/⁴He vs. ⁴He in den Grundwässern aus dem Kristallin.

 $\begin{array}{l} ASW = luftgesättigtes Wasser ('air saturated water'). R_{MB} (\ensuremath{\emptyset} Tertiär - Lias) ist das {}^{3}\text{He} / {}^{4}\text{He} \\ Produktionsverhältnis in den Sedimenten von Tertiär - Lias des schweizerischen Molassebeckens (Durchschnitt; vgl. Tab. 2-4). Schwarze Linien geben hypothetische Mischungen von ASW mit R_{MB} mit unterschiedlicher Zumischung von Mantelhelium (R_m) an. \end{array}$


Fig. 12-23: 'He vs. ⁹ Ar in den Grundwassern aus dem Kristallin. Offene Symbole zeigen die berechnete Gleichgewichtskonzentration von ³⁹Ar im Gestein an (thermale Neutronen, maximale In situ-Produktion im geschlossenen System). Innerhalb der Unsicherheit besteht ein Gleichgewicht zwischen Grundwasser und der In situ-Produktion von ³⁹Ar im Gestein. ASW = luftgesättigtes Wasser (*'air saturated water'*).



Fig. 12-24: ³⁶Cl/Cl in den Grundwässern gegenüber dem berechneten ³⁶Cl/Cl-Verhältnis im Gestein (In situ-Produktion) im Kristallin.

Die ³⁶Cl-In situ-Produktion wurde mit dem aus Gesteinsanalysen über die Hauptlithologien der einzelnen Bohrungen gemittelten Neutronenfluss berechnet (vgl. Tab. 12-5). Die Gleichgewichtslinie entspricht einer Aufbauzeit für ³⁶Cl unter geschlossenen Systembedingungen von 1.5 Ma (autochthoner Ursprung vom gesamten gelösten Cl).

Die Linien -50 %- und -25 %-Abweichung von der Gleichgewichtslinie weisen auf einen allochthonen Anteil von Cl im Grundwasser hin, genau gleich wie Proben, welche oberhalb der Gleichgewichtslinie zu liegen kommen. Die Probe BOE-22 ist mit ca. 45 % Bohrspülung kontaminiert, was aber das ³⁶Cl/Cl-Verhältnis laut Lehmann et al. (1991) nicht zu beein-flussen mag.

12.5.3.4 Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer

Die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in den Bohrungen Kaisten und Leuggern sind gegenüber den Na-[SO₄/HCO₃/Cl-Typ Grundwässern durchschnittlich reicher an SO₄, haben aber eine sehr ähnliche Gesamtmineralisation (vgl. Fig. 12-7) und gleiche (Leuggern) oder leicht niedrigere (Kaisten) Cl-Gehalte (vgl. Fig. 12-10). Die ³H-Aktivitäten der meisten dieser Grundwässer liegen an der oder unterhalb der Nachweisgrenze (Tab. 12-6), wobei die messbaren ³H-Aktivitäten auf Kontamination mit < 1 – 2 % rezenter Bohrspülung zurückzuführen sind (Pearson et al. 1989, Schmassmann et al. 1992). Einzig für das Grundwasser aus 847 m Tiefe in der Bohrung Leuggern (Probe LEU-18) ergibt die gemessene ³H-Aktivität von 2.2 ± 0.7 TU eine höhere Kontamination von 2.5 % in Übereinstimmung mit anderen Tracern (Pearson 1989). Die Probe LEU-17 vom gleichen Intervall und von welcher die Isotopen- und Edelgasdaten für die hier als LEU-18 bezeichnete Probe stammen, hatte eine ³H-Aktivität von 3.5 ± 0.7 TU und eine etwas höhere Kontamination von 4.7 – 5 % (Wittwer 1986). Für die Grundwässer aus den Bohrungen Leuggern (Probe LEU-9) und Kaisten (Probe KAI-4) werden die niedrigen, aus der Bohrspülung stammenden ³H-Aktivitäten durch die sehr niedrigen gemessenen Gehalte an ⁸⁵Kr von ≤ 0.5 dpm/mL unterstützt (Tab. 12-6; Loosli et al. 1991). Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Leuggern und Kaisten weisen gemessene ¹⁴C-Aktivitäten von 1.4 – 3.2 pmc und 0.6 – 1.6 pmc auf. Wie die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein und Leuggern weisen auch diese Grundwässer auffällig ähnliche, im gleichen Bereich liegende δ^{13} C-Werte von -9.8 bis -10.2 ‰ VPDB bzw. von -9.2 bis -10.4 ‰ VPDB (Tab. 12-6) auf. Aufgrund der durch ³H und andere Tracer angezeigten Kontamination mit Bohrspülung schreibt Pearson (1991) die gemessenen ¹⁴C-Aktivitäten dieser Kontamination zu und qualifiziert die In situ-Grundwässer als ¹⁴C-frei. Die daraus abgeleiteten minimalen ¹⁴C-Verweilzeiten betragen > 20'000 bis > 27'000 Jahre für die Grundwässer aus der Bohrung Leuggern und > 26'000 bis > 32'000 Jahre für diejenigen aus der Bohrung Kaisten (Pearson 1991). Aufgrund der ¹⁴C-Daten weisen die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer der beiden Lokalitäten somit für die jüngste Komponente in der (mindestens) Drei-Komponenten-Mischung auf eine Infiltration von mehrheitlich vor dem letzten glazialen Maximum (LGM) hin. Wie für die Grundwässer vom generellen Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ (vgl. Kap. 12.5.3.3) sollten die für CO2-Entgasung modellierten ¹⁴C-Verweilzeiten aber mit Vorsicht betrachtet werden, da diese weder eine Abhängigkeit mit zunehmender Tiefe (Fig. 12-15) noch mit abnehmender hydraulischer Durchlässigkeit (Fig. 12-16) zeigen, was zumindest für letzteres zu erwarten wäre.

Die ⁴He-Gehalte der Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer sind unabhängig vom Cl-Gehalt generell ähnlich oder leicht niedriger als diejenigen der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer (Fig. 12-18). Für die Grundwässer aus der Bohrung Leuggern ist ein gewisser Trend zwischen zunehmendem ⁴He-Gehalt und der Tiefe ersichtlich. In den Grundwässern der Bohrung Kaisten nehmen die ⁴He-Gehalte kontinuierlich von 1.1×10^{-4} ccSTP/g in der Probe KAI-4 aus 310 m Tiefe auf 5.0×10^{-5} ccSTP/g in der Probe KAI-16 aus 1'272 m ab. Eine negative Korrelation zwischen ⁴He-Gehalt und Tiefe läuft den sonst beobachteten Trends in Grundwässern aus anderen Kristallingesteinen (z.B. Laaksoharju et al. 2008b, 2009, Pitkänen et al. 2007) entgegen und dürfte auf Kontamination der Proben mit Luft zurückzuführen sein. Eine solche Kontamination erklärt auch die um Luft liegenden ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse (Fig. 12-21) und die gegenüber anderen Proben erhöhten ³He/⁴He-Verhältnisse (Fig. 12-22) dieser Proben. Besonders für die tiefer gelegenen Grundwässer in der Bohrung Kaisten sind die gemessenen ⁴He-Gehalte demzufolge als minimale Werte zu betrachten.

Die in den Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern von Leuggern in Tiefen zwischen 440 und 840 m vorhandenen ⁴He-Gehalte $(4.2 - 8.9 \times 10^{-5} \text{ ccSTP/g}; \text{ Proben LEU-5, LEU-7, LEU-9, })$ LEU-18) entsprechen einer Aufbauzeit von in situ produziertem radiogenem ⁴He in der Gesteinsmatrix der Bohrung Leuggern von rund 40'000 – 110'000 Jahren (Fig. 12-19). Die ⁴He-Gehalte in Grundwasser aus der Bohrung Kaisten entsprächen Aufbauzeiten im Gestein von rund 200'000 Jahren für die Proben KAI-12, KAI-14 und KAI-16 in 1'031 m, 1'153 m und 1'272 m Tiefe und rund 450'000 Jahren für die Proben KAI-4, KAI-6 und KAI-9 in 310 - 850 m Tiefe. Diese Aufbauzeiten, welche wiederum nicht direkt auf Grundwasser-Verweilzeiten übertragen werden können, sind für die Grundwässer in Leuggern kürzer, für die tiefsten Grundwässer aus Kaisten ähnlich und für die weniger tiefen Grundwässer aus Kaisten eher länger als diejenigen der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in den Bohrungen Böttstein und Leuggern (Fig. 12-19). Beide Grundwassertypen wurden aus vergleichbar durchlässigen wasserführenden Zonen entnommen. Im Einklang mit den leicht niedrigeren ⁴He-Gehalten weisen besonders die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Kaisten leicht niedrigere Cl-Gehalte (Fig. 12-18) und etwas negativere δ^{18} O-Werte (Fig. 12-20) auf, was wohl am ehesten auf leicht unterschiedliche Mischungsproportionen dreier Hauptkomponenten (glazial, kalt - moderat klimatisch, Porenwasser) hinweisen dürfte. Dies wird auch durch die ³⁶Cl-Daten unterstützt (s. unten).

Unter Berücksichtigung der angezeigten geringen Luftkontamination der Edelgasgehalte in den Grundwasserproben aus der Bohrung Kaisten weisen die ³He/⁴He-Verhältnisse auf typische krustale Verhältnisse hin (Fig. 12-22) und liegen nahe dem mit den Daten von Lehmann et al.

(1991) berechneten mittleren ³He/⁴He-Verhältnis der In situ-Produktion der Gesteine in Leuggern und Kaisten von 7.1×10^{-8} . Diese Übereinstimmung weist darauf hin, dass auch in den Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern das ³He und ⁴He mehrheitlich aus den Gesteinen, aus welchen sie beprobt wurden, stammen kann.

Für je eine Probe aus der Bohrung Leuggern (LEU-9, 706 m Tiefe) und Kaisten (KAI-4, 310 m Tiefe) liegen Daten über Messungen von ³⁹Ar vor. Beide Proben wurden aus Kluftsystemen in Gneisen (LEU: Biotit-Plagioklas-Gneis, KAI: Cordierit-Sillimanit-Biotit-Gneis) entnommen und weisen deutlich niedrigere gemessene ³⁹Ar-Aktivitäten (168 – 183 % modern) auf als die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Böttstein und Leuggern (Fig. 12-23). Die niedrigeren ³⁹Ar-Aktivitäten sind auf den geringeren Neutronenfluss und leicht niedrigere K-Gehalte und somit auf die kleinere In situ-Produktion von ³⁹Ar in den Gneis-Lithologien von Leuggern und Kaisten gegenüber den granitischen Lithologien von Böttstein zurückzuführen. Auch die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer sind innerhalb der kumulierten Unsicherheiten im Gleichgewicht mit dem Gestein (Fig. 12-23), so dass alles ³⁹Ar im Grundwasser aus den Gesteinen, aus welchen die Grundwässer beprobt wurden, stammen kann und kein Anteil von in Graniten generiertem Wasser vorhanden sein muss.

Das stark mineralisierte Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Leuggern aus 923 m Tiefe (Probe LEU-11b, TDS = 4.9 g/L) aus einer gering durchlässigen Zone (K = 10^{-10} m/s) hat ein gleiches ³⁶Cl/Cl-Verhältnis wie dasjenige der tiefer gelegenen Na-[SO₄-HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in dieser Bohrung (Proben LEU-16 und LEU-20 in 1'643 m und 1'203 m Tiefe), welche fast Frischwasser-Mineralisation aufweisen. Wie für diese deutet das ³⁶Cl/Cl-Verhältnis auf eine allochthone Herkunft von ca. 50 % (ca. 100 mg/L) des gelösten Cl hin.

Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus der Bohrung Kaisten zeigen bezüglich der ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse ein anderes Bild. Während das aus einer gut durchlässigen Zone (K = 10^{-7} m/s) beprobte Grundwasser der Probe KAI-6 aus 483 m Tiefe ein ³⁶Cl/Cl-Verhältnis nahe dem säkularen Gleichgewicht hat, haben die tief liegenden Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus der Bohrung Kaisten (KAI-12, 1'031 m Tiefe und KAI-16, 1'272 m Tiefe) aus unterschiedlich durchlässigen Zonen (K = 10^{-6} bzw. 10^{-9} m/s) gegenüber dem säkularen Gleichgewichtszustand erhöhte ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse (Fig. 12-24). Lehmann et al. (1991) schliessen für all diese Proben eine signifikante Kontamination mit der Cl-armen Bohrspülung oder Oberflächenwasser aus. Die erhöhten ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse deuten damit für die tief liegenden Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer auf eine mehrheitlich allochthone Herkunft des gelösten Cl hin. Die Zufuhr von externem Cl von einer Cl-reichen Komponente wird aber in diesen schwach mineralisierten Grundwässern mit sehr geringen Cl-Gehalten von nur gerade 63 mg/L stark limitiert. Wenig wahrscheinlich erscheint auch eine Migration von Cl aus dem überlagernden Permokarbon in Kaisten, da dieses Grundwasser zwar einen kaum höheren Cl-Gehalt (104 mg/L) aber ein deutlich niedrigeres ³⁶Cl/Cl-Verhältnis aufweist (32×10^{-15} vs. 54×10^{-15} , vgl. Kap. 11). Möglich wäre aber eine Migration von Grundwasser aus Gesteinen mit höherem Neutronenfluss, wie z.B. solchen aus der Bohrung Leuggern.

12.5.3.5 Na-Cl-Typ Grundwässer

Eine andere Situation ergibt sich für die Untergrund-Verweilzeiten der Na-Cl-Typ Grundwässer, da diese aufgrund der Chemie und Isotopenzusammensetzung Mischungen mehrerer Komponenten darstellen, wobei die Endlieder nicht mehr eindeutig identifizierbar sind. Beispielhaft kann das an den Na-Cl-Typ Grundwässern von Bad Säckingen gezeigt werden, wo sich zumindest einzelne Endglieder charakterisieren lassen.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer aus der Badquelle (Proben SÄB-1, SÄB-108 bis -109) und der Margarethenquelle (Probe SÄM-5) von Bad Säckingen werden von Schmassmann et al. (1992) aufgrund der ähnlich wie im Niederschlag abnehmenden ³H-Aktivitäten von 45.2 TU auf 23.7 TU (1981 - 1990) bzw. von 60.9 TU auf 39.4 TU (1981 - 1985) als Mischung einer rezenten mit einer alten, ³H-freien Komponente beschrieben (die vollständigen Daten der Zeitserien finden sich in Schmassmann et al. 1992). Die Anwesenheit einer rezenten Komponente in diesen Grundwässern wird durch die kontinuierliche Abnahme der ³H-Aktivitäten auf 5.7 TU in der Badquelle (SÄB-110) und 7.3 TU in der Margarethenquelle (SÄM-106) im Jahr 2010 unterstützt (Heidinger et al. 2012). Mit Hilfe von Daten über ³H, ⁸⁵Kr und ³⁹Ar (Tab. 12-6) berechnen Loosli & Lehmann (1991) für die rezente Komponente im Wasser der Badquelle eine Exponentialmodell-Verweilzeit von rund 6 Jahren und einen Anteil von rund 50 % am Gesamtwasser. Für die alten Komponenten in diesem Wasser wird mit den 1983/84 gemessenen ¹⁴C-Aktivitäten von 28 – 34 pmc und vergleichbar negativen δ¹³C-Werten von -12.4 bis -14.2 ‰ VPDB (Tab. 12-6) von Pearson (1991) eine minimale ¹⁴C-Verweilzeit von > 3'900 - 4'300 Jahren modelliert. Einen ähnlichen oder etwas kleineren Anteil an rezentem Grundwasser und eine ähnliche Verweilzeit der alten Komponente(n) zeigen die Daten von ³H und ¹⁴C für das Na-Cl-Typ Grundwasser aus Tiefenbrunnen 3 von Bad Säckingen an.

Für das Na-Cl-Typ Grundwasser aus der Bohrung Stammelhof (heute Fridolinquelle) in Bad Säckingen (Proben SÄS-1 und -103) ergibt sich aufgrund der viel niedrigeren ³H-Aktivitäten in den Jahren 1984 und 2010 (Tab. 12-6) ein deutlich kleinerer Anteil einer rezenten Komponente. Basierend auf der 1984 gemessenen ¹⁴C-Aktivität (2.9 pmc) und dem positiveren δ^{13} C-Wert (-10.9 ‰ VPDB) berechnet Pearson (1991) eine minimale ¹⁴C-Verweilzeit für dieses Grundwasser von > 22'000 Jahren. Diese Verweilzeit der Mischung von alten Komponenten wird durch die im Jahr 2010 unterhalb der Nachweisgrenze liegende ¹⁴C-Aktivität unterstützt (Heidinger et al. 1012). Die im Jahr 1984 gemessene Aktivität von ³⁹Ar (Tab. 12-6) ist deshalb vorwiegend der In situ-Produktion zu zuschreiben.

Die ⁴He-Gehalte der Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen variieren zwischen 1.7 und 4.1×10^{-4} ccSTP/g (Tab. 12-6) und sind wie die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse (Fig. 12-21) gegenüber luftgesättigtem Wasser stark erhöht. Basierend auf den Daten aus den 1980er Jahren und Analyse-Zeitreihen zwischen 2010 und 2012 von Daten über ³H, ⁸⁵Kr und FCKWs folgern Heidinger et al. (2012) für die Grundwässer an den verschiedenen Lokalitäten in Bad Säckingen eine Drei-Komponenten-Mischung mit unterschiedlichen Proportionen aus rezentem gering mineralisiertem Oberflächenwasser, einem salinen Grundwasser aus dem Perm ähnlich demjenigen in der EWS-Bohrung Mumpf (vgl. Kap. 11) und einem Na-SO4-[HCO3/Cl]-Typ Grundwasser aus dem Kristallin ähnlich denjenigen in der Bohrung Kaisten, welche selbst eine Mischung von mehreren Komponenten darstellen (vgl. oben). Dabei ist der Anteil der alten Komponenten aus dem Perm und Kristallin am höchsten im Na-Cl-Typ Grundwasser der Bohrung Stammelhof (Fridolinquelle) und am niedrigsten in demjenigen der Margarethenquelle. Die ⁴He-Gehalte dieser Mischwässer von Bad Säckingen korrelieren dabei mit den Cl-Gehalten (Fig. 12-18) und den δ^{18} O-Werten (Fig. 12-20) jeweils in Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse und der jeweiligen Zusammensetzung der Endglieder. Die ³He/⁴He-Verhältnisse zeigen für beide Isotope eine Produktion innerhalb der Gesteine, welche die verschiedenen Komponenten durchflossen haben an (Fig. 12-22). Da es sich bei den Na-Cl-Typ Grundwässern von Bad Säckingen um eine (mindestens) Drei-Komponenten-Mischung handelt, welche durch eine die Konzentrationen stark prägende saline Komponente dominiert wird, können für die einzelnen Komponenten weder aus den ⁴He-Gehalten noch den Edelgastemperaturen nähere Angaben über die Verweilzeit im Untergrund und die Infiltrationsbedingungen gemacht werden.

Für das stark kontaminierte Na-Cl-Typ Grundwasser in der Bohrung Böttstein aus einer Tiefe von 1'326 m (Probe BOE-22) liegen zwar gewisse Daten über (Radio)isotope und Edelgase vor. Diese können aber nur beschränkt für die hohe Kontamination mit Bohrspülung korrigiert werden, da die entsprechenden Daten für die Bohrspülung fehlen. Die hohe Mineralisation und das (extrapolierte) $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Wertepaar, welches links der Meteorischen Wasserlinien zu liegen kommt (Fig. 12-11), zeigen aber in Richtung einer sehr langen Verweilzeit für alle in diesem Grundwasser enthaltenen Komponenten. Sowohl die extrapolierte Mineralisation als auch das $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaar zeigen Ähnlichkeiten mit tief gelegenen, sehr alten Grundwässern in Kristallingesteinen in Skandinavien und Kanada (z.B. Frape et al. 2003). Pearson (1985) korrigiert die mit 45 – 50 % Bohrspülung kontaminierte Grundwasserprobe auf 0 % Bohrspüung und interpretiert aufgrund der so erhaltenen Mineralisation und $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte, dass das In situ-Na-Cl-Typ Grundwasser in Böttstein auch ¹⁴C-frei ist. Im Gegensatz zu den Edelgasen ist das ³⁶Cl/Cl-Verhältnis der Probe zuverlässig und die höchstmögliche Kontamination liegt innerhalb des analytischen Fehlers (Lehmann et al. 1991). Neu mit dem Neutronenfluss für den Böttstein-Granit berechnet, ergibt die In situ-Produktion von ³⁶Cl für das Gestein ein ³⁶Cl/Cl-Verhältnis von 53×10^{-15} , welches genau demjenigen im Na-Cl-Typ Grundwasser der Probe BOE-22 $(53 \pm 10 \times 10^{-15})$ entspricht (Fig. 12-24). Im Gegensatz zu der Interpretation von Lehmann et al. (1991) wird also für dieses Grundwasser ein säkulares Gleichgewicht bezüglich ³⁶Cl angezeigt und somit für das im Grundwasser gelöste Cl auf eine autochthone Herkunft aus den granitischen Gesteinen hingewiesen. Unter diesen Bedingungen kann auch ausgesagt werden, dass sich das gelöste Cl mindestens 1.5 Ma in granitischen Gesteinen ähnlich denjenigen von Böttstein aufhielt. Dies wird durch die grosse Ähnlichkeit der gesamten chemischen und isotopischen Zusammensetzung des Grundwassers mit rein im Kristallin generierten Grundwässern unterstützt. Obwohl die Herkunft des Grundwassers bzw. dessen einzelner Komponenten aufgrund der vorliegenden, limitierten Daten nicht völlig abschliessend geklärt werden kann, ergibt sich für dieses Grundwasser eine mittlere Verweilzeit im Untergrund von mehreren Hunderttausenden bis wenigen Millionen von Jahren.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Kristallin unterhalb des Molassebeckens (Proben SHA-8, SHA-10 und WEI-14, WEI-16) haben $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare, welche am weitesten rechts der Globalen und Lokalen Meteorischen Wasserlinien zu liegen kommen. Dabei liegen die Grundwässer aus dem Kristallin der Bohrung Weiach auf einer anderen Trendlinie als diejenigen aus der Bohrung Schafisheim (Fig. 12-11). Die an diesen Grundwasserproben gemessenen Aktivitäten von ³H und ¹⁴C (Tab. 12-6) können aufgrund der anderen Tracerdaten der Kontamination mit Bohrspülung zugeschrieben werden und die In situ-Grundwässer sind somit ³H- und ¹⁴C-frei (Wittwer 1986, Pearson 1991). Für das ¹⁴C-freie, aus einer relativ durchlässigen Zone (2 × 10⁻⁷ m/s) beprobte Grundwasser aus 1'888 m Tiefe in der Bohrung Schafisheim (Probe SHA-10) modelliert Pearson (1991) eine minimale ¹⁴C-Verweilzeit der jüngsten Komponente von > 31'000 Jahren.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Kristallin der Bohrungen Schafisheim und Weiach unterscheiden sich auch in ihren ⁴He-Gehalten und deren Beziehungen zum Cl-Gehalt (Fig. 12-18) und den δ^{18} O-Werten (Fig. 12-20). Demgegenüber weisen sie praktisch gleiche ³He/⁴He-Verhältnisse auf, welche in etwa der In situ-Produktion in den Kristallingesteinen dieser Lokalitäten entsprechen. Letztere ist aber je durch nur zwei Datenpunkte (Lehmann et al. 1991) unterstützt und deshalb beschränkt belastbar. Die ⁴He-Konzentration dieser Grundwässer ist mit 9.1 × 10⁻⁴ – 2.7×10^{-3} ccSTP/g rund einen Faktor 10 höher als in den niedriger mineralisierten Grundwässern aus dem Kristallin der Nordschweiz. Sie liegen damit im Bereich der in Schafisheim im Buntsandstein und in Weiach im Buntsandstein und Perm vorhandenen Grundwässer. Dabei ist zu beachten, dass die Sedimente des Buntsandsteins und des Perms Verwitterungsprodukte des kristallinen Sockels sind und bezüglich der In situ-Produktion mineralogisch und chemisch vergleichbar mit den Kristallingesteinen sind (vgl. Kap. 10 und 11). Sowohl die ⁴He-Gehalte als auch die ³He/⁴He-Verhältnisse der Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Kristallin der Bohrungen Schafisheim und Weiach deuten auf eine sehr lange mittlere Verweilzeit im Untergrund hin. Mit den vorhandenen, für Weiach limitierten und für Schafisheim in Richtung alterierter Gesteine gewichteten Porositätsdaten entsprächen die ⁴He-Konzentrationen dieser Na-Cl-Typ Grundwässer Aufbauzeiten von ⁴He im Gestein von rund 1 - 10 Ma. Geringere durchschnittliche Porositäten würden diese Aufbauzeiten entsprechend verkürzen.

Unter In situ-Bedingungen dürften die ⁴He-Gehalte noch höher liegen, werden doch die Edelgasanalysen der Proben SHA-10 aus 1'887.9 m Tiefe und beide Proben aus dem Kristallin von Weiach (Proben WEI-14 und WEI-16 aus 2'267 m bzw. 2'218 m Tiefe) von Rauber et al. (1991a) als entgast und damit kontaminiert bezeichnet. Dies erklärt auch das in der Probe WEI-16 gegenüber Luft nur unwesentlich höhere ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis (Fig. 12-21). Ähnliches ist für das Grundwasser in Schafisheim aus 1'571 m Tiefe (SHA-8) angezeigt, wo bei ähnlich hohem ⁴He-Gehalt ebenfalls ein gegenüber Luft nur leicht erhöhtes ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis gemessen wurde. Generell fallen aber die ⁴He-Gehalte und die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse der Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässer in den Bereich der theoretischen In situ-Produktionsrate des Verhältnisses von ⁴He/⁴⁰Ar (Rauber et al. 1991b).

Für das Na-Cl-Typ Grundwasser in 2'218 m Tiefe in Weiach (Probe WEI-16) ist das ³⁶Cl/Cl-Verhältnis innerhalb der Unsicherheit nahe dem säkularen Gleichgewicht und ein grosser Anteil des gelösten Cl scheint autochthonen Ursprungs zu sein (Fig. 12-24). Die in den Na-Cl-Typ Grundwässern von Schafisheim gemessenen ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse sind innerhalb des Fehlers gleich oder nur wenig tiefer als dasjenige im Grundwasser von Weiach. Die im Kristallin-Hoch von Schafisheim überwiegenden alkalischen Magmatite (Diorit, Monzodiorit, Svenit) haben aber höhere Gehalte an U und vor allem Th und somit einen deutlich höheren Neutronenfluss als die Gneis-Lithologien von Weiach (Tab. 12-5). Damit ergibt sich in den alkalischen Kristallingesteinen von Schafisheim ein Ungleichgewicht zwischen in situ produziertem und in den Grundwässern gemessenem ³⁶Cl (Fig. 12-24). Das in diesen Na-Cl-Typ Grundwässern (Proben SHA-8 und SHA-10) gelöste Cl hat demzufolge eine allochthone Herkunft. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der stabilen Wasserisotope interpretieren Schmassmann et al. (1992) die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Schafisheim und Weiach als eine Mischung einer kristallinen und einer (oder mehrerer) sedimentärer Komponente(n). Für die Grundwässer von Schafisheim verwenden Lehmann et al. (1991) die gleiche Argumentationslinie. Aufgrund der ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse interpretieren diese Autoren einen allochthonen Ursprung für das in diesen Grundwässern gelöste Cl und berechnen eine Zeitspanne, während welcher diese Grundwässer aus den das Kristallin-Hoch flankierenden permischen bzw. permokarbonen Sedimentgesteinen in das Kristallin eingedrungen sein könnten (> 60'000 bis > 135'000 Jahre). Für die Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach verweisen diese Autoren aber auch auf die Möglichkeit einer Kristallininternen Quelle des gelösten Cl, was durch die vorliegende Neubeurteilung unterstützt wird.

12.5.3.6 Zusammenfassung

Oberflächennahe [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ Grundwässer aus dem südlichen Schwarzwald sind häufig ³H-frei und weisen somit mittlere Verweilzeiten von einigen Jahrzehnten auf. Einige dieser Grundwässer stellen aber schon Mischungen einer jungen und einer alten Komponente dar, wobei die alte Komponente aufgrund der ¹⁴C-Aktivität durchaus mehrere Hundert bis über Tausend Jahre alt sein kann.

Tiefes Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwasser in Stollen rund um Bad Säckingen zeigt aufgrund dessen chemischer Zusammensetzung (Cl = 309 - 486 mg/L), den Verhältnissen der stabilen Wasserisotope und geringen oder abwesenden ³H-Aktivitäten auf eine Mischung einer jungen, ³H-führenden Komponente und einer alten, ³H-freien Komponente an. Daten über ¹⁴C oder andere radiogene Isotope fehlen für eine weitergehende Interpretation.

Die gering mineralisierten Na-HCO₃-Typ Grundwässer von Siblingen haben messbare, geringe ¹⁴C-Aktivitäten und weisen auf eine minimale ¹⁴C-Verweilzeit von > 17'000 Jahren hin. Die geringen Cl-Gehalte von nur gerade 15 – 27 mg/L deuten auf ein Ein-Komponenten-System mit einer einfachen '*Piston-flow*'-artigen Entwicklung hin. Eine Infiltration dieser Grundwässer im späten Pleistozän während dem letzten glazialen Maximum (LGM) der Birrfeld-Glazialzeit ist konsistent mit den negativen $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werten und den leicht erhöhten Gehalten an radiogenem ⁴He und ⁴⁰Ar.

Die vorwiegend schwach mineralisierten Na-[SO₄-HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern, Kaisten und Zurzach sind alle (mindestens) Drei-Komponenten-Mischungen von zwei meteorischen, glazial und kalt – moderat klimatisch infiltrierten Komponenten und einer alten, nicht datierbaren Porenwasser-Komponente aus der Matrix der Kristallingesteine. Die Mischungen weisen unterschiedliche Proportionen der einzelnen Komponenten auf, wobei die alte Porenwasser-Komponente aufgrund der geringen Cl-Gehalte wohl weniger als ein Prozent ausmacht.

Für die meisten der Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein und Leuggern weisen die ⁴He-Gehalte, ³He/⁴He-Verhältnisse und die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse darauf hin, dass die Konzentrationen und Isotopenzusammensetzungen von He und der Grossteil des Cl aus der gering durchlässigen Matrix der Gesteine, in welchen die Grundwässer beprobt wurden, stammen können. Eine solche Herkunft für ⁴He und Cl steht im Einklang mit den ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnissen und den ³⁹Ar-Aktivitäten. Korrigiert für Kontamination sind die Grundwässer ¹⁴C-frei und haben Mindestverweilzeiten von sicher > 13'000 Jahren, eher aber > 27'000 Jahren. Die jüngste Komponente in den Mischungen ist also mehrheitlich vor dem letzten glazialen Maximum des Birrfeld-Glazials infiltriert. Die aufgrund der ⁴He-Gehalte abgeschätzten mittleren Verweilzeiten liegen im Bereich von rund 200'000-350'000 Jahren. Wegen des nur sehr kleinen Anteils von Porenwasser, welcher aber die $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare zu beeinflussen mag, entspricht diese mittlere Verweilzeit derjenigen der meteorischen Hauptkomponenten. Konsistent mit den Edelgas-Infiltrationstemperaturen und den $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaaren sind diese meteorischen Komponenten während dem späten bis mittleren Pleistozän infiltriert. Eine etwas kürzere mittlere Verweilzeit (ca. 40'000 – 100'000 Jahre) und somit ein grösserer Anteil von spät-pleistozänem Wasser wird für das am wenigsten tiefe Grundwasser der Probe LEU-4 aus 251 m Tiefe angezeigt.

Eine ähnliche Altersstruktur wie für die Grundwässer von Böttstein und Leuggern dürfte sich für das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Zurzach ergeben, obwohl hier die Daten wegen Kontamination weniger zuverlässig sind. Hier kann auch ein Anteil einer während dem letzten glazialen Maximum infiltrierten Komponente nicht völlig ausgeschlossen werden. Demgegenüber kann für das stark mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Engerfeld (Rheinfelden), wo eine saline Komponente in grossen Anteilen vorhanden ist, aufgrund der vorliegenden Daten keine zuverlässige Aussage über dessen Altersstruktur gemacht werden. Die Daten zeigen aber, dass auch hier die jüngste Komponente in der Mischung vor dem letzten glazialen Maximum infiltrierte.

Daten in kursiv werden von Datenproduzenten als wenig belastbar bezeichnet. Wassertyp: $3 = Na-HCO_3$, $4 = Na-[SO_4/HCO_3/CI]$, $5 = Na-CI$, $8 = Na-SO_4-[HCO_3/CI]$,
9 = [Ca/Mg]-Na-HCO3, 10 = Na-[Ca/Mg]-Cl. S-G: säkulares Gleichgewicht, Kont: Kontamination, BS: Bohrspülung, Misch.: Mischung, k.M.: kein Modell,
m'-s'Pleist.: mittleres bis spätes Pleistozän, s'Pleist.: spätes Pleistozän, frühes Pleistozän, nicht best.: nicht bestimmbar, I. s. P.: In situ-Produktion, Rhnfld.:
Rheinfelden, Zurz.: Zurzach.

	Probe	Datum	Massertyp	H _£	#	H ^E nov Ma	⁸⁵ Kr	н	13 ron 23	³⁹ Ar	н	лУ ₆₈ пол Ді	δ ¹³ C	¹ C	н	Minimale ¹⁴ C-Ver- weilzeit	³⁶ CI/CI × E-15	In situ- Produk- tion ³⁶ Cl	⁴ He	NGT	8²H	δ ¹⁸ Ο	និប	Infiltration meteo- rischer Kompo-
				1 E	5	Herku	dpm/cc	c Kr]	Herkur	[% mo	[.bd	Herkur	[‰ VPDB]	[% mo	q.	[ka]	[atoms/ atoms]	[a]	[ccSTP/g]	[°C]	[%0 V	MOMS	ndəsiM	nenten
/orfalte	nzone)		1																					
rbohr.	BOE-8c	14.12.1982	4	< 0.2									-9.3	8.25	0.1	<i>13.2</i> ± <i>I</i>	12.9 ± 0.4	-S-G	2.24E-04	2.8 ± 1.4	-72.7	-10.05	3-Komp.	m'-s'Pleist.
rbohr.	BOE-12b	22.01.1983	4	-	0.7	BS	1.75	0.09	BS	478	10 I.	. s. P.	-8.8	< 1.3		> 27	43.2±9.4	S-G		2.8±1.2	-72.7	-10.04	. 3-Komp.	m'-s'Pleist.
rbohr.	BOE-16	09.08.1983	4	-	0.7	BS							-9.0	7.89	0.1	<i>13.4</i> ± <i>1</i>			1.42E-04	4.2±1.6	-74.1	-10.01	3-Komp.	m'-s'Pleist.
rbohr.	BOE-18	16.08.1983	4	0.9	0.9	BS				523		. s. P.	-9.1	7.64	0.1	$I3.8 \pm I$	29±9.7	- S-G <	1.47E-04	2.1 ± 0.9	-73.7	96.6-	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	BOE-22	10.10.1983	5														53±10	S-G			49	-7.90	۰.	nicht best.
erbohr.	BOE-23	20.10.1983		3.2	0.7	BS	0.28	0.02	BS	515	12 I.	. s. P.	-9.1	13.8	0.1		48±19.2	S-G	1.93E-04	4.2 ± 0.4	-74.6	76.6-	3-Komp.	m'-s'Pleist.
bohr.	KAI-4	15.03.1984	~	1.1	0.7	BS	0.5	0.01	BS	183	8 1	. s. P.	-9.8	0.98	0.2	> 29			1.10E-04	3.7 ± 1.5	-73.5	-10.29	3-Komp.	m'-s'Pleist.
bohr.	KAI-6	03.04.1984	~	1.3	0.7	BS							-10.4	0.86	0.2	> 31	27±6	S-G	1.00E-04	2.4 ± 1	-72.7	-10.34	. 3-Komp.	m'-s'Pleist.
bohr.	KAI-9	02.05.1984	~	0.9	0.7	BS							-9.9	0.63	0.2	> 32			1.02E-04	2.3±0.6	-73.8	-10.32	3-Komp.	m'-s'Pleist.
bohr.	KAI-12	05.06.1984	~	< 0.8									-9.2	0.84	0.2	> 30	53 ±8	> S-G	5.14E-05	3.6±2.2	-74.1	-10.61	3-Komp.	m'-s'Pleist.
bohr.	KAI-14	13.08.1984	~	< 0.8															4.58E-05	2.8±1.7	-71.7	-10.40	3-Komp.	m'-s'Pleist.
bohr.	KAI-16	27.08.1984	8	1.2	0.7	BS							-10.1	1.56	0.3	> 26	54±8	-S-S	5.06E-05	3.5±2.2	-73.2	-10.46	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	LEU-4	14.08.1984	4	0.8	0.7	BS							-10.1	1.36	0.3	> 27	73 ± 14	S-G	2.22E-05	3.6 ± 2.3	-73.3	-10.49	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	LEU-5	14.09.1984	~	< 1.2									-10.1	3.19	0.2	> 20			4.23E-05	5.5 ± 1.4	-73	-10.35	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	LEU-7	27.09.1984	8	<									-10.2	2.41	0.2	> 23			6.23E-05	2.6 ± 0.8	-71.9	-10.37	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	LEU-9	17.10.1984	8	< 1.3			0.22	0.02	BS	169	5 I.	. s. P.	-10.2	1.40	0.3	> 27	$I70\pm I0$	Kont.	8.90E-05	$2.4 {\pm} 0.7$	-74.6	-10.52	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	LEU-11b	28.11.1984	8	< 2.8	0.7												$9{\pm}0{\pm}$	-S-S			-71.3	-10.45	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	LEU-16	15.02.1985	4	0.7	0.7	BS	0.73	0.06	BS	600	10 I.	. s. P.	-9.3	1.19	0.2	> 27	38±6	<-S-G	1.12E-04	1.9 ± 1.4	-71.9	-10.25	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	LEU-18	26.03.1985	8	2.2	0.7	BS							-9.8	2.18	0.2	> 23			5.96E-05	4.3 ± 0.7	-73.5	-10.48	3-Komp.	m'-s'Pleist.
erbohr.	LEU-20	22.04.1985	4	1.3	0.7	BS							-26.0	4.5	0.3	> 16	35±5	-S-S			-72.3	-10.42	3-Komp.	m'-s'Pleist.

Tab. 12-6: Isotopendaten und Altersstruktur der Grundwässer aus dem Kristallin.

Tab. 12-6: (Fortsetzung)

																							_
Infiltration meteo- rischer Kompo-	nenten		m'-s'Pleist.	m'-s'Pleist.	nicht best.	nicht best.	s'Pleist.	s'Pleist.	s'Pleist.	s'Pleist.	nicht best.	m'-s'Pleist.	m'-s'Pleist.	nicht best.	m'-s'Pleist.	m'-s'Pleist.	m'-s'Pleist.	nicht best.		vor f'Pleist.	vor f'Pleist.	vor f'Pleist.	vor f'Pleist.
Sur	nfəsiM		3-Komp.	3-Komp.	3-Komp.	3-Komp.						3-Komp.?	3-Komp.?		3-Komp.?	3-Komp.?	3-Komp.?			ja	ja	ja	ja
8 ¹⁸ O	[WOM]			-10.02	-9.38	-9.21	-11.51	11.87	-12.03	-11.78	-10.10	-10.20	-10.30	-10.21	-10.21	-10.30		-10.20		-6.66	-5.55	-7.65	-8.17
8 ² H	[%0 VS]			-72.1	-69.8	-70.4	-82.1	84.7	-86.5	-86.8	-76.8			-74.5	-75.6			-76.2		-64.8	-60.8	-60.2	-62
T 2N	[.c]		5.1±0.9			5.9 ± 1.1			2.1 ± 0.6						1.9					3.3±4.8	10.4 ± 1.6		
⁴ He	[ccSTP/g]		5.17E-05			5.30E-04			4.35E-05						I.10E-04					2.74E-03	9.10E-04	2.50E-03	2.60E-03
In situ- Produk- tion ³⁶ Cl	[a]																			< S-G	< S-G		S-G
³⁶ CI/CI × E-15	[atoms/ atoms]																			27±5	38 ± 5		40 ± 5
Minimale ¹⁴ C-Ver- weilzeit	[ka]			k.M.		> 16			> 17	> 22		19 ± 1	15 ± 1			18 ± 1	21 ± 1				> 31		k.M.
н	od. }			0.3					0.14	0.16		0.16	0.64										0.4
¹⁴ C	[% m			11.7		< 2.2			4.5	2.1		4.62	6.78			4.67	3.5				< 0.7		10.1
8 ¹³ C	[%0 VPDB]			-23.0		-7.1			-8.4	-8.6		-9.6	-9.5			-9.4	-9.4				-9.2		-26.7
rA ^{ee} nov tin	Herku																						
H	[.pot																						
³⁹ Ar	u %]																						
лУ ²⁸ поч Лп	Негки																						
H	cc Kr]																						
⁸⁵ Kr	[dpm/																						
H ^E nov Hn	Негки		BS	BS		BS	BS	BS		BS								۰.		BS	BS		BS
н	Ĺ.			0.9			1.0			0.7								1.3		0.7	0.9		0.7
Hę	[] L]			1.4	< 1.1	< 0.9	11.1	1.8	< 1.2	0.9	< 0.7	$\overline{}$	\sim	< 0.9	< 1.2	$\overline{\vee}$	$\overline{\vee}$	11.9		2.5	1.5		2.7
assertyp	M	50	5 4	4	6 4		3	3	9 3	9 3	4			0 4	1 4		4	4		4 5	4 5	4 5	4 5
Datum		Fortsetzung	30.04.198	14.05.198	09.03.198	30.11.198	09.11.198	26.11.198	21.02.198	31.03.198	27.10.198	1976	1978	13.02.199	27.10.198	1976	24.02.198	11.09.198		02.05.198	17.06.198	04.04.198	27.04.198
Probe		nzone) – (G	LEU-23	LEU-26	RHE-103	RHE-105	SIB-3	SIB-4b	SIB-6b	SIB-7b	ZU1-2	ZU1-105	ZU1-115	ZU1-20	ZU2-2	ZU2-103	ZU2-131	ZU3-1		SHA-8	SHA-10	WEI-14	WEI-16
Lokalität		Tafeljura (inkl. Vorfalte	Leuggern: Sondierbohr.	Leuggern: Sondierbohr.	Rhnfld.: Bohr. Engerfeld	Rhnfld.: Bohr. Engerfeld	Siblingen: Sondierbohr.	Siblingen: Sondierbohr.	Siblingen: Sondierbohr.	Siblingen: Sondierbohr.	Zurz.: Therm.was.bohr. 1	Zurz.: Therm.was.bohr. 1	Zurz.: Therm.was.bohr. 1	Zurz.: Therm.was.bohr. 1	Zurz.: Therm.was.bohr. 2	Zurz.: Therm.was.bohr. 2	Zurz.: Therm.was.bohr. 2	Zurz.: Therm.was.bohr. 3	Molassebecken	Schafisheim: Sond.bohr.	Schafisheim: Sond.bohr.	Weiach: Sondierbohrung	Weiach: Sondierbohrung

Tab. 12-6: (Fortsetzung)

Infiltration meteo- rischer Kompo-	nenten		rezent	rezent	rezent	rezent	rezent	rezent & alt	rezent	rezent		rezent & alt	rezent & alt > 3.9	rezent & alt > 4.3	nicht best.	nicht best.	nicht best.	rezent & alt	rezent & alt	nicht best.	nicht bes.	rezent & alt
ฮินเ	udəsiM							ja				3-Komp.	3-Komp.	3-Komp.	ċ	3-Komp.	3-Komp.	3-Komp.	3-Komp.	è	3-Komp.	3-Komp.
δ ¹⁸ Ο	[WOM]		-9.57	-9.95	-10.60	-10.21	-10.71	-9.82	-10.95	-11.05		-8.89	-8.99		-8.77		-8.54	-9.44	-9.27	-10.59	-10.02	-8.28
8 ² H	%• VSI		-65.6	-68.8	-72.5	-69	-73.8	-66.3	-75.1	-76.9		-66.6	-66.4		-66.1	-67.1	-66.6	-66.9	-65.8	-76.1	-69.9	-64.3
NGT	[°C]											5.2±1.5				9.4±1.2	6.7±1.7					4.8 ± 1.6
⁴ He	[ccSTP/g]											I.67E-04				2.71E-04	2.80E-04					4.10E-04
In situ- Produk- tion ³⁶ Cl	[a]																					
³⁶ CI/CI × E-15	[atoms/ atoms]																					
Minimale ¹⁴ C-Ver- weilzeit	[ka]					modern		1.5 ± 0.5					> 3.9	> 4.3		> 22	> 22					Misch.
+	od.}					1.1		0.5				0.4	0.4			0.2						
¹⁴ C	[% m					107.8		45.0				36.9	34.0	28.0		2.89	< 2					22.8
8 ¹³ C	[%0 VPDB]					-21.2		-13.2				-13.0	-14.2	-12.4		-10.9	-11.4				-15.1	-12.2
1A ⁹⁵ nov Hn	негки											I. s. P.				I. s. P.						
++	[.pot											7				10						
³⁹ Ar	[% m											224				157						
'1Å ²⁸ nov ftr	Пегки																					
н	c Kr]											0.3				0.03						
⁸⁵ Kr	dpm/c											10.2				0.21						
H ^e nov fin	Пегки																					
н	5		0.7	1.0		4.0	4.3	1.8	4.9	4.6		2.0	4.2	4.3		0.7		4.2			0.4	
H _£	LT.		9.8	10.4	45.7	57.3	47.5	23.8	59.5	59.6		46.5	39.4	35.3	5.7	1.5	1	59.1	7.3	< 0.6	0.4	7.4
dA1.	1988BW		6	6	6	6	6	6	6	9		5	S	5	s	5	5	Ś	Ś	ŝ	10	S
Datum		rundwässe	27.05.2010	20.02.1984	27.10.1982	18.09.1985	27.10.1982	18.09.1985	27.10.1982	25.02.1983		22.07.1981	27.06.1983	15.12.1983	23.02.2010	22.02.1984	23.02.2010	20.08.1982	23.02.2010	14.06.2010	02.07.2010	23.02.2010
Probe		hennahe G	SÄQ- Z620-101	BÜR-4	DBH-101	GÖR-1	HÄU-101	SULa-1	GIE-101	STO-102	undwässer	SÄB-1	SÄB-108	SÄB-109	SÄB-110	SÄS-1	SÄS-103	SÄM-5	SÄM-106	SÄQ- P26-101	SÄQ- B996-101	SÄT3- 101
Lokalität		Schwarzwald – Oberfläc	Bad Säckingen: Quelle KS_Z620	Bürchau: Subtherme	Dachsberg: Hierbachqu.	Görwihl: Schluchsee- werke Bohrloch 30	Häusern: Sägtobelquelle	Sulzburg: Bohrung unterhalb Waldhotel	Ühlingen: Giessbachqu.	Ühlingen: Stoll.mundq.	Schwarzwald – Tiefe Gr	Bad Säckingen: Badqu.	Bad Säckingen: Badquelle	Bad Säckingen: Badquelle	Bad Säckingen: Badqu.	Bad Säckingen: Bohrung Stammelhof	Bad Säckingen: Bohrung Stammelhof	Bad Säckingen: Margarethenquelle	Bad Säckingen: Margarethenquelle	Bad Säckingen: P26 Obersäckingen	Bad Säckingen: Zufluss KS_B996	Bad Säckingen: Tiefenbrunnen 3

Auch für die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus der Bohrung Leuggern weisen die ⁴He-Gehalte und die ³He/⁴He-Verhältnisse darauf hin, dass die totalen Konzentrationen und Isotopenzusammensetzungen von He aus der gering durchlässigen Matrix der Gesteine, in welchen die Grundwässer beprobt wurden, stammen können. Für die fast Frischwasser-Mineralisation aufweisenden Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Leuggern ergeben sich die kürzesten ⁴He-Aufbauzeiten, während diese für die tief gelegenen, schwach mineralisierten Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Kaisten im gleichen Bereich wie die Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwässer in den Bohrungen Böttstein und Leuggern liegen. Die schwach mineralisierten Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer im Intervall von rund 310 – 850 m Tiefe in Kaisten weisen dagegen auf längere ⁴He-Aufbauzeiten hin (Fig. 12-19). Für alle Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer weisen die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse auf unterschiedliche Anteile bzw. für die Mehrheit des gelösten Cl auf einen allochthonen Ursprung hin. Aufgrund der generell sehr geringen Cl-Gehalte ist das aber nicht einer Zumischung einer salinen oder hoch-salinen, externen Komponente zuzuschreiben, sondern dürfte vielmehr in Zusammenhang mit leicht unterschiedlichen Infiltrationsgebieten, Fliesswegen und Mischungsproportionen der meteorischen Komponenten in diesen (mindestens) Drei-Komponenten-Mischungen stehen. Im Gegensatz zu den meisten Na-[SO4/HCO3/CI]-Typ Wässern in den Bohrungen Böttstein und Leuggern scheinen sich diese Grundwässer insgesamt weniger lang in genau den Gesteinen, aus welchen sie beprobt wurden, aufgehalten zu haben. Aufgrund der minimalen ¹⁴C-Verweilzeiten sind beide meteorischen Komponenten vor dem letzten glazialen Maximum über eine Zeitspanne vom späten bis mittleren Pleistozän infiltriert.

Für die stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer ist die Abschätzung einer mittleren Verweilzeit im Untergrund und die Herkunft einzelner Komponenten kaum mehr möglich. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung und der stabilen Wasserisotope handelt es sich bei diesen Grundwässern um Mischungen mehrerer Komponenten mit unterschiedlichen Infiltrationszeiten und -bedingungen, wobei die saline Komponente einen dominierenden Anteil einnimmt und die Signale anderer Komponenten maskiert. Dennoch erlauben die ⁴He-Gehalte, ³He/⁴He-Verhältnisse und die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse (als Herkunft für gelöstes Cl), dass diese Grundwässer in Böttstein, Schafisheim und Weiach im Mittel sehr lange mittlere Verweilzeiten im Bereich von mehreren Hunderttausenden bis Millionen von Jahren im Untergrund aufweisen. Dabei sind die Na-Cl-Typ Grundwässer von Schafisheim mehrheitlich allochthonen Ursprungs, während diejenigen in Böttstein und Weiach aufgrund der radiogenen Isotopenzusammensetzung vorwiegend autochthonen Ursprungs sind.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen stellen ebenfalls eine (mindestens) Drei-Komponenten-Mischung dar, wobei die beiden alten Hauptkomponenten allochthonen Ursprungs sind. Für diese Grundwässer werden die vorliegenden Daten in Richtung einer Mischung mit unterschiedlichen Proportionen aus rezentem gering mineralisiertem Oberflächenwasser, einem salinen Grundwasser aus benachbarten permokarbonischen Sedimentgesteinen und einem Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus dem Kristallin ähnlich denjenigen in der Bohrung Kaisten interpretiert (Heidinger et al. 2012).

12.6 Geochemische Entwicklung der Grundwässer

Die quantitative Behandlung der geochemischen Entwicklung der Kristallin-Grundwässer in der Nordschweiz und dem angrenzenden Schwarzwaldgebiet gestaltet sich auch heute noch als schwierig. Ein Grund dafür ist die nicht mehr vollständig korrigierbare Veränderung der Proben durch Austausch von CO₂ mit der Luft während der Beprobung bis zur Analyse (vgl. Kap. 12.2 und 12.3.1). Die dadurch entstehende Unsicherheit bezüglich des in situ vorhandenen pH-Werts der Grundwässer hat Konsequenzen bezüglich der Gleichgewichtsbeziehungen von Si- und Alführenden Mineralphasen, da die Löslichkeit dieser beiden Komponenten sowohl abhängig vom pH-Wert als auch von der Temperatur ist. Eine quantitative thermodynamische Betrachtung möglicher Reaktionen mit Alumosilikaten ist deshalb wenig sinnvoll, obwohl über die letzten Jahrzehnte für den Grundwasserbereich besonders auch für Feldspäte relativ robuste thermodynamische Daten erarbeitet wurden, welche die Entwicklung von Grundwässern gut nachvollziehen lassen (z.B. Arnórsson & Stefánsson 1999, Stefánsson & Arnórsson 2000, Gunnarsson & Arnórsson 2000). Zudem enthält die Nagra/PSI Thermodynamische Datenbank als Si- und Alführende Mineralphasen einzig Quarz, amorphes SiO₂, Gibbsit und Kaolinit (Hummel et al. 2002) und es müsste auf externe Daten zurückgegriffen werden. Mit thermodynamischen Ansätzen kann deshalb die Entwicklung der vorliegenden Kristallin-Grundwässer weniger präzis nachvollzogen werden als diejenige der Grundwässer aus Sedimentgesteinen.

Dennoch können aufgrund von hydrochemischen Untersuchungen kombiniert mit Isotopen an gelösten Komponenten und Festphasen und geochemischer Modellierung Aussagen bezüglich Herkunft, Entwicklung und möglicher Mischungen entlang des Fliesswegs von Kristallin-Grundwässern gemacht werden. Schmassmann et al. (1992) benutzten dazu vor allem die Stoffkonzentrationen und Ionenverhältnisse. Michard et al. (1996) verwendeten zusätzlich empirische Geothermometer und thermodynamische Ansätze und Pearson et al. (1991) diskutierten im Detail die Beziehungen der stabilen und radiogenen Isotope und Edelgase zwischen Grundwasser und Gestein. Beschreibungen der Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen mit Hilfe der stabilen Isotope von Sauerstoff und Kohlenstoff in Karbonat finden sich in Pearson & Balderer (1991), der stabilen Isotope von Schwefel und Sauerstoff in Balderer et al. (1991a) und der Strontium-Isotope in Matter et al. (1987b, 1991).

Die Grundwässer aus dem Kristallin der Nordschweiz und dem angrenzenden Gebiet des süddeutschen Schwarzwalds weisen aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung und Isotopensignaturen eine unterschiedliche Entwicklung auf. Der Grad der Entwicklung und die teilweise vorhandene Mischung mit in Sedimentgesteinen generierten (allochthonen) Grundwasserkomponenten ist dabei abhängig von der Geographie, der tektonischen Situation, der mineralogischen Zusammensetzung der Kristallingesteine und der mittleren Verweilzeit des beprobten Kristallin-Grundwassers im Untergrund. Die hier gegenüber Schmassmann et al. (1992) vereinfachte chemische Typisierung der Kristallin-Grundwässer entspricht in etwa der Gruppierung von Michard et al. (1996). Dabei entsprechen die oberflächennahen Grundwässer vom generellen [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ der *Recharge Group* von Michard et al. (1996), die Na-HCO₃-Typ Grundwässer von Siblingen der *Eastern Group*, die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern, Kaisten und Zurzach der *Western Group* und die Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen, Schafisheim und Weiach der *Saline Group*.

Wie im Folgenden gezeigt wird, lassen sich die Gruppen von Michard et al. (1996) noch feiner unterteilen, und zwar entsprechend dem Auftreten der Kristallin-Grundwässer in den dominierenden Lithologien in den einzelnen Tiefbohrungen. Diese sind granitischer Natur in den Bohrungen Siblingen, Böttstein und Leuggern (ab ca. 1'400 m Tiefe), vorwiegend metamorphe Gneise in Leuggern (ca. 225 – 1'440 m Tiefe), Kaisten und Weiach sowie Biotit-Granit (ca. 1'490 – 1'668 m Tiefe) und alkalische Syenite, Monzonite und Diorite (ca. 1'668 – 2'006 m Tiefe) in der Bohrung Schafisheim. Als teilweise mächtige Ganggesteine finden sich Aplite, Pegmatite, Lamprophyre, Amphibolite und Ryolith- und Granit-Porphyre. Eine detaillierte Zusammenfassung der einzelnen Lithologien und deren mineralogischer Zusammensetzung findet sich in Mazurek & Peters (1992) und Mazurek (1998). Für die Entwicklung der Kristallin-Grundwässer ist auch die Überlagerung der Kristallingesteine von Bedeutung. In den Bohrungen Böttstein, Leuggern und Schafisheim besteht diese Überlagerung aus Buntsandstein, während sich in Kaisten und Weiach mehrere Hundert Meter mächtige Abfolgen von permischen Sedimenten über dem Kristallin befinden. Das Kristallin-Hoch von Schafisheim im Südwesten des Untersuchungsgebiets ist aber von permokarbonen Sedimentgesteinen flankiert (vgl. Figur 1.5.3 in Pearson et al. 1991, Naef & Madritsch 2014).

12.6.1 Karbonatsystem

Wie in Kap. 12.3.1 dargestellt, korrigierten Pearson et al. (1989) das Karbonatsystem der Kristallin-Grundwasserproben für während der Beprobung und/oder im Labor induzierte Störungen durch CO₂-Ausgasung. Die gleiche Art von Korrektur wurde auch von Schmassmann et al. (1992) übernommen. Dabei wird die Ausgasung von CO₂ aus dem In situ-Grundwasser mathematisch durch Zugabe von CO₂ in die Wasserprobe bis Calcit-Gleichgewicht korrigiert. Dies resultiert in niedrigeren pH-Werten und (meist) deutlich höheren Konzentrationen von totalem gelöstem Kohlenstoff bzw. gelöstem CO₂ als an der Probe analysiert wurde. Die von Pearson et al. (1989) für das Karbonatsystem angewandte Korrektur ergab für die Na-HCO3-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Leuggern, Siblingen, Zurzach und den beiden tiefstgelegenen Proben aus der Bohrung Kaisten bei Calcit-Gleichgewicht berechnete pH-Werte von 7.2 - 8.3 und assoziierte Partialdrücke von CO₂ von $10^{-3.0}$ und $10^{-1.4}$ bar. Für die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer bis in 1'030 m Tiefe aus der Bohrung Kaisten und die stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer aus Schafisheim und Weiach ergaben sich nach dieser Methode pH-Werte von 6.1 - 7.6 und assoziierte Partialdrücke von CO_2 von $10^{-0.0}$ und 10^{-2.0} bar. Aufgrund der so erhaltenen, relativ niedrigen pH-Werte, hohen Konzentrationen von total gelöstem Kohlenstoff (TIC) und hohen CO₂-Partialdrücken stellte sich die Frage nach der Herkunft des gelösten CO₂ (vgl. Kap. 12.6.3).

Aufgrund der vorhandenen Daten, Informationen über die Beprobung und dem heutigen Kenntnisstand über die Genese von Kristallin-Grundwässern gibt es genügend Argumente, welche für viele Proben gegen eine Störung des Karbonatsystems in den Grundwasserproben durch CO2-Ausgasung aber für eine Eingasung von CO₂ in die Proben spricht (vgl. Kap. 12.3.1). Die Korrektur des Karbonatsystems der beprobten Kristallin-Grundwässer kann aber aufgrund der heute noch zugänglichen Daten nur noch limitiert auf Eingasung von CO₂ durchgeführt werden. Die Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Leuggern, Siblingen, Zurzach, Weiach, den zwei am tiefsten gelegenen Proben aus der Bohrung Kaisten und der Geothermiebohrung Waldshut-Tiengen weisen vor Ort gemessene pH-Werte von > 8 auf. Mit den vor Ort bei Probentemperatur gemessenen pH-Werten und titrierten Alkalitäten berechnet sich für diese Proben eine Übersättigung mit Calcit ($SI_{Calcit} = 0.13 - 0.70$). Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht für Eingasung von Luft-CO2 während der Beprobung ergeben sich für eine Gruppe von Grundwässern von Leuggern, Siblingen und der Bohrung Zurzach drei Partialdrücke von CO_2 zwischen $10^{-4.6}$ und $10^{-3.6}$ bar und für eine zweite Gruppe inklusive den beiden am tiefsten gelegenen Proben aus der Bohrung Kaisten und der Geothermiebohrung Waldshut-Tiengen solche zwischen 10^{-3.5} und 10^{-2.6} bar (Fig. 12-25). Die an Gasproben dieser Grundwässer gemessenen Konzentrationen von CO2 liegen bei maximal 0.1 mmol/kg, für die meisten Proben aber unterhalb der Nachweisgrenze von 0.01 mmol/kg. Die gleichen Gasproben weisen sehr einheitliche N₂/Ar-Verhältnisse zwischen 40 und 59 auf, welche niedriger als dasjenige von Luft (83.6) sind (Fig. 12-26). Die Ähnlichkeit dieser Verhältnisse von aus verschiedenen Bohrungen über mehrere Jahre hinweg entnommenen Grundwasserproben spricht gegen induzierte Artefakte in den Gasproben wie Eingasung, Ausgasung und/oder Fraktionierung von Gasspezies bei der Beprobung oder im Labor. Für solche induzierten Artefakte würde man eine deutlich grössere Streuung der Daten rund um das N₂/Ar-Verhältnis von Luft erwarten. Die einheitlichen N₂/Ar-Verhältnisse sprechen demzufolge auch gegen eine messbare Veränderung der CO₂-Konzentrationen während der Beprobung oder im Labor. Sie können also als weiteres unterstützendes Argument für die gemessenen niedrigen CO2-Konzentrationen angesehen werden. Dass für die oben erwähnte zweite Gruppe von Grundwässern bei Calcit-Gleichgewicht trotzdem Partialdrücke von CO₂ oberhalb demjenigen von Luft berechnet werden, kann dann auf zu niedrige vor Ort gemessene pH-Werte bzw. eine Unterschätzung der in situ vorhandenen pH-Werte zurückgeführt werden.



Fig. 12-25: Beziehung zwischen dem bei Formationstemperatur berechneten pH-Wert bei Calcit-Gleichgewicht und dem berechneten Partialdruck von CO₂ (log P_{CO2}).

Die Proben aus den Bohrungen Leuggern, Siblingen und Zurzach wurden neu für CO₂-Eingasung während der Beprobung korrigiert (s. Text). Für die anderen Proben musste aufgrund fehlender Daten die von Pearson et al. (1989) angewandte Korrektur für CO₂-Ausgasung beibehalten werden.

Als Vergleich sind pH-Bereiche von rein in Kristallingesteinen generierten Grundwässern aus den Alpen angegeben, welche bei Probentemperatur log P_{CO2} -Werte deutlich unterhalb demjenigen von Luft (ca. -3.5) aufweisen (Daten von Bucher et al. 2012, Schneeberger et al. 2017, Waber et al. 2017).

Die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den granitischen Gesteinen der Bohrung Böttstein weisen vor Ort ebenfalls gemessene pH-Werte von 8.0 - 8.3 auf. Im Gegensatz zu diesen wurden aber in den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus Böttstein mit unterschiedlichen Methoden Konzentrationen von gelöstem CO₂ von bis zu 0.3 mmol/kg gemessen. Noch höhere CO₂-Konzentrationen von 0.3 – 0.8 mmol/L wurden für die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwasserproben bis in 1'030 m Tiefe aus der Bohrung Kaisten gemessen. Diese Proben haben niedrigere vor Ort gemessene pH-Werte von 7.1-7.7. Alle Böttstein-Proben sind mit den vor Ort bei Probentemperatur gemessenen pH-Werten und titrierten Alkalitäten genau im Gleichgewicht mit Calcit (SI_{Calcit} = -0.05 bis +0.08), was darauf hinweist, dass die Proben an der Oberfläche re-equilibrierten. Auch für diese Grundwässer liegen die an den Gasproben gemessenen N₂/Ar-Verhältnisse deutlich unterhalb demjenigen von Luft und im gleichen Bereich wie die Grundwässer aus Leuggern, Siblingen und Zurzach (Fig. 12-26). Somit könnte hier die gleiche Argumentation wie für die Proben aus Leuggern, Siblingen und Zurzach angeführt werden. Die Argumentation wird aber durch die nachgewiesenen leicht erhöhten CO₂-Konzentrationen in den Gasproben dieser Proben abgeschwächt. Aus diesem Grund wurde hier das Konzept von Pearson et al. (1989) beibehalten und die Grundwasserproben wurden mit CO2-Eingasung auf Calcit-Gleichgewicht eingestellt. Damit ergeben sich für die Grundwässer von Böttstein Partialdrücke für CO₂ zwischen $10^{-2.2}$ und $10^{-2.6}$ bar und für diejenigen aus Kaisten bis in 1'030 m Tiefe solche von $10^{-2.0}$ und $10^{-1.4}$ bar (Fig. 12-25).



Fig. 12-26: N_2 /Ar vs. TIC_{SAT} in den Grundwässern aus dem Kristallin. Das N_2 /Ar-Verhältnis von Luft ist 83.6.

Eine andere Situation ergibt sich für das höher mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE) und die hoch mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen, Schafisheim und Weiach. Die in diesen Proben gemessenen CO₂-Konzentrationen sind unabhängig von der Methode oberhalb der Nachweisgrenze und besonders für Wasserproben von Bad Säckingen, Schafisheim und Engerfeld (Rheinfelden) stark erhöht. Zusammen mit den vor Ort gemessenen pH-Werten von < 7 deutet die berechnete Übersättigung mit Calcit hier eindeutig auf eine Ausgasung von CO₂ von der Probennahme bis zur Analyse hin. Korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht ergeben sich für diese Grundwässer bei Formationstemperatur pH-Werte von 6 – 7 und Partialdrücke für CO_2 von rund $10^{+0.1} - 10^{-1.4}$ bar (Fig. 12-25). Die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Weiach weisen höhere vor Ort gemessene pH-Werte von 7.7 und 8.2 und eine 4 – 10mal niedrigere titrierte Alkalität bzw. mehr als 10mal niedrigere CO₂-Konzentration als die anderen Na-Cl-Typ Grundwässer auf. Mit den vor Ort gemessenen Parametern ergibt sich eine Übersättigung an Calcit von $SI_{Calcit} = 0.15 - 0.36$, welche sich berechnet auf die hohe Formationstemperatur von 112 °C auf rund 0.6 erhöht. Für diese Proben ist die Festlegung der Prozesse, welche das Karbonatsystem gegenüber den In situ-Bedingungen verändern, auch aufgrund der hohen Formationstemperatur (ca. 122 °C) schwierig. Aufgrund der Unsicherheit in den vorliegenden Daten und den benötigten Annahmen lässt sich für diese Proben weder der Prozess der CO₂-Ausgasung bei der Beprobung noch derjenige der CO₂-Eingasung eindeutig unterstützen, obwohl letztere hier bevorzugt wird. Korrigiert für den Eintrag von Luft-CO₂ bei der Beprobung und Calcit-Gleichgewicht bei Formationstemperatur, ergeben

sich für die Proben WEI-14 und WEI-16 pH-Werte von 8.2 und 8.9 bei korrespondierenden subatmosphärischen log P_{CO2} -Werten von -4.2 und -5.7 (vgl. Kap. 12.3.2.2). Während für die Probe WEI-14 die so entstehenden Abweichungen von den Messwerten klein und plausibel sind, können diese für die Probe WEI-16 mit keinem der Korrekturverfahren befriedigend erklärt werden.

12.6.2 Herkunft der gelösten Stoffe

Wie eingangs erwähnt, wurden die Kristallin-Grundwässer in der Nordschweiz aus wasserführenden Zonen in einer Vielfalt von mineralogisch unterschiedlich zusammengesetzten Graniten, Gneisen, alkalischen Magmatiten und Ganggesteinen entnommen. Bei den angezeigten meist sehr langen Verweilzeiten im Untergrund (vgl. Kap. 12.5) kann dementsprechend eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung der Grundwässer in Abhängigkeit der Lithologie erwartet werden. Die Mineralogie der wasserführenden Zonen (Kluftmineralogie) gibt zusätzlich Hinweise auf mögliche Löslichkeitskontrollen von gewissen gelösten Stoffen durch sekundäre Mineralphasen.

Gegenüber tonreichen Sedimentgesteinen ist der Kationenaustausch an Schichtsilikaten in der Matrix der Kristallingesteine wegen dem geringen Tonmineralgehalt (< 1 - 3 Gew.-%) untergeordnet. Daten über die Kationenaustauschkapazität und die austauschbare Kationenbelegung von Schichtsilikaten liegen nur für die hydrothermal umgewandelten Zonen rund um Sprödstrukturen vor (vgl. Zusammenfassung in Mazurek 1998). Solche Zonen sind auch heute noch teilweise wasserführend. Keine Daten gibt es von der nicht umgewandelten Gesteinsmatrix und den Kluftfüllungen selbst. Hydrothermal umgewandelte Zonen in Gneis-Lithologien haben grössere Anteile an Schichtsilikaten (durchschnittlicher Tonmineralanteil = 48 Gew.-%) als in den plutonischen Gesteinen (durchschnittlicher Tonmineralanteil = 27 Gew.-%) und dementsprechend auch eine höhere Kationenaustauschkapazität von rund 110 meg/kg gegenüber 80 meg/kg (Mazurek 1998). In allen Lithologien der Bohrungen Böttstein, Leuggern, Kaisten und Siblingen wird die Kationenbelegung von Ca dominiert, gefolgt von 2 – 5 mal niedrigeren Gehalten an Na, K (bzw. K, Na in Kaisten und Siblingen) und Mg. In den Gneisen von Weiach und den alkalischen Gesteinen von Schafisheim nimmt das Na/Ca-Verhältnis der ausgetauschten Kationen generell mit der Tiefe zu. In Schafisheim wird Na zum dominierenden Kation auf den Tonmineralen unterhalb ca. 1'700 m Tiefe (vgl. Appendix D in Mazurek 1998). Die umgewandelten Zonen in den alkalischen Gesteinen von Schafisheim fallen zudem durch ihren höheren Anteil an Mg auf den Austauschplätzen auf. Obwohl die Kationenaustauschdaten aus heutiger Sicht wegen der angewandten Methode (BaCl₂-Austausch) mit Vorsicht betrachtet werden müssen, ergeben sich doch Hinweise auf die Entwicklung der zirkulierenden Fluide bzw. Grundwässer. Nicht abschliessend geklärt ist die Frage, zu welchem Zeitpunkt diese Ca-dominierte Kationenbelegung angelegt wurde. In Frage kommen sowohl eine erste Belegung während der (spät-)hydrothermalen Phase mit assoziierter Albitisierung und Freisetzung von Ca aus Plagioklas und der anschliessenden tiefer temperierten Vertonungsphase im Perm oder während der weiteren Abkühlung verbunden mit der Bildung von Calcit – Quarz-Klüften (mit untergeordneten Tonmineralen) und der Zirkulation von salzreichen NaCl-CaCl2-Fluiden bei Temperaturen von rund 100 °C (Peters 1987, Mazurek 1998, Baatartsogt et al. 2007).

Eine Ca-dominierte Kationenbelegung der Schichtsilikate in den umgewandelten Zonen von Böttstein, Leuggern, Kaisten und Siblingen ist konsistent mit der niedrigen Ionenstärke von generell < 0.025 M der dort vorhandenen heutigen Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer. Auch der Wechsel zu höheren Na/Ca-Verhältnissen bis zu Na-dominierten Kationenbelegungen in den tief gelegenen umgewandelten Zonen von Schafisheim und Weiach ist in Übereinstimmung mit den dort vorhandenen hoch mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässern mit einer Ionenstärke von rund 0.11 - 0.15 M.

Inwieweit die heute beprobten Grundwässer noch mit diesen späten hydrothermalen Fluiden verwandt sind, ist nicht abschliessend erklärbar. Peters (1987) modellierte aufgrund von Mineralgleichgewichten und der Salinität von Fluideinschlüssen das spät-hydrothermale Fluid für den Böttstein-Granit bei 200 °C. Die generelle chemische Typologie dieses Modellfluids ist den heute beprobten Na-Cl-Typ Grundwässern von Weiach und dem extrapolierten Wasser von Böttstein recht ähnlich, wenn auch bei höherer Na-Cl-Salinität (Fig. 12-27). Auch die viel niedriger mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Kaisten und Zurzach weisen immer noch eine ähnliche Typologie wie dieses hydrothermale Modellfluid auf. Auch wenn die heute beprobten Grundwässer kaum einfach durch Verdünnung des hydrothermalen Fluids entstanden sind, weisen diese Ähnlichkeiten doch auf dieselben dominierenden Mineralisierungsprozesse hin. Die bei niedrigeren Temperaturen ungleich langsamere Kinetik der Mineralreaktionen resultiert dann in einer über gleiche Zeitspannen viel niedrigeren Mineralisation.



Fig. 12-27: Vergleich des modellierten spät-hydrothermalen Fluids von Peters (1987) mit den maximalen Konzentrationen von heute beprobten Na-Cl-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Kaisten, Weiach und Zurzach.

Das Na-Cl-Typ Grundwasser von Böttstein entspricht dem von Pearson (1985) für 45 % Kontamination korrigierten und modellierten Grundwasser.

12.6.2.1 Chlorid und Bromid

Interne Quellen von Cl und Br in Kristallin-Grundwässern sind das Porenwasser in der gering durchlässigen Gesteinsmatrix, Fluideinschlüsse in Mineralen (v.a. Quarz) und mineralisch gebundenes Cl (vgl. Kap. 12.2). Während die beiden ersten Quellen quantitativ nachgewiesen werden konnten, fehlt dieser Nachweis bisher für einen signifikanten Beitrag von mineralisch gebundenem Cl zu Kristallin-Grundwasser. Die beiden ersten Quellen sind genetisch miteinander verbunden, repräsentieren doch die jüngsten Fluideinschlüsse in Mineralen das letzte im Porenraum des Gesteins vorhandene Fluid während der Bildung dieser Minerale. Volumetrisch von Bedeutung sind aber aufgrund der Stabilitätsbeziehungen der gesteinsbildenden Minerale in Kristallingesteinen nur Einschlüsse, welche bei hohen Temperaturen gebildet wurden, also während der magmatischen Bildung oder wie im Kristallin der Nordschweiz, während den metamorphen und hydrothermalen Überprägungen. Unter heutigen Temperaturbedingungen (d.h. meist < 100 °C) ist die Neubildung von Mineralen mit dem Potenzial zum Einschlüssen der fluiden Phase stark reduziert, das Volumen an gebildeten Fluideinschüssen gegenüber dem wasserzugänglichen Porenraum irrelevant und die Einschlüsse meist zu klein, um analysiert werden zu können.

Externe Quellen von Cl und Br in Kristallingesteinen beinhalten das Zumischen von in Sedimentgesteinen generiertem oder an der Oberfläche evaporiertem Wasser zu Grundwasser, welches in Kristallingesteine eindringt. Der Ursprung solcher Wässer kann dabei juveniles oder durch Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen modifiziertes Meerwasser oder durch Salzlösung generiertes Wasser sein.

Hinweise auf das chemisch konservative Verhalten des gelösten Cl und Br ("*mobile solutes*" nach Michard 1982, 1987) und deren Herkunft ergeben die Beziehung zwischen Cl und Br von unterschiedlich generierten Grundwässern und das Br/Cl-Verhältnis. Bei Cl-Gehalten von 15 – 178 mg/L zeigen die Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen, Waldshut-Tiengen und Zurzach eine ausgeprägte Korrelation mit Br und kommen auf einer Gerade parallel zur, aber oberhalb der Verdünnungslinie von Meerwasser zu liegen (Fig. 12-28). Auf der gleichen Gerade liegt auch das höher Cl-haltige Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus einem Intervall in 1'433 m Tiefe mit sehr geringer hydraulischer Durchlässigkeit aus der Bohrung Leuggern (Probe LEU-26; Cl = 422 mg/L) und dasjenige aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE, Cl = 617 mg/L). All diese Grundwässer fallen in die Bereiche, wie sie von Kristallin-Grundwässern aus dem Gotthard-Basistunnel (Fig. 12-28) und – bezüglich des Br/Cl-Verhältnisses für die gering mineralisierten Frischwässer – auch aus dem Felslabor Grimsel bekannt sind.

Ebenfalls auf diese Gerade kommen die beiden salinen Kristallin-Grundwässer aus grosser Tiefe der Bohrung Weiach zu liegen (Proben WEI-14 und WEI-16 mit Cl = 4'312 bzw. 3'630 mg/L). Die Cl - Br-Beziehung dieser Grundwässer weist demzufolge auf einen kristallinen Ursprung dieser Na-Cl-Typ Grundwässer hin.

Die Cl- und Br-Gehalte in den Na-[Ca/Mg]-Cl und Na-Cl-Typ Grundwässern aus Bad Säckingen und der Bohrung Schafisheim korrelieren ebenfalls, fallen aber praktisch auf oder leicht unterhalb die Verdünnungslinie von Meerwasser und weisen damit auf eine andere Herkunft hin (Fig. 12-28).

Noch deutlicher wird der Unterschied zwischen den Kristallin-Grundwässern in Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen, Waldshut-Tiengen, Weiach, Zurzach und denjenigen in Bad Säckingen und Schafisheim im Br/Cl-Verhältnis (Fig. 12-29) wie auch von Michard et al. (1996) gezeigt.



Fig. 12-28: Br vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin. Daten von jungen Grundwässern aus dem Felslabor Grimsel von Schneeberger (2017) und weiter entwickelten Grundwässern aus dem Gotthard-Basistunnel von Bucher et al. (2012).



Fig. 12-29: Clvs. Br/Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Der hellgraue Bereich gibt Br/Cl-Verhältnisse von Fluiden in Fluideinschlüssen (FI) von Quarz aus den Graniten von Böttstein, Leuggern, Siblingen und den Gneisen von Weiach an (unpubl. Daten H.N. Waber).

Die Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer weisen molare Br/Cl-Verhältnisse von > 2×10^{-3} mit dem hohen Endglied von $4.3 - 4.5 \times 10^{-3}$ gegeben durch die Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach (Fig. 12-29) auf. Die molaren Br/Cl-Verhältnisse der meisten Kristallin-Grundwässer in Böttstein, Leuggern, Siblingen, Waldshut-Tiengen und Weiach liegen oberhalb derjenigen von Fluiden in Fluideinschlüssen in Quarz $(2.9 - 5.7 \times 10^{-3})$, unpubl. Daten H.N. Waber), welche aus den kristallinen Gesteinen von Böttstein, Leuggern, Siblingen und Weiach separiert wurden (Fig. 12-29). Andere Grundwässer mit geringem Cl-Gehalt aus Leuggern, Kaisten und Zurzach weisen etwas niedrigere Br/Cl-Verhältnisse auf. Für all diese Grundwässer deuten die Br/Cl-Verhältnisse auf eine Herkunft von Cl und Br aus den Kristallingesteinen selbst hin, wie schon von Michard et al. (1996) postulieren. Für den Böttstein-Granit wurde ein Inventar von wasserlöslichem Cl im Porenraum und Fluideinschlüssen von 160 g/m³ bestimmt (Peters 1987). Bei einer totalen Porosität von 0.5 % für frische und 2 % für alterierte Gesteine entspricht dies einem Cl-Gehalt von 32 g/L bzw. 8 g/L im Porenwasser. Unter der Voraussetzung, dass das Porenvolumen in der Gesteinsmatrix nicht vielfach ausgetauscht wurde, enthalten die Kristallingesteine demzufolge genügend Cl, um die heute im Grundwasser von Weiach beobachtete maximale Cl-Konzentration von 4.3 g/L zu erklären. Diese Voraussetzung ist durch die geringe Permeabilität der Matrix der Kristallingesteine gegeben, welche nur diffusiven Stofftransport zulässt.

In Granodioriten von Laxemar, Schweden konnte mit Untersuchungen des Porenwassers in der gering porösen und gering durchlässigen Gesteinsmatrix der diffusive Fluss von Cl bei einem Cl-Konzentrationsgradienten von etwa 10 zwischen Gesteinsmatrix und Kluftwasser auf $0.07 - 0.12 \text{ mg/m}^2$ a eingegrenzt werden (Waber et al. 2012b). Ein solcher Cl-Fluss würde über die von den ⁴He-Konzentrationen angegebenen Zeiträume (< 100'000 bis < 1 Ma; vgl. Kap. 12.5) ausreichen, um die niedrigen Cl-Konzentrationen (15 – 422 mg/L) in den Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern und die hohen Cl-Konzentrationen in den Na-Cl-Typ Grundwässern (3.6 und 4.3 g/L) zu erreichen. Zumindest für einige dieser Grundwässer weisen ja die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse auf einen autochthonen Ursprung des gelösten Cl hin.

Für die Kristallin-Grundwässer aus Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen, Waldshut-Tiengen, Weiach und Zurzach ist demzufolge eine interne, autochthone Herkunft der Cl- und Br-Konzentrationen konsistent mit allen Daten. Diese Grundwässer erhielten ihre Mineralisation zum weitaus grössten Teil (wenn nicht ausschliesslich) in den Kristallingesteinen selbst.

Die Na-[Ca/Mg]-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen und der Bohrung Schafisheim weisen niedrige molare Br/Cl-Verhältnisse von $1.0 - 1.4 \times 10^{-3}$ (Fig. 12-29) auf. Diese Br/Cl-Verhältnisse sind ähnlich demjenigen von Meerwasser (ca. $1.5 \pm 0.1 \times 10^{-3}$) bzw. der Lösung von Salz mariner Herkunft (< $0.1 - 0.8 \times 10^{-3}$; z.B. Brennan et al. 2013) und weisen damit auf einen Ursprung für das gelöste Cl und Br aus um- oder darüber liegenden Sedimentgesteinen hin.

Eine Zwischenstellung nimmt das am höchsten mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Engerfeld, (Rheinfelden, Probe RHE) ein. Bei einem Cl-Gehalt von 617 mg/L weist diese Grundwasser ein molares Br/Cl-Verhältnis von 2.6×10^{-3} auf (Fig. 12-29). Für dieses Grundwasser deuten auch andere chemische Parameter, die Isotopenzusammensetzung (vgl. Kap. 12.4 und 12.5) und die gelösten Gase (vgl. Kap. 12.6.3) auf eine Mischung von (mindestens) drei unterschiedlich generierten Komponenten hin.

12.6.2.2 Sulfat

Während der Infiltration von Oberflächenwasser in Kristallingestein wird die Konzentration von gelöstem Sulfat bis zur vollständigen Sauerstoffzehrung vor allem durch die Oxidation von Sulfiden (meist Pyrit) bestimmt. In oberflächennahen Grundwässern resultiert dies in stark variablen, niedrigen SO₄-Konzentrationen (Fig. 12-30). Mit dem entlang der Fliesswege zunehmend reduzierend werdenden Redoxpotenzial nimmt die Lösung von Sulfiden bis zur Einstellung des Gleichgewichts ab. Da Kristallingesteine meist keine grossen Mengen an Sulfatmineralen enthalten und weil in kristallinen Tiefengrundwässern je nach Vorkommen eine relativ gute Korrelation zwischen SO₄ und Cl beobachtet wird, wird SO₄ in solchen Umgebungen auch häufig als chemisch konservativ ("*mobile solute*" nach Michard 1982, 1987) angesehen.

Balderer et al. (1991a), Pearson et al. (1991), Schmassmann et al. (1992) und Michard et al. (1996) diskutieren Verhalten und Herkunft von gelöstem SO₄ in den Kristallin-Grundwässern der Nordschweiz aus verschiedenen Blickwinkeln, ohne aber zu einem einheitlichen und eindeutigen Schluss zu kommen. Einer der Gründe dafür ist die für die Grundwässer unabhängig vom chemischen Typ berechnete Sättigung mit Baryt. Michard et al. (1996) lassen dabei die Frage offen, ob das gelöste SO₄ die Konzentration von Ba kontrolliert und somit "*mobile*" wäre oder ob das gelöste SO₄ durch die Baryt-Löslichkeit kontrolliert ist und die Konzentration von Ba durch eine unbekannte Alumosilikatphase kontrolliert ist. Nicht diskutiert wird von Michard et al. (1996) eine zusätzliche Kontrolle von gelöstem SO₄ durch mikrobiell induzierte Redoxreaktionen, wie das von Balderer et al. (1991a) aufgrund der Isotopenzusammensetzung von Pyrit angedeutet wird. In anderen Kristallingesteinen sind solche Redoxprozesse auch in grosser Tiefe beobachtet worden und resultieren in sehr niedrigen Konzentrationen an gelöstem SO₄ in sonst stark mineralisierten bis salinen Grundwässern (z.B. Kietäväinen et al. 2013).

Die SO₄-Konzentrationen in den Kristallin-Grundwässern nehmen von den oberflächennahen Grundwässern über die Na-HCO₃-Typ Wässer zu den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern zu. Die SO₄-Konzentrationen und SO₄/Cl-Verhältnisse liegen aber durchaus im Bereich anderer Kristallin-Grundwässer wie z.B. denjenigen aus dem Grimsel- und Gotthard-Gebiet (Fig. 12-30). In den oberflächennahen Grundwässern ist die Sauerstoffzehrung noch nicht vollständig und dementsprechend variabel sind die Konzentrationen von gelöstem SO₄. Aufgrund der Reaktionskinetik ist in diesen oxidierenden und ³H-führenden Grundwässern die Oxidation von sulfidischen Mineralen (v.a. Pyrit) die dominierende Quelle für gelöstes SO₄. Bei einer Infiltrationstemperatur von 10 °C beträgt die SO₄-Konzentration bei vollständiger Sauerstoffzehrung nur durch Pyritlösung rund 0.19 mmol/L oder 18 mg/L SO₄. Die oberflächennahen Grundwässer weisen im Einklang mit dem noch vorhandenen O₂ niedrigere SO₄-Konzentrationen, die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Wässer aus granitischen Gesteinen von Böttstein, Leuggern und Zurzach rund 12 – 19 mal und die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Gneis-Lithologien in Leuggern und Kaisten rund 20 – 33 mal so hohe SO₄-Konzentrationen.

Als Quellen für dieses gegenüber den oberflächennahen Grundwässern zusätzlich gelöste SO₄ kommen die Zumischung von externem, in Sedimenten generiertem SO₄ und mehrere Kristallininterne Möglichkeiten in Frage. Schmassmann et al. (1992) gewichten ihre Interpretation über die Herkunft von gelöstem SO₄ in diesen Kristallin-Grundwässern in Richtung Zumischung von Sediment-generiertem SO₄, diskutieren aber auch die von Balderer et al. (1991a) favorisierten Prozesse von internen Mineralreaktionen. Wie im Folgenden gezeigt wird, kann aufgrund der heutigen Erkenntnisse eine Zumischung von externem SO₄ zu den Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aufgrund der Beziehungen von SO₄ zu anderen Parametern und der Zusammensetzung der Gesteine, anderer chemischer Parameter (z.B. Cl, Br, B, Li) sowie der SO₄-Isotopenzusammensetzung mit wenigen Ausnahmen (evtl. Engerfeld, Rheinfelden) ausgeschlossen werden. Quellen für gelöstes SO₄ in Kristallingesteinen beinhalten Fluideinschlüsse und das Porenwasser, die weitergehende Lösung von Sulfidmineralen und die Lösung von Sulfatmineralen. Michard et al. (1996) schliessen eine Herkunft von SO₄ aus Fluideinschlüssen aus, da bei den mikrothermometrischen Flüssigkeitseinschluss-Untersuchungen (z.B. Mullis 1987) keine Hinweise auf SO₄ gefunden wurden. Später produzierte Daten von wässrigen Auszügen an feinst gemahlenem Quarz, wo das Fluid aus den Fluideinschlüssen gelöst wurde, ergaben messbare Konzentrationen von SO₄ in diesen Fluiden (unpubl. Daten H.N. Waber). Solche Auszüge ergeben über alle Einschlussgenerationen gemittelte Werte. Für Quarz aus den Gneisen von Weiach ergibt sich ein SO₄/Cl-Verhältnis von rund 0.08 - 0.11 und für die Granite aus Böttstein, Leuggern und Siblingen ein solches von < 0.08 (Fig. 12-31). Diese Verhältnisse sind niedriger als diejenigen in den Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern, so dass Fluideinschlüsse in der Gesteinsmatrix für diese Grundwässer kaum eine signifikante Quelle für SO₄ darstellen. Diese letzteren Untersuchungen unterstützen also die Interpretation von Michard et al. (1996).



Fig. 12-30: SO₄ vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Daten von jungen Grundwässern aus dem Felslabor Grimsel von Schneeberger (2017) und weiter entwickelten Grundwässern aus dem Gotthard-Basistunnel von Bucher et al. (2012). Für die Probe BOE-22 sind die von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierten Werte angegeben.

Daten über den SO₄-Gehalt im Porenwasser der gering durchlässigen Matrix sind keine vorhanden. Das Porenwasser wird aber aufgrund der unterschiedlichen mineralogischen und chemischen Zusammensetzungen der Kristallingesteine eine gesteinsspezifische Zusammensetzung aufweisen. Da keine Daten über den Modalbestand von Sulfiden (speziell Pyrit) und den S-Gehalt in den Kristallingesteinen vorliegen, muss auf indirekte Evidenzen zurückgegriffen werden. Für das Schwefelsystem wichtige Stoffkonzentrationen im Gestein beinhalten Fe²⁺, Fe³⁺, Ba und Sr. Die Konzentrationen dieser Stoffe nehmen von den granitischen Lithologien in Böttstein, Leuggern und Siblingen zu den (metapelitischen) Gneisen in Leuggern, Kaisten und Weiach und den alkalischen Lithologien in Schafisheim zu (Tab. 12-7). Die pelitische Herkunft und die gegenüber den granitischen Gesteinen um einen Faktor 3 – 3.5 höheren Konzentrationen an FeO (d.h. Fe²⁺) der Gneise lassen vermuten, dass hier Pyrit in gegenüber den granitischen Lithologien erhöhten Gehalten in der Matrix vorkommt, wenngleich auch in den Gneisen ein Grossteil des FeO in silikatischen Mineralen (z.B. Biotit, Hornblende) gebunden sein dürfte. Das Reservoir an mineralisch gebundenem, dem Porenwasser und Grundwasser zur Verfügung stehendem S dürfte aber in den Graniten und Gneisen unterschiedlich sein.



Fig. 12-31: SO₄/Cl vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Der hellgraue Bereich gibt SO₄/Cl-Verhältnisse von Fluiden in Fluideinschlüssen (FI) von Quarz aus den Graniten von Böttstein, Leuggern, Siblingen und den Gneisen von Weiach an (unpubl. Daten H.N. Waber).

Thermodynamisch befindet sich Pyrit nach der vollständigen Sauerstoffzehrung noch nicht im Gleichgewicht und wird weiter durch Grundwasser gelöst. Die Stabilität von Pyrit ist einerseits von der Erniedrigung des Redoxpotenzials und damit dem Erreichen der Reduktion von SO₄ zu HS⁻ abhängig. Andererseits ist die SO₄-Reduktion auch pH-abhängig und verschiebt sich gegen alkalischere pH-Werte in Richtung niedrigerer Redoxpotenziale (Stumm & Morgan 1996, Appelo & Postma 2005). Dem entgegengesetzt ist die Stabilität von Fe²⁺, welche gegen alkalischere pH-Werte in Richtung niedrigerer Redoxpotenziale zugunsten von Fe³⁺ abnimmt. Dabei nimmt die Löslichkeit von Fe³⁺ oberhalb eines pH-Werts von rund 8.5 wieder zu. Somit kann auch unter alkalischen Bedingungen eine Oxidation von Pyrit durch Fe³⁺ stattfinden. Unter sauren Bedingungen ist die Rate der Pyritoxidation durch Fe³⁺ viel höher als diejenige der Oxidation mit O₂ (Williamson & Rimstidt 1994), während für alkalische Bedingungen diese Rate wenig bekannt ist. Bekannt ist aber, dass all diese Oxidationsraten durch mikrobielle Aktivitäten stark beschleu-

nigt werden können (z.B. Nordstrom & Southam 1997). Die Betrachtung der Stabilitäten von HS^{-}/SO_4 und Fe^{2+}/Fe^{3+} und Pyrit muss also neben dem Redoxpotenzial auch in Abhängigkeit des In situ-pH-Werts des Grundwassers erfolgen (vgl. Kap. 12.3 und 12.6.1).

Auf Klüften der Kristallingesteine der Nordschweiz finden sich Pyrit und untergeordnet auch andere Sulfide (Bleiglanz, Zinkblende) und als einziges Sulfatmineral Baryt (BaSO₄). Sowohl Pyrit als auch Baryt kommen in verschiedenen Generationen vor, welche den postmagmatischen metamorphen und hydrothermalen Ereignissen zugeordnet werden (Matter et al. 1988a und b, Peters et al. 1986, 1988, 1989). In den oberflächennahen Zonen weisen Pyrit und Baryt teilweise korrodierte Oberflächen auf, während in grösserer Tiefe die Oberflächen die beiden Minerale keine Lösungserscheinungen mehr zeigen.

Tab. 12-7: Konzentrationen von Fe₂O₃, FeO, Ba und Sr in den verschiedenen Kristallingesteinen.

Bohrung	Tiefe [m]	Hauptlithologie	Fe2O 3 [Gew%]	FeO [Gew%]	Ba [ppm]	Sr [ppm]
	[]					
Böttstein	315 - 1'501	Biotit-Granit	0.7	1.2	347	121
Leuggern	1'387 – 1'689	Biotit-Granit	0.6	1.7	525	126
Siblingen	339 - 1'522	Cordierit-Biotit-Granit	0.9	0.7	373	90
Leuggern	223 - 1'387	(Hbl)-Bio-Plag-Gneis, Metapelite	1.7	3.5	789	176
Kaisten	297 - 1'306	Metapelite, Bio-Plag-Gneis, Amphibolit	2.3	3.1	699	175
Weiach	2'020 - 2'482	(Hbl)-Bio-Plag-Gneis	1.1	4.0	1214	277
Schafisheim	1'490 - 2'006	Syenit, Monzonit, Diorit	2.0	4.9	3615	1193

Mittelwerte aller Gesteine in den Bohrungen, d.h. frische und umgewandelte Hauptlithologie und Ganggesteine. Daten aus Mazurek (1989). Bio: Biotit, Hbl: Hornblende, Plag: Plagioklas.

Balderer et al. (1991a) unterscheiden aufgrund der δ^{34} S-Werte von Pyrit und der $\delta^{34}S_{SO4} - \delta^{18}O_{SO4}$ -Beziehung für Baryt je zwei Generationen dieser Minerale auf Kluftbelägen. Pyrit mit positiven δ^{34} S-Werten von +11 bis +15 ‰ CD wird einer "alten", magmatischen oder hydrothermalen Herkunft zugeschrieben, während solcher mit niedrigen δ^{34} S-Werten von -2.9 bis +1.4 ‰ CD der SO₄-Reduktion zugeschrieben wird, welche möglicherweise mikrobiell katalysiert war. Baryt zeigt unabhängig von der Generation ähnliche $\delta^{34}S_{SO4}$ -Werte zwischen +11.3 und +16.2 ‰ CD, unterscheidet sich aber im $\delta^{18}O_{SO4}$ -Wert in einer "alten" Generation (+8.2 bis +10.8 % VSMOW) und einer "jungen" Generation (+1.2 bis +2.3 % VSMOW). Aufgrund der überlappenden δ^{34} S_{SO4}und $\delta^{18}O_{SO4}$ -Werte des gelösten Sulfats im Grundwasser und S in Pyrit bzw. SO₄ in Baryt (Fig. 12-32) interpretieren Balderer et al. (1991a) eine Herkunft des gelösten SO₄ in den meisten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässer aus Böttstein, Leuggern, Kaisten und Zurzach durch eine Kombination aus Lösung von Pyrit und Baryt und postulieren eine mögliche Löslichkeitskontrolle von gelöstem SO4 durch Baryt. Aufgrund der sehr ähnlichen 834SS04-Werte des gelösten Sulfats schliessen sie einen merkbaren Einfluss von mikrobiell katalysierten Redoxreaktionen aus. Für die Grundwässer aus gering durchlässigen Zonen in grosser Tiefe in Böttstein (1'236 m, Probe BOE-22 bzw. 306/21 nach Balderer et al. 1991a) und Leuggern (923 m, Probe LEU-11b bzw. 306/13) folgern diese Autoren ähnlich wie für die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Schafisheim und Weiach auf eine Mischung aus Grundwasser mit permokarbonem Sulfat. Die Probe BOE-22 wird hier wegen ihrer hohen Kontamination mit Bohrspülung (45 – 50 %; vgl. Pearson 1985) nicht weiter berücksichtigt.





Fig. 12-32: δ³⁴S_{SO4} vs. δ¹⁸O _{SO4} in den Grundwässern aus dem Kristallin.
Bereiche von Baryt in Kristallin und SO₄-Mineralen in Buntsandstein und Rotliegend von Balderer et al. (1991a).

Balderer et al. (1991a) machen keine Betrachtungen über die Fraktionierung der O-Isotope zwischen ^{18/16}O_{SO4, Baryt} und ^{18/16}O_{H2O}. Diese Fraktionierung beträgt für ^{18/16}O_{SO4} in Baryt und ^{18/16}O_{H2O} unter den heutigen Temperaturbedingungen der Grundwässer von ca. 20 – 60 °C rund 28.3 bzw. 19.2 ‰ (Seal II et al. 2000). Die $\delta^{18}O_{H2O}$ -Werte der Na-HCO₃-Typ Grundwässer von Siblingen betragen -11.8 ± 0.2 ‰ VSMOW, diejenigen der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Wässer von Böttstein, Leuggern, Kaisten und Zurzach -10.3 ± 0.3 ‰ VSMOW. Aufgrund der unterschiedlichen $\delta^{18}O_{SO4}$ -Werte in den Grundwässern (Fig. 12-32) ergibt sich, dass bei Formationstemperatur und innerhalb der Unsicherheiten einzig in den NaHCO₃-Typ Grundwässern von Siblingen und dem Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus 923 m Tiefe in Leuggern (Probe LEU-11b) zwischen SO₄ im Wasser und Baryt ein Gleichgewicht in den Sauerstoffisotopengleichgewicht zwischen SO₄ im Wasser und Baryt.

Die $\delta^{34}S_{SO4} - \delta^{18}O_{SO4}$ -Beziehung von gelöstem SO₄ und Baryt ergibt also, dass a) sowohl der "alte" und "junge" Baryt 1 und 2 von Balderer et al. (1991a) auch aufgrund ihrer Isotopensignatur hydrothermalen Ursprungs sind und b) der Hauptteil des gelösten SO₄ in den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Wässern nicht von der Baryt-Lösung stammt. Einzig für die niedrig SO₄-haltigen (127 ± 26 mg/L) Na-HCO₃-Typ Grundwässer von Siblingen und dem hoch SO₄haltigen (3'057 mg/L) Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Leuggern könnte ein Anteil von SO₄ aus Baryt-Lösung vorhanden sein. Michard et al. (1996) diskutieren die Herkunft von gelöstem SO4 und hinterfragen dessen Löslichkeitskontrolle durch Baryt bzw. derjenigen von Ba durch gelöstes SO4 ohne schlüssig zu werden. Letztere Hypothese und damit die Identifikation von gelöstem SO4 als reaktive Komponente ('controlled solute' nach Michard 1982, 1987) kann durch Kombination von Gesteinsdaten, hydrochemischen und isotopischen Daten und thermodynamischen Betrachtungen unterstützt werden. Die Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer weisen mit wenigen Ausnahmen innerhalb der verschiedenen chemischen Typen praktisch konstante SO₄-Konzentrationen (Fig. 12-30), SO₄/Cl-Verhältnisse und gleiche δ^{34} S_{SO4}-, aber unterschiedliche $\delta^{18}O_{SO4}$ -Signaturen des gelösten SO₄ (Fig. 12-32) auf. Diese Sachlage weist für den grössten Anteil von gelöstem SO₄ auf die gleichen Prozesse bzw. die gleiche Herkunft in diesen Grundwässern hin. Die oben dargestellte Interpretation der SO₄-Isotopensystematik deutet auf einen nur sehr geringen Beitrag von SO4 durch die Lösung von Baryt. Dies wird durch die geringe Löslichkeit von Baryt unterstützt. So sind die Grundwässer aus den granitischen Lithologien tendenziell an Baryt leicht übersättigt, während die höher SO4-haltigen Grundwässer aus den Gneis-Lithologien eher im Gleichgewicht oder leicht untersättigt an Baryt sind (Fig. 12-33). Alle Grundwässer weisen sehr niedrige, aber variable Ba-Gehalte zwischen ca. 1×10^{-4} und 1×10^{-3} mmol/L (~ 0.014 – 0.14 mg/L) auf. Entsprechend dem Baryt-Gleichgewicht sind diese in den Na-HCO₃und Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus den granitischen Lithologien tendenziell leicht höher als in den höher SO₄-haltigen Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus den Gneis-Lithologien. Dies ist mitunter eine Folge des grösseren Reservoirs (Tab. 12-7) und der leichteren Verfügbarkeit von Ba in den Gneis-Lithologien. Der Grad des Sättigungszustands von Baryt wird somit durch die variierenden Ba-Konzentrationen in den Grundwässern bestimmt und nicht durch die konstanteren SO₄-Konzentrationen (Fig. 12-33 und 12-34). In den vorliegenden Grundwässern kann die Lösung von Baryt bis zum Gleichgewicht nur rund 10⁻⁴ bis 10⁻³ mmol SO₄ generieren (Fig. 12-33). Dies entspricht weniger als 1 ‰ des in den Grundwässern gelösten SO₄ (Fig. 12-34). Der Hauptanteil des gelösten SO₄ in den Grundwässern muss also durch andere Reaktionen generiert worden sein.

Als einzige sowohl mit der Chemie als auch der Isotopensignatur konsistente Herkunft für den Hauptanteil des gelösten SO₄ in den NaHCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässern ist die nach der Sauerstoffzehrung weitergehende Oxidation von Sulfid bzw. Pyrit. Angetrieben wird diese Oxidation von Pyrit durch die Silikathydrolyse, welche zu zunehmend alkalischen Bedingungen führt. Dies führt zu einer Verschiebung der Stabilität von HS und Pyrit zu niedrigeren Redoxpotenzialen und somit während der Infiltration in grosse Tiefen auch unter O2-freien Bedingungen noch zur Lösung von Pvrit. Wegen der vorhandenen Unsicherheiten bezüglich des Karbonatsystems (vgl. Kap. 12.3.1 und 12.6.1) lässt sich das aber nicht weiter quantitativ belegen. Die chemischen und isotopengeochemischen Parameter weisen aber konsistent auf eine Kristallin-interne Herkunft des gelösten SO4 in den NaHCO3-, Na-[SO4/HCO3/Cl]- und Na-SO4-[HCO3/Cl]-Typ Grundwässern hin. Dies gilt auch für das hoch SO₄-haltige Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus dem gering durchlässigen Intervall aus 923 m Tiefe in Leuggern (Probe LEU-11b), welches in allen Parametern den Trends der anderen Grundwässer desselben Typs folgt. Weniger klar ist die Situation für das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE), welches in den chemischen Parametern zwar vergleichbar ist, bei dem aber keine Isotopendaten vorliegen.





Der graue Bereich zeigt die kumulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand.



Fig. 12-34: Sättigungsindex von Baryt vs. SO₄ bei Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Der graue Bereich zeigt die kumulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand.

In grösserer Tiefe weisen die nicht korrodierten Oberflächen von Pyrit in wasserführenden Zonen darauf hin, dass die heute beprobten Grundwässer ein Gleichgewicht mit Pyrit erreicht haben, obwohl in weniger als 20 % aller NaHCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässer H₂S nachgewiesen werden konnte. Dies dürfte vor allem auf Schwierigkeiten bei der Beprobung zurückzuführen sein. Aufgrund der δ^{34} S-Werte dürften sich zudem einige Pyrite durch mikrobiell induzierte Reduktion von SO₄ in der kürzeren geologischen Vergangenheit gebildet haben (Balderer et al. 1991a).

Die höher mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen und den Bohrungen Schafisheim (ausgenommen Probe SHA-8) und Weiach beschreiben einen Trend, welcher sich mit zunehmender Cl-Konzentration der Meerwasser-Verdünnungslinie nähert (Fig. 12-30). Auf dem gleichen Trend liegen auch die viel geringer mineralisierten Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen. Wiederum mit Ausnahme der Probe SHA-8 weisen all diese Grundwässer gegenüber den anderen Kristllin-Grundwässern signifikant niedrigere SO4/Cl-Verhältnisse auf, welche im Bereich der Verhältnisse von Fluiden aus Fluideinschlüssen liegen (Fig. 12-31). Eine weitere Unterteilung der Na-Cl-Typ Grundwässer ergibt sich aufgrund der $\delta^{34}S_{SO4} - \delta^{18}O_{SO4}$ -Beziehung von gelöstem SO₄ (Fig. 12-32). Die Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen weisen mit zunehmender Mineralisation bzw. Mischungsanteilen von Sedimentgrundwasser zunehmende δ¹⁸O_{SO4}-Werte von 2.8 bis 10.4 ‰ VSMOW auf. Auch in den Na-Cl-Typ Grundwässern aus der Bohrung Schafisheim finden sich solche positiven $\delta^{18}O_{SO4}$ -Werte von 9.6 – 12.1 ‰ VSMOW. Die δ^{34} S_{SO4}-Werte des gelösten SO₄ in den Grundwässern von Bad Säckingen und Schafisheim variieren dabei stärker (9.8 – 18.7 ‰ CD) als in den geringer mineralisierten Grundwässern. Zudem liegt der $\delta^{34}S_{SO4}$ -Wert des Na-Cl-Typ Grundwassers aus 1'571 m Tiefe in Schafisheim (Probe SHA-8) innerhalb der Isotopenzusammensetzung von Sulfatmineralen aus dem mitteleuropäischen Buntsandstein (Fig. 12-32). Im Gegensatz dazu hat das Na-Cl-Typ Grundwasser aus 2'218 m Tiefe in der Bohrung Weiach (Probe WEI-16) eine Isotopenzusammensetzung von gelöstem SO4 wie die Na-SO4-[HCO3/Cl]-Typ Grundwässer von Kaisten und hebt sich damit deutlich von denjenigen aus Bad Säckingen und Schafisheim ab (Fig. 12-32). Die Isotopenzusammensetzung von gelöstem SO4 zeigt also gleich wie die Br/Cl-Verhältnisse (Fig. 12-29) für diese Na-Cl-Typ Grundwässer eine unterschiedliche kristalline Herkunft der gelösten Stoffe an, obwohl die Cl-SO4-Beziehungen denjenigen der Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen und Schafisheim ähnlich sind.

Gelöstes SO₄ in den Na-Cl-Typ Grundwässern von Bad Säckingen und Schafisheim wird generell als von externer Herkunft durch Zumischung von Buntsandstein- bzw. Permokarbon-Grundwasser interpretiert (Balderer et al. 1991a, Schmassmann et al. 1992, Heidinger et al. 2012). Für die Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach ist eine Kristallin-interne Herkunft angezeigt, wie das auch von Michard et al. (1996) interpretiert wurde.

12.6.2.3 Alkalien: Natrium, Kalium, Lithium

Wie die Cl-Gehalte nehmen die Na-Gehalte von den oberflächennahen Grundwässern über die NaHCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ zu den Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässern zu. Bis auf die Na-Cl-Typ Grundwässer überlappen die Na-Gehalte dienenigen von Kristallin-Grundwässern aus dem alpinen Raum, beschreiben mit Cl den gleichen Trend in Richtung höhere Cl-Konzentrationen (Fig. 12-35 oben) und sind typisch für Grundwässer in Kristallingesteinen. Die Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer weisen molare Na/Cl-Verhältnisse von > 1 auf, wobei sich diese mit zunehmendem Cl-Gehalt bzw. Mineralisation dem 1:1-Verhältnis annähern. In den Na-Cl-Typ Grundwässern von Böttstein, Weiach und Bad Säckingen (ausgenommen Probe SÄT3) sind die molaren Na/Cl-Verhältnisse zwar < 1, aber höher als dasjenige von Meerwasser und > 1 in den Wässern von Schafisheim (Fig. 12-35 unten).



Fig. 12-35: Na vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Oben: alle Daten. Daten von jungen Grundwässern aus dem Felslabor Grimsel von Schneeberger (2017) und weiter entwickelten Grundwässern aus dem Gotthard-Basistunnel von Bucher et al. (2012). Unten: saline Wässer bei vergrösserter Skala.

Für die Probe BOE-22 sind die von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierten Werte angegeben.

Porenwasser in der Gesteinsmatrix ist über sehr lange Zeiträume wohl bis heute Na-Cl-dominiert, wie das von den genetisch verbundenen Fluiden in Mineral-Fluideinschlüssen angezeigt wird (Mullis 1987, Timar-Geng et al. 2006, Baatasogt et al. 2007, Dresmann et al. 2010). Wie für die Cl-Konzentrationen im Grundwasser (s. oben) zeigt die Zunahme der Na-Gehalte und die Annäherung der Grundwasserzusammensetzung an das molare Na/Cl-Verhältnis von 1 somit die mit der Verweilzeit zunehmende Komponente von Porenwasser aus der Gesteinsmatrix. Würde nur diese Komponente die Na-Konzentration in den Grundwässern kontrollieren und Na somit ein "mobile solute" sein, müsste die Zunahme in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 vor sich gehen.

Michard et al. (1996) folgern aufgrund der Mineralstabilitäten von Quarz, Albit, K-Feldspat, Kaolinit, Chlorit, Prehnit oder (in den Gesteinen nicht beobachtetem) Laumontit und Calcit auf eine Kontrolle von Na durch Albit und von K durch die Lösung von K-Feldspat. Nicht erwähnt wird dabei die Möglichkeit einer zusätzlichen Kontrolle von Na und K durch Kationenaustausch in den vertonten, wasserführenden Zonen. Die Kontrolle von Na und K durch Feldspatlösung lässt sich auch mit der Abhängigkeit dieser Reaktion von der Temperatur überprüfen. Dafür etablierten Arnórsson et al. (1983) und Michard (1991) eine empirische Beziehung zwischen der Temperatur und dem molaren Na/K-Verhältnis in geothermalen Grundwässern aus kristallinen Gesteinsumgebungen. Michard et al. (1996) folgern aufgrund dieser Beziehung, dass die Na-Cl-Typ Grundwässer von Böttstein und Weiach den Gleichgewichtszustand mit den Feldspäten in den Gesteinen dieser Lokalitäten erreicht haben (Fig. 12-36). Demgegenüber sind die Na-Cl-Typ Grundwässer von Schafisheim und Bad Säckingen noch unterschiedlich weit vom Gleichgewichtszustand entfernt. Dies ist im Einklang mit den Unterschieden in der Chemie und Isotopie der Na-Cl-Typ Grundwässer von Böttstein und Weiach und denjenigen von Schafisheim und Bad Säckingen, welche konsistent für die Ersteren eine Kristallin-interne Entwicklung anzeigen und für die letzteren eine Mischung mit sedimentären Grundwässern. Die niedrigen Na/K-Verhältnisse der Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen sind dabei ein Resultat der heute auftretenden Drei-Komponenten-Mischung von salinem Wasser aus den permischen Sedimenten, entwickeltem Grundwasser aus dem Kristallin und rezenter Direktinfiltration in das Kristallin (Heidinger et al. 2012).

Entsprechend den Na/K-Verhältnissen sind auch einige der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ zu den Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus Leuggern nahe dem Gleichgewicht mit dem Gestein (Fig. 12-36). Grundwasser der Proben LEU-11b und LEU-26 hat gegenüber den anderen Grundwässern aus Leuggern einen rund 2 - 4 mal so hohen Cl-Gehalt und weist somit einen höheren Anteil von (equilibriertem) Porenwasser aus der Gesteinsmatrix auf. Den Grundwässern LEU-11b, LEU-20 und LEU-26 ist zudem gemeinsam, dass sie im Unterschied zu den anderen Grundwässern des gleichen Typs alle aus gering durchlässigen Zonen (K: $< 7 \times 10^{-10}$ m/s) stammen. Die mittleren Verweilzeiten dieser Grundwässer unterscheiden sich nicht gross von denjenigen der anderen Grundwässer derselben chemischen Typen und liegen im Bereich von einigen 10⁵ Jahren (Kap. 12.5). Der unterschiedlich angezeigte Gleichgewichtszustand könnte hier deshalb auch noch in Zusammenhang mit dem unterschiedlichen Gesteins/Wasser-Verhältnis und der Zugänglichkeit zu reaktiven Mineraloberflächen in diesen gering durchlässigen Zonen stehen.

Ähnlich wie Na werden auch K und Li durch Mineralreaktionen, dem Austausch mit dem Porenwasser in der Gesteinsmatrix und Mischung mit extern (sedimentär) generiertem Grundwasser bestimmt. In Bezug auf die Cl-Konzentration und innerhalb der Erdalkalien selbst ergeben sich dabei stets die gleichen Muster von den oberflächennahen Grundwässern über die Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ zu den stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässern. Einerseits beschreiben die Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässer aus Siblingen, Böttstein, Leuggern und Kaisten einen Trend. Ein anderer Trend wird von den oberflächennahen Na-HCO₃- und Na[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwässern von Bad Säckingen zu den Na-Cl-Typ Grundwässern von Bad Säckingen und Schafisheim beschrieben. Das Na-Cl-Typ Grundwasser SHA-8 aus dem Biotit-Granit aus 1'571 m Tiefe in der Bohrung Schafisheim nimmt dabei wie in der Beziehung von SO₄ und Cl (Fig. 12-30) teilweise eine Mittelstellung ein. So liegt dieses Grundwasser bezüglich Na und K eher auf der durch die reinen Kristallin-Grundwässer vorgegebenen Linie (Fig. 12-37), während sie bezüglich Li und Cl (Fig. 12-38) auf der Trendlinie der Mischwässer von Bad Säckingen und dem tieferen Na-Cl-Typ Grundwasser SHA-10 aus den alkalischen Gesteinen der Bohrung Schafisheim liegt.



Fig. 12-36: Na/K (molar) vs. Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin. Modifiziert nach Michard et al. (1996); emprische Na/K-Geothermometer von Arnórsson et al. (1983) und Michard (1991).



Fig. 12-37: K vs. Na in den Grundwässern aus dem Kristallin. Für die Probe BOE-22 sind die von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierten Werte angegeben.



Fig. 12-38: Li vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Daten von jungen Grundwässern aus dem Felslabor Grimsel von Schneeberger (2017) und weiter entwickelten Grundwässern aus dem Gotthard-Basistunnel von Bucher et al. (2012).

Als Konsequenz der angezeigten langen Verweilzeiten und dem Angleichen an ein Gleichgewicht mit der Mineralogie der Gesteine reflektiert die Zusammensetzung der Grundwässer auch die Unterschiede in der Gesteinszusammensetzung. Mit Cl als Indikator für den Reaktionsfortschritt bzw. die Zunahme von equilibriertem Porenwasser aus der Gesteinsmatrix ergeben sich für die Na/K-Verhältnisse gesteinsspezifische Trendlinien (Fig. 12-39). So wird ein Trend durch die in Cordierit-Biotit-Graniten auftretenden, etwas jüngeren oder ähnlich alten Na-HCO3-Typ Grundwässer aus der Bohrung Siblingen und den vor allem in Biotit-Plagioklas-Gneisen vorkommenden Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus der Bohrung Leuggern beschrieben. In den gleichen Trend fügt sich auch das geothermale Wasser von Waldshut-Tiengen ein. Eine andere Trendlinie wird durch die Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwässer aus den verschiedenen Graniten der Bohrungen Böttstein und Leuggern in Richtung Na-Cl-Typ Grundwasser aus der Bohrung Böttstein angezeigt, welches sich mit dem Gestein im Gleichgewicht befindet. Die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Gneisen in der Bohrung Kaisten könnten sowohl diesem Trend angehören oder aber einen solchen in Richtung der ebenfalls equilibrierten Na-Cl-Typ Grundwässer in den Cordierit-Biotit-Plagioklas-Gneisen der Bohrung Weiach beschreiben, auf welchem auch das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden, Probe RHE) zu liegen kommt (Fig. 12-39). In Übereinstimmung mit der Beziehung zwischen Na/K-Verhältnis und Formationstemperatur (Fig. 12-36) heben sich die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen und Schafisheim auch in der Beziehung zwischen Na/K-Verhältnis und Cl-Gehalt von all diesen Trends ab (Fig. 12-39) und weisen auf eine Entwicklung durch Mischung mit externen, sedimentär generierten Grundwässern hin.

Die Konzentrationen von Li und die Li/Cl-Verhältnisse in den Na-HCO₃-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]und Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässern sind vergleichbar mit solchen in Grundwässern aus kristallinen Gesteinen im Gotthard- und Grimselgebiet und heben sich von den durch Mischung mit externem Grundwasser geprägten Na-Cl-Typ Grundwässern von Bad Säckingen und Schafisheim ab (Fig. 12-38). Hauptquellen für Li in Kristallingesteinen sind Kalifeldspat, Glimmer und mafische Minerale, wobei die Konzentrationen in nicht vollständig equilibriertem Kristallin-Grundwasser unter anderem durch eine angezeigte Kontrolle durch sekundären Kaolinit (Wanner et al. 2017) meist geringer als ca. 0.2 mmol/L sind. Demgegenüber weisen sedimentär generierte Grundwässer besonders mit evaporitischem Einfluss rasch deutlich höhere Li-Konzentrationen von einigen mmol/L auf. In den Kristallin-Grundwässern der Nordschweiz zeigen die Li-Konzentrationen neben der Beziehung mit Cl als Indikator für den Reaktionsfortschritt bzw. die Zunahme von equilibriertem Porenwasser aus der Gesteinsmatrix (Fig. 12-38) auch eine Abhängigkeit von den K-Konzentrationen (Fig. 12-40), aber keine von den Mg-Konzentrationen an. Auch hier weisen die Kristallin-intern generierten Grundwässer einen anderen Trend auf als die Mischungen mit sedimentären Komponenten, indem die Na-HCO3-, Na-SO4-[HCO3/Cl]- und Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässer bei niedrigeren K-Gehalten höhere Li-Konzentrationen erreichen. Die equilibrierten Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässer von Weiach haben dabei bei höheren Cl-gehalten niedrigere Li- und K-Gehalte als die Na-Cl-Typ Grundwässer mit sedimentären Komponenten, welche sich noch nicht im Gleichgewicht mit dem Kristallingestein befinden.



Fig. 12-39: Na/K (molar) vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin. Für die Probe BOE-22 sind die von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierten Werte angegeben.



Fig. 12-40: Li vs. K in den Grundwässern aus dem Kristallin. Gestrichelte Linien geben mögliche Entwicklungstrends für reine Kristallin-Grundwässer (schwarz) und Mischwässer mit sedimentärer Komponente (rot) an.

12.6.2.4 Silizium

In Kristallingestein infiltrierendes Grundwasser erhält seine Si-Konzentration aus der Lösung von Quarz und der Alumosilikat-Hydrolyse. Dabei wird das Gleichgewicht mit Chalcedon oder Quarz schon nach kurzer Verweilzeit (wenige Jahre) und relativ kurzen Fliesswegen erreicht (z.B. Kilchmann et al. 2004, Schneeberger et al. 2017).

Für die meisten Grundwasserproben aus dem Kristallin der Nordschweiz berechnet sich aufgrund der analytischen Daten und der für die tiefen Grundwässer aus Bohrloch-Logs abgeleiteten Formationstemperaturen eine Übersättigung mit Quarz, welche ausserhalb der Unsicherheit der thermodynamischen Daten liegt (Fig. 12-41). Michard et al. (1996) vergleichen die gemessenen Si-Gehalte mit den experimentell für das System $SiO_2 - H_2O$ erarbeiteten Gleichgewichtsbeziehungen von Chalcedon und Quarz als Funktion der Temperatur. Da in dieser Beziehung sowohl die oberflächennahen als auch viele Tiefengrundwässer aus dem Kristallin näher dem Gleichgewicht mit Chalcedon als demjenigen von Quarz sind (Fig. 12-42), schliessen diese Autoren auf eine Löslichkeitskontrolle von gelöstem Si in den Grundwässern vorwiegend durch Chalcedon.

Auf offenen Klüften und in wasserführenden Zonen tritt Quarz in mehreren Generationen auf (vgl. Matter et al. 1988a und b, Peters et al. 1986, 1988, 1989). Ältere, hydrothermale Generationen von Quarz weisen teilweise Korrosionserscheinungen auf und werden auch von Baryt und Calcit überwachsen. Die jüngste Generation von Quarz ist feinkörnig, idiomorph und nicht korrodiert. Diese Quarze reflektieren die post-hydrothermale Geschichte der Grundwässer und weisen darauf hin, dass zumindest in Tiefen von mehr als 100 m im Kristallin das im Grundwasser gelöste Si durch Quarz kontrolliert wird. Chalcedon wurde als Kluftmineral nicht berichtet.

Die für die Mehrheit der Kristallin-Grundwässer modellierte Übersättigung mit Quarz hat für die verschiedenen Grundwässer unterschiedliche Gründe. Unsicherheiten in den thermodynamischen Daten dürften dabei keine Rolle spielen, da in der jüngeren Vergangenheit speziell die Daten für Quarz mehrfach experimentell mit den nahezu gleichen Ergebnissen erhoben wurden (z.B. Rimstidt 1997, Gunnarsson & Arnórsson 2000) und diese Daten in der Nagra/PSI Thermodynamischen Daten Datenbank vorhanden sind.

Ein Grund für die modellierte Übersättigung mit Quarz kann in der Probenbehandlung und Analytik liegen. Für die Bestimmung von Si im Grundwasser wurden die Proben vorgängig nicht behandelt oder mit Membran-filtriert (0.45 μ m Filter). Die im Wasser vorhandene Kieselsäure wurde im Labor durch einen Säureaufschluss depolymerisiert und Si mit Ammoniummolybdat komplexiert und photometrisch analysiert (Kussmaul & Antonsen 1985). An den unbehandelten Proben wurde die gesamte Kieselsäure bestimmt und an der Membran-filtrierten Probe die gelöste Kieselsäure. Nachweisgrenze und Präzision der Methode werden mit 0.3 mg/L H₂SiO₃ angegeben.

Für die oberflächennahen [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ Quellwässer liegen aus den 1980er Jahren nur direkt gemessene Si-Konzentrationen und keine Analysen von Membran-filtrierten Proben vor. Eine Überschätzung der Si-Konzentration wegen kolloidal anwesendem Si kann für diese Proben somit nicht ausgeschlossen werden und würde die modellierte Übersättigung sowohl mit Quarz als auch mit Chalcedon erklären.

Auch für die gleich alten Daten der Na-HCO₃-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer liegen nur teilweise Si-Analysen von Membran-filtrierten Proben vor. Der Unterschied zwischen normal und Membran-filtriert kann dabei bis zu 30 % in der Si-Konzentration ausmachen. So dürfte auch für viele der Tiefengrundwässer kolloidal vorhandenes Si für die scheinbare Übersättigung mit Quarz verantwortlich sein.
Ein weiterer Grund ist die Unkenntnis der genauen In situ-Temperatur für viele Proben. Für die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Zurzach und Engerfeld (Rheinfelden) und die [Ca/Mg]-Na-HCO₃-, Na-[Ca/Mg]-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen liegen nur an der Oberfläche gemessene Temperaturen und keine In situ-Temperaturen vor. Aufgrund der ausgeprägten Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Si (vgl. Fig. 12-42) hat dies sicher einen Einfluss und die In situ-Temperaturen dieser Grundwässer sind höher als die an der Oberfläche gemessenen.

Auch die Unsicherheit bezüglich des In situ-pH-Werts der Grundwässer hat einen Einfluss auf die Berechnung des Gleichgewichts mit Quarz wegen der pH-abhängigen Löslichkeit von Si. Besonders in den Na-HCO₃-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern hängt der Grad der Quarz-Übersättigung vom pH-Wert bei Calcit-Gleichgewicht ab (Fig. 12-43). Die Abhängigkeit des Grads der Quarz-Übersättigung vom pH-Wert ist dabei deutlicher als von der verwendeten Formationstemperatur (Fig. 12-41). Die Behandlung des Karbonatsystems hat also Konsequenzen auf die Modellierung von Gleichgewichtsbeziehungen anderer Minerale als der Karbonate.

Im Einklang mit den petrographischen Beobachtungen kann ausgesagt werden, dass in den Kristallin-Grundwässern der Nordschweiz gelöstes Si einer Löslichkeitskontrolle durch Quarz unterworfen ist. Die geochemisch modellierte Quarz-Übersättigung ist auf Artefakte während der Beprobung bzw. analytische Unsicherheiten und die Unkenntnis der genauen In situ-Werte von pH und Temperatur zurückzuführen.



Fig. 12-41: Sättigungsindex von Quarz vs. Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin.

SI_{Quarz} mit der vollständigen Analyse und Nagra/PSI TDB modelliert (Hummel et al. 2002).



Fig. 12-42: Si vs. Formationstemperatur in den Grundwässern aus dem Kristallin. Modifiziert nach Michard et al. (1996). Gleichgewichtsbeziehungen für Quarz von Linie 1: Truesdell (1975), Linie 2: Rimstidt (1997), Linie 3: Gunnarsson & Arnórsson (2000) und für Chalcedon von Fournier & Potter (1982).



Fig. 12-43: Sättigungsindex von Quarz vs. pH-Wert bei Calcit-Gleichgewicht in den Grundwässern aus dem Kristallin.

SI Quarz mit der vollständigen Analyse und Nagra/PSI TDB modelliert (Hummel et al. 2002).

Neben Quarz scheint Si auch bei der Neubildung von Kaolinit unter heutigen Bedingungen konsumiert zu werden, wie das z.B. im Kristallin von Kaisten durch ein scheinbares Sauerstoffisotopengleichgewicht zwischen Kaolinit und Grundwasser angedeutet wird (z.B. Peters et al. 1988). Geochemisch kann dies wegen der oben ausgeführten Unsicherheiten nicht weiter unterstützt werden, obwohl für die Tiefengrundwässer mit den verfügbaren Daten von gelöstem Aluminium eine Übersättigung mit Kaolinit modelliert wird.

12.6.2.5 Erdalkalien: Calcium, Magnesium

Calcium wird während der Infiltration vor allem durch die Lösung von Calcit und Plagioklas bestimmt. Da Calcit nicht häufig vorhanden ist und Plagioklas eine langsame Lösungskinetik aufweist, sind die oberflächennahen [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ Quellwässer noch an Calcit untersättigt. Mit zunehmender Verweilzeit führt die weiter fortschreitende Hydrolyse von Alumosilikaten zu einer Erhöhung des pH-Werts und einer weitergehenden Zufuhr von Ca aus der Lösung von Plagioklas und anderen Ca-führenden Alumosilikaten. Als Folge wird Calcit-Gleichgewicht erreicht und es kommt zur Ausfällung von Calcit unter heutigen Bedingungen.

Mit den vorhandenen Unsicherheiten in der Bestimmung des Karbonatsystems (vgl. Kap. 12.3.1 und 12.6.1) sind diese Prozesse rein geochemisch nicht exakt nachvollziehbar. Unterstützt werden sie aber durch die O- und C-Isotopensystematik zwischen Calcit auf Klüften und in wasserführenden Zonen den beprobten Grundwässern. Pearson & Balderer (1991) berechnen für die O- und C-Isotope zwischen frischem, nicht-korrodiertem Calcit in wasserführenden Zonen und den Na-SO₄-[HCO₃/Cl]- und Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern in den Bohrungen Böttstein, Kaisten und Leuggern ein Gleichgewicht und folgern, dass diese Calcite aus den beprobten Grundwässern gebildet wurden. In den Gesteinen dieser Lokalitäten ist die O- und C-Isotopenzusammensetzung der jüngsten Generation von Calcit auf offenen Strukturen über die gesamten Tiefenintervalle erstaunlich konstant.

Ein etwas anderes Bild ergibt sich für Calcit auf offenen Strukturen in der Bohrung Siblingen. Hier weisen die O- und C-Isotope von Calcit bis rund 1'000 m Tiefe eine grössere Streuung auf, welche nicht eindeutig auf Gleichgewicht mit dem heute beprobten Na-HCO₃-Typ Grundwasser schliessen lässt (Nagra 1992). Unterhalb 1'000 m sind die Na-HCO₃-Typ Grundwässer dann im Isotopengleichgewicht mit Calcit auf offenen Strukturen.

Auch die tief gelegenen Na-Cl-Typ Grundwässer in Schafisheim und Weiach sind im oder nahe am O- und C-Isotopengleichgewicht mit Calcit auf offenen Strukturen, wobei hier eine grössere Streuung der Daten von Calcit vorliegt als in den anderen Lokalitäten (Pearson & Balderer 1991). Für die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen liegen keine solche Daten vor.

Die petrographischen Evidenzen zusammen mit der Systematik der C- und O-Isotope weisen somit darauf hin, dass in den Kristallin-Grundwässern die Ca-Konzentration durch Calcit kontrolliert wird, wodurch die niedrigen Konzentrationen von generell < 1 mmol/L in den Na-HCO₃-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]- und Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern von Böttstein, Leuggern, Kaisten und Siblingen erklärt werden können. Höhere Ca-Konzentrationen werden erst beim Erreichen des Gleichgewichts mit dem Gestein (Na-Cl-Typ von Weiach) und vor allem bei der Mischung mit sedimentär generiertem Grundwasser erreicht (Na-Cl-Typ Grundwasser aus Schafisheim und Bad Säckingen und Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwasser aus Bad Säckingen).

Magnesium stammt in den Kristallin-Grundwässern vorwiegend aus der Lösung von Cordierit und mafischen Mineralen wie Biotit und Hornblende und ist somit abhängig von der Mineralogie der durchflossenen Gesteine. Die Mg-Gehalte reflektieren diese Abhängigkeit, sind sie doch in den Na-HCO₃-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]- und Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern am niedrigsten in den granitischen Lithologien von Böttstein und Leuggern $(1.1 \pm 0.6 \times 10^{-2} \text{ mmol/L})$, intermediär in den Cordierit-führenden Biotit-Graniten von Leuggern und Siblingen $(5.9 \pm 2.6 \times 10^{-2} \text{ mmol/L})$ sowie am höchsten in den Gneisen von Leuggern und Kaisten $(4.3 \pm 3.9 \times 10^{-2} \text{ mmol/L})$. Aufgrund der unterschiedlichen Reaktionskinetik der Mg-führenden Mineralphasen und dem noch nicht erreichten Gleichgewichtszustand der Grundwässer ergeben sich zwischen Mg und anderen gelösten Stoffen keine Korrelationen in den verschiedenen Wasser-

zwischen Mg und anderen gelösten Stoffen keine Korrelationen in den verschiedenen Wassertypen. In diesen Grundwässern ist keine Löslichkeitskontrolle von Mg angezeigt. Eine solche scheint aber aufgrund der sehr geringen Mg-Gehalte $(0.4 - 1.6 \times 10^{-2} \text{ mmol/L})$ für die sonst stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach vorhanden. Die starke Untersättigung mit Dolomit und Magnesit schliesst aber eine Löslichkeitskontrolle von Mg durch Karbonatminerale in diesen Grundwässern aus.

Deutlich höhere Mg-Konzentrationen weisen die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Schafisheim und Bad Säckingen (0.25 - 1.2 mmol/L) und die Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen (1.1 - 1.6 mmol/L) auf, welche eine Mischung mit einer sedimentär generierten Komponente darstellen. In diesen Grundwässern ist der Hauptanteil von Mg auf die sedimentär generierte Komponente zurückzuführen, während der in den Kristallingesteinen generierte Anteil an Mg untergeordnet ist. Die Na-Cl-Typ Grundwässer von Schafisheim sind dabei im oder nahe dem Gleichgewicht mit Dolomit, während diejenigen von Bad Säckingen deutlich untersättigt sind.

12.6.2.6 Erdalkalien: Barium, Strontium

Barium und Strontium werden vor allem bei der Lösung von Feldspäten, Glimmern und auch mafischen Mineralen freigesetzt. Ein Gleichgewicht mit Baryt ist teilweise schon in den oberflächennahen [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ Quellwässern und in allen tiefen Kristallin-Grundwässern erreicht (Fig. 12-33 und 12-34). In allen Kristallin-Grundwässern unterliegt Ba somit einer Löslichkeitskontrolle durch Baryt und die Ba-Konzentration wird durch diejenige von gelöstem SO₄ bestimmt (vgl. oben). Aufgrund der höheren SO₄-Gehalte haben deshalb die Na-Cl-Typ Grundwässer mehrheitlich höhere Ba-Gehalte als die anderen Grundwässer mit deutlich niedrigeren SO₄-Gehalten (Fig. 12-33). Die Löslichkeitskontrolle von Ba durch Baryt ist konsistent mit dem Auftreten von idiomorphem Baryt als späte Phase in wasserführenden Zonen und mit der S- und O-Isotopenzusammensetzung von gelöstem SO₄ und Baryt (Balderer et al. 1991a).

In den Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern von Böttstein, Zurzach und Leuggern und je einem Na-Cl-Typ Grundwasser von Weiach (WEI-14) und Schafisheim (SHA-8) wird mit den vorliegenden Daten eine Übersättigung mit Baryt ausserhalb der normalen Unsicherheit modelliert (Fig. 12-33 und 12-34). Dies dürfte in Zusammenhang mit dem Auftreten von Baryt als Ba-Sr-Mischkristall zusammenhängen. In Böttstein kann die SrSO₄-Komponente in Baryt auf offenen Klüften bis zu 20 Mol-% (Peters et al. 1986) und in Leuggern bis zu 8 Mol-% (Peters et al. 1989) ausmachen. Die für die Modellierung der Gleichgewichtsbeziehung zwischen Baryt und Grundwasser verwendete Gleichgewichtskonstante gilt aber für das reine BaSO₄-Endglied.

Strontium zeigt ähnlich wie Ba eine enge Beziehung zum gelösten SO₄. Aufgrund der grösseren Löslichkeit von sekundärem Cölestin (SrSO₄) ergeben sich aber deutliche Unterschiede zwischen den Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-, Na-SO₄-[HCO₃/Cl]- und Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässern von Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen, Weiach und Zurzach und den Na-Cl-Typ Grundwässern von Bad Säckingen und Schafisheim mit einer sedimentären Komponente. In den beiden Gruppen erfolgt die Entwicklung in Richtung Cölestin-Gleichgewicht aufgrund der unterschiedlichen Sr/SO₄-Verhältnisse entlang verschiedener Reaktionspfade (Fig. 12-44 und 12-45). Bei den jeweils höchsten SO₄-Konzentrationen wird in beiden Gruppen das Gleichgewicht mit Cölestin gerade erreicht. In den Na-SO₄-[HCO₃/Cl]- und Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässern von Leuggern und Böttstein ist dies in zwei Proben (LEU-11B und BOE-22) aus sehr gering durchlässigen Intervallen der Fall sowie im Na-Cl-Typ Grundwasser von Schafisheim bei Probe SHA-8 aus 1'571 m Tiefe. In diesen Fällen weist die Beziehung zwischen Sr und SO₄ darauf hin, dass die Sr-Konzentration via Cölestin-Gleichgewicht durch die SO₄-Konzentration bestimmt wird. Als Kluftmineral wurde Cölestin einzig auf Klüften in den kristallinen Gesteinen von Schafisheim identifiziert (Matter et al. 1988b), was das Erreichen des Cölestin-Gleichgewichts in diesen Na-Cl-Typ Grundwässern unterstützt.



Fig. 12-44: Sättigungsindex von Cölestin vs. Sr in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Der graue Bereich zeigt die kumulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand. Für die Probe BOE-22 ist für die Sr-Konzentration der von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierte Wert dargestellt.

Die 87Sr/86Sr-Verhältnisse der Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwässer aus den Graniten von Böttstein und Leuggern liegen bei niedrigen Sr-Gehalten in einem sehr engen Bereich und verweisen damit auf die gleiche Herkunft von Sr aus dem Gestein (Fig. 12-46). In den Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus den Gneis-Lithologien von Leuggern und Kaisten ergibt sich eine positive Korrelation zwischen den Sr-Isotopenverhältnissen und den Sr-Konzentrationen, was den Reaktionsfortschritt der Lösung von Alumosilikaten reflektiert. Bei höheren Sr-Gehalten haben die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Weiach und Bad Säckingen ähnliche 87Sr/86Sr-Verhältnisse wie die geringer mineralisierten Kristallin-Grundwässer. Der vorhandene Datensatz ist zu klein, um die Herkunft von Sr in den Kristallin-Grundwässern eindeutig zuzuordnen. Die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse der Na-[SO4/HCO3/Cl]-, Na-SO4-[HCO3/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässer in Böttstein, Leuggern, Kaisten, Weiach und Bad Säckingen sind niedriger als diejenigen der Gesteine, aus welchen sie beprobt wurden (87 Sr/ 86 Sr = 0.7239 – 0.8239; Matter et al. 1991) mit Ausnahme von Weiach, wo für den Biotit-Plagioklas Gneis ein niedriges ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis von 0.7144 analysiert wurde. Hydrothermale Kluftfüllungen zeigen ein grosses Spektrum im ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis, welches von Werten > 0.8014 für Illit zu solchen von 0.7099 – 0.7170 für frühen Calcit und Baryt reichen. Die Herkunft von Strontium in den Na-[SO4/HCO3/Cl]- und Na-SO4-[HCO3/Cl]-Typ Grundwässern

mit niedrigen Konzentrationen (Sr = $0.3 - 1.7 \times 10^{-2}$ mmol/L) und in den Na-Cl-Typ Grundwässern von Weiach mit moderaten Konzentrationen (Sr = $5.3 - 7.8 \times 10^{-2}$ mmol/L) dürfte aufgrund des ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisses zu einem grossen Teil auf die bei der Infiltration stattfindende Lösung von hydrothermalem Calcit zurückzuführen sein. Mit zunehmender Verweilzeit der Grundwässer werden die Konzentrationen dann langsam durch Lösung von Alumosilikaten moderat erhöht. Die sehr ähnlichen ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus Böttstein, Leuggern und Kaisten weisen dabei auf eine ähnlich weit fortgeschrittene Entwicklung in Richtung Gleichgewicht mit dem Gestein hin, wie das auch durch andere Parameter angezeigt wird. Das niedrigere ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis im Na-Cl-Typ Grundwasser von Weiach weist demzufolge auf eine fortgeschrittenere Entwicklung in Richtung Gleichgewicht mit dem Gestein hin, solltung Gleichgewicht mit dem gesamten Gestein hin, wie das auch durch das Na/K-Verhältnis angezeigt ist (s. oben).



Fig. 12-45: Sättigungsindex von Cölestin vs. SO₄ in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Der graue Bereich zeigt die kumulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand. Für die Probe BOE-22 ist für die SO₄-Konzentration der von Pearson (1985) für ca. 45 % Bohrspülungskontamination korrigierte Wert dargestellt.

Je ein sekundärer, tieftemperierter Calcit und Baryt auf offenen Klüften in Leuggern und Kaisten weisen ein ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis von 0.7170 und 0.7175 auf, welches mit denjenigen der Grundwässer überlappt (Fig. 12-46). Wie die Gleichgewichtsbeziehungen und die C- und O-Isotope von Calcit zeigen also auch die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse von Calcit und Baryt auf offenen Klüften, dass diese Minerale aus den heutigen Grundwässern gebildet wurden.

Ein signifikant niedrigeres ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis weist das Na-Cl-Typ Grundwasser der Probe SHA-8 von Schafisheim aus 1'571 m Tiefe auf (Fig. 12-46). Daten über die dort vorhandenen Gesteine und Kluftminerale liegen keine vor. Das Na-Cl-Typ Grundwasser ist aber als einziges im Gleichgewicht mit Cölestin und dürfte aufgrund der hohen Sr-Konzentration (0.13 mmol/L) und der Sr-SO₄-Cl-Beziehung mehrheitlich Sr aus einer externen, sedimentären Quelle haben.



Fig. 12-46: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. Sr in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Der graue Bereich zeigt den Bereich von je einem Calcit und Baryt auf offenen Klüften in den Gesteinen von Leuggern und Kaisten an (Daten von Matter et al. 1991).

12.6.2.7 Fluorid

Von den oberflächennahen zu den tiefen Kristallin-Grundwässern zeigt gelöstes F zusammen mit Ca zwei unterschiedliche Trends (Fig. 12-47). Ein Trend verbindet die [Ca/Mg]-Na-HCO₃-Typ Quellwässer mit den Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern, wobei die Konzentrationen von F und Ca zuerst zunehmen und dann F unter gleichzeitiger Abnahme von Ca weiter zunimmt. Dies widerspiegelt die typische Entwicklung von Kristallin-Grundwässern, in welcher zuerst Fluorit und Calcit gelöst werden. Unter Abschluss der Atmosphäre wird entlang des Fliesswegs gelöstes CO₂ durch die Alumosilkat-Hydrolyse konsumiert, es stellen sich alkalische Bedingungen ein, das Grundwasser erreicht Gleichgewicht mit Calcit und es kommt zur Ausfällung von Calcit. Die Abnahme der Ca-Konzentration im Grundwasser führt zu einer weitergehenden Lösung von Fluorit oder anderen F-haltigen Mineralen (z.B. Apatit, Biotit) und zu einer weiteren Erhöhung der F-Konzentration im Grundwasser bis zur Sättigung mit Fluorit. In den meisten Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässern ist ein Gleichgewicht mit Fluorit erreicht und diese Reaktionen sind abgeschlossen (Fig. 12-48).



Fig. 12-47: F- vs. Ca in den Grundwässern aus dem Kristallin. Gestrichelte Linien geben typische Trends in reinen Kristallin-Grundwässern (schwarz) und solchen mit einer sedimentären Komponente (rot) an.



Fig. 12-48: Sättigungsindex von Fluorit vs. Ca in den Grundwässern aus dem Kristallin. Der graue Bereich zeigt die kummulierte Unsicherheit für den Gleichgewichtszustand.

Der andere Trend wird durch die schwach mineralisierten Na-[Ca/Mg]-Cl- und stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen angezeigt, entlang welchem auch die stark mineralisierten Grundwässer unterschiedlichen Typs aus Leuggern und Engerfeld (Rheinfelden) zu liegen kommen (Fig. 12-47). In diesen Grundwässern führen die unterschiedlichen Proportionen der sedimentären Grundwasserkomponente mit erhöhter Ca-Konzentration bei deutlich niedrigeren F-Konzentrationen durch die Mischung zu einer initialen Übersättigung mit Fluorit, wie das für das Grundwasser aus der Bohrung Stammelhof (bzw. Fridolinquelle, Probe SÄS) und Engerfeld (Rheinfelden) angezeigt wird (Fig. 12-48). Im Verlauf der Entwicklung dürfte sich hier dann durch Ausfällung von Fluorit ein Gleichgewicht einstellen.

Die übrigen Na-Cl-Typ Grundwässer mit einer sedimentären Komponente (Bad Säckingen Tiefenbrunnen Probe SÄT3, Schafisheim Probe SHA-10) und die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Weiach (Fig. 12-47) kommen zwischen diese beiden Reaktionspfade zu liegen. Hier spielen einerseits der Mischungsanteil der sedimentären Komponente mit einem erhöhten Ca/F-Verhältnis und andererseits die Verweilzeit der Hauptkomponente und damit die weitergehende Lösung von Ca- und F-führenden Alumosilikaten die bestimmende Rolle. Je nach Reaktionsfortschritt der einzelnen Komponenten und dem Mischungsverhältnis ist dabei ein Gleichgewicht mit Fluorit bereits erreicht oder nicht.

12.6.2.8 Bor

Erhöhte Gehalte von B finden sich vor allem in Glimmern, Tonmineralen (v.a. Illit) verbunden mit organischem Material. In Salzseen wird B angereichert und Tone im Verbund mit Salzseen haben gegenüber marinen und brackischen Tonen erhöhte B-Gehalte. Die Kristallingesteine der Nordschweiz weisen unterschiedliche B-Gehalte auf, welche einerseits auf den Grad der Vertonung und andererseits auf den magmatisch-metamorphen Ursprung der Gesteine zurückzuführen sind. So zeigen vertonte Granite und Kakirite von Böttstein deutlich höhere B-Gehalte (51 – 99 ppm) als frischer Granit (11 – 14 ppm; Peters et al. 1986) und die alkalische Syenit-Diorit-Monzonit-Serie in Schafsheim generell noch niedrigere B-Gehalte (< 2 - 12 ppm; Matter et al. 1988b).

In den Kristallin-Grundwässern steigen die B-Konzentrationen von den oberflächennahen Grundwässern über die Na-HCO₃- zu den Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern in Böttstein, Leuggern, Kaisten und Zurzach kontinuierlich an. Das B/Cl-Verhältnis in all diesen Grundwässern ist gegenüber Meerwasser deutlich erhöht, liegt nahe dem Bereich von Kristallin-Grundwässern aus dem alpinen Raum und ist relativ konstant (Fig. 12-49). Die einzige Ausnahme bilden die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den metapelitischen Gesteinsabfolgen in der Bohrung Kaisten, welche höhere B/Cl-Verhältnisse aufweisen und damit die Abhängigkeit dieses Verhältnisses vom Gesteinstyp widerspiegelt, in welchem sich das Grundwasser mehrheitlich entwickelt hat.

In den Na-Cl-Typ Grundwässern ist das B/Cl-Verhältnis generell etwas niedriger als in den anderen Kristallin-Grundwässern. Die niedrigsten B/Cl-Verhältnisse zeigen die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Bad Säckingen. Für diese zeigt die Zunahme von B und Cl auf die zunehmende Komponente von sedimentärem Grundwasser in den Grundwassermischungen. Das B/Cl-Verhältnis in diesen Grundwässern ist praktisch identisch mit demjenigen des Grundwassers aus den permischen Sedimenten der Bohrung Mumpf (vgl. Kap. 11). Demgegenüber weisen die Na-Cl-Typ Grundwässer von Schafisheim und Weiach ein niedrigeres B/Cl-Verhältnis auf, welches eher auf die während den langen Verweilzeiten stattgefundenen Reaktionen mit dem Gestein als auf Mischung mit externen Quellen hindeutet.



Fig. 12-49: B vs. Cl in den Grundwässern aus dem Kristallin.

12.6.3 Herkunft der gelösten Gase

Aufgrund ihrer Betrachtung und Korrektur des Karbonatsystems werden von Pearson et al. (1991) als mögliche externe Quellen Mischungen mit Sedimentgrundwässern reich an gelöstem Kohlenstoff und die Zufuhr von CO₂ aus grosser Tiefe ("*magmatisches CO*₂" nach Schmassmann et al. 1992) in Betracht gezogen. Besonders für die geringer mineralisierten Kristallin-Grundwässer aus den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Kaisten und Siblingen diskutieren Schmassmann et al. (1992) auch den unvollständigen Abbau von Boden-CO₂ und hinterfragen die Modellierung von ¹⁴C-Verweilzeiten.

Die Neubeurteilung des Karbonatsystems in den Na-HCO₃-Frischwässern und schwach mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus den Bohrungen Leuggern, Siblingen und Zurzach ergibt keine erhöhten CO₂-Konzentrationen und somit keine Notwendigkeit einer externen Quelle für CO₂. Das Gleiche dürfte für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Böttstein und Kaisten zutreffen, wenngleich hier weniger starke Argumente dafür vorliegen. Diese Kristallin-Grundwässer weisen bei den geringen Gehalten an total gelöstem Kohlenstoff (TIC) auch einheitliche $\delta^{13}C_{DIC}$ -Signaturen zwischen -8.8 und -10.4 ‰ VPDB auf, welche auf Gleichgewicht mit dem Calcit auf Klüften hindeuten (Pearson & Balderer 1991) und via diesen gepuffert sind (Fig. 12-50). In all diesen Kristallin-Grundwässern dürfte also das noch vorhandene gelöste CO₂ ein kleiner Restanteil von CO₂ aus der Infiltrationszone sein. Die einzige Ausnahme stellt das höher mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der am westlichsten gelegenen Bohrung Engerfeld (Rheinfelden) dar (s. unten). Die Abwesenheit eines signifikanten Gaszuflusses aus grosser Tiefe wird in den Na-HCO₃-, Na-[SO4/HCO3/Cl]- und Na-SO4-[HCO3/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässern weiter durch die Konzentrationen und - wo vorhanden - Isotopenverhältnisse der Edelgase, Kohlenwasserstoffe und Stickstoff unterstützt. Diese weisen darauf hin, dass ein solcher Zufluss, wenn denn überhaupt vorhanden, nur einen sehr geringen, nicht weiter quantifizierbaren Anteil an den gemessenen Konzentrationen ausmachen kann. So können die Gehalte von He, Ar und deren Isotope rein durch In situ-Produktion in den jeweiligen Gesteinen, aus welchen die Grundwässer beprobt wurden, erklärt werden (vgl. Kap. 12.5). Bei den um eine Grössenordnung variierenden He-Gehalten bleiben die ³He/⁴He-Verhältnisse konstant und schliessen eine signifikante Zufuhr von im Erdmantel generiertem He aus (Fig. 12-22). Lehmann et al. (1991) schliessen aufgrund der In situ-Produktion und Transportmodellierungen für He und der Korrelation zwischen He und Cl auf eine interne (autochthone) Quelle für He. Zum gleichen Schluss kommen Rauber et al. (1991b) aufgrund der ⁴He/⁴⁰Ar-Verhältnisse und Loosli & Lehmann (1991) für ³⁹Ar und ³⁷Ar in den Grundwässern, welche alle der theoretischen In situ-Produktion entsprechen. Auch die konstanten und niedrigen N₂/Ar-Verhältnisse (Fig. 12-26) sprechen gegen einen substanziellen Zufluss von Gasen aus der Tiefe, haben solche doch im kristallinen Grundgebirge stark erhöhte N₂-Gehalte und N₂/Ar-Verhältnisse von > 150 (z.B. KTB-Bohrung Deutschland: Möller et al. 1997; Finnland: Kietäväinen et al. 2013, Lamminmäki et al. 2017; Geothermiebohrung Basel: Ch. Wanner mündl. Mitt. 2018). Zudem weisen alle Na-HCO3-, Na-[SO4/HCO3/Cl]- und Na-SO4-[HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässer gegenüber den Na-Cl-Typ Grundwässern geringe (< 0.6 mmol/kg_{H2O}) oder nicht nachweisbare Gehalte an CH₄ auf, höhere Kohlenwasserstoffe waren nicht nachweisbar.

Das höher mineralisierte Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden, RHE), weist demgegenüber bei Calcit-Gleichgewicht stark erhöhte Gehalte an total gelöstem Kohlenstoff (46.6 mmol/L; Fig. 12-26) und einen hohen Partialdruck von CO₂ von 10^{-0.16} bar (Fig. 12-25) auf. Für dieses Grundwasser deuten in Zusammenhang mit dessen chemischer Zusammensetzung auch die erhöhten ⁴He-Konzentrationen (Fig. 12-18) und ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse (Fig. 12-21) auf eine Zumischung einer externen Wasser- und/oder Gaskomponente hin. Interessanterweise weist dieses Grundwasser bei der gemessenen hohen CO2-Konzentration (14.4 mmol/L) gegenüber den anderen Na-HCO3-, Na-[SO4/HCO3/Cl]- und Na-SO4-[HCO3/Cl]-Typ Grundwässern gleichzeitig den an ${}^{13}C$ am stärksten angereicherten $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert auf (Fig. 12-50), hat ein etwas erhöhtes N₂/Ar-Verhältnis (Fig. 12-26) und unterhalb der Nachweisgrenze liegende CH4-Gehalte. Eine ähnliche Typologie der Gaszusammensetzung, d.h. hohe Gehalte an N₂, He, Ar und CO₂, geringe CH₄-Gehalte und (sehr) hohes N₂/Ar-Verhältnis wurde kürzlich auch in der Geothermiebohrung Basel beprobt (Ch. Wanner mündl. Mitt. 2018). Zusammen mit dem $\delta^{13}C_{DIC}$ -Wert des gelösten Kohlenstoffs, welcher mehrheitlich dem gelösten CO_2 entspricht und der $\delta^{13}C$ -Signatur von C aus dem oberen Mantel (-6.5 ± 2.5 ‰ VPDB; Sano & Marty 1995) ähnlich ist, weist das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden) auf eine Beimischung einer Gaskomponente aus grosser Tiefe in Zusammenhang mit dem Oberrheingraben hin. Eine solche Komponente entspräche wohl dem "magmatischen CO₂" von Schmassmann et al. (1992).

Zusammenfassend deuten die Gasdaten und Isotopenverhältnisse der Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer aus den Bohrungen Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen und Zurzach darauf hin, dass in diesen Grundwässern kein signifikanter Zufluss von Gasen aus grosser Tiefe zu beobachten ist und die Gase vorwiegend autochthonen Ursprungs sind. Die in den Grundwässern vorhandenen geringen Gehalte an gelöstem TIC und CO₂ stellen demzufolge den entsprechend den Gleichgewichtsbeziehungen zwischen gelösten Karbonatspezien und Calcit kleinen Restanteil des in der Infiltrationszone aufgenommenen CO₂ dar. Im Gegensatz dazu steht das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden), wo ein Zufluss von CO₂-reichem Gas aus sehr grosser Tiefe angezeigt ist.





Fig. 12-50: δ^{13} C vs. TIC_{SAT} in den Grundwässern aus dem Kristallin.

Nicht dargestellt sind die stark negativen δ^{13} C-Werte von < 20 ‰ VPDB von zwei Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern aus Leuggern (LEU-20, LEU-26) und dem Na-Cl-Typ Grundwasser von Weiach (WEI-16), welche von Pearson (1991) einer Kontamination mit Bohrspülung zugeschrieben wurden.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer im Kristallin zeigen demgegenüber eine eigenständige Entwicklung der gelösten Gase auf. Dabei ist die Gaszusammensetzung und Entwicklung ähnlich denjenigen in den Grundwässern von Schafisheim und Bad Säckingen und unterscheidet sich von denjenigen in Weiach. Die CO₂-reichsten Na-Cl-Typ Grundwässer finden sich in Schafisheim (5.5 – 6.6 mmol/L), was sich auch im CO₂-Partialdruck (Fig. 12-25) und TIC-Gehalt manifestiert. Diese Grundwässer weisen stark erhöhte CH₄-Gehalte (0.11 - 0.45 mmol/L), die höchsten N₂/Ar-Verhältnisse (Fig. 12-26) und ⁴He-Gehalte (Fig. 12-18) aller Kristallin-Grundwässer auf, ohne dass das ³He/⁴He-Verhältnis eine Komponente aus dem Erdmantel anzeigen würde (Fig. 12-22). In Bad Säckingen sind ähnlich hohe CO2- und TIC-Gehalte im Wasser der Bohrung Stammelhof (Proben SÄS-1 und -103; heute Fridolinguelle) vorhanden. Von diesem Grundwasser nehmen die Konzentrationen mehr oder weniger kontinuierlich und entsprechend den von Heidinger et al. (2012) mit unabhängigen Parametern bestimmten Mischungsverhältnissen zum Grundwasser in der Bohrung Tiefenbrunnen 3 (Probe SÄT3), Badquelle (Proben SÄB-1, -108 bis -110) und Margarethenquelle (Proben SÄM-5 und -106) hin ab. Das gleiche Bild ergibt sich für die δ^{13} C-Signatur des gelösten Kohlenstoffs (Fig. 12-50) und die N₂/Ar-Verhältnisse (Fig. 12-26). Die Gehalte an Edelgasen und deren Isotopenverhältnisse sind ähnlich in den Grundwässern der Bohrung Stammelhof und Tiefenbrunnen 3 und niedriger in denjenigen der anderen Lokalitäten in Bad Säckingen.

Schmassmann et al. (1992) interpretieren die hohen N2-Gehalte und die hohen N2/Ar-Verhältnisse in den Na-Cl-Typ Grundwässern von Schafisheim als Zumischung von an diesen Gasen angereichertem Grundwasser aus den benachbarten, bis in grosse Tiefen reichenden permokarbonischen Sedimenten. Die hohen N2-Gehalte führen diese Autoren auf die Umwandlung von organischem Material v.a. in den karbonischen Sedimenten zurück ('N2 In situ-Produktion'). Diese Interpretation ist konsistent mit der auch aus der chemischen Zusammensetzung und der ³⁶Cl-Aktivität hergeleiteten dominierenden allochthonen Wasserkomponente in den Kristallin-Grundwässern von Schafisheim (vgl. Kap. 12.5.3.5 und 12.6.2). Ähnliches gilt für die Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen. Auch hier stammt ein Grossteil der gelösten Gase (insbesondere N₂, CO₂, Ar) von der allochthonen Komponente aus den permokarbonischen Sedimenten. Der vielfältigere Datensatz erlaubt aber hier die eindeutige Identifizierung eines (mindestens) Drei-Komponenten-Systems mit jungem und altem Kristallin-Grundwasser und einer Komponente aus den permokarbonischen Sedimenten (Heidinger et al. 2012). Auch Heidinger et al. (2012) schreiben den grössten Teil der in den Grundwässern von Bad Säckingen vorhandenen gelösten Gase der letzteren Komponente zu, wobei die absoluten Gehalte entsprechend den Mischungsverhältnissen variieren.

Nicht abschliessend erklärbar ist die Herkunft der gelösten Gase in den Na-Cl-Typ Grundwässern der Bohrung Weiach. Die Hauptgründe dafür liegen in der hohen In situ-Temperatur (112 °C), der grossen Beprobungstiefe (> 2'200 m) und niedrigen hydraulischen Durchlässigkeit der wasserführenden Zonen (< 10⁻⁹ m/s), welche zu unterschiedlich hoher Kontamination der Proben mit Bohrspülung und Luft und zu einem lückenhaften Datensatz führten. Diese Grundwässer heben sich aber von denienigen in Schafisheim und Bad Säckingen durch ihre niedrigeren Gehalte an TIC (1.4 mmol/L) und vor allem CO₂ (0.08 mmol/L), aber höheren CH₄-Gehalte (1.7 mmol/L) ab. Das N₂/Ar-Verhältnis ist jedoch deutlich niedriger als dasjenige in den vergleichbar salinen Grundwässern der Bohrung Schafisheim (Fig. 12-26), während die Edelgasgehalte und Isotopenverhältnisse (Fig. 12-18 und 12-22), mit Ausnahme des wohl luftkontaminierten, niedrigen ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisses (Fig. 12-21), vergleichbar sind. Im Gegensatz zu Schafisheim zeigen die Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach aber chemische Signaturen, welche mit einer Genese in kristalliner Gesteinsumgebung kompatibel sind und auch die ³⁶Cl-Aktivität kann durch in situ produziertes Cl erklärt werden. In die gleiche Richtung weisen die niedrigen gemessenen CO₂-Gehalte (0.08 mmol/L), welche sich deutlich von denjenigen des Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwassers von Engerfeld (Rheinfelden) abheben, wo eine Zufuhr von Gas aus grosser Tiefe angezeigt ist. Zudem weichen die Gehalte bzw. Isotope der gelösten Gase in den Grundwässern von Weiach in unterschiedlichem Mass von den in den Grundwässern von Bad Säckingen beobachteten verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Grundwasser aus permokarbonischen Sedimenten ab. Die gelösten Gase in den Na-Cl-Typ Grundwässern von Weiach scheinen also mehrheitlich autochthonen Ursprungs zu sein, wobei für die Probe WEI-16 eine kleine Komponente (wenige Prozent) aus den permokarbonischen Sedimenten nicht ausgeschlossen werden kann.

13 Hydrochemie und Grundwasser-Fliesssysteme

Die hydrochemische Charakteristik eines Grundwassers wird durch die von ihm durchflossenen Lithologien, möglichen Mischungen entlang des Fliesswegs und – bei langen Verweilzeiten – dem Austausch mit dem Porenwasser in gering durchlässigen Lithologien im Hangenden und Liegenden bestimmt. Die entlang des Fliesswegs erhaltenen Konzentrationen an gelösten Stoffen und deren Isotopenzusammensetzung geben Hinweise auf die geochemische Entwicklung des Grundwassers. In Kombination mit der Mineralogie und Isotopie der wasserführenden Systeme können aufgrund der Grundwasserentwicklung Aussagen über Herkunft, Reaktionen mit durchflossenen Lithologien, mittlere Verweilzeit im Untergrund, Austausch mit Porenwasser in Aquitarden und mögliche Mischungen verschiedener Grundwasserkomponenten gemacht werden. Die Kenntnis der Grundwasserentwicklung erlaubt somit Aussagen über die Zirkulationssysteme im Untergrund und über mögliche Verbindungen zwischen verschiedenen hydrogeologischen Einheiten bzw. verschiedenen Aquiferen.

Im Folgenden werden zuerst aufgrund von hydrochemischen Kriterien mögliche Grundwasser-Zirkulationssysteme innerhalb der einzelnen hydrogeologischen Einheiten aufgezeigt (s. Kap. 13.1 bis 13.9). Verbindungen zwischen den individuellen hydrogeologischen Einheiten (*cross-formation flow*) werden anschliessend mit Hilfe derselben Kriterien und unter Berücksichtigung der paläohydrogeologischen Entwicklung untersucht (Kap. 13.10). Interpretationen in diese Richtung werden aber besonders auf regionalem Massstab durch die oft limitierte Anzahl an Beobachtungspunkten (bzw. Tiefbohrungen) und damit limitierte räumliche Auflösung eingeschränkt. Dies gilt besonders für hydrogeologische Einheiten mit einer heterogenen Porositätsverteilung (z.B. Kluft- und Karst-Aquifere) und auch in den tektonisch stärker beanspruchten Regionen des Faltenjuras und in der Umgebung des Permokarbontrogs, wo häufig auftretende Mischungen von mehreren Komponenten eine eindeutige Interpretation erschweren.

Aus den isotopengeochemischen Parametern und Edelgasen können die Infiltrationsbedingungen, das Infiltrationsgebiet und die mittlere Verweilzeit von Grundwasser im Untergrund abgeleitet werden. Für Grundwasser in den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten der Nordschweiz und dem angrenzenden Süddeutschland deckt diese mittlere Verweilzeit einen Zeitraum von wenigen Jahren bis zu Millionen von Jahren ab (vgl. Kap. 4 - 12). Die hydrochemischen Charakteristika von Grundwasser beinhalten demzufolge Informationen über die heutigen und die paläohydrogeologischen Verhältnisse. Dabei kann sich die Entwicklung einzelner Komponenten bis weit ins Mesozoikum oder sogar noch weiter zurück erstrecken. Die in einem Grundwasser gespeicherte Information und die Interpretation der Grundwasserentwicklung müssen mit unabhängig erworbenen Erkenntnissen über die (paläo-)hydrogeologischen Verhältnisse konsistent sein. Sie dienen so zur Überprüfung von hydraulischen Modellen, welche die heutige hydrogeologische Situation nachbilden (für die Nordschweiz z.B. Nusch et al. 2013, Gmünder et al. 2014).

In einem Sedimentgestein entspricht das erste Grundwasser dem Porenwasser bei der Ablagerung der Sedimente und ist somit durch das Ablagerungsmilieu bestimmt. In den unter marinen und/oder brackischen Bedingungen abgelagerten Sedimenten der Oberen und Unteren Meeresmolasse, des Juras und Lias hatte dieses Wasser eine Meerwasser-ähnliche Zusammensetzung. Die kontinentalen Sedimente der Oberen und Unteren Süsswassermolasse, des Keupers, Buntsandsteins und Perms waren zu Beginn mit Frischwasser gesättigt, wobei in den Molasse-Einheiten zuweilen auch brackische Verhältnisse vorhanden waren. In den Sedimentgesteinen des Keupers und Perms wurde die Zusammensetzung des ersten Porenwassers zudem durch lokal stark variierende Evaporationsprozesse beeinflusst, welche bis hin zur Bildung von Salzseen reichte. In den Gesteinen des Muschelkalks dürfte anfangs eine mehrheitlich Meerwasser-ähnliche Porenwasserzusammensetzung vorhanden gewesen sein, wobei auch hier eine Modifikation durch Evaporationsprozesse bis hin zur Bildung von Gips und Anhydrit stattfand. Abhängig von der geologischen und hydrogeologischen Entwicklung wurden diese ersten Grundwässer zu unterschiedlichen Zeiten von in die Tiefe infiltrierenden, andersartigen Wässern vermischt bzw. verdrängt. Dabei reagiert(e) das Grundwasser immer in Richtung Gleichgewichtszustand mit dem umgebenden Gestein. Als Funktion der Verweilzeit im Untergrund wird die Zusammensetzung eines Grundwassers also zunehmend durch die Wechselwirkung mit dem Gestein bestimmt. Mit zunehmender Verweilzeit gewinnt auch der Stoffaustausch mit den umliegenden gering durchlässigen hydrogeologischen Einheiten (Aquitarde) an Bedeutung. Abhängig von den hydrogeologischen Verhältnissen und je nach gelöstem Ion oder Isotop kann der Stoffaustausch zwischen Grundwasser im Aquifer und Porenwasser im Aquitard schon nach wenigen Jahrzehnten zu einer messbaren Veränderung der Konzentrationen im Grundwasser führen (z.B. Cl, δ^{18} O etc.; vgl. Gimmi & Waber 2004, Waber et al. 2012b). Somit ist auch die Zusammensetzung des ersten Porenwassers in Aquitarden (z.B. marin, meteorisch, evaporiert) und dessen Modifikationen im Verlauf der hydrogeologischen Entwicklung des gesamten Systems von Bedeutung für die Entwicklung von Grundwasser in den Aquiferen.

Entwickelt sich ein Sedimentgrundwasser immer in der gleichen Lithologie, ergeben sich entlang des Fliesswegs verschiedene Entwicklungsstufen mit charakteristischen Zusammensetzungen. Da in verschiedenen hydrogeologischen Einheiten der Nordschweiz Lithologien von ähnlicher Mineralogie vorhanden sind, ergeben sich in diesen ähnliche chemische Grundwasser-Zusammensetzungen. Eine ähnliche chemische Zusammensetzung und/oder Entwicklungsstufe von Grundwasser aus verschiedenen hydrogeologischen Einheiten lässt demzufolge nicht a priori auf hydraulisch kommunizierende Systeme schliessen. Formationsübergreifende Mischungen von Grundwässern lassen sich aber aufgrund der Gesamtheit der gelösten Stoffe, Isotope, Gase und dem Vergleich mit den Isotopenzusammensetzungen von Mineralen entlang der Fliesswege und der Kenntnis des Stoffeintrags aus den umliegenden Aquitarden identifizieren. Letzteres kommt v.a. bei langen mittleren Verweilzeiten zum Tragen und für den Fall, dass die Aquifere von Aquitarden mit unterschiedlichen Porenwässern (marin, meteorisch, evaporitisch) begrenzt werden.

Rein konzeptuell kann ein Grundwassersystem in Kristallingesteinen ähnlich betrachtet werden wie in Sedimentgesteinen. In Kristallingesteinen bilden die Klüfte die "Aquifere" und die gering durchlässige Gesteinsmatrix die "Aquitarde" (vgl. Kap. 12). Ungleich schwieriger gestaltet sich aber die Bestimmung des ersten Porenwassers und damit der anfänglichen Salinität in der Gesteinsmatrix und in den Klüften von Kristallingesteinen. Eine gewisse Information kann aus der Kenntnis der magmatischen, metamorphen und hydrothermalen Entwicklung des Kristallingesteins und der Fluideinschlüsse in Mineralen abgeleitet werden (vgl. Kap. 12). Weitere Informationen können auch von Grundwasser aus sehr gering durchlässigen Klüften entnommen und mit geochemischer Modellierung vervollständigt werden. Die Gesamtheit der Zusammensetzung des Porenwassers (d.h. Chemie, Gase und Isotope) während des letzten, die gesamte Gesteinsmatrix erfassenden Ereignisses ist aber kaum rekonstruierbar. Auch die Rekonstruktion der Grundwasserentwicklung in durchlässigen Klüften ist teilweise komplex. So stellen Grundwässer in den verbundenen Kluftnetzwerken meist Mischungen von Komponenten mit unterschiedlichen Infiltrationsbedingungen (z.B. direkte vs. Infiltration durch überlagernde Sedimentgesteine) und Verweilzeiten dar. Eine Extrapolation der Mischung(en) in die Vergangenheit kann deshalb nur mittels sehr detaillierter Datensätze erfolgen.

Im Folgenden werden aufgrund der in Kap. 4 bis 12 und aus der Literatur gewonnenen Erkenntnisse Aussagen bezüglich der generellen Fliesssysteme innerhalb der einzelnen Aquifere und möglichen Aquifer-übergreifenden Systemen zusammengefasst. Dafür werden innerhalb des Untersuchungsgebiets einerseits zweidimensionale Kartengrundlagen mit Verteilungen von chemischen Konzentrationen, Sättigungszuständen und Isotopenwerten (Beil. 4.1 bis 12.13) und andererseits schematische zweidimensionale Tiefenprofile entlang von drei ungefähr von Südwesten nach Nordosten verlaufenden Profilspuren (Fig. 13-1) verwendet. Die Profilspuren weisen einen Abstand von (zufällig gewählten) 16 km auf. Bohrungen innerhalb dieser Zone werden im Abstand von ± 8 km von den Profillinien auf die jeweilige Linie projiziert. Obwohl nicht höhenkorrigiert, veranschaulichen diese Profile die quasi-räumliche Tiefenverteilung von vorhandenen Grundwasserproben und deren hydrochemische Zusammensetzung.

Aufgrund der vorliegenden Daten und der tektonischen Verhältnisse lassen sich für die Tiefengrundwässer in der Nordschweiz und dem angrenzenden Süddeutschland von Westen nach Osten drei Provinzen unterscheiden: Die *westliche Provinz* beinhaltet Grundwässer vom Raum Olten bis zur Randzone des Hegau – Bodensee-Grabens. Von Süden nach Norden beinhaltet diese Provinz an der Oberfläche das schweizerische Molassebecken (Profile 1 und 2), den Faltenjura (Profil 2), die Vorfaltenzone und den Tafeljura (Profile 2 und 3) und das kristalline Grundgebirge (Profil 3). Die *mittlere Provinz* enthält die Grundwässer im Raum des Hegau – Bodensee-Grabens mit seinen Randzonen. Diese Provinz ist von Süden nach Norden in allen Profilen enthalten. Die *östliche Provinz* beinhaltet die Grundwässer im süddeutschen Molassebecken östlich des Hegau – Bodensee-Grabens ausserhalb des Untersuchungsgebiets und ist von Süden nach Norden in den Profilen 2 und 3 enthalten. Für ausgewählte Parameter (Wassertyp, Mineralisation, Cl, Cl/Br, $\delta^{18}O$, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, N₂/Ar, Verweilzeit) sind diese Profile in Beil. 13.1 bis 13.8 eingefügt.



Fig. 13-1: Spuren der Tiefenprofile, welche für die Projektion von Tiefengrundwasserdaten verwendet werden (vgl. Text).

Dargestellt sind auch die Ausstriche der mesozoischen und permischen Sedimentgesteine und dem Kristallin der Nordschweiz sowie die Verbreitung des zentralen Nordschweizer Permokarbontrogs samt Randzonen in der Nordschweiz (Permokarbon basierend auf Naef & Madritsch 2014).

13.1 Grundwasser-Fliesssysteme in den Molasse-Einheiten

Die Grundwasserzirkulation in den Molasse-Einheiten wird stark von der lateral und vertikal ausgeprägten lithologischen Heterogenität der Sedimentabfolgen geprägt, was schon auf lokalem Massstab zu grossen Schwankungen in der hydraulischen Durchlässigkeit führt. Wechselnde Ablagerungsmilieus verbunden mit lateralen Fazieswechseln und Wechsellagerungen von grobund feinkörnigen, tonreichen Sedimentabfolgen führen zudem besonders in der OSM und USM zu einer ausgeprägten hydraulischen Anisotropie der hydraulischen Durchlässigkeit. Weiter wird die Grundwasserzirkulation in den Molasse-Einheiten von der Mächtigkeit der einzelnen Einheiten, dem Verbund mit den darunter liegenden, kalkigen Lithologien des Malm-Aquifers (z.B. Siderolithikum, vgl. Kap. 4 und 5) und der Veränderung der Topographie und der Entwässerungssysteme im Verlauf der verschiedenen Glazialstadien während des Pleistozäns bestimmt. Hydrochemisch lassen sich die Grundwässer in den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM in fünf Typen einteilen, wobei sich lokal bei den einzelnen Typen weitere Unterscheidungen zeigen (Fig. 13-2, vgl. Kap. 4).

In den oberflächennahen Zonen und lokalen Quellsystemen der Neubildungsgebiete treten gering mineralisierte Frischwässer vom Ca-HCO₃-Typ und Ca-Mg-HCO₃-Typ auf. Diese Grundwässer sind geochemisch wenig entwickelt, meist gesättigt an Calcit aber untersättigt an Dolomit und weisen kurze Verweilzeiten im Untergrund auf (Jahre bis wenige Jahrzehnte). Im Untersuchungs-gebiet sind keine grösseren Eindringtiefen (> 100 m) von Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern aus holozäner Infiltration bekannt. Solche sind aber aus Regionen mit starkem Relief im süddeutschen Molassebecken bekannt (z.B. Schiener Berg, Baden-Württemberg), wo solche Grundwässer in tiefreichenden Brunnenerschliessungen als Mischungskomponente in Wässern mit längeren Verweilzeiten (> Jahrzehnte) auftreten. Im schweizerischen Molassebecken handelt es sich bei diesen Systemen nach den modellhaften Vorstellungen von Balderer (1979, 1990) und Schmassmann (1990) um mehrheitlich lokale, relativ oberflächennahe Fliesssysteme, welche durch die lokale Topographie bestimmt werden und deren Ausdehnung sich bis zur nächsten Vorflut (Flüsse, Seen) erstreckt.

Charakteristisch für die Tiefengrundwässer in allen Molasse-Einheiten (OSM, OMM, USM) des schweizerischen und süddeutschen Molassebeckens ist die vertikale Verteilung der hydrochemischen Wassertypen und Mineralisation (Schmassmann 1990 und dort zitierte Literatur). Generell erstreckt sich diese von den oben erwähnten Ca-HCO3- und Ca-Mg-HCO3-Typ Frischwässern $(TDS \approx 500 - 800 \text{ mg/L})$ aus holozäner Infiltration über tiefer gelegene Frischwässer vom Na-HCO₃-Typ (TDS \approx 300 – 900 mg/L) aus mehrheitlich kaltzeitlichen pleistozänen Infiltrationen zu schwach mineralisierten Grundwässern vom Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ (TDS \approx 1'000 – 1'600 mg/L) und schliesslich zu stark mineralisierten Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ und stark mineralisierten bis salinen Na-Cl-Typ Grundwässern (TDS $\approx 3 - 30$ g/L; Fig. 13-2). Dabei verschiebt sich der Wechsel von Na-HCO3- zu Na-[HCO3/SO4/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässern in WNW -ESE-Richtung gegen die zentralen Beckenbereiche in zunehmend grössere Tiefen (vgl. Figur 51 in Schmassmann 1990). Für die tektonisch weniger beanspruchten Gebiete des schweizerischen und süddeutschen Molassebeckens führte diese hydrochemische Systematik in Kombination mit der hydraulischen Potenzialverteilung zu den Modellvorstellungen über die regionalen Fliesssysteme in den Molasse-Einheiten von Lemcke (Lemcke & Tunn 1956, Lemcke 1976, 1979, 1981, 1988), Udluft (1975, 1981), Balderer (1979, 1990) und Schmassmann (1990). Im Hegau -Bodensee-Graben sind demgegenüber zumindest seit Beginn des Pleistozäns dynamischere Fliesssysteme ausgebildet, wie das durch die Absenz von höher mineralisierten Na-[HCO3/SO4/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässern in der OMM bis in Tiefen von rund 700 m u.GOK angezeigt wird (Fig. 13-2, z.B. Thermalwasserbohrung Friedrichshafen, FRHA-TB2; s. auch unten). Allen bisherigen Modellen ist gemeinsam, dass die 4 Molasse-Einheiten auf regionalem Massstab untereinander kommunizierende Aquifersysteme sind. Durch die lokal mehr oder weniger stark ausgeprägte hydraulische Anisotropie ist diese Kommunikation aber unterschiedlich stark ausgebildet.

13.1.1 Westliche Provinz (Raum Olten – Bodensee-Graben)

In der *westlichen Provinz* (westlich des Hegau – Bodensee-Grabens) ist seit Schmassmann (1990) einzig die Grundwasserprobe aus der OSM vom Uetliberg (Probe UET) neu zum Datensatz hinzugekommen (Fig. 13-2). Dieses Grundwasser fügt sich generell in die bis anhin bekannten Modellvorstellungen über die regionalen Fliesssysteme in den Molasse-Einheiten ein.

Aufgrund der vorliegenden Daten und in Analogie zu den Tiefengrundwässern aus den mittleren und östlichen Provinzen (Raum Hegau - Bodensee-Graben bzw. süddeutsches Molassebecken; s. unten) ergibt sich auch im schweizerischen Molassebecken eine Tiefen- und Stratigraphieabhängige Zonierung (Fig. 13-3). Oberflächennahe, gering mineralisierte Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO3-Typ Grundwässer kommen über den ganzen Bereich in OSM-, OMM- und USM-Sedimentgesteinen in seichteren Tiefen vor. In grösserer Tiefe finden sich Na-HCO₃-Typ Frischwässer (TDS < 900 mg/L), von welchen in der westlichen Provinz nur Daten aus der OSM vom Uetliberg (UET) und aus der USM des Milchbucktunnels (MBT; qualitativ schlechte Daten) vorliegen. Schwach mineralisiertes Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser ist aus der OMM in der Thermalwasserbohrung Aqui (AQU, TDS = 1'056 mg/L) in Tiefen bis etwa 450 m u.GOK im zentralen Bereich des schweizerischen Molassebeckens bekannt. Im gleichen Bereich sind in der unteren OMM stark mineralisierte und saline Na-Cl-Typ Grundwässer in Tiefen > 500 m u.GOK (TIB, Thermalwasserbohrung Tiefenbrunnen; TDS =3'654 mg/L) und vor allem in der darunter liegenden USM von Lindau, Pfaffnau, Schafisheim, Boswil und Berlingen (LIN1, PF1t, PFS1, PFS5, SHA, BOS1, BERt; TDS $\approx 4 - 30$ g/L) vorhanden. In den Erdölbohrungen von Boswil, Pfaffnau und Berlingen wurden in der USM solche stark mineralisierten bis salinen Na-Cl-Typ Grundwässer in mehreren Zuflüssen über teilweise grosse Tiefenintervalle angetroffen (BOS1: 836 - 1'723 m, PFS5: 498 - 906 m, BERt: 1'352 - 1'436 m). In BOS1 scheinen die zwei tiefsten Zuflüsse eher stark mineralisiertes Grundwasser vom generellen Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ zu sein, wobei die Qualität der Proben hier gewisse Unsicherheiten beinhaltet. Im distalen Molassebecken gegen Norden wurden stark mineralisierte Na-Cl-Typ Grundwässer in geringer Tiefe in den Mineralwasserbohrungen 1 – 4 von Eglisau angetroffen (vgl. Profil 2 in Fig. 13-2 und 13-3).

In der OSM kann der kontinuierliche Wechsel von oberflächennahen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO3-Typ Grundwässern zu tiefen Na-HCO3-Typ Grundwässern aufgrund der sehr geringen Cl-Gehalte (< 0.3 mmol/L) nicht durch Mischung mit einer Grundwasserkomponente von ehemals mariner Herkunft erklärt werden. Der Wechsel zu Na-HCO3-Typ Grundwässern ist am plausibelsten durch Kationenaustausch in Lithologien mit einer Na-dominierten Kationenbelegung zu erklären, da aufgrund der mittleren Verweilzeiten der Grundwässer, der mineralogischen Zusammensetzung der Sedimentgesteine und der Reaktionskinetik die Herkunft von genügend Na aus der Hydrolyse von Alumosilikaten wenig wahrscheinlich erscheint. In der Tat weisen Mittelsandsteine und tonige Siltsteine aus der OSM am Uetliberg zwar eine Ca-Mg-dominierte Kationenbelegung auf den Austauschplätzen der Tonminerale auf (Ca+Mg = 10 - 140 meq/kg_{Gestein}; Koroleva et al. 2007). Das Inventar von Na auf den Austauschplätzen ist aber besonders in den weniger durchlässigen, tonigen Feinsandsteinen und Siltsteinen immer noch beachtlich (31 -49 meq/kg_{Gestein}), während es in den durchlässigeren Mittel- und Feinsandsteinen doch deutlich kleiner ist (6 – 10 meq/kg_{Gestein}). Aber auch in letzteren Gesteinen bedarf es bei den gemessenen Porositäten noch des Durchsatzes von bis gegen 10 Porenvolumen eines Ca-Mg-HCO3-Typ Frischwassers, um das Na auf den Tonmineralen bis zum Gleichgewichtszustand hin zu ersetzen.



Fig. 13-2: Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern aus den tertiären und jurassischen Einheiten (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren).

CH-MB: schweizerisches Molassebecken, SD-MB: süddeutsches Molassebecken, FJ: Faltenjura, VFZ: Vorfaltenzone, TJ: Tafeljura, HBG: Hegau – Bodensee-Graben, KRI: Kristallines Grundgebirge; offene Symbole: Proben mit Vorbehalt.



Fig. 13-3: Verbreitung der Wassertypen in den Molasse-Einheiten im schweizerischen Molassebecken (modifiziert nach Schmassmann 1990).

Schematisches Sammelprofil mit fünffacher Überhöhung; offene Symbole: Proben mit Vorbehalt.

Nicht abschliessend erklärbar ist aber die Frage, von wo die dafür benötigte anfängliche hohe Na-Belegung auf den Tonmineralen stammt. Bei den im unteren bis oberen Miozän vorherrschenden terrestrischen Ablagerungsbedingungen könnte erwartet werden, dass ererbte Na-dominierte Kationenbelegungen aus den Herkunftsgebieten der Sedimente (Alpen, Vogesen, Schwarzwald) durch das Frischwasser grösstenteils ausgetauscht wurden. Auf der anderen Seite könnten die hohen Sedimentationsraten die Grundwasserzirkulation in der Tiefe rasch verlangsamt und damit diesen Austausch stark verzögert haben. In diese Richtung weist auch das Na-HCO₃-Typ Grundwasser vom Uetliberg, welches in einer Tiefe von rund 320 m u.GOK eine Mischung von warmzeitlich und kaltzeitlich infiltrierten, pleistozänen Komponenten darstellt und somit auf eine geringe Fliessdynamik an dieser Lokalität hinweist.

Alternativ könnten aber auch im OSM-Ablagerungsraum temporär Bedingungen geherrscht haben, welche zu einer Anreicherung von Na auf den Tonmineralen geführt haben könnten. So könnten z.B. unter den warmen klimatischen Bedingungen Überschwemmungsebenen einer verstärkten Evaporation ausgesetzt worden sein, welche zu solchen Veränderungen führen würde. Zudem war der Übergang von der liegenden OMM in die OSM regional unterschiedlich stark von Brackwasser-Bedingungen geprägt (z.B. Pippèrr & Reichenbach 2017). Hinweise auf solche Verhältnisse geben auch die erhöhten SO₄-Gehalte (≥ 0.5 mmol/L), welche bei gleich geringer Mineralisation (TDS < 600 mg/L) und Cl-Gehalten (< 0.5 mmol/L) in den Na-HCO₃-Typ Grundwässern im Bereich des Hegau – Bodensee-Grabens (Probe FRHA-TB2) und auch weiter westlich davon am Uetliberg (Probe UET) vorhanden sind (Fig. 13-4 und 13-5 sowie Beil. 4.4). Diese Grundwässer weisen keine typischen Signaturen einer Wechselwirkung mit marinen Sedimentgesteinen der unterlagernden OMM auf (vgl. Kap. 4).

Unabhängig von der Genese der anfänglich Na-dominierten Belegung auf den Tonmineralen weisen die heutigen Na-HCO₃-Typ Grundwässer in der OSM darauf hin, dass sie sich mehrheitlich in der OSM entwickelten und – abhängig von der Topographie – auch von dieser in die nächste Vorflut exfiltrieren oder aber langsam in die darunter liegenden Sedimentgesteine migrieren. Besonders im Bereich des Hegau – Bodensee-Grabens könnten die tektonischen Versätze (z.B. Nagra 2002) eine solche Kommunikation mit der unterlagernden OMM noch zusätzlich begünstigen. In der unter marinen Bedingungen abgelagerten OMM zeichnet sich in der westlichen Provinz mit zunehmender Tiefe ein Wechsel von schwach mineralisiertem Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser (Thermalwasserbohrung Aqui, AQU) zu stark mineralisiertem Na-Cl-Typ Grundwasser (Thermalwasserbohrung Tiefenbrunnen, TIB) ab (Fig. 13-2). Diese Grundwässer stellen Mischungen von mindestens zwei Komponenten mit unterschiedlich langen prä-holozänen bis prä-pleistozänen Verweilzeiten dar. Ungleich zu der angrenzenden mittleren Provinz (Raum Hegau - Bodensee-Graben, s. unten) sind bisher aus der westlichen Provinz keine Frisch- und schwach mineralisierten Wässer vom Na-HCO3-Typ bekannt. In Analogie zur mittleren Provinz zeichnet sich aber auch im schweizerischen Molassebecken ein Austausch bzw. eine Verdrängung der ursprünglichen Na-Cl-Typ Porenwässer (Meer- und/oder Brackwasser) aus der OMM ab. Angezeigt durch das Fehlen von Na-HCO3-Typ Grundwässern und dem Auftreten von höher mineralisierten Na-[HCO3/SO4/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässern in gleicher Tiefe wie die Na-HCO3-Typ Grundwässer im Hegau – Bodensee-Graben (Fig. 13-2) findet die Verdrängung im schweizerischen Molassebecken weniger effizient statt als im angrenzenden Raum des Hegau -Bodensee-Grabens und auch im süddeutschen Molassebecken (östliche Provinz). Für die OMM in der westlichen Provinz wird somit ein deutlich weniger dynamisches Fliesssystem angezeigt in Übereinstimmung mit dortigen langen Verweilzeiten der Tiefengrundwässer. Die gegenüber dem Raum des Hegau-Bodensee-Grabens und des süddeutschen Molassebeckens herabgesetzte Grundwasserdynamik steht auch in Zusammenhang mit der post-eozänen Verkarstungsgeschichte und der Veränderung der Entwässerungssysteme (Donau, Alpenrhein, Aare, Hochrhein) im frühen Pleistozän.

Obwohl die USM unter mehrheitlich Frischwasserbedingungen abgelagert wurde, beinhaltet sie heute in der westlichen Provinz fast ausschliesslich stark mineralisierte bis saline Na-Cl-Typ Grundwässer. Die Herkunft dieser Grundwässer wird generell der Verdrängung der ursprünglich marinen oder brackischen Porenwässer aus der überlagernden OMM im Laufe der Zeit in die unterlagernde USM zugeschrieben (vgl. Diskussionen in Balderer 1979, 1990, Schmassmann 1990 und dort zitierte Literatur). Der Chloridgehalt und die Mineralisation dieser USM-Grundwässer nehmen dabei von Westen (Erdölbohrungen Pfaffnau) nach Osten (Erdölbohrung Berlingen-1) zu, ohne dass die Mineralisation bzw. der Chloridgehalt von Meerwasser je überschritten werden (vgl. Fig. 13-2 und 13-4 mit Beil. 13.2a und 13.3a). Jeweils am nördlichen Rand des Molassebeckens werden ebenfalls stark mineralisierte Grundwässer vom Na-Cl-Typ in der USM von Schafisheim (SHA) und in Eglisau (EGLI) beobachtet. Beide Grundwässer weisen chemisch und - soweit Daten vorhanden sind - isotopisch Ähnlichkeiten mit den Na-Cl-Typ Grundwässern von Pfaffnau, Boswil und Berlingen im zentralen Bereich des Molassebeckens auf. Die weniger stark als Meerwasser liegende Mineralisation all dieser Tiefengrundwässer weist darauf hin, dass sie während ihrer Migration aus der OMM in die USM einer Verdünnung unterworfen waren, welche im Westen und Norden stärker ausgeprägt ist als im Osten in Richtung des Hegau – Bodensee-Grabens.



Fig. 13-4: Cl vs. Na in Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM und gruppiert nach dem generellen chemischen Typ.



Fig. 13-5: SO₄ vs. Na/Cl in Grundwässern aus den Molasse-Einheiten OSM, OMM und USM und gruppiert nach dem generellen chemischen Typ.

Beschriftete Lokalitäten mit erhöhten SO4-Gehalten in den Ca-HCO3-, Ca-Mg-HCO3- und Na-HCO3-Typ Wässern stammen mit Ausnahme der Probe Uetliberg (UET) aus der Provinz des Hegau – Bodensee-Grabens (s. Text).

13.1.2 Mittlere Provinz (Raum Hegau – Bodensee-Graben)

In der mittleren Provinz, d.h. im Raum des Hegau - Bodensee-Grabens und dessen Randzonen, weisen die Daten aus der OSM und OMM (keine Daten aus der USM) auf ein dynamischeres Fliesssystem hin. Dieses relativ eigenständige Fliesssystem im Hegau – Bodensee-Graben beeinflusst auch die Kommunikation zwischen schweizerischem und süddeutschem Molassebecken. Während die Situation im Raum Singen aufgrund der Tektonik kompliziert ist und aufgrund der vorliegenden Daten nicht abschliessend gelöst werden kann (s. auch Interreg IIIA 2008), zeichnet sich gegen Süden entlang des Bodensees eine kontinuierliche Entwicklung von oberflächennahen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Wässern mit kurzen Verweilzeiten (Jahre bis Jahrzehnte) zu kaltzeitlich bzw. moderat-klimatisch infiltrierten Na-HCO₃-Typ Grundwässern ab, wobei letztere sowohl in der OSM als auch der OMM anzutreffen sind (vgl. Fig. 4-8 und 4-9). Auffallend sind hier insbesondere die gegenüber den weiter östlich gelegenen Grundwässern des gleichen Typs durchwegs erhöhten SO₄-Gehalte in den Na-HCO₃-Typ Grundwässern (Fig. 13-5 und Beil. 4.4). Die hydrochemische Charakteristik ist in Einklang mit der von Bertleff et al. (2005b, Anlage 6) postulierten, zusammenhängenden Zirkulation in südlicher bzw. südwestlicher Richtung und mit einer Vorflutwirkung durch den Bodensee im Bereich Überlinger See – Friedrichshafen. Ein im Hegau - Bodensee-Graben in der OSM und OMM generell nach Süden bzw. Südwesten gerichtetes Fliesssystem wird neben der chemischen Entwicklung auch von den Isotopen- und Edelgaszusammensetzungen unterstützt. So dürften die seichteren Na-HCO3-Typ Wässer im Norden wegen ihrer δ^{18} O-Signatur und den ¹⁴C- und ⁴He-Gehalten Glazialwässer aus der letzten Eiszeit darstellen (z.B. UEBL-NUS2). Mit zunehmender Tiefe in den Molasse-Einheiten und gegen Südosten entlang des Bodensees nehmen die Verweilzeiten kontinuierlich zu (vgl. Kap. 4.4). Die durch In situ-Produktion erhöhten He-Gehalte weisen hier auf Glazialwässer einer früh- bis mittel-pleistozänen Eiszeit hin (z.B. Insel Mainau, Friedrichshafen, Proben KON-MAIN, FRHA-TB1: Baltringer Schichten; vgl. Kap. 4, Fig. 4-13 bis 4-15). Ganz im Süden finden sich an der Basis der OMM wiederum erste kleine Anzeichen erhöhter NaCl-Gehalte (z.B. FRHA-TB1: Basissandstein), welche ähnlich wie in der westlichen Provinz einen Hinweis auf Mischungen mit brackisch-marin gebildeten, salinen Komponenten geben (s. oben). Aufgrund der Cl-Gehalte beträgt aber der Anteil einer solch stark mineralisierten bis salinen Komponente kaum 1 % des gesamten Wassers und die Hauptkomponente scheint im Pleistozän unter moderat-klimatischen Bedingungen infiltriert zu sein. Auf der westlichen Seite des Bodensees ist die Ausdehnung dieses nach Süden bzw. Südwesten gerichteten Fliesssystems von Na-HCO3-Typ Wässern mit hydrochemischen Daten nur bis zum Raum Kreuzlingen (Probe KRE-GB) belegt (vgl. Fig. 13-2 und Beil. 4.1).

13.1.3 Östliche Provinz (süddeutsches Molassebecken)

Die östliche Provinz beinhaltet die Grundwässer ausserhalb des Untersuchungsgebiets im süddeutschen Molassebecken östlich des Hegau – Bodensee-Grabens (vgl. Fig. 4-1). Auch in dieser Provinz lässt sich nur beschränkt eine in Fliessrichtung homogene hydrochemische Entwicklung erkennen, welche in den verschiedenen Molasse-Einheiten regional verfolgbar und somit zusammenhängende Tiefenwasser-Zirkulationssysteme andeuten würde. Aber auch im süddeutschen Molassebecken ist eine Kommunikation der Grundwässer in den Molasse-Einheiten bis in den Malm ersichtlich, welche zu den Modellvorstellungen von Lemcke (Lemcke & Tunn 1956, Lemcke 1976, 1979, 1981, 1988), Udluft (1975, 1981) sowie Bertleff et al. (1993) und Bertleff & Watzel (2002) führte.

Ähnlich wie im schweizerischen Molassebecken treten auch hier in der USM unterhalb von rund 500 m Tiefe u.GOK Grundwässer vom Na-Cl-Typ mit einer Mineralisation von > 5 g/L auf (z.B. Fronhofen, FH103; vgl. Kap. 4). Neben den lokalen, z.T. sehr komplexen Fliesssystemen kann aufgrund der hydrochemischen Charakteristik und der Verweilzeiten der Grundwässer regional

und über die drei Molasse-Einheiten übergreifend generell ein Nordwest – Süd-Südost gerichtetes Fliesssystem erkannt werden. Dieses führt von rezenten Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Wässern in den Infiltrationsgebieten (hauptsächlich im Raum Donau) zu kaltzeitlich geprägten, durch Kationenaustausch bestimmten Na-HCO₃-Typ Grundwässern. Als Funktion der Tiefe, insbesondere gegen Südosten, mischen sich diese zunehmend mit brackisch-marinen Komponenten und verändern sich über Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ zu Na-Cl-Typ Grundwässern. Die Verbreitung der kaltzeitlich gebildeten Tiefenwässer vom Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ (vgl. Fig. 4-1 mit Fig. 4-11) stimmt mit wenigen Ausnahmen (USM; UTTW-TBOW, EHIN-VOL) mit der nördlichen Ausdehnung der Vorlandvergletscherung des Rheingletschers überein. Die Entwicklung dieser Grundwässer ist nach Bertleff et al. (1993) bzw. Bertleff & Watzel (2002) auf eine durch hohen hydrostatischen Druck hervorgerufene Infiltration von subglazialen Schmelzwässern zurückzuführen. Auch hier weisen die durch In situ-Produktion stark erhöhten He-Gehalte in den südlich gelegenen Na-HCO₃-Typ Grundwässern (z.B. KISSL-BR12) auf Glazialwässer einer früh- bis mittelpleistozänen Eiszeit hin.

13.1.4 Szenarien von Grundwasser-Fliesssystemen

In der *westlichen Provinz*, d.h. dem nordschweizerischen Molassebecken, sind auch die neu dazugekommenen hydrochemischen Daten aus den Molasse-Einheiten konsistent mit der früheren modellhaften Vorstellung über die Zirkulation von Tiefengrundwässern in den Molasse-Einheiten, wie sie in Schmassmann (1990) ausführlich diskutiert sind. Dabei muss angefügt werden, dass insbesondere die tiefer liegende Grundwasserzirkulation in diesen Modellen mehr auf (hydro)geologischen als auf hydrochemischen Kriterien basiert. Der Grund dafür sind die limitierte Anzahl Beobachtungspunkte in Nord-Süd-Richtung (EGL1 bis EGL4, AQU, TIB) und meist unvollständige Datensätze im zentralen Molassebecken (LIN1, PF1t, PFS1, PFS5, SHA, BOS1, BERt, UET; Fig. 13-2).

Die ersten Modellvorstellungen von Lemcke & Tunn (1956), Lemcke (1976, 1979, 1981, 1988) und Udluft (1975, 1981) wurden für das süddeutsche Molassebecken entwickelt und auf das schweizerische Molassebecken extrapoliert. Beide Ansätze stehen in engem Zusammenhang mit den Grundwasservorkommen und hydraulischen Verhältnissen im darunter liegenden Malm-Aquifer. In beiden Ansätzen wird auf Migration der Grundwässer aus den darüber liegenden in die tiefer liegenden Molasse-Einheiten und bis in den Malm-Aquifer geschlossen. Die Modelle unterscheiden sich aber in der Ausgangssituation und Zeit, seit welcher diese Migration in die Tiefe stattfindet.

Gemäss den Lemcke-Modellen (Lemcke & Tunn 1956, Lemcke 1976, 1979, 1981, 1988) findet die Abwärtsbewegung erst seit dem späten Pliozän statt. Als Ursache dafür wird das Einschneiden der Donau und des Hochrheins in den Malmkarst und die damit verbundene Erniedrigung des hydraulischen Potenzials im Malm-Aquifer aufgeführt. Diese Veränderung in den hydraulischen Verhältnissen resultiert in der Abwärtsbewegung der Molasse-Grundwässer in grössere Tiefen und deren Aufsteigen entlang der Malm-Obergrenze bis zur nächsten Vorflut (Hochrhein, Donau). Wie von Schmassmann (1990) ausgeführt, ist eine Konsequenz dieses Modells, dass die Molasse-Einheiten bis etwa zum späten Pliozän ihre ursprünglichen Formationswässer enthielten. Entsprechend diesem Modell ist das ursprünglich in der OMM enthaltene Salzwasser so weit in die Tiefe migriert, dass sich die heutige Obergrenze der Na-Cl-Typ Grundwässer weit unterhalb der Obergrenze der OMM und gegen Norden meistens mitten in der unterlagernden USM findet (vgl. Fig. 13-3). Nach dem Udluft-Modell (Udluft 1975, 1981) beginnt die Migration der ursprünglichen Formationswässer aus den verschiedenen Molasse-Einheiten bereits bei der Sedimentation. Schon während der Sedimentationsphase werden die Formationswässer durch die Kompaktion des Porenraums aus tonigen Sedimenten in wasserleitende Schichten (z.B. Sandsteine) gepresst. Überwiegen die tonigen Sedimente die sandigen kann dies zu einem mehrfachen Wasseraustausch in den wasserleitenden Schichten führen. Aufgrund der Beziehung zwischen Kompaktionsdruck und hydrostatischem Druck bewegen sich diese Formationswässer während der Sedimentationsphase im Allgemeinen vom Beckenzentrum (maximale Absenkung) zum Beckenrand (minimale Absenkung). Nach Udluft (op. cit.) findet gleichzeitig eine Gradierung der Wässer aufgrund der Wasserdichte statt, so dass sich im tiefsten Beckenbereich die Wässer mit der höchsten Mineralisation bzw. Dichte anreichern. Diese Prozesse führen demnach schon im Tertiär zu einer weitgehenden Vermischung der Grenzen von limnisch-fluviatilen, brackischen und marinen Formationswässern und resultieren bis zum Pliozän in einem relativ einheitlichen Salinitätsgradienten bis in den Malm hinein. Der Abfluss dieser Mischwässer im Malm-Aquifer zur nächsten Vorflut findet wie im Lemcke-Modell seit dem frühen Pleistozän statt. Schmassmann (1990) folgert aus diesem Modell, dass die noch zur Zeit des späten Pliozäns in die Tiefe zunehmend NaCl-haltigen Mischungen der ursprünglichen Formationswässer in den Molasse-Einheiten seither abgesunken und in den höheren Teilen der Molasse durch infiltrierende Niederschlagswässer ersetzt worden sind. Die Obergrenze der Na-Cl-Typ Grundwässer stellt hier also die heruntergewanderte spätpliozäne bis frühpleistozäne Grundwasseroberfläche dar, welche von im Pleistozän infiltrierten Grundwässern überlagert wird. Dieses Szenario ist besser verträglich mit den v.a. im Raum des Hegau - Bodensee-Grabens oberhalb der Na-Cl-Typ Grundwässer auftretenden Na-HCO₃-Typ Frischwässer, für welche die Isotopen- und Edelgasdaten auf eine mehrheitlich kaltzeitliche Herkunft hinweisen (vgl. Kap. 4 und Schmassmann et al. 1984, Bertleff et al. 1988, Bertleff & Watzel 2002).

Wiederum stark auf hydrogeologischen Kriterien beruhend, verfeinert Balderer (1979, 1990) das Udluft-Modell im schweizerischen Molassebecken (Fig. 13-6). Bei dieser modellhaften Vorstellung handelt es sich in Oberflächennähe um lokale Fliesssysteme mit Ausdehnungen bis zur nächsten Vorflut (Flüsse, Seen). Mit zunehmender Tiefe stellen sich intermediäre und regionale Fliesssysteme ein, in welchen sich infiltrierende, gering mineralisierte Grundwässer aus der OSM mit dem ursprünglichen Meerwasser in der OMM vermischen und aus der OMM in die USM migrieren (Fig. 13-6). Dort wo die USM nicht durch Bohnerztone des Siderolithikums vom liegenden Malm hydraulisch getrennt ist, setzt sich diese Migration auch in den Malm-Aquifer fort. Die Zirkulation in den oberflächennahen Fliesssystemen ist relativ dynamisch, wie dies aus den kurzen mittleren Verweilzeiten von ein paar Jahren bis einigen Jahrzehnten hervorgeht (vgl. Kap. 4). In den intermediären Fliesssystemen nimmt die Grundwasserzirkulation deutlich ab, ist aber regional stark von der lokalen Beschaffenheit der Molassegesteine und der Topographie abhängig. Unterhalb von rund 300 m u.GOK nehmen die mittleren Verweilzeiten der dort auftretenden Na-HCO3- und Na-[HCO3/SO4/Cl]-Typ Grundwässer stark zu. In diesen Grundwassermischungen deuten besonders die relativ hohen He-Gehalte und die Absenz von messbarem ¹⁴C darauf hin, dass auch die jüngeren Komponenten erhöhte He-Gehalte aufweisen und während Glazialzeiten vor dem letzten glazialen Maximum (z.B. Thermalwasserbrunnen Aqui, AQU und Tiefenbrunnen, TIB) bzw. Interglazialzeiten (z.B. Uetliberg, UET) infiltriert sein dürften.



Fig. 13-6: Schematisches hydrodynamisches Interpretationsmodell des Systems Molasse – Malm von Norden nach Süden im nordschweizerischen Molassebecken.

Aufgrund der drei Hauptwassertypen Ca-HCO₃, Na-HCO₃ und Na-Cl wurde das System in lokale, intermediäre und regionale Fliesssysteme aufgeteilt (aus Balderer 1990).

In den tiefen ("regional" nach Balderer 1990) Fliesssystemen der OMM und v.a. der USM nimmt die Fliessdynamik noch einmal ab. Die dort auftretenden Na-Cl-Typ Grundwässer stellen Mischungen mit verschieden grossen Anteilen des ursprünglichen OMM-Meerwassers dar ('konnates Wasser' nach Balderer 1990). Die mittlere Verweilzeit dieser Grundwässer ist im Bereich von Millionen von Jahren und absolut bisher nicht datiert. Grossräumige, langsame Bewegungen dieser Grundwässer sind nordwärts und im Beckenzentrum möglicherweise auch ostwärts gerichtet. Das gegen Norden gerichtete Aufsteigen solch alter Na-Cl-Typ Grundwässer wird durch die Lokalitäten Schafisheim (SHA) und Eglisau (EGL) veranschaulicht, wobei die Vorflut einerseits die Aare und andererseits der Rhein ist. Das Aufsteigen erfolgt nach Balderer (1990) entlang der zumindest teilweise durch die eozänen Bohnerztone versiegelten obersten Kalkeinheiten des Malms ('Felsenkalke' + 'Massenkalk'). Aufgrund der vorliegenden Daten kann nicht ausgesagt werden, ob und wie viel ehemaliges Meerwasser vom Na-Cl-Typ auch aus den marinen Kalkeinheiten des Malms aufdringt. Bei Eglisau scheint aber ein solches festgestellt worden zu sein (vgl. Kap. 4 und 13.2). Für den Raum Eglisau dürfte dieses Aufsteigen von tiefen Na-Cl-Typ Wässern durch die Aktivierung des Fliesssystems nach der Umlenkung des Rheins (d.h. vor ca. 2.1 Ma, vgl. Kuhlemann & Rahn 2013 bzw. ca 0.8 Ma, Heuberger 2014; s. Kap. 3.4) erfolgt sein. In Schafisheim dürfte ein solches Aufsteigen wegen der durch die Aare schon länger gegebenen

451

Vorflut auch schon früher erfolgt sein (vgl. Kap. 3.4, Fig. 3-8). Im Zentrum des Molassebeckens treten die Sedimentgesteine der OMM und USM von Westen nach Osten in immer grösserer Tiefe auf, was eine anfängliche, topographiebedingte Bewegung der Na-Cl-Typ Grundwässer in dieser Richtung nahelegt. In die gleiche Richtung nehmen in diesen Na-Cl-Typ Grundwässern generell auch die Mineralisation und der Cl-Gehalt zu, ohne dass dabei im schweizerischen und angrenzenden süddeutschen Molassebecken die Konzentrationen von Meerwasser jemals erreicht würden (vgl. Fig. 13-4 und Beil. 4.3). Die heute beobachteten chemischen und (wenigen) isotopischen Evidenzen dürften somit eher eine Funktion der zunehmenden Sedimentbedeckung und damit einer gegen Osten abnehmenden Verdünnung mit aus dem Hangenden nachfliessenden, geringer mineralisierten Grundwässern (z.B. vom Typ AQU) darstellen. Zumindest weisen die verschiedenen Ionenverhältnisse darauf hin, dass eine Zunahme der Mineralisation durch Wasser/ Gesteins-Wechselwirkungen in östlicher Richtung der Durchmischung mit gering mineralisiertem Wasser aus dem Hangenden untergeordnet ist. Die beschränkten Daten aus den (vorwiegend) Erkundungsbohrungen der Kohlenwasserstoffindustrie lassen aber keine abschliessende Erklärung dieser Gegebenheiten zu.

13.2 Grundwasser-Fliesssysteme im Malm-Aquifer und in den Effinger Schichten

Wie bei der vorangegangenen hydrochemischen Betrachtung der Grundwässer (Kap. 5) werden hier basierend auf hydrochemischen Argumenten mögliche Fliesssysteme im Malm-Aquifer zusammen mit den allgemein geringer durchlässigen Lithologien der Effinger Schichten diskutiert. Je nach Ausbildung und Mächtigkeit der eozänen Bohnerztone an der Basis der tertiären Ablagerungen besteht über das ganze schweizerische und süddeutsche Molassebecken die Möglichkeit einer mehr oder weniger ausgeprägten Kommunikation zwischen den tief gelegenen Molasse-Einheiten und dem Malm-Aquifer. Aus diesem Grund sind diese hydrogeologischen Einheiten in den schematischen West-Ost-Profilen zusammen dargestellt (Fig. 13-2).

Wie in den Molasse-Einheiten lassen sich die Grundwässer im Malm-Aquifer und in den Effinger Schichten von Westen nach Osten in etwa in die gleichen drei Provinzen einteilen: Eine *westliche Provinz* vom Raum Olten bis zur Randzone des Hegau – Bodensee-Grabens, eine *mittlere Provinz* im Raum des Hegau – Bodensee-Grabens bis ca. 20 km östlich des Bodensees und eine *östliche Provinz* im süddeutschen Molassebecken ausserhalb des Untersuchungsgebiets. Letztere Provinz wird von derjenigen des Hegau – Bodensee-Grabens durch die im Oberjura festgestellte Wasserscheide abgetrennt. Diese erstreckt sich vom Nordrand der Schwäbischen Alb über die Region Messkirch und verläuft dann ungefähr parallel dem Bodensee bis in die Region Ravensburg (Stober & Jodocy 2011, Stober 2013; vgl. Fig. 13-7).

13.2.1 Westliche Provinz (Raum Olten – Bodenseegraben)

In der *westlichen Provinz* liegen vom Malm-Aquifer und den Effinger Schichten vor allem Daten vom distalen Molassebecken und dem angrenzenden Falten- bzw. Tafeljura nahe der Vorflut Rhein bzw. Aare vor (Fig. 5-2 und Beil. 5.1). Vom zentraleren Molassebecken steht Grundwasser von Berlingen (BER) zur Verfügung. In der räumlichen Darstellung beschränken sich die Proben aus dem Malm-Aquifer und den Effinger Schichten auf die Profilspuren 1 und 2 (vgl. Fig. 13-1). Diese Provinz vom Raum Olten bis zur Randzone des Hegau – Bodensee-Grabens umfasst alle Grundwasserproben, welche in Kap. 5 unter "Malm südlich Rhein – Bodensee" beschrieben sind.

Die wenigen Grundwasserdaten aus dem Malm-Aquifer in der *westlichen Provinz* (bzw. "Malm südlich Rhein – Bodensee") weisen oberflächennah auf Ca-HCO₃-Typ Frischwässer mit kurzen Verweilzeiten (Jahre bis Jahrzehnte) hin, welche im Westen nahe des Faltenjuras bis in > 100 m

Tiefe zu beobachten sind (z.B. AAR-EWSB2; Fig. 13-2). In grösseren Tiefen und gegen Osten bis in den Raum Benken – Schlattingen treten generell stark mineralisierte bis saline Grundwässer vom Na-Cl-Typ (Fig. 13-2) mit hohen mittleren Verweilzeiten auf. Saline Na-Cl-Typ Grundwässer mit einer Mineralisation (TDS) von > 10 g/L sind einerseits nahe dem oder im Faltenjura im Malm-Aquifer selbst (Oftringen, OFT-EWSB) und in den dort mehrheitlich gering durchlässigen hydrogeologischen Einheiten der Effinger Schichten (Küttigen, KUT-EWSB2 und Jodquelle Möriken, WIE) und andererseits im nordöstlichen Malm-Aquifer (Benken, BEN-M2) vorhanden (Fig. 13-2, vgl. auch Beil. 13.2a). Zudem kommen solche Grundwässer vereinzelt auch im darunter liegenden Hauptrogenstein-Aquifer (Gösgen, GOS-SB2) und der Wedelsandstein-Formation (Schlattingen-1, SLA-1) vor (vgl. Kap. 13.3). Die saline Komponente in diesen Grundwässern weist einen Meerwasserursprung auf. Ob es sich dabei um residuales Meerwasser aus der Zeit des Malms oder einer der tertiären Meerwasserzyklen handelt, lässt sich nicht abschliessend festlegen und scheint zudem regional unterschiedlich zu sein. So werden indirekte Evidenzen von Kluftmineralen mit einer unterschiedlichen Entwicklung für den an den Faltenjura angrenzenden Raum Brugg - Aarau (Bohrung Oftringen) und den nordöstlichen Teil des Molassebeckens im Raum Benken (Geothermiebohrung Schlattingen-1) interpretiert (de Haller et al. 2011, Mazurek et al. 2018). In der Bohrung Oftringen nahe dem Faltenjura weisen Untersuchungen der Sr-Isotope an Calcit - Cölestin-Mineralisationen auf Klüften in den Gesteinen der Effinger Schichten darauf hin, dass diese unter Mitwirkung von in die Tiefe migrierendem Meerwasser aus der hangenden OMM (Burdigalien, 16 – 20 Ma) gebildet wurden (de Haller et al. 2011). Ein solches Szenario wird durch absolute Altersdatierungen dieser Kluftmineralisationen (15 - 18 Ma) unterstützt (Mazurek et al. 2018). Ein anderes Bild ergibt sich für die Gesteine des oberen Doggers unterhalb der Effinger Schichten in der Bohrung Schlattingen-1 nahe des Hegau - Bodensee-Grabens. Hier werden die zwar ähnlichen Sr-Isotopensignaturen der jüngsten dieser Kluftmineralisationen aufgrund der absoluten U-Pb-Alter (11-15 Ma) in Zusammenhang mit der extensiven Deformation des Hegau – Bodensee-Grabens gebracht, aber ohne Mitwirkung eines tertiären Meerwassers interpretiert (Mazurek et al. 2018). Die Sr-Isotopensignaturen der Adermineralisationen werden hier als Hinweis auf ein sehr langes Stagnieren (> 10 Ma) der ursprünglichen Meerwasser-Komponente in den Gesteinen des Malms (und oberen Doggers) und einen diffusiven Austausch von Sr mit dem darunter liegenden gering durchlässigen Opalinuston interpretiert (Mazurek et al. 2018). In die gleiche Richtung werden auch die sehr ähnlichen Isotopensignaturen der Kluftmineralisationen im Profil der nahe gelegenen Bohrung Benken interpretiert, ohne dass hier aber absolute Datierungen vorliegen (Langer et al. 2001, Nagra 2002). Für die Regionen Oftringen und Schlattingen/Benken zeichnet sich also eine unterschiedliche Herkunft der Na-Cl-Meerwasserkomponente in den heute vorliegenden Grundwässern ab, wobei in beiden Fällen deren Verweilzeit im Bereich von vielen Millionen von Jahren liegt.

In der *westlichen Provinz* nehmen im Malm-Aquifer die Cl-Gehalte aufgrund der Beimischungen von schwach mineralisierten Wässern ähnlich wie in der USM bei den im Süden liegenden salinen Grundwässern (Proben OFT-EWSB, BEN-M2) nach Norden in Richtung des Exfiltrationsgebiets am Rhein ab. Dort treten aber immer noch stark mineralisierte Na-Cl-Typ Wässer bis in seichtere Niveaus auf (Proben WEI, EGLII). Gleichzeitig weisen die Isotopenzusammensetzungen auf zunehmend komplexere Mischungen hin und die mittleren Verweilzeiten nehmen mit zunehmender Mischung ab (vgl. Kap. 5). Dabei scheint entsprechend den Isotopen- und Edelgasdaten die jüngste Komponente dieser Grundwässer unter kaltzeitlichen Bedingungen vor der letzten Eiszeit infiltriert zu sein (vgl. Kap. 5).

Eine relative Zunahme der Grundwasserzirkulation im Malm-Aquifer vom zentraleren Molassebecken in Richtung Rhein wird auch durch die verschiedenen Porenwasserdaten angedeutet. Porenwasser in den gering durchlässigen Sedimentgesteinen im Liegenden der jeweiligen wasserführenden Zone im Malm-Aquifer in Oftringen (OFT-EWSB) und Benken (BEN) weist gegenüber dem Grundwasser erhöhte Cl-Konzentrationen und weniger negative $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Werte auf, wobei sich diese in Richtung der wasserführenden Zone im Malm-Aquifer den Grundwasserwerten angleichen (Waber et al. 2003, Gimmi & Waber 2004, Mazurek et al. 2012). Dabei sind die noch vorhandenen Konzentrationsgradienten von den gering durchlässigen Sedimentgesteinen in die darüber liegenden wasserführenden Zonen im Malm-Aquifer deutlich geringer als in die darunter liegenden wasserführenden Zonen im Keuper-Aquifer (vgl. Kap. 13.5). Im Gegensatz dazu fehlen solche Gradienten für das durch In situ-Produktion geprägte He und die Konzentrationen von He im Porenwasser und Grundwasser sind praktisch identisch, was auf eine stark reduzierte Fliessdynamik der Grundwässer in den wasserführenden Zonen hindeutet. Modellrechnungen ergeben für den Aufbau der heute zwischen Porenwasser und Grundwasser beobachteten Konzentrationsprofile von δ^{18} O, δ^{2} H und Cl in der Bohrung Benken einen über sicher 0.5 – 2.0 Millionen Jahre andauernden Austausch, wobei die Modelle für Cl eine etwas grössere Unsicherheit aufweisen (Gimmi & Waber 2004, Gimmi et al. 2007). Ähnliche Verhältnisse werden auch in der weiter östlich gelegenen Bohrung Schlattingen-1 zwischen den gering durchlässigen Sedimentgesteinen im Liegenden und den Gesteinen des Malms beobachtet, wobei hier keine Grundwasseranalyse aus dem Malm-Aquifer, dafür aber aus der tiefer gelegenen Wedelsandstein-Formation (oberer Dogger) vorliegt (Wersin et al. 2013). Für die Bohrung Schlattingen-1 ergeben sich praktisch gleiche Aufbauzeiten für die heute zwischen Porenwasser und Grundwasser beobachteten Konzentrationsprofile von δ^{18} O, δ^{2} H und Cl (Wersin et al. 2018). Für die Malm- (bzw. Dogger-) Grundwässer dieser Lokalitäten weisen also die im Porenwasser vorhandenen Konzentrationsprofile von δ^{18} O, δ^{2} H und Cl und der zwischen Porenwasser, Grundwasser und Gestein (d.h. In situ-Produktion) etablierte Steady-State auf nahezu gleichbleibende Konzentrationen im Grundwasser im Bereich von > 1 Ma hin.

Eine etwas andere Situation scheint sich für das Malm-Grundwasser in Weiach zu ergeben, stellt dieses Grundwasser doch eine komplexe Mischung einer ursprünglich marinen Komponente mit gering mineralisierten Grundwässern unter Anwesenheit einer (alten) kaltzeitlichen Komponente dar. Die Anwesenheit einer solchen kaltzeitlichen Komponente ist in den Malm-Grundwässern von Benken, Oftringen und Schlattingen-1 nicht mehr erkennbar. Inwieweit eine solche Komponente auch die in Weiach scheinbar fehlenden Konzentrationsgradienten im Porenwasser der liegenden gering durchlässigen Gesteine des Doggers und Lias (vgl. Meier & Mazurek 2011) erklären könnte, ist aufgrund der wenig belastbaren Porenwasserdaten nicht weiter bestimmbar. Eine für die Region Weiach – Eglisau gegenüber der Region Benken – Schlattingen andere hydrologische Entwicklung während des Pleistozäns ist aber aufgrund der unterschiedlichen Eisbedeckung während den Möhlin-, Habsburg-, Beringen- und Birrfeld-Glazialzyklen jeweils mit Eis bedeckt, während die Region Weiach – Eglisau während den Habsburg- und Birrfeld-Glazialzyklen jeweils mit Eis bedeckt, während die Region Weiach – Eglisau in Schmelzwassertälern lag (vgl. Preusser et al. 2011).

Zusammenfassend weisen (die wenigen) Daten aus dem Malm-Aquifer und – zumindest im westlichsten Teil – in den Effinger Schichten der *westlichen Provinz* (bzw. "Malm südlich Rhein – Bodensee") auf ein mehrheitlich stagnierendes System mit möglicherweise lokal etwas erhöhter Fliessdynamik hin. Aufgrund der vorliegenden Daten wird ein langsames Aufsteigen von sehr alten Tiefengrundwässern aus den zentralen Bereichen des Molassebeckens gegen die lokalen Vorfluten angezeigt (z.B. Aare, Rhein), ähnlich wie für das Fliesssystem in den tiefen Molasse-Einheiten. Inwieweit dieses Aufsteigen von sehr alten Tiefengrundwässern aus den zentralen Bereichen des Molassebeckens mit den Vergletscherungen während des Pleistozäns und dem damit verbundenen Aufbau von grossen hydrostatischen Drücken gekoppelt ist, lässt sich nicht abschliessend bestimmen. Ein solches grossregionales hydrodynamisches Modell wäre aber im Einklang mit dem von Balderer (1990) postulierten Modell für die tertiären Einheiten im schweizerischen Molassebecken (vgl. Fig. 13-6) mit der Ausnahme, dass der paläoverkarstete Malm im Molassebecken nahe des Faltenjuras nicht durchgehend durch die Sedimente des Siderolithikums verschlossen wurde. Ein ähnliches Modell wird auch für die Region des Hegau – Bodensee-Grabens und des angrenzenden süddeutschen Molassebeckens vorgeschlagen (s. unten).

Ein unabhängiges, jüngeres Fliesssystem ist im Malm-Aquifer nördlich des Rheins angezeigt, obwohl dies westlich der Neuhausen- und Randen-Störungen bisher nur durch die Lokalität Lottstetten-Nack charakterisiert wird. Das in der Thermalwasserbohrung Lottstetten-Nack (LOT-TWB) auftretende Na-HCO3-Typ Grundwasser wurde aus dem an den "Offenen Karst" des Südrandens anschliessenden Zirkulationsbereich entnommen (Fig. 13-2, vgl. Fig. 5-2 und Beil. 5.1 für geographische Lokalisierung). Gegenüber den südlich des Rheins auftretenden Na-Cl-Typ Grundwässern weist dieses Na-HCO3-Typ Grundwasser eine ungleich kürzere mittlere Verweilzeit auf und infiltrierte während des Holozäns ohne signifikante Beteiligung einer kalt-klimatischen Komponente. Das Grundwasser zeigt eine typische Zusammensetzung für eine Infiltration im Oberjura-Karst mit etwas Einfluss von Wechselwirkungen mit der quartären und tertiären Überlagerung. In Übereinstimmung mit der Interpretation der hydraulischen Daten (vgl. Fig. 13-7 und Gmünder et al. 2014) gibt es keine Anzeichen einer Kommunikation dieses Grundwassers mit den südlich des Rheins gelegenen, alten Na-Cl-Typ Grundwässern. Das Tiefengrundwasser von Lottstetten-Nack weist demzufolge auf ein jüngeres Fliesssystem hin, welches das ältere, generell von Süden nach Norden gerichtete System überprägt und zumindest bis zur Vorflut des heutigen Rheins langsam zurückdrängt. Das unterschiedliche Fliesssystem ist wohl auf die unterschiedliche pleistozäne Verkarstungsgeschichte des Malms nördlich des heutigen Rheins zurückzuführen. Diese gleicht eher derjenigen im Gebiet des Hegau - Bodensee-Grabens und des süddeutschen Molassebeckens (s. unten) und ist westlich der Neuhausen- und Randen-Störungen gegen Süden hin beschränkt. Eine entscheidende Rolle dürfte dabei die Neuorientierung des Entwässerungssystems vom Alpenrhein - Donau zu Alpenrhein - Hochrhein - Rhein/Aare und die Lage von Lottstetten-Nack während des Habsburg-Glazials in einem Entwässerungstal gespielt haben, während welchem die südlich gelegenen Gebiete von Benken und Schlattingen eisbedeckt waren.

Für die Effinger Schichten ganz im Westen der *westlichen Provinz* (Fig. 13-2, Lokalitäten Küttigen, KUT; Kölliken, KOL und Möriken-Wildegg (Jodquelle Möriken), WIE) lassen sich aufgrund des kleinen Datensatzes keine Aussagen bezüglich der Fliesssysteme machen. Auf kleinem Raum wird hier eine grosse Heterogenität in der chemischen und isotopischen Zusammensetzung beobachtet, wie es für Kluft-Aquifere typisch ist. Aufgrund der mittleren Verweilzeiten scheinen diese Grundwässer in den Effinger Schichten aber mehrheitlich aus holozänen Komponenten und einer (aus dem Malm stammenden?) alten NaCl-Komponente zusammengesetzt und von den lokalen hydrogeologischen Gegebenheiten (z.B. Südschenkel Faltenjura, Verlängerung Engelberg-Antiklinale) kontrolliert zu sein.

13.2.2 Mittlere Provinz (Raum Hegau – Bodensee-Graben)

In der *mittleren Provinz* im Raum des Hegau – Bodensee-Grabens treten nördlich des Rheins im Tafeljura oberflächennah die für das Infiltrationsgebiet des "Offenen Karsts" typischen, unter heutigen Bedingungen infiltrierten holozänen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Wässer auf (Profil 3 in Fig. 13-2, vgl. Fig. 5-2 und Beil. 5.1 für geographische Lokalisierung). Mit zunehmender Tiefe werden die Verhältnisse komplexer, sind schwierig zu erfassen und es dürfte sich in dieser tektonisch beanspruchten Region um mehrere, miteinander mehr oder weniger kommunizierende Fliesssysteme handeln (Interreg IIIA 2008). So finden sich z.B. östlich der Randen-Störung innerhalb kurzer Distanz und in Tiefen zwischen 100 und 500 m Frischwässer vom generellen Ca-HCO₃-Typ (Probe LOH) und vom Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ (Probe ALT) und gering mineralisiertes Grundwasser vom Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ (Probe SIN-TWB, Singen), während westlich der Neuhausen-Störung in ähnlichen Tiefen Frischwasser vom Na-HCO₃-Typ (Probe

LOT-TWB, Lottstetten-Nack) vorhanden ist (Fig. 13-2). Dabei liegen die Bohrungen Altdorf (ALT) und Lohn (LOH) nur wenige Kilometer auseinander, sind aber durch die Randen-Störung getrennt. Die in diesen Frischwässern beobachteten, deutlichen chemischen und isotopischen Unterschiede deuten auf eine unterschiedliche, eigenständige Genese hin.

Generell scheinen in der mittleren Provinz des Hegau - Bodensee-Grabens und gegen Nordosten anschliessend in der östlichen Provinz des süddeutschen Molassebeckens die post-glazialen Zirkulationssysteme die vorher entwickelten, grossräumigen glazialen Zirkulationssysteme langsam zu überprägen. So überprägen im stark verkarsteten Malm im Hegau - Bodensee-Graben bis hin zum Bodensee und im baden-württembergischen Teil des "Tiefen Karsts" dynamische Zirkulationssysteme mit Ca-HCO3- und Ca-Mg-HCO3-Typ Grundwässern zunehmend das Verbreitungsgebiet der Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer mit spät-pleistozänen kaltzeitlichen Signaturen. Aufgrund der hydrochemischen und isotopengeochemischen Daten ist für diese Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer aber keine Verbindung zu den durch Ca-HCO3- und Ca-Mg-HCO3-Typ Grundwässer charakterisierten, aktuellen Neubildungsgebieten im nördlichen "Offenen Karst" bzw. der Anreicherungszone (Region Messkirch) ersichtlich. Bertleff et al. (1993) und Bertleff & Watzel (2002) postulieren deshalb für diese Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer eine durch sehr hohen hydrostatischen Druck verursachte Infiltration von subglazialen Schmelzwässern vom Rheingletscher durch die Molasseschichten, welche im Malm-Aquifer eine vom Bodenseebecken ausgehende Tiefenzirkulation mit dem Donauverlauf als Vorflut zur Folge hatte (s. unten).

13.2.3 Östliche Provinz (süddeutsches Molassebecken)

In der östlichen Provinz nordöstlich der heutigen Wasserscheide im Malm-Aquifer (Fig. 13-7) zeigt die einsetzende Grundwasserzirkulation vom "Offenen Karst" zum "Randbereich des Tiefen Karsts" (aktuelle Neubildungsgebiete) einen sehr dynamischen Charakter mit moderaten Fliesszeiten (Jahrzehnte bis wenige Jahrtausende). Dabei ist keine signifikante Beeinflussung der Malm-Grundwässer durch vertikalen Zufluss aus den überlagernden Molasse-Einheiten ersichtlich. Die moderate Zunahme der Verweildauer und die hydrochemische Entwicklung der Grundwässer vom Ca-HCO₃- zum Ca-Mg-HCO₃-Typ verweisen in diesen Bereichen auf eine bestimmende Zirkulation in südlicher bzw. südöstlicher Richtung. Eine solche Zirkulation ist in Übereinstimmung mit den Strömungsrichtungen, welche aus der Grundwasserpotenzialverteilung abgeleitet werden können (Fig. 13-7; Villinger 1977, Bertleff 1986, Interreg IIIA 2008, Stober & Jodocy 2011, Stober 2013). Unter rascher Abnahme des Druckpotenzials bewegt sich das Grundwasser dabei in Richtung Donau sowie in Richtung von Vorflutwirkungen durch lokale quartäre Becken (weitgehende Angleichung an das jeweils vorliegende Quartärniveau) bzw. lokale Vorfluter.

Im nördlichen Teil des "Tiefen Karsts" im Schwäbisch-Bayrischen Molassebecken sind bei allgemein herabgesetzter Dynamik und erkennbarer Fortsetzung der geochemischen Entwicklung innerhalb des dort vorherrschenden Ca-Mg-HCO₃-Typs ähnliche Verhältnisse zu erkennen. In der Region Messkrich (Lokalitäten MESS-ALTH, MESS-SCHL, MESS-MKNA; vgl. Fig. 5-2) zeichnen sich durch nitrathaltige Jungwasserkomponenten lokale Anreicherungsbeiträge ähnlich wie im "Offenen Karst" ab und weisen somit auch auf eine begrenzt vorliegende Verbindung zu den höher liegenden Molasseschichten hin. Auch hier ist ein in östlicher Richtung an die Donau angebundenes Zirkulationssystem, wie es von den Grundwasserpotenzialen dargestellt wird, nach den Untersuchungsdaten als plausibel anzusehen. Dies u.a. auch, weil die im südlich anschliessenden Gebiet untersuchten Grundwässer eine weitgehend eigenständige geochemische Entwicklung und zudem signifikant unterschiedliche Bildungsbedingungen mit deutlich höheren Verweilzeiten aufweisen.



- Wasserbohrungen (< 20°C)
- Karstquelle, artesischer Auslauf
- Thermalwasserbohrungen
- Erdgas- / Erdölbohrungen
- Strömungsrichtung des Grundwassers
- Grundwasserscheide
- -575- Linie gleichen hydraulischen Potenzials im höheren Oberjura (mNN, für 15°C)
- Tertiäre Sedimente
- 🔲 Oberjura
- __ Nordgrenze der helvetischen Oberjura-Fazies in den oberen
- Unteren Felsenkalken (ki2.4) (nach MEYER & SCHMIDT-KALER 1989)
- -- Östliche Verbreitungsgrenze des Oberen Muschelkalks
- Fig. 13-7: Heutige hydraulische Potenziale, Grundwasserscheide und Strömungsrichtung des Grundwassers im Malm-Aquifer in Süddeutschland (nach Stober 2013).

13.2.4 Szenarien von Grundwasser-Fliesssystemen

Die aufgrund der heutigen Verteilung der Grundwasserpotenziale im Malm-Aquifer abgeleitete Grundwasserscheide nordöstlich des Bodensees (Villinger 1977, Bertleff 1986, Interreg IIIA 2008, Stober & Jodocy 2011, Stober 2013; Fig. 13-7) trennt die hier ausgeschiedene *mittlere Provinz* im Raum Hegau – Bodensee-Graben von der östlichen Provinz im süddeutschen Molassebecken. Obwohl nicht weiter bestätigt, lässt der Verlauf dieser abgeleiteten Wasser-

scheide einen Zusammenhang mit dem praktisch parallel verlaufenden Hegau – Bodensee-Graben und der gegen Nord-Nordosten abzweigenden Albstadt-Scherzone (vgl. Egli et al. 2016) vermuten. Zumindest beim Hegau – Bodensee-Graben scheint es sich um eine spät-paläozoische Struktur zu handeln, welche seit dem mittleren Miozän infolge der alpinen Kompression reaktiviert wurde (Egli et al. 2016). Es ist aber nicht bekannt, zu welcher Zeit die heutige Wasserscheide genau etabliert wurde. Auch wenig bekannt sind die durch die diversen Störungen verursachten vertikalen Versätze im Osten des Hegau – Bodensee-Grabens, während diese im Westen entlang der Randen-Störung zwischen 75 und 225 m betragen.

Unter den heutigen Infiltrationsbedingungen führt diese Wasserscheide zu einem im Raum Hegau – Bodensee-Graben nach Süden in Richtung Bodensee und im westlichen Bereich zu einem zum Hochrhein gerichteten Strömungsfeld. Nach heutiger Datenlage ist im Bereich des Bodensees eine positive Potenzialdifferenz zu den Grundwässern der überlagernden Molasse (z.B. OMM im Bodenseeumfeld ca. + 40 m) bzw. zum Bodensee (> +50 m bei Überlingen) vorhanden, was auf eine Exfiltrationszone im Bodenseebereich hinweist. Auch das hydrogeologische Regionalmodell (Gmünder et al. 2014) zeigt, dass heute der Überlinger See für den Malm-Aquifer dieser Region die Vorflut bildet.

Demgegenüber dürfte während des Pleistozäns während der Bildung der vorwiegend kaltzeitlichen Grundwässer vom Na-HCO3-Typ eine deutlich andere hydraulische Situation vorhanden gewesen sein. Entsprechend der in der Literatur vertretenen Ansicht (z.B. Bertleff et al. 1988, 2005b, Prestel 1989, Bertleff & Watzel 2002) dürfte der während der diversen Vergletscherungen im Pleistozän aufgebaute, hohe subglaziale Druck für die Charakteristik und Verbreitung der vorwiegend Na-HCO₃-Typ Grundwässer mit kaltzeitlicher Prägung verantwortlich sein. Als Hauptinfiltrationszone des Malm-Aquifers diente dabei - unter Berücksichtigung der starken Mächtigkeitszunahme der Molassedeckschichten (OMM und OSM) in südöstlicher Richtung - die in nordwestliche Richtung entlang der Grabenstruktur verlaufende Fortsetzung des Bodensees, d.h. des heutigen Überlinger Sees. Im Gebiet des Überlinger Sees, welcher heute als Exfiltrationsbereich funktioniert, sind die tertiären Ablagerungen auf Sedimentgesteine der Unteren Süsswassermolasse (USM) reduziert, was die Infiltration von subglazialen Schmelzwässern begünstigte (Fig. 13-8). Von diesem während der Vergletscherungen im Pleistozän aufgebauten Infiltrationsgebiet migrierten die Na-HCO3-Typ Grundwässer im Malm-Aquifer vorwiegend in nordöstlicher und östlicher Richtung in das süddeutsche Molassebecken, im Raum Hegau - Bodensee-Graben aber auch gegen Norden und eventuell Nordwesten (Fig. 13-9). Die gegen Nordosten und Osten gerichtete Fliessrichtung von kaltzeitlich infiltrierten Na-HCO3-Typ Grundwässern wurde kürzlich durch ⁸¹Kr-Datierungen bestätigt (Heidinger et al. 2019). Die so erhobenen Modellalter ergeben bis weit ins süddeutsche Molassebecken Verweilzeiten, welche einer Infiltration während der letzten Glazialzeit (Birrfeld in der Schweiz, Würm in Süddeutschland) entsprechen (vgl. Kap. 5). Unklar ist, ob sich die gleichen Prozesse auch während den früheren Vergletscherungen mit ähnlicher Ausdehnung (z.B. Beringen bzw. Riss oder Möhlin bzw. ungefähr Günz) abgespielt haben und die letzte solche Infiltration die früher infiltrierten Grundwässer verdrängte.

Die vom Überlinger See ausgehende weitere Aus- bzw. Verbreitung von solchen, während des Birrfeld-Glazials subglazial infiltrierten Schmelzwässern lässt sich in Übereinstimmung mit der Auswertung von Spülungsverlusten im Malm (Bertleff et al. 1988) bzw. der Chloridverteilung (BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991) weit in die Bereiche des überdeckten Malmkarsts nördlich der Linie Rhein – Bodensee darstellen (Fig. 13-9). Weiter dürften auch die in gering durchlässigen Bereichen noch vorhandenen Anteile von Na-HCO₃-Typ Grundwässern mit kaltzeitlicher Prägung in den heute von jüngeren Zirkulationssystemen erfassten Bereichen auf die vom Bodensee ausgreifende Infiltration zurückgehen (vgl. auch Fig. 13-9). Der mit dem Rückgang der Vorlandvergletscherung einhergehende Druckabbau dürfte wiederum zur Verlagerung der Wasserscheide nach Norden in die heute beobachtete Position bzw. die vor-pleistozäne Position geführt haben (vgl. Fig. 13-10 und 13-7).



Fig. 13-8: Schematische Darstellung der hydrogeologischen Situation während einer pleistozänen Kaltzeit mit Rheingletscher-Bedeckung in der *mittleren Provinz* (Raum Hegau – Bodensee-Graben).

> Dargestellt sind die hypothetische Infiltration und Zirkulation subglazialer Schmelzwässer (blau) und der hypothetische Einflussbereich saliner Tiefengrundwässer (rot schraffiert). Geologischer Schnitt modifiziert nach Bertleff et al. (2005b; Schnitt 1: Brunnen Altheim – EB Dingelsdorf-2).

Die Charakteristik der Na-HCO₃-Typ Tiefengrundwässer im Malm-Aquifer im Raum des Hegau – Bodensee-Grabens (und östlich davon) können modellhaft mit einer vertikalen, kaltzeitlichen Infiltration im Vorland und unterhalb der temperiert-basierten Gletscher durch die Schichten der USM hindurch in den Malm-Aquifer beschrieben werden. In Regionen, wo auch noch Abfolgen von OMM vorhanden sind, dürfte es zusätzlich zu einer Verdrängung von möglicherweise noch vorhandenen salinen Komponenten gekommen sein (Fig. 13-8). Die Mineralisation der überwiegend als Frischwasser (TDS < 1'000 mg/L) vorliegenden Na-HCO₃-Typ Grundwässer ist vor allem der Karbonatlösung und den Reaktionen des Kationenaustauschs in Sedimentgesteinen mit Na-reicher Kationenbelegung auf den Schichtsilikaten (z.B. OMM) zuzuschreiben. Demgegenüber kann eine Verdrängung bzw. Mischung mit noch vorhandenen salinen Komponenten aufgrund der meist sehr geringen Cl-Gehalte (< 100 mg/L) maximal wenige Prozent ausmachen.

Zusammenfassend ergeben die hydrochemischen und isotopenhydrologischen Daten und die entsprechenden, heutigen Modellvorstellungen für den Malm-Aquifer übereinstimmend regional verschiedene Fliesssysteme. Entsprechend den geologisch-tektonischen Verhältnissen und der paläo-hydrogeologischen Entwicklung des Malm-Aquifers weisen diese Fliesssysteme eine deutlich unterschiedliche Dynamik auf. Die Systeme mit der grössten Dynamik sind im Boden-

459

see – Hegau-Graben und dem östlich anschliessendem süddeutschen Molassebecken vorhanden. In diesen Gebieten funktionieren die Lithologien des Oberjuras auch in wasserwirtschaftlichem Sinne als Aquifer. Unterstützt von den grossen Aufschlussflächen der Malmgesteine in der Schwäbischen Alb und dem Entwässerungssystem der Donau kam es in diesen Gebieten während des Tertiärs zu einer ausgeprägten Verkarstung (Paläokarst), welche sich auch im Pleistozän weiterentwickelte. Zumindest während der letzten Glazialzeit (Birrfeld bzw. Würm) wurden im Bereich des Hegau – Bodensee-Grabens durch die Überlagerung der Gletscher subglaziale Schmelzwässer unter grossem hydrostatischem Druck in dieses Karstsystem gepresst. Die dabei infiltrierten kaltzeitlichen Frischwässer vom Na-HCO₃-Typ migrierten vorwiegend gegen Osten und Nordosten und nur limitiert gegen Nordwesten. Ob ein ähnlicher Prozess schon während früheren Glazialzeiten stattfand, ist aus den hydrochemischen Daten nicht abzulesen, wäre aber durchaus möglich.



 Fig. 13-9: Schematische Darstellung der Infiltration und hypothetischer Zirkulation subglazialer Schmelzwässer (blau) während einer pleistozänen Kaltzeit.
Hintergrundkarte aus Bertleff et al. (1988).

Eine unterschiedliche Entwicklung ist für den Malm im Molassebecken der Nordschweiz angezeigt. Auch hier kam es zwar zu einer Paläoverkarstung während der Kreide und zu Anfang des Tertiärs. Im Unterschied zum süddeutschen Molassebecken fehlen aber in der Nordschweiz grosse Aufschlussflächen für Direktinfiltration und der Malm-Aquifer ist weiträumig mit mächtigen Molasseabfolgen überdeckt. Zudem war die Nordschweiz bis ins mittlere Pleistozän zwischen den aktiven, grossräumigen Entwässerungssystemen im Osten und Westen (Alpenrhein – Donau bzw. Aare – Doubs, Aare – Rhein) eingeklemmt und es herrschten wenig dynamische,
lokale Entwässerungssysteme vor. All diese Faktoren trugen dazu bei, dass in der Nordschweiz die einmal erstellte Paläoverkarstung während des Pleistozäns ungleich schwächer (wenn überhaupt) aktiviert wurde. Dies im Gegensatz zum süddeutschen Molassebecken, wo diese Aktivierung zu der heute ersichtlichen, grossräumigen Verkarstung führte.

Auch Spuren einer subglazialen Frischwasserinfiltration sind in der Nordschweiz nicht zu beobachten. So weisen die vorwiegend stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer mit sehr langen Verweilzeiten im Untergrund doch auf mehrheitlich stagnierende Verhältnisse hin. Einzig nördlich des heutigen Rheins scheint ein aktiveres Fliesssystem mit im Holozän infiltriertem Grundwasser vorhanden zu sein (vgl. auch Gmünder et al. 2014).





Dargestellt ist die Zirkulation im "Tiefen Karst" (dunkelblau: Na-HCO₃- bzw. Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ; hellblau: Ca-Mg-HCO₃-Typ) sowie des hypothetischen Einflussbereichs saliner Tiefenwässer (rot schraffiert).

Geologischer Schnitt modifiziert nach Bertleff et al. (2005b; Schnitt 1: Brunnen Altheim – EB Dingelsdorf-2).

13.3 Grundwasser-Fliesssysteme im Hauptrogenstein-Aquifer und in den Birmenstorfer Schichten

Der von Westen nach Osten auftretende Fazieswechsel während der Sedimentation im untersten Oxfordien bis ins obere Bajocien und das Auskeilen des Hauptrogensteins gegen Osten resultiert in dieser Einheit in einer heterogenen Verteilung von Grundwasservorkommen, welche vorwiegend auf den Faltenjura, den Nordrand des Molassebeckens und den Tafeljura im westlichsten Teil des Untersuchungsgebiets beschränkt ist. Hydrochemische Analysen liegen nur aus dem Faltenjura und dem Nordrand des Molassebeckens vor (vgl. Kap. 3 und 6, Beil. 6.1 bis 6.10). Die überlagernden Birmenstorfer Schichten treten im Westen mächtiger auf, sind kalkiger ausgebildet und in der Geothermiebohrung Schlattingen-1 noch mit ca. 5 m Mächtigkeit vorhanden (Bläsi et al. 2014). Grundwasserproben aus dem Hauptrogenstein-Aquifer und den Birmenstorfer Schichten liegen nur von westlich des unteren Aaretals vor (Beil. 6.1). Östlich des unteren Aaretals wurde bisher nur lokal und vereinzelt eine geringe Grundwasserführung angetroffen, wovon aber keine hydrochemischen Daten vorliegen. Kommunizierende Fliesssysteme von regionaler West - Ost-Ausdehnung sind also nicht bekannt. In der Geothermiebohrung Schlattingen-1 (SLA-1) konnte eine Wasserprobe aus der im Liegenden auftretenden Wedelsandstein-Formation entnommen werden. Die geförderte Wasserprobe ist aber stark mit Bohrspülung kontaminiert und lässt mehrheitlich nur qualitative Aussagen zu (Waber et al. 2014b). Die Probe wird aber nachstehend in dieses Kapitel miteinbezogen.

In der *westlichen Provinz* weisen die Grundwasserdaten aus dem Hauptrogenstein-Aquifer im Faltenjura auf lokale, durch die Topographie, Geologie und Tektonik kontrollierte Fliesssysteme hin (z.B. Herold 1997). Die hydrochemisch wenig entwickelten Frischwässer vom generellen Ca-HCO₃-Typ mit variablen SO₄-Gehalten (Beil. 6.2 bis 6.7) sind unter heutigen Bedingungen infiltriert (Beil. 6.9) und weisen bis in Tiefen von rund 200 m u.GOK messbare ³H-Gehalte und somit mittlere Verweilzeiten von Monaten bis Jahren auf (vgl. Kap. 6 und Beil. 6.10). All diese Charakteristika deuten auf eine dynamische Grundwasserzirkulation im Hauptrogenstein-Aquifer im Faltenjura hin.

Am Rand des Molassebeckens südlich des Faltenjuras weist ein Ca-HCO₃-Typ Frischwasser aus der EWS-Bohrung Aarau (AAR-EWSB1, 285 m u.GOK, Fig. 13-2) eine etwas weiter fortgeschrittene geochemische Entwicklung und mittlere Verweilzeit auf (Bereich von Jahrzehnten). Aufgrund der eigenständigen Zusammensetzung und Bildungsbedingungen des Ca-HCO₃-Typ Grundwassers ist dieses Frischwasser Teil eines tiefreichenden Zirkulationssystems mit möglichem Anschluss an Neubildungsgebiete im Faltenjura.

Nur ein paar Kilometer weiter westlich in Gösgen findet sich aber in etwas grösserer Tiefe (~ 332 m u.GOK) ein salines Na-Cl-Typ Grundwasser (GOS-SB2; Fig. 13-2, vgl. auch Beil. 13.2a und 13.3a). Die hydrochemische Charakteristik dieses Grundwassers ist sehr ähnlich derjenigen des Malm-Grundwassers (z.B. Benken). Auch das Na-Cl-Typ Grundwasser von Gösgen weist eine saline Komponente marinen Ursprungs auf und hat eine sehr lange mittlere Verweilzeit. Bei vergleichbarer Lage zu potenziellen Neubildungsgebieten, wie beim Frischwasser aus der EWS-Bohrung Aarau, zeigt die Probe GOS-SB2 demgegenüber ausgeprägte Parallelen zu den Tiefenwässern mit sehr langen Verweilzeiten im tiefen Malm bzw. den Effinger Schichten. Hier dürfte also ebenfalls ein Aufsteigen alter saliner Grundwässer vom zentralen Molassebecken in Richtung der Vorflut Aare vorliegen.

Von der Region östlich von Aarau sind wegen des Fazieswechsels nur rudimentäre, qualitative und lokal begrenzte Angaben über eine Grundwasserführung in den hier als 'Brauner Dogger' zusammengefassten Lithologien vorhanden. Trotz der Kontamination mit Bohrspülung zeichnet sich für das aus der Wedelsandstein-Formation in der Geothermiebohrung Schlattingen-1 (SLA-1) beprobte Grundwasser ein salines Na-Cl-Typ Grundwasser mit sehr langer Verweilzeit im Untergrund ab (Waber et al. 2014b). Das saline Grundwasser ist dem Malm-Grundwasser aus der Bohrung Benken ähnlich, scheint eine ähnliche Entwicklung aufzuweisen und somit einem mehrheitlich stagnierenden Fliesssystem anzugehören.

13.4 Grundwasser-Fliesssysteme im Lias

Die Lithologien des Lias (neu Staffelegg-Formation, vgl. Kap. 3.3 und 7) sind in der Nordschweiz gemeinhin gering durchlässig, was sich auch in der äusserst geringen Anzahl beobachteter und beprobbarer Grundwasservorkommen reflektiert (Beil. 7.1). Die Aussagen bezüglich Fliesssysteme im Lias der Nordschweiz sind also sehr beschränkt, falls solche in grösserer Tiefe überhaupt vorhanden sind.

In Molassebecken der Nordschweiz von der Region Aarau bis zum Zürcher Weinland weisen die Gesteine des Lias eine generell sehr geringe hydraulische Durchlässigkeit auf und bilden einen typischen Aquitard. Dies wird unterstützt durch die im Porenwasser von Liasgesteinen ausgebildeten Konzentrationsprofile von Cl, δ^{18} O, δ^{2} H und He, welche sich kontinuierlich an diejenigen im überlagernden Opalinuston anschliessen und auf einen diffusiven Stofftransport in den Lithologien des Lias in dieser Region hinweisen. Am besten werden diese Beobachtungen in den Bohrungen Benken (Waber et al. 2003, Gimmi & Waber 2004, Gimmi et al. 2007) und Schlattingen-1 (Wersin et al. 2013, 2018) gestützt. Dies weist für all diese Lokalitäten darauf hin, dass dort in den Gesteinen des Lias keine advektive Grundwasserzirkulation stattfindet.

In der *westlichen Provinz* gibt es aus Tunnelbauten Hinweise auf eine (lokale?) Grundwasserzirkulation in den Lithologien des Lias im Faltenjura (vgl. Kap. 7), welche bis in mehrere Hundert Meter Tiefe aufzutreten scheint. Es liegen aber keine vollständigen Analysen und Angaben über die hydraulischen Verhältnisse vor. Die angezeigten aussergewöhnlich hohen SO₄/Cl-Verhältnisse sind zudem mit solchen von Grundwässern aus Gips/Anhydrit-führenden Lithologien (z.B. Keuper), aber nicht mit Sulfatmineral-freien Lithologien vergleichbar. Es ist also unklar, ob sich diese Tunnelwässer wirklich nur in den Lithologien des Lias bewegt haben.

Am Rand des Hegau – Bodensee-Grabens (Bohrung Berlingen-1, Probe BER), im Graben selbst (Bohrung Dingelsdorf, DI1) und weiter gegen Osten im süddeutschen Molassebecken treten in Tiefen von > 1'000 m saline und hoch-saline Na-Cl-Typ Grundwässer auf. Die Grundwasserführung ist hier mit dem Einsetzen des Lias-α-Sandsteins gegen Osten zu erklären (Klemenz et al. 2000). Sowohl die Mineralisation (TDS ca. 22 – 63 g/L) als auch die Cl-Gehalte (ca. 10.5 – 37.5 g/L) zeigen dabei eine Korrelation mit der Tiefe, aber nicht mit der geographischen Lage (z.B. West - Ost; vgl. Kap. 7, Fig. 7-4, 7-5 und Beil. 7.2 bis 7.5). Dabei stammen die Proben mit Cl-Konzentrationen oberhalb derjenigen von Meerwasser¹¹ aus Tiefen grösser als rund 1'500 m u.GOK. Aufgrund der Mineralisation und der (wenigen) Isotopendaten handelt es sich bei diesen salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässern um mehrheitlich stagnierende Wässer mit mittleren Verweilzeiten im Bereich von Millionen von Jahren. Auf Basis der vorliegenden Daten kann nicht endgültig ausgesagt werden, ob es sich bei der salinen Komponente um eine modifizierte Meerwasser-Komponente handelt oder ob auch noch eine Komponente von Salzlösung vorhanden ist. So weisen die Na-Cl-Typ Grundwässer im Lias sowohl im schweizerischen als auch im süddeutschen Molassebecken eine Verwandtschaft mit Grundwässern gleichen Typs aus dem Keuper und Muschelkalk auf, sie liegen aber mehrheitlich zwischen den durch Meerwasser und reiner Salzlösung vorgegebenen Mischungslinien (Fig. 13-11).

¹¹ Siehe z.B. Holland (1984 und 2005) für Diskussion der zeitlichen und regionalen Schwankungen von Meerwasser.



Fig. 13-11: Cl vs. Na der Na-Cl-Typ Grundwässer in den Gesteinen des Lias, Keupers und Muschelkalks im schweizerischen und süddeutschen Molassebecken.

Geschlossene Symbole: schweizerisches Molassebecken, offene Symbole: Prospektionsbohrungen im süddeutschen Molassebecken.

13.5 Grundwasser-Fliesssysteme im Keuper-Aquifer

Die Wasserführung und hydraulische Durchlässigkeit der Sedimentgesteine im Keuper (heute Klettgau- und Bänkerjoch-Formation, vgl. Kap. 8) sind grossen Variationen unterworfen und hängen von der jeweiligen Lithologie und deren Ablagerungsmilieu ab (vgl. Kap. 8). Während bei der Ablagerung der wichtigsten wasserführenden Einheiten (Stubensandstein-Formation, Gansinger Dolomit und Schilfsandstein-Formation) mehr oder weniger evaporierte Frischwasser-Verhältnisse vorlagen, wurden westlich von Olten und wieder ungefähr östlich einer Linie Schaffhausen – Kloten die teilweise ebenfalls wasserführenden Sandsteine des Rhäts unter flachmarinen Bedingungen abgelagert (z.B. Albert & Bläsi 2001). Das erste Porenwasser in den Lithologien des Keupers variierte also zwischen Frisch- zu Meerwasser. Wie die hydrochemischen Charakteristika der vorliegenden Grundwässer aus den unterschiedlichen Keuper-Lithologien anzeigen, sind diese ursprünglichen Signaturen zum grössten Teil oder komplett ersetzt worden. Grundwässer aus den Keuper-Lithologien weisen aber schon nach kurzen Verweilzeiten im Untergrund die für eine Entwicklung in evaporitischen Gesteinen charakteristischen Signaturen von Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typ Grundwässern auf, welche sie deutlich von Grundwässern aus den Karbonat-dominierten Aquiferen im Hangenden unterscheidet.

In der *westlichen Provinz* weisen oberflächennahe Grundwässer aus dem Falten- und Tafeljura schon nach Verweilzeiten von wenigen Monaten bis einigen Jahren die typische Ca-SO₄-Signatur mit einer erhöhten Mineralisation von > 1.5 g/L auf (Beil. 8.1 bis 8.11). In oberflächennahen Zonen herrschen dynamische, von der lokalen Topographie, Geologie und Tektonik kontrollierte Fliesssysteme vor. Die entwickelten Fliesssysteme reichen dabei von relativ homogen-porösen

Systemen in sandigen Lithologien zu mehrheitlich Kluftwassersystemen in den dolomitischen und evaporitischen Lithologien. In letzteren kann dabei an der Oberfläche auch Verkarstung auftreten (vgl. Kap. 8). Bezüglich der vorliegenden Proben ergeben sich aber trotz den komplexen hydrogeologischen Bedingungen im Falten- und Tafeljura (insbesondere Region westlich der Aare) keine Hinweise auf Mischungen mit anders generierten Grundwässern und die oberflächennahen Grundwässer scheinen sich vornehmlich in den Keuper-Lithologien entwickelt zu haben (vgl. Kap. 8).

In der *westlichen Provinz* sind tiefe Grundwässer in Tiefen von rund 100 – 750 m u.GOK in der Vorfaltenzone (Riniken, RIN), im Tafeljura (Beznau, BEZ) und randlichen Molassebecken (Benken, BEN) vom Na-SO₄-Typ und im zentraleren Molassebecken unterhalb von 1'500 m u.GOK vom Na-Cl-Typ (Pfaffnau-1, PF1k und Berlingen, BERk) vorhanden (Fig. 13-12). Die Datenlage erlaubt für die hier salinen Na-SO₄-Typ Grundwässer im Keuper keine abschliessende Aussage bezüglich der vorhandenen Fliesssysteme und verschiedene Szenarien könnten die heute bekannten Gegebenheiten erklären (vgl. auch Kap. 8). Aufgrund der tektonischen und hydrogeologischen Verhältnisse und der hydrochemischen Zusammensetzung scheint aber eine Entwicklung dieser Grundwässer in eigenständigen, nicht kommunizierenden Fliesssystemen am plausibelsten.

So weisen die hydrochemischen Daten für das Na-SO₄-Typ Grundwasser von Benken auf eine Herkunft und Entwicklung innerhalb der Keuper-Lithologien hin (Waber et al. 2002). Das Infiltrationsgebiet dürfte dabei in der Südostabdachung des Schwarzwald-Kristallins liegen, wo diese Lithologien im frühen Pleistozän aufgeschlossen waren (Geyer & Gwinner 1991, Geyer et al. 2011). Obwohl die Exfiltration des Grundwassers von Benken nicht bekannt ist, scheint eine Weiterentwicklung zu denjenigen von Riniken und Beznau aufgrund der grossen Unterschiede in der Zusammensetzung wenig wahrscheinlich (vgl. Kap. 8). Für das Grundwasser von Benken kann die Erhöhung der Gehalte von Cl und Na konsistent mit der langen mittleren Verweilzeit im Untergrund (warmzeitliche Infiltration vor dem Birrfeld-Glazial) durch Austausch mit dem (ursprünglich marinen) Porenwasser in den überlagernden Gesteinen des oberen Keupers und Lias und für Na mit zusätzlichem Kationenaustausch erklärt werden.

Demgegenüber ist der Ursprung der NaCl-Mineralisation in den Grundwässern von Riniken und Beznau weniger klar. Als Möglichkeiten bieten sich Salzlösung zusammen mit einem über sehr lange Zeit andauernden Austausch mit dem Porenwasser in den hangenden Gesteinen des oberen Keupers und Lias und/oder eine Beimischung von (modifiziertem) Meerwasser z.B. aus dem zentralen Bereich des Molassebeckens (s. unten) an. Der Einfluss von Salzlösung wird durch diverse Ionenverhältnisse unterstützt. Ein Austausch mit Porenwasser wird für Riniken durch das Fehlen eines ausgeprägten Konzentrationsgradienten für Cl zwischen Porenwasser im Opalinuston und Lias und dem Keuper angezeigt (Meier & Mazurek 2011). Eine Beimischung von (modifiziertem) Meerwasser kann nicht vollständig ausgeschlossen werden, scheint aber aufgrund der vorliegenden Daten und der heutigen hydrogeologischen Situation wenig wahrscheinlich und müsste vor dem Pleistozän stattgefunden haben. Allen Szenarien ist gemeinsam, dass es sich in Riniken um ein wenig dynamisches Fliesssystem handelt. Dies wird auch durch die Zusammensetzungen der stabilen und radiogenen Isotope, welche auf eine noch längere Verweilzeit als für das Grundwasser von Benken hinweisen, angezeigt (vgl. Kap. 8). Ähnliches dürfte auch für das Na-SO4-Typ Grundwasser von Beznau zutreffen, wobei hier viele unterstützende Daten fehlen.



Fig. 13-12: Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern aus dem Keuper-Aquifer (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren).

CH-MB: schweizerisches Molassebecken, SD-MB: süddeutsches Molassebecken, FJ: Faltenjura, VFZ: Vorfaltenzone, TJ: Tafeljura, HBG: Hegau – Bodensee-Graben, KRI: Kristallines Grundgebirge.

Die hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer im schweizerischen Molassebecken sind deutlich höher mineralisiert als Meerwasser und weisen in der Bohrung Berlingen eine ähnliche Mineralisation wie das im Hangenden auftretende hoch-saline Na-Cl-Typ Wasser im Lias auf (Fig. 13-11). Wie für die Na-Cl-Typ Grundwässer im Lias lässt sich auch für diejenigen im Keuper aufgrund der vorliegenden Daten keine abschliessende Aussage bezüglich der Herkunft der Salinität treffen. Während das Grundwasser der Bohrung Berlingen aufgrund seines Na/Cl-Verhältnisses auf Salzlösung hinweist, liegen andere Keuper-Grundwässer zwischen den durch reine Salzlösung und Meerwasser vorgegebenen Mischungslinien (Fig. 13-11). Andere Ionenverhältnisse (Br/Cl, I/Cl, B/Cl, Li/Cl, Na/K) weisen aber auch vornehmlich in Richtung Salzlösung und weniger in Richtung Herkunft aus modifiziertem Meerwasser hin. Für alle bekannten Na-Cl-Typ Grundwässer im Keuper des schweizerischen und des süddeutschen Molassebeckens gilt aber, dass diese stagnieren, keinem aktiven Fliesssystem angeschlossen sind und mittlere Verweilzeiten im Bereich von Millionen von Jahren aufweisen. Inwieweit eine Kommunikation dieser Grundwässer von Westen nach Osten zwischen dem schweizerischen und süddeutschen Molassebecken besteht, kann nicht ausgesagt werden, insbesondere auch, weil Daten aus der Randzone des Hegau – Bodensee-Grabens fehlen (Fig. 13-12).

13.6 Grundwasser-Fliesssysteme im Muschelkalk-Aquifer

Grundwasserleiter von überregionaler Bedeutung im Muschelkalk sind die karbonatischen, häufig Gips/Anhydrit-führenden Abfolgen im Oberen Muschelkalk (Trigonodus-Dolomit und Hauptmuschelkalk bzw. Schinznach-Formation). Die unterlagernden evaporitischen Abfolgen des Mittleren Muschelkalks (Anhydritgruppe, Sulfatschichten, Salzlager bzw. Zeglingen-Formation) umfassen neben Anhydrit und Gips lokal auch Halit (Steinsalz, NaCl), aber bisher keine bekannten Vorkommen von Kalisalzen. Die Verbreitung von Steinsalz im Nordschweizer Untergrund ist relativ gut bekannt (vgl. Beil. 9.2 bis 9.12). Die schnelle und gute Löslichkeit von Halit bestimmt in Grundwässern rasch die NaCl-Mineralisation und damit die saline Komponente. Da sich Steinsalz in seinen Spurenelementen von Meerwasser unterscheidet und die Halit-Lösung die $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaare kaum merklich verändert, kann unter Umständen auch in sehr hoch mineralisierten Grundwässern die Herkunft der salinen Komponente identifiziert werden.

Die schnelle Reaktionskinetik der Muschelkalkgesteine führt dazu, dass sich in die oberflächennahen Zonen infiltrierendes Wasser schon nach Monaten bis wenigen Jahren vom Ca-HCO₃-Typ über den Ca-[Mg]-HCO₃-Typ zum typischen Ca-SO₄-Typ entwickelt. Die sich schnell einstellende und durch das Gestein kontrollierte Mineralisation lässt Aussagen bezüglich Fliesssysteme deshalb v.a. dort zu, wo die Grundwasserentwicklung nicht auf die evaporitisch geprägten Gesteine des Oberen Muschelkalks beschränkt ist, sondern auch andere Lithologien beinhaltet.

In der *westlichen Provinz* im Falten- und Tafeljura sind die meist als Frischwasser vorliegenden Grundwässer vom Ca-HCO₃- und Ca-[Mg]-HCO₃-Typ und schwach bis stark mineralisierten Ca-SO₄-Typ Grundwässer in oberflächennahen Zonen weit verbreitet. Entsprechend dem dortigen Kluft- und Karst-Charakter des Muschelkalk-Aquifers treten diese bis in Tiefen von gegen 400 m u.GOK auf (Fig. 13-13, Beil. 9.2 bis 9.12). Charakteristisch für all diese Grundwässer sind Cl-Gehalte von meist < 50 mg/L, sicher aber < 100 mg/L. Besonders im Faltenjura und etwas weniger ausgeprägt auch im Tafeljura sind die Fliesssysteme im Muschelkalk-Aquifer also v.a. durch die lokale Topographie, Geologie und Tektonik bestimmt. Chemisch andersartig, aber immer noch mit kurzen Verweilzeiten von wenigen Monaten bis Jahren, sind einzelne lokale Vorkommen von Na-Cl-Typ Grundwässern im Faltenjura (Lostorf, LO1) und Tafeljura (Zeiningen, ZEI; Fig. 13-13, vgl. auch Beil. 13.2a und 13.3a sowie Beil. 9.1 bis 9.12 und nicht dargestellt das

Oberflächenwasser Sulz Salzwasserkanal, SUK). In Übereinstimmung mit der Steinsalzverbreitung kann für diese drei Lokalitäten die NaCl-Mineralisation des Grundwassers auf Salzlösung zurückgeführt werden (vgl. Kap. 9).

Aufgrund der hydrochemischen und isotopengeochemischen Eigenschaften lassen sich gewisse genetische Verwandtschaften bzw. Eigenständigkeiten für die Muschelkalk-Grundwässer vom zentralen zum randlichen Molassebecken südlich der Jura-Hauptüberschiebung über den Faltenjura hinweg in die Vorfaltenzone und über die Mandach-Überschiebung in den Tafeljura hinein beobachten (Fig. 13-13, Beil. 9.1 bis 9.12).

Das Na-Cl-Typ Grundwasser in der Bohrung Pfaffnau-1 (PF1m) im zentralen Molassebecken ist bisher die einzige bekannte 'Brine' (TDS ~ 114 g/L) aus dem Mesozoikum des schweizerischen Molassebeckens. Das Auftreten innerhalb bekannter Salzvorkommen (vgl. Beil. 9.1 und Kap. 9) und die chemische Zusammensetzung weisen für diese 'Brine' auf ein durch Salzlösung geprägtes, stagnierendes Grundwasser hin, welches somit als ein Endglied für die alte NaCl-Komponente in Muschelkalk-Grundwässern angesehen werden kann. In Richtung Jura-Hauptüberschiebung tritt in Schafisheim (SHA) am Rand des Molassebeckens ein zu diesem Endglied chemisch verwandtes, zwar noch salines, gegenüber der 'Brine' von Pfaffnau-1 aber stark verdünntes Na-Cl-Typ Grundwasser (TDS ~ 15 g/L) auf. Die NaCl-Mineralisation liesse sich z.B. mit einer Mischung von ca. 10 % sehr altem Na-Cl-Grundwasser vom Typ Pfaffnau-1 (keine Gas- und Isotopendaten) und einer Frischwasser-Komponente erklären. Chemische Zusammensetzung, Isotopie und Edelgasgehalte des Na-Cl-Typ Muschelkalk-Grundwassers über dem mit Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch von Schafisheim sind aber auch gut vereinbar mit einer durch Salzlösung geprägten NaCl-Komponente aus dem Permokarbon. In beiden Fällen ist die Frischwasser-Komponente vor der letzten Eiszeit unter kälteren Bedingungen als den heutigen infiltriert (vgl. Kap. 9). Während dies in den randlichen Gebieten des Molassebeckens eine noch während dem Pleistozän aktive hydraulische Kommunikation mit Infiltrationsgebieten anzeigt, scheint diese zwischen dem randlichen und zentralen Molassebecken über die gleiche Zeitperiode nicht mehr aktiv zu sein.

Komplizierte Fliessverhältnisse zeichnen sich in der westlichen Provinz insbesondere entlang der Aare vom Raum Aarau/Baden über Brugg zur Rheinmündung ab, also praktisch bei der Süd-Nord-Querung der Jura-Hauptüberschiebung, der Mandach-Überschiebung und liierten kleineren Strukturen (vgl. Kap. 3, Fig. 3-3). Hier befinden sich von Süden nach Norden die Na-SO₄–Typ Thermalwässer von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad und weiter westlich entlang der Jura-Hauptüberschiebung die Ca-SO₄-Typ bzw. Na-Cl-Typ Thermalwässer von Bad Ramsach und Bad Lostorf (und diverse andere Subthermen, z.B. erwähnt in Burger 2009 und 2011), das zwischen der Jura-Hauptüberschiebung und Mandach-Überschiebung in der Vorfaltenzone entnommene Na-Cl-Typ Grundwasser von Bad Zurzach und Leuggern und die Na-SO₄–Typ Wässer von Beznau und Böttstein (vgl. Fig. 13-13 und Beil. 9.1).

Das zwischen Jura-Hauptüberschiebung und Mandach-Überschiebung in der Vorfaltenzone entnommene Na-Cl-Typ Grundwasser in Riniken (RIN) unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung und Entwicklung von demjenigen in Schafisheim im Molassebecken. Die Unterschiede betreffen insbesondere Elementkonzentrationen (K, Br, I, B) und deren Ionenverhältnisse, welche typisch für die Wechselwirkung mit Evaporitgesteinen (Salzlösung) sind. Im Gegensatz zu Schafisheim erfuhr das Na-Cl-Typ Tiefengrundwasser von Riniken eine Verdünnung der NaCl-Komponente unter moderateren Klimabedingungen, wie das durch das $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaar, die Edelgas-Infiltrationstemperatur und die Zusammensetzung der radiogenen Isotope und der Edelgase konsistent angezeigt wird. Zusammen mit den anderen Parametern weisen die unterschiedlichen Ionenverhältnisse für Riniken auf eine lokal durch Steinsalz generierte NaCl-Komponente hin. Das Na-Cl-Typ Grundwasser von Riniken weist zwar eine ähnliche zeitliche Entwicklung wie dasjenige in Schafisheim aber eine unterschiedliche Zusammensetzung auf. Dies spricht gegen eine hydraulische Kommunikation zwischen den beiden Lokalitäten, wie das auch aufgrund struktureller Überlegungen weitgehend auszuschliessen ist (Fig. 3-3 und Beil. 9.1).

Grosse Unterschiede in Ionenverhältnissen (z.B. Br/Cl, B/Cl, Na/K) und Gehalten sowie Verhältnissen von Isotopen (z.B. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ⁴⁰Ar/³⁶Ar) und Edelgasen (z.B. ⁴He) ergeben sich zwischen dem Na-Cl-Typ Grundwasser in Riniken und den nördlich der Mandach-Überschiebung, rund 330 – 550 m höher vorkommenden Na-SO₄–Typ Grundwässern von Beznau (BEZ) und Böttstein (BOE). Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung und der hydrogeologischen Verhältnisse ist eine Genese dieser Na-SO₄–Typ Grundwässer durch Verdünnung von Rinikenähnlichem Na-Cl-Grundwasser und damit eine hydraulische Verbindung auszuschliessen. Für den Raum Riniken sind die hydrochemischen Daten somit am besten vereinbar mit einem in der Vorfaltenzone seit dem frühen Pleistozän stagnierenden, von der weiteren Umgebung mehrheitlich isolierten System.

Weniger klar sind die Verhältnisse zwischen den verschiedenen Thermalwässern im Muschelkalk und den ähnlich hoch mineralisierten Na-SO4-Typ Grundwässern von Beznau und Böttstein. Trotz der relativ vielen Untersuchungen (s. Kap. 9 für Referenzen) konnten diese Fliesssysteme bisher nicht abschliessend charakterisiert werden. Der Grund dafür liegt v.a. in der oben erwähnten raschen Einstellung einer sehr ähnlichen Mineralisation in Muschelkalk-Grundwässern, der komplizierten regionalen Tektonik und der heterogenen Datensätze. Innerhalb der Thermalwässer zeigen diejenigen von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad eine starke hydrochemische Verwandtschaft und die an der Oberfläche beobachteten Unterschiede dürften vorwiegend auf die unterschiedlichen Beimischungen während des Aufstiegs zurückzuführen sein. Diese Thermalwässer scheinen also eine ähnliche Entwicklung im Muschelkalk-Aquifer zu haben. Die Thermalwässer von Bad Lostorf weisen zwar auch Gemeinsamkeiten mit denjenigen von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad auf, wobei da die ähnlichen Gasgehalte besonders auffallen. Sie sind aber deutlich geringer mineralisiert und tiefer temperiert und es ist schwierig, alle Unterschiede allein durch Verdünnung während des Aufstiegs zu erklären. Vielmehr scheinen sich diese Thermalwässer in gleichen geologisch-tektonischen Verhältnissen entlang der Jura-Hauptüberschiebung in mehrheitlich unabhängigen Fliesssystemen entwickelt zu haben. Aufgrund der Gaszusammensetzung (H2S, CO2(aq), N2/Ar-Verhältnis und teilweise CH4) und unter Berücksichtigung der Entgasung während des natürlichen Aufstiegs ist dabei in all diesen Thermalwässern ein Einfluss von Tiefengrundwässern aus dem Grundgebirge (Permokarbon, Kristallin) vorhanden, welcher in Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad auch für die erhöhte NaCl-Mineralisation, gewisse erhöhte Edelgasisotope (z.B. ³⁹Ar) und die erhöhte Temperatur verantwortlich ist (vgl. Kap. 9 und Kap. 13.10).

Nicht abschliessend erklärbar ist die Beziehung zwischen den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad mit den Na-SO₄-Typ Grundwässern von Böttstein und Beznau. So könnte in letzteren die erhöhte NaCl-Mineralisation bei mehrheitlich ähnlichen Ionenverhältnissen zusammen mit den erhöhten He-Gehalten und ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnissen analog zu Pearson et al. (1991) und Biehler et al. (1993) auf eine unterschiedlich starke Beimischung eines oder mehrerer saliner Tiefengrundwässer aus dem unterlagernden Grundgebirge zurückgeführt werden. Damit hätten all diese Grundwässer ein gemeinsames, stark mineralisiertes Endglied. Die in den Thermalwässern gegenüber den Na-SO₄-Typ Grundwässern von Böttstein und Beznau stark erhöhten Gasgehalte (H₂S, CO_{2(aq)}, N₂/Ar-Verhältnis, CH₄), der stark erhöhte ³⁹Ar-Gehalt, die unterschiedlichen $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Wertepaare und Temperatur und die unterschiedliche geochemische Entwicklung (z.B. Sättigungszustand bezüglich Gips und Cölestin) sprechen aber gegen ein solches gemeinsames Endglied. Zusammen mit den tektonischen Verhältnissen deutet die unterschiedliche hydrochemische Beschaffenheit also auf keine hydraulische Kommunikation zwischen den Na-SO₄-Typ Grundwässern von Böttstein und den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad hin. Die Muschelkalk-Grundwässer von Böttstein und Beznau scheinen sich in dieser tektonisch beanspruchten und durch Kluft- und Karst-Erscheinungen geprägten Region aufgrund der vorliegenden Daten eher in eigenständigen Fliesssystemen zu entwickeln.

Zu einem eigenständigen Fliesssystem gehört das nördlich der Mandach-Überschiebung auftretende Ca-SO₄-Typ Tiefengrundwasser aus dem Muschelkalk von Bad Zurzach. Dieses Grundwasser hatte eine deutlich niedrigere Temperatur und Schüttung als die aus dem Kristallin geförderten Thermalwässer, von welchen es sich auch in seiner chemischen Beschaffenheit deutlich abhebt (Vuataz 1982, Biehler et al. 1993). Das Muschelkalk-Grundwasser von Zurzach unterscheidet sich auch von Ca-SO₄-Typ Grundwasser aus dem nahe gelegenen Leuggern und den Na-SO₄-Typ Grundwässern von Böttstein, Beznau, Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad.

Auch im Muschelkalk dürfte das Grundwassersystem von Bad Zurzach mehrheitlich von Norden aus der Südabdachung des Schwarzwalds, wo der Muschelkalk aussticht, gespeist werden, wie das auch für die kristallinen Thermalwässer von Bad Zurzach angezeigt wird (vgl. Kap. 12). Zumindest ein Teil des Tiefengrundwassers könnte aber auch durch Weiterentwicklung der Ca-SO₄-Typ Tiefengrundwässer von Benken und Weiach stammen (s. unten). Zur Unterstützung dieser Hypothese fehlen aber die nötigen Isotopen- und Edelgasdaten vom Grundwasser von Zurzach.

In der westlichen Provinz östlich des Falten- und Tafeljuras lassen sich am Rand des schweizerischen Molassebeckens chemische wie isotopengeochemische Gemeinsamkeiten zwischen den Ca-SO₄-Typ Grundwässern von Schlattingen-1 (nur Teildaten) im Osten über Benken, Weiach bis nach Leuggern im Westen erkennen (Fig. 13-13). Die vorhandenen Daten können durchaus als kontinuierliche Entwicklung interpretiert werden. Dabei kann eine Weiterentwicklung dieser Grundwässer in die Na-SO₄-Typ Grundwässer von Beznau oder Böttstein aufgrund der Chemie, Isotope und Edelgase ausgeschlossen werden und es besteht keine hydraulische Verbindung mit diesen Vorkommen. Die Ca-SO₄-Typ Grundwässer im randlichen Bereich des schweizerischen Molassebeckens sind im Einklang mit einem generell Nordost – West gerichteten Fliesssystem mit dem Infiltrationsgebiet in der Region Wutach - Donau am Rand des Schwarzwalds, wo der Muschelkalk aufgeschlossen ist, und einer Exfiltration in der Region von Leuggern, wo wiederum solche Aufschlüsse vorhanden sind. Wie durch die Zusammensetzung der Isotope und Edelgase angezeigt, ist ein solches System sicher seit der letzten Eiszeit aktiv und im Einklang mit den hydraulischen Potenzialverteilungen in diesem Gebiet (Klemenz et al. 2000, Gmünder et al. 2014, Ufrecht 2018, Ufrecht et al. 2020). In Leuggern werden diese kaltzeitlich infiltrierten Grundwässer mit einer holozänen Komponente gemischt, wobei die mittlere Verweilzeit immer noch bei > 5'500 a liegt. Auf lokalerem Massstab werden auch mehr Nord – Südwest gerichtete Fliesssysteme beobachtet, in welche die Direktinfiltration an der südlichen Abdachung des Schwarzwalds stattfindet (z.B. Bad Zurzach).



Fig. 13-13: Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren).

CH-MB: schweizerisches Molassebecken, SD-MB: süddeutsches Molassebecken, FJ: Faltenjura, VFZ: Vorfaltenzone, TJ: Tafeljura, HBG: Hegau – Bodensee-Graben, KRI: Kristallines Grundgebirge.

471

Zu erwähnen bleibt, dass wie für die Keuper-Grundwässer aus der Provinz des Hegau – Bodensee-Grabens keine Daten von Muschelkalk-Grundwässern vorliegen und die hydrochemische Situation dort nicht bekannt ist. Im zentralen Molassebecken finden sich von Westen nach Osten bis in das süddeutsche Molassebecken ausschliesslich 'Brine'-artige und hoch-saline Na-Cl-Typ Grundwässer (Fig. 13-13) mit Verweilzeiten im Bereich von Millionen von Jahren. Die Salinität nimmt dabei von Pfaffnau im Westen über Berlingen (BERm) ins süddeutsche Molassebecken um mehr als die Hälfte ab. Die Abnahme geht einher mit dem Auskeilen des Salzvorkommens gegen Osten, womit die Muschelkalk-Grundwässer im süddeutschen Molassebecken durchaus eher marin geprägte Wässer mit sehr langer Verweilzeit sein könnten. Inwiefern im zentralen Molassebecken eine Verbindung zwischen Westen und Osten besteht, kann aufgrund der Datenlücke in der *mittleren Provinz* im Raum des Hegau – Bodensee-Grabens nicht ausgesagt werden. Die Modellierung der regionalen Fliesssysteme (Gmünder et al. 2014) zeigt im tiefen Bereich des Molassebeckens aber allgemein gegen die Vorfluten im Norden gerichtete Fliesssysteme.

13.7 Grundwasser- Fliesssysteme im Buntsandstein-Aquifer

Aufgrund seiner heterogenen lithologischen Ausbildung und dem Auftreten in stark unterschiedlichen Tiefen kann der Buntsandstein-Aquifer nicht als ein im ganzen Untersuchungsgebiet zusammenhängender Aquifer betrachtet werden. Zudem ist der Buntsandsandstein vielfach mit den im Liegenden auftretenden hydrogeologischen Einheiten des Perms bzw. des kristallinen Grundgebirges hydraulisch verbunden. Mit zunehmender Verweilzeit der Buntsandstein-Tiefengrundwässer hinterlässt diese Verbundenheit ihre charakteristischen Signaturen.

Im Untersuchungsgebiet sind die Lokalitäten mit Proben von Buntsandstein-Tiefengrundwasser limitiert und es fehlen insbesondere Beobachtungspunkte nördlich der Randzone des Permokarbontrogs zwischen den Flüssen Glatt, Töss, Thur und Wutach (vgl. Beil. 10.1). Dennoch lassen sich aufgrund der vorliegenden Daten zwei Grossregionen unterscheiden, in welchen die Buntsandstein-Tiefengrundwässer eigenständige hydrochemische Charakteristika (vgl. Beil. 10.2 bis 10.13) und Entwicklungen zeigen und somit auf unterschiedliche Fliesssysteme hinweisen. Innerhalb dieser Grossregionen zeichnen sich v.a. aufgrund der Tiefenverteilung des Buntsandsteins weitere Fliesssysteme von kleinregionaler bis lokaler Ausbildung ab.

Eine klare hydrochemische Trennung ergibt sich für die Buntsandstein-Tiefengrundwässer nordöstlich und westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog (vgl. Kap. 3, Fig. 3-3 und Beil. 10.1). Nordöstlich dieser Strukturen liegt der Buntsandstein direkt auf dem Kristallin und beinhaltet die Lokalitäten Siblingen (SIB), Benken (BEN), Böttstein (BOE) und Leuggern (LEU). Westsüdwestlich dieser Strukturen liegt der Buntsandstein auf den permischen Sedimentgesteinen und beinhaltet die Lokalitäten Weiach (WEI) im Molassebecken, Riniken (RIN) in der Vorfaltenzone und Kaisten (KAI), Kaiseraugst (KAU) und Grenzach (GRx) im Tafeljura. Im Südwesten des Untersuchungsgebiets in Schafisheim (SHA) liegt zwar der Buntsandstein direkt auf einem Kristallin-Hoch, dieses scheint aber im Norden und Süden von Permokarbon flankiert zu sein (vgl. Figur 1.5.3 von Diebold 1986 in Pearson et al. 1991 sowie Naef & Madritsch 2014).

Die Buntsandstein-Tiefengrundwässer nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog sind Frischwässer (SIB) oder nur schwach mineralisiert (BEN, BOE, LEU), aber alle von einem unterschiedlichen chemischen Typ (Fig. 13-14). Die Grundwässer weisen zwar Signaturen auf, welche typisch für das Aquifergestein sind (z.B. weniger radiogene Sr-Isotopenverhältnisse als im Kristallin), aber viele Bestandteile (z.B. Na, K, Cl, SO4, Li, He, Ar) stammen aus dem darunter liegenden verwitterten Kristallin, mit welchen der Buntsandstein ein kommunizierendes System darstellt (vgl. Kap. 10). Dabei zeigen die Grundwässer unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit dem kristallinen Grundgebirge bzw. unterschiedliche Anteile von im Grundgebirge generiertem Grundwasser. Zwischen Siblingen und Benken ist aufgrund der hydrochemischen Zusammensetzung, Infiltrationsbedingungen und mittleren Verweilzeiten ein zusammenhängendes Fliesssystem mit einer direkten Infiltration in der südöstlichen Abdachung des Schwarzwaldgebirges durchaus möglich. Demgegenüber kann ein solches Fliesssystem zwischen Benken und Böttstein / Leuggern aufgrund hydrochemischer Kriterien und auch der Tiefenbeziehung (vgl. Fig. 13-14) ausgeschlossen werden. Vielmehr dürfte es sich in Böttstein und Leuggern um ein lokales Fliesssystem handeln. Die vielen hydrochemischen und isotopengeochemischen Gemeinsamkeiten der Buntsandstein-Tiefengrundwässer von Böttstein und Leuggern (vgl. Kap. 10) weisen auf ein gemeinsames Infiltrationsgebiet in den nur wenig nördlich gelegenen Aufschlüssen des Buntsandsteins im Südschwarzwald hin. Die unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten der Grundwässer können dabei auf die verschiedenen Mischungsanteile von im Grundgebirge generierten Wasserkomponenten und einer etwas grösseren Fliessdynamik im Buntsandstein von Böttstein zurückgeführt werden.

Die Buntsandstein-Tiefengrundwässer westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung - Nordrand Permokarbontrog sind hoch mineralisiert bis salin und von den generellen chemischen Na-SO4-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässern (Fig. 13-14). Eine Ausnahme bildet das schwach mineralisierte Na-HCO3-Typ Grundwasser in der Ciba-Geigy Bohrung (Probe GRC), welches wohl durch Oberflächenwasser verdünnt wird, sonst aber die gleichen Charakteristika aufweist wie die anderen Na-SO4-Cl-Typ Grundwässer aus Grenzach (Proben GR1 -GR3, Beil. 10.1 bis 10.13). Auch die Na-SO₄-Cl- und Na-Cl-Typ Grundwässer im Buntsandstein west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung - Unterendingen-Störung - Nordrand Permokarbontrog weisen Signaturen auf, welche typisch für das Aquifergestein sind (z.B. Isotope von gelöstem Sr und SO₄). Die Mehrheit der Hauptbestandteile (z.B. Na, Li, B, Cl, TIC) und insbesondere die gelösten Gase CO₂, He, Ar und N_2 sind aber allochthonen Ursprungs und stammen aus den liegenden Gesteinseinheiten. Mit ihren hohen Gehalten an gelösten Gasen, den daraus resultierenden sauren pH-Werten und der erhöhten Mineralisation heben sich die über - bzw. für Schafisheim umgeben von - permokarbonen Sedimentgesteinen liegenden Buntsandstein-Grundwässer deutlich von denjenigen im direkt auf Kristallingestein aufliegenden Buntsandstein ab (vgl. auch Kap. 13.10).

Die stark erhöhten Gehalte von gelöstem CO2 und N2 und die stark erhöhten N2/Ar-Verhältnisse in Buntsandstein-Grundwässern, welche direkt über permokarbonen Sedimentgesteinen liegen, weisen auf eine Herkunft dieser Gase aus den permokarbonen Sedimentgesteinen hin. Dies trifft auch für das Buntsandstein-Grundwasser von Schafisheim (SHA) zu, wo der Buntsandstein zwar direkt auf dem Kristallin-Hoch liegt, die Beschaffenheit des dortigen Buntsandstein-Grundwassers aber stark auf eine Verbundenheit mit permokarbonen Sedimentgesteinen bzw. deren Grundwässer hinweist. Bekannte Grundwässer aus dem Permokarbon weisen als einzige vergleichbar hohe oder noch höhere Gasgehalte und N2/Ar-Verhältnisse auf (vgl. Kap. 11 und 13.10). Im Gegensatz dazu haben weit entwickelte Grundwässer aus dem kristallinen Grundgebirge ausserhalb der Verbreitung des Permokarbontrogs deutlich niedrigere Gasgehalte und N2/Ar-Verhältnisse (vgl. Kap. 12 und 13.10). Für die Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässer im Buntsandstein westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog (z.B. Kaisten, Kaiseraugst) weisen die Beziehungen zwischen den gelösten Stoffen (v.a. Na, Cl, TIC, Br, Li) und den gelösten Gasen (CO2, N2, Ar, He, CH4) darauf hin, dass die hohen Gasgehalte durch selbständige Migration der Gase und nur untergeordnet durch Mischung mit salinem Grundwasser aus dem Permokarbon zustande kommen (vgl. Kap. 10). Demgegenüber nimmt der Anteil von auch durch Mischung eingebrachten Gasen in den höher Cl-haltigen, salinen Na-Cl-Typ Grundwässern im Buntsandstein von Riniken (RIN) und Schafisheim (SHA) zu.



Fig. 13-14: Räumliche Verteilung der chemischen Typologie von Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer, dem Permokarbon und dem kristallinen Grundgebirge (vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren).

Nicht dargestellt sind die in Profil 3 weiter westlich im Tafeljura gelegenen Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässer im Buntsandstein von Grenzach und die südlich im Molassebecken gelegene Bohrung Schafisheim, wo das Grundwasser im Buntsandstein und kristallinen Grundgebirge vom Na-Cl-Typ ist. CH-MB: schweizerisches Molassebecken, SD-MB: süddeutsches Molassebecken, FJ: Faltenjura, VFZ: Vorfaltenzone, TJ: Tafeljura, HBG: Hegau – Bodensee-Graben, Bsst: Buntsandstein, PK: Permokarbon, KRI: Kristallines Grundgebirge.

Sowohl bei den Na-SO₄-Cl-Typ als auch bei den Na-Cl-Typ Grundwässern im Buntsandstein westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog scheint es sich um lokale, mehrheitlich isolierte Fliesssysteme zu handeln. So ist eine Entwicklung von Kaiseraugst (KAU) und Kaisten (KAI; beide vomNa-SO₄-Cl-Typ) in Richtung Riniken (Na-Cl-Typ) aufgrund bestimmter geochemischer Parameter (z.B. Gasgehalte) und der Druckverteilung (vgl. Kap. 10.2) kaum wahrscheinlich und es müssten zudem Fliesswege im Buntsandstein über die Mandach-Überschiebung hinweg vorhanden sein (vgl. Beil. 10.1). Eher zutreffend ist eine Entwicklung der Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässer entlang des Rheins in lokalen, mit dem darunter liegenden Permokarbon (KAU) und teilweise auch mit dem verwitterten, kristallinen Grundgebirge (KAI) verbundenen Fliesssystemen (vgl. Kap. 13.8 und 13.9). Eben-falls keine hydraulische Verbindung besteht aufgrund der hydrochemischen Parameter zwischen den Na-Cl-Typ Grundwässern im Buntsandstein von Riniken und Schafisheim (SHA).

Einzig für das saline Na-SO₄-Cl-Typ Grundwasser aus dem Buntsandstein von Weiach (WEI) ist eine Weiterentwicklung von in der Region Siblingen (SIB) infiltriertem, über Benken (BEN) einfliessendem Grundwasser vom hydrochemischen und hydraulischen Standpunkt her möglich. Dabei müsste entlang des Fliesswegs von Benken nach Weiach eine Beimischung einer grossen Komponente aus dem Permokarbon stattfinden, was durchaus möglich ist. Das Exfiltrationsgebiet dieses möglichen Fliesssystems ist aber unbekannt. Eine Weiterentwicklung des Grundwassers von Weiach in das Na-Cl-Typ Grundwasser im westlichen Riniken wird von den hydrochemischen Parametern und tektonischen Verhältnissen nicht unterstützt. Das Gleiche gilt für eine Weiterentwicklung in Richtung Nordwesten nach Böttstein und Leuggern, wo der Buntsandstein rund 600 – 700 m höher liegt.

13.8 Grundwasser-Fliesssysteme im Permokarbon

Die hydrochemische Datenlage von Tiefengrundwässern beschränkt sich auf vier Beobachtungspunkte im Perm (Kaisten, KAI; Riniken, RIN; Weiach, WEI und Mumpf, MUM) und eine Lokalität im Karbon (Weiach-2, WEI-2) und erlaubt nur sehr eingeschränkt Aussagen betreffend regionale Fliesssysteme aufgrund hydrochemischer Kriterien (vgl. Beil. 11.1 bis 11.13). Bei den in Weiach in rund 1'400 m Tiefe im Perm (Probe WEI-18) und in rund 1'800 m Tiefe im Karbon (Bohrung WEI-2) angetroffenen hoch-salinen bis '*Brine*'-artigen Na-Cl- und Na-Ca-Cl-Typ Grundwässern handelt es sich um die bisher höchst-mineralisierten Grundwässer in der Nordschweiz. Diese Grundwässer mit angezeigten sehr langen Verweilzeiten im Untergrund bieten sich auch als Salinitätsreservoir an. Soweit bekannt ist der Grundwasserfluss in den permokarbonen Sedimentgesteinen aber vorwiegend an Störungszonen und Klüfte gebunden und insbesondere die permischen Sedimentgesteine bilden trotz hoher Matrixporosität vorwiegend einen Kluft-Aquifer. Dort wo Grundwasser in oberflächennahen permischen Sedimentgesteinen angetroffen wurde, steht es vielfach unter hohem hydraulischem Druck und es kommt zu artesischen Ausflüssen von häufig subthermalem Wasser (z.B. Ryf 1984, Burger 2011).

Aufgrund der eigenständigen Zusammensetzung der bisher bekannten Tiefengrundwässer aus dem Perm hinterlassen diese auch ihre charakteristischen Signaturen in den Grundwässern des darüber liegenden Buntsandsteins und dem daneben oder darunter liegenden kristallinen Grundgebirge, mit welchem das Perm jeweils hydraulisch verbunden ist.

Die hydraulische Verbundenheit mit Grundwasser im kristallinen Grundgebirge kommt besonders im Raum Kaisten zum Ausdruck, wo das schwach mineralisierte Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser im Perm eine deutlich geringere Mineralisation (TDS = 1'608 mg/L) als das stark mineralisierte Na-SO₄-Cl-Typ Grundwasser im überlagernden Buntsandstein (TDS = 6'827 mg/L) und mehr dem darunter liegenden schwach mineralisierten Na-SO₄-Typ Grundwasser im kristallinen Grundgebirge (TDS = 1'552 mg/L) gleicht (Fig. 13-14, vgl. auch Beil. 13.3a und b). Hier scheint also eine substanzielle Verdünnung der sonst salinen bis hoch-salinen Grundwässer aus dem Perm mit Kristallin-Grundwasser stattzufinden. Ähnliches ist auch im Raum Mumpf – Bad Säckingen zu beobachten, wo die Mischung von in Perm generiertem Grundwasser mit schwach mineralisiertem Kristallin-Grundwasser aber deutlich weniger ausgeprägt ist.

Sowohl die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Riniken in der Vorfaltenzone (Proben Rin-5b und RIN 6) und die hoch-salinen Na-Cl- und Na-Ca-Cl-Typ Grundwässer von Weiach im Molassebecken (Proben WEI-18 und WEI-19) sind neben Salinität und sauren pH-Werten durch ihre sehr hohen, leicht unterschiedlichen Gasgehalte (CO₂, CH₄, N₂, Ar) charakterisiert (vgl. Kap. 11, Fig. 11-19). An beiden Lokalitäten weisen die Grundwässer Signaturen auf, welche wahrscheinlich im späten Paläozoikum bzw. frühen Mesozoikum erstellt wurden. Die individuellen Isotopenzusammensetzungen, Gasgehalte und radiogenen Isotope weisen mehrheitlich auf eine über geologische Zeiträume ablaufende Entwicklung in den Gesteinen hin, aus welchen sie beprobt wurden. Die Perm-Grundwässer in Riniken und Weiach können somit als autochthone, sehr alte Grundwässer bezeichnet werden, welche aufgrund hydrochemischer Kriterien und ihrer Tiefenbeziehung (Fig. 13-14, vgl. auch Beil. 13.3a und b sowie Beil. 13.4a und b) untereinander keine hydraulische Verbindung aufweisen, wie das schon in den darüber liegenden hydrogeologischen Einheiten der Fall ist.

13.9 Grundwasser-Fliesssysteme im kristallinen Grundgebirge

In Kristallingesteinen ist die Grundwasserführung an Netzwerke von verbundenen Klüften und tektonischen Störungszonen unterschiedlicher Genese und Ausbildung gebunden. Auf einem regionalen Massstab ist dementsprechend die räumliche Ausbildung und Verbreitung im Untergrund von solchen wasserführenden Zonen schwierig zu erfassen, besonders wenn die Beobachtungspunkte viele Kilometer auseinander liegen.

Für die Wasserführung im kristallinen Grundgebirge der Nordschweiz und im Südschwarzwald sind die geologischen und tektonischen Verhältnisse im tiefen Untergrund massgebend. Dies beinhaltet einerseits die variskischen und post-variskischen Störungssysteme im Grundgebirge und andererseits die geometrische Anordnung des Nordschweizer Permokarbontrogs (NPT) mit seinen Randzonen und Schultern (vgl. Kap. 12.1). Im Verlauf der geologischen Entwicklung des Grundgebirges dürften sich in den verschiedenen Kristallingesteinskörpern unterschiedlich angelegte Kluftnetzwerke und Störungszonen und damit Fliesssysteme entwickelt haben. Die Untersuchungen in der Nordschweiz und im Südschwarzwald ergaben, dass die häufigsten Wasserfliesswege unterhalb der Verwitterungszone entlang steilstehender Sprödstrukturen verlaufen. Dabei bilden diese Strukturen ein Netzwerk, welches wenig deformierte, gering durchlässige Gesteinseinheiten mit lateraler Ausdehnung von bis zu mehreren Hundert Metern voneinander abtrennt (vgl. Kap. 12.1).

Im Untergrund ist die Verwitterungszone des kristallinen Grundgebirges mit den sedimentären Lithologien im Hangenden hydraulisch verbunden. Nach heutigem Kenntnisstand handelt es sich dabei im Gebiet ungefähr westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog um eine Verbundenheit mit den überlagernden permokarbonen Sedimentgesteinen, während nordöstlich davon und im Kristallin-Hoch von Schafisheim eine solche mit den Sedimentgesteinen des Buntsandsteins besteht (vgl. Kap. 3, Fig. 3-4 und Kap. 11, Fig. 11-1). Unterhalb der Verwitterungszone streut die hydraulische Durchlässigkeit im kristallinen Grundgebirge über viele Grössenordnungen und reflektiert die unterschiedliche Durchlässigkeit von Klüften und Störungen auch in gleicher Tiefenlage. Generell ist die hydraulische Durchlässigkeit in den obersten rund 500 m in den hier noch häufigen, diskreten wasserführenden Zonen erhöht, bevor sowohl die Häufigkeit der wasserführenden Zonen als auch deren

hydraulische Durchlässigkeit abnehmen (vgl. Kap. 12.1). Dabei scheint sich auch eine gewisse Abhängigkeit vom Gesteinstyp zu ergeben (vgl. Fig. 12-1). Gebunden an grössere Störungszonen treten aber auch bis in Tiefen von mehr als 1'000 m immer wieder Zonen mit hohen hydraulischen Durchlässigkeiten von $> 10^{-6}$ m/s auf (z.B. in Leuggern, Kaisten, Siblingen; vgl. Kap. 12.1).

Aufgrund von Kriterien der hydrochemischen Genese und thermodynamischen Gleichgewichtsbeziehungen postulieren Michard et al. (1996) für die Kristallin-Grundwässer ein grossregionales Fliessmodell mit einer Hauptinfiltration im südöstlichen Schwarzwald über Siblingen in den Raum Zurzach – Böttstein – Leuggern – Kaisten und einer Exfiltration in den Oberrhein westlich von etwa Böttstein (vgl. Figur 1a in Michard et al. 1996). Für den Raum Kaisten wird auch eine direktere Infiltration aus dem nördlich gelegenen Schwarzwald in Betracht gezogen. In diesem Modell stellen die Kristallin-Grundwässer von Weiach am südlichen Rand des regionalen Fliesssystems die mit dem Gestein vollständig im Gleichgewicht stehenden Grundwässer dar. Einzig die Grundwässer im Kristallin-Hoch von Schafisheim werden als ein durch den Permokarbontrog gegen Norden hydraulisch entkoppeltes, eigenständiges System interpretiert, welches sich auch hydrochemisch von den Kristallingebieten nördlich des Permokarbontrogs unterscheidet.

Eine integrierende Betrachtung der gelösten Stoffe mit den reaktiven Gasen, Edelgasen und Isotopensignaturen zusammen mit einem verstärkten Einbezug der geologisch-tektonischen Verhältnisse erlauben für die Kristallin-Grundwässer der Nordschweiz und dem angrenzenden Schwarzwaldgebiet auf regionalem Massstab differenziertere Aussagen zur Herkunft, Genese und Verweilzeit im Untergrund (vgl. Kap. 12). Daraus ergeben sich dann auch gewisse Modifikationen des von Michard et al. (1996) vorgeschlagenen grossregionalen Fliesssystems. Gemeinsam mit diesem Modell ist die Tatsache, dass es sich bei den Kristallin-Grundwässern unterhalb der Verwitterungszone von Böttstein, Leuggern, Kaisten, Weiach, Waldshut-Tiengen, Siblingen und Zurzach um autochthone Grundwässer handelt, welche sich ausschliesslich in Kristallingesteinen entwickelt haben.

Kristallin-Grundwässer in den granitischen Lithologien von Siblingen, Böttstein, Leuggern und Zurzach weisen in ihrer chemischen Zusammensetzung zwar einige Gemeinsamkeiten auf (Fig. 13-14, vgl. auch Beil. 13.3b und 13.4b). Michard et al. (1996) postulieren deshalb aufgrund der gelösten reaktiven Stoffe eine kontinuierliche Entwicklung durch Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen von den Na-HCO3-Typ Frischwässern in Siblingen zu den schwach mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässern in Böttstein, Leuggern und Zurzach. Dies scheint auch mit den unterschiedlichen Verweilzeiten der Grundwässer einigermassen vereinbar. Eine solche Entwicklung entlang von Nordost - Südwest gerichteten Fliesspfaden würde aber eine gleichbleibende Mineralogie der Gesteine, d.h. eine Verbindung der Granitkörper von der Region Siblingen in die Region Böttstein voraussetzen. Dazu fehlen die nötigen Beobachtungspunkte unterhalb des Tafeljuras zwischen Siblingen und Böttstein. Zudem müssten wohl auch mehrere tiefgreifende Nordwest - Südost verlaufende Strukturen durchquert werden, obwohl deren Fortsetzung in das kristalline Grundgebirge bisher erst vermutet wird (z.B. Naef & Madritsch 2014, Egli et al. 2016). Aufgrund von gelösten konservativen Stoffen wird aber ein solch verbundenes Fliesssystem von Siblingen bis Böttstein in Frage gestellt. So weisen die Na-HCO3-Typ Frischwässer von Siblingen niedrige Cl- $(22 \pm 2 \text{ mg/L})$ und Br-Gehalte $(0.20 \pm 0.05 \text{ mg/L})$ sowie negative δ^{18} O-Werte (-11.8 ± 0.2 ‰) auf. Um diese auf die typischen Werte der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern und Zurzach (Cl = $130 \pm 17 \text{ mg/L}$, Br = $0.79 \pm$ 0.19 mg/L, δ^{18} O = 10.1 ± 0.3 ‰) zu bringen, wird eine Stoffzufuhr durch diffusiven Austausch mit Porenwasser in der Gesteinsmatrix benötigt, wie das für Cl und Br auch von Michard et al. (1996) postuliert wird. Unter heutiger Kenntnis des Bereichs der Zusammensetzung dieser Porenwässer (vgl. Kap. 12.1) ergeben sich aber Unterschiede im Rahmen von Grössenordnungen für die benötigte Zufuhr von Cl und Br und diejenige für δ^{18} O und δ^{2} H. Auch schwierig zu erklären wären die Beziehungen zwischen Na, K und Cl (mit Na, Cl zum Porenwasser liiert, vgl.

Kap. 12, Fig. 12-39) und dem gelösten SO₄ und dessen Isotopenzusammensetzung (vgl. Kap. 12, Fig. 12-31 und 12-32). Aus diesen hydrochemischen Gründen erscheint ein verbundenes Fliesssystem von der Region Siblingen in die Region Böttstein im kristallinen Grundgebirge als eher weniger wahrscheinlich.

Aufgrund der heutigen Erkenntnisse ergeben sich eigenständige Fliesssysteme für die in granitischen Lithologien auftretenden Na-HCO₃-Typ Frischwässer von Siblingen und die schwach mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern und Zurzach. Für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer von Böttstein und Leuggern erscheint aus hydrochemischer Sicht ein zusammenhängendes Fliesssystem mit gleichem Infiltrationsgebiet im nahen nördlichen Schwarzwaldgebirge plausibel. Auch für das östlich der Aare gelegene Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Zurzach deutet die Mehrheit der vorhandenen hydrochemischen Daten auf einen solchen Zusammenhang bzw. ein sehr ähnliches Fliesssystem hin, wie es auch im hydrogeologischen Modell von Thury et al. (1994) angezeigt wird.

Interessant ist die Tatsache, dass sich die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in den verschiedenen Gneis-Lithologien von Leuggern in ihrer Zusammensetzung der Chemie, Isotope und mittleren Verweilzeit deutlich von denjenigen in den granitischen Lithologien unterscheiden (vgl. Kap. 12). Obwohl an gleicher Lokalität vorhanden, handelt es sich hier um ein eigenständiges Fliesssystem, welches über die bis weit ins Pleistozän zurückreichenden Zeiträume nur marginal, wenn überhaupt, mit demjenigen in den granitischen Lithologien kommuniziert. Inwieweit das nur wenige Kilometer nördlich gelegene, ebenfalls in Gneis-Lithologien auftretende Tiefengrundwasser von Waldshut-Tiengen zum gleichen Fliesssystem gehört, kann aufgrund fehlender Isotopen- und Edelgasdaten nicht weiter ausgesagt werden. Chemisch ist aber eine gewisse Verwandtschaft vorhanden (vgl. Kap. 12).

Dass sich in unterschiedlichen Kristallingesteinen eigenständige Fliesssysteme auch auf relativ kleinem Raum und mit über sehr lange Zeiten nur eingeschränkter oder sogar abwesender Kommunikation über die Lithologiegrenzen hinau entwickeln können, ist in Kristallinmassiven nicht ungewöhnlich. So werden solche eigenständigen Fliesssysteme über relativ kurze Distanzen z.B. auch im Aarmassiv im Grimselgebiet (Schneeberger 2017, Schneeberger et al. 2017) und im Gotthardgebiet (Bucher et al. 2012, Wanner et al. 2017) beobachtet.

Einem ebenfalls eigenständigen Fliesssystem sind die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer in den Gneisen von Kaisten bis in Tiefen von rund 1'270 m zuzuschreiben. Diese westlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung auftretenden Grundwässer unterscheiden sich generell in der chemischen Zusammensetzung (z.B. höhere Gehalte von SO₄, Ca und K, geringere Gehalte von Cl) sowie gewissen Isotopen (z.B. $\delta^{18}O_{SO4}$, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) und weisen teilweise auch deutlich höhere mittlere Verweilzeiten auf als die Grundwässer östlich dieser Strukturen. Auch diese Grundwässer sind mit grosser Wahrscheinlichkeit im nördlich anschliessenden Schwarzwaldgebirge in ähnlichen Lithologien wie denjenigen, aus welchen sie beprobt wurden, infiltriert.

Das noch weiter im Westen auftretende, hoch mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der Thermalwasserbohrung Engerfeld bei Rheinfelden scheint aufgrund seiner Zusammensetzung ebenfalls einem eigenständigen, eher lokal ausgebildeten Fliesssystem anzugehören, wobei besonders der erhöhte Gehalt an gelöstem CO₂ eine Beeinflussung durch den Oberrheingraben erkennen lässt (vgl. Kap. 13.10.2.1). Ähnliches ist für die hoch mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässer von Bad Säckingen entlang des Rheins zwischen Kaisten und Rheinfelden zu vermerken. Auch diese Kristallin-Grundwässer werden mit einer aus dem Permokarbon stammenden Komponente gemischt und die Herkunft der eigentlichen Kristallinkomponente(n) kann wegen der starken Überprägung durch die permokarbone Komponente nicht mehr sicher bestimmt werden. Nicht weiter zu einem Fliesssystem zugeordnet werden können die hoch mineralisierten, tief liegenden Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach und Schafisheim. Die Grundwässer von Weiach haben sich ausschliesslich in Kristallingesteinen entwickelt und scheinen einem über geologische Zeiten wenig dynamischen System anzugehören. Unklar ist auch, ob das Kristallin-Grundwasser von Weiach einem mehr lateral von Nord-Nordost nach Süden gerichteten Fliesssystem angehört oder ob es einem aus sehr grosser Tiefe aufsteigenden System angehört. Zu den mehr als 800 m höher gelegenen, hoch-salinen Grundwässern im Permokarbon gibt es aber aus hydrochemischer Sicht keine Verbindung. Einzig im erhöhten N₂/Ar-Verhältnis besteht eine gewisse Ähnlichkeit zu den Grundwässern im Permokarbon, wobei aber der TIC_{SAT}- und der CO₂-Gehalt sehr viel geringer sind.

Zwischen Weiach und dem südlich auf einem durch Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch gelegenen Schafisheim besteht aufgrund hydrochemischer Kriterien keine hydraulische Verbindung. Die Na-Cl-Typ Grundwässer von Schafisheim zeigen eine grosse Verwandtschaft mit Grundwasser im überlagernden Buntsandstein und in permokarbonen Sedimentgesteinen entwickelten Grundwässern und stellen unabhängig von den Tiefengrundwässern nördlich des Permokarbontrogs eine Mischung mit solchen Komponenten dar.

In den autochthonen Kristallin-Grundwässern von Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen und Weiach gibt es keine Hinweise auf grossräumige, krustale Gasflüsse aus grosser Tiefe. Dies wird unter anderem durch die durchwegs niedrigen N₂/Ar-Verhältnisse und die geringen CO₂-Gehalte angezeigt (vgl. Kap. 12 und Kap. 13.10.2.1). Eine Zufuhr von magmatischem CO₂, wie sie von Schmassmann et al. (1984, 1992) und Pearson et al. (1991) vermutet wird, ist demnach hier nicht vorhanden. Die einzige Ausnahme könnte das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der Thermalwasserbohrung Engerfeld bei Rheinfelden darstellen, welches bei niedrigem pH-Wert im Feld (6.3) den weitaus höchsten TIC-Gehalt und somit sehr hohen CO₂-Gehalt aufweist. In Kombination mit dem (normal) niedrigen N₂/Ar-Verhältnis scheint hier eine Zufuhr von CO₂ aus dem Oberrheingraben vorzuliegen, wie das auch für Thermalwässer im Oberrheingraben postuliert wird (z.B. He et al. 1999, Stober & Bucher 2014; vgl. Kap. 13.10.2.1). In anderen Grundwässern aus dem Kristallin (z.B. Bad Säckingen, Schafisheim) sind erhöhte CO₂-Gehalte mit erhöhten N₂/Ar-Verhältnissen verbunden. Diese Grundwässer stehen nachweislich in Kontakt mit permo-karbonen Grundwässern und dürften ihre erhöhten Gasgehalte also mehrheitlich aus dem Permo-karbontrog und seinen Randzonen erhalten.

13.10 Verbindung zu anderen Aquiferen

Mögliche hydraulische Verbindungen zwischen den Aquiferen von den tertiären Lithologien bis in das kristalline Grundgebirge bzw. ein aufgrund von hydrochemischen Kriterien vorliegender Stockwerkbau der Aquifere muss in einem regionalen und räumlichen Kontext betrachtet werden. Die dafür gewählten, von Südwesten nach Nordosten verlaufenden Spuren für Tiefenprofile (Fig. 13-1) beinhalten in Profil 1 das tektonisch wenig beanspruchte zentrale Molassebecken, in Profil 2 den Faltenjura und die Vorfaltenzone mit der Jura-Hauptüberschiebung und dem östlich anschliessenden Molassebecken und in Profil 3 die Vorfaltenzone bis zur Mandach-Überschiebung und dem nördlich und östlich davon gelegenen Tafeljura inklusive eines kleinen Abschnitts von kristallinem Grundgebirge. Im Osten schliesst dieser Tafeljura direkt an das nordschweizerische Molassebecken an. Alle Profile schneiden im Osten den Hegau – Bodensee-Graben und in den Profilen 2 und 3 sind auch die westlichsten Teile des süddeutschen Molassebeckens enthalten (Fig. 13-1, vgl. auch Beil. 13.1 bis 13.8).

Wie in den vorangehenden Kapiteln ausgeführt, lassen sich die Tiefengrundwässer in den verschiedenen Aquiferen entlang der Fliesswege aufgrund ihrer Wechselwirkung mit den Gesteinen, mit möglichen Mischungen und dem Austausch mit Porenwasser im Hangenden und Liegenden hydrochemisch gut charakterisieren. Besonders für Grundwässer, welche nicht aus den diversen Sondierbohrungen der Nagra entnommen und analysiert wurden, fehlen aber häufig wichtige Parameter (z.B. Konzentrationen von Br, I, Li, B und δ^{18} O, δ^{2} H, 87 Sr/ 86 Sr, δ^{13} C, 14 C, gelöste Gase), welche für eine integrierende und belastbare Interpretation der Grundwasserentwicklung und der Fliesssysteme benötigt würden. Zudem ist die geographische Verteilung der Beobachtungspunkte heterogen und mit Lücken versehen. Trotzdem lassen sich auch mit diesen Vorbehalten aufgrund der vorliegenden Daten und unter Einbezug der geologischen Verhältnisse für die verschiedenen tektonischen Einheiten gut begründete Aussagen über die An- oder Abwesenheit von hydraulischen Verbindungen zwischen den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten treffen.

13.10.1 Kriterien von Mineralisation und chemischer Beschaffenheit

13.10.1.1 Mineralisation und Cl-Gehalt

Für die Mehrzahl der untersuchten Grundwasservorkommen ist die chemische Beschaffenheit der Hauptkomponenten konsistent mit einer Entwicklung, welche vorwiegend in den Lithologien stattfindet, aus welchen das Grundwasser entnommen wurde. Der chemische Typ eines Grundwassers ist dabei charakteristisch für die Entwicklung in karbonatischen, evaporitischen, siliziklastischen und kristallinen Gesteinen. Die ausgeprägte Beziehung zu den durchflossenen Lithologien und der damit verbundenen chemischen Typologie ist besonders in holozän infiltrierten Grundwässern mit kurzen bis mittleren Verweilzeiten noch deutlich vorhanden. Bei längeren Verweilzeiten des Grundwassers im Untergrund wird die zu Beginn etablierte Typologie zunehmend durch Mischung mit salzhaltigen Komponenten unterschiedlichster Herkunft maskiert. Dabei können die salzhaltigen Komponenten so unterschiedlicher Herkunft wie residualem Meerwasser, Salzlösung oder hydrothermalen Fluids (vgl. Kap. 12) sein. Bei langen Verweilzeiten kann auch der Austausch mit Porenwasser in den gering durchlässigen Gesteinseinheiten im Hangenden und Liegenden zur Aufsalzung der Grundwässer beitragen. Bei sehr langen Verweilzeiten beginnen Mischungs- und Austauschprozesse zu überwiegen und es stellen sich schliesslich unabhängig von der Lithologie Grundwässer vom generellen Na-Cl-Typ ein. Für die Identifikation von hydraulischen Verbindungen zwischen einzelnen hydrogeologischen Einheiten müssen neben der chemischen Zusammensetzung der Hauptelemente auch die Spurenelemente, Isotope und gelösten Gase und besonders auch die Herkunft der salzhaltigen Komponenten in den Grundwässern herangezogen werden. Hinweise auf die Herkunft dieser salzhaltigen Komponenten ergeben sich z.B. aus der Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – chemischer Wassertyp und bekannten oder hypothetischen Engliedern. Für die Wechselwirkung zwischen Grundwasser und Gestein nützliche Spurenelemente sind z.B. die Konzentrationen von Br, I, Li und B und besonders auch das Sr-Isotopenverhältnis ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr und andere im Untergrund produzierte Radioisotope wie z.B. ⁴He, ³He, ³⁹Ar, ⁴⁰Ar und ³⁶Cl.

Molasse-Einheiten, Malm-Aquifer und Effinger Schichten

Die hydrogeologischen Einheiten des Tertiärs (Molasse-Einheiten) und des Juras (Malm-Aquifer, Effinger Schichten, Hauptrogenstein-Aquifer und Birmenstorfer Schichten) bestehen vorwiegend aus marinen Kalksteinen, Kalk – Mergel-Abfolgen, Sandsteinen (v.a. Obere Meeresmolasse) und fluvioterrestrischen Mergeln, Silt- und Sandsteinen in der Oberen und Unteren Süsswassermolasse. Grundwässer aus diesen Einheiten folgen von oberflächennahen Ca-HCO₃-Typ zu den tiefer gelegenen Na-HCO₃-, Na-[HCO₃/SO₄/Cl]- und Na-Cl-Typ Grundwässern einer Trendlinie, (Trend 1), welche durch die Zusammensetzung von Meerwasser geht (Fig. 13-15). Dabei wird auch in den höchst mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässern die Mineralisation diejenige von Meerwasser nicht überstiegen. Unterstützt wird dieser Trend durch die Br/Cl-Verhältnisse, welche sich in den Tiefengrundwässern mit zunehmendem Cl-Gehalt demjenigen von Meerwasser angleichen bis es in den Na-Cl-Typ Grundwässern erreicht wird (Fig. 13-16). Die in diesen Grundwässern im Verlauf der Entwicklung beobachtete Zunahme von Mineralisation und NaCl-Komponente beruht demnach auf einer zunehmenden Beimischung einer Meerwasserkomponente. Diese Beimischung kann entweder aus mehrheitlich stagnierenden Zonen im Aquifer selbst oder durch den Austausch mit Porenwasser aus gering durchlässigen marinen Sedimentgesteinen stammen. Dabei ist zu beachten, dass die chemische und isotopenhydrochemische Zusammensetzung einer solchen Komponente während der langen Verweilzeit im Untergrund modifiziert wurde und die Konzentrationen der reaktiven gelösten Stoffe nicht mehr derjenigen des ursprünglichen Meerwassers entsprechen. Eine solche Entwicklung von Tiefengrundwässern ist im schweizerischen Molassebecken gleichermassen in den hydrogeologischen Einheiten der Oberen Meeresmolasse (z.B. Aqui, Tiefenbrunnen), der Unteren Süsswassermolasse (z.B. Eglisau, Schafisheim und wohl auch Berlingen-1, Boswil-1, Pfaffnau-Süd 512), den Effinger Schichten (z.B. Küttigen, Jodquelle Möriken) und dem Malm-Aquifer (z.B. Benken, Eglisau, Weiach, Pfaffnau) vorhanden (Fig. 13-15, Trend 1; vgl. Beil. 13.3a und b und Beil. 13.4a und b für räumliche Verteilung). Aufgrund der isotopenhydrochemischen Signaturen beinhalten die Tiefengrundwässer aus den Molasse-Einheiten vorwiegend Relikte des Meerwassers aus der Oberen Meeresmolasse, während im Malm-Aquifer, je nach Lokalität und entsprechend der Isotopenzusammensetzung von Kluftmineralen (z.B. Oftringen, Benken, Schlattingen-1; vgl. de Haller et al. 2011, Mazurek et al. 2018) möglicherweise sogar noch ältere Meerwasserrelikte vorhanden sein könnten.



Fig. 13-15: Totale Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Tertiärs und Juras in der Nordschweiz und dem Hegau – Bodensee-Graben.

> OSM: Obere Süsswassermolasse, OMM: Obere Meeresmolasse, USM: Untere Süsswassermolasse; Trend 1 = typische Meerwasserverdünnung und -evaporation. Die Proben BEN, BERj, BOS1, PFS5 aus Tertiär und Malm sind mit Bohrspülung kontaminiert und weniger belastbar.

¹² Na-Cl-Typ Grundwässer aus den Erdölbohrungen Berlingen-1, Boswil-1 und Pfaffnau-Süd 5 (BERj, BOS1, PFS5) und der Sondierbohrung Benken im zentralen Molassebecken sind mit Bohrspülung kontaminiert und stellen deshalb Analysen von weniger belastbarer Qualität dar (vgl. Kap. 4 und 5) und liegen in Fig. 13-15 leicht oberhalb der Trendlinie 1.





Fig. 13-16: Verhältnis von Br/Cl vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Tertiärs und Juras in der Nordschweiz, dem Hegau – Bodensee-Graben und dem nahen Süddeutschland.

OSM: Obere Süsswassermolasse, OMM: Obere Meeresmolasse, USM: Untere Süsswassermolasse. Die Probe BEN ist kontaminiert und weniger belastbar. Für die Erdölbohrungen BERj, BOS1, PFS5 sind keine Daten für Br vorhanden.

Für die hydrogeologischen Einheiten des Tertiärs, des Malm-Aquifers, der Effinger Schichten, des Hauptrogenstein-Aquifers und der Birmenstorfer Schichten weisen die Gemeinsamkeiten in der chemisch-isotopischen Zusammensetzung und der Entwicklung der Grundwässer auf Verbindungen hin. Während diese Verbindung unter den tertiären Einheiten recht grossflächig zu sein scheint, ist diese zwischen den tertiären Einheiten und dem Malm-Aquifer (und v.a. auch den darunter liegenden hydrogeologischen Einheiten) mehr diskreter Natur und durch die Ausbildung des Siderolithikums und die An- bzw. Abwesenheit von Kluftnetzwerken eingeschränkt.

Keuper- und Muschelkalk-Aquifer

Die hydrogeologischen Einheiten Keuper-Aquifer und Muschelkalk-Aquifer sind von den Aquiferen im Malm und Dogger im Hangenden in der tektonisch ungestörten Sequenz durch die sehr gering durchlässigen, mächtigen Tonstein- und Mergelabfolgen des Opalinustons und des Lias (bzw. Staffelegg-Formation) getrennt. Der Keuper-Aquifer ist vom Muschelkalk-Aquifer durch die ebenfalls sehr gering durchlässigen tonhaltigen Evaporitabfolgen des Gipskeupers (bzw. Bänkerjoch-Formation) getrennt. Die hydrogeologische Einheit Keuper-Aquifer besteht vorwiegend aus terrestrischen Sandsteinen und Mergeln mit dolomitischen Einschaltungen, diejenige des Muschelkalk-Aquifers aus marinen Kalksteinen und Dolomiten, welche alle unter mehr oder weniger evaporitischen Verhältnissen abgelagert wurden.

Grundwässer aus diesen Einheiten erhalten einen Grossteil ihrer Mineralisation schon nach kurzer Verweilzeit und entwickeln sich durch Lösung von Evaporitmineralen (v.a. Sulfaten) rasch vom Ca-HCO₃-Typ über den Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ zum typischen Ca-SO₄-Typ, welcher mit zunehmender Verweilzeit in den Na-SO₄-Typ übergeht. Dabei beschreibt die Zunahme der Mineralisation als Funktion des Cl-Gehalts bis zu sehr langen Grundwasser-Verweilzeiten (mehrere

10 ka) einen eigenständigen, typischen Keuper/Muschelkalk-Trend 2 (Fig. 13-17), welcher sich vom Meerwassertrend 1 in den Karbonat-dominierten marinen Abfolgen des Tertiärs und Juras deutlich abhebt (Fig. 13-17, vgl. auch Fig. 13-15).

In den Ca-SO₄-Typ Grundwässern erfolgt die Zunahme der Mineralisation vorwiegend durch Wechselwirkungen mit dem Aquifergestein, wie dies durch die sehr geringen Cl-Gehalte und gleichzeitigem Erreichen der Mineralgleichgewichte mit Calcit, Dolomit und Gips verdeutlicht wird. Dabei liegen die Br/Cl-Verhältnisse weit unterhalb demjenigen von Meerwasser (Fig. 13-18) und weisen darauf hin, dass die Ca-SO₄-Typ Grundwässer im Keuper- und Muschel-kalk-Aquifer ihre sehr geringen Cl-Gehalte schon während der Infiltration erhielten. Aus dem Keuper-Aquifer sind solche Ca-SO₄-Typ Grundwässer nur aus Oberflächennähe bekannt (z.B. Gipsquelle Lostorf, LOG in Fig. 13-17). Im Muschelkalk-Aquifer sind dies u.a. die autochthonen Tiefengrundwässer von Tuttlingen (TUTT), Schlattingen-1 (SLA, kontaminiert), Benken (BEN) und Weiach (WEI), aber auch die Hauptkomponente in den Mischwässern von Zurzach (ZU3), Leuggern (LEU) und Pratteln (PRA; Fig. 13-17 und 13-18). Die Grundwässer von Zurzach und Leuggern weisen dabei einen kleinen Anteil von Grundwasser aus dem Buntsandstein und/oder dem Kristallin auf, während dasjenige von Pratteln einen sehr geringen Anteil aus dem Permo-karbon enthält (vgl. Kap. 9).

In den Na-SO₄-Typ Grundwässern erfolgt im Keuper- und Muschelkalk-Aquifer mit zunehmender mittlerer Verweilzeit eine Erhöhung zu immer noch geringen Cl-Gehalten (< 67.7 mmol/L oder < 2.8 g/L bzw. < 39.4 mmol/L oder < 1.4 g/L; Fig. 13-17). In Kombination mit Br/Cl-Verhältnissen unterhalb demjenigen von Meerwasser (Fig. 13-18), anderen Ionenverhältnissen (z.B. B/Cl, Li/Cl, K/Cl) und Isotopensignaturen ist diese NaCl-Aufsalzung der Hauptgrundwasserkomponente mehrheitlich durch geringe Salzlösung und/oder Austausch mit Porenwasser in gering permeablen Einheiten im Hangenden und Liegenden zu erklären. Im Keuper-Aquifer trifft das für die Tiefengrundwässer im Tafeljura von Riniken (RIN) und Beznau (BEZ) zu. Im Muschelkalk-Aquifer sind solche Prozesse für die Hauptkomponenten der Tiefengrundwässer von Böttstein (BOE), Beznau (BEZ), Itingen (ITI), Riniken (RIN) im Tafeljura und Baden/ Ennetbaden und Schinznach-Bad im Faltenjura verantwortlich.

Aufgrund der Mineralisation allein können aber Mischungen mit Grundwässern aus anderen hydrogeologischen Einheiten nicht ausgeschlossen werden. So stellen im Muschelkalk-Aquifer gerade die Na-SO₄-Typ Thermalwässer von Baden/Ennetbaden, Schinznach-Bad (und auch das Ca-SO₄-Typ Thermalwässer von Zurzach) und die normal-temperierten Na-SO₄-Typ Tiefengrundwässer von Böttstein, Beznau und Itingen Mischwässer mit Komponenten aus anderen hydrogeologischen Einheiten dar. Für all diese Grundwässer weisen die Isotopensignaturen, gelösten Gase und gewisse Spurenelemente auf eine Beimischung von Wasserkomponenten aus dem Buntsandstein und/oder Kristallin oder Permokarbon hin (vgl. Kap. 9). Dabei sind Anteil und Herkunft der Mischkomponente(n) stark von den Gehalten an Cl und Br, den Konzentrationen an spezifischen Parametern (z.B. ⁴He, ³⁹Ar, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, CH₄, H₂S) und auch der Wassertemperatur abhängig.



Fig. 13-17: Totale Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Juras, Keupers und Muschelkalks in der Nordschweiz.

Trend 1 = typische Meerwasserverdünnung und -evaporation, Trend 2 = typischer Keuper/ Muschelkalk-Trend, Trend 3 = Mischwasser-Trend.



Fig. 13-18: Verhältnis von Br/Cl vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Juras, Keupers und Muschelkalks in der Nordschweiz.

Die Na-Cl-Typ Muschelkalk-Grundwässer von Riniken (RIN) und Schafisheim (SHA) mit ihrem nicht-marinen, niedrigen Br/Cl-Verhältnis beschreiben mit dem durch Salzlösung geprägten Na-Cl-Typ Grundwasser vom Salzkanal Sulz (SUK) einen Mischwasser-Trend (Trend 3 in Fig. 13-17). In diesen Na-Cl-Typ Muschelkalk-Grundwässern trägt Salzlösung bedeutend zur Mineralisation bei. Besonders für das Schafisheim-Grundwasser weisen die sehr ähnlichen Beziehungen zwischen Mineralisation und Cl-Gehalt und Br/Cl-Verhältnissen zu den an gleicher Lokalität vorhandenen Na-Cl-Typ Grundwässern im Buntsandstein-Aquifer und Permokarbon (vgl. Fig. 13-17, 13-18 mit Fig. 13-19, 13-20) auch auf eine Beteiligung einer solchen Buntsandstein-Komponente bzw. einer noch höher mineralisierten Komponente aus dem nahe gelegenen Permokarbon hin (vgl. Trends 2, 3 und 4 in Fig. 13-17 und 13-19). In beiden Fällen werden aber die prozentualen Mischungsanteile eines höher bzw. geringer mineralisierten Grundwassers u.a. durch die Beziehungen zwischen Cl, Br, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (vgl. auch Kap. 13.10.1) und den gelösten Gasen (vgl. Kap. 13.10.2) stark eingeschränkt.

In grosser Tiefe des schweizerischen Molassebeckens (Pfaffnau-1, PF1 und Berlingen-1, BER1) finden sich in den Keuper- und Muschelkalk-Aquiferen mehrheitlich sehr alte, saline bis hochsaline Grundwässer vom Na-Cl-Typ, welche vom Meerwasser-Verdünnungstrend abweichen (Trend 1 in Fig. 13-17) und dem typischen, linearen Salzlösungs-Mischtrend folgen (vgl. Trend 4 in Fig. 13-19). Im schweizerischen und vor allem auch im süddeutschen Molassebecken weisen viele der salinen bis hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässer im Keuper und Muschelkalk-Aquifer eine gegenüber Meerwasser höhere Mineralisation und einen höheren Cl-Gehalt auf. Dabei weichen sie vom eigentlichen Meerwassertrend ab und nähern sich zunehmend dem für Salzlösung charakteristischen Na/Cl-Verhältnis von 1 an (Fig. 13-11). Salzlösung als Hauptprozess für die Salinitätszunahme wird auch durch die gegenüber Meerwasser deutlich erniedrigten Br/Cl-Verhältnisse (Fig. 13-18; Durchschnitt süddeutsches Molassebecken Br × 1000/Cl = 1.03) und meist stark von Meerwasser abweichenden Verhältnissen von z.B. I/Cl, B/Cl, Li/Cl, Na/K angezeigt. Untergeordnet scheint aber zumindest in einigen dieser Grundwässer auch noch eine residuale, modifizierte Meerwasserkomponente vorhanden zu sein (vgl. Kap. 8 und 9). Die Na-Cl-Typ Grundwässer im schweizerischen Muschelkalk-Aquifer liegen alle innerhalb bekannter Salzvorkommen im Muschelkalk, welche den Ursprung für die Salzlösung darstellen.

Zusammenfassend folgt in den Tiefengrundwässern im Keuper- und Muschelkalk-Aquifer die Erhöhung der Mineralisation und der Cl-Gehalte drei typischen, eigenständigen Trends. Die Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typ Grundwässer im tektonisch wenig beanspruchten, nordöstlichen Molassebecken entwickeln sich ohne signifikante Beimischung von Komponenten aus anderen hydrogeologischen Einheiten in den Aquiferen selbst. In den tektonisch beanspruchten Regionen des Falten- und Tafeljuras im Nordwesten des Untersuchungsgebiets kommt es vermehrt zu meist (sehr) geringen Beimischungen von Grundwasserkomponenten aus dem darunter liegenden Buntsandstein-Aquifer und/oder kristallinen Grundgebirge oder Permokarbon. Dabei werden aber Charakteristik und Höhe der Mineralisation immer noch durch die in den Lithologien des Keupers bzw. des Muschelkalks entwickelte Hauptkomponente bestimmt. In den höher mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässern aus dem Tafeljura (inkl. Vorfaltenzone) und dem distalen Molassebecken sind Salzlösung und Mischung entlang tektonischer Störungen mit noch höher mineralisierten Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein und Permokarbon angezeigt. In den tieferen Bereichen des schweizerischen und süddeutschen Molassebeckens finden sich dann die stark durch Salzlösung und modifiziertem Meerwasser geprägten, mehrheitlich stagnierenden, salinen bis hoch-salinen Grundwässer und 'Brines' vom Na-Cl-Typ.



Fig. 13-19: Totale Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Muschelkalks, Buntsandsteins und Permokarbons in der Nordschweiz.

> Trend 2 = typischer Keuper/Muschelkalk-Trend, Trend 3 = Mischwasser-Trend, Trend 4 = Salzlösungs-Mischtrend. Das Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser aus dem Permokarbon von Kaisten (KAI-2) ist hier der Übersicht halber dem generellen Na-SO₄-Typ zugeordnet.



Fig. 13-20: Verhältnis von Br/Cl vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Muschelkalks, Buntsandsteins und Permokarbons in der Nordschweiz.

Das Na-SO₄-HCO₃ Grundwasser aus dem Permokarbon von Kaisten (KAI-2) ist hier der Übersicht halber dem generellen Na-SO₄-Typ zugeordnet.

Buntsandstein-Aquifer, Permokarbon und kristallines Grundgebirge

Die hydrogeologischen Einheiten Buntsandstein-Aquifer, Permokarbon¹³ und kristallines Grundgebirge sind generell hydraulisch verbunden. Direktinfiltration im mehrheitlich homogen-porösen Buntsandstein findet entlang der südöstlichen und südlichen Abdachung des Schwarzwald-Kristallins statt (vgl. Beil. 10.1*ff*). Von diesen Aufschlüssen erstreckt sich der Buntsandstein unterhalb des Muschelkalks bei variabler Mächtigkeit in Richtung zentrales Molassebecken. Die mehrheitlich als Kluft-Aquifer vorliegende hydrogeologische Einheit des Permokarbons ist für Direktin- und/oder Exfiltration zwischen Laufenburg und Bad Säckingen entlang der Rheins und nördlich davon im Schwarzwaldgebirge aufgeschlossen (vgl. Beil. 11.1*ff*). Unterhalb des mesozoischen Sedimentstapels ist diese in der Nordschweiz südlich des Rheins in den Trogschultern, Trograndzonen und dem zentralen Permokarbontrog weit verbreitet (vgl. Fig. 11-1).

Von der Region Siblingen gegen Südwesten in Richtung Zurzach, Böttstein, Leuggern liegt der Buntsandstein also direkt auf dem Kristallin und ist hydraulisch mit diesem verbunden. Demgegenüber lagert der Buntsandstein weiter südlich und nordwestlich den teilweise sehr mächtigen permokarbonen Abfolgen auf, und es besteht keine direkte hydraulische Verbindung zum Kristallin. Hier ist der Buntsandstein vom Kristallin durch die häufig diagenetisch gut zementierten, generell gering durchlässigen und teilweise auch Anhydrit-führenden Horizonte des Rotliegend abgetrennt (vgl. Kap. 11). Im tektonisch stark beanspruchten Tafel- und Faltenjura im Westen weist auch das Rotliegend eine Klüftung mit diskreter Wasserführung auf (z.B. Kaisten, Rheinfelden; vgl. Kap. 11 und 12). Diese beiden Regionen werden in etwa durch die Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog getrennt.

Gegen die darüber liegende hydrogeologische Einheit Muschelkalk-Aquifer sind diejenigen des Buntsandstein-Aquifers, Permokarbons und kristallinen Grundgebirges durch die sehr gering durchlässigen, teilweise Salz-führenden, tonhaltigen Evaporitabfolgen des Mittleren Muschelkalks (Zeglingen-Formation) und die gering durchlässigen sandig-karbonatischen, evaporitisch beeinflussten Tonsteine und Dolomite des Unteren Muschelkalks (Kaiseraugst-Formation) getrennt. Aufgrund von seismischen Daten gibt es aber im Raum Hegau – Bodensee-Graben, entlang des Baden – Irchel – Herdern-Lineaments, der Jura-Hauptüberschiebung und der Mandach-Überschiebung Strukturen, welche eine hydraulische Verbindung zwischen Muschelkalk-Aquifer und den darunter liegenden hydrogeologischen Einheiten ermöglichen könnten (vgl. Beilage 5.2 – 5.6*ff* in Nagra 2008).

Tiefengrundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer, dem Perm und den weniger belastbaren Proben aus dem Karbon beschreiben als Funktion des chemischen Typs und der Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt die drei unterschiedlichen Trends 2 – 4, wie sie auch für Grundwässer aus dem Keuper und Muschelkalk-Aquifer vorhanden sind (Fig. 13-19). Demgegenüber lässt sich der Grossteil der gering mineralisierten (TDS < 1.5 g/L) und niedrig Cl-haltigen (< 4 mmol/L bzw. < 140 mg/L) Tiefengrundwässer aus dem kristallinen Grundgebirge kaum eindeutig einem dieser von Sedimentgrundwässern abgeleiteten Trends zuordnen (Fig. 13-21). Dies steht im Einklang mit der vorwiegend autochthonen Entwicklung der gering mineralisierten Grundwässer im kristallinen Grundgebirge, wobei die leichte Aufsalzung mit NaCl durch Interaktion mit Porenwässern in der nur diffusiv zugänglichen kristallinen Gesteinsmatrix erfolgt (vgl. Kap. 12). Diese reinen Kristallin-Grundwässer können aber in Mischungen mit darüber liegenden Sedimentgrundwässern das gering mineralisierte Endglied darstellen, welches nur aufgrund der Isotopenzusammensetzung, Edelgasgehalte und Spurenelementverhältnisse identifiziert werden kann. In Zusammenhang mit den grosstektonischen Verhältnissen, der Tiefenlage und der Auflagerung

¹³ Qualitativ gute Analysen sind lediglich f
ür Grundwasser aus dem Perm (Rotliegend) vorhanden. Aus dem Karbon (Stephanien) liegen bisher nur stark kontaminierte Proben aus der Bohrung Weiach-2 vor, welche wenig belastbar sind (vgl. Kap. 11).

des Buntsandsteins auf dem Permokarbon oder dem kristallinen Grundgebirge sind aber in der Mehrzahl der höher mineralisierten Kristallin-Grundwässer Einflüsse von Grundwässern aus anderen hydrogeologischen Einheiten und somit hydraulischen Verbindungen zu erkennen.

Generell unterscheiden sich die Tiefengrundwässer im Buntsandstein-Aquifer und kristallinen Grundgebirge entsprechend ihres Auftretens gegenüber den Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog. Demgegenüber lässt sich aufgrund der geringen Datenlage keine solche Abhängigkeit für die Tiefengrundwässer aus dem Permokarbon erkennen. In den Permokarbon-Grundwässern sind vorhandene Unterschiede in Mineralisation, Isotopenund Gaszusammensetzung mehrheitlich auf verschiedene Verdünnungsgrade mit Grundwässern aus dem überlagernden Buntsandstein bzw. dem darunter liegenden Kristallin zurückzuführen.

Region nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog

In dieser Region liegt der Buntsandstein vorwiegend auf dem verwitterten kristallinen Grundgebirge und ist hydraulisch mit diesem verbunden. Analysen von Buntsandstein-Grundwässern liegen aus den Bohrungen Siblingen (SIB), Benken (BEN), Böttstein (BOE) und Leuggern (LEU), solche aus dem kristallinen Grundgebirge von Siblingen, Waldshut-Tiengen (WATI), Zurzach (ZU1-3), Böttstein und Leuggern (vgl. auch Beil. 13.1 bis Beil. 13.8) vor.

In Siblingen ganz im Nordosten des Untersuchungsgebiets wird die Interaktion der Grundwässer zwischen Buntsandstein und kristallinem Grundgebirge am besten veranschaulicht. Dort weisen das Na-HCO₃-SO₄-Typ Grundwasser aus dem Buntsandstein und die Na-HCO₃-Typ Grundwässer aus dem Kristallin praktisch gleiche Mineralisation, Cl-Gehalte und Br/Cl-Verhältnisse (Fig. 13-21 und 13-22) und auch ähnliche Infiltrationsbedingungen und Verweilzeiten auf (vgl. Kap. 10 und 12). Demgegenüber weicht das Buntsandstein-Grundwasser von Siblingen in der chemischen Zusammensetzung (v.a. Ca, Sr, SO₄), den Isotopen, Edelgasen und Infiltrationsbedingungen deutlich vom Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser im überlagernden Muschelkalk ab und zeigt keine Verbindung mit diesem (Fig. 13-19 und Kap. 9 und 10). Eine ähnliche Situation ergibt sich auch für das etwas höher mineralisierte Na-HCO₃-Typ Buntsandstein-Grundwasser im Kristallin-Hoch von Benken, wobei hier durch die längere Verweilzeit der Austausch mit dem Kristallin weiter fortgeschritten ist. Auch in Benken weist das Buntsandstein-Grundwasser keinerlei Gemeinsamkeiten mit dem Ca-SO₄-Typ Grundwasser im überlagernden Muschelkalk auf. Es zeigt damit auch für diese Region die effiziente Abtrennung der beiden hydrogeologischen Einheiten durch die Evaporit- und Mergelhorizonte des Mittleren und Unteren Muschelkalks (bzw. der Zeglingen- und Kaiseraugst-Formationen). Weiter westlich in Böttstein und Leuggern sind die Buntsandstein-Grundwässer scheinbar etwas höher mineralisiert und vom generellen Na-SO₄-Typ. Dabei ist zu beachten, dass beide dieser Grundwässer leicht (< 1 %) mit 'Brine'-artiger Tonsalzwasser-Spülung kontaminiert und die Gehalte von Na und Cl nicht korrigierbar sind und nicht den In situ-Bedingungen entsprechen (Wittwer 1986; vgl. auch Kap. 10). Durch diese Beimischung von Tonsalzwasser-Bohrspülung fallen die Buntsandstein-Grundwässer von Böttstein und Leuggern künstlich auf den durch gewisse Muschelkalk- und Buntsandstein-Grundwässer vorgegebenen Mischwasser-Trend, wo Salzlösung eine Rolle spielt (Trend 3 in Fig. 13-19). Diese Kontamination dürfte auch die Br/Cl-Verhältnisse gegen niedrigere Werte verschoben haben (Fig. 13-22), so dass unter In situ-Bedingungen leicht höhere Werte zu erwarten sind. Ähnlich wie in Siblingen ähneln die Buntsandstein-Grundwässer von Böttstein und Leuggern mit Ausnahme der Na- und Cl-Gehalte in ihrer chemischen Zusammensetzung, den Isotopen, Edelgasen und Infiltrationsbedingungen stark den darunter liegenden, seichtesten Kristallin-Grundwässern, wobei besonders die erhöhten Gehalte an ³⁹Ar, ³⁶Cl und ⁴He und die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse auf die Wechselwirkung mit den liegenden Kristallingesteinen und deren Grundwässern hinweisen. Demgegenüber zeigen auch diese beiden Buntsandstein-Grundwässer keine Gemeinsamkeiten mit den darüber liegenden Grundwässern im Muschelkalk und sprechen gegen eine hydraulische Verbindung zwischen diesen beiden hydrogeologischen Einheiten in der Region von Böttstein und Leuggern.

Im Kristallin der Region nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog treten die am geringsten mineralisierten Kristallin-Grundwässer mit homogenen und eigenständigen Br/Cl-Verhältnissen deutlich oberhalb demjenigen von Meerwasser auf (Fig. 13-21 und 13-22). Von Siblingen nach Böttstein, Leuggern, Zurzach nehmen Mineralisation und Cl-Gehalt tendenziell zu. Wie in Kap. 13.9 schon ausgeführt, ergeben sich für die in granitischen Lithologien auftretenden Na-HCO₃-Typ Frischwässer von Siblingen und die schwach mineralisierten Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-Typ Grundwässer von Böttstein, Leuggern, Zurzach und Waldshut-Tiengen aufgrund der heutigen Erkenntnisse eigenständige Fliesssysteme. Demgegenüber erscheint aus hydrochemischer Sicht für die Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- Typ und Na-SO₄-Grundwässer von Böttstein, Leuggern, Zurzach und Waldshut-Tiengen ein sehr ähnliches Fliesssystem mit gleichem Infiltrationsgebiet im nahen nördlichen Schwarzwaldgebirge plausibel und im Einklang mit dem hydrogeologischen Modell von Thury et al. (1994). Mit Ausnahme der seichtesten Grundwässer in Böttstein und Leuggern (und dem künstlich induzierten Kurzschluss in Zurzach) handelt es sich bei diesen Kristallin-Grundwässer um autochthone, rein im kristallinen Grundgebirge entwickelte Tiefengrundwässer.



Fig. 13-21: Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Buntsandsteins, Permokarbons und dem kristallinen Grundgebirge.

Aus dem Hegau – Bodensee-Graben liegen keine Daten vor. Trend 2 = typischer Keuper/ Muschelkalk-Trend, Trend 3 = Mischwasser-Trend, Trend 4 = Salzlösungs-Mischtrend. Der Übersicht halber sind die diversen Untertypen von Grundwässern aus dem Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in den Farben der zusammenfassenden Typen Na-[SO₄/HCO₃/Cl] und Na-SO₄ dargestellt (vgl. Fig. 13-14 für detaillierte Aufteilung).





Fig. 13-22: Mineralisation (TDS) vs. Cl-Gehalt als Funktion des generellen chemischen Typs der Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten des Buntsandsteins, Permokarbons und dem kristallinen Grundgebirge.

Die gestrichelte Linie zeigt die Entwicklung der Br/Cl-Verhältnisse unter Zunahme des Permokarbon-Endglieds (Trend 4 in Fig. 13-21). Der hellgraue Bereich gibt Br/Cl-Verhältnisse von Fluiden in Fluideinschlüssen von Quarz aus den Graniten von Böttstein, Leuggern, Siblingen und den Gneisen von Weiach an (unpubl. Daten H.N. Waber). Der Übersicht halber sind die diversen Untertypen von Grundwässern aus dem Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in den Farben der zusammenfassenden Typen Na-[SO₄/HCO₃/Cl] und Na-SO₄ dargestellt (vgl. Fig. 13-14 für detaillierte Aufteilung).

Für das tief gelegene, aus einer sehr gering durchlässigen Zone geförderte Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwasser von Böttstein (BOE-22) weist die chemische Beschaffenheit und – so weit vorhanden – auch die Isotopenzusammensetzung auf die Erhaltung einer grossen Komponente residualen hydrothermalen Fluids aus der granitischen Gesteinsmatrix (Porenwasser) und somit auf eine mehrheitlich autochthone Herkunft aus dem Kristallin hin (vgl. Kap. 12). Dieses Grundwasser könnte ähnlich wie diejenigen aus Weiach (s. unten) ein hoch mineralisiertes Endglied der granitisch geprägten Kristallin-Grundwässer in der Nordschweiz darstellen. Dabei gilt es aber zu bedenken, dass es sich beim Na-Cl-Typ Grundwasser von Böttstein um eine modellierte, stark extrapolierte Zusammensetzung handelt (vgl. Kap. 12).

Aus der ganzen Region sind bisher weder im Buntsandstein-Aquifer noch im kristallinen Grundgebirge aufgrund der Mineralisation, Isotopenzusammensetzungen, Edelgase und reaktiven Gase irgendwelche Einflüsse von Tiefengrundwässern aus dem Permokarbon ersichtlich. Inwieweit ein solcher Einfluss im Buntsandstein der Geothermiebohrung Schlattingen-1 vorhanden ist, kann aufgrund der starken Kontamination dieser Wasserprobe nicht weiter abgeklärt werden, ist aber in Analogie zu den westlichen Vorkommen zu erwarten (s. unten).

Region westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog

Im Tafel- und Faltenjura dieser Region liegt der Buntsandstein vorwiegend auf permischen oder permokarbonen Lithologien und beinhaltet die Buntsandstein-Grundwässer von Grenzach (GRC, GR1 – GR3), Kaiseraugst (KAU), Kaisten (KAI) und Riniken (RIN), die Perm-Grundwässer von Mumpf (MUM), Kaisten und Riniken und die Kristallin-Grundwässer von Engerfeld bei Rheinfelden (RHE), der Gruppe Bad Säckingen (SÄB, SÄS, SÄM), Kaisten und Riniken. Im Molassebecken aus der nördlichen Randzone des Permokarbontrogs stammen die Grundwässer aus dem Buntsandstein, Permokarbon und dem darunter liegenden Kristallin von Weiach (WEI). Von weiter westlich im zentralen Molassebecken südlich des Faltenjuras kommen die Grundwässer aus dem Buntsandstein und Kristallin von Schafisheim (SHA), wo der Buntsandstein direkt auf einem von Permokarbon umgebenen Kristallin-Hoch liegt.

Buntsandstein-Grundwässer in dieser Region sind verbreitet vom generellen Na-SO4-Typ (Grenzach, Kaiseraugst, Kaisten) und folgen zusammen mit demjenigen weiter östlich in Weiach einem ähnlichen Trend in der Beziehung Mineralisation - Cl-Gehalt, wie er durch die Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typ Grundwässer aus dem Keuper und Muschelkalk vorgegeben wird (Fig. 13-19, Trend 2). Wie diese weisen sie auch alle eine ähnliche Br/Cl-Signatur unterhalb derjenigen von Meerwasser auf (Fig. 13-20). Bei niedrigeren Cl-Gehalten folgt auch das Na-HCO₃-Typ Buntsandstein-Grundwasser von Grenzach (GRC) dem gleichen Trend 2 (Fig. 13-19) und hat ein Br/Cl-Verhältnis im Bereich derjenigen der anderen Buntsandstein-Grundwässer (Fig. 13-20). Die Na-SO4-Typ Buntsandstein-Grundwässer weisen aber generell eine höhere Mineralisation und tendenziell etwas höhere Br/Cl-Verhältnisse auf als die höchst-mineralisierten Muschelkalk-Grundwässer (Fig. 13-19 und 13-20). Ihre Mineralisation ist demzufolge auf Mischung mit noch höher mineralisierten Grundwässern aus den darunter liegenden hydrogeologischen Einheiten zurückzuführen. Als solche bieten sich einzig saline bis hoch-saline Tiefengrundwässer aus dem Permokarbon an, während die Kristallin-Grundwässer generell zu gering mineralisiert sind und zu unterschiedliche Br/Cl-Verhältnisse oberhalb demjenigen von Meerwasser aufweisen (Fig. 13-21 und 13-22). Eine Beimengung von Permokarbon-Grundwässern in unterschiedlichen Anteilen zu den Na-SO4-Typ Buntsandstein-Grundwässern und damit eine hydraulische Kommunikation zwischen Buntsandstein und Permokarbon wird in dieser Region durch die Zusammensetzungen von Spurenelementen, Isotopen, Edelgasen und vor allem auch der reaktiven Gase unterstützt (vgl. Kap. 13.10.2 sowie Kap. 10 und 11). Gewisse Einflüsse aus dem Hangenden können zwar auch in den Na-SO₄-Typ Buntsandstein-Grundwässern nicht ganz ausgeschlossen werden, diese beschränken sich aber auf die Wechselwirkung mit den Lithologien des Muschelkalks und deren Porenwasser ohne sichtbare Mischungsanteile von Muschelkalk-Grundwasser. Eine mögliche Ausnahme bilden hier die Na-SO₄-Typ Grundwässer von Grenzach (GR1 – GR3), wo sich die Beprobungsintervalle in den darüber liegenden Muschelkalk erstreckten. Es liegen aber zu wenig Isotopen- und Gasdaten von diesen Grundwässern vor, um eine solche Verbindung weiter zu belegen.

Na-Cl-Typ Buntsandstein-Grundwässer aus dieser Region stammen aus Riniken (RIN) in der Vorfaltenzone und aus dem südlich davon im zentralen Molassebecken gelegenen Schafisheim (SHA). Diese Grundwässer fallen trotz unterschiedlicher geologischer Verhältnisse auf den durch die Na-Cl-Typ Muschelkalk-Grundwässer von den gleichen Lokalitäten vorgegebenen Mischwasser-Trend 3 (Fig. 13-19). Die Br/Cl-Verhältnisse sind vergleichbar mit denjenigen der Permokarbon-beeinflussten Na-SO₄-Typ Buntsandstein-Grundwässer. In Riniken unterscheidet sich das Br/Cl-Verhältnis in den Na-Cl-Typ Grundwässern im Buntsandstein-Aquifer und Muschelkalk-Aquifer deutlich. Demgegenüber zeigen die Na-Cl-Typ Grundwässer im Buntsandstein- und Muschelkalk-Aquifer von Schafisheim ähnliche Br/Cl-Verhältnisse (Fig. 13-20). An beiden Lokalitäten wird durch die Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis und auch durch die Isotopen- und Gaszusammensetzungen (vgl. unten) eine Beimischung von im Permokarbon entwickelten Grundwasser unterstützt. Dabei hat auch Salzlösung in unterschiedlichem Mass zur Mineralisation beigetragen. Nicht erklärt werden kann die Erhöhung der Mineralisation und das Br/Cl-Verhältnis im Buntsandstein-Grundwasser von Schafisheim durch eine Beimischung von darunter liegendem, geringer mineralisiertem Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwasser (Fig. 13-21 und 13-22). Aufgrund der angezeigten sehr langen Verweilzeiten und dem mehrheitlich stagnierenden Charakter dieser Na-Cl-Typ Grundwässer (vgl. Kap. 10 und 11) kann aber nicht weiter ausgesagt werden, ob die aus den hydrochemischen Parametern ersichtliche Verbindung zwischen den hydrogeologischen Einheiten des Buntsandsteins und Permokarbons an diesen Lokalitäten heute noch sehr aktiv ist oder nicht.

In der hydrogeologischen Einheit des Permokarbons finden sich hauptsächlich saline bis '*Brine*'artige Grundwässer vom Na-Cl-Typ. Eine Ausnahme bildet das in geringer Tiefe (283 m u.GOK) auftretende, schwach mineralisierte Na-SO₄-Typ Perm-Grundwasser von Kaisten (KAI). Dieses gleicht in der Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis und auch in den Zusammensetzungen von Isotopen und Gasen den darunter liegenden Kristallin-Grundwässern und unterscheidet sich stark von den übrigen Perm-Grundwässern (Fig. 13-21 und 13-22, vgl. auch Kap. 11). Es verdeutlicht damit die aktive Kommunikation zwischen Permokarbon und kristallinem Grundgebirge in geringen Tiefen und speziell an dieser Lokalität.

Die salinen bis 'Brine'-artigen Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Perm von Mumpf (MUM), Riniken (RIN) und Weiach (WEI) und - wenn auch weniger belastbar - die beiden Proben aus dem Karbon von Weiach-2 (WEI-2) definieren den linearen Salzlösungs-Mischtrend 4 in der Beziehung Mineralisation - Cl-Gehalt (Fig. 13-21 und 13-22). Für die Perm-Grundwässer sind Mineralisation, Ionenverhältnisse und die gelösten Gase einzigartig und zeigen auf intensive Salzlösung, Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen und - angezeigt durch Meerwasser-ähnliche Br/Cl-Verhältnisse in einigen Proben – eine teilweise Beteiligung von stark modifiziertem Meerwasser (Fig. 13-21 und 13-22). Die Perm- (und evtl. Karbon-) Grundwässer stellen demzufolge Endglieder bezüglich der NaCl-Mineralisation in Grundwässern aus dem Buntsandstein und Kristallin und mit grosser Wahrscheinlichkeit auch in einigen aus dem Muschelkalk dar. Je nach lokaler tektonischer Situation (z.B. tiefgreifende Bruchstrukturen und Verwerfungen) bestehen demzufolge westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung - Unterendingen-Störung - Nordrand Permokarbontrog im Tafel- und Faltenjura bis ins südliche Molassebecken hydraulische Verbindungen zwischen Buntsandstein, Perm und Kristallin. Angezeigt durch die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad reichen diese Verbindungen auch bis in den Muschelkalk-Aquifer.

Die hydraulischen Verbindungen zwischen den hydrogeologischen Einheiten Permokarbon und kristallines Grundgebirge wird am besten durch die Gruppe der Thermalwässer von Bad Säckingen (inkl. SÄM, SÄQ) dargestellt. Diese Thermalwässer fallen je nach Mischungsverhältnis alle auf den linearen Salzlösungs-Mischtrend 4. Dabei stellen die nur schwach mineralisierten Na-[Ca/Mg]-Cl-Typ Grundwässer (SÄQ) diejenigen mit dem geringsten Anteil an Perm-Grundwasser und dem höchsten Anteil an Kristallin-Grundwasser dar (Fig. 13-21). Auch in der Entwicklung der Br/Cl-Verhältnisse stellen diese Grundwässer ein Endglied dar, wobei der vorhandene Anteil von wenigen Prozent von durch Salzlösung geprägtem Perm-Grundwasser schon ausreicht, um die Br/Cl-Verhältnisse im Unterschied zu den typischen Kristallin-Signaturen unterhalb demjenigen von Meerwasser zu verändern (Fig. 13-22).

Auch die Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässer von Schafisheim (SHA) und Weiach (WEI) fallen auf den linearen Salzlösungs-Mischtrend 4 (Fig. 13-21), unterscheiden sich aber deutlich in ihren Br/Cl-Verhältnissen (Fig. 13-22). Die Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwasser von Schafisheim folgen dem durch die Endglieder der Thermalwässer von Bad Säckingen und der Perm-Grundwässer von Weiach vorgegebenen Trend der Br/Cl-Verhältnisse von Werten unterhalb demjenigen von Meerwasser bis zu Cl-Gehalten von etwa 300 mmol/L (10.5 g/L) zu Werten oberhalb von Meerwasser bei höheren Cl-Konzentrationen. Auch in Schafisheim deutet also die Beziehung der Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis auf eine hydraulische Verbindung zwischen nahe gelegenen Vorkommen von Permokarbon und dem kristallinen Grundgebirge hin, wie das auch durch andere Parameter unterstützt wird (vgl. unten und Kap. 12). Dagegen weisen die Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässer von Weiach schon bei rund 121 mmol/L (4.3 g/L) Chlorid auf ein Br/Cl-Verhältnis deutlich oberhalb demjenigen von Meerwasser im Bereich von Fluideinschlüssen in Quarz aus dem Kristallin hin (Fig. 13-22). Sie zeigen damit eine andere, von permokarbonen Einflüssen mehrheitlich unabhängige Genese. Die chemische Beschaffenheit und – soweit vorhanden – auch die Isotopenzusammensetzung weisen für dieses Na-Cl-Typ Grundwasser ähnlich demjenigen aus Böttstein (s. oben) auf eine bedeutende Komponente residualen hydrothermalen Fluids aus der granitischen Gesteinsmatrix (Porenwasser) und somit auf eine mehrheitlich autochthone Herkunft aus dem Kristallin hin (vgl. Kap. 12).

Die Kristallin-Grundwässer der Region westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung beinhalten Na-SO₄-Typ Grundwässer von Kaisten (KAI) und das Na-[SO₄/HCO₃/CI]-Typ Grundwasser von Engerfeld bei Rheinfelden (RHE). Sie weisen trotz ihrer meist langen mittleren Verweilzeiten eine charakteristisch geringe Mineralisation, geringe Cl-Gehalte (Fig. 13-21) und Br/Cl-Verhältnisse oberhalb demjenigen von Meerwasser auf (Fig. 13-22). Dabei heben sich die Na-SO₄-Typ Grundwässer von Kaisten in ihrer chemischen Beschaffenheit von denjenigen nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung (Böttstein, Leuggern, Zurzach, Siblingen, s. oben) ab und weisen auf eine eigenständige Entwicklung in den dort vorwiegend gneisigen Lithologien ohne bemerkbare Beimischungen hin (vgl. Kap. 12). Demgegenüber weist das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser von Engerfeld bei Rheinfelden (RHE) eine höhere Mineralisation und einen höheren Cl-Gehalt auf und weist zusammen mit der chemischen Beschaffenheit und den Zusammensetzungen von Isotopen und Gasen auf eine eigenständige, komplexe Drei-Komponenten-Mischung hin. Die erhöhten Gasgehalte deuten hier auch auf einen tiefen krustalen Gasfluss in Zusammenhang mit der Struktur des Oberrheingrabens hin ('*magmatisches CO*₂' nach Schmassmann et al. 1984, 1992; vgl. Kap. 12).

13.10.1.2 Sr-Isotope

Die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signatur eines Grundwassers wird durch Lösung von Sr-führenden Mineralen entlang der Fliesswege bestimmt und gibt zusammen mit der Sr-Konzentration weitere Informationen bezüglich Aquifer-übergreifender Fliesssysteme und damit auch der Herkunft der Salinität. Dabei müssen die aus der Sr-Systematik abgeleiteten Mischungsverhältnisse bzw. Fliesswege von unterschiedlichen Grundwasserkomponenten im Einklang mit den konservativen gelösten Stoffen, den stabilen Isotopen und den in situ produzierten Radionukliden und Edelgasen sein.

Seit der Entstehung der ersten marinen Sedimente variierte die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signatur von Meerwasser stark, so dass marine Sedimente aus verschiedenen geologischen Zeitabschnitten charakteristische ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signaturen aufweisen. Hohe, radiogene ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signaturen herrschten während des Perms, der Trias und des Tertiärs vor, wo sowohl die kontinentale als auch die marine Sedimentation durch terrestrische Verwitterung geprägt war. Deutlich niedrigere radiogene ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse finden sich in den marinen, vorwiegend karbonatischen Sedimentgesteinen des Juras und der Kreide (vgl. Veizer et al. 1999, McArthur et al. 2001). Die höchsten ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse kommen in Matrix- und Kluftmineralen von kristallinen Gesteinen vor. Hier wird über geologische Zeiträume radiogenes ⁸⁷Sr durch den Zerfall von ⁸⁷Rb vor allem in Feldspäten und Glimmern produziert. In der weiteren hydrothermalen und/oder metamorphen Entwicklung von Kristallingesteinen wird solch radiogenes Sr auch in Sekundärminerale auf Klüften (z.B. Calcit, Cölestin, Baryt) eingebaut. Durch die Wechselwirkung mit dem Aquifergestein nimmt Grundwasser solche Lithologie-spezifischen Signaturen auf und kann diese in Aquifer-übergreifenden Fliesssystemen auch in andere Einheiten transportieren. Die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signatur der

erst-durchflossenen Lithologie wird dabei erhalten, wenn in den folgenden Lithologien keine weiteren signifikanten Reaktionen mit Sr-haltigen Mineralen stattfinden. Finden solche Reaktionen aber statt, übernimmt das Grundwasser die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signatur der letzt-durchflossenen Lithologie.

Für Tiefengrundwässer in den hydrogeologischen Einheiten des Tertiärs und des Juras ist die Datenlage bezüglich der Sr-Isotope beschränkt. Grundwässer aus dem Malm-Aquifer, welche durch Wechselwirkung mit quartären oder tertiären Einheiten beeinflusst sind (z.B. Grundwasserbohrung Lohn LOH, bzw. Proben aus dem Hegau – Bodensee-Graben) weisen radiogenere ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signaturen auf und heben sich von den überwiegend im Malm-Aquifer entwickelten Grundwässern von Benken, Altdorf, Singen und Aach deutlich ab (Fig. 13-23; Proben BEN, ALT, SIN-TWB, AACH-DOUM). Besonders im Raum des Hegau – Bodensee-Grabens und im süddeutschen Molassebecken unterstreicht also auch die Sr-Systematik die hydraulische Verbindung zwischen den tertiären hydrogeologischen Einheiten und dem Malm-Aquifer.

Die nicht durch tertiäre Lithologien beeinflussten Malm-Grundwässer zeigen auch deutlich niedrigere ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse als die darunter liegenden Grundwässer aus dem Keuper und Muschelkalk. Für das nordschweizerische Molassebecken weisen die Tiefengrundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten Malm-, Keuper- und Muschelkalk-Aquifer ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse im Bereich der jeweiligen Matrix- und/oder Kluftminerale auf und zeigen konsistent eine Entwicklung der jeweiligen Hauptgrundwasserkomponente in den Lithologien auf, aus welchen sie entnommen wurden (Fig. 13-23). Die signifikanten Unterschiede in der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Isotopensignatur der Grundwässer westlich der Neuhausen-Störung bis in den Raum Weiach weisen auf keine Aquifer-übergreifenden Fliesssysteme hin, wie das durch die Bohrung Benken exemplarisch gezeigt wird. In dieser Region liegt ein ausgeprägter Stockwerkbau ohne hydraulische Kommunikation über mindestens die Dauer der Verweilzeit der Grundwässer im Untergrund vor (vgl. Fig. 13-23 und Beil. 13.6a und b). In dieser Region funktionieren die sehr gering durchlässigen Abfolgen des 'Braunen Doggers', Opalinustons, der Staffelegg-Formation (Lias) und Bänkerjoch-Formation (Gipskeuper) auch aufgrund der Sr-Systematik als intakte Aquitarde.

Noch ausgeprägter ist der Unterschied in den ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnissen in Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer und dem darunter liegenden Buntsandstein-Aquifer (Fig. 13-23). Grundwässer aus dem siliziklastisch dominierten Buntsandstein-Aquifer haben deutlich radiogenere und relativ einheitliche ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse, wobei die totale Sr-Konzentration aber regional variiert (s. unten). In Übereinstimmung mit der chemischen Beschaffenheit und der Zusammensetzung von Gasen und anderer Isotope weisen die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse an Lokalitäten in der Nordschweiz, wo solche Grundwasserdaten zur Verfügung stehen, auf keine aktive hydraulische Kommunikation zwischen Muschelkalk- und Buntsandstein-Aquifer hin. Hier funktionieren die Evaporitablagerungen der Zeglingen-Formation (Mittlerer Muschelkalk) mehrheitlich als intakter Aquitard. Einzig für das Buntsandstein-Grundwasser von Schafisheim (SHA) aus dem zentralen Molassebecken verbleiben gewisse Unsicherheiten, wo u.a. die S-Isotope und hohe SO₄-Konzentration im Grundwasser auf eine Herkunft aus den überlagernden Evaporiten interpretiert werden (Balderer et al. 1991a; vgl. Kap. 10). Die am wenigsten weit auseinander liegenden ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse der Muschelkalk- und Buntsandstein-Grundwässer in Schafisheim deuten weder für noch gegen eine solche Wechselwirkung. Aufgrund der restlichen chemischen Beschaffenheit, der Cl-Isotope, reaktiven Gase und hydrogeologischen Situation ist aber eine Mischung mit Permokarbon-Grundwasser (evtl. via Buntsandstein, s. unten) wahrscheinlicher (vgl. Kap. 10).

Trotz Ähnlichkeiten in der mineralogischen Zusammensetzung der Gesteine weisen Grundwässer in den hydrogeologischen Einheiten des Buntsandsteins, des Permokarbons und des kristallinen Grundgebirges mehrheitlich eigenständige ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signaturen (vgl. Fig. 13-24 und Beil. 13.6a

und b) auf. Die Gründe dafür liegen einerseits in den in diesen Grundwässern erreichten Mineralsättigungen und andererseits in den grossen Unterschieden in der Konzentration von gelöstem Sr. Erreichte chemische Gleichgewichte mit kinetisch rasch reagierenden Mineralphasen (Karbonate, teilweise Sulfate) etablieren in den Buntsandstein- und Permokarbon-Grundwässern rasch Lithologie-spezifische Sr-Konzentrationen und ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse. Demgegenüber ist in den Kristallin-Grundwässern die substanzielle Erhöhung der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse durch langsam reagierende Silikate deutlich verzögert und führt auch nur zu geringen Sr-Konzentrationen. In den Buntsandstein-Grundwässern werden also grosse Mischungsanteile von Kristallin-Grundwasser benötigt, um die einmal etablierte ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signatur signifikant zu verändern.



Fig. 13-23: Sr-Isotopenverhältnisse in Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten des Malms, Muschelkalks und Buntsandsteins in der Nordschweiz und dem angrenzenden Hegau – Bodensee-Graben.

Die grauen Bereiche geben ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse von Kluft- und Matrixmineralen (Karbonate und Sulfate) aus den Bohrungen BEN, BER, BOE, LIN, PF1, WEI, SHA, SIB, SLA an (Daten von Matter et al. 1991, Langer et al. 2001, Wersin et al. 2013, Adams et al. 2019 und Aschwanden et al. 2019a). Grundwässer aus UEBL-TB1 im Hegau – Bodensee-Graben und LOH am Nordrand des Molassebeckens sind von der Infiltration durch die tertiären Einheiten bzw. die quartäre Überlagerung beeinflusst. Man beachte die unterbrochene y-Achse.

Im Vergleich zu den Aquifergesteinen liegen die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse der Buntsandstein- und Perm-Grundwässer innerhalb des Bereichs von Kluftmineralen und diagenetischen Mineralzementen in den entsprechenden Gesteinen, wobei die Datenlage für das Perm sehr limitiert ist (Fig. 13-24). Die Buntsandstein-Grundwässer weisen bis auf zwei Ausnahmen (Leuggern, Weiach) geringere ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse auf als Grundwässer aus dem Permokarbon und dem kristallinen Grundgebirge (Fig. 13-24). In Abhängigkeit der direkten Auflage des Buntsandstein-Aquifers auf dem Kristallin oder dem Permokarbon zeigen sich aber Unterschiede in der Sr-Konzentrationen weisen Buntsandstein-Grundwässer nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog auf, wo der Buntsandstein direkt dem Kristallin aufliegt (Proben BEN, BOE, LEU). Obwohl mit dem kristallinen Grundgebirge hydraulisch verbunden, ist aufgrund der Sr-Isotope und Sr-Konzentration einzig im Buntsandstein von Leuggern (LEU) der Mischungsanteil von Kristallin-Grundwasser gross genug, um das ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis an dasjenige der dortigen Kristallin-Grundwässer anzugleichen (Fig. 13-24).

Deutlich höhere Sr-Konzentrationen finden sich in den höher mineralisierten Na-SO₄- und Na-Cl-Typ Buntsandstein-Grundwässern westlich und südlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog, wo der Buntsandstein direkt dem Permokarbon aufliegt (Proben (WEI, RIN, KAI) und dem direkt auf dem von Permokarbon flankiertem Kristallin-Hoch liegenden Buntsandstein von Schafisheim (SHA). Aufgrund der noch höheren Sr-Konzentrationen aber nur unwesentlich höheren ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse in den Permokarbon-Grundwässern (Fig. 13-24) sind hier die Sr-Isotope im Einklang mit einer hydraulischen Verbindung dieser beiden hydrogeologischen Einheiten, wie das auch durch andere Parameter angezeigt wird. Ähnliches dürfte für das Buntsandstein-Grundwasser in der Geothermiebohrung Schlattingen-1 (SLA) zutreffen, obwohl diese Daten aufgrund der Kontamination mit Bohrspülung mit Vorsicht zu betrachten sind.

Die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse der Kristallin-Grundwässer liegen in einem sehr engen Bereich mit Ausnahme demjenigen von Schafisheim (SHA) im zentralen Molassebecken (Fig. 13-24). Dabei befinden sich die ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse mehrheitlich im Bereich von spät-hydrothermalen Kluftmineralen und deutlich unterhalb der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signatur der Gesteinmatrix, wiederum mit Ausnahme von demjenigen von Schafisheim (s. unten). Aufgrund der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Signatur ist neben dem oben beschriebenen Zusammenwirken mit dem Buntsandstein in Leuggern nur noch ein Einfluss von Grundwasser aus dem Permokarbon in den mehrheitlich aus dem kristallinen Grundgebirge stammenden Thermalwässern von Bad Säckingen zu beobachten (Fig. 13-24 und Beil. 13.6a und b). Die anderen Kristallin-Grundwässer zeigen gegenüber den Buntsandstein- und Perm-Grundwässern niedrigere Sr-Konzentrationen und deutlich höhere ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse (Fig. 13-24 und Beil. 13.6a und b) und weisen damit auf isolierte Fliesssysteme im kristallinen Grundgebirge hin, wie das auch von der chemischen Beschaffenheit und Mineralisation angezeigt wird (vgl. oben und Kap. 12).

In Schafisheim im zentralen Molassebecken überlappt zwar das ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis des Kristallin-Grundwassers mit demjenigen der dortigen Gesteinsmatrix, weist aber gegenüber anderen Kristallin-Grundwässern eine deutlich höhere Sr-Konzentration auf (Fig. 13-24). Dies und die Ähnlichkeit von Sr-Konzentration und ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnis mit dem darüber liegenden Buntsandstein-Grundwasser interpretieren Matter et al. (1987b, 1991) in Schafisheim als eine Beimischung von Grundwasser aus dem Buntsandstein ins Kristallin. Eine gleiche Sr-Systematik würde aber auch durch eine laterale Beimischung von Grundwasser aus dem Permokarbon, welches das Kristallin-Hoch von Schafisheim flankiert, erreicht. Eine solche permokarbone Komponente steht zudem mit der restlichen chemischen Beschaffenheit, den Cl-Isotopen, reaktiven Gasen und der hydrogeologischen Situation im Einklang. Insgesamt unterstützen also auch die Sr-Daten von Schafisheim eine im zentralen Molassebecken vorhandene Kommunikation zwischen Buntsandstein bzw. Permokarbon und kristallinem Grundgebirge.


Fig. 13-24: Sr-Isotopenverhältnisse in Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten des Buntsandsteins, Permokarbons und dem kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz.

Die farbigen, mit "Min" bezeichneten Bereiche geben ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse von Kluft- und Matrixmineralen im Buntsandstein und Perm aus den Bohrungen BOE, LEU, KAI, RIN, SHA, SIB, WEI an (Karbonate und Sulfate, Matrix nur Buntsandstein); Kristallin GSt-1: Gesamtgestein aus den Bohrungen BOE, LEU, KAI und SIB; Kristallin GSt-2: Gesamtgestein aus den Bohrungen SHA und WEI (alle Gesteinsdaten von Matter et al. 1987b, 1991).

13.10.2 Zusammensetzung und Flüsse von gelösten Gasen

Ähnlich wie die gelösten Ionen und deren Isotopenzusammensetzung beinhalten auch die gelösten Gase und deren Isotopenzusammensetzung Informationen über ihre Herkunft und somit über mögliche Fliesswege und Verbindungen zwischen verschiedenen hydrogeologischen Einheiten. Je nach Menge und Zusammensetzung können die gelösten Gase auch Hinweise auf eine Zufuhr von Gasen aus grosser Tiefe geben, wie z.B. für das von Schmassmann et al. (1984, 1992) und Biehler et al. (1993) postulierte '*magmatische CO*₂' in einigen Tiefengrundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer und dem kristallinen Grundgebirge.

Nicht behandelt sind hier die Tiefengrundwässer des Hauptrogenstein- und Keuper-Aquifers, von welchen jeweils nur zwei teilweise unvollständige Gasanalysen vorliegen (Hauptrogenstein: Hauensteinbasistunnel, Keuper: Riniken und Benken).

13.10.2.1 Kohlendioxid (CO₂)

In den Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten vom Malm bis zum kristallinen Grundgebirge liegen die in den Gasproben analysierten Gehalte an gelöstem $CO_2 (CO_{2(aq)})$ in den meisten Proben und mit Ausnahme von reinen Kristallin-Grundwässern niedriger als der bei Calcit-Gleichgewicht und Formationstemperatur modellierte Wert für $CO_{2(aq)}$ (Fig. 13-25 und 13-26). Diese analysierten Gehalte an $CO_{2(aq)}$ in den Gasproben, welche in Fig. 13-25 und 13-26

unterhalb die 1:1-Linie zu liegen kommen, sind gegenüber der unter In situ-Bedingungen vorliegenden Gehalte zu niedrig und weisen auf eine Entgasung während der Beprobung hin. Werte, welche oberhalb der 1:1-Linie zu liegen kommen, zeigen im Fall von Kristallin-Grundwässern auf eine Eingasung von atmosphärischem $CO_{2(g)}$ während der Beprobung hin. Im Fall von Grund-

wässern aus Sedimentaquiferen weist dies auf analytische Probleme bei den Messungen von pH-Wert, Alkalität und/oder gelöstem Kohlenstoff oder auch auf eine Kontamination durch Abbau

von organischem Kohlenstoff (z.B. von der Bohrspülung) hin. Um diese offensichtlichen Artefakte von Beprobung (und evtl. Analytik) auszugleichen, basieren deshalb im Folgenden die Betrachtungen der gelösten Gase auf den modellierten Werten für CO_{2(aq)} bei Calcit-Gleichgewicht. Dabei ist zu bedenken, dass die Modellierung bei Formations-

 $CO_{2(aq)}$ bei Calcit-Gleichgewicht. Dabei ist zu bedenken, dass die Modellierung bei Formationstemperatur und atmosphärischem Druck durchgeführt wurde und die modellierten $CO_{2(aq)}$ -Gehalte somit Minimalwerte darstellen.

In den Tiefengrundwässern aus dem Malm-Aquifer werden bis zu den Grundwässern mit sehr hohen mittleren Verweilzeiten die geringsten $CO_{2(aq)}$ -Gehalte beobachtet (Fig. 13-25). Die Gehalte entsprechen dem gelösten $CO_{2(aq)}$, welches durch Karbonatlösung bis zum Gleichgewicht mit Calcit und Dolomit in Lösung gebracht wird. In diesen Malm-Grundwässern kann also alles gelöste $CO_{2(aq)}$ aus der Infiltration durch die Bodenzone und anschliessenden Mineralreaktionen erklärt werden, und es gibt keine Anzeichen einer externen Zufuhr von CO_2 .

In den Muschelkalk-Grundwässern streuen die Gehalte von gelöstem CO_2 über einen weit grösseren Bereich als im Malm-Aquifer (Fig. 13-25). In all diesen Grundwässern liegen aber die Gehalte noch um Grössenordnungen unterhalb der Löslichkeit von CO_2 unter In situ-Bedingungen, wie das durch die modellierten CO_2 -Konzentrationen bei 10 bzw. 20 bar schematisch angezeigt wird (Fig. 13-25). Die $CO_{2(aq)}$ -Gehalte sind auch noch um mehr als einen Faktor 5 geringer als in CO_2 reichen Muschelkalkwässern aus dem Oberrheingraben (Fig. 13-25), wo eine magmatische Herkunft für das zusätzliche CO_2 postuliert wird (z.B. Griesshaber et al. 1992, He et al. 1999, Stober & Bucher 2014). In der Nordschweiz ist also eine Zufuhr von CO_2 aus grosser Tiefe ('*magmatisches CO_2*' nach Schmassmann et al. (1984, 1992) und Biehler et al. 1993) in die Muschelkalk-Grundwässer nicht erkennbar, wie dies auch durch die restliche Gas- und Isotopenzusammensetzung unterstützt wird.

Die meisten Muschelkalk-Grundwässer aus dem Faltenjura, Tafeljura und dem distalen Molassebecken der Nordschweiz weisen $CO_{2(aq)}$ -Gehalte, welche ihrer geochemischen Entwicklung durch die Reaktionen der De-Dolomitisierung bis zum erreichten Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit und Gips entsprechen (2.16 mmol/L bei 20 °C, 1 atm; vgl. Tab. 9-7). All diese Muschelkalk-Grundwässer erhalten ihre $CO_{2(aq)}$ -Gehalte allein durch Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen im Muschelkalk-Aquifer selbst. Dies gilt besonders auch für diejenigen von Benken (BEN) und Weiach (WEI) aus dem distalen, nördlichen Molassebecken (Fig. 13-25).

Entlang der Jura-Hauptüberschiebung, im stark tektonisierten nordwestlichen Tafeljura und im zentralen Molassebecken finden sich in Muschelkalk-Grundwässern Gehalte von gelöstem $CO_{2(aq)}$ über diesem Gleichgewichtswert (Fig. 13-25). In diese Grundwässer wird zusätzlich externes CO_2 zugeführt und der Muschelkalk-Aquifer ist hier mit den darunter liegenden hydrogeologischen Einheiten verbunden. Solch externes CO_2 findet sich in den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden, Schinznach-Bad und Lostorf, den Grundwässern von Itingen (ITI) und Olsberg (OLS) im nordwestlichen Tafeljura und in Schafisheim (SHA) im zentralen Molassebecken. Die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden weisen dabei gegenüber dem Gleichgewichtswert stark erhöhte $CO_{2(aq)}$ -Gehalte auf, während diese in den Thermalwässern von Schinznach-Bad und Lostorf wohl aufgrund der unterschiedlich starken Verdünnung mit Oberflächenwasser eher unauffällig sind. In all diesen komplexen Drei- oder sogar Vier-Komponenten-Thermalwassermischungen zeigen aber die negativen $\delta^{13}C_{TIC}$ -Werte, die anderen gelösten Gase

und Isotope eine Herkunft eines Teils des gelösten $CO_{2(aq)}$ aus einer biogenen Quelle an. Ähnliches wird für das Muschelkalk-Grundwasser von Schafisheim angezeigt, welches ebenfalls einen stark erhöhten $CO_{2(aq)}$ -Gehalt aufweist. Weniger prominent, aber auch noch erhöht, sind die modellierten $CO_{2(aq)}$ -Gehalte in den Grundwässern von Itingen (ITI) und Olsberg (OLS) im nordwestlichen Tafeljura, für welche keine Gas- und Isotopenanalysen für eine weitere Interpretation vorliegen.

Die verantwortliche biogene Kohlenstoffquelle für die Zufuhr von CO₂ in diese spezifischen Muschelkalk-Grundwässer in der Nordschweiz findet sich im nahe- bzw. darunter liegenden Permokarbon. Ob die Zufuhr einer stark CO₂-haltigen Grundwasserkomponente aus dem Permokarbon direkt oder via den Buntsandstein in den Muschelkalk-Aquifer gelangt, kann nicht weiter spezifiziert werden. Entlang von tektonischen Störungen im Falten- und Tafeljura ist aber der Muschelkalk-Aquifer an gewissen Lokalitäten hydraulisch mit den darunter liegenden hydrogeologischen Einheiten verbunden, wie das auch durch die Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis und die Isotopenzusammensetzung dieser Grundwässer angezeigt wird.

Die Muschelkalk-Grundwässer von Böttstein (BOE) und Beznau (BEZ) nördlich der Mandach-Überschiebung zeigen $CO_{2(aq)}$ -Gehalte, welche gerade im Bereich der vollständig abgelaufenen Reaktionen bis zum Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit und Gips liegen (Fig. 13-25, vgl. Kap. 9). Während das gelöste CO_2 für diese Grundwässer auf keine Notwendigkeit einer allochthonen Komponente hinweist, wird eine solche Komponente durch die Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis (vgl. Kap. 13.10.1.1) und die Isotopenzusammensetzung angezeigt (vgl. Kap. 9). Entsprechend des gelösten $CO_{2(aq)}$ und der anderen gelösten Gase kann es sich dabei aber nicht um eine Komponente aus dem liegenden kristallinen Grundgebirge handeln (s. unten).



Fig. 13-25: CO_{2(aq)}-Gehalte gemessen in der Gasprobe und modelliert bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben.

Zum Vergleich ist die Löslichkeit von CO₂ in schwach mineralisiertem Wasser bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen angegeben. Ebenfalls als Vergleich sind CO₂-reiche Thermalwässer aus dem Oberrheingraben (Bad Krozingen, Freiburg i.Br., Riehen; Daten aus He et al. 1999 und Stober & Bucher 2014) angegeben.





Zum Vergleich ist die Löslichkeit von CO₂ in schwach mineralisiertem Wasser bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen angegeben.

In den hydrogeologischen Einheiten Buntsandstein – Permokarbon – kristallines Grundgebirge ergeben sich für die gelösten $CO_{2(aq)}$ -Gehalte generell die gleichen regionalen Unterschiede, wie sie aus der Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis abgeleitet wurden (vgl. Kap. 13.10.1.1). Grundwässer aus diesen Einheiten unterscheiden sich in Gehalten und Zusammensetzung der gelösten Gase gemäss ihrem Auftreten in der Region nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog, wo der Buntsandstein direkt dem Kristallin aufliegt und westsüdwestlich dieser Linie, wo der Buntsandstein dem Permokarbon aufliegt.

Im Tafeljura und Molassebecken nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog weisen die Buntsandstein- und Kristallin-Grundwässer die niedrigsten, sehr geringen Gehalte an gelöstem $CO_{2(aq)}$ auf (Fig. 13-26). Das schwach mineralisierte Na-HCO₃-Typ Buntsandstein-Grundwasser von Benken (BEN) über dem Kristallin zeigt zwar einen leicht höheren $CO_{2(aq)}$ -Gehalt als die Kristallin-Grundwässer in dieser Region. Die Konzentration ist aber entsprechend der Mineralogie deutlich niedriger als im überlagernden Muschelkalk (Fig. 13-25). In Übereinstimmung mit der übrigen chemischen Beschaffenheit kann das gelöste $CO_{2(aq)}$ in diesem Grundwasser aus dem Buntsandstein-Aquifer selbst stammen und es gibt auch keine Hinweise auf eine Zufuhr aus grösserer Tiefe. Im Kristallin weisen die Frischwässer und schwach mineralisierten Grundwässer der Na-HCO₃-, Na[SO₄/HCO₃/Cl)- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typen von Siblingen (SIB), Leuggern (LEU), Zurzach (ZU2) und Böttstein (BOE) sehr geringe, häufig sogar unterhalb der Nachweisgrenze liegende CO₂-Gehalte auf (Fig. 13-26). Sowohl die in den Gasproben analysierten als auch die modellierten CO_{2(aq)}-Gehalte dieser Kristallin-Grundwässer liegen deutlich unter dem bei der Infiltration durch typische Böden Im Tafel- und Faltenjura und Molassebecken westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog weisen die Grundwässer aus dem Buntsandstein und Perm (keine Daten aus dem Karbon) stark erhöhte CO_{2(aq)}-Gehalte auf (Fig. 13-26). Zusammen mit den permokarbonisch beeinflussten Kristallin-Grundwässern von Schafisheim (SHA) bilden sie eine Art Endglied für gelöstes CO₂. Wie aus den charakteristischen Gehalten an anderen gelösten Gasen (N2, CH4, H2S, s. unten) und den variablen, aber immer deutlich negativen $\delta^{13}C_{TIC}$ -Werten (vgl. Kap. 11) hervorgeht, ist der grösste Anteil des in Perm-Grundwässern gelösten CO_{2(aq)} einer biogenen Kohlenstoffquelle zuzuordnen. Als solche Quelle bieten sich die dem Perm unterliegenden, Organika-reichen Ablagerungen des Karbons an. Die beobachteten Unterschiede der Gasgehalte und Gaszusammensetzungen in den Perm-Grundwässern können einerseits auf die regional unterschiedliche Ausbildung der Karbonablagerungen (Weiach, WEI und Riniken, RIN), andererseits auf unterschiedliche Verdünnungen mit geringer mineralisierten Grundwässern (Mumpf, MUM) oder sogar einer mehrheitlich externen, kristallinen Herkunft (Kaisten, KAI) zurückgeführt werden (vgl. Kap. 11). Ob die gelösten Gase von den karbonischen Sedimentgesteinen advektiv oder mehrheitlich diffusiv im Porenwasser in die darüber liegenden Perm-Grundwässer migriert sind, kann aufgrund fehlender Daten nicht weiter bestimmt werden. In Weiach konnte aber für Helium gezeigt werden, dass diffusiver Gastransport im Porenwasser von den permischen Sedimentgesteinen bis in den Buntsandstein durchaus stattfindet (Tolstikhin et al. 2011, 2018).

Buntsandstein-Grundwässer, welche direkt über dem Perm liegen, weisen gleiche (Riniken) oder leicht geringere (Weiach) CO_{2(aq)}-Gehalte auf (Fig. 13-26). Zusammen mit den selben charakteristischen Gehalten an anderen gelösten Gasen (N2, CH4, H2S) und deutlich negativen $\delta^{13}C_{TIC}$ -Werten zeigt dies eine hydraulische Kommunikation der beiden hydrogeologischen Einheiten an. In Analogie dürfte eine solche Kommunikation auch für die für Buntsandstein-Grundwässer erhöhten CO2(aq)-Gehalte von Grenzach (GR1, GR2, GRC) und Kaiseraugst (KAU) im nordwestlichen Tafeljura zutreffen (Fig. 13-26). In dem von Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch von Schafisheim im zentralen Molassebecken zeigen sowohl das Grundwasser aus dem Buntsandstein als auch dasjenige aus dem direkt darunter liegenden Kristallin stark erhöhte CO_{2(aq)}-Gehalte (Fig. 13-26). Beide Grundwässer weisen auch in den anderen gelösten Gasen (N2, CH4, H2S, s. unten) und den deutlich negativen $\delta^{13}C_{TIC}$ -Werten grosse Ähnlichkeiten mit Permokarbon-generiertem Grundwasser auf. Die Charakteristik des gelösten CO2(aq) (und der anderen Gase) in diesen Grundwässern ist also im Einklang mit dem auch aus Mineralisation und Isotopenbeziehungen abgeleiteten hydraulischen Verbund zwischen Permokarbon und Buntsandstein-Aquifer bzw. kristallinem Grundgebirge in dieser Region, wobei die genauen Fliesswege nicht bekannt sind. Dieser Verbund könnte sich wie oben beschrieben bis in den Muschelkalk-Aquifer fortsetzen.

Die im Kristallin generierten, schwach mineralisierten Na-SO₄-Typ Grundwässer von Kaisten (KAI) haben gegenüber den darüber liegenden Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer (113 m) und dem Permokarbon (284 m) generell deutlich geringere $CO_{2(aq)}$ -Gehalte. Nur zwei Proben aus grösserer Tiefe (800 – 1'050 m) weisen leicht erhöhte Gehalte auf (Fig. 13-26). Die $CO_{2(aq)}$ -Gehalte in diesen Grundwässern ergeben somit für diese Lokalität keine Hinweise auf eine starke Zufuhr von CO_2 aus dem kristallinen Grundgebirge.

Kristallin-Grundwässern um eine Mischung mit verschiedenen Anteilen von Grundwasser aus

dem Perm und weisen damit eine hydraulische Verbindung dieser beiden Einheiten hin.

Etwas unklarer ist die Situation für das Kristallin-Grundwasser von Weiach (WEI-16) unterhalb des Permokarbons. Hier ergibt der modellierte Wert einen gegenüber den Gasproben etwas erhöhten CO_{2(aq)}-Gehalt (Fig. 13-26). Beide dieser Konzentrationen sind leicht höher als in der nur gerade 50 m tiefer in rund 2'250 m Tiefe entnommenen Probe WEI-14. Zusammen mit den anderen gelösten Gasen (z.B. N₂/Ar-Verhältnis, s. unten) kann hier eine kleine Zufuhr (wenige Prozent) von gelösten Gasen aus dem darüber und daneben liegenden Permokarbon nicht völlig ausgeschlossen werden. Die Erhöhung kann aber auch rein durch analytische Probleme und/oder Kontamination mit Bohrspülung erklärt werden (vgl. Kap. 12). In beiden Na-Cl-Typ Grundwässern von Weiach scheint aber der weitaus grösste Teil des gelösten CO₂ autochthonen Ursprungs zu sein.

Der höchste CO₂-Gehalt aller bekannten Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten Buntsandstein-Aquifer, Permokarbon und kristallines Grundgebirge in der Nordschweiz weist das stark mineralisierte Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwasser von Engerfeld bei Rheinfelden (RHE) auf. Mit seinen 22.2 mmol/L (ca. 975 mg/L) kommt der CO₂-Gehalt nahe denjenigen von CO₂-reichen Muschelkalkwässern aus dem Oberrheingraben zu liegen (Fig. 13-26). Aufgrund der Lage im südlichen Ausläufer des Oberheingrabens und der sonst eigenständigen Zusammensetzung der gelösten Gase (z.B. N₂/Ar, ⁴He, s. unten) und der $\delta^{13}C_{TIC}$ -Signatur dürfte es sich hier um einen Zufluss von '*magmatischem CO*₂' nach Schmassmann et al. (1984, 1992) aus grosser Tiefe handeln.

Die Beziehung der Gehalte von gelöstem CO_2 in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer, Bundsandstein-Aquifer, Perm und kristallinem Grundgebirge zu tektonischen Strukturen und der Verbreitung des Permokarbontrogs (inkl. Randzonen) zeigt sich auch in der regionalen Verteilung der für die Grundwässer modellierten und an den pH-Wert gekoppelten CO_2 -Partialdrücke (P_{CO2}) bei Calcit-Sättigung (Fig. 13-27).

Erhöhte log P_{CO2} -Werte von > -1.0, welche nicht durch Mineralreaktionen im Muschelkalk-Aquifer, Buntsandstein-Aquifer und kristallinen Grundgebirge produziert werden können und eine externe Zufuhr von CO_2 anzeigen, finden sich in diesen hydrogeologischen Einheiten ausschliesslich entlang von tektonischen Störungszonen und im Verbreitungsgebiet des Permokarbontrogs inklusive seiner Randzonen. Dies beinhaltet im Muschelkalk-Aquifer das Grundwasser von Weiach und die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden und wohl auch die tiefen Komponenten in den Thermalwässern von Schinznach-Bad und Bad Lostorf, welche beim Aufstieg mehr oder weniger stark verdünnt werden (Fig. 13-27).

Im Buntsandstein-Aquifer weisen alle Grundwässer erhöhte log P_{CO2} -Werte von > -1.5, welche westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog (Weiach, WEI; Riniken, RIN; Kaisten, KAI; Kaiseraugst, KAU; Grenzach, GRx) liegen, einschliesslich dem durch Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch von Schafisheim (SHA). Solche CO₂-Partialdrücke können nicht durch Mineralreaktionen im Aquifer selbst produziert werden und zeigen eine externe Zufuhr von CO₂ (Fig. 13-27) an. Demgegenüber haben die Buntsandstein-Grundwässer nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog (Siblingen, SIB; Benken, BEN; Böttstein, BOE; Leuggern, LEU) log P_{CO2} -Werte von < -1.5, welche durchaus im Aquifer selbst produziert werden können.



Fig. 13-27: Regionale Verteilung des Partialdrucks von CO₂ bei Calcit-Sättigung in den Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten des Muschelkalks, Buntsandsteins, Perms und dem kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.

Die geographische Lokalität ist jeweils mit der Probe aus der stratigraphisch tiefsten hydrogeologischen Einheit angegeben. BIH: Baden – Irchel – Herdern-Lineament, JH: Jura-Hauptüberschiebung, UE: Unterendingen-Störung, V: Vorwald-Störung. Im engeren Untersuchungsperimeter wird die Geologie des Permokarbontrogs basierend auf Naef & Madritsch (2014) gezeigt, siehe Fig. 11-1 für eine grossräumige Übersicht. Die regional gleiche Unterteilung ergibt sich im kristallinen Grundgebirge. Hier weisen die Kristallin-Grundwässer nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog (Siblingen, SIB; Waldshut-Tiengen, WATI; Böttstein, BOE; Leuggern, LEU; Zurzach, ZUR1-3) die für reine Kristallin-Grundwässer niedrigen log P_{CO2} -Werte von < -2.5 auf oder liegen sogar unterhalb demjenigen in Luft (ca. < -3.5). Demgegenüber weisen alle Kristallin-Grundwässer westsüdwestlich dieser Linie inklusive dem von Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch von Schafisheim sehr hohe log P_{CO2} -Werte von > -1.5 auf und zeigen eine externe Zufuhr von CO₂ an (Fig. 13-27).

Den Ursprung dieses externen CO_2 stellen die Grundwässer im Permokarbon dar, wie das durch die sehr hohen log P_{CO2} -Werte von > -1.0 in allen Permokarbon-Grundwässern bzw. durch solche Wässer beeinflusste Grundwässer im Muschelkalk-Aquifer (Thermalwässer, Weiach), Buntsandstein-Aquifer (Weiach, Riniken, Grenzach, Schafisheim) und kristallinen Grundgebirge (Bad Säckingen, Schafisheim) angezeigt wird (Fig. 13-27).

13.10.2.2 Stickstoff (N₂) und N₂/Ar-Verhältnis

Die Löslichkeit von Stickstoff in luftgesättigtem Wasser bei 20 °C und 1 atm liegt bei ca. 0.48 mmol/L bzw. 13.5 mg/L. Das dazugehörende N₂/Ar-Verhältnis in luftgesättigtem Wasser bei 20 °C beträgt ca. 38 und dasjenige von Luft selbst ca. 85. Stickstoff wird durch Grundwasser hauptsächlich bei der Infiltration durch den Boden und durch Abbau von organischem Material im Untergrund aufgenommen. Über Zuflüsse von N₂ aus der tiefen Erdkruste oder dem Erdmantel ist noch relativ wenig bekannt. Es gibt aber Hinweise auf stark erhöhte N₂-Gehalte und N₂/Ar-Verhältnisse von > 150 in Kristallin-Grundwässern aus sehr grosser Tiefe (z.B. Möller et al. 1997, Kietäväinen et al. 2013, Lamminmäki et al. 2017; Geothermiebohrung Basel: Ch. Wanner mündl. Mitt. 2018).

Alle Grundwässer aus dem Malm-Aquifer weisen unauffällige, gegenüber luftgesättigtem Wasser leicht erhöhte Gehalte von gelöstem N₂ auf (Fig. 13-28). Vorwiegend in Abhängigkeit der Verweilzeit liegen die N₂/Ar-Verhältnisse unterhalb oder oberhalb demjenigen von Luft. So haben Malm-Grundwässer vom generellen Na-HCO₃-Typ mit mehrheitlich holozänen Verweilzeiten (Lottstetten-Nack, LOT-TWB und Singen, SIN-TWB) niedrige N₂/Ar-Verhältnisse, wie sie auch in den Grundwässern aus dem darüber liegenden Tertiär bekannt sind (wenige Daten). Demgegenüber weist Malm-Grundwasser vom Na-Cl-Typ mit pleistozäner oder längerer Verweilzeit (Weiach, WEI) ein gegenüber Luft leicht erhöhtes N₂/Ar-Verhältnis auf (Fig. 13-29). Generell lassen sich die Gehalte von N₂ und die N₂/Ar-Verhältnisse in den Malm-Grundwässern durch Wechselwirkung mit dem Aquifermaterial in den hangenden tertiären Einheiten, in den Malm-Gesteinen selbst und einem möglichen diffusiven Zufluss aus darunter liegenden tonreichen Lithologien mit erhöhtem Gehalt an organischem Material erklären. Ein solcher Zufluss wird durch die hohen N₂-Gehalte im Porenwasser von rund 25 mmol/L in den Effinger Schichten und dem Opalinuston und rund 44 mmol/L in der Staffelegg-Formation (Lias) von Schlattingen-1 unterstützt (Rufer & Waber 2015).

Die Mehrzahl der Muschelkalk-Grundwässer haben unabhängig von der Verweilzeit eher geringere Gehalte an gelöstem N₂ als die Malm-Grundwässer und ebenfalls N₂/Ar-Verhältnisse unterhalb demjenigen von Luft (Fig. 13-28 und 13-29). Sie weisen damit auf keine hydraulische Kommunikation mit dem darüber liegenden Malm-Aquifer hin. In den Thermalwässern von Baden/ Ennetbaden ergibt sich aber eine Tendenz zu einer positiven Korrelation zwischen gelöstem N₂, dem N₂/Ar-Verhältnis und CO_{2(aq)} (Fig. 13-28 und 13-29) und verdeutlicht für diese Thermalwässer eine aufgrund anderer hydrochemischer Kriterien abgeleiteten Mischung mit N₂-reichem Grundwasser aus dem Permokarbon und/oder Buntsandstein (s. unten). Eine Mischung wird auch für das Muschelkalk-Grundwasser von Schafisheim (SHA) im zentralen Molassebecken angezeigt, wobei hier scheinbar nur das N₂/Ar-Verhältnis gegenüber anderen Muschelkalk-Grundwässern deutlich erhöht ist. Für alle anderen Muschelkalk-Grundwässer sind die N₂-Gehalte und N₂/Ar-Verhältnisse unauffällig und erlauben keine weiteren Aussagen über Verbindungen zwischen verschiedenen hydrogeologischen Einheiten.

In den hydrogeologischen Einheiten Buntsandstein – Permokarbon – kristallines Grundgebirge ergeben sich für die Gehalte von gelöstem N₂ und dem N₂/Ar-Verhältnis generell die gleichen regionalen Unterschiede, wie sie auch aus den Gehalten an gelöstem CO₂ (vgl. Kap. 13.10.2.1) und der Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis abgeleitet wurden (vgl. Kap. 13.10.1.1).

Im Tafeljura und Molassebecken nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog weisen das schwach mineralisierte Na-HCO₃-Typ Grundwasser aus dem Buntsandstein von Benken (BEN), die Frischwässer und schwach mineralisierten Grundwässer aus dem Kristallin von Siblingen (SIB), Leuggern (LEU), Zurzach (ZU2) und Böttstein (BOE) allesamt niedrige N₂-Gehalte im Bereich von oberflächennahen Kristallin-Grundwässern und N₂/Ar-Verhältnisse unterhalb demjenigen von Luft auf (Fig. 13-30 und 13-31). Für all diese Kristallin-Grundwässer ergeben die Gehalte von gelöstem N₂ und die N₂/Ar-Verhältnisse keine Evidenzen für eine externe Zufuhr und unterstützen damit die aus dem gelösten $CO_{2(aq)}$ erhaltenen Erkenntnisse.

Im Tafel- und Faltenjura und Molassebecken westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog weisen sowohl die N₂-Gehalte als auch die N₂/Ar-Verhältnisse auf die bekannten hydraulischen Verbindungen zwischen Buntsandstein und Perm hin. Aufgrund des Stickstoffsystems wird hier aber die Verbindung mit dem Kristallin nur lokal angezeigt.

Buntsandstein-Grundwässer, welche direkt über dem Perm liegen, weisen wie schon für die CO_{2(aq)}-Gehalte beschrieben sehr ähnliche (Riniken) oder geringere (Weiach) N₂-Gehalte und N₂/Ar-Verhältnisse auf als die darunter liegenden Grundwässer aus dem Perm (Fig. 13-30 und 13-31). Sie unterstützen damit eine hydraulische Kommunikation zwischen den beiden hydrogeologischen Einheiten, wobei diese in Weiach weniger ausgeprägt ist. Demgegenüber sind die N₂-Gehalte in den Buntsandstein-Grundwässern von Grenzach (GR1) und Kaiseraugst (KAU) im nordwestlichen Tafeljura unauffällig und nur die N₂/Ar-Verhältnisse deutlich erhöht. Ähnlich wie bei einigen Thermalwässern von Bad Säckingen dürften die geringen N₂-Gehalte vorwiegend durch eine beigemischte oberflächennahe Komponente geprägt sein, wogegen das erhöhte N₂/Ar-Verhältnis die Mischungskomponente aus dem Permokarbon charakterisiert.

Die Tiefengrundwässer aus dem Perm – insbesondere dasjenige aus dem Perm von Weiach (WEI-18) – stellen mit ihren hohen N₂-Gehalten und vor allem den hohen N₂/Ar-Verhältnissen eine Art Endglied für die darüber und darunter liegenden Grundwässer dar (Fig. 13-30 und 13-31). Dabei können beide Parameter entsprechend der Verdünnung mit anderen Tiefengrundwässern variieren, wie das z.B. durch das Perm-Grundwasser von Mumpf (MUM) angezeigt ist.

6

5

N₂ (mmol/L), Gasprobe







Fig. 13-28: N₂-Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben.

25



Fig. 13-29: N₂/Ar-Verhältnis gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben.



Fig. 13-30: N₂-Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben.



Fig. 13-31: N₂/Ar-Verhältnis gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland und Oberrheingraben.

Die Kristallin-Grundwässer von Bad Säckingen (SÄB, SÄM, SÄS in Fig. 13-30 und 13-31) weisen zwischen 1984 und 2010 erstaunlich konstante und geringe N₂-Gehalte auf. Obwohl vom generellen Na-Cl-Typ scheinen die N₂-Gehalte und auch die niedrigen N₂/Ar-Verhältnisse in diesen nur schwach mineralisierten Grundwässern vorwiegend durch die beigemischte oberflächennahe Komponente geprägt zu werden (vgl. Kap. 12). Einzig im stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwasser aus der Bohrung Stammelhof (SÄS, heute Fridolinquelle) deutet der höhere N₂-Gehalt und das gegenüber Luft deutlich erhöhte N₂/Ar-Verhältnis auf den zunehmenden Beitrag einer allochthonen N₂-reichen Komponente aus dem Permokarbon hin.

Die Kristallin-Grundwässer von Kaisten (KAI) und Engerfeld bei Rheinfelden (RHE) weisen gegenüber den Buntsandstein- und Perm-Grundwässern deutlich geringere, unauffällige N₂-Gehalte und N₂/Ar-Verhältnisse auf (Fig. 13-30 und 13-31). Für beide Lokalitäten unterstützen die N₂-Gehalte und die N₂/Ar-Verhältnisse die aus dem gelösten $CO_{2(aq)}$ erhaltenen Erkenntnisse einer autochthonen Herkunft der gelösten Gase in Kaisten und einer Permokarbon-unabhängigen Herkunft von CO₂ aus grosser Tiefe im Grundgebirge in Rheinfelden-Engerfeld.

Auch die stark mineralisierten Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässer von Weiach weisen nur leicht erhöhte N₂-Gehalte und N₂/Ar-Verhältnisse auf (Fig. 13-30 und 13-31). Besonders für die seichtere Probe WEI-16 könnten diese auf eine kleine Zufuhr (wenige Prozent) von gelösten Gasen aus dem überlagernden und benachbarten Permokarbon hinweisen, wobei ein Einfluss durch die Kontamination mit Bohrspülung nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Kap. 12).

Aussergewöhnlich hoch ist der N₂-Gehalt in den Na-Cl-Typ Grundwässern von Schafisheim aus dem zentralen Molassebecken, vor allem im tiefer gelegenen Grundwasser SHA-10 (1'887 m Tiefe; Fig. 13-30). Das etwas seichtere Grundwasser SHA-8 (1'571 m Tiefe) weist einen ähnlichen N₂-Gehalt wie das darüber liegende Na-Cl-Typ Grundwasser aus dem Buntsandstein auf (1'488 m Tiefe) und deutet im Einklang mit anderen Parametern auf die Verbundenheit der beiden hydrogeologischen Einheiten hin. Für beide Kristallin-Grundwässer von Schafisheim zeigt der gelöste N₂-Gehalt eine allochthone Quelle an, deren Ursprung am ehesten im Permokarbon, insbesondere in den bituminösen Ablagerungen und Kohleflözen des Karbons, zu suchen ist. Interessanterweise weisen aber alle drei Grundwässer recht ähnliche N₂/Ar-Verhältnisse im Bereich der Na-Cl-Typ Grundwässer aus dem Permokarbon auf (Fig. 13-31). Der deutlich erhöhte N₂-Gehalt im tiefen Kristallin-Grundwasser lässt sich deshalb mit den vorliegenden Daten nur schwierig erklären.

13.10.2.3 Methan (CH₄) und Schwefelwasserstoff (H₂S)

Die Gehalte der gelösten Gase CH₄ und H₂S können zusammen mit den anderen gelösten Gasen einerseits weitere Hinweise auf Gasflüsse und/oder die Beimischung von allochthonen Grundwasserkomponenten und andererseits Hinweise auf bakteriell und thermokatalytisch induzierte Reaktionen in einem Aquifer geben. Gelöstes CH₄ und H₂S weisen auf stark reduzierende Verhältnisse hin und sind in den meisten Grundwässern nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden. Beide Gase sind leicht flüchtig und anfällig für Oxidation und mikrobiell katalysierte Reaktionen. Eine durch den Bohr- und Probeentnahmevorgang unbeeinflusste Beprobung und Analyse dieser Gase gestaltet sich dementsprechend schwierig. Die vorliegenden analysierten Gehalte dürften demzufolge häufig Minimalgehalte darstellen.

Die Genese und genaue Herkunft von gelöstem CH₄ und H₂S können nur in Zusammenhang mit detaillierten Isotopenanalysen bestimmt werden, wie das z.B. durch Mayrhofer et al. (2014) für Thermalwässer aus dem tiefen Malm (< 2'000 m) im süddeutschen Molassebecken angegangen wurde. Die dort in Gasproben analysierten Gehalte von CH₄ (0.06 – 8.0 mmol/L) und H₂S (0.01 – 0.19 mmol/L) sind gegenüber den Tiefengrundwässern aus allen hydrogeologischen Einheiten in

der Nordschweiz generell erhöht. Ähnliche und höhere Gehalte von CH₄ und H₂S in der Nordschweiz sind einzig aus dem zentralen Molassebecken, über dem Permokarbontrog und entlang der Jura-Hauptüberschiebung bekannt. So finden sich ähnlich hohe CH₄-Gehalte wie in den Malm-Thermalwässern im süddeutschen Molassebecken bisher nur in den Grundwässern von Schafisheim (USM, Muschelkalk-Aquifer und kristallines Grundgebirge) und Weiach (kristallines Grundgebirge). Einzig im Grundwasser aus dem Perm von Weiach sind die CH₄-Gehalte noch höher (vgl. Fig. 13-32 und 13-34). Bezüglich H₂S weisen die Grund- und Thermalwässer aus Schafisheim, Lostorf und Schinznach-Bad aus dem Muschelkalk-Aquifer und das Grundwasser aus dem Perm von Riniken (vgl. Fig. 13-33 und 13-35) deutlich höhere Gehalte als die Malm-Thermalwässer im süddeutschen Molassebecken auf.

Von den Tiefengrundwässern aus der Nordschweiz liegen keine Isotopenanalysen der gelösten Gase vor. Eine thermokatalytische Genese von H₂S im Aquifer selbst, wie das von z.B. Mayrhofer et al. (2014) für den Malm im süddeutschen Molassebecken vorgeschlagen wird, kann weder bestätigt noch *a priori* ausgeschlossen werden. In Anbetracht der oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Beprobung erlauben die für Tiefengrundwässer aus der Nordschweiz vorhandenen Analysen von gelöstem CH₄ und H₂S einigermassen belastbare Aussagen nur sofern sehr grosse Konzentrationsunterschiede zwischen den betrachteten Einheiten vorliegen (Grössenordnungen, vgl. Fig. 13-32 bis 13-35).

Grundwässer aus dem Malm-Aquifer weisen v.a. entsprechend ihrer mittleren Verweilzeit im Untergrund um Grössenordnungen unterschiedliche CH4-Gehalte auf (Fig. 13-32). In keinem Malm-Grundwasser wurde bisher H₂S-Konzentrationen höher als wenige µg/L nachgewiesen. Die geringen Mengen an CH4 in den schwach mineralisierten Na-HCO3-Typ Malm-Grundwässern mit mehrheitlich holozänen Verweilzeiten (Lottstetten-Nack, LOT-TWB und Singen, SIN-TWB) können durchaus durch Wechselwirkung mit den durchflossenen Lithologien produziert worden sein, ohne weitere Aussagen bezüglich der Fliesswege. Demgegenüber weist Malm-Grundwasser vom Na-Cl-Typ mit pleistozäner oder längerer Verweilzeit (Weiach, WEI) um mehr als drei Grössenordnungen höhere Konzentrationen an CH4 auf (Fig. 13-32). In diesen mehrheitlich stagnierenden, hoch mineralisierten bis salinen Grundwässern scheint sich der weitaus grösste Anteil an gelöstem CH4 durch eine (diffusive) Zufuhr aus den darunter liegenden marinen Aquitard-Einheiten akkumuliert haben. So konnte z.B. in der Bohrung Schlattingen-1 gezeigt werden, dass unterhalb des Malm-Aquifers das Porenwasser in den Aquitard-Einheiten des liegenden Opalinustons und der Staffelegg-Formation um Grössenordnungen höhere Gehalte von CH₄ (10³ bis 10⁴ mmol/L) aufweist und sich in Richtung Malm-Aquifer ein abnehmendes Konzentrationsprofil eingestellt hat (Rufer & Waber 2015).

Im Muschelkalk-Aquifer weisen die meisten Grundwässer unauffällige, innerhalb der für Muschelkalk-Grundwässer im schweizerischen Molassebecken typischen CH₄- und H₂S-Gehalte auf (Fig. 13-32 und 13-33). Auffallend sind aber die stark erhöhten Gehalte an CH₄ und besonders H₂S in den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden, Schinznach-Bad und Lostorf (Proben LO3o, LO3u, LO4) im Bereich der Jura-Hauptüberschiebung (Fig. 13-32 und 13-33). In diesen schwach bis stark mineralisierten Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typ Grundwässern gilt es besonders bei denjenigen aus Schinznach-Bad und Lostorf, zusätzlich die Verdünnung mit oberflächennahen Grundwässern zu berücksichtigen (vgl. Kap. 9). Sehr stark erhöhte CH₄- und H₂S-Gehalte weist das saline Na-Cl-Typ Grundwasser aus dem Muschelkalk von Schafisheim (SHA) im zentralen Molassebecken auf (Fig. 13-32 und 13-33). Unauffällige Gehalte an CH₄, aber gegenüber den anderen Muschelkalk-Grundwässern erhöhte H₂S-Gehalte zeigen das stark mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser von Weiach (WEI) und das saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Riniken (RIN) über der Trograndzone und dem Permokarbontrog.

Für die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden, Schinznach-Bad und Lostorf diskutieren Biehler et al. (1993) aufgrund der sehr hohen CH₄- und H₂S-Gehalte im Muschelkalk-Grundwasser von Schafisheim eine mögliche Zufuhr dieser Gase aus dem Muschelkalk-Aquifer im zentralen Molassebecken. Aufgrund der Beziehung Mineralisation - Cl-Gehalt - Br/Cl-Verhältnis in Zusammenhang mit anderen Gasen und deren Verhältnisse (z.B. N2 vs. N2/Ar; vgl. Fig. 13-28 und 13-29) und den Edelgasen (⁴He, ³⁹Ar; vgl. Kap. 13.10.2.4 und 13.10.2.5) ist eine solche laterale Zufuhr aus dem Molassebecken schwierig erklärbar, kann aber aufgrund der vorliegenden limitierten Daten auch nicht vollständig ausgeschlossen werden. Wie für die anderen Gase dürfte aber auch für die CH₄- und H₂S-Gehalte in den Thermalwässern eher eine Herkunft aus einer kleinen, zugemischten Permokarbon-Komponente zutreffen. Die CH4- und H2S-Gehalte in den Thermalwässern sind also auch konsistent mit den aus anderen Parametern abgeleiteten hydraulischen Verbindungen im Muschelkalk des Faltenjuras entlang der Jura-Hauptüberschiebung. Nicht abschliessend erklärbar sind die unterschiedlich erhöhten H₂S-Gehalte und H₂S/CH₄-Verhältnisse in den Grundwässern von Weiach und Riniken. In Frage kommen sowohl eine laterale Zufuhr und/oder eine Zufuhr aus darunter liegenden hydrogeologischen Einheiten. Letzteres erscheint wegen den geringeren Gehalten im darunter liegenden Buntsandstein-Aquifer eher weniger wahrscheinlich (s. unten).

In den hydrogeologischen Einheiten Buntsandstein – Permokarbon – kristallines Grundgebirge ergeben sich auch für die Gehalte von gelöstem CH_4 und H_2S generell die gleichen regionalen Unterschiede, wie sie auch aus den anderen gelösten Gasen (vgl. Kap. 13.10.2.1 und 13.10.2.2) und der Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis schon abgeleitet wurden (vgl. Kap. 13.10.1.1).

Im Tafeljura und Molassebecken nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog haben die Frischwässer und schwach mineralisierten Kristallin-Grundwässer von Siblingen (SIB), Leuggern (LEU), Zurzach (ZU2) und Böttstein (BOE) generell unauffällige, sehr geringe Gehalte an gelöstem CH₄ und H₂S (Fig. 13-34 und 13-35). Einzig in Leuggern finden sich in Tiefen von mehr als 1'200 m (Proben LEU-20, LEU-26) etwas erhöhte H₂S-Gehalte, welche in der Probe LEU-20 auch an etwas höhere Gehalte von CH₄ gekoppelt sind und dem natürlichen Hintergrund entsprechen dürften. Das schwach mineralisierte Na-HCO₃-Typ Grundwasser aus dem Buntsandstein von Benken (BEN) hat einen ähnlich hohen CH₄-Gehalt wie in diesem Kristallin-Grundwasser von Leuggern und kein nachweisbares H₂S (Fig. 13-34 und 13-35). Das CH₄ in diesem Grundwasser stammt mit grosser Wahrscheinlichkeit aus dem direkt darunter liegenden Kristallin, wo Grundwasser durchaus hohe CH₄-Gehalte aufweisen kann, wie das durch dasjenige in Leuggern und besonders in Weiach angezeigt wird.

Im Tafel- und Faltenjura und Molassebecken westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog weisen generell die gleichen Grundwässer aus Buntsandstein, Permokarbon und kristallinem Grundgebirge erhöhte CH₄-Gehalte auf, wie das auch für die Gehalte von CO₂ und N₂ der Fall ist. Es sind dies die Grundwässer von Riniken (RIN) in der Vorfaltenzone des Tafeljuras und diejenigen von Schafisheim (SHA) und Weiach (WEI) im Molassebecken (Fig. 13-34 und 13-35). Gegenüber allen anderen Grundwässern deutlich erhöhte H₂S-Gehalte finden sich aber nur im Perm-Grundwasser von Riniken.



Fig. 13-32: CH₄-Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.

> Muschelkalk-Grundwässer von Böttstein, Magden, Pratteln, Siblingen und Buntsandstein-Grundwässer von Grenzach weisen CH₄-Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze auf.



CO_{2(aq)} (mmol/L), Wasserprobe

Fig. 13-33: H₂S-Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus dem Malm, Muschelkalk und Buntsandstein in der Nordschweiz.

Muschelkalk-Grundwässer von Benken, Beznau, Böttstein, Magden, Siblingen, Zeiningen und Buntsandstein-Grundwässer von Benken, Grenzach und Kaiseraugst weisen H_2S -Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze auf.

In Riniken hat das saline Na-Cl-Typ Perm-Grundwasser höhere CH₄- und H₂S-Gehalte als das darüber liegende schwach-mineralisierte Na-Cl-Typ Buntsandstein-Grundwasser und könnte durchaus als Quelle dieser Gase im Buntsandstein fungieren. In Weiach weisen die hoch-salinen Na-Cl-Typ Perm-Grundwässer sehr hohe CH₄-Gehalte aber gleiche H₂S-Gehalte wie das fast saline Buntsandstein-Grundwasser vom generellen Na-SO₄-Typ auf (Fig. 13-34 und 13-35). Die unterhalb des Permokarbons liegenden, stark mineralisierten Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässer vom Weiach zeigen sehr hohe CH₄-Gehalte, die zwischen denjenigen der Perm-Grundwässer liegen, sowie unauffällige H₂S-Gehalte. In Schafisheim weist das saline Na-Cl-Typ Grundwasser im Buntsandstein einen etwa gleichen CH₄-Gehalt und einen etwas höheren H₂S-Gehalt als das stark mineralisierte Na-Cl-Typ Grundwasser im liegenden Kristallin auf.

In den Kristallin-Grundwässern von Bad Säckingen sind aufgrund der starken Mischungen lediglich im am stärksten mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwasser aus der Bohrung Stammelhof (SÄS, heute Fridolinquelle) und nur noch unauffällig geringe Gehalte an CH₄ und H₂S vorhanden, obwohl hier ein Einfluss vom Grundwasser aus dem Permokarbon gut etabliert ist (Fig. 13-34 und 13-35).

Die Gehalte an gelöstem CH_4 und H_2S in den Grundwässern aus dem Buntsandstein, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog weisen also komplexe Verhältnisse auf, sprechen aber in Anbetracht der Reaktivität dieser gelösten Gase und damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Beprobung und Analyse nicht gegen die aus anderen Parametern abgeleiteten, lokalen Verbindungen zwischen der drei hydrogeologischen Einheiten. Für die Kristallin-Grundwässer von Schafisheim und Weiach weisen aber auch CH_4 - und H_2S -Gehalte auf eine unterschiedliche Genese (allochthon vs. autochthon) hin, wie das auch von allen anderen Gasspezien angezeigt wird.



Fig. 13-34: CH₄-Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.

Buntsandstein-Grundwasser von Grenzach und Kristallin-Grundwässer aus Rheinfelden (Engerfeld) und Bad Säckingen haben CH₄-Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze.



Fig. 13-35: H₂S-Gehalte gemessen in der Gasprobe vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) in Tiefengrundwässern aus Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.

> Buntsandstein-Grundwässer von Benken, Grenzach und Kaiseraugst und Kristallin-Grundwässer von Böttstein, Leuggern, Kaisten und Siblingen haben H₂S-Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze.

13.10.2.4 Helium (⁴He, ³He/⁴He)

In den Tiefengrundwässern aller hydrogeologischen Einheiten nehmen die ⁴He-Konzentrationen mit zunehmender Mineralisation generell zu (Fig. 13-36). Dabei ist zu beachten, dass durch Annäherung an das chemische Gleichgewicht mit dem Aquifergestein die Zunahme der Mineralisation mehr und mehr abnimmt, während die ⁴He-Konzentration mit der weitergehenden Verweilzeit im Untergrund weiter zunimmt. Diese Zunahme reflektiert einerseits die Anreicherung von in situ produziertem radiogenem ⁴He inklusive der Zufuhr von ⁴He aus darüber und darunter liegenden Aquitarden und andererseits Mischungen entlang des Fliesswegs mit Grundwasser-komponenten von unterschiedlicher ⁴He-Signatur. In Kombination mit dem ³He/⁴He-Verhältnis (Fig. 13-37) werden mit der ⁴He-Konzentration Aussagen bezüglich einer mehrheitlich autochthonen bzw. allochthonen Herkunft des Heliums in einem Grundwasser ermöglicht. In Zusammenhang mit der Mineralisation lassen sich so weitere Aussagen hinsichtlich möglicher Grundwassermischungen, Aquifer-übergreifender Gasflüsse und eines möglichen Zustroms von He aus gering durchlässigen Aquitardeinheiten und/oder aus der tiefen Kruste treffen.

Molasse-Einheiten und Malm-Aquifer

Für die Grundwässer der Molasse-Einheiten und des Malm-Aquifers (aus den Effinger Schichten liegen keine He-Daten vor) unterstützen die ⁴He-Konzentrationen und korrespondierenden ³He/⁴He-Verhältnisse im Einklang mit Mineralisation, Isotopen- und Gaszusammensetzung die daraus abgeleiteten Aquifer-übergreifenden Fliesssysteme und deren regional unterschiedliche Dynamik.

In der Region des Hegau – Bodensee-Grabens zeigen die Grundwässer aus den hydrogeologischen Einheiten der OSM und OMM mit verfügbaren He-Daten eine fast lineare Zunahme der ⁴He-Konzentration und der Mineralisation von Norden nach Süden (Fig. 13-36, hellblauer Entwicklungstrend REAU-NBR zu FRHA-TB1). Die korrespondierenden ³He/⁴He-Verhältnisse liegen dabei innerhalb des Bereichs der In situ-Produktion der tertiären Lithologien (vgl. Kap. 4, Fig. 4-16). Die He-Signaturen in diesen Na-HCO3-Typ Frischwässern unterstreichen somit die hydraulische Kommunikation innerhalb dieser tertiären Einheiten. Im darunter liegenden Malm-Aquifer weisen die immer noch als Na-HCO3-Typ Frischwässer oder schwach mineralisierte Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ vorliegenden Grundwässer sehr ähnliche ⁴He-Konzentrationen und eine Mineralisation auf wie in den stärkst mineralisierten darüber liegenden Grundwässern in der OSM und OMM. Zusammen mit der Mineralisation und anderen Isotopen (z.B. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr; vgl. Fig. 13-23) sind also auch die ⁴He-Gehalte dieser Malm-Grundwässer konsistent mit einem grossen Anteil von Grundwasser aus der OSM bzw. OMM und damit einer aktiven hydraulischen Verbindung zwischen den tertiären hydrogeologischen Einheiten und dem Malm-Aquifer in dieser Region. Die erhöhten ³He/⁴He-Verhältnisse in den Malm-Mischwässern weisen aber hier im Einklang mit der möglichen In situ-Produktion der Malm-Lithologien (vgl. Kap. 5, Fig. 5-16) auf einen zusätzlichen, kleinen Anteil (ca. 2 – 4 %) von im Mantel generiertem Helium hin, der sich bis in das schweizerische Molassebecken verfolgen lässt (s. unten).

Aus dem schweizerischen Molassebecken liegen nur vereinzelte Edelgasdaten von Grundwässern aus den Molasse-Einheiten und des Malm-Aquifers vor, und die daraus ableitbaren Aussagen sind somit beschränkt. In den tertiären Einheiten zeigen die Tiefengrundwässer von der OSM in die USM mit zunehmender Mineralisation vom Na-HCO₃-Typ Frischwasser im Uetliberg (UET, OSM), zum schwach mineralisierten Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser von Tiefenbrunnen (TIB, OMM) zum stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwasser von Schafisheim (SHA, USM) sehr ähnliche ⁴He-Konzentrationen und ³He/⁴He-Verhältnisse im Bereich der In situ-Produktion der tertiären Lithologien (Fig. 13-36 und 13-37; vgl. Kap. 4). Das schwach mineralisierte Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwasser von Aqui (AQU) nimmt dabei

eine Zwischenstellung sowohl bezüglich Mischung als auch Migrationsweg ein. Für all diese Grundwässer reflektieren ⁴He, ³He/⁴He und die Mineralisation die Migration von Frisch- bis Brackwasser aus der OSM via der OMM in die USM, wobei die Mischung mit dem (ehemals) marinen Wasser in der OMM zur Erhöhung der Mineralisation führt (Fig. 13-15).

Im schweizerischen Molassebecken nehmen auch im Malm-Aquifer die ⁴He-Konzentrationen als Funktion der Mineralisation von möglichen Frischwasserendgliedern, dargestellt durch das Ca-CO₃-Typ Frischwasser von Lohn (LOH), zu den stark mineralisierten Na-Cl-Typ Malm-Grundwässern von Benken (BEN) und Weiach (WEI) stark zu (Fig. 13-36). Der grössere Anteil der residualen Meerwasserkomponente in diesen eher stagnierenden Na-Cl-Typ Grundwässern resultiert dabei in fast zehnmal so hohen ⁴He-Konzentrationen gegenüber den deutlich geringer mineralisierten (bzw. stärker verdünnten) Na-HCO3-Typ Malm-Grundwässern aus dem Hegau-Bodensee-Graben (Fig. 13-36). Die Konzentrationen sind auch signifikant höher als diejenigen der Grundwässer in den hangenden tertiären Einheiten im schweizerischen Molassebecken. Ein beträchtlicher Anteil dieses ⁴He scheint dabei aus einem diffusiven Zufluss aus dem Porenwasser in den liegenden gering durchlässigen marinen Sedimentgesteinen des Opalinustons und der Staffelegg-Formation (Lias) zu kommen. So hat sich z.B. in Benken und Schlattingen-1 eine Steady-State-Situation zwischen In situ-Produktion und Abfluss im Porenwasser von ⁴He in die darüber und darunter liegenden Aquifere eingestellt (Rübel & Sonntag 2000, Waber et al. 2003, Rufer & Waber 2015). In Benken weisen Porenwässer im Opalinuston und der Staffelegg-Formation und Malm- und Keuper-Grundwässer praktisch identische ⁴He-Konzentrationen auf. Das erhöhte ³He/⁴He-Verhältnis im Malm-Grundwasser könnte im Vergleich zur möglichen In situ-Produktion in den Malm-Lithologien wie in den Malm-Grundwässern aus dem Hegau -Bodensee-Graben einen ähnlich kleinen Anteil von im Mantel generiertem Helium anzeigen (Fig. 13-37). Aufgrund der angezeigten viel längeren Verweilzeit im Untergrund scheint aber im Malm-Grundwasser von Benken das ³He/⁴He-Verhältnis eher durch Austausch mit dem Porenwasser im Opalinuston und der Staffelegg-Formation zustande gekommen zu sein, wie das durch praktisch identische ³He/⁴He-Verhältnisse im Porenwasser dieser Formationen in Schlattingen-1 angezeigt wird (Rufer & Waber 2015).

Obwohl die Datenlage relativ gering ist, unterstützen die ⁴He-Konzentrationen und ³He/⁴He-Verhältnisse die auch von der Mineralisation und anderen Isotopenevidenzen abgeleiteten kommunizierenden Fliesssysteme in den hydrogeologischen Einheiten des Tertiärs untereinander und zwischen diesen Einheiten und dem Malm-Aquifer, wie das auch schon von anderen Autoren mehrfach beschrieben wird (vgl. Kap. 13.1 und 13.2). Dabei ist die hydraulische Kommunikation im Gebiet des Hegau – Bodensee-Grabens deutlich aktiver und dynamischer als im Molassebecken der Nordschweiz, wo mit den vorliegenden He-Daten keine grossflächig aktive Verbindung der beiden Systeme zumindest nördlich des Baden – Irchel – Herdern-Lineaments angezeigt ist und der diffusive Austausch mit den daunter liegenden Aquitarden einen deutlich bemerkbaren Einfluss auf die im Malm heute praktisch stagnierenden Grundwässer hat.

Keuper- und Muschelkalk-Aquifer

Wie in den vorangehenden Abschnitten dargestellt, weisen die Tiefengrundwässer im Keuper und Muschelkalk in der Nordschweiz regional unterschiedliche Verläufe bezüglich Cl-Gehalt, Mineralisation, gelösten Gasen und auch ihren Isotopensignaturen auf (vgl. auch Kap. 8 und 9). Diese Komplexität in den gegen Westen in Richtung Faltenjura zunehmenden Mischungen von mehreren Komponenten widerspiegelt sich auch in den He-Signaturen.



Fig. 13-36: ⁴He-Konzentration vs. totale Mineralisation (TDS) von Tiefengrundwässern aus den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.

Dargestellt sind nur die Grundwässer aus der Nordschweiz und dem angrenzenden Hegau – Bodensee-Graben (offene Symbole). Die Trendlinien sind Entwicklungstrends innerhalb einer oder mehrerer hydrogeologischer Einheiten und keine Fliesspfade (s. Text).



Fig. 13-37: ⁴He-Konzentration vs. ³He/⁴He-Verhältnis von Tiefengrundwässern aus den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.

 $ASW = luftgesättigtes Wasser ('air saturated water'). R_{MB}$ (Ø Tertiär – Lias) ist das ³He/⁴He-Produktionsverhältnis in den Sedimenten von Tertiär – Lias des schweizerischen Molassebeckens (Durchschnitt; vgl. Tab. 2-4). Gestrichelte Linien geben hypothetische Mischungen von ASW mit R_{MB} mit unterschiedlicher Zumischung von Mantelhelium (R_m) an.

Dargestellt sind nur die Grundwässer aus der Nordschweiz und dem angrenzenden Hegau – Bodensee-Graben (offene Symbole).

Aus dem Keuper-Aquifer liegen He-Daten nur für die Na-SO4-Typ Tiefengrundwässer von Benken (BEN) im Molassebecken und Riniken (RIN, nur ⁴He) in der Vorfaltenzone des Tafeljuras vor (Fig. 13-36). Das stark mineralisierte Keuper-Grundwasser von Benken weist dabei eine leicht höhere ⁴He-Konzentration auf als das saline Grundwasser von Riniken. Die beiden Grundwässer weisen zwar gewisse Gemeinsamkeiten auf, unterscheiden sich aber in mehreren Parametern zu stark, als dass diese einem gemeinsamen Fliesssystem angehören könnten, wie das auch aus der Beziehung Mineralisation – Cl-Gehalt – Br/Cl-Verhältnis hervorgeht (vgl. Fig. 13-17 und 13-18). Für das Keuper-Grundwasser von Benken zeigt das hohe ³He/⁴He-Verhältnis zudem auf einen substanziellen Anteil von Mantelhelium (Fig. 13-37). In Anbetracht der warmzeitlich pleistozänen Infiltration und der daraus abgeleiteten Verweilzeit kann das erhöhte ³He/⁴He-Verhältnis in diesem Grundwasser nicht rein durch Austausch mittels Diffusion mit den überlagernden gering durchlässigen Einheiten der Staffelegg-Formation und des Opalinustons erklärt werden, obwohl ein solcher aufgrund der geochemischen Entwicklung sowohl im Keuper-Grundwasser von Benken und verstärkt in Riniken erkennbar ist (vgl. Kap. 8). In Benken zeigt das Keuper-Grundwasser eine um Grössenordnungen höhere ⁴He-Konzentration als das darunter liegende, schwach mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwasser im Muschelkalk-Aquifer (Fig. 13-36). Es weist damit ebenfalls auf die im nordöstlichen Molassebecken effiziente Trennung der beiden Aquifere durch die Evaporite des Gispkeupers (Bänkerjoch-Formation) hin. Demgegenüber sind in Riniken sowohl die ⁴He-Konzentration als auch die Mineralisation vergleichbar (Fig. 13-36).

Die beiden Grundwässer unterscheiden sich aber zu stark im Cl-Gehalt, Br/Cl-Verhältnis und in den Isotopenzusammensetzungen, als dass die ähnlichen ⁴He-Konzentrationen etwas anderes als eine ähnlich lange Verweilzeit im Untergrund anzeigen würden.

Die He-Signaturen in den Tiefengrundwässern des Muschelkalk-Aquifers reflektieren zumindest teilweise die durch die Beziehungen Mineralisation - Cl-Gehalt - Br/Cl-Verhältnis vorgegebenen unterschiedlichen Verläufe und unterschiedlichen Mischungen mit allochthonen Komponenten (vgl. Fig. 13-36 mit Fig. 13-17 und 13-18). Die Muschelkalk-Grundwässer in der Ostabdachung des Schwarzwaldgebirges in Tuttlingen (TUTT), dem nordöstlichen Molassebecken in Benken (BEN) und Weiach (WEI) und dem nördlichen und nordwestlichen Tafeljura in Leuggern (LEU), Frenkendorf (FRE), Magden (MAF) und Pratteln (PRA) weisen ⁴He-Konzentrationen von < 10⁻⁵ ccSTP/g (vgl. Beil. 9.12) auf, welche der jeweiligen geochemischen Entwicklung dieser Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Frischwässer und schwach mineralisierten Ca-SO₄-Typ Grundwässer und deren Verweilzeit im Untergrund entsprechen. Für die Ca-SO₄-Typ Grundwässer von Tuttlingen, Benken und Weiach (und auch Schlattingen-1, SLA) an der Ostabdachung des Schwarzwaldgebirges und dem nordöstlichen Molassebecken zeigen die ³He/⁴He-Verhältnisse eine bemerkbare Komponente von Mantelhelium an (Fig. 13-37). Keine solche Komponente von Mantelhelium zeigen alle anderen weiter westlich im Faltenjura, Tafeljura und zentralen Molassebecken gelegenen Muschelkalk-Grundwässer, wo die ³He/⁴He-Verhältnisse im Bereich derjenigen der Tiefengrundwässer aus dem Permokarbon und Kristallin liegen (Fig. 13-37). Dafür weisen die hier stark mineralisierten Na-SO4-Typ Grundwässer von Böttstein (BOE) und Beznau (BEZ) und die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer von Riniken (RIN) und Schafisheim (SHA) deutlich höhere ⁴He-Konzentrationen im Bereich von x×10⁻⁴ ccSTP/g auf (Fig. 13-36). Gleich hohe ⁴He-Konzentrationen finden sich in den Na-SO₄-Typ Thermalwässern von Baden/ Ennetbaden und - unter Berücksichtigung der Verdünnung mit oberflächennahem Grundwasser - demjenigen aus der Bohrung SBA-S3 von Schinznach-Bad im Bereich der Jura-Hauptüberschiebung. Die ähnlichen ⁴He-Konzentrationen in diesen Grundwässern weisen trotz weiter zunehmender Mineralisation und zunehmenden Cl-Gehalten (vgl. Fig. 13-17) also nicht nur auf eine Zunahme der Verweilzeit hin, sondern zeigen vor allem Mischungen mit ⁴He-reichen Grundwässern in unterschiedlichen Proportionen auf. Für die Na-Cl-Typ Grundwässer von Riniken und Schafisheim erfolgt die Erhöhung der Cl-Gehalte zusätzlich durch rasch ablaufende Salzlösung (vgl. Kap. 9 und 13.10.1.1). Aufgrund der ⁴He-Konzentrationen bieten sich für diese Na-SO₄-Typ Muschelkalk-Grundwässer Mischungskomponenten aus dem Buntsandstein, Permokarbon und dem kristallinen Grundgebirge an (Fig. 13-36). Für die stark mineralisierten Na-SO₄-Typ Grundwässer von Böttstein und Beznau kann die Erhöhung der ⁴He-Konzentrationen nur durch ein komplexes Zusammenwirken von geringen Beimischungen aus dem nahe gelegenen Buntsandstein-Aquifer und/oder kristallinen Grundgebirge zusammen mit Salzlösung erklärt werden. Eine höher mineralisierte, hoch ⁴He-haltige Komponente aus dem Permokarbon ist aufgrund inkompatibler Zusammensetzungen von gelösten Gasen und Isotopen kaum möglich (vgl. Kap. 9). Ein solche Komponente aus dem Permokarbon ist aber konsistent mit den ⁴He-Konzentrationen und allen anderen Parametern, besonders auch der Beziehung ⁴He – CO_{2(aq)} (Fig. 13-38) in den Na-SO4-Typ Thermalwässern von Baden/Ennetbaden vorhanden, wobei eine Verbindung via Buntsandstein und/oder Kristallin nicht ausgeschlossen werden kann, für Baden/ Ennetbaden durch die ³⁹Ar-Aktivität sogar angezeigt wird (s. unten). Obwohl aufgrund der starken Verdünnung nicht abschliessend geklärt, dürfte eine solche permokarbone Komponente auch in den Thermalwässern von Schinznach-Bad und eventuell auch von Lostorf vorhanden sein, wobei auch hier die Beziehung ${}^{4}\text{He}$ – CO_{2(aq)} (Fig. 13-38) und andere reaktive Gase eine wichtige Rolle spielen (vgl. Kap. 9). Das einzig für das Thermalwasser aus der Bohrung SBA-S2 von Schinznach-Bad vorliegende ³He/⁴He-Verhältnis liegt jedenfalls im Bereich von Tiefengrundwässern in der Region aus dem Buntsandstein, Permokarbon und dem kristallinen Grundgebirge und ist somit im Einklang mit einer solchen Herkunft, obwohl dieser einzige Wert auch aufgrund der Verdünnung mit Oberflächenwasser nicht überinterpretiert werden darf (Fig. 13-37).

Die ⁴He-Konzentrationen und ³He/⁴He-Verhältnisse der Muschelkalk-Grundwässer aus dem Faltenjura, Tafeljura und zentralen Molassebecken sind also konsistent mit den dort schon aufgrund anderer Parameter abgeleiteten teilweise komplexen Mischungsverhältnissen im Muschelkalk-Aquifer. Mit Ausnahme der Thermalwässer von Schinznach-Bad und Lostorf fehlen dabei aufgrund der vorliegenden Datenbasis Hinweise auf die Beimischung von Tiefengrundwasser aus den darüber liegenden hydrogeologischen Einheiten. Vielmehr weisen die He-Signaturen darauf hin, dass sich die Beimischungen auf die liegenden Einheiten Buntsandstein, Permokarbon und Kristallin beschränken, wobei sich die Mischungsproportionen lokal unterscheiden.



Fig. 13-38: ⁴He-Konzentration vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) von Tiefengrundwässern aus dem Muschelkalk, Buntsandstein, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.

Buntsandstein-Aquifer, Permokarbon¹⁴ und kristallines Grundgebirge

Im Tafeljura und Molassebecken nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog, wo der Buntsandstein direkt auf dem Kristallin liegt, haben die Grundwässer aus dem Buntsandstein und kristallinen Grundgebirge einerseits von Siblingen im Nordosten nach Südwesten in den Raum Leuggern – Böttstein und andererseits von Norden nach Süden von Leuggern nach Zurzach, Böttstein zunehmende ⁴He-Konzentrationen bis auf etwa 10⁻⁴ ccSTP/g. In den Buntsandstein-Grundwässern von Siblingen (SIB), Benken (BEN) Böttstein (BOE), Leuggern (LEU) folgen die ⁴He-Konzentrationen mit zunehmender Mineralisation gewissen Entwicklungstrends, welche durch die Konzentrationsbereiche von darunter liegenden Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge führen (Fig. 13-36). Dort wo vorhanden, zeigen auch die ³He/⁴He-Verhältnisse die gleiche enge Verwandtschaft zu den Kristallin-Grundwässern (Fig. 13-37). In den den Frischwässern und schwach mineralisierten Grundwässern der

¹⁴ Analysen von Helium liegen nur für Grundwasser aus dem Perm (Rotliegend) vor.

Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl)- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typen von Böttstein (BOE), Leuggern (LEU), Siblingen (SIB) und Zurzach (ZU2) sind die ⁴He-Konzentrationen und – wo gemessen – die ³He/⁴He-Verhältnisse bei praktisch gleichbleibender Mineralisation überwiegend durch In situ-Produktion ohne signifikante externe Zufuhr zu erklären (Fig. 13-36 und 13-37; vgl. auch Kap. 12). Dies wird auch durch die geringen Gehalte an $CO_{2(aq)}$ bzw. der Beziehung zwischen den ⁴He-Konzentrationen und den $CO_{2(aq)}$ -Gehalten unterstützt (Fig. 13-38). In diesen Kristallin-Grundwässern reflektieren die ⁴He-Konzentrationen dementsprechend vorwiegend die von Nordosten und Norden nach Süden zunehmende Verweilzeit der Grundwässer im kristallinen Grundgebirge (vgl. Kap. 12).

In dieser Region unterstützen die Ähnlichkeiten der ⁴He-Konzentrationen und der ³He/⁴He-Verhältnisse in den Grundwässern aus dem Buntsandstein-Aquifer und dem Kristallin die hydraulische Verbindung zwischen diesen Einheiten, wobei auch hier die Intensität dieser Kommunikation von den lokalen hydraulischen und tektonischen Verhältnissen abhängt.

Im Tafel- und Faltenjura und Molassebecken westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog, wo der Buntsandstein durch permische bzw. permokarbone Ablagerungen vom Kristallin getrennt ist, zeigen die Grundwässer aus dem Buntsandstein, Perm und Kristallin generell deutlich höhere ⁴He-Konzentrationen und etwas erhöhte ³He/⁴He-Verhältnisse als nordöstlich dieser Strukturen (Fig. 13-36 und 13-37). Die höchsten ⁴He-Konzentrationen von $> 10^{-3}$ ccSTP/g haben die salinen bis hoch-salinen Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer aus dem Perm von Riniken (RIN) und Weiach (WEI), welche eine Art Endglied in der Grundwasserentwicklung und somit auch die ⁴He-reichste und höchst-mineralisierte Komponente in Grundwassermischungen darstellt. Letzteres wird durch die unterschiedlich verdünnten Perm-Grundwässer von Kaisten (KAI) und Mumpf (MUM) dargestellt, welche mit den salinen bis hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässern von Riniken und Weiach den ⁴He-Mineralisations-Entwicklungstrend definieren, wobei sich die ³He/⁴He-Verhältnisse kaum ändern (Fig. 13-37). Auf diesen Trend fallen auch die stark mineralisierten bis salinen Na-SO₄-Typ (WEI) und Na-Cl-Typ (RIN, SHA) Grundwässer aus dem Buntsandstein und auch die stark mineralisierten, unterschiedlich verdünnten Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässer von Bad Säckingen, welche alle aufgrund ihrer sonstigen Beschaffenheit und v.a. auch der Beziehung ⁴He – CO₂-Gehalte (Fig. 13-38) eine Komponente von Permokarbon-Grundwasser beinhalten (vgl. oben und auch Kap. 11 und 12).

Eine noch komplexere Situation wird aufgrund der He-Signaturen für die Buntsandstein-Grundwässer von Kaisten (KAI) und Kaiseraugst (KAU) angezeigt, wo alle drei Einheiten dynamisch miteinander verbunden zu sein scheinen. Dabei scheint der Beitrag der permokarbonen Komponente auf das Buntsandstein-Grundwasser von Kaiseraugst eher grösser zu sein, wie das bei gleicher ⁴He-Konzentration durch den deutlich höheren CO_{2(aq)}-Gehalt angezeigt wird (Fig. 13-38).

Die höchsten ⁴He-Gehalte in den stark mineralisierten Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässern von Schafisheim (SHA) und Weiach (WEI) im Molassebecken entsprechen den höchsten ⁴He-Gehalten in den salinen bis hoch-salinen Na-Cl-Typ Grundwässern aus dem Perm von Weiach. All diese ⁴He-reichen Grundwässer haben durchschnittliche krustale ³He/⁴He-Verhältnisse (Fig. 13-37). Für Schafisheim zeigt die chemische Beschaffenheit und Isotopenzusammensetzung zusammen mit der Beziehung ⁴He – CO₂-Gehalte (Fig. 13-38) auf eine (oder mehrere) allochthone Komponente(n), wobei eine solche durchaus auch permokarbonen Ursprungs sein könnte. Demgegenüber weisen dieselben Kriterien inklusive der He-Signatur für das Kristallin-Grundwasser von Weiach im Molassebecken nördlich des Baden – Irchel – Herdern-Lineaments mehr in Richtung eines autochthonen Grundwassers, welches sich überwiegend im kristallinen Grundgebirge ohne signifikante Vermischung mit Sedimentgrundwässern entwickelt hat.

Im Untersuchungsgebiet westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog deuten also auch die ⁴He-Konzentrationen und die ³He/⁴He-Verhältnisse auf hydraulische Verbindungen zwischen dem Buntsandstein, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge. Zudem gibt es besonders entlang der Jura-Hauptüberschiebung und Mandach-Überschiebung auch Anzeichen einer Kommunikation zwischen Muschelkalk-Aquifer und kristallinem Grundgebirge, wie das z.B. auch durch die ³⁹Ar-Daten angezeigt wird (s. unten). Die Intensität dieser Kommunikation ist dabei von den lokalen tektonischen und strukturellen Verhältnissen abhängig. Einzig in grossen Tiefen im Kristallin von Weiach unterhalb des Permokarbons scheint bisher kein signifikanter Einfluss von darüber liegenden Grundwässern aus dem Perm oder Buntsandstein ersichtlich.

13.10.2.5 Argon (Ar, ³⁹Ar, ⁴⁰Ar/³⁶Ar)

Die Gleichgewichtskonzentrationen von Ar in luftgesättigtem Wasser (ASW) bei 1 atm und 0.1 ‰ Salinität beträgt 3.9×10^{-4} cm³ STP/g_{H20} (Kipfer et al. 2002). Radiogenes ³⁹Ar wird aus der Atmosphäre eingebracht und im Untergrund durch Neutronenreaktionen produziert (vgl. Kap. 2.5 und Loosli et al. 1991, Lehmann & Loosli 1991). Radiogenes ⁴⁰Ar_{rad} und damit eine Erhöhung des aus der Atmosphäre eingebrachten ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisses wird durch den natürlichen Zerfall von K im Untergrund produziert (vgl. Lehmann & Loosli 1991). Aus Gründen der Rückverfolgbarkeit und internen Konsistenz wird hier für Luft das alte ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis von 295.5 (Steiger & Jäger 1977) verwendet, obwohl dies durch Lee et al. (2006) neu auf einen Wert von 298.56 ± 0.31 revidiert wurde (vgl. Kap. 2.5).

Die Konzentrationen von gelöstem Ar in den Grundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer, Buntsandstein-Aquifer, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge liegen mehrheitlich über demjenigen von luftgesättigtem Wasser (1 atm) in einem engen Bereich von rund $3.5-6 \times 10^{-4}$ ccSTP/g, wobei die Grundwässer aus dem Buntsandstein und Kristallin tendenziell etwas höhere Ar-Konzentrationen aufweisen (Fig. 13-39). Eine deutlich höhere Ar-Konzentration hat einzig das (allochthone) Kristallin-Grundwasser von Schafisheim (SHA-8). Geringere Ar-Konzentrationen werden für die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden angegeben, wobei hier Artefakte bei der Beprobung nicht auszuschliessen sind (vgl. Kap. 9). Aufgrund der totalen Ar-Konzentrationen lassen sich nicht wirklich Rückschlüsse auf Fliesssystem und/oder Verbindungen zwischen verschiedenen Aquiferen treffen. Unterschiedlich sind aber die Anteile an radiogenem ³⁹Ar und ⁴⁰Ar_{rad} und die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse, welche in den einzelnen hydrogeologischen Einheiten mit den ⁴He-Konzentrationen in charakteristischer Beziehung stehen und Rückschlüsse auf relative Verweilzeiten im Untergrund und/oder Grundwassermischungen zulassen (vgl. Kap. 4 – 12).

In den Tiefengrundwässern aus dem Muschelkalk-Aquifer, Buntsandstein-Aquifer, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge erlauben die ³⁹Ar-Aktivitäten und die ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse gewisse Rückschlüsse über Mischungen von Komponenten unterschiedlicher Herkunft und/oder Aquifer-übergreifende Fliesssysteme. Mischungen mit rezenten, oberflächennahen Komponenten können in Systemen erkannt werden, wo alles ³⁹Ar einem atmosphärischen Ursprung zugeordnet werden kann. Aquifer-übergreifende Fliesssysteme in grosser Tiefe können aufgrund von in situ produziertem ³⁹Ar und ⁴⁰Ar_{rad} und der Lithologie-spezifischen In situ-Produktion (Neutronenfluss, radioaktiver Zerfall von K) identifiziert werden. Die Karbonat-dominierten Gesteine des Muschelkalk-Aquifers haben dabei das tiefste Potenzial für In situ-Produktion, und stark erhöhte ³⁹Ar-Aktivitäten sowie ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse zeigen Mischungen mit Grundwässern aus Silikat-dominierten hydrogeologischen Einheiten an.

Bezüglich ³⁹Ar stellen die Kristallin-Grundwässer von Leuggern (LEU) und Böttstein (BOE) mit ³⁹Ar-Aktivitäten bis gegen 600 % modern bei hohen Gehalten von ⁴He aber geringen Gehalten von CO₂ und geringer Mineralisation eine Art Endglied für die Identifikation einer Mischungskomponente aus dem kristallinen Grundgebirge dar (Fig. 13-40). Demgegenüber stellen die Perm-Grundwässer von Weiach (WEI), Riniken (RIN) und auch das Mischwasser von Mumpf (MUM) bezüglich der ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse und zusammen mit hohen ⁴He- und CO₂-Gehalten (und Cl, Na) eine Art Endglied für die Identifikation einer Mischungskomponente aus dem Permokarbon dar (Fig. 13-41).

Die Muschelkalk-Grundwässer von Densbüren (DEN), Frenkendorf (FRE), Leuggern (LEU), die Gruppe Magden und die Thermalwässer von Lostorf (LO3u) und Schinznach-Bad (SBA-S3) weisen unabhängig von ihrer geotektonischen Lage ³⁹Ar-Aktivitäten von < 100 % modern auf (Fig. 13-40). Sie stellen alle Mischungen mit einer jungen Komponente mit atmosphärischem ³⁹Ar dar (vgl. Kap. 9 und Loosli et al. 1991). Die gegenüber Luft erhöhten ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse weisen zusammen mit den ⁴He-Gehalten (Fig. 13-41) und in Einklang mit den anderen Parametern auf unterschiedliche Anteile von Komponenten aus dem kristallinen Grundgebirge (Leuggern) und/oder Permokarbon bzw. Permokarbon-beeinflussten Kristallin-Grundwässern (Frenkendorf, Gruppe Magden, Lostorf, Schinznach-Bad) hin.

Demgegenüber sind die sehr geringen Gehalte von ³⁹Ar in den Muschelkalk-Grundwässern von Benken (BEN), Beznau (BEZ), Böttstein (BOE), Riniken (RIN), Schafisheim (SHA) und Weiach (WEI) in Zusammenhang mit anderen Isotopen (³H, ⁴He, ¹⁴C, δ^{18} O, δ^{2} H) und der Mineralisation der In situ-Produktion zuzuschreiben (Fig. 13-40). Von dieser Gruppe liegt einzig für das Muschelkalk-Grundwasser von Benken ein ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis vor, welches konsistent mit den Gehalten von ⁴He und ³⁹Ar durch In situ-Produktion und damit durch die Verweilzeit im Muschelkalk-Aquifer erklärt werden kann (Fig. 13-41).

Die weitaus höchsten ³⁹Ar-Aktivitäten von < 200 % modern im Muschelkalk-Aquifer weisen das Thermalwasser von Ennetbaden (ENA) und das Grundwasser von Pratteln (PRA) auf (Fig. 13-40). Beide Grundwässer haben auch gegenüber Luft deutlich erhöhte ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis, aber stark unterschiedliche ⁴He-Gehalte (Fig. 13-41). Diese ³⁹Ar-Aktivitäten sind unter Einbezug der Salinität und anderer Isotope einzig durch eine Zumischung von ³⁹Ar-reichem Grundwasser aus dem kristallinen Grundgebirge zu erklären (Fig. 13-40). Für die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden sind die deutlich erhöhten ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse aber zu hoch, als dass sie sich durch eine solch einfache Zumischung von bekannten Kristallin-Grundwässern erklären liesse. In Übereinstimmung mit den hohen Gehalten von Cl, $CO_{2(aq)}$, N₂ und dem hohen N₂/Ar-Verhältnis unterstützen also auch die Ar-Isotope eine in diesen Thermalwässern zusätzlich vorhandene Mischungskomponente aus dem Permokarbon bzw. eine Permokarbon-beeinflusste Kristallin-Grundwasserkomponente.

Grundwässer aus dem Buntsandstein-Aquifer nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog weisen bei geringen CO₂-Gehalten ³⁹Ar-Aktivitäten von entweder > 100 % modern (Siblingen, SIB; Böttstein, BOE; Leuggern, LEU) oder < 100 % modern (Benken, BEN und Weiach, WEI) auf (Fig. 13-40). In all diesen Grundwässern können die ³⁹Ar-Aktivitäten nur durch Beimischung von Grundwasser aus dem kristallinen Grundgebirge erklärt werden, wie das auch durch die Kristallingrundwasser-ähnlichen ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse und die ⁴He-Gehalte angezeigt wird (Fig. 13-41).



Fig. 13-39: Ar-Konzentration vs. dem berechneten vGehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) von Tiefengrundwässern aus dem Muschelkalk, Buntsandstein, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.



Fig. 13-40: ³⁹Ar-Konzentration vs. dem berechneten Gehalt von CO_{2(aq)} bei Calcit-Sättigung und Formationstemperatur (CO_{2(aq)} Wasserprobe) von Tiefengrundwässern aus dem Muschelkalk, Buntsandstein, Permokarbon und kristallinen Grundgebirge in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.



Fig. 13-41: ⁴He-Konzentration vs. ⁴⁰Ar/³⁶Ar von Tiefengrundwässern aus den hydrogeologischen Einheiten in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland.

Höhere ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse verbunden mit ³⁹Ar-Aktivitäten von > 100 % modern (Riniken, RIN) oder < 100 % modern (Kaisten, KAI) und erhöhten CO₂- und ⁴He-Gehalten haben die Buntsandstein-Grundwässer westsüdwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog. Für diese Buntsandstein-Grundwässer weisen die Ar-Isotope konsistent mit anderen Parametern auf eine Beimischung einer permokarbonen Grundwasserkomponente hin, welche die höchsten ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse und auch erhöhte ³⁹Ar-Aktivitäten aufweisen (Fig. 13-40 und 13-41). Ähnliches dürfte für das Buntsandstein-Grundwasser über dem von Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch von Schafisheim (SHA) zutreffen, welches das höchste, nur noch von Perm-Grundwässern übertroffene ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnis aufweist und höher ist als in den darunter liegenden Kristallin-Grundwässern von Schafisheim (Fig. 13-41). Für das Buntsandstein-Grundwasser von Weiach sind laut Rauber et al. (1991b) die vorhandenen Ar-Isotopenmessungen wenig belastbar.

Die ³⁹Ar-Resultate und ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse bestätigen somit die aufgrund anderer Gase, Isotope und der chemischen Zusammensetzung gemachten Folgerungen bezüglich der hydraulischen Kommunikation zwischen Buntsandstein-Aquifer, Permokarbon und kristallinem Grundgebirge in Abhängigkeit der gegenseitigen tektonischen Lage dieser hydrogeologischen Einheiten. Auch in den Muschelkalk-Grundwässern, besonders den Thermalwässern entlang der etwa West – Ost verlaufenden Jura-Hauptüberschiebung und der Mandach-Überschiebung weisen die ³⁹Ar-Aktivitäten und ⁴⁰Ar/³⁶Ar-Verhältnisse auf eine Kommunikation mit tiefer gelegenen Grundwässern aus dem Permokarbon und kristallinen Grundgebirge hin.

14 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Der vorliegende Bericht diskutiert die über die letzten 40 Jahre gewonnenen hydrochemischen Erkenntnisse über Grundwässer in den hydrogeologischen Einheiten in den tertiären, mesozoischen und paläozoischen Sedimentgesteinen sowie im kristallinen Grundgebirge der Nordschweiz und dem angrenzenden süddeutschen Gebiet. Aufgeteilt in die tektonischen Regionen Molassebecken, Faltenjura, Tafeljura und kristallines Grundgebirge wurden zur Gewährleistung der Nachvollziehbarkeit zu früheren Arbeiten die bisher in zahlreichen Grundlagenberichten verwendeten Bezeichnungen der hydrogeologischen Einheiten beibehalten.

Mit Schwerpunkt auf die tiefen Grundwässer basiert der Bericht auf früher dokumentierten und interpretierten Datensätzen aus diversen lokalen, regionalen und überregionalen Untersuchungsprogrammen. Bestehende Datensätze aus der Nordschweiz bis Stand 2014 (Schmassmann et al. 1984, Schmassmann 1990, Blaser & Scholtis 1991, Pearson et al. 1991, Schmassmann et al. 1992, Biehler et al. 1993, Traber et al. 2002, Waber et al. 2014a) wurden mit neueren Daten ergänzt (Stand 2019; vor Tiefbohrungskampagne SGT Etappe 3). Für das angrenzende süddeutsche Gebiet (Hegau – Bodensee-Graben, Schwäbische Alb, süddeutsches Molassebecken) wurde auf publizierte und unpublizierte Projektberichte zurückgegriffen (BLFW & GLA Baden-Württemberg 1991, unpublizierte Datenerhebung Malmkalk-Oberschwaben 1993/1994, Interreg IIIA 2008). Der gesamte in diesem Bericht bearbeitete Datensatz umfasst mehr als 3'100 Teilanalysen (Chemie, radiogene und stabile Isotope, reaktive Gase, Edelgase, Radionuklide).

Übergeordnetes Ziel dieses Berichts ist es, ein Verständnis der Fliesssysteme in den Tiefenaquiferen basierend auf den Analysen von Tiefengrundwässern zu entwickeln. Dazu wurden einerseits für jede Lokalität die verschiedenen (Teil-)Datensätze auf eine repräsentative und möglichst alle Parameter umfassende Analyse (sog. "*Referenzanalyse*") reduziert. Andererseits wurden bestehende Interpretationen aufgrund neuer Daten und neuer Erkenntnisse überprüft und/oder angepasst und die hydrochemische Interpretation auf das grössere Untersuchungsgebiet mit allen geologischen Standortgebieten ausgeweitet.

Die Erarbeitung der repräsentativsten Referenzanalyse für eine Lokalität erfolgte durch Überprüfung der Qualität der vorhandenen Datensätze und – wo angebracht – durch Korrektur der Datensätze mit Hilfe geochemischer Modellrechnungen. Die qualitativ als gut befundenen Grundwasserdaten, d.h. die Referenzanalyse, ergibt für jede hydrogeologische Einheit einen Referenzdatensatz, welcher für die weitergehende Interpretation verwendet wurde. Teildatensätze mit fehlenden Parametern (z.B. keine radioaktiven Isotope etc.) wurden unterstützend aber mit Vorbehalt behandelt.

Das Schwergewicht der hydrochemischen Interpretation liegt auf der Herkunft (Infiltrationsbedingungen) der Grundwässer und ihrer geochemischen Entwicklung (Wasser/Gesteins-Wechselwirkung, Mischung etc.) sowie der Verweilzeit der Grundwässer oder einzelner Komponenten davon im Untergrund. Das so erarbeitete Verständnis erlaubt Aussagen über Grundwasser-Fliesssysteme im tiefen Untergrund und liefert damit Argumente für den Grundwasserstockwerkbau und allfällige Hinweise auf formationsübergreifende Fliesssysteme (*cross-formation flow*). Zudem ergeben sich unabhängige Evidenzen für die Fliesssysteme in den verschiedenen hydrogeologischen Einheiten, welche als Ergänzung zu den Resultaten der hydraulischen Untersuchungen und der hydrogeologischen Modelle im Sinn einer Konsistenzprüfung dienen.

Im Untersuchungsgebiet wird die Bedeutung eines Grundwasserleiters zu einem gewissen Grad durch die geographische Verbreitung der beprobten Lokalitäten und die Anzahl vorhandener Referenzanalysen reflektiert (Molasse-Einheiten: 73 Datensätze; Malm-Aquifer: 68; Effinger Schichten: 6; Hauptrogenstein-Aquifer (inkl. Birmenstorfer Schichten und einer Probe aus der Wedelsandstein-Formation): 23; Lias: 16; Keuper-Aquifer: 54; Muschelkalk-Aquifer: 99; Buntsandstein-Aquifer: 17; Permokarbon: 8 und kristallines Grundgebirge: 61). Mit Ausnahme der Molasse-Einheiten, des Permokarbons und des Kristallins, wo an einer Lokalität jeweils mehrere wasserführende Intervalle beprobt wurden, entspricht die Anzahl Referenzanalysen auch der Anzahl Lokalitäten.

Molasse-Einheiten (Tertiär)

In den hydrogeologischen Einheiten der Oberen Süsswassermolasse (OSM), Oberen Meeresmolasse (OMM) und der Unteren Süsswassermolasse (USM) sind Sandsteinabfolgen die wichtigsten grundwasserleitenden Elemente, welche sowohl als Porenwasser- wie auch als Kluft-Aquifer wirken. Die drei Einheiten sind hydraulisch miteinander verbunden. Sofern nicht durch Bohnerztone des Siderolithikums unterbunden, besteht auch eine hydraulische Verbindung zum Malm-Aquifer im Liegenden. In den unter meteorischen Frischwasser- resp. brackisch-marinen Bedingungen abgelagerten Sedimentgesteinen sind Reaktionen mit mineralischen Karbonaten, Sulfiden, Tonmineralen und lokal auch Sulfaten prägend für die anfängliche Grundwassermineralisation. Im weiteren Verlauf bestimmen Mischungen mit andersartigen Molasse-Grundwässern die Zusammensetzung, wobei das Gleichgewicht mit dem Umgebungsgestein immer wieder angestrebt oder erreicht wird.

Aus dem schweizerischen Teil des Untersuchungsgebiets liegen Grundwasserdaten aus den tertiären hydrogeologischen Einheiten vorwiegend aus dem Molassebecken und nur vereinzelt aus dem Falten- und Tafeljura vor. Die Mehrheit der Daten stammt jedoch aus dem Gebiet des Hegau – Bodensee-Grabens und dem süddeutschen Molassebecken.

Oberflächennahe Grundwässer sind in der OSM, OMM und USM meteorischen Ursprungs und generell vom vereinfachten, chemischen Ca-HCO3- und Ca-Mg-HCO3-Typ. Die Grundwässer sind gering mineralisierte Frischwässer (TDS $\approx 370 - 770$ mg/L), pH-neutral mit einem gegenüber Luft deutlich erhöhten CO2-Partialdruck. Sie weisen meistens noch auf ein oxidierendes Redoxmilieu mit geringer Sauerstoffzehrung hin, wobei diese mit der Zunahme der mittleren Verweilzeit zunimmt bis in tieferen Lagen reduzierende Verhältnisse vorliegen. Die Grundwässer sind im Gleichgewicht mit Calcit, teilweise im Gleichgewicht mit Quarz und Baryt und untersättigt an allen anderen Mineralphasen. Ihre weitere Mineralisation erhalten sie vor allem durch Kationenaustausch und Lösung von Sulfid- und lokal auch Sulfatmineralen. Die oberflächennahen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer weisen typischerweise mittlere Verweilzeiten im Untergrund von Jahren bis Jahrzehnten auf und infiltrierten unter heutigen Klimabedingungen. Im Gebiet des Hegau - Bodensee-Grabens und des süddeutschen Molassebeckens treten in weniger als 100 m Tiefe vereinzelt in der OSM und OMM auch oberflächennahe Grundwässer vom chemischen Na-HCO₃-Typ auf (z.B. Überlingen, Reichenau, Ravensburg). Dabei handelt es sich um gering mineralisierte, meteorische Frischwässer (TDS $\approx 340 - 580$ mg/L). Sie stellen die durch Kationenaustausch vorangetriebene Weiterentwicklung der oberflächennahen Ca-HCO3und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässer dar und nähern sich unter Beibehaltung der schon erreichten Mineralgleichgewichte auch demjenigen mit Dolomit an. Diese oberflächennahen Na-HCO3-Typ Grundwässer beinhalten neben Komponenten mit Zirkulationszeiten von mehreren Tausend Jahren auch solche mit kaltzeitlichen Infiltrationsbedingungen.

Tiefe Grundwässer weisen in der OSM, OMM und USM eine grosse Variabilität bezüglich Mineralisation, Verweilzeit und Mischungskomponenten auf. Dabei zeigen sich regionale Unterschiede zwischen dem schweizerischen Molassebecken, dem Gebiet des Hegau – BodenseeGrabens und dem süddeutschen Molassebecken östlich davon. Über das ganze Untersuchungsgebiet besteht aber eine generelle Beziehung zwischen chemischem Wassertyp, Entnahmetiefe und Mineralisation resp. Chloridgehalt.

Im schweizerischen Molassebecken (westliche Provinz) liegen in der OSM, OMM und USM bis in Tiefen von rund 350 m u.GOK Ca-HCO3-, Ca-Mg-HCO3- und Na-HCO3-Typ Frischwässer (TDS < 900 mg/L) vor. Die wenigen Na-HCO₃-Typ Frischwässer sind dabei topographisch bedingt nur aus der OSM und USM vorhanden. Bei diesen handelt es sich um meteorische Grundwässer von leicht alkalischem (pH-Wert > 8) und reduzierendem Charakter, welche mehrheitlich im chemischen Gleichgewicht mit dem Gesteinsverband sind. An der Lokalität Uetliberg weist die Hauptkomponente von solchem Na-HCO3-Typ Grundwasser eine lange Verweilzeit im Untergrund und eine Infiltration unter warmzeitlichen Bedingungen vor dem Birrfeld-Glazial hin. Mit zunehmender Tiefe treten in der OMM komplexe Mischungen von schwach mineralisierten, leicht alkalischen Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ und stark mineralisierten, pH-neutralen Na-Cl-Typ Grundwässern auf (TDS $\approx 1 - 3.7$ g/L). Diese Grundwässer sind mit dem Gesteinsverband im Gleichgewicht und zeigen teilweise stark reduzierende Bedingungen an. Die Aufsalzung der Grundwässer erfolgte durch Mischung von meteorischen Komponenten mit einer residualen tertiären Meerwasserkomponente. In den schwach mineralisierten Grundwässern ist die meteorische Komponente mehrheitlich kaltzeitlicher Herkunft (z.B. Aqui), während in den stark mineralisierten Na-Cl-Typ Grundwässern eine Mischung zwischen einer kaltzeitlichen und einer älteren warmzeitlichen Komponente beobachtet wird (z.B. Tiefenbrunnen, Eglisau). In all diesen Grundwässern beträgt die Verweilzeit der kaltzeitlichen und - wo vorhanden - der älteren warmzeitlichen Komponente > 11'700 Jahre, wobei vereinzelt kleine Anteile (< 10 %) von rezentem Wasser nicht auszuschliessen sind (z.B. Eglisau). Vor allem im zentralen Molassebecken treten in der USM in Tiefen > 450 m u.GOK stark mineralisierte und saline Na-Cl-Typ Grundwässer $(TDS \approx 4 - 30 \text{ g/L})$ auf, in welchen die residuale, tertiäre Meerwasserkomponente zu dominieren beginnt (z.B. Lindau, Pfaffnau, Schafisheim, Boswil, Berlingen). Die mehrheitlich pH-neutralen, reduzierenden Grundwässer sind mit dem Gesteinsverband im Gleichgewicht. Der Hauptteil dieser Mischungen weist sehr lange mittlere Verweilzeiten (> Millionen Jahre) auf und die vorhandene(n) junge(n) Komponente(n) sind sicher prä-holozänen Alters, wobei auch hier die Anwesenheit einer kaltzeitlichen Komponente angezeigt wird.

Im Hegau - Bodensee-Graben (mittlere Provinz) weisen die Grundwässer aus der OSM und OMM (keine Daten aus der USM) auf ein dynamischeres Fliesssystem hin. Dazu tragen einerseits die tektonischen Verhältnisse und andererseits die durch die verschiedenen Glazialzyklen verursachten Veränderungen der Topographie und der oberflächlichen Entwässerungssysteme bei. Im Raum Singen ist die Situation aufgrund der Tektonik kompliziert und nicht abschliessend gelöst. Weiter gegen Süden zeichnet sich entlang des Bodensees eine kontinuierliche Entwicklung von oberflächennahen, durch Karbonatlösung geprägten Ca-HCO3- und Ca-Mg-HCO3-Typ Frischwässern (TDS $\approx 530 - 770$ mg/L) zu den durch Kationenaustausch und Karbonatlösung geprägten Na-HCO₃-Typ Grundwässern (TDS $\approx 500 - 1'500 \text{ mg/L}$) ab. Die schwach mineralisierten Na-HCO3-Typ Grundwässer zeigen nur sehr geringe Chlorid-Gehalte und reichen in der OMM bis in Tiefen von ca. 700 m u.GOK. Anzeichen einer residualen Meerwasserkomponente sind nicht oder nur andeutungsweise (z.B. Friedrichshafen) vorhanden. Die Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Wässer weisen kurze Verweilzeiten von wenigen Jahren bis Jahrzehnten auf. Die seichteren Na-HCO₃-Typ Wässer im Norden stellen Glazialwässer aus der letzten Eiszeit dar (z.B. Überlingen, Brunnen 2 Nussdorf). Mit zunehmender Tiefe in den Molasse-Einheiten und gegen Südosten entlang des Bodensees nehmen die Verweilzeiten kontinuierlich zu und weisen hier auf Glazialwässer einer früh- bis mittel-pleistozänen Eiszeit hin. Dabei können Mischungen von älteren kaltzeitlichen oder warmzeitlichen Komponenten mit jüngeren kaltzeitlichen Komponenten nicht ausgeschlossen werden (z.B. Friedrichshafen).

Im süddeutschen Molassebecken (*östliche Provinz*) lässt sich mit dem verfügbaren Datensatz nur beschränkt eine in Fliessrichtung homogene hydrochemische Entwicklung erkennen, welche in den verschiedenen Molasse-Einheiten regional verfolgbar wäre. Generell zeichnet sich aber in der OSM und OMM eine ähnliche Entwicklung von Ca-Mg-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Frischwässern im Norden zu schwach mineralisierten Na-HCO₃-Typ und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern gegen Süden bis hin zu Na-Cl-Typ Grundwässern in der USM ab. Dabei treten im Übergangsbereich innerhalb der OMM und USM die unterschiedlichen Wassertypen parallel zur Umstellung auf kaltzeitliche Bildungsbedingungen auf, und es liegen Mischwassersysteme vor.

Malm-Aquifer und Effinger Schichten

Im Untersuchungsgebiet wird der Malm-Aquifer generell durch die verkarsteten und geklüfteten marinen Karbonatabfolgen des Oberen Malms vom Tithonien bis oberem Oxfordien gebildet, während die ebenfalls marinen Kalkbank- und Mergelabfolgen des unteren Oxfordien die hydrogeologische Einheit der Effinger Schichten (heute lithostratigraphisch Effingen-Member der Wildegg-Formation) darstellen. Letztere bilden mehrheitlich einen Aquitard im Liegenden des eigentlichen Malm-Aquifers und sind nur lokal, v.a. oberflächennah im Bereich von mächtigeren Kalkbankabfolgen, wasserführend. Sofern nicht durch die terrestrischen Bohnerztone des Siderolithikums abgetrennt, ist der Malm-Aquifer mit den Molasse-Einheiten im Hangenden hydraulisch verbunden.

Die Grundwasserführung und -zusammensetzung im Malm-Aquifer der Nordschweiz südlich des Rheins unterscheidet sich aufgrund der geologischen Verhältnisse und paläo-hydrogeologischen Entwicklung stark von derjenigen im süddeutschen Raum inklusive der Region Schaffhausen. Im süddeutschen Raum erlaubten die grossen Aufschlussflächen in der Schwäbischen Alb seit der Kreide eine grossflächige Direktinfiltration und führten zu einer ausgeprägten Verkarstung (Paläokarst). Unterstützt durch das schon etablierte Entwässerungssystem Alpenrhein – Donau wurde diese Verkarstung während des Pleistozäns nochmals verstärkt (Verschiebung Wasserscheide Donau-Rhein Richtung Osten und damit verbundene Absenkung des Vorflutniveaus). Im Raum Nordschweiz fehlen solche grossen Aufschlussflächen für Direktinfiltration wegen einer durchgehenden Abdichtung durch tonreiche Molasse-Einheiten. Zudem lag diese Region bis ins mittlere Pleistozän zwischen den aktiven, grossräumigen Entwässerungssystemen im Osten (Alpenrhein – Donau) und Westen (Aare – Doubs bzw. Aare – Rhein), es herrschten wenig dynamische, lokale Entwässerungssysteme vor und die einmal erstellte Paläoverkarstung wurde während des Pleistozäns ungleich schwächer aktiviert.

Die Anzahl vorhandener Daten von Grundwässern aus dem Malm-Aquifer widerspiegeln diese regional unterschiedliche Grundwasserführung. So stammen die verfügbaren Daten vorwiegend aus dem süddeutschen Molassebecken und dem Hegau – Bodensee-Graben und sind westlich davon stark limitiert. Für die Effinger Schichten beschränken sich die Daten vollständig auf oberflächennahe Vorkommen im Raum Aarau – Olten.

Oberflächennahe Grundwässer im Malm-Aquifer sind überregional vorwiegend gering mineralisierte Frischwässer (TDS $\approx 240 - 920$ mg/L) und generell vom vereinfachten, chemischen Ca-HCO₃-Typ. Die Grundwässer sind pH-neutral bis leicht alkalisch (pH 7.0 – 8.1) mit einem noch durch Bodenluft geprägten, gegenüber Luft meist deutlich erhöhten CO₂-Partialdruck. Die Grundwässer zeigen eine limitierte Sauerstoffzehrung und oxidierende Bedingungen an und weisen eine mehrheitlich durch Calcitlösung geprägte geochemische Entwicklungsstufe auf. Eine gegenüber dem Mittel erhöhte Mineralisation ist meist auf anthropogene Einflüsse zurückzuführen. Vielerorts weist die Systematik der C- und Sr-Isotope auf einen Einfluss von den darüber liegenden tertiären hydrogeologischen Einheiten hin. Die Ca-HCO₃-Typ Grundwässer im Malm-Aquifer sind meteorischen Ursprungs, unter heutigen Klimabedingungen infiltriert und haben mittlere Verweilzeiten im Untergrund von typischerweise einigen Monaten bis wenigen Jahrzehnten.

Tiefe Grundwässer im Malm-Aquifer weisen bezüglich ihres Auftretens in der Nordschweiz, im Gebiet des Hegau – Bodensee-Grabens, im süddeutschen Molassebecken und östlich davon eine unterschiedliche Variabilität bezüglich Mineralisation, Verweilzeit und Mischungskomponenten auf.

Im schweizerischen Molassebecken der Nordschweiz (westliche Provinz, "Malm südlich Rhein -Bodensee" und "Randzone Tiefer Karst") sind Tiefengrundwässer im Malm-Aquifer von je einer Lokalität mit gering mineralisierten Ca-HCO₃-Typ (Aarau, TDS ≈ 538 mg/L) und Na-HCO₃-Typ (Lottstetten-Nack, TDS ≈ 956 mg/L) Grundwässern bekannt und von fünf Lokalitäten mit stark mineralisierten bis salinen Na-Cl-Typ Grundwässern (Benken, Berlingen, Eglisau, Oftringen, Weiach; TDS $\approx 3.6 - 10.2$ g/L). Die Ca-HCO₃- und Na-HCO₃-Typ Grundwässer sind pH-neutral und haben einen CO₂-Partialdruck deutlich über demjenigen von Luft. Das aus der Randzone des Tiefen Karsts stammende Na-HCO3-Typ Grundwasser von Lottstetten-Nack weist eine eigenständige Entwicklung auf. Die Grundwasserzusammensetzung wird dabei durch das Angleichen an das chemische und isotopische Gleichgewicht mit dem Aquifergestein, ausgeprägten Kationenaustausch und Sulfatreduktion bestimmt. Das Grundwasser besteht aus einer während des Holozäns warmzeitlich infiltrierten Hauptkomponente, einer untergeordneten kaltzeitlichen Komponente und einem sehr geringen, ursprünglich marinen Anteil. Die mittlere Verweilzeit des Grundwassers von Lottstetten-Nack beträgt ca. 7'000 bis > 12'000 Jahre. In den weiter südlich auftretenden, salinen Na-Cl-Typ Tiefengrundwässern wird die Zusammensetzung durch unterschiedlich grosse Anteile einer marinen Komponente von nicht weiter bestimmbarer Herkunft geprägt, wobei die Mineralisation aber immer unterhalb derjenigen von Meerwasser bleibt. Diese Grundwassermischungen haben pH-Werte zwischen 6.8 und 7.9 mit einem gegenüber Luft deutlich erhöhten CO2-Partialdruck, zeigen reduzierende Verhältnisse an und sind - soweit sich dies beurteilen lässt - im chemischen und isotopischen Gleichgewicht mit dem Aquifergestein. Charakteristisch sind die rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie liegenden δ¹⁸O/δ²H-Wertepaare, Gehalte von atmosphärischen ¹⁴C-Radioisotopen unterhalb der Nachweisgrenze und erhöhte ⁴He-Gehalte. Die Isotopen- und Edelgasuntersuchungen weisen auf eine vor-pleistozäne Bildung unter wärmeren klimatischen Bedingungen als den heutigen und somit auf sehr hohe Verweilzeiten hin. Einzig in der Na-Cl-Typ Grundwassermischung von Weiach kann eine frühpleistozäne kaltzeitliche Komponente nicht ganz ausgeschlossen werden.

Im Hegau - Bodensee-Graben (mittlere Provinz, "Offener und Tiefer Karst") liegen die tiefen Grundwässer im Malm auf kleinem Raum als CaHCO3-, Ca-Mg-HCO3-, Na-HCO3- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Wässer von unterschiedlicher Infiltrationsgeschichte und Verweilzeit vor. Mit Ausnahme des Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwassers von Singen (TDS = 1'243 mg/L) handelt es sich bei allen Grundwässern um Frischwässer (TDS < 1'000 mg/L). Die pH-neutralen Grundwässer weisen gegenüber Luft einen deutlich erhöhten CO_2 -Partialdruck ($10^{-2.5} - 10^{-1.4}$ bar) auf und mit zunehmender Entwicklung wird das Milieu zunehmend reduzierend. Karbonatlösung verbunden mit zunehmendem Kationenaustausch und schliesslich Mischung mit höher mineralisierten Komponenten von ursprünglich marinem und/oder brackischem Ursprung sind die wichtigsten Entwicklungsstufen. Über den Na-HCO3-Kationenaustauschtyp zu den Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Mischwassertypen nähern sich die Grundwässer neben dem allseits vorhandenen Gleichgewicht mit Calcit auch denjenigen von Dolomit, Quarz, Baryt und Fluorit an. Von den CaHCO₃- bis zu den Na-HCO₃-Typ Grundwässern zeigen spezifische chemische Parameter (z.B. SO₄-Gehalte) und Isotopensignaturen (z.B. ⁸⁷Sr /⁸⁶Sr, Sulfatisotope) den Einfluss der hangenden Molasse-Einheiten und deren Porenwässer an. Das Gleichgewicht mit der Isotopenzusammensetzung des Aquifergesteins ist erst in den Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern angezeigt. Von den Ca-HCO₃- bis zu den Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern nimmt gegen Süden der Anteil

einer kaltzeitlich infiltrierten, durch Kationenaustausch geprägten meteorischen Komponente generell zu und ist in den Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässern dominierend. Dabei variieren die Anteile von höher mineralisierten Cl-reichen Wässern besonders im Raum Tuttlingen – Singen – Konstanz auf kleinem Raum. Zusammen mit den Variationen in anderen hydrochemischen (z.B. SO₄-Gehalte) und isotopischen (z.B. ³⁹Ar, ¹⁴C, ³He, ⁴He) Parametern zeigt dies komplexe Fliessverhältnisse an. In den Mischungen der warmzeitlich infiltrierten, holozänen Ca-HCO₃- und Ca-Mg-HCO₃-Typ Grundwässern variieren die Verweilzeiten von mehreren Jahren bis Jahrzehnten für die junge Komponente, über mehrere Jahrhunderte für die mittlere Komponente, zu mehreren Jahrtausenden für die alte Komponente. Für die Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer ergeben die niedrigen $\delta^{18}O/\delta^{2}$ H-Werte und Edelgastemperaturen für die Hauptkomponente eine Infiltration während einer kaltzeitlichen Klimaperiode während der letzten Glazialzeit (Birrfeld-Glazial). Das ¹⁴C-Modellalter dieser Malm-Grundwässer beträgt > 11'700 Jahre, was mit dem kürzlich erhobenen ⁸¹Kr-Modellalter von < 20'000 Jahren für das Na-HCO₃-Typ Grundwasser aus der Thermalwasserbohrung Überlingen (Heidinger et al. 2019) im Einklang ist.

Im süddeutschen Molassebecken (östliche Provinz, "Offener und Tiefer Karst") zeigt sich entlang verschiedener Fliesspfade vom "Offenen Karst" in der Schwäbischen Alb in süd-südöstlicher Richtung über die Donau hinweg in den "Tiefen Karst" eine ähnliche Entwicklung von Ca-HCO3-, Ca-Mg-HCO3-, Na-HCO3- zu Na-[HCO3/SO4/Cl]-Typ Grundwässern wie im Gebiet des Hegau -Bodensee-Grabens. Auch diese Grundwässer liegen vorwiegen als Frischwässer vor (TDS ≈ 400 – 1'020 mg/L). Daten über stark mineralisierte Na-Cl-Typ Grundwässer wie im schweizerischen Molassebecken liegen hier nicht vor. Die geochemische Entwicklung dieser Grundwässer ist vergleichbar mit derjenigen im Hegau - Bodensee-Graben, ausser dass die Infiltration durch den "Offenen Karst" mehrheitlich direkt erfolgt, und es fehlen Anzeichen für signifikante Zuflüsse aus den Molasse-Einheiten über dem "Tiefen Karst". Als Folge davon erreicht die Zirkulation der warmzeitlichen, holozänen Ca-Mg-HCO3-Typ Grundwässer grössere Tiefenlagen und weist allgemein auf grössere mittlere Verweilzeiten und auf eine in der Tiefe nachlassende Dynamik hin. Der Wechsel zum Na-HCO₃-Typ deutet – angezeigt durch die hier durchweg niedrigen $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Werte und Edelgastemperaturen – auf eine Infiltration unter kaltzeitlichen Klimabedingungen hin. Gleiches gilt für die Hauptkomponente im einzigen Na-[HCO3/SO4/Cl]-Typ Grundwasser von Bad Waldsee, wo nun auch eine geringe marine Komponente vorhanden ist. Die mittlere Verweilzeit dieser Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer beträgt > 11'700 Jahre, und die Infiltration während der letzten Glazialzeit (Birrfeld-Glazial) wird durch die kürzlich erhobenen ⁸¹Kr-Modellalter von 72'000 und 40'000 Jahren für Grundwässer der Lokalitäten Aulendorf und Biberach bestätigt (Heidinger et al. 2019).

Aus der hydrogeologischen Einheit der Effinger Schichten sind nur vereinzelte Grundwasserdaten aus dem Faltenjura und dem schweizerischen Molassebecken im Südwesten des Untersuchungsgebiets vorhanden. Oberflächennahe Quellwässer (TDS $\approx 500 - 600 \text{ mg/L}$) sind vom generellen Ca-HCO₃-Typ, pH-neutral und weisen einen noch stark von der Bodenzone geprägten, hohen CO₂-Partialdruck auf. Die Frischwässer sind oxidierend und im Gleichgewicht mit Calcit aber untersättigt an allen anderen Mineralphasen. Sie sind unter heutigen Bedingungen infiltriert und weisen eine mittlere Verweilzeit von < 5 Jahren auf. Bei den Tiefengrundwässer aus den Effinger Schichten handelt es sich um Na-HCO₃-Typ Frischwasser (TDS = 790 mg/L), schwach mineralisiertes Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer mit erhöhtem SO₄-Gehalt (TDS = 1'216 mg/L) sowie saline Na-Cl-Typ Grundwässer (TDS $\approx 12'800 - 18'600 \text{ mg/L})$. Die Na-HCO₃- und Na-[HCO₃/SO₄/Cl]-Typ Grundwässer sind pH-neutral bis schwach basisch und stehen im Gleichgewicht mit Calcit und Dolomit. Sie entwickelten sich mehrheitlich durch Karbonatlösung, Kationenaustausch und zunehmender Mischung mit einer brackisch-marinen Komponente. Die Hauptkomponente in den Mischwässern ist warmzeitlichen, holozänen Ursprungs. Daneben treten untergeordnet eine kaltzeitliche, meteorische Komponente und eine vor-pleistozäne, brackisch-marine Komponente auf. Die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer sind charakterisiert durch deutlich erhöhte I- und SO₄-Gehalte und brackisch-marin geprägte Ionenverhältnisse. Die Grundwässer sind leicht basisch und scheinen sich dem chemischen Gleichgewicht mit dem Aquifergestein weitgehend genähert zu haben. Die $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Isotopensignatur des Na-Cl-Typ Grundwassers von Küttigen kommt rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie auf einer Mischungslinie zwischen den salinen Na-Cl-Typ Grundwässern aus dem schweizerischen Malm-Aquifer und warmzeitlich infiltriertem meteorischem Wasser zu liegen. In Absenz anderer Isotopendaten weist dies auf eine sehr lange mittlere Verweilzeit hin. Ähnliches dürfte für das Na-Cl-Typ Grundwasser der Jodquelle von Möriken zutreffen, wo keine Isotopendaten vorliegen.

Hauptrogenstein-Aquifer

In der hydrogeologischen Einheit Hauptrogenstein-Aquifer ist der Hauptrogenstein nur in seiner kalkigen Fazies im Westen des Untersuchungsgebiets als lokaler Kluft-Aquifer vorhanden. Hydrogeologisch werden hier zum Hauptrogenstein-Aquifer auch die Birmenstorfer Schichten (Basis der Wildegg-Formation, vgl. Kap. 3.3) gezählt, welche im Faltenjura einen gering mächtigen, verkarsteten Aquifer bilden können.

Grundwasserdaten aus dem Hauptrogenstein und den Birmenstorfer Schichten liegen nur aus der Nordschweiz aus dem Molassebecken und Faltenjura westlich des unteren Aaretals vor. In den weiter östlich dominierenden tonreichen Lithologien ('Brauner Dogger') konnte bisher nur in der Wedelsandstein-Formation der Geothermiebohrung Schlattingen-1 Grundwasser beprobt werden. Aufgrund der geringen Durchlässigkeit ist diese Probe aber stark kontaminiert und erlaubt nur qualitative Aussagen.

Oberflächennahe Grundwässer aus dem Hauptrogenstein-Aquifer sind typischerweise Frischwässer (TDS $\approx 330 - 570$ mg/L) von den generellen Ca-HCO₃-, Ca-Mg-HCO₃- und Ca-HCO₃-SO₄-Typen. Sie sind mehrheitlich pH-neutral, oxidierend und haben oft Anzeichen von anthropogenem Einfluss (z.B. erhöhte NO₃-Gehalte). Bei einem noch von der Bodenzone geprägten hohen CO₂-Partialdruck sind diese Grundwässer im Gleichgewicht mit Calcit, aber untersättigt an allen anderen Mineralphasen. Karbonatlösung und Oxidation von Sulfiden (Pyrit) sind dabei die wichtigsten Interaktionen mit dem Aquifergestein. Die Grundwässer sind unter heutigen Bedingungen infiltriert und weisen – wo bestimmbar – mittlere Verweilzeiten im Bereich von wenigen Monaten bis < 10 Jahren auf.

Tiefe Grundwässer aus dem Hauptrogenstein liegen nur aus Tunneln und Bohrungen im Faltenjura vor. Es handelt sich um Frischwässer (TDS $\approx 320 - 800$ mg/L) von den generellen Ca-HCO₃-, Ca-HCO₃-SO₄- und Na-HCO₃-Typen. Die Frischwässer sind pH-neutral, mit von der Bodenzone geprägten, hohen CO₂-Partialdrücken und teilweise noch oxidierend. Die Frischwässer stehen im Gleichgewicht mit Calcit und das Na-HCO₃-Typ Grundwasser auch mit Dolomit. Auch hier sind Karbonatlösung und Oxidation von Sulfiden (Pyrit) die dominierenden Prozesse, wobei Kationenaustausch dann auch zu Na-HCO₃-Typ Grundwässern führt. Die Grundwässer sind meteorischen Ursprungs, unter rezenten Bedingungen infiltriert und weisen aufgrund ihrer hohen ³H-Gehalte mittlere Verweilzeiten von wenigen Jahren auf. Mit Eindringtiefen von bis zu 230 m u.GOK verdeutlichen diese rezenten Frischwässer den Charakter des Hauptrogensteins als Karst- und Kluft-Aquifer.

Tiefe Grundwässer aus den Birmenstorfer Schichten liegen nur aus dem Molassebecken vor. Dabei handelt es sich um ein Ca-Mg-HCO₃-Typ Frischwasser (EWS Aarau, TDS \approx 490 mg/L) und ein salines Na-Cl-Typ Grundwasser (Gösgen, TDS \approx 10'600 mg/L). Beide Grundwässer sind pH-neutral, schwach oxidierend bis reduzierend und stehen im Gleichgewicht mit dem Gesteinskarbonat. Das Na-Cl-Typ Grundwasser ist im oder nahe dem chemischen und isotopischen Gleichgewicht mit dem gesamten Aquifergestein. Das Ca-HCO₃-Typ Grundwasser ist meteorischen Ursprungs und weist auf eine Infiltration unter heutigen Klimabedingungen hin. Beim Na-Cl-Typ Grundwasser handelt es sich um eine Mischung aus mindestens zwei Komponenten, einer meteorischen und einer brackisch-marinen Komponente. Die NaCl-Komponente (> 90 %) weist dabei entsprechend den Isotopendaten auf eine sehr lange, vor-pleistozäne mittlere Verweilzeit hin. Die geochemische Entwicklungsstufe und Isotopensignaturen weisen auf eine gewisse Verwandtschaft mit den salinen Na-Cl-Typ Wässern der darüber liegenden hydrogeologischen Einheiten (Malm-Aquifer, Effinger Schichten) hin.

Lias

Von Westen nach Osten auftretende Fazieswechsel in den Gesteinen der Staffelegg-Formation verändern die hydraulischen Eigenschaften der von einem mehrheitlichen Aquitard im Westen zu einem lokalen Aquifer ungefähr vom Hegau – Bodensee-Graben an ostwärts. Eine regionale Grundwasserführung ist v.a. aus dem Lias- α -Sandstein (Angulaten-Schichten) im Osten des Untersuchungsgebiets bekannt. Nur vereinzelt und lokal sind Grundwasservorkommen in den Kalken des Unteren Lias (Lias α 3, Gryphäenkalk, Arietenkalk) bekannt.

Grundwasserdaten aus sind limitiert auf ein oberflächennahes Vorkommen und einige tiefe Vorkommen in Erdöl-Prospektionsbohrungen, wobei sich letztere im Gebiet des Hegau – Bodensee-Grabens (Berlingen, Dingelsdorf) und etwas östlich davon im süddeutschen Molassebecken befinden.

Das oberflächennahe Grundwasser aus dem Lias des Faltenjuras (Küttigen) ist ein meteorisches Frischwasser vom generellen Ca-Mg-HCO₃-Typ (TDS ≈ 640 mg/L). Das Frischwasser ist pH-neutral, hat einen von der Bodenzone geprägten hohen CO₂-Partialdruck und ist oxidierend. Das Grundwasser ist unter heutigen Klimabedingungen infiltriert und weist eine mittlere Verweilzeit von wenigen Jahren auf.

Tiefe Grundwässer aus dem Lias sind hauptsächlich vom Na-Cl-Typ und aus dem östlichen Molassebecken bekannt. Die Grundwässer sind salin bis hoch-salin (TDS $\approx 18.5 - 46.3$ g/L) und Mineralisation und Cl-Gehalt zeigen eine deutliche Abhängigkeit von der Entnahmetiefe. In einigen dieser Lias-Grundwässer übersteigt die Mineralisation diejenige von Meerwasser. Obwohl eine Meerwasser-ähnliche Komponente in den Grundwässern angezeigt ist, können die zu solchen Mineralisationen führenden Prozesse aufgrund der limitierten Datensätze nicht weiter bestimmt werden. Die Zusammensetzung der salinen und hoch-salinen Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer lässt aber vermuten, dass hier sehr weit in die geologische Vergangenheit zurückreichende Prozesse inklusive der multiplen Versenkung der Sedimente, dem diffusiven Austausch mit den Nebengesteinen und möglichen Einflüssen von Salzlösung ihre Spuren hinterlassen haben. Die Grundwässer dürften demnach sehr lange mittlere Verweilzeiten im Bereich von Millionen von Jahren aufweisen.

Keuper-Aquifer

Die hydrogeologische Einheit Keuper-Aquifer umfasst die wasserführenden Einheiten des ehemals Oberen Keupers und Oberen Mittelkeupers (heute Klettgau-Formation). Die wichtigsten Grundwasserleiter in diesen mehrheitlich kontinentalen, fluvio-lakustrinen und evaporitischen Ablagerungen sind die Stubensandstein-Formation (Seebi-Member), Gansinger Dolomit (Gansingen-Member) und der Schilfsandstein (Ergolz-Member). Östlich einer Linie Schaffhausen – Kloten und westlich von Olten sind auch die flachmarinen Sandsteine des Rhäts (Belchen-Member) von gewisser hydraulischer Bedeutung. Im Bodenseegebiet ist das Äquivalent
des Gansinger Dolomits sandig ausgebildet (Berlingen-Member). In Oberflächennähe kann auch der Gipskeuper (Bänkerjoch-Formation) lokal als Kluft- und Karstgrundwasserleiter auftreten.

Oberflächennahe Grundwässer aus den Lithologien des Keuper-Aquifers sind aus dem Falten und Tafeljura mehrheitlich von Mineralwasserquellen aus dem Gipskeuper vorhanden. Tiefe Grundwässer sind aus dem Tafeljura (Beznau, Riniken), dem schweizerischen Molassebecken (Benken, Berlingen, Pfaffnau) und aus dem süddeutschen Molassebecken östlich des Hegau – Bodensee-Grabens aus Erdöl-Prospektionsbohrungen vorhanden.

Charakteristisch für Grundwässer aus dem Keuper-Aqufer ist die unabhängig von der Entnahmetiefe schon nach kurzer Verweilzeit erreichte hohe Mineralisation, welche durch Reaktionen der Dedolomitisierung, d.h. der gleichzeitigen Lösung von Karbonat- und Evaporitmineralen (Gips, Anhydrit), verursacht wird. Kationenaustausch und – mit zunehmender Verweilzeit und Tiefe – Lösung von Silikatmineralen, Austausch mit marinen Porenwässern in umgebenden gering durchlässigen Einheiten und lokal Salzlösung sind weitere prägende Reaktionen. Damit unterscheiden sich Keuper-Grundwässer deutlich von Grundwässern, welche sich in rein karbonatischen oder siliziklastischen Gesteinen entwickelt haben.

Oberflächennah treten im Keuper-Aquifer im Tafel- und Faltenjura vorwiegend schwach mineralisierte Grundwässer vom generellen Ca-SO₄-HCO₃- und Ca-SO₄-Typ auf (TDS $\approx 1.3 - 2.6$ g/L). Abhängig von der Entwicklungsstufe sind die Grundwässer pH-neutral bis leicht basisch und haben einen gegenüber Luft stark erhöhten CO₂-Partialdruck. Sie sind im Gleichgewicht mit Calcit, teilweise auch schon mit Gips, Cölestin, Baryt und Quarz, aber noch untersättigt an Dolomit. Die meisten oberflächennahen Grundwässer weisen oxidierende Redoxbedingungen auf. In subthermalen Gipsquellen (z.B. Lostorf) kann die Sauerstoffzehrung aber schon vollständig sein und es liegen reduzierende Verhältnisse vor. Die untersuchten Grundwässer sind alle unter heutigen Klimabedingungen infiltriert und weisen mittlere Verweilzeiten im Untergrund von einigen Monaten bis wenigen Jahren auf.

Tiefengrundwässer im Keuper-Aquifer ändern sich mit zunehmender Verweilzeit vom generellen Ca-SO₄- zu Na-SO₄- und Na-SO₄-Cl-Typen. Auf einem limitierten Datensatz beruhend, ergibt sich eine regionale Abhängigkeit in der Entwicklung dieser Grundwässer. Im Tafeljura (Beznau, Riniken) zeigen die salinen Na-SO₄-Cl-Typ Grundwässer (TDS $\approx 14.6 - 15.5$ g/L), neutrale pH-Werte mit korrespondierenden hohen CO₂-Partialdrücken ($\approx 10^{-2.1}$ bar) und reduzierenden Redoxpotenzialen. Sie sind mit Calcit, Dolomit, Cölestin, Baryt, Quarz und Gips im Gleichgewicht und nahe demjenigen mit Anhydrit. Die erhöhte NaCl-Mineralisation geht auf Kationenaustausch parallel mit einer Erhöhung der Gehalte von Na und Cl und Verschiebung verschiedener Ionenverhältnisse durch Salzlösung und/oder Austausch mit marinen Porenwässern in umgebenden gering durchlässigen Einheiten zurück. Aufgrund der Isotopen- und Edelgasdaten ist die Hauptkomponente unter deutlich wärmeren, vor-pleistozänen Bedingungen infiltriert. Einflüsse von kaltzeitlichen Komponenten sind nicht ersichtlich.

Im distalen Molassebecken (Benken) liegt ein nur durch Kationenaustausch und Austausch mit marinen Porenwässern verändertes Na-SO₄-Typ Grundwasser (TDS ≈ 10.0 g/L) vor. Dieses ist pH-neutral mit einem korrespondierenden hohen CO₂-Partialdruck ($\approx 10^{-1.5}$ bar), reduzierend und im Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit, Cölestin, Baryt und Quarz, aber untersättigt an Gips und Anhydrit. Dieses meteorische Grundwasser ist unter warmzeitlichen klimatischen Bedingungen infiltriert und weist keine Anzeichen einer kaltzeitlichen Komponente auf. Aufgrund der unter der Nachweisgrenze liegenden ³H- und ¹⁴C-Aktivitäten, dem hohen He-Gehalt, der hohen Mineralisation, den stabilen Isotopen von Wasser und der Edelgas-Infiltrationstemperatur kann eine mittlere Verweilzeit von minimal 25'000 Jahren und maximal ca. 2.6 Millionen Jahren, als die direkte Infiltration in den Keuper möglich wurde, abgeschätzt werden. Ausschliesslich im Molassebecken und v.a. in demjenigen Süddeutschlands finden sich in Tiefen unterhalb 1'000 m u.GOK saline bis hoch-saline Grundwässer vom Na-Cl-Typ (TDS $\approx 13.0 - 60.7$ g/L). Die Mineralisation von Meerwasser wird dabei sowohl im zentralen schweizerischen Molassebecken (Pfaffnau, Berlingen) als auch im angrenzenden süddeutschen Molassebecken (Fronhofen, Illmensee, Mühlingen) deutlich überstiegen. Aufgrund der chemischen Beschaffenheit (Cl-Gehalt, Ionenverhältnisse) ist die Mineralisation hauptsächlich auf Salzlösung und intensiven Austausch mit marinen Porenwässern in umgebenden gering durchlässigen Einheiten zurückzuführen. Ein Beitrag einer modifizierten Meerwasserkomponente kann aber aufgrund der lückenhaften Daten nicht ausgeschlossen werden. Die chemische Zusammensetzung und die wenigen Isotopendaten weisen für diese Grundwässer auf sehr lange mittlere Verweilzeiten im Untergrund und eine langzeitige, sicher vor-pleistozäne Isolation gegenüber oberflächennahen Zirkulationssystemen hin.

Muschelkalk-Aquifer

Die hydrogeologische Einheit des Muschelkalk-Aquifers umfasst überregional die karbonatischen Abfolgen des Oberen Muschelkalks (Trigonodus-Dolomit, Hauptmuschelkalk bzw. Plattenkalk, Trochitenkalk), welche heute als Schinznach-Formation bezeichnet werden. Mehr von regionaler bis lokaler Bedeutung sind die ebenfalls zum Muschelkalk-Aquifer gezählten Dolomite und Sandsteine der Lettenkohle des Unteren Keupers (heute Asp-Member der Schinznach-Formation) und der Dolomite der Anhydritgruppe des Mittleren Muschelkalks (heute Dolomitzone der Zeglingen-Formation). Im Hangenden wird der Muschelkalk-Aquifer durch den Gipskeuper (heute Bänkerjoch-Formation) begrenzt. Im Falten- und Tafeljura weist dieser lokal eine Verkarstung auf (Gipskarst). Im Liegenden wird die Begrenzung durch die Sulfatschichten und – wo vorhanden – dem Salzlager der Anhydritgruppe (heute Sulfatzone und Salzlager der Zeglingen-Formation) begrenzt.

Die grosse laterale Ausdehnung in faziell einheitlicher Ausbildung und Mächtigkeit der wasserführenden Lithologien hat ein ausgedehntes, zusammenhängendes Grundwassersystem zur Folge, welches seit Jahrhunderten für die Wasserwirtschaft (Thermal- und Mineralwässer, Wärmenutzung, Trink- und Brauchwasser) von regionaler Bedeutung ist. Die Bedeutung des Muschelkalk-Aquifers widerspiegelt sich in der grossen Anzahl an Daten von oberflächennahen (25 Lokalitäten) und tiefen (70 Lokalitäten) untersuchten Grundwasservorkommen innerhalb des Untersuchungsgebiets.

Die chemische Beschaffenheit der Muschelkalk-Grundwässer ist geprägt durch Reaktionen der De-Dolomitisierung, d.h. der gleichzeitigen Lösung von Evaporitmineralen (Gips, Anhydrit) und marinem Karbonat. Mit zunehmender Verweilzeit und Tiefe treten vermehrt Einflüsse von Salzlösung, Mischungen mit im Permokarbon und Kristallin generierten Komponenten und Austausch mit Meerwasser-ähnlichen Komponenten, verbunden mit Kationenaustauschreaktionen auf. Wie die Keuper-Grundwässer unterscheiden sich auch die Muschelkalk-Grundwässer deutlich von solchen, welche sich in rein karbonatischen oder siliziklastischen Gesteinen entwickelt haben.

Oberflächennahe Grundwässer im Muschelkalk-Aquifer im Falten- und Tafeljura sind Ca-HCO₃-Typ Frischwässer (TDS $\approx 500 - 600$ mg/L), Frischwässer und schwach mineralisierte Wässer vom vereinfachten Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ (TDS $\approx 540 - 1'230$ mg/L) gefolgt von typischen schwach mineralisierten Ca-SO₄-Typ Grundwässern (TDS $\approx 1'380 - 2'500$ mg/L). Die Ca-HCO₃und Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwässer sind mit gegenüber Luft erhöhten CO₂-Partialdrücken pH-neutral und meist noch oxidierend oder leicht reduzierend. Sie sind im Gleichgewicht mit Calcit, Baryt und Quarz, aber untersättigt an Dolomit, Gips, Anhydrit und Cölestin. Die Ca-SO₄-Typ Grundwässer weisen bei teilweise leicht sauren pH-Werten (6.6 – 7.1) gegenüber Luft stark erhöhte CO₂-Partialdrücke auf und die Sauerstoffzehrung ist fortgeschritten bis vollständig. Sie sind im Gleichgewicht mit Calcit, Baryt und Quarz, teilweise auch mit Gips und Cölestin, aber noch untersättigt an Dolomit. Vereinzelt treten im Falten- und Tafeljura auch durch Salzlösung beeinflusste, schwach mineralisierte oberflächennahe Na-Cl-Typ Grundwässer (TDS \approx 1'610 – 2'150 mg/L; z.B. Bad Lostorf) auf. Ausser den erhöhten Na- und Cl-Gehalten zeigen diese Na-Cl-Typ Grundwässer die gleichen Charakteristika bezüglich chemischer Beschaffenheit und Mineralsättigung wie diejenigen vom Ca-SO₄-Typ. Alle untersuchten oberflächennahen Grundwässer aus dem Muschelkalk-Aquifer sind unter heutigen Klimabedingungen infiltriert und weisen mittlere Verweilzeiten von einigen Monaten bis wenigen Jahren und selten bis einigen Jahrzehnten auf.

Tiefengrundwässer im Muschelkalk-Aquifer zeigen eine grosse Variabilität in chemischer Beschaffenheit und Verweilzeit und stellen zunehmend Mischungen von Komponenten unterschiedlicher Herkunft dar. Unterschiede zeigen sich in Abhängigkeit der geographischen Lage (Faltenjura, Tafeljura, Molassebecken), verbunden mit der Art der zunehmenden NaCl-Mineralisation (Salzlösung, Mischung, Austausch mit Porenwasser in gering durchlässigen Einheiten).

Keine deutliche geographische Abhängigkeit zeigen die wenig entwickelten Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Tiefengrundwässer, welche den oberflächennahen Grundwässern des gleichen Typs in ihrer chemischen Charakteristik ähnlich sind (TDS $\approx 710 - 1'110 \text{ mg/L}, \text{pH} = 6.8 - 7.1,$ CO_2 -Partialdruck $10^{-1.7} - 10^{-1.3}$ bar, $Eh_{SHE} = -8$ bis +410 mV). Die Grundwässer sind im Gleichgewicht mit Calcit, Baryt und Quarz, nahe demjenigen von Dolomit, aber untersättigt an Gips, Anhydrit und Cölestin. Die Grundwässer haben sich im Muschelkalk-Aquifer selbst ohne sichtbaren Einfluss anderer Lithologien oder Tiefengrundwässer entwickelt. Die Mehrzahl dieser Grundwässer stellt Mischungen zwischen einer im Holozän unter heutigen Bedingungen infiltrierten, rezenten und älteren Komponenten dar, wobei die mittleren Verweilzeiten je nach Lokalität zwischen einigen Hundert und mehreren Tausend Jahren variieren. Eine Ausnahme bildet das Grundwasser von Siblingen im nordöstlichen Tafeljura, wo auch eine kaltzeitlich infiltrierte Komponente angezeigt wird. Sowohl im Falten- als auch im Tafeljura werden solche Grundwässer bis in Tiefen von rund 300 - 600 m u.GOK angetroffen (z.B. Hauensteinbasistunnel, Bad Lostorf, Frenkendorf, Magden). Wahrscheinlich verursacht durch die künstliche Entwässerung finden sich im Faltenjura in Tunneln auch Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Tiefengrundwässer bis in Tiefen von rund 400 m u.GOK mit mittleren Verweilzeiten von Monaten bis wenigen Jahren.

Im Faltenjura sind weiter entwickelte bzw. stärker durch Mischungen geprägte Tiefengrundwässer der generellen Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typen weit verbreitet, während Na-Cl-Typ Grundwässer fehlen. Die Ca-SO₄-Typ Grundwässer sind schwach mineralisiert (TDS $\approx 920 - 2'490 \text{ mg/L}$) und weisen eine ähnliche chemische Charakteristik auf (pH ≈ 6.7 , CO₂-Partialdruck $\approx 10^{-1.4}$ bar, leicht reduzierend), wie die oberflächenahen Grundwässer vom gleichen Typ. Die Grundwässer sind im Gleichgewicht mit Calcit, Baryt und Quarz und nähern sich zunehmend demjenigen mit Dolomit, Gips, Anhydrit und Cölestin an. Die leicht erhöhten Cl-Gehalte (bis 44 mg/L) weisen auf eine beschränkte Beimengung von altem Porenwasser aus umliegenden Lithologien hin. Die Hauptkomponente dieser Ca-SO₄-Typ Grundwässer entwickelte sich in den Lithologien des Muschelkalk-Aquifers, ist unter heutigen Klimabedingungen während des Holozäns infiltriert und weist eine mittlere Verweilzeit im Bereich von mehreren Hundert bis wenigen Tausend Jahren auf.

Im Faltenjura werden die weiter entwickelten Na-SO₄-Typ Tiefengrundwässer durch die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden und Schinznach-Bad repräsentiert. Die stark mineralisierten Na-SO₄-Typ Thermalwässer von Baden/Ennetbaden (TDS $\approx 4'260 - 4'650$ mg/L, T = 46.8 ± 0.8 °C) weisen saure pH-Werte (6.1 – 6.3) auf und sind durch vergleichsweise hohe Gehalte an z.B. K, Li, I, B und charakteristischen Ionenverhältnissen, erhöhte Gasgehalte (CH₄, H₂S, N₂,

 CO_2 -Partialdruck von $10^{-0.8}$ bis $10^{-0.4}$ bar) und reduzierende Verhältnisse charakterisiert. Sie sind im Gleichgewicht mit Calcit, mehrheitlich auch mit Dolomit und Fluorit, übersättigt an Baryt und Quarz, aber untersättigt an Gips, Anhydrit und Cölestin. Charakteristisch sind die unterhalb der Globalen Meteorischen Wasserlinie (GWML) liegenden $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Wertepaare und die hohen Gehalte an im Untergrund produzierten Edelgasen. Aufgrund der Mineralisation, gelösten Gase und Isotopenzusammensetzungen stellen die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden eine Mischung aus einer autochthonen Hauptkomponente, unterschiedlichen Anteilen einer Komponente aus dem Kristallin (⁴He, ³⁹Ar, ⁴⁰Ar, Temperatur) und dem Permokarbon (NaCl-Mineralisation aufgrund von Ionen – Chlorid-Verhältnissen, gelöste Gase wie CO₂, CH₄, H₂S, N₂, N₂/Ar) und einer beim Aufstieg in Oberflächennähe zugemischten jungen, lokalen Komponente (ca. 5 -10 %) dar. Gleiches trifft für die schwach mineralisierten Thermalwässer von Schinznach-Bad zu $(TDS \approx 1'740 - 2'680 \text{ mg/L}, T = 28.5 - 43.4 \text{ °C})$. Die gegenüber den Thermalwässern von Baden/ Ennetbaden niedrigere Mineralisation und andere Altersstruktur wird dabei der stärkeren Mischung mit jungen Grundwässern (ca. 40 - 50 %) während des Aufstiegs zugeschrieben. In diesen Thermalwässern kann der kristallinen Komponente eine mittlere Verweilzeit von > 25'000 Jahren zugeschrieben werden. Charakteristisch für alle Thermalwässer entlang der Jura-Hauptüberschiebung (d.h. inkl. Bad Lostorf) sind - unter Berücksichtigung der Verdünnung - die erhöhten Gehalte an gelösten Gasen (v.a. CH4, H2S) und radiogenen Edelgasen (v.a. ³⁹Ar, ⁴He).

Im Tafeljura treten unterschiedlich stark mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwässer auf. Schwach mineralisierte Grundwässer (TDS \approx 1'115 – 2'160 mg/L) sind pH-neutral bis leicht sauer, zeigen einen erhöhten CO₂-Partialdruck und sind meist schwach reduzierend. Die Grundwässer haben sich mehrheitlich im Muschelkalk-Aquifer selbst entwickelt, sind im Gleichgewicht mit Calcit, Baryt und Ouarz und nähern sich zunehmend demjenigen mit Dolomit, Gips, Anhydrit, Fluorit und Cölestin an. Im Tafeljura westlich der Sissle handelt es sich mehrheitlich um Mischungen von unter heutigem Klima im Holozän infiltriertem, jungem und älterem Grundwasser mit mittleren Verweilzeiten von meist mehreren Hundert bis mehreren Tausend Jahren. Lokal sind auch komplexere Drei-Komponenten Mischungen mit einer zusätzlichen im Perm (Rotliegend) generierten alten NaCl-Komponente vorhanden (z.B. Pratteln). Im nordöstlichen Tafeljura in Tuttlingen finden sich ähnlich wie im Ca-[Mg]-[HCO₃/SO₄]-Typ Grundwasser von Siblingen auch im Ca-SO₄-Typ Grundwasser eine kaltzeitlich infiltrierte Komponente und zusätzlich Hinweise auf eine nicht unbedeutende Menge von nicht-krustalem He (Herkunft aus dem Erdmantel) aus der Hegau-Urach-Region. Eine andere Altersstruktur von autochthonen Muschelkalk-Grundwässern findet sich im Tafeljura rund um die Aare, wo neben einer jungen und älteren holozänen Komponente zusätzlich eine zwischeneiszeitlich warm-klimatisch infiltrierte, pleistozäne Komponente angezeigt ist (z.B. Leuggern). Stark mineralisierte Ca-SO₄-Typ Grundwässer $(TDS \approx 3'650 - 4'440 \text{ mg/L})$ sind leicht sauer und stehen nun auch im Gleichgewicht mit Gips, Cölestin und Fluorit. Die Ursache der Erhöhung der Mineralisation ist lokal unterschiedlich und kann entweder einer im Perm (Rotliegend) generierten alten NaCl-Komponente (Itingen) oder einer im Buntsandstein und dem kristallinen Grundgebirge generierten Komponente (Bad Zurzach) zugeschrieben werden.

Tiefe Na-SO₄-Typ Grundwässer (Beznau, Böttstein) im Tafeljura sind niedriger temperiert als die Thermalwässer von Baden/Ennetbaden (T ≈ 20 °C), bleiben aber stark mineralisiert und weisen eine höhere Mineralisation (TDS $\approx 6'380 - 6'530$ mg/L) auf als die Thermalwässer im Faltenjura. Die leicht sauren Grundwässer mit hohen CO₂-Partialdrücken und reduzierenden Verhältnissen sind im Gleichgewicht mit Calcit, Gips, Cölestin, Fluorit, untersättigt an Dolomit und übersättigt an Baryt und Quarz. Beide Na-SO₄-Typ Grundwässer weisen auf eine Mischung einer mittel- bis früh-pleistozänen, kaltzeitlichen Hauptkomponente mit einer solchen oder älteren warmzeitlichen Komponente hin. Aufgrund der chemischen Beschaffenheit und der Isotopenzusammensetzung stammt eine dieser Komponenten aus dem Buntsandstein und/oder Kristallin ohne ersichtlichen Einfluss von Permokarbon. Im Tafeljura sind Na-Cl-Typ Tiefengrundwässer entweder stark mineralisiert oder salin. Im rezenten Grundwasser von Zeiningen (TDS \approx 7.5 g/L) mit einer mittleren Verweilzeit von Jahren bis Jahrzehnten wird die Mineralisation ausschliesslich durch Salzlösung geprägt. Im alten, salinen Grundwasser von Riniken (TDS \approx 14.5 g/L) scheint neben Salzlösung auch noch eine modifizierte Meerwasserkomponente zur Mineralisation beizutragen. Aufgrund der chemischen Beschaffenheit und der Isotopenzusammensetzung haben die Hauptkomponenten in diesem Grundwasser eine warmzeitliche früh- bis vor-pleistozäne Herkunft. Anzeichen einer kaltzeitlichen Komponente fehlen.

Im Molassebecken weisen die Ca-SO₄-Typ Grundwässer von Benken und Weiach die höchste Entwicklungsstufe dieses Wassertyps auf. Die stark mineralisierten Grundwässer (TDS $\approx 3.0 - 3.3$ g/L) zeigen saure pH-Werte mit erhöhtem CO₂-Partialdruck und reduzierende Verhältnisse an. Sie sind im Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit, Fluorit, nahe dem oder im Gleichgewicht mit Gips, Cölestin, Siderit und übersättigt an Baryt und Quarz und haben sich vor allem in den Lithologien des Muschelkalk-Aquifers entwickelt. Das Grundwasser von Benken zeigt eine Infiltration unter kaltzeitlichen Klimabedingungen während der letzten Glazialzeit im Pleistozän an. Ähnliches dürfte für das stark kontaminierte Grundwasser von Schlattingen-1 gelten. Das Grundwasser von Weiach stellt eine Mischung einer ebenfalls kaltzeitlich infiltrierten Hauptkomponente mit einer unter warmzeitlichen, zwischeneiszeitlichen Bedingungen infiltrierten pleistozänen Komponente dar. Chemische Beschaffenheit und Isotopenzusammensetzung sind konsistent mit einer Weiterentwicklung des Grundwassers von Benken zu demjenigen im westlichen Weiach.

Die Mineralisation der Na-Cl-Typ Grundwässer im zentralen Molassebecken erstreckt sich in einem grossen Bereich von salinen Grundwässern bis hin zu eigentlichen 'Brines' (TDS $\approx 15.3 - 115.2$ g/L). In Grundwässern unterhalb von ca. 1'500 m Tiefe übersteigt dabei sowohl die Mineralisation als auch der Chloridgehalt diejenigen von Meerwasser (z.B. Pfaffnau, Berlingen). Die Mineralisation dieser Grundwässer ist vorwiegend auf durch Salzlösung modifizierte Komponenten (Meerwasser, Grundwässer aus anderen hydrogeologischen Einheiten) zurückzuführen, wobei aufgrund der limitierten Daten keine Auskunft über die Herkunft dieser Komponenten gegeben werden kann. Alle diese Na-Cl-Typ Grundwässer im zentralen Molassebecken weisen eine sehr lange Verweilzeit und die Absenz einer pleistozänen Komponente auf.

Das am Rand des Molassebeckens gelegene, saline Na-Cl-Typ Grundwasser von Schafisheim (TDS ≈ 15.3 g/L) über dem mit Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch stellt demgegenüber eine Mischung einer alten NaCl-Komponente mit einer pleistozänen, kaltzeitlichen Komponente dar. Das Grundwasser hat einen sauren pH-Wert, einen erhöhtem CO₂-Partialdruck und weist mit seinen sehr hohen Gehalten an H₂S und CH₄ auf stark reduzierende Verhältnisse hin. Chemische Zusammensetzung, Isotopie und Edelgasgehalte weisen auf eine komplexe Mischung verschiedener Komponenten unter anderem aus dem Permokarbon hin, welche chemische Gemeinsamkeiten mit den 'Brines' im zentralen Molassebecken (z.B. Pfaffnau) aufweist.

Buntsandstein-Aquifer

Die hydrogeologische Einheit des Buntsandstein-Aquifers umfasst in der Nordschweiz die terrestrischen Einheiten des ehemals 'Oberen' und 'Mittleren Buntsandsteins', welche heute als Dinkelberg-Formation bezeichnet werden. Wasserführend sind hauptsächlich die regional unterschiedlich mächtigen und zementierten Sandsteinabfolgen, welche neben Silikat-, Karbonat- und Tonmineralen auch Anhydrit und Gips und lokal auch Pyrit führen. 538

Nördlich und südlich des Nordschweizer Permokarbontrogs und dessen Randzone liegt der Buntsandstein direkt auf dem kristallinen Sockel und ist mit diesem hydraulisch verbunden. Im Gebiet des Permokarbontrogs und dessen Randzone liegt der Buntsandstein auf den terrestrischen Sedimentgesteinen des Ober- bis Mittelperms (Zechstein, Rotliegend) und ist mit diesen Einheiten hydraulisch verbunden. Im Westen des Untersuchungsgebiets ist auch eine hydraulische Verbindung mit den überlagernden Formationen des Unteren Muschelkalks vorhanden. Ausstriche des Buntsandsteins für Direktinfiltration finden sich entlang der südlichen und grossräumiger entlang der östlichen Abdachung des Schwarzwalds in den Einzugsgebieten der Donau und Wutach.

Tiefengrundwässer im Buntsandstein-Aquifer weisen nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog, wo der Buntsandstein direkt dem Kristallin aufliegt (Lokalitäten Siblingen, Benken, Böttstein, Leuggern), und west-südwestlich dieser Strukturen, wo der Buntsandstein auf oder nahe den permischen Sedimentgesteinen liegt (Lokalitäten Weiach, Riniken, Kaisten, Kaiseraugst Grenzach und im Süden Schafisheim), eine unterschiedliche Entwicklung auf.

Nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog führt der Buntsandstein-Aquifer im Nordosten Na-HCO3-Typ Frischwässer und gegen Westen zunehmend schwach mineralisierte Na-SO₄-Typ Grundwässer (TDS $\approx 670 - 2'210$ mg/L). Diese meteorischen Grundwässer sind alkalisch, mit unauffälligen Gehalten an gelöstem Kohlenstoff und reduzierenden Redoxpotenzialen. Sie erreichten ihre Mineralisation durch Wechselwirkungen mit den Gesteinen des Buntsandsteins und Kristallins und sind im Gleichgewicht mit Calcit und Baryt, meist übersättigt an Quarz, Fluorit und Kaolinit und stark untersättigt an Anhydrit, Gips und Cölestin. Diese Buntsandstein-Grundwässer sind mit Ausnahme desjenigen von Böttstein während kälteren klimatischen Bedingungen, vor dem letzten glazialen Maximum infiltriert. Aufgrund der Beziehungen von radiogenen und stabilen Isotopen und Edelgas-Infiltrationstemperaturen haben die kaltzeitlichen Grundwässer lange mittlere Verweilzeiten (> 25 ka, Siblingen: > 16 ka). Das Grundwasser von Böttstein weist eine mittlere ¹⁴C-Verweilzeit von 7-9 ka auf, beinhaltet aber auch eine kaltzeitliche Komponente. Kleine regionale Unterschiede dürften vor allem auf unterschiedliche Verbundenheit mit den Kluftnetzwerken im Kristallin und dem gegenüber diesen Fliesswegen infolge unterschiedlicher diagenetischer Zementation geringeren Wasserfluss im Buntsandstein selbst zurückzuführen sein.

West-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog sind die Buntsandstein-Grundwässer vom stark mineralisierten Na-SO4-Typ bis salinen Na-Cl-Typ (TDS $\approx 6.5 - 15.6$ g/L). Diese Grundwässer weisen saure pH-Werte, deutlich erhöhte Gehalte an gelöstem Kohlenstoff und reduzierende Redoxpotenziale auf. Sie haben ihre Mineralisation und Gasgehalte vorwiegend durch Mischung und untergeordnet auch Wechselwirkung mit überlagernden Evaporiten erhalten. Die Grundwässer sind im Gleichgewicht mit Calcit, Quarz, Baryt, im oder nahe dem Gleichgewicht mit Anhydrit, Gips, Cölestin, übersättigt an Kaolinit, aber meist untersättigt an Fluorit. Die meisten Hauptbestandteile sind mehrheitlich allochthonen, sedimentären Ursprungs (Na, Li, B, Cl, TIC, He, Ar, N2, CH4) und stellen das Produkt von unterschiedlichen Mischungen mit Grundwässern aus dem liegenden Permokarbon dar. Charakteristisch für die Buntsandstein-Grundwässer in dieser Region sind besonders die stark erhöhten Gehalte an Edelgasen und gelöstem CO₂, N₂ und teilweise CH₄, H₂S, welche nur durch eine externe Herkunft aus tiefer liegenden Lithologien erklärt werden können. In grosser Tiefe und direkt über den permischen Lithologien weisen die Buntsandstein-Grundwässer von Riniken, Weiach und Schafisheim nicht mehr heutige meteorische Isotopensignaturen auf. Die minimalen Verweilzeiten der jüngsten Komponenten in diesen Grundwässern betragen mehrere Zehntausend Jahre und für die alten Hauptkomponenten ergeben sich sehr lange Verweilzeiten im Bereich von sicher mehreren Hunderttausenden von Jahren. Westlich der Strukturen Vorwald-Störung - Unterendingen-Störung treten gegen Norden in Richtung Exfiltrationzone in geringeren Tiefen vermehrt wieder meteorisch dominierte Buntsandstein-Grundwässer auf (Kaisten, Kaiseraugst, Grenzach). Die mittleren Verweilzeiten dieser Grundwässer nehmen zwar ab, sind aber immer noch im Bereich von > 20'000 Jahren und weisen keine Anzeichen von kaltzeitlichen Einflüssen auf.

Permokarbon

Eingelassen in das kristalline Grundgebirge ist der von NE nach SW verlaufende Nordschweizer Permokarbontrog mit seinen Randzonen und Trogschultern eine prägende Struktur des Grundgebirges in der Nordostschweiz. Die hydrogeologische Einheit Permokarbon umfasst mehrere Hundert Meter mächtige, kontinentale Sedimentgesteinsserien, welche generell von NE nach SW zunehmen. Ablagerungen aus dem Karbon wurden dabei bisher nur in Weiach erbohrt. Die Sedimentgesteine des Oberkarbons sind aufgrund ihrer diagenetischen Zementation hydraulisch generell gering durchlässig. Auch die klastischen Sedimentgesteine des Rotliegend sind generell gering durchlässig. Sie bilden aber lokale Kluft-Aquifere, welche zum Teil sehr ergiebig sein können (z.B. Lokalitäten Mumpf, Engerfeld bei Rheinfelden mit > 600 L/min).

Untersuchte Grundwasservorkommen in den permischen Sedimentgesteinen (Rotliegend) sind auf die Region west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Permokarbontrog limitiert (Weiach, Mumpf, Kaisten, Rinken). Aus dem Oberkarbon liegen nur qualitative Angaben aus '*fracking-tests*' in rund 1'790 m Tiefe in der Erdgas-Explorationsbohrung Weiach-2 vor. Demzufolge könnte es sich dort um eine 'Brine' vom generellen Na-Ca-Cl-Typ handeln (TDS > 120 g/L).

Grundwässer aus dem Perm sind generell hoch mineralisiert und weisen auf eine sehr lange andauernde geochemische Entwicklung hin. In Oberflächennähe treten Mischungen auf, welche sowohl die Mineralisation als auch die mittlere Verweilzeit deutlich erniedrigen. So ist das Na-SO₄-HCO₃-Typ Grundwasser von Kaisten nur schwach mineralisiert (TDS = 1'608 mg/L) und stellt eine Mischung mit einer dominierenden Komponente aus dem Kristallin dar, wobei typische Anzeichen von Perm-Grundwasser (z.B. gelöste Gase, Edelgasisotope) noch immer vorhanden sind. Die Mischung ist meteorisch dominiert, und die junge kristalline Komponente weist eine minimale Verweilzeit von > 22 ka auf, wobei auch Anzeichen einer kaltzeitlichen Komponente vorhanden sind.

Typische Grundwässer aus dem Perm sind salin bis hoch-salin (TDS $\approx 14.6 - 97.7$ g/L), weisen saure pH-Werte, stark erhöhte Gehalte an gelöstem Kohlenstoff und meist stark reduzierende Redoxpotenziale auf. Charakteristisch sind die stark erhöhten Gehalte an CO₂, N₂, CH₄ (teilweise auch H₂S), Edelgasen und spezifische Ionenverhältnisse. Die Mineralgleichgewichte reflektieren die regional unterschiedlichen lithologischen Verhältnisse. An den Lokalitäten Riniken und Weiach weisen die Grundwässer Signaturen auf, welche möglicherweise im späten Paläozoikum bzw. frühen Mesozoikum erstellt wurden. Die individuellen Isotopenzusammensetzungen, Gasgehalte und radiogenen Isotope deuten mehrheitlich auf eine über sehr lange geologische Zeiträume ablaufende Entwicklung in den Gesteinen, aus welchen sie beprobt wurden, hin. Die salinen Na-Cl-Typ Grundwässer im Perm von Riniken entwickelten sich aus evaporiertem meteorischem Wasser unter Wechselwirkungen mit den oberpermischen Sedimenten, wobei ein Einfluss von Wechselwirkungen mit den Gesteinen des Buntsandsteins nicht ausgeschlossen werden kann. Die hoch-salinen Na-Cl- und Na-Ca-Cl-Typ Grundwässer im Perm von Weiach entwickelten sich durch Lösung von Salzseeablagerungen aus meteorischem Wasser mit nachfolgenden Wechselwirkungen mit den permischen Sedimenten.

Die Perm-Grundwässer in Riniken und Weiach können somit als autochthone, sehr alte Grundwässer bezeichnet werden, welche aufgrund hydrochemischer Kriterien und ihrer Tiefenbeziehung untereinander keine hydraulische Verbindung aufweisen. Sie stellen aber die salinen bis hoch-salinen Endglieder in lokalen Mischungen mit Grundwasser aus den über- und nebenliegenden hydrogeologischen Einheiten Muschelkalk-Aquifer, Buntsandstein-Aquifer und Kristallin dar.

Kristallin

Das kristalline Grundgebirge in der Nordostschweiz stellt die südliche Fortsetzung des Schwarzwald-Massivs dar, welches in Richtung Süden zunehmend durch die mesozoischen Sedimentgesteine des Tafeljuras und Molassebeckens überlagert wird. Dieses Grundgebirge besteht aus kaledonischen, hochmetamorphen Gneisen mit Intrusionen von variskischen Graniten, Syeniten und Ganggesteinen, welche unterschiedlich hydrothermal überprägt und deformiert wurden. Die südlichsten Aufschlüsse des Kristallins erstrecken sich gerade noch südlich des Rheins auf die Schweizer Seite. Aufgrund dieser Verhältnisse liegen aus der Schweiz nur Daten über Kristallin-Grundwässer aus Bohrungen vor, während aus dem Schwarzwald-Gebiet auch oberflächennahe Grund- und Quellwässer untersucht wurden.

Die Obergrenze des kristallinen Grundgebirges repräsentiert eine alte Erosionsfläche unterschiedlichen Alters und das heute sedimentbedeckte kristalline Grundgebirge war während Millionen von Jahren entlastet und humiden bis ariden Verwitterungsprozessen ausgesetzt. Im Untergrund ist diese Verwitterungszone mit den sedimentären Lithologien im Hangenden hydraulisch verbunden. Ungefähr nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog sind dies die Gesteine des Buntsandsteins und west-südwestlich dieser Strukturen die Gesteine des Permokarbons. Im Kristallin-Hoch von Schafisheim im Molassebecken werden die Kristallingesteine zwar direkt von Buntsandstein überlagert, sind aber flankiert von permokarbonen Ablagerungen.

Das kristalline Grundgebirge stellt einen heterogenen 'dual porosity' oder 'Kluft-Aquifer' dar. Die wichtigsten wasserführenden Zonen im kristallinen Grundgebirge sind Netzwerke aus verbundenen Klüften und tektonischen Störungszonen unterschiedlicher Genese und Ausbildung. In den obersten 150 - 200 m des kristallinen Grundgebirges (ehemalige Verwitterungszone) stellen die Klüfte die wichtigsten wasserführenden Zonen dar und werden in grösserer Tiefe von den tektonischen Störungszonen abgelöst. Unterhalb der Verwitterungszone streut die hydraulische Durchlässigkeit im kristallinen Grundgebirge über viele Grössenordnungen und nimmt generell unterhalb rund 500 m ab. Gebunden an grössere Störungszonen treten aber auch bis in Tiefen von mehr als 1'000 m immer wieder Zonen mit hohen hydraulischen Durchlässigkeiten von > 10^{-6} m/s auf (z.B. Leuggern, Kaisten, Siblingen).

Entsprechend der lithologischen Vielfalt des kristallinen Grundgebirges ist entlang der Wasserfliesswege die mineralogische Zusammensetzung der Gesteinsmatrix, hydrothermal alterierten Zonen und Klüften äusserst heterogen. Hauptbestandteile in der Gesteinsmatrix sind Kalifeldspat, Plagioklas mit unterschiedlichen Gehalten an Anorthit, Quarz, Muskovit, Biotit und teilweise Cordierit und Hornblende. Retrograde Umwandlungsphasen beinhalten Prehnit, Serizit, Chlorit, Illit, Illit – Smektit-Wechsellagerungen, Kaolinit, Calcit und Hämatit. In wasserführenden Zonen und offenen Klüften finden sich vor allem Quarz, Calcit, Fluorit, Baryt, Tonminerale und teilweise auch Siderit und Sulfide (z.B. Pyrit, Arsenopyrit, Zinkblende, Bleiglanz). In Klüften treten diese meist in idiomorpher Ausbildung mit frischen Kristalloberflächen auf.

Hydrochemische Daten von Grundwässern aus dem kristallinen Grundgebirge des Untersuchungsgebiets sind aus Tiefbohrungen im Tafeljura (6 Lokalitäten), dem Molassebecken (2 Lokalitäten) und dem südlichen Schwarzwald (7 Lokalitäten) vorhanden. Dazu kommen oberflächennahe Grundwässer aus Quellen oder Ausflüssen aus Piezometerbohrungen von 8 Lokalitäten im südlichen Schwarzwald. Oberflächennahe Kristallin-Grundwässer sind Frischwässer (TDS meist < 200 mg/L) und weisen eine Vielfalt von chemischen Typologien auf. Die sehr unterschiedliche chemische Beschaffenheit reflektiert die durchflossenen kristallinen und/oder sedimentären Lithologien im Infiltrationsgebiet. Die chemische Zusammensetzung wird durch Ca, Mg und HCO₃ dominiert, wobei mit zunehmender Verweilzeit und in Abhängigkeit der durchflossenen Lithologien die Konzentrationen von Na, Cl und SO₄ leicht ansteigen. Die meisten oberflächennahen Kristallin-Grundwässer sind noch untersättigt an Calcit bei gegenüber Luft erhöhten, von der Bodenzone geprägten CO₂-Partialdrücken. Sie sind häufig schon übersättigt an Quarz, teilweise im Gleichgewicht mit Baryt und untersättigt an Fluorit. Diese Grundwässer sind noch O₂-führend und haben oxidierende Redoxpotenziale. Die oberflächennahen Kristallin-Grundwässer sind meteorischen Ursprungs und haben kurze mittlere Verweilzeiten von wenigen Monaten bis Jahren.

Die tiefen Kristallin-Grundwässer lassen sich aufgrund der chemischen Beschaffenheit, den Infiltrationsbedingungen und mittleren Verweilzeiten im Untergrund in vier generelle Haupttypen unterteilen. Diese unterscheiden sich in ihrer Entwicklung und regionalen Verbreitung. Es sind dies einerseits Kristallin-Grundwässer der generellen Na-HCO3-, Na-[SO4/HCO3/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typen, für welche die chemische Beschaffenheit, die reaktiven Gase, Edelgase und Isotopensignaturen konsistent auf meteorische Wässer mit direkter Infiltration und Entwicklung in den Kristallingesteinen hinweisen. Solche autochthonen Kristallin-Grundwässer finden sich unterhalb des Tafeljuras im Kristallin von Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen, Waldshut-Tiengen und Zurzach. Die einzige Ausnahme bildet das seichteste Kristallin-Grundwasser in Leuggern, welches vom Grundwasser im darüber liegenden Buntsandstein beeinflusst ist. Ebenfalls zu den nur in Kristallingesteinen entwickelten Grundwässern gehören die Na-Cl-Typ Grundwässer aus mehr als 2'000 m Tiefe aus der Bohrung Weiach im Molassebecken. Im Gegensatz dazu gibt es Na-[Ca/Mg]-Cl und Na-Cl-Typ Grundwässer, welche sich durch Mischung mit Grundwässern aus den darüber liegenden Sedimentgesteinen entwickelt haben. Solche Grundwässer treten ausschliesslich west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog in der Nähe von Permokarbonvorkommen auf und beinhalten die Tiefengrundwässer im Kristallin von Bad Säckingen und Schafisheim.

Die unterschiedliche Mineralisation der autochthonen Na-HCO₃-, Na-[SO₄/HCO₃/Cl]- und Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässer von Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen und Zurzach steht in Zusammenhang mit der Verweilzeit und damit dem Reaktionsfortschritt der Grundwässer in unterschiedlichen Lithologien. Entsprechend der kosmogenen und geogenen Radionuklide sind diese Grundwässer alle ³H- und ¹⁴C-frei, letzteres mit der möglichen Ausnahme der Grundwässer von Zurzach.

Im Nordosten des Untersuchungsgebiets treten unterhalb des Tafeljuras in Siblingen in Cordierit-Biotit-Graniten bis in Tiefen von 1'500 m meteorische Na-HCO₃-Typ Frischwässer auf (TDS \approx 800 – 1'420 mg/L). Diese Grundwässer haben alkalische pH-Werte (8.0 – 8.8), CO₂-Partialdrücke nahe dem oder unterhalb demjenigen von Luft und reduzierende Redoxpotenziale. Sie sind im Gleichgewicht mit Calcit, Quarz, Fluorit und Baryt, aber untersättigt an anderen Sulfatmineralen und Alumosilikaten. Sie erreichten ihre Mineralisierung vor allem durch die Lösung von Alumosilikaten und sekundärem Calcit. Für die Erhöhung der Na-Gehalte (170 ± 7 mg/L) kommt zusätzlich etwas Kationenaustausch in der Infiltrationszone und zusammen mit der geringfügigen Erhöhung von Cl (22 ± 5 mg/L) ein sehr limitierter Austausch mit dem Na-Cl-dominierten Porenwasser der gering durchlässigen Gesteinsmatrix dazu. Die Na-HCO₃-Typ Grundwässer von Siblingen weisen eine mittlere Verweilzeit im Untergrund von wenigen Zehntausend Jahren auf und sind im späten Pleistozän während des Birrfeld-Glazials, v.a. während des letzten glazialen Maximums (LGM) direkt in das Kristallin infiltriert.

Weiter westlich treten unterhalb des Tafeljuras in den Graniten von Böttstein, Leuggern und Zurzach Frischwässer und schwach mineralisierte Kristallin-Grundwässer (TDS $\approx 600 - 650 \text{ mg/L}$) vom generellen Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ bis in Tiefen von 1'670 m auf. Diese Grundwässer weisen alkalische pH-Werte (7.9 – 9.0), CO₂-Partialdrücke ober- oder unterhalb demjenigen von Luft und reduzierende Redoxpotenziale auf. Sie sind im Gleichgewicht mit Calcit, Quarz, Fluorit, Baryt, teilweise mit Kaolinit und untersättigt bezüglich Dolomit und anderen Sulfatmineralen. Die Grundwässer erhielten ihre Mineralisation vorwiegend durch die Lösung von Feldspat und präzipitieren sekundären Baryt, Fluorit und Calcit, welcher im C-, O- und Sr-Isotopengleichgewicht mit dem Grundwasser ist. Die gegenüber den jüngeren Na-HCO₃-Typ Grundwässern von Siblingen erhöhten, aber immer noch geringen Gehalte an Cl $(130 \pm 17 \text{ mg/L})$ sind zusammen mit dem korrespondierenden Anteil an Na vermutlich auf den hier weiter fortgeschrittenen Austausch mit dem Na-Cl-dominierten Porenwasser der Gesteinsmatrix zurückzuführen. Insgesamt sind die Grundwässer aber noch nicht im vollständigen Gleichgewicht mit dem Gestein. Entsprechend ihrer Mineralisation, Isotopen- und Edelgasgehalte können die moderat-klimatisch, meteorisch-dominierten $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signaturen und durchschnittlich kalt-klimatischen Edelgas-Infiltrationstemperaturen der Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Kristallin-Grundwässer konsistent durch Mischung von mindestens einer glazialen, einer kalt-moderat klimatischen und einer sehr alten Porenwasser-Komponente erklärt werden. Die heutigen Grundwässer stellen dabei eine kontinuierliche Entwicklung dieser Endglieder über wenige Hunderttausend Jahre dar. Die Porenwasser-Komponente wird besonders durch die ⁴He-Gehalte und die ³⁶Cl-Aktivitäten angezeigt. Für den Grossteil des gelösten He und Cl weisen diese auf eine Herkunft aus der gering durchlässigen Matrix der Gesteine, in welchen die Grundwässer beprobt wurden, hin. Die Porenwasser-Komponente ist in den Mischungen in nur sehr geringen Anteilen vorhanden (maximal wenige Prozent). Sie erklärt aber sowohl den scheinbaren Widerspruch zwischen den auf heutige Infiltrationsbedingungen hinweisenden $\delta^{18}O/\delta^2H$ -Signaturen und den auf kaltzeitliche Infiltration hinweisenden Edelgas-Infiltrationstemperaturen sowie auch die gesamte Beschaffenheit der Grundwässer. Für die Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Grundwässer in den Graniten von Böttstein, Leuggern und Zurzach weisen die ⁴He-Gehalte auf mittlere Verweilzeiten im Bereich von 200'000 - 350'000 Jahren und somit auf eine Infiltration während des späten bis mittleren Pleistozäns hin. Die jüngste Komponente ist dabei vor dem letzten glazialen Maximum (LGM) infiltriert. Eine mögliche Ausnahme bildet das oberste Grundwasser in der Bohrung Leuggern aus 251 m Tiefe, wo eine Komponente von jüngerem Wasser aus dem Buntsandstein nicht ausgeschlossen werden kann.

Ebenfalls unterhalb des Tafeljuras und in der Nähe des Schwarzwald-Massiv treten in den verschiedenen Gneis-Lithologien von Leuggern und Kaisten bis in Tiefen von rund 1'270 m schwach mineralisierte Kristallin-Grundwässer (TDS $\approx 1'035 - 1'550 \text{ mg/L}$) vom generellen Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ auf. Dabei sind die Grundwässer in den Gneisen von Kaisten generell etwas höher mineralisiert. Auch tritt in einer sehr gering durchlässigen Zone in 923 m Tiefe in Leuggern ein stark mineralisiertes Grundwasser (TDS ≈ 4.9 g/L) und in den Gneisen von Waldshut-Tiengen ein Frischwasser (TDS $\approx 670 \text{ mg/L}$) vom gleichen chemischen Typ auf. Gegenüber den granitischen Grundwässern von Böttstein, Leuggern und Zurzach unterscheiden sich diese Gneis-Kristallin-Grundwässer vor allem durch höhere Gehalte an gelöstem SO₄, Ca, Mg, Sr und K bei gleichzeitig etwas niedrigeren Gehalten an Cl, F und Ba. Die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Grundwässer weisen neutrale bis alkalische pH-Werte (7.1 - 9.1), CO₂-Partialdrücke ober- oder unterhalb demjenigen von Luft und reduzierende Redoxpotenziale auf. Sie sind im Gleichgewicht mit Calcit, Quarz, Fluorit, Baryt, teilweise mit Kaolinit und untersättigt an Dolomit und anderen Sulfatmineralen. Im stark mineralisierten Grundwasser von Leuggern ist auch das Gleichgewicht mit Gips und Cölestin erreicht. Die Grundwässer erhielten ihre Mineralisation vorwiegend durch die Lösung von Alumosilikaten und Pyrit und präzipitieren sekundären Baryt, Fluorit und Calcit, wobei letzterer im C-, O- und Sr-Isotopengleichgewicht mit dem Grundwasser ist. Die auch in diesen schwach mineralisierten Grundwässern immer noch geringen Gehalte an Cl $(95 \pm 32 \text{ mg/L})$ und der korrespondierende Anteil an Na sind auf einen immer noch limitierten Austausch mit dem Na-Cl-dominierten Porenwasser der Gesteinsmatrix zurückzuführen. Insgesamt sind die Grundwässer aber noch nicht im vollständigen Gleichgewicht mit dem Gestein. Auch die Gneis-Grundwässer von Kaisten und Leuggern lassen sich aufgrund ihrer Mineralisation, Isotopen- und Edelgasgehalte als mindestens Drei-Komponenten Mischung erklären. Auch in den Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Gneis-Grundwässern weisen die moderat-klimatisch, meteorisch-dominierten $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signaturen und durchschnittlich kalt-klimatischen Edelgas-Infiltrationstemperaturen auf eine Mischung von mindestens einer glazialen, einer kalt-moderat klimatischen und einer deutlich untergeordneten, sehr alten Porenwasser-Komponente (wenige Prozent) erklärt werden. Dieser diffusive Austausch mit dem Porenwasser in der Gesteinsmatrix erklärt auch in diesen Grundwässern den scheinbaren Widerspruch zwischen den Edelgas-Infiltrationstemperaturen und den $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signaturen. In den Gneis-Grundwässern weisen aber die ³⁶Cl/Cl-Verhältnisse auf unterschiedliche Anteile bzw. für die Mehrheit des gelösten Cl auf einen allochthonen Ursprung hin. Zusammen mit den sehr geringen Cl-Gehalten deuten die ³⁶Cl-Aktivitäten auf einen Einfluss von in Granit entwickeltem Grundwasser mit niedrigen Cl-Gehalten hin. In den Gneis-Grundwässern scheint sich demnach zumindest eine der meteorisch-dominierten Hauptkomponenten vorab in granitischer Umgebung entwickelt zu haben. Für die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Gneis-Grundwässer ergeben die ⁴He-Gehalte ein grosses Spektrum an mittleren Verweilzeiten. Für die fast Frischwasser-Mineralisation aufweisenden Gneis-Grundwässer aus Leuggern ergeben sich die kürzesten ⁴He-Aufbauzeiten von ca. 40'000 - 100'000 Jahren. Für die tief gelegenen, schwach mineralisierten Gneis-Grundwässer aus Kaisten liegen die mittleren Verweilzeiten etwa im gleichen Bereich (ca. 200'000 Jahre) wie die Na-[SO4/HCO3/Cl]-Typ Granit-Grundwässer von Böttstein und Leuggern. Längere mittlere Verweilzeiten werden für die Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Gneis-Grundwässer in Tiefen zwischen 310 und 850 m u.GOK angezeigt (ca. 450'000 Jahre). Die Hauptanteile der Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ Gneis-Grundwässer sind also während des späten bis mittleren Pleistozäns infiltriert, wobei auch hier die jüngste Komponente vor dem letzten glazialen Maximum (LGM) infiltrierte.

Der vierte Typ von Kristallin-Grundwässern, diejenigen vom Na-Cl-Typ, lässt sich entsprechend Entwicklung und Auftreten in die drei Gruppen Weiach/Böttstein, Schafisheim und Bad Säckingen unterteilen.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer im Kristallin der Bohrung Weiach und das aus einer Zeitreihe extrapolierte Wasser aus Böttstein sind autochthone Grundwässer, welche ihre Mineralisation in den Kristallingesteinen selbst erhalten haben und mehrheitlich durch die residualen hydrothermalen Fluide im Porenraum der Gesteinsmatrix geprägt sind. Die hohen In situ-Temperaturen und sehr langen mittleren Verweilzeiten der Grundwässer in Weiach führen zu einer Intensivierung der Mineralreaktion und des diffusiven Austauschs mit Porenwasser. Aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung haben die Na-Cl-Typ Grundwässer von Weiach das Gleichgewicht mit dem Umgebungsgestein ungefähr erreicht. Alkalische pH-Werte, niedrige TIC- und CO₂-Gehalte und reduzierende Bedingungen sind typisch für nahezu stagnierende Kristallin-Grundwässer. Die Zusammensetzung der gelösten reaktiven Gase und Edelgase geben keinen Hinweis auf erhöhte Gasflüsse aus der Tiefe. Einzig das erhöhte N₂/Ar-Verhältnis in der Probe WEI-16 könnte auf eine gewisse Zufuhr von Gas aus dem darüber und daneben liegenden Permokarbon hinweisen. Die Systematik von He, Ar und Cl und deren Isotope weist darauf hin, dass sowohl He und Ar als auch Cl (und auch Br) aus dem Gestein selbst, d.h. aus dem Porenwasser der gering durchlässigen Gesteinsmatrix, stammen können. Die hohen Gehalte an ⁴He und die im oder nahe dem säkularen Gleichgewicht liegenden ³⁶Cl-Aktivitäten weisen auf mittlere Verweilzeiten im Bereich von Millionen von Jahren hin. Dies ist konsistent mit den deutlich rechts der Globalen Meteorischen Wasserlinie liegenden $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Signaturen und den über diese langen Zeiträume überprägten Isotopen- und Edelgas-Infiltrationsbedingungen. In den Na-Cl-Typ Grundwässern kann eine marine Komponente als Ausgangspunkt für die NaCl-Mineralisation ausgeschlossen werden.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer in dem von Permokarbon flankierten Kristallin-Hoch der Bohrung Schafisheim sind allochthone Grundwässer, welche ihre Mineralisation durch Mischung mit einer im daneben liegenden Permokarbon (und/oder im darüber liegenden Buntsandstein) entwickelten Komponente erhielten. Die Na-Cl-Typ Grundwässer von Schafisheim sind durch ihre sauren pH-Werte (6.0 – 6.3), die sehr hohen Konzentrationen von TIC und CO₂ und korrespondierenden sehr hohen CO₂-Partialdrücke ($10^{-0.05} - 10^{0.15}$ bar) charakterisiert. Charakteristisch sind auch die stark erhöhten Konzentrationen der anderen reaktiven Gase (CH4, H2S und N2, sehr hohes N₂/Ar-Verhältnis), wie sie sonst nur von Grundwässern aus dem Permokarbon bekannt sind. Die Na-Cl-Typ Grundwässer aus Schafisheim haben das chemische Gleichgewicht mit dem Umgebungsgestein noch nicht erreicht. Sie sind aber im oder nahe dem Gleichgewicht mit Calcit, Dolomit, Quarz, Baryt, Cölestin, übersättigt an Siderit und untersättigt an Anhydrit, Gips und Fluorit. Aufgrund der offensichtlichen Mischung von mehreren Komponenten können die Infiltrationsbedingungen nicht genau rekonstruiert werden. Die erhöhten, eigenständigen $\delta^{18}O/\delta^2$ H-Werte deutlich unterhalb der Globalen Meteorischen Wasserlinie und – so weit belastbar – auch die Edelgasdaten weisen für die Hauptkomponenten auf eine Infiltration unter deutlich wärmerem Klima als dem heutigen hin. Die mit dem Umgebungsgestein noch nicht im säkularen Gleichgewicht stehenden ³⁶Cl-Aktivitäten weisen darauf hin, dass der Transfer der Hauptkomponente vom Permokarbon (und/oder via Buntsandstein) ins Kristallin von Schafisheim während des Eem-Interglazials oder während frühen Stadien der letzten Glazialperiode (Birrfeld) stattgefunden haben dürfte. Für die Gesamtheit des Grundwassers weisen die hohen ⁴He-Konzentrationen auf eine ⁴He-Verweilzeit im Untergrund im Bereich von Millionen von Jahren hin und eine kaltzeitliche Komponente ist nicht ersichtlich.

Die Na-Cl-Typ Grundwässer im Kristallin der Region Bad Säckingen sind ebenfalls allochthone Grundwässer und stellen Drei-Komponenten-Mischungen von direkter Infiltration, einem Kristallin-Grundwasser vom Na-SO₄-[HCO₃/Cl]-Typ von Kaisten und einem Grundwasser aus dem permischen Rotliegend dar (Heidinger et al. 2012). In den verschiedenen Bohrungen und in einigen auch als Funktion der Zeit variieren dabei die Mischungsverhältnisse.

In den autochthonen Kristallin-Grundwässern von Böttstein, Leuggern, Kaisten, Siblingen und Weiach gibt es keine Hinweise auf grossräumige, krustale Gasflüsse aus grosser Tiefe. Die in dieser Hinsicht von Pearson et al. (1991) und Schmassmann et al. (1992) für diese Grundwässer gemachten Vermutungen bezüglich einer Zufuhr von 'magmatischen CO₂' können aufgrund der Rekapitulation sämtlicher Daten nicht weiter unterstützt werden. Die einzige Ausnahme könnte das Na-[SO₄/HCO₃/Cl]-Typ Grundwasser aus der Bohrung Engerfeld (Rheinfelden) darstellen. Dieses Grundwasser weist eine erhöhte Mineralisation, ungewöhnlich hohe Konzentrationen von gelöstem Kohlenstoff und CO₂ und einen sauren pH-Wert (6.3) auf. Dabei sind die N₂-Gehalte und das N₂/Ar-Verhältnis gegenüber denjenigen in den autochthonen Kristallin-Grundwässern nur unwesentlich erhöht und deutlich geringer als in den Permokarbon-beeinflussten Kristallin-Grundwässern von Schafisheim. Obwohl hier ein tiefer krustaler Gasfluss verbunden mit der Struktur des Oberrheingrabens plausibel erscheint, kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht eindeutig zwischen sedimentärem Gas und solchem aus der tieferen Erdkruste unterschieden werden. Demgegenüber sind in den Na-Cl-Typ Kristallin-Grundwässern von Schafisheim und Bad Säckingen die stark erhöhten Gehalte von gelösten reaktiven Gasen (CO₂, N₂, hohe N₂/Ar-Verhältnisse) in den permischen und/oder karbonischen Sedimentgesteinen generiert und migrierten von dort mit dem Grundwasser in die Kristallingesteine.

Grossräumige Fliesssysteme

Aussagen über grossräumige Fliesssysteme in einem Aquifer oder über hydrogeologische Einheiten hinweg ('cross-formation flow') lassen sich aufgrund der geochemischen Entwicklung, Infiltrationsbedingungen und Verweilzeit im Untergrund von Grundwässern in Zusammenhang mit den durchflossenen Lithologien und der Tektonik treffen. In der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland können die Tiefengrundwässer entsprechend ihrer chemischen Beschaffenheit und Zusammensetzung von Isotopen und gelösten Gasen in der Vertikalen in unterschiedliche Grundwassersysteme eingeteilt werden: das System Tertiär – Malm – Dogger oberhalb der gering durchlässigen Tonsteinformationen des Doggers ('Brauner Dogger', Opalinuston) und des Lias (Staffelegg-Formation), den Keuper-Aquifer unterhalb dieser Tonsteinformationen und oberhalb den Evaporitsequenzen des Mittleren Keupers (Gipskeupr bzw. Bänkerjoch-Formation), den Muschelkalk-Aquifer zwischen den Evaporitsequenzen des Mittleren Keupers und des Mittleren Muschelkalks (Anhydrit-Gruppe bzw. Zeglingen-Formation) und das System Buntsandstein – Permokarbon – Kristallin unterhalb des Mittleren Muschelkalks. In der Lateralen ergeben sich je nach Tiefenlage deutliche Unterschiede in Abhängigkeit der tektonischen Situation.

Im System Tertiär – Malm – Dogger, d.h. den hydrogeologischen Einheiten der Molasse, Malm-Aquifer, Effinger Schichten, Birmenstorfer Schichten und Hauptrogenstein, wird die chemische Beschaffenheit durch Karbonatlösung, Kationenaustausch und Wechselwirkung mit marinen Grund- und Porenwässern bestimmt. In Abhängigkeit der faziellen Ausbildung, Mächtigkeit und Tektonik sind diese Einheiten in der Vertikalen zwischen Tertiär und Malm zum Teil grossflächig oder diskret durch Klüfte und zwischen Malm und Dogger lokal und diskret durch Klüfte hydraulisch verbunden. Lateral ergeben sich auf lokalem und regionalem Massstab deutliche Unterschiede in der Dynamik der tiefen Fliesssysteme. Dies steht in Zusammenhang mit der Reaktivierung des kretazisch-tertiären Paläokarsts, der Veränderungen der grossräumigen Entwässerungssysteme (Aare - Doubs - Rhein im Westen und Alpenrhein - Donau im Osten) während des Pliozäns/Pleistozäns und der während des Pleistozäns mehrfachen Überlagerung mit Gletschern und damit zusammenhängenden glazialen Übertiefungen. Nach den heute gängigen Modellvorstellungen fand seit dem Pliozän eine Verdrängung der marin geprägten Grundwässer in der OMM in die USM und von dort je nach Vorhandensein in die UMM und/oder den darunter liegenden Malm-Aquifer statt. Westlich der Aare entlang im Faltenjura ist diese Verdrängung lokalen, tektonisch kontrollierten Fliesssystemen zuzuschreiben. Hier finden sich Na-Cl-Typ Grundwässer mit residualen marinen Komponenten vor allem noch in den hydrogeologischen Einheiten des Malms. Im zentralen Molassebecken südlich des Faltenjuras und des distalen Molassebeckens der Nordostschweiz bis zum Hegau - Bodensee-Graben ist das ehemalige Meerwasser aus der OMM weitgehend in die liegende USM und teilweise bis in den Malm-Aquifer verdrängt. Die Dynamik dieser Verdrängung war während der Vergletscherungen mit ausgeprägten hydraulischen Gradienten stark intensiviert und während der Interglazialstadien ähnlich wie heute deutlich herabgesetzt. Die gleichen Prozesse scheinen auch für das Aufsteigen von residualem tertiärem Meerwasser entlang der Malmoberfläche in Richtung Norden zur heutigen Vorflut Rhein verantwortlich zu sein. Die Intensität der Verdrängung und Verdünnung der ehemaligen Meerwässer nimmt dabei in Abhängigkeit der Mächtigkeit der tertiären Ablagerungen generell von Süden nach Norden in Richtung der heutigen Vorflut zu und von Westen nach Osten ab. Angezeigt durch die in den Grundwassermischungen erhaltenen oder für das Frischwasserendglied extrapolierten Isotopensignaturen fand die Verdrängung/Verdünnung des OMM-Meerwassers im Bereich zwischen Suhre und Töss mehrheitlich während kaltzeitlichen Perioden vor dem Letzten Glazialen Maximum statt. Weiter östlich bis zum Hegau - Bodensee-Graben fand diese Verdrängung/Verdünnung weniger tiefgreifend und weniger intensiv statt. Hier scheint das Frischwasserendglied im Malm-Aquifer unter warmzeitlichen Bedingungen während oder eher vor dem Pleistozän infiltriert zu sein. Ein deutlich dynamischeres Fliesssystem ist im Gebiet des Hegau - Bodensee-Grabens ausgebildet. Hier wurden die ehemaligen Meerwässer seit dem Pliozän/Pleistozän aus den Molasse-Einheiten und dem Malm-Aquifer bis zum Südende des Bodensees praktisch vollständig verdrängt. Begünstigt durch Direktinfiltration in der Schwäbischen Alb fand diese Verdrängung während den Warmzeiten durch etwa Nord - Süd gerichtete Fliesssysteme statt. Während den Kaltzeiten waren das mehrheitlich von Süden nach Nord-Nordosten und wenig ausgeprägt auch nach Nordwesten gerichtete Fliesssysteme, welche durch die (sub-)glaziale Infiltration bestimmt wurden. Heute herrschen im Raum Tuttlingen -Singen - Konstanz komplizierte, wiederum generell nach Süden gerichtete Fliesssysteme vor. Ausgehend von der etwa parallel zum Bodensee verlaufenden Wasserscheide im Malm des süddeutschen Molassebeckens sind dabei auch gegen Westen in Richtung Bodensee gerichtete Systeme erkennbar. Entlang der Grabenstrukturen zeichnet sich heute eine kontinuierliche Entwicklung von oberflächennahen Grundwässern mit kurzen mittleren Verweilzeiten (Jahre bis Jahrzehnte) zu kaltzeitlichen, während des Birrfeld-Glazials infiltrierten Grundwässern ab. Mit zunehmender Tiefe und gegen Südosten entlang des Bodensees nehmen die mittleren Verweilzeiten zu und es liegen ausschliesslich kaltzeitlich gebildete Grundwässer mit früh-pleistozänen Anteilen vor.

Im System Keuper – Muschelkalk unterhalb der gering durchlässigen Tonsteinformationen des Doggers und Lias unterscheiden sich die Fliesssysteme aufgrund der unterschiedlichen Ausbildung der Aquifere. Der gering mächtige Keuper-Aquifer wird vorwiegend durch kontinentale Sedimente aufgebaut; die Wasserführung ist an regional unterschiedliche Schichtglieder gebunden. Im mächtigen Muschelkalk-Aquifer fliesst das Grundwasser grossräumig in den porösen und geklüfteten marinen Karbonatgesteinen. Beiden Aquiferen gemeinsam ist die während der kretazisch/tertiären Erosionsphase etablierte Direktinfiltration vom Oberlauf der Donau (Donaueschingen) über das Wutachtal entlang des Rheins bis nach Basel durch die dortige Freilegung der Keuper- und Muschelkalkgesteine. Direkt infiltrierte, autochthone Grundwässer im Keuper und Muschelkalk-Aquifer sind durch ihre typische, Sulfat-dominierte chemische Beschaffenheit von den generellen Ca-SO₄- und Na-SO₄-Typen gekennzeichnet und unterscheiden sich damit deutlich von den marin-geprägten Tiefengrundwässern im System Tertiär – Malm – Dogger. Im Muschelkalk-Aquifer weisen Entwicklungsstand und zunehmende Verweilzeiten auf ein grossräumiges Fliesssystem vom Oberlauf der Donau in den Tafeljura (z.B. Siblingen) und das distale Molassebecken (Benken, Weiach) der Nordschweiz hin, welches kaltzeitliche, durch das Birrfeld-Glazial geprägte Ca-SO4- und Na-SO4-Typ Grundwässer führt. Entlang der Wutach und dem Rhein sind auch kleinräumigere, mehrheitlich Nord – Süd gerichtete Fliesssysteme mit holozänen Komponenten angezeigt. Zumindest teilweise sind diese auch mit dem grossräumigen System verbunden. Im möglichen Exfiltrationsgebiet entlang von Aare und Rhein im Westen (Region Leuggern) mischen sich diese Grundwässer mit holozänen Komponenten. Charakteristisch für die Tiefengrundwässer dieser Fliesssysteme sind ihre sehr geringen Cl-Gehalte, welche eine NaCl-Mineralisation durch Salzlösung und/oder Mischung ausschliessen. Der Datensatz vom darüber liegenden Keuper-Aquifer in dieser Region ist zu gering, um konkrete Aussagen über Fliesssysteme zu machen. Sie sprechen zwar nicht gegen ein ähnliches System wie im Muschelkalk-Aquifer, weisen aber mit warmzeitlich infiltriertem Grundwasser mit deutlich längerer Verweilzeit (Benken) auf eine viel geringere Dynamik hin. Eine andere Situation ergibt sich für die Region west-südwestlich der Strukturen Vorwald-Störung - Unterendingen-Störung - Nordrand Permokarbontrog (Faltenjura, Vorfaltenzone, Tafeljura) bis zur Lägeren. Die Fliesssysteme in dieser Region sind komplex, werden durch die lokale Topographie und Tektonik bestimmt, sind eher kleinräumig und häufig mit den tieferen hydrogeologischen Einheiten verbunden. In dieser Region nimmt in beiden Aquiferen die NaCl-Mineralisierung bis hin zum generellen Na-Cl-Typ Grundwasser zu und ist auf Salzlösung und/oder Mischung mit Na-Cl-Typ Grundwässern aus tieferen hydrogeologischen Einheiten zurückzuführen. Salzlösung dominiert in der in der Tiefe hydraulisch wenig dynamischen Vorfaltenzone (z.B. Riniken) und gegen Nordwesten auch in Oberflächennähe in lokalen dynamischeren Systemen. Mischungen mit Na-Cl-Typ

Grundwässern treten besonders in Zusammenhang mit der Mandach-Überschiebung und der Jura-Hauptüberschiebung entlang des Permokarbontrogs und im Nordwesten im Bereich der mehr Nord – Süd verlaufenden Störungszonen im Tafeljura auf. Die NaCl-Mineralisation stammt dabei aus Tiefengrundwässern aus dem Buntsandstein und Permokarbon. In den Thermalwässern von Baden/Ennetbaden, Bad Zurzach und einigen Lokalitäten im nordwestlichen Tafeljura (Raum Pratteln – Magden) konnten zudem in solch stark mineralisierten Muschelkalk-Mischwässern Anteile von Kristallin-Grundwässern nachgewiesen werden. Im zentralen schweizerischen und süddeutschen Molassebecken weisen die im Keuper- und Muschelkalk-Aquifer meist hochsalinen Na-Cl-Typ Grundwässer mit sehr langen Verweilzeiten auf mehrheitlich stagnierende Fliesssysteme hin. Eine Kommunikation zwischen den beiden Aquiferen kann aufgrund der vorliegenden Daten weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

Das System Buntsandstein - Permokarbon - Kristallin wird vor allem durch die Ausbildung des Permokarbontrogs und seiner Randzonen geprägt. In der Region nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung - Unterendingen-Störung - Nordrand Permokarbontrog ist der Buntsandstein direkt mit dem unterlagernden Kristallin hydraulisch verbunden, während er süd-südwestlich dieser Strukturen direkt mit dem Permokarbon verbunden ist. Innerhalb dieser Grossregionen zeichnen sich v.a. aufgrund der Tiefenverteilung des Buntsandstein-Aquifers weitere Fliesssysteme von kleinregionalem oder lokalem Massstab ab. Im Osten scheint von der Südabdachung des Schwarzwalds bis in den Raum Benken ein ähnliches, aber weniger dynamisches Fliesssystem wie im Muschelkalk-Aquifer vorhanden zu sein, ohne dass bisher dessen Exfiltrationsgebiet bekannt wäre. Im Westen entlang von Aare und Rhein gehören die Buntsandstein-Grundwässer auch aufgrund der geologischen Gegebenheiten eigenen, von Norden gespeisten Fliesssystemen an. Ein wiederum entkoppeltes, wenig dynamisches Fliesssystem ist in der Vorfaltenzone angezeigt (Riniken). Im Permokarbon lassen sich aufgrund der wenigen Beobachtungspunkte kaum Fliesssysteme erkennen. Das Permokarbon ist aber hydraulisch mit dem angrenzenden Kristallin verbunden. In diesem sind mehrheitlich aus dem Schwarzwald gespeiste, Nord-Süd gerichtete Fliesssysteme vorhanden, wobei auch ein Nordost - Südwest gerichteter Zusammenhang (Siblingen - Böttstein) nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Dabei unterwandern die schwach mineralisierten, gering Cl-haltigen Kristallin-Grundwässer die deutlich höher mineralisierten Grundwässer in den darüber liegenden sedimentären Aquiferen. In den Fliesssystemen im Kristallin scheint die Dynamik von Norden gegen das im Süden auftretende Permokarbon abzunehmen.

Auffällig ist der in der Region nordöstlich der Strukturen Vorwald-Störung – Unterendingen-Störung – Nordrand Permokarbontrog bis zum Hegau – Bodensee-Graben vorliegende Stockwerkbau in den hydrogeologischen Einheiten vom Malm-Aquifer bis Kristallin. In dieser tektonisch relativ ungestörten Zone mit flach liegender, mesozoischer Sedimentbedeckung weisen die Tiefengrundwässer in allen hydrogeologischen Einheiten ihre charakteristischen, über lange Zeiten im Aquifergestein selbst erhaltenen chemischen und isotopischen Signaturen auf. Es gibt keine Hinweise auf Formations-übergreifende Flüsse, wie das westlich im Faltenjura und östlich im Hegau – Bodensee-Graben beobachtet wird. Exemplarisch wird dieser Stockwerkbau durch die Bohrungen Benken, Weiach-1 und Schlattingen-1 angezeigt. Die einzige Ausnahme bildet der Buntsandstein-Aquifer, welcher in direktem Kontakt mit dem Kristallin (Benken) bzw. Permokarbon (Weiach-1, Schlattingen-1) und somit mit diesen Einheiten hydraulisch verbunden ist.

Verdankungen

Andreas Gautschi danken wir für die zahlreichen Diskussionen und die wertvollen Review-Kommentare zu früheren Versionen dieses Berichts.

Petra Blaser hat uns tatkräftig beim Layout unterstützt und war eine sehr aufmerksame Lektorin.

Dem GIS-Team, insbesondere Rachael Colldeweih, danken wir für die Erstellung zahlreicher Karten.

Das Nagra-Grafikbüro (insbesondere Miryam Unger) steht für den Feinschliff der Figuren und hat den Druck des Berichts begleitet.

15 Literaturverzeichnis

- Adams, A., Diamond, L.W. & Aschwanden, L. (2019): Dolomitization by hypersaline reflux into dense groundwaters as revealed by vertical trends in strontium and oxygen isotopes: Upper Muschelkalk, Switzerland. Sedimentology 66, 362-390.
- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U. & Kipfer, R. (2000): Paleotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. Nature 405, 1040-1044.
- Aeschbach-Hertig, W, & Solomon, D.K. (2013): Noble gas thermometry in groundwater hydrology. *In:* Burnard, P. (ed.): The noble gases as geochemical tracers. Advances in Isotope Geochemistry, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Deutschland, 81-122.
- Albert, W. & Bläsi, H.-R. (2001): Stratigraphie Nordostschweiz. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Albert, W. & Bläsi, H.R. (2008): NOK EWS-Bohrung Oftringen: Geologische, mineralogische und bohrlochgeophysikalische Untersuchungen (Rohdatenbericht). Mit Beiträgen von J. Croisé, M. Koroleva, R. Schwarz, P. Steffen & U. Zerbe. Nagra Arbeitsbericht NAB 08-02.
- Albert, W., Gubler, T., Koroleva, M., Mazurek, M. & Waber, H.N. (2006): Bohrung Uetlibergtunnel: Geologische, mineralogische und geophysikalische Untersuchungen. Nagra Arbeitsbericht NAB 06-11.
- Albert, W., Bläsi, H.R., Madritsch, H., Vogt, T. & Weber, H.P. (2012): Geologie, Stratigraphie, Strukturgeologie, bohrlochgeophysikalisches Logging und Wasserproben der Geothermiebohrung Schlattingen SLA-1 (Rohdaten). Unpubl. Nagra Project Report.
- Andrews, J.N, Hussain, N. & Youngman, M.J. (1989a): Atmospheric and radiogenic gases in groundwaters from the Stripa granite. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1831-1841.
- Andrews, J.N, Davis, S.N., Fabryka-Martin, J., Fontes, J.-C., Lehmann, B.E., Loosli, H.H., Michelot, J.-L., Moser, H., Smith, B. & Wolf, M. (1989b): The in situ production of radioisotopes in rock matrices with particular reference to the Stripa granite. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1803-1815.
- Appelo, C.A.J. & Postma, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd Edition. A.A. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, 649 pp.
- Arnórsson, S. & Stefánsson, A. (1999): Assessment of feldspar solubility constants in water in the range of 0° to 350°C at vapor saturation pressures. Am. J. Sci. 299, 173-209.
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E. & Svavarsson, H. (1983): The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. Geochim. Cosmochim. Acta 47, 567-577.
- Aschwanden, L., Diamond, L.W., Mazurek, M. & Davis, D.W. (2019a): Creation of secondary porosity in dolostones by upwelling basement water in the foreland of the Alpine Orogen. Geofluids, Hindawi, 23pp. https://doi.org/10.1155/2019/5210404.
- Aschwanden, L., Diamond, L.W. & Adams, A. (2019b): Effects of progressive burial on matrix porosity and permeability of dolostones in the foreland basin of the Alpine Orogen, Switzerland. Marine and Petroleum Geology 100, 148-164.

- Baatartsogt, B., Schwinn, G., Wagner, T. Taubald, H., Beitter, T. & Markl, G. (2007): Contrasting paleofluid systems in the continental basement: A fluid inclusion and stable isotope study of hydrothermal vein mineralization, Schwarzwald district, Germany. Geofluids 7, 123-147.
- Balderer, W. (1979): Die Obere Süsswassermolasse als hydrogeologisches Gesamtsystem. Bull. Centr. Hydrogéol. Univ. Neuchâtel 3, 27-39.
- Balderer, W. (1990): Hydrogeologische Charakterisierung der Grundwasservorkommen innerhalb der Molasse der Nordostschweiz aufgrund von hydrochemischen und Isotopenuntersuchungen. Steir. Beitr. z. Hydrogeologie 41, 35-104.
- Balderer, W. & Lehmann, B.E. (1991): ³He and ⁴He. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied isotope hydrogeology – a case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 276-287.
- Balderer, W., Fontes, J.-C., Michelot, J.-L. & Elmore, D. (1987): Isotopic investigations of the water-rock system in the deep crystalline rock of northern Switzerland. *In*: Fritz, P. & Frape, S.K. (eds.): Saline water and gases in crystalline rocks. GAC Special Paper 33. Geological Association of Canada, St. John's, 175-195.
- Balderer, W., Pearson, F.J. Jr. & Soreau, S. (1991a): Sulphur and oxygen isotopes in sulphate and sulphide. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied isotope hydrogeology – a case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 297-322.
- Balderer, W., Pearson, F.J. Jr., Rauert, W. & Stichler, W. (1991b): Isotope Composition of Groundwater. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers, Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 90-115.
- Ballentine, C.J. & Burnard, P.G. (2002): Production, release and transport of noble gases in the continental crust. *In:* Porcelli, D., Ballentine, C.J. & Wieler, R.: Noble gases in geochemistry and cosmochemistry. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 47, Min. Soc. of America, Washington D.C., 481-538.
- Ballentine, C.J., Burgess, R. & Marty, B. (2002): Tracing fluid origin, transport and interaction in the crust. *In:* Porcelli, D., Ballentine, C.J. & Wieler, R.: Noble gases in geochemistry and cosmochemistry. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 47, Min. Soc. of America, Washington D.C., 539-614.
- Bauer, M. & Selg, M. (2006): Altersstruktur und mittlere Verweilzeit im Grundwasser des Blautopfs und anderer Quellen und Brunnen im Oberjura-Karst Süddeutschlands. Eberhard Karls Universität Tübingen, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, TGA-C98, Regierungspräsidium Freiburg, Abt. Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau, 17-42.
- Beauheim, R. (2013): Hydraulic conductivity and head distributions in the host rock formations of the proposed siting regions. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-13.

- Beitler Bowen & Benison (2009): Geochemical characteristics of naturally acid and alkaline saline lakes in southern Western Australia. Appl. Geochem. 24, 268-284.
- Bernasconi, S.M., Meier, I., Wohlwend, S., Brack, P., Hochuli, P.A., Bläsi, H.R., Wortmann, U.G. & Ramseyer, K. (2017): An evaporite-based high-resolution sulfur isotope record of Late Permian and Triassic seawater sulfate. Geochim. Cosmochim. Acta 204, 331-349.
- Berner, R.A. (1978): Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. Am. J. Sci. 278, 1235-1252.
- Bertleff, B.W. (1986): Das Strömungssystem der Grundwässer im Malm-Karst des West-Teils des süddeutschen Molassebeckens. Geol. Landesamt Baden-Württemberg 12, 1-271, Freiburg i. Br.
- Bertleff, B. & Watzel, R. (2002): Tiefe Aquifersysteme im süddeutschen Molassebecken. Eine umfassende hydrogeologische Analyse als Grundlage eines zukünftigen Quantitäts- und Qualitätsmanagements. Landesamt f. Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) Baden-Württemberg 15, 75-90, Freiburg i. Br.
- Bertleff, B., Joachim, H., Koziorowski, G., Leiber, J., Ohmert, W., Prestel, R., Stober, I., Strayle, G., Villinger, E. & Werner, J. (1988): Ergebnisse der Hydrogeothermiebohrungen in Baden-Württemberg. Geol. Landesamt Baden-Württemberg 30, 27-116, Freiburg i. Br.
- Bertleff, B., Ellwanger, D., Szenkler, C., Eichinger, L., Trimborn, P. & Wolfendale, N. (1993): Interpretation of Hydrochemical and Hydroisotopical Measurements on Palaeogroundwaters in Oberschwaben, South German Alpine Foreland, with Focus on Quarternary Geology. IAEA Proc. Symp. Vienna, 1993. IAEA, Vienna.
- Bertleff, B.W., Bauer, M., Cammerer, F. & Michel, W. (2005a): Die Thermal- und Mineralwassererschliessung von Friedrichshafen. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. 95/1, 213-235.
- Bertleff, B., Ondreka, J., Plum, H., Storz, R., Schloz, W., Selg, M., & Trapp, C. (2005b): Bereitstellung hydrogeologischer und geothermischer Grundlagen zur Nutzung der tiefen Geothermie/Hydrogeothermie in der Region Bodensee – Oberschwaben. Regierungspräsidium Freiburg, Landesamt f. Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) Baden-Württemberg, Freiburg i. Br., 22 pp. https://lgrb-bw.de/geothermie/projekte/gbo/PDF/gboerlaeuterungen.pdf.
- Bethke, C.M. & Johnson, T.M. (2002): Paradox of groundwater age. Geology 30, 107-110.
- Biehler, D. (1995): Kluftgrundwässer im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes Ergebnisse von Untersuchungen in Stollen. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C: Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie, Universität Tübingen.
- Biehler, D. & Schneemann, K.-U. (1999): Hydrochemische Charakterisierung von Tiefengrundwässern aus Aquiferen des Muschelkalk, Keuper, Lias und Dogger im Bereich des südwestdeutschen Molassebeckens. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Biehler, D., Schmassmann, H., Schneemann, K.-U. & Sillanpää, J. (1993): Hydrochemische Synthese Nordschweiz: Dogger-, Lias-, Keuper- und Muschelkalk-Aquifere. Nagra Technischer Bericht NTB 92-08.

- Birner, J., Fritzer, T., Jodocy, M., Savvatis, A., Schneider, M. & Stober, I. (2012): Hydraulische Eigenschaften des Malmaquifers im SüddeutschenMolassebecken und ihre Bedeutung für die geothermische Erschliessung. Z. Geol. Wiss. 40/(2/3), 133-156.
- Bitterli, T. (1992): Die Anwendung der tektonischen Materialbilanz im östlichen Faltenjura Modellierung der dreidimensionalen Kinematik der Weissenstein-, Farisberg- und Passwang-Antiklinalen und Rückschlüsse auf Sockelstrukturen. Unpubl. Dissertation, Universität Basel.
- Blaser, P. & Scholtis, A. (1991): Sondierbohrung Siblingen: Dokumentation der Wasserprobenentnahmen und Interpretation der hydrochemischen und isotopenhydrologischen Analysen. Nagra Technischer Bericht NTB 91-22.
- Bläsi, H.R. & Ibele, T. (2019): Ergänzende Untersuchungen in den EWS-Bohrungen: Baden Allmend, Bözberg Ursprung, Dachsen, Flurlingen, Liestal, Hausen (AG), Riniken, Schinznach Dorf, Tegerfelden-3, Weiach, Weiach Neugut. Stratigraphie und Bohrlochgeophysik – Rohdatenbericht. Nagra Arbeitsbericht NAB 17-40.
- Bläsi, H.R., Ramseyer, K., Haas, H. & Matter, A. (2002): Die Paläofluid-Entwicklung in mesozoischen Formationen der Bohrungen Benken, Weiach und Siblingen aufgrund von Porenraum-, Ader- und Drusen-Mineralen. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Bläsi, H.R., Deplazes, G., Schnellmann, M. & Traber, D. (2013): Sedimentologie und Stratigraphie des 'Braunen Doggers' und seiner westlichen Äquivalente. Nagra Arbeitsbericht NAB 12-51.
- Bläsi, H.R., Hertrich, M., Madritsch, H., Weber, H.P. & Kuhn, P. (2014): Geologie und bohrlochgeophysikalisches Logging der Geothermiebohrung Schlattingen SLA-2 (Rohdaten). Unpubl. Nagra Project Report.
- BLFW & GLA Baden-Württemberg (1991): Hydrogeothermische Energiebilanz und Grundwasserhaushalt des Malmkarstes im süddeutschen Molassebecken. Schlussbericht des Forschungsvorhabens 03 E 6240 A/B. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft und Geologisches Landesamt Baden-Württemberg. Unpubl. Bericht, München.
- Blüm, W. (1987): Diagenese permischer Schuttfächer-Sandsteine der Nordschweiz. Eclogae Geol. Helv. 80, 369-381.
- Blüm, W. (1989): Faciesanalyse im Rotliegenden des Nordschweizer Permokarbon-Trogs (Hochrhein-Region zwischen Basel und Laufenburg). Eclogae Geol. Helv. 82/2, 455-489.
- Bottomley, D.J., Gregoire, D.C. & Raven, K.G. (1994): Saline groundwaters and brines in the Canadian Shield: geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite brine component. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 1483-1498.
- Bottomley, D.J., Katz, A., Chan, L.H., Starinsky, A., Douglas M., Clark, I.D. & Raven, K.G. (1999): The origin and evolution of Canadian Shield brines: evaporation or freezing of seawater? New lithium isotope and geochemical evidence from the Slave Craton. Chem. Geol. 155, 295-320.

- Bottomley, D.J., Clark, I.D., Battye, N. & Kotzer, T. (2005): Geochemical and isotopic evidence for a genetic link between Canadian Shield brines, dolomitization in the Western Canada Sedimentary Basin, and Devonian calcium-chloridic seawater. Canadian Journal of Earth Sciences 42, 2059-2071.
- Brennan, S.T., Lowenstein, T.K. & Cendón D.I. (2013): The major-ion composition of Cenozoic seawater: The past 36 million of years from fluid inclusions in marine halite. Am. J. Sci. 313, 713-775.
- Bucher, K., Stober, I. & Seelig, U. (2012): Water deep inside the mountains: unique water samples from the Gotthard rail base tunnel, Switzerland. Chem. Geol. 334, 240-253.
- Büchi, U.P. & Schlanke, S. (1977): Zur Paläogeographie der Schweizerischen Molasse. Erdöl-Erdgas-Z. 93 (Sonderausgabe), 57-69.
- Büchi, U.P., Colombi, C., Fehr, W.R., Lemcke, K., Koewing, K., Hofmann, F., Füchtbauer, H. & Trümpy, R. (1961): Geologische Ergebnisse der Bohrung Küsnacht 1. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 28/73, 7-16.
- Büchi, U.P., Wiener, G. & Hofmann, F. (1965a): Neue Erkenntnisse im Molassebecken auf Grund von Erdöltiefbohrungen in der Zentral- und Ostschweiz. Eclogae Geol. Helv. 58/1, 87-108.
- Büchi, U.P., Lemcke, K., Wiener, G. & Zimdars, J. (1965b): Geologische Ergebnisse der Erdölexploration auf das Mesozoikum des schweizerischen Molassebeckens. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 32/82, 7-38.
- Bühl, H. & Bollinger, N. (1999): Die Grundwasserbohrung Trasadingen. Bull. Angew. Geol. 4/2, 129-139.
- Burger, H. (2009) Vorkommen, Nutzung und Schutz von Thermalwässern und Mineralwässern im Kanton Aargau: Eine Übersicht. Swiss Bull. angew. Geol. 14, 13-27.
- Burger, H. (2011): Die Thermalwässer und Mineralwässer im Kanton Aargau und seiner Umgebung. *In:* Natur im Aargau 2011 – Jubiläumsband, 91-111.
- Busenberg, E. & Clemency, C.V. (1976): The dissolution kinetics of feldspars at 25°C and 1 atm. CO₂ partial pressure. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 41-49.
- Cadisch, J. (1937): Geologie der Schweizer Mineral- und Heilquellen. *In:* Nussberger, G., Gadisch, J. & Keller, A.: Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz. Herausgegeben vom Schweizerischen Verein analytischer Chemiker, dem Eidgenössischen Gesundheitsamt und der Schweizerischen Gesellschaft für Balneologie und Klimatologie. Zimmermann & Co, Bern.
- Cadisch, J. (1959): Geologische Ergebnisse der Mineralquellenbohrung Eglisau II. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 26/70, 5-8.
- Carlé, W. (1975): Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa Geologie, Chemismus, Genese. Bücher der Zeitschrift Naturwissenschaftliche Rundschau. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft MBH Suttgart, 643 pp.
- Clark, I.A. & Fritz, P. (1999): Environmental Isotopes in Hydrogeology. Lewis Publishers, New York, USA.

- Croisé, J., Enachescu, C., Lavanchy, J.-M., Schmid, A., Schwarz, R. & Woznievicz J.V. (1999): Sondierbohrung Benken: Hydraulic Testing: Interval report / 698.00-983.03 m bGL: Tests K1, K2, MK1, MK2 and B1. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Davis, S.N. & Nordstrom, D.K. (eds.) (1992): Hydrogeochemical investigations in boreholes at the Stripa Mine – The Hydrochemical Advisory Group and Their Associates. Stripa Project Technical Report 92-19. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Deplazes, G., Bläsi, H.R., Traber, D. & Schnellmann, M. (2013): Sedimentologie und Stratigraphie der Effinger Schichten. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-16.
- Diebold, P. (1986): Erdwissenschaftliche Untersuchungen der Nagra in der Nordschweiz: Strömungsverhältnisse und Beschaffenheit der Tiefengrundwasser: Mitteilungen der Aargauischen Naturforschenden Gesellschaft 31, 11-52.
- Diebold, P. & Naef, H. (1990): Der Nordschweizer Permokarbon-Trog. Nagra informiert 12/2, 29-36.
- Diebold, P., Naef, H. & Ammann, M. (1991): Zur Tektonik der zentralen Nordschweiz. Interpretation aufgrund regionaler Seismik, Oberflächengeologie und Tiefbohrungen. Nagra Technischer Bericht NTB 90-04 und Geologischer Bericht No 14, Landeshydrologie und -geologie, Bern.
- Diebold, P., Bitterli-Brunner, P. & Naef, H. (2006): Geologischer Atlas der Schweiz, 1:25'000. Blatt 1069/1049 Frick-Laufenburg. Erläuterungen 110. Bundesamt für Landestopografie, swisstopo, Wabern.
- Doppler, G., Heissig, K. & Reichenbacher, B. (2005): Die Gliederung des Tertiärs im süddeutschen Molassebecken. Newsl. Stratigr. 41/1-3, 359-375.
- Drake, H., Åström, M., Heim, C., Bromen, C., Åström, J., Whitehouse, M., Ivarsson, M., Siljeström, S. & Sjövall, P. (2015): Extreme ¹³C depletion of carbonates formed during oxidation of biogenic methane in fractured granite. Nat Commun 6, 7020, https://doi.org/10.1038/ncomms8020.
- Dresmann, H., Keulen, N., Timar-Geng, Z., Fügenschuh, B., Wetzel, A. & Stünitz, H. (2010): The south-western Black Forest and the Upper Rhine Graben Main Border Fault: thermal history and hydrothermal fluid flow. Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundschau) 99, 285-297.
- Dronkert, H., Bläsi, H.R. & Matter, A. (1990): Facies and origin of Triassic evaporites from the Naggra boreholes, Northern Switzerland. Nagra Technischer Bericht NTB 87-02.
- Edmunds, W.M., Andrews, J.N., Burgess, W.G., Kay, L.F. & Lee, D.J. (1984): The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. Min. Mag. 48, 407-424.
- Edmunds, W.M., Kay, R.L.F., Miles, D.L. & Cook, J.M. (1987): The origin of saline groundwaters in the Carnmenellis Granite, Cornwall (U.K.): Further evidence from minor and trace elements. *In:* Fritz, P & Frape, S.K. (eds.): Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. GAC Special Paper 33. Geological Association of Canada, St. John's, 127-143.

- Egger, R. (1983): Hydrogeologische und hydrochemische Ergebnisse. *In:* Andres, G. & Egger, R. (eds.): Untersuchungen zum Grundwasserhaushalt des Tiefenwassers der Oberen Süsswassermolasse durch Grundwasseraltersbestimmung. Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, München.
- Egli, D., Mosar, J., Ibele, T. & Madritsch, H. (2016): The role of precursory structures on Tertiary deformation in the Black Forest–Hegau region. Int. J. Earth Sci. (Geol. Rundsch.). DOI 10.1007/s00531-016-1427-8.
- Eichinger, F., Waber, H.N. & Smellie, J.A.T. (2006): Characterisation of Matrix Pore Water at the Olkiluoto Investigations Site, Finland. Posiva Working Report 2006-103. Posiva Oy, Olkiluoto Finland.
- Eichinger, F., Rüedi, J., Waber, H.N. & Möri, R. (2009): Characterisation of matrix pore water diffusion profile in GTS rock matrix. Unpubl. Nagra Project Report.
- Eichinger, F., Hämmerli, J., Waber, H.N., Diamond, L.W. & Smellie, J.A.T. (2010): Characterisation of Matrix Pore Water and Fluid Inclusions in Olkiluoto Bedrock from Drilling OL-KR47. Posiva Working Report 2010-58. Posiva Oy, Olkiluoto Finland.
- Eichinger, F., Hämmerli, J., Waber, H.N., Diamond, L.W. & Smellie, J.A.T. (2013): Chemistry and dissolved gases of matrix pore water and fluid inclusions in Olkiluoto bedrock from drillhole ONK-PH9. Posiva Working Report 2011-63. Posiva Oy, Olkiluoto, Finland.
- Eichinger, F., Rufer, D. & Waber H.N. (2018): Matrix Porewater and Gases in Porewater in Olkiluoto Bedrock from Drilling OL-KR56. Posiva Working Report 2018-07. Posiva Oy, Olkiluoto, Finland.
- Eichinger, L., Bauer, M., Deiglmayr, W., Heidinger, M., Heinrichs, G., Loosli, H.H., Mair, C., Oster, H., Selg, M. & Osenbrück, K. (2002): Aus der praktischen Anwendung von Tracern und Isotopen. Technische Mitteilungen, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 45-52.
- Eichinger, L., Lorenz, G. & Heidinger, M. (2007): Bohrung Uetlibergtunnel: Interpretation der isotopenhydrologischen, hydrochemischen und gasphysikalischen Untersuchungsergebnisse. Nagra Arbeitsbericht NAB 07-08.
- Eichinger, L., Lorenz, G. & Heidinger, M. (2008): Bohrung Küttigen-2: Interpretation von Wasserproben aus den Effinger Schichten (Oberjura). Nagra Arbeitsbericht NAB 08-47.
- Enachescu, C., Rohs, S. & Böhner, J. (2010): Borehole Gösgen SB 2 Hydraulic Packer Testing. Unpubl. Nagra Project Report.
- Energie (1987): Erdwärmebohrung in Saulgau. Kommision der Europäischen Gemeinschaften, Bericht EUR 11290 DE, 351 pp.
- Fisch, H.R., Rösli, U., Reinhardt, S., Yeatman, B., Senger, R. & Dale, T. (2008): Offringen borehole – Hydraulic packer testing. Nagra Arbeitsbericht NAB 08-15.
- Follin, S., Levén, J., Hartley, L., Jackson, P., Joyce, S., Roberts, D. & Swift, B. (2007): Hydrogeological characterisation and modelling of deformation zones and fracture domains, Forsmark modelling stage 2.2. SKB R-Report 07-48. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.

- Follin, S., Stephens, M.B., Laaksoharju, M., Nilsson, A.C., Smellie, J.A.T. & Tullborg, E.L. (2008): Modelling the evolution of hydrochemical conditions in the Fennoscandian Shield during Holocene time using multidisciplinary information. Appl. Geochem. 23, 2004-2020.
- 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. Geochim. Cosmochim. Acta 46, 1975-1978.
- Frape, S.K., Blyth, A., Blomqvist, R., McNutt, R.H. & Gascoyne, M. (2003): Deep fluids in the continents: II. Crystalline rocks. *In:* Holland, H.D. & Turekian, K.K. (eds.): Treatise on Geochemistry. Oxford, Pergamon, 541-580.
- Fritz, P. & Frape, S.K. (1987): Saline water and gases in crystalline rocks. GAC Special Paper 33. Geological Association of Canada, Memorial University, Newfoundland, Canada.
- Fuge, R. (1979): Water-soluble chlorine in granitic rocks. Chem. Geol 25, 169-174.
- Gander, P. (2004): Geologie und Hydrogeologie der Oberen Süsswassermolasse. Dokumentation des aktuellen Kenntnisstandes. Nagra Arbeitsbericht NAB 04-04.
- Gannibal, M.A. (2012): Equilibrium helium partitioning in the rock-water system: New prospects for dating ancient groundwater. Geochemistry International 50, 8-17.
- Gascoyne, M. (2004): Hydrogeochemistry, groundwater ages and sources of salts in a granitic batholith on the Canadian Shield, southeastern Manitoba. Appl. Geochem. 19, 519-560.
- Gascoyne, M., Davison, C.C., Ross, J.D. & Pearson, R. (1987): Saline groundwaters and brines in plutons in the Canadian shield. *In:* Fritz, P. & Frape, S.K. (eds.): Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. GAC Special Paper 33. Geological Association of Canada, St. John's, 53-68.
- Gautschi, A., Ross, C. & Scholtis, A. (1993): Pore water groundwater relationships in Jurassic shales and limestones of northern Switzerland. *In:* Manning, D.A.C., Hall, P.L. & Hughes, C.R. (eds.): Geochemistry of Clay – Pore Fluid Interactions (Mineral. Soc. Ser. 417, 412-422). Chapman & Hall, London.
- GeoExplorers (2014): Schutzzone Therme Bad Schinznach Grundlagenbericht und hydrogeologische Erläuterungen (Bericht 1), Schutzzonenplan mit Reglement (Bericht 2). Bericht GeoExplorers Ltd zuhanden des Kantons Aargau, Department Bau, Verkehr und Umwelt, Abteilung für Umwelt, 63 p.
- Geowatt AG (2004): Geothermischer Ressourcenatlas der Schweiz Erarbeitung und Bewertung des geothermischen Potentials der Schweiz. Schlussbericht, Geowatt AG, Dezember 2004.
- Gerber, Ch., Vaikmäe, R., Aeschbach, W., Babre, A., Jiang, W., Leuenberger, M., Lu, Z.-T., Mokrik, R., Müller, P., Raidla, V., Saks, T., Waber, H.N., Weissbach, T., Zappala, J.C. & Purtschert, R. (2017): Using ⁸¹Kr and noble gases to characterize and date groundwater and brines in the Baltic Artesian Basin on the 1 million years time-scale. Geochim Cosmochim Acta 205, 187-210.
- Geyer, M., Nitsch, E. & Simon, T. (2011): Geologie von Baden-Württemberg. 5. völlig neu bearbeitete Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 627 pp.

- Geyer, O.F. & Gwinner, M.P. (1991): Geologie von Baden-Württemberg. 4. Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 482 pp.
- Gilfedder, B.S., Petri, M., Wessels, M. & Biester, H. (2011): Bromine species fluxes from Lake Constance's catchment, and a preliminary lake mass balance. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 3385-3401.
- Gimeno, M.J., Auqué, L.F., Acero, P. & Gómez, J.B. (2014): Hydrogeochemical characterisation and modelling of groundwaters in a potential geological repository for spent nuclear fuel in crystalline rocks (Laxemar, Sweden). Appl. Geochem. 45, 50-71.
- Gimmi, T. & Waber, H.N. (2004): Modelling of tracer profiles in pore water of argillaceous rocks in the Benken borehole: Stable water isotopes, chloride, and chlorine isotopes. Nagra Technical Report NTB 04-05.
- Gimmi, T., Waber, H.N., Gautschi, A. & Rübel, A. (2007): Stable water isotopes in pore water of Jurassic argillaceous rocks as tracers for solute transport over large spatial and temporal scales. Water Resour. Res. 43, W04410, 16 pp.
- GLA Baden-Württemberg (1995): Symbolschlüssel Geologie (Teil I) und Bodenkunde Baden-Württemberg. GLA Informationen 5. Geologisches Landesamt Baden-Württemberg, Freiburg i. Br. ISSN 0940-0834.
- Gmünder, C., Malaguerra, F., Nusch, S. & Traber, D. (2014): Regional Hydrogeological Model of Northern Switzerland. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-23.
- Golder Associates (2011): Test analyses of hydraulic tests conducted in borehole GTB 1 Sonnengarten, Zürich, Switzerland. Report Number 11505171210. Bericht im Auftrag der Elektrizitätswerke der Stadt Zürich.
- Gómez, J.B., Auqué, L.F. & Gimeno, M.J. (2008): Sensitivity and uncertainty analysis of mixing and mass balance calculations with standard and PCA-based geochemical codes. Appl. Geochem. 23, 1941-1956.
- Graham, D.W. (2002): Noble gas isotope geochemistry of mid-ocean ridge and ocean island basalts: Characterization of mantle source reservoirs. *In:* Porcelli, D., Ballentine, C.J. & Wieler, R.: Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 47, 248-317. Min. Soc. of America, Washington D.C.
- Green, A.G., Merz, K., Marti, U. & Spillmann, T. (2013): Gravity data in Northern Switzerland and Southern Germany. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-40.
- Griesshaber, E., O'Nions, R.K. & Oxburgh, E.R. (1992): Helium and carbon isotope systematics in crustal fluids from the Eifel, the Rhine Graben and Black Forest. F.R.G. Chem. Geol. 99, 213-235.
- Grimaud, D., Beaucaire, C. & Michard, G. (1990): Modelling of the evolution of ground waters in a granite system at low temperature: the Stripa ground waters, Sweden. Appl. Geochem. 5, 515-525.
- Grimm, B., Franz, M. Kilger, B.-M., Lorenz, G. & Schmidt-Witte, H. (2005): Die Thermalwassererschliessung im Muschelkalk von Tuttlingen. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. 95/1, 189-212.

- Gübeli, O. (1959): Zum Chemismus der erbohrten Mineralquellen in Eglisau. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 26/70, 9-14.
- Gunnarsson, I. & Arnórsson, S. (2000): The solubility of amorphous silica in the range $0 350^{\circ}$ C and the thermodynamic properties of H₄SiO₄⁰. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 2295-2307.
- Haeberli, W. (2010): Glaciological conditions in northern Switzerland during recent Ice Ages. Nagra Arbeitsbericht NAB 10-18.
- de Haller, A., Tarantola, A., Mazurek, M. & Spangenberg, J. (2008): Vein fillings and past fluid flow. *In:* Waber, H.N. (ed.): Borehole Oftringen: Mineralogy, Porosimetry, Geochemistry, Pore Water Chemistry. Nagra Arbeitsbericht NAB 08-18, 41-82.
- de Haller, A., Tarantola, A., Mazurek, M. & Spangenberg, J. (2011): Fluid flow through the sedimentary cover in northern Switzerland recorded by calcite – celestite veins (Oftringen borehole, Olten). Swiss J. Geosci. 104, 493-505.
- Hanauer, B. & Söll, T. (2006): Fortentwicklung des numerischen Grundwasserströmungsmodells
 Oberer Muschelkalk Stuttgarter Mineralquellen: Modellanwendung und Szenarien.
 Hydrogeologie des Stuttgarter Mineralwassersystems. Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz, Heft 3, 69-78, Stuttgart.
- Hauber, L. & Pfirter, U. (1991): Hydrogeologische Karte der Schweiz 1:100'000, Blatt 4, Biel. Schweiz. Geotechn. Komm. (ed.), Zürich.
- He, K., Stober, I. & Bucher, K. (1999): Chemical evolution of thermal waters from limestone aquifers of the Southern Upper Rhine Valley. Appl. Geochem. 14, 223-235.
- Heidinger, M. (2011): Mineralwasserbohrung Nack-Lottstetten Interpretation der isotopenhydrologischen, hydrochemischen und gasphysikalischen Untersuchungsergebnisse im Hinblick auf die Herkunft der erschlossenen Oberjura-Grundwässer. Unveröffent. Bericht zuhanden Nagra.
- Heidinger, M., Heinz, J., Lorenz, G. & Eichinger, L. (2012): Abschlussbericht zu den Untersuchungen Heilwasser Bad Säckingen, Bad Säckingen (D) und Mumpf (CH). Unpubl. Bericht zuhanden Büro für Hydrogeologie E. Funk, Staufen.
- Heidinger, M., Eichinger, F., Purtschert, R., Mueller, P., Zappala, J., Wirsing, G., Geyer, T. Fritzer, T. & Gross, D. (2019): Machbarkeitsstudie zur Altersbestimmung an den thermalen Tiefenwässern im Oberjura des Molassebeckens mittels Krypton-Isotopen. Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, https://doi.org/10.1007/s00767-019-00431-0.
- Helgeson, H.C., Murphy, W.M. & Aagard, P. (1984): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions: II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. Geochim. Cosmochim. Acta 48, 2405-2432.
- Herold, T. (1997): Räumliche Beziehungen der Karstsysteme zu den tektonisch-geologischen Strukturen im Gebiet der Weissenstein- und Farisbergantiklinale (Solothurner Jura). Unpubl. Diss. ETH Zürich, Nr. 12400, Zürich, 225 pp.
- Hesske, S., Parriaux, A. & Bensimon, M. (1997): Geochemistry of springwaters in Molasse aquifers: typical mineral trace elements. Eclogae Geol. Helv. 90, 151-171.

- Heuberger, S., Büchi, M. & Naef, H. (2014): Drainage system and landscape evolution of northern Switzerland since the Late Miocene to the present. Nagra Arbeitsbericht NAB 12-20.
- Högl, O.H. (1980): Die Mineral- und Heilquellen der Schweiz. Verlag Paul Haupt, Bern und Stuttgart, 302 pp.
- Höhn, E.H. (1979): Hydrogeologische Untersuchungen im Gebiet westlich von Frick/AG. Beiträge zur Geologie der Schweiz, Hydrologie 26, Bern, 67 pp.
- Hofmann, B.A. (1990): Reduction spheroids from northern Switzerland: mineralogy, geochemistry and genetic models. Chem. Geol. 81, 55-81.
- Hofmann, F. (1960): Sedimente einer ariden Klimaperiode zwischen Siderolithikum und Molasse in Lohn, Kanton Schaffhausen, und am Rheinfall. Eclogae Geol. Helv. 53/1, 27-32.
- Holland, H.D. (1984): The chemical evolution of the atmosphere and oceans. Princeton University Press, 598 pp.
- Holland, H.D. (2005): Sea level, sediments and the composition of seawater. Am. J. Sci 305, 220-239.
- Hughen, K., Lehman, S., Southon, J., Overpeck, J., Marchal, O., Herring, C. & Turnbull, J. (2004): ¹⁴C activity and global Carbon cycle changes over the past 50'000 years. Science 303, 202-207.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, J.F. & Thoenen, T. (2002): Nagra/PSI Thermochemical Data Base 01/01. Nagra Technical Report NTB 02-16.
- Ingenieurgemeinschaft Wisenbergtunnel (1990): Bahn 2000 Wisenbergtunnel, Hydrogeologie-Bericht. Schweizerische Bundesbahnen, Kreisdirektion II, Luzern, 28 pp. und Beilagen.
- Interreg IIIA (2008): Alpenrhein Bodensee Hochrhein: Grenzüberschreitende Bewirtschaftung des Grundwassers im Raum Hegau – Schaffhausen 2003-2007, Abschlussbericht. Unveröff. EU Projektbericht, 85 pp.
- Jäckli, H. (1970): Kriterien zur Klassifikation von Grundwasservorkommen. Eclogae Geol. Helv. 63/2, 389-434.
- Jäckli, H. & Kempf, Th. (1972): Hydrogeologische Karte der Schweiz 1:100'000, Blatt Bözberg-Beromünster, Erläuterungen. Schweiz. Geotechn. Komm. (Hrsg.), Zürich.
- Jordan, P. (2016): Reorganisation of the Triassic stratigraphic nomenclature of northern Switzerland: overview and the new Dinkelberg, Kaiseraugst and Zeglingen formations. Swiss J. Geosci. 109, 241-255.
- Jordan, P., Malz, A., Heuberger, S., Pietsch, J., Kley, J. & Madritsch, H. (2015): Regionale geologische Profile durch die Nordschweiz und 2D-Bilanzierung der Fernschubdeformation im östlichen Faltenjura: Arbeitsbericht zu SGT Etappe 2. Nagra Arbeitsber. NAB 14-105.
- Jordan, P., Pietsch, J.S., Bläsi, H.R., Furrer, H., Kündig, N., Looser, N., Wetzel, A. & Deplazes, G. (2016): The Middle to Late Triassic Bänkerjoch and Klettgau Formations of northern Switzerland. Swiss J. Geosci.109, 257-284. doi:10.1007/s00015-016-0218-3.

- Jordi, H.A. (1955): Geologie der Umgebung von Yverdon (Jurafuss und mittelländische Molasse). Beiträge zur Geologischen Karte der Schweiz. Schweiz. Geol. Komm. (ed.), Kümmerly & Frey AG, Berne.
- Jordi, H.A. (1995): Atlas géol. de la Suisse au 1:25'000. Notice explicative de la feuille 1203 Yverdon-les-Bains. Service Hydrologique et Géologique National, Berne (Suisse).
- Kälin, K. & Kempf, O. (2009): High-resolution stratigraphy from the continental record of the Middle Miocene Northern Alpine Foreland Basin of Switzerland. N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 254/1-2, 177-235.
- Kamineni, D.C. (1987): Halogen-bearing minerals in plutonic rocks: A possible source of chlorine in saline groundwater in the Canadian Shield. *In:* Fritz, P & Frape, S.K. (eds.): Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. GAC Special Paper 33. Geological Association of Canada, St. John's, 69-79.
- Kanton Schaffhausen (2009): Wasserwirtschaftsplan Teil Klettgau 2009. Departement des Innern, Kt. Schaffhausen, 39 pp.
- Keller, B. (1992): Hydrogeologie des schweizerischen Molasse-Beckens: Aktueller Wissensstand und weiterführende Betrachtungen. Eclogae Geol. Helv. 85/3, 611-651.
- Kelemen, P.B. & Matter, J. (2008): In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage. PNAS 105/45, 17295-17300.
- Kietäväinen, R., Ahonen, L., Kukkonen, T., Hendriksson, N., Nyyssönen, M. & Itävaara, M. (2013): Characterisation and isotopic evolution of saline waters of the Outokumpu Deep Drill Hole, Finland – Implications for water origin and deep terrestrial biosphere. App. Geochem. 32, 37-51.
- Kilchmann, S., Waber, H.N., Parriaux, A. & Bensimon, M. (2004): Natural tracers in recent groundwaters from different Alpine aquifers. Hydrogeology J. 12/6, 643-661.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F. & Stute, M. (2002): Noble gases in lakes and ground waters. Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Min. Soc. of America, Washington D.C. 47, 615-700.
- Klemenz, W., Blaser, P. & Küpfer, T. (2000): Hydrogeologie des Gebietes Lägern Zürcher Weinland. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Klump, S., Waber, H.N., Koroleva, M., Eichinger, L., Lorenz, G., Albert, W., Frieg, B. & Gautschi, A. (2008): EWS-Bohrung Küttigen – Synthese der geologischen und hydrogeologischen Untersuchungen. Nagra Arbeitsbericht NAB 08-12.
- Koroleva, M., Waber, H.N., Mazurek, M. & Bigler, T. (2007): Borehole Uetlibergtunnel: Mineralogical and porewater studies. Nagra Arbeitsbericht NAB 07-07.
- Kuhlemann, J. & Kempf, O. (2002): Post-Eocene evolution of the North Alpine Foreland Basin and its response to Alpine tectonics. Sed. Geol. 152, 45-78.
- Kuhlemann, J. & Rahn, M. (2013): Plio-Pleistocene landscape evolution in Northern Switzerland. Swiss J. Geosci. 106, 451-467.

- Kullin, M. & Schmassmann, H. (1991): Isotope composition of modern recharge. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology A case study in northern Switzerland. Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 65-89.
- Küpfer, T. (2005): Hydrogeologie der Unteren Süsswassermolasse. Nagra Arbeitsbericht NAB 04-09.
- Kussmaul, H. & Antonsen, O. (1985): Hydrochemische Labormethoden für das Nagra-Untersuchungsprogramm. Nagra Technischer Bericht NTB 85-04.
- Laaksoharju, M., Tullborg, E.-L., Wikberg, P., Wallin, B. & Smellie, J. (1999): Hydrogeochemical conditions and evolution at Äspö HRL, Sweden. Appl. Geochem. 14, 835-859.
- Laaksoharju, M., Smellie, J., Tullborg, E.-L., Gimeno, M., Molinero, J., Gurban, I. & Hallbeck, L. (2008a): Hydrogeochemical evaluation and modelling performed within the Swedish site investigation programme. Appl. Geochem. 23, 1761-1795.
- Laaksoharju, M., Smellie, J.A.T., Tullborg, E.-L., Gimeno, M., Hallbeck, L., Molinero, J. & Waber, H.N. (2008b): Bedrock hydrogeochemistry Forsmark. Site descriptive modelling SDM Site Forsmark. SKB R-Report 08-47. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Laaksoharju, M., Smellie, J.A.T., Tullborg, E.-L., Wallin, B., Drake, H., Gascoyne, M., Gimeno, M., Gurban, I., Hallbeck, L., Molinero, J., Nilsson, A.C. & Waber, H.N. (2009): Bedrock hydrogeochemistry Laxemar. Site descriptive modelling SDM Site Laxemar. SKB R-Report 08-93. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Lahermo, P.W. & Lampen, P.H. (1987): Brackish and saline groundwaters in Finland. *In:* Fritz,
 P. & Frape, S.K. (eds.): Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. GAC Special Paper
 33. Geological Association of Canada, St. John's, 103-112.
- Langer, V., Bläsi, H.R., Mazurek, M. & Waber, H.N. (2001): Sondierbohrung Benken: Geological and mineralogical investigations. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Lamminmäki, T., Pitkänen, P., Penttinen, T., Pentti, E., Komulainen, J. Loimula, K., Wendling, L., Partamies, S. & Ahokas, T. (2017): Results of monitoring at Olkiluoto in 2015. Posiva Working Report 2016-44. Posiva Oy, Olkiluoto, Finland.
- Laws, S. & Deplazes, G. (2007): Geologie und Hydrogeologie der Effinger Schichten im Tafeljura und am Jurasüdfuss. Zusammenfassung des Wissensstandes vor den Untersuchungen in den EWS-Bohrungen Küttigen 1, Küttigen 2 und Oftringen. Nagra Arbeitsbericht NAB 07-28.
- Lee, J.Y., Marti, K., Severinghaus, J.P., Kawamura, K., Yoo, H.S., Lee, J.B. & Kim, J.S. (2006): A redetermination of the isotopic abundances of atmospheric Ar. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 4507-4512.
- Lehmann, B.E. & Loosli, H.H. (1991): Isotopes formed by underground production, Introduction. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers, Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 239-249.

- Lehmann, B.E. & Purtschert, R. (1997): Radioisotope dynamics the origin and fate of nuclides in groundwater. Appl. Geochem. 12, 727-738.
- Lehmann, B.E., Loosli, H.H., Balderer, W., Fontes, J.Ch., Michelot, J.L. & Soreau, S. (1991): Chlorine-36. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 250-265.
- Lehmann, B.E., Loosli, H.H. & Tolstikhin, I. (2001): Sondierbohrung Benken: Radioelements (U, Th, K) and noble gases (⁴He, ³He/⁴He, ⁴⁰Ar, ⁴⁰Ar/³⁶Ar) in rocks. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Lehmann, B.E., Waber, H.N., Tolstikhin, I., Kamensky, I., Gannibal, M.A. & Kalashnikov, E. (2003): Helium in solubility equilibrium with quartz and porefluids in rocks: A new approach in hydrology. Geophys. Res. Lett. 30/3, 1128-1132.
- Lemcke, K. (1976): Übertiefe Grundwässer im süddeutschen Alpenvorland. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 42/103, 9-18.
- Lemcke, K. (1979): Gespanntes Malmkarstwasser im Untergrund des süddeutschen Alpenlandes. *In:* Keller, R. (ed.): Hydrogeologischer Atlas der Bundesrepublik Deutschland. Textband, 240-245. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bonn.
- Lemcke, K. (1981): Das heutige Bild des deutschen Alpenvorlandes nach drei Jahrzehnten Ölund Gasexploration. Eclogae Geol. Helv. 74/1, 1-18.
- Lemcke, K. (1987): Zur Frage der alten Verkarstung des Malm im Untergrund des deutschen Molassebeckens und an dessen Nordwestrand. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 53/125, 33-46.
- Lemcke, K. (1988): Geologie von Bayern 1. Das bayerische Alpenvorland vor der Eiszeit. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Lemcke, K. & Tunn, W. (1956): Tiefenwasser in der süddeutschen Molasse und in ihrer verkarsteten Malmunterlage. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 23/64, 35-56.
- Lemcke, K. & Wagner, R. (1961): Zur Kenntnis des vortertiären Untergrundes des Bodenseegebiets. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 27/73, 9-14.
- Lemcke, K., Büchi, U.P. & Wiener, G. (1968): Einige Ergebnisse der Erdölexploration auf die mittelländische Molasse der Zentralschweiz. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 35/87, 15-34.
- Leu, W., Greber, E. & Schegg, R. (2001): Basin modeling NE-Switzerland, burial, erosion and temperature history of wells Benken, Weiach and Herdern-1. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Levin, I., Schuchard, J., Kromer, B. & Münnich, K.O. (1989): The continental European Suess effect. Radiocarbon 31, 431-40.

- Levin, I., Hammer, S., Kromer, B. & Meinhardt, F. (2008): Radiocarbon observations in atmospheric CO₂: determining fossil fuel CO₂ over Europe using Jungfraujoch observations as background. Sci. Total. Environ. 391, 211_216. DOI: 10.1016/ j.scitotenv.2007.10.019.
- Levin, I., Kromer, B. & Hammer, S. (2013): Atmospheric ∆¹⁴CO₂ trend in Western European background air from 2000 to 2012. Tellus B 2013/65, 20092, http://dx.doi.org/10.3402/ tellusb.v65i0.20092
- LGRB (2008): Hydrogeologische Einheiten in Baden-Württemberg. LGRB-Informationen 20, 106 S.
- Loosli, H.H. & Lehmann, B.E (1991): Argon-39 and Argon-37. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers Studies in Environmental Science, 43, Elsevier, Amsterdam, 266-275.
- Loosli, H.H., Lehmann, B.E. & Däppen, G. (1991): Dating by radionuclides. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 153-174.
- Löw, S. (1987): Die Thermalquellen von Baden; eine geologisch-hydrogeologische Einführung. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 53/125, 15-18.
- Magma AG (2004): Schinznach-Bad, Thermalwasserbohrung S3, Planung, Koordination und Auswertung der Wasserprobenahme S3 vom 13.2.2004. Bericht Magma AG vom 27.10.2004.
- Maloszewski, P. & Zuber, A. (1991): Influence of matrix diffusion and exchange reactions on radiocarbon ages in fissured carbonate rocks. Water Resour. Res. 27/8, 1937-1945.
- Marchant, D., Ringgenberg, Y., Stampfli, G., Birkhäuser, P., Roth, P. & Meier, B. (2005): Paleotectonic evolution of the Zürcher Weinland (northern Switzerland), based on 2D and 3D seismic data. Eclogae geol. Helv. 98/3, 345-362.
- Marty, B., Torgersen, T., Meynier, V., O'Nions, R.K. & de Marsily, G. (1993): Helium isotope fluxes and groundwater ages in the Dogger Aquifer, Paris Basin. Water Resour. Res. 29, 1025-1035.
- Matter, A. (1987): Faciesanalyse und Ablagerungsmilieus des Permokarbons im Nordschweizer Trog. Eclogae Geol. Helv. 80, 345-367.
- Matter, A., Peters, Tj., Isenschmid, Ch., Bläsi, H.-R. & Ziegler, H.-J. (1987a): Sondierbohrung Riniken: Geologie. Nagra Technischer Bericht NTB 86-02.
- Matter, A., Peters, Tj. & Ramseyer, K. (1987b): ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Verhältnisse und Sr-Gehalte von Tiefengrundwässern, Mineralien sowie Gesteinen aus dem Kristallin und der Trias der Nordschweiz. Eclogae Geol. Helv. 80, 579-592.
- Matter, A., Peters, Tj., Bläsi, H.-R., Meyer, J. & Ischi, H. (1988a): Sondierbohrung Weiach: Geologie. Nagra Technischer Bericht NTB 86-01.

- Matter, A., Peters, Tj., Bläsi, H.-R., Schenker, F. & Weiss, H.-P. (1988b): Sondierbohrung Schafisheim: Geologie. Nagra Technischer Bericht NTB 86-03.
- Matter, A., Peters, Tj. & Ramseyer, K. (1991): Strontium isotopes in groundwaters and minerals. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers, Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 323-335.
- Mazor, E., Vuataz, F.D. & Jaffe, F.C. (1985): Tracing groundwater components by chemical, isotopic and physical parameters – Example: Schinznach, Switzerland. Journal of Hydrology 76/3-4, 233-246.
- Mazor, E., Jaffe, F.C., Fluck, J. & Dubois, J.D. (1986): Tritium corrected ¹⁴C and atmospheric noble gas corrected ⁴He applied to deduce ages of mixed groundwaters: Examples from the Baden region, Switzerland. Geochim. Cosmochim. Acta 50/8, 1611-1618.
- Mazor, E., Dubois, J.D., Fluck, J. & Jaffe, F.C. (1988): Noble gases as tracers identifying geothermal components in regions devoid of surface geothermal manifestations: A case study in the Baden springs area, Switzerland. Chemical Geology, Isotope Geoscience Section 72/1, 47-61.
- Mazurek, M. (1998): Geology of the crystalline basement of Northern Switzerland and derivation of geological input data for safety assessment models. Nagra Technical Report NTB 93-12.
- Mazurek, M. (2000): Geological and hydraulic properties of water-conducting features in crystalline rocks. *In:* Stober, I. & Bucher, K. (eds.): Hydrogeology of crystalline rocks. Kluwer Scientific Publishers, The Netherlands, 3-26.
- Mazurek, M. (2011): Auswertung der Gesteinsparameter-Datenbank für Opalinuston, den 'Braunen Dogger', Effinger Schichten und Mergel-Formationen des Helvetikums. Nagra Arbeitsbericht NAB 11-20.
- Mazurek, M. (2013): Wasserführende Systeme im 'Braunen Dogger'. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-12.
- Mazurek, M. & Peters, Tj. (1992): Petrographie des kristallinen Grundgebirges der Nordschweiz und Systematik der herzynischen Granite. Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt. 72, 11-35.
- Mazurek, M., Hurford, A.J. & Leu, W. (2006): Unravelling the multi-stage burial history of the Swiss Molasse Basin: Integration of apatite fission track, vitrinite reflectance and biomarker isomerisation analysis. Basin Research 18, 27-50.
- Mazurek, M., Alt-Epping, P., Bath, A., Gimmi, T. & Waber, H.N. (2009): Natural tracer profiles across argillaceous formations: The CLAYTRAC project. OECD/NEA Rep. 6253, OECD Nuclear Energy Agency, Paris, France.
- Mazurek, M., Waber, H.N., Mäder, U.K., Gimmi, T., de Haller, A. & Koroleva, M. (2012): Geochemical synthesis for the Effingen Member in boreholes at Oftringen, Gösgen and Küttigen. Nagra Technical Report NTB 12-07.

- Mazurek, M., Wersin, P. & Hadi, J. (2017): Opalinus Clay in the shallow decompaction zone: Geochemical investigations on drill core samples from borehole Lausen KB. Nagra Arbeitsbericht NAB 16-58.
- Mazurek, M. Davis, D.W., Madritsch, H., Rufer, D., Villa I.M., Sutcliffe, C.N., de Haller, A. &, Traber, D. (2018): Veins in clay-rich aquitards as records of deformation and fluid-flow events in northern Switzerland. Appl. Geochem. 95, 57-70.
- Mayrhofer, C., Niessner, R. & Baumann, T. (2014): Hydrochemistry and hydrogen sulfide generating processes in the Malm aquifer, Bavarian Molasse Basin, Germany. Hydrogeol. J 22, 151-162. DOI 10.1007/s10040-013-1064-2.
- McArthur, J.M., Howarth, R.J. & Bailey, T.R. (2001): Strontium isotope stratigraphy: LOWESS Version 3: Best fit to the marine Sr-isotope curve 0–509 Ma and accompanying look-up table for deriving numerical age. Journal of Geology 109, 155-170.
- Meier, B., Kuhn, P., Roth, Ph., Muff, S. & Madritsch, H. (2014): Tiefenkonvertierung der regionalen Strukturinterpretation der Nagra 2D-Seismik 2011/12. Nagra Arbeitsber. NAB 14-34.
- Meier, D. & Mazurek, M. (2011): Ancillary rock and pore-water studies on drillcores from northern Switzerland. Nagra Arbeitsbericht NAB 10-21.
- Meier, I. (2011): Sulfur isotopes of Gipskeuper and Anhydritgruppe in Northern Switzerland. Unpubl. MSc Thesis Department of Earth Sciences, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zürich.
- Metcalfe, R., Crawford, M.B., Bath, A.H., Littleboy, A.K., Degnan, P.J. & Richards, H.G. (2007): Characteristics of deep groundwater flow in a basin marginal setting at Sellafield, northwest England: ³⁶Cl and halide evidence. Appl. Geochem. 22, 128-151.
- Meyer, J. (1987): Die Kataklase im kristallinen Untergrund der Nordschweiz. Eclogae Geol. Helv. 80, 323-334.
- Meyer, R.K.F. & Schmidt-Kaler, H. (1989): Jura. *In:* Bayerisches Geologisches Landesamt (ed.): Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1:500 000 (1989). 4. Aufl., 90-111.
- Michard, G. (1982): Rôle des anions mobiles dans le transport des éléments par les solutions hydrothermales. C.R.Acad. Sci. Paris, Series No. II, 451-454.
- Michard, G. (1987): Controls of the chemical composition of geothermal waters. *In:* Helgeson, H.C. (ed.): Chemical Transport in Metsomatic Processes. NATO Adv. Study Inst. Series C 218, 323-353.
- Michard, G. (1991): Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. Chem. Geol. 89, 117-134.
- Michard, G., Pearson Jr., F.J. & Gautschi, A. (1996): Chemical evolution of waters during long term interaction with granitic rocks in northern Switzerland. Appl. Geochem. 11, 757-774.

- Möller, P., Weise, S.M., Althaus, E., Bach, W., Behr, H.J., Borchardt, R., Bräuer, K., Drescher, J., Erzinger, J., Faber, E., Hansen, B.T., Horn, E.E., Huenges, E., Kämpf, H., Kessels, W., Kirsten, T., Landwehr, D., Lodemann, M., Machon, L., Pekdeger, A., Pielow, H.U., Reutel, C., Simon, K., Walther, J., Weinlich, F.H. & Zimmer, M. (1997): Paleofluids and recent fluids in the upper continental crust: Results from the German Continental Deep Drilling Program (KTB). J. Geophys. Res. 102, 18233-18254.
- Mook, W.G. (2000): Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle. Vol. 1, Introduction: Theory, methods, review. IAEA, Vienna, Austria.
- Mook, W.G. & van der Plicht, J. (1999): Reporting ¹⁴C activities and concentrations. Radiocarbon 41/3, 227-239.
- Müller, W.H., Huber, M., Isler, A. & Kleboth, P. (1984): Erläuterung zur Geologischen Karte der zentralen Nordschweiz 1:100'000. Nagra Technischer Bericht NTB 84-25.
- Mullis, J. (1987): Ergebnisse der Fluideinschluss-Untersuchungen in den Nagra-Bohrungen der Nordschweiz. Eclogae Geol. Helv. 80, 553-568.
- Muralt, R. (1999): Processus hydrogéologiques et hydrochymiques dans les circulations profondes des calcaires du Malm de l'arc jurassien (zones de Delémont, Yverdon-les-Bains, Moiry, Genève et Aix-les-Bains). Beiträge zur Geologie der Schweiz, Geotech. Serie 82, 236 pp.
- Naef, H. (2008): Stratigrafie, Mächtigkeit und Lithofazies der mesozoischen Formationen in der Nordschweiz. Nagra Arbeitsbericht NAB 06-26.
- Naef, H. & Madritsch, H. (2014): Aktualisierung der tektonischen Karte des Nordschweizer Permokarbontrogs. Nagra Arbeitsbericht NAB 14-17.
- Nagra (1985): Nukleare Entsorgung Schweiz: Konzept und Übersicht über das Projekt Gewähr 1985. Nagra Projektbericht NGB 85-01.
- Nagra (1989): Sondierbohrung Weiach Untersuchungsbericht. Nagra Technischer Bericht NTB 88-08.
- Nagra (1990): Sondierbohrung Riniken Untersuchungsbericht. Nagra Technischer Bericht NTB 88-09.
- Nagra (1992): Sondierbohrung Siblingen Untersuchungsbericht. Nagra Technischer Bericht NTB 90-34.
- Nagra (2001): Sondierbohrung Benken Untersuchungsbericht. Nagra Technischer Bericht NTB 00-01.
- Nagra (2002): Projekt Opalinuston: Synthese der geowissenschaftlichen Untersuchungsergebnisse – Entsorgungsnachweis für abgebrannte Brennelemente, verglaste hochaktive sowie langlebige mittelaktive Abfälle. Nagra Technischer Bericht NTB 02-03.
- Nagra (2008): Vorschlag geologischer Standortgebiete für das SMA- und das HAA-Lager. Geologische Grundlagen. Nagra Technischer Bericht NTB 08-04.

- Nagra (2010): Beurteilung der geologischen Unterlagen für die provisorischen Sicherheitsanalysen in SGT Etappe 2 – Klärung der Notwendigkeit ergänzender geologischer Untersuchungen. Nagra Technischer Bericht NTB 10-01.
- Nagra (2014a): SGT Etappe 2: Vorschlag weiter zu untersuchender geologischer Standortgebiete mit zugehörigen Standortarealen für die Oberflächenanlage: Geologische Grundlagen. Dossier II: Sedimentologische und tektonische Verhältnisse. Nagra Technischer Bericht NTB 14-02.
- Nagra (2014b): SGT Etappe 2: Vorschlag weiter zu untersuchender geologischer Standortgebiete mit zugehörigen Standortarealen für die Oberflächenanlage: Geologische Grundlagen. Dossier VII: Nutzungskonflikte. Nagra Technischer Bericht NTB 14-02.
- NEFF (1980): Forschungsprojekt Geothermische Energie und unterirdische Wärmespeicherung. Teilprojekt I: Geothermische Prospektion im Raume Koblenz-Wildegg-Dielsdorf. Schlussbericht. Nationaler Energie-Forschungs-Fonds, NEFF (Hrsg.), Basel, 162 pp.
- Nordstrom, D.K. & Olsson, T. (1987): Fluid inclusions as a source of dissolved salts in deep granitic groundwaters. *In:* Fritz, P. & Frape, S.K. (eds.): Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. GAC Special Paper 33. Geological Association of Canada, St. John's, 111-140.
- Nordstrom, D.K. & Southam, G. (1997): Geomicrobiology of sulfide mineral oxidation. *In:* Banfield, J.K. & Nealson, K.H. (eds.): Geomicrobiology: Interaction between microbes and minerals. Reviews in Mineralogy 35. Mineralogical Society of America, Washington D.C., 361-390.
- Nordstrom, D.K., Andrews, J.N., Carlsson, L., Fontes, J.-C., Fritz, P., Moser, H. & Olsson, T. (1985): Hydrogeological and hydrochemical investigations in boreholes – Final Report of the phase I geochemical investigations of the Stripa groundwaters. Stripa Project Technical Report 85-06. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Nordstrom, D.K., Ball, J.W., Donahoe, R.J. & Whittemore, D. (1989a): Groundwater chemistry and water rock interactions at Stripa. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1727-1740.
- Nordstrom, D.K., Lindblom, S., Donahoe, R.J. & Barton, C.C. (1989b): Fluid inclusions in the Stripa granite and their possible influence on the ground water chemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1741-1755.
- Nordstrom, D.K., Olsson, T., Carlsson, L. & Fritz, P. (1989c): Introduction to the hydrogeochemical investigations within the International Stripa Project. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1717-1726.
- Nusch, S., Gmünder, Ch. & Traber, D. (2013): Hydrogeologische Daten der Tiefenaquifere als Grundlage für die hydrogeologischen Modelle SGT Etappe 2. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-43.
- Palandri, J.L. & Kharaka, Y.K. (2004): A compilation of rate parameters of water mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. USGS Open File Report 2004-1068, US Geological Survey, Menlo Park, CA.

- Parkhurst, D.L. & Appelo, C.A.J. (2013): Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chap. A43, 497 p., available at http://pubs.usgs.gov/tm/06/a43.
- Pasquier, F., Wilson, W. & Vomvoris, S. (1993): Reference set of hydraulic-head values at the Böttstein, Kaisten, Leuggern, Riniken, Schafisheim, Siblingen and Weiach boreholes, Northern Switzerland. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Paul, W. (1971): Die Trias. In: Sauer, K. & Schneiter, M. (eds.): Die Wutach. Selbstverlag Bad. Landesverein f. Naturkunde und Naturschutz e.V., Freiburg i. Br., 37-116.
- Pearson, F.J. (1985): Sondierbohrung Böttstein Results of hydrochemical investigations: Analysis and interpretation. Nagra Technical Report NTB 85-05.
- Pearson, F.J. Jr. (1987): Models of mineral controls on the composition of saline groundwater in the Canadian Shield. *In:* Fritz, P & Frape, S.K. (eds.): Saline Water and Gases in Crystalline Rocks. GAC Special Paper 33. Geological Association of Canada, St. John's, 39-51.
- Pearson, F.J. (1991): Age interpretation of dissolved carbonate isotopes. *In:* Pearson, F.J., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers Studies in Environmental Science 43, Elsevier, Amsterdam, 204-237.
- Pearson, F.J. Jr. & Balderer, W. (1991): Isotopic composition of carbonate minerals and water. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers, Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 224-237.
- Pearson, F.J. Jr., Lolcama, J.L. & Scholtis, A. (1989): Chemistry of waters in the Böttstein, Weiach, Riniken, Schafisheim, Kaisten and Leuggern boreholes: A hydrochemically consistent data set. Nagra Technical Report NTB 86-19.
- Pearson, F.J., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A. (1991): Applied Isotope Hydrogeology A case study in Northern Switzerland. Studies in Environmental Science 43, Elsevier, Amsterdam, 481 pp.
- Pearson, F.J., Arcos, D., Bath, A., Boisson, J.Y., Fernandez, A.M., Gaebler, H.E., Gaucher, E.C., Gautschi, A., Griffault, L., Hernan, P. & Waber, H.N. (2003): Mont Terri Project – Geochemistry of Water in the Opalinus Clay Formation at the Mont Terri Rock Laboratory. Reports of the Federal Office of Water and Geology (FOWG), Geology Series. FOWG, Bern, 321pp.
- Peters, T. (1986): Structurally incorporated and water extractable chlorine in the Böttstein granite (N. Switzerland). Contr. Min. Petr. 94, 272-273.
- Peters, T. (1987): Das Kristallin der Norschweiz: Petrographie und hyydrothermale Umwandlungen. Eclogae Geol. Helv. 80, 305-322.
- Peters, T. & Matter, A. (1981): Sedimentologische, mineralogische und geochemische Untersuchungen an Bohrkernen der Bohrung Nr. 7904 der NOK beim KKW Beznau. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Peters, Tj., Matter, A., Bläsi, H.-R. & Gautschi, A. (1986): Sondierbohrung Böttstein: Geologie. Nagra Technischer Bericht NTB 85-02.
- Peters, Tj., Matter, A., Isenschmid, Ch., Meyer, J. & Ziegler, H.-J. (1988): Sondierbohrung Kaisten: Geologie. Nagra Technischer Bericht NTB 86-04.
- Peters, Tj., Matter, A., Bläsi, H.-R., Isenschmid, Ch., Kleboth, P., Meyer, Ch. & Meyer, J. (1989): Sondierbohrung Leuggern – Geologie. Nagra Technischer Bericht NTB 86-05.
- Phillips, F.M. (2013): Chlorine-36 dating of old groundwater. Chapter 6 in: Suckow, A., Aggarwal, P.K. & Araguas-Araguas, L. (eds.): Isotope Methods for Dating Old Groundwater. International Atomic Energy Agency, IAEA, Vienna, Austria, 125-152.
- Pietsch, J. (2015): Abschätzung möglicher Nachfolgeschäden untiefer Geothermienutzung in Mumpf: Lokalisierung eines permeablen Störungssystems. Regio Basiliensis 56/2, 89-97.
- Pietsch, J.S., Wetzel, A. & Jordan, P. (2016): A new lithostratigraphic scheme for the Schinznach Formation (upper part of the Muschelkalk Group of northern Switzerland). Swiss J. Geosci. 109, 285-307. doi 10.1007/s00015-016-0214-7.
- Pippèrr, M. & Reichenbach, B. (2017): Late Early Miocene palaeoenvironmental changes in the North Alpine Foreland Basin. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology 468, 485-502.
- Pitkänen, P., Luukkonen, A. & Partamies, S. (2004): Hydrochemical interpretation of baseline groundwater conditions at the Olkiluoto site. POSIVA Report 2003-7. Posiva Oy, Eurajoki.
- Pitkänen, P., Ahokas, H., Mäntynen, M., Partamies, S., Snellman, M. & Hellä, P. (2007): Quality review of hydrogeochemical baseline data from Olkiluoto site. POSIVA Report 2007-05, Posiva Oy, Olkiluoto.
- Plum, H., Ondreka, J. & Armbruster, V. (2008): Hydrogeologische Einheiten Baden-Württemberg. Landesamt f
 ür Geologie, Rohstoffe und Bergbau (LGRB) Baden-Württemberg, Informationen 20/08, Freiburg i. Br., 106 pp.
- Posiva (2013): Olkiluoto Site Description. POSIVA Report 2011-02, Posiva Oy, Eurajoki.
- Prestel, R. (1989): Der Isotopengehalt von Kluft-Calciten aus dem Malm-Kern der Bohrung Saulgau GB-3. Geol. Landesamt Baden-Württemberg 13, 161-180, Freiburg i. Br.
- Prestel, R. (1990): Untersuchungen zur Diagenese von Malm-Karbonatgesteinen und Entwicklung des Malm-Grundwassers im süddeutschen Molassebecken. Unpubl. Diss. Inst. für Geologie und Paläontologie der Universität Stuttgart, 217pp.
- Preusser, F., Graf, H.R., Keller, O., Krayss, E. & Schlüchter, C. (2011): Quaternary glaciation history of northern Switzerland. E&G, Quat. Sci. J. 60, 282-305.
- Purtschert, R., Yokochi, R. & Sturchio, N.C. (2013): Krypton-81 dating of old groundwater. Chapter 5 in: Suckow, A., Aggarwal, P.K. & Araguas-Araguas, L. (eds.): Isotope Methods for Dating Old Groundwater. International Atomic Energy Agency, IAEA, Vienna, Austria, 91-124.

- Rauber, D., Loosli, H.H., Schmassmann, H. & Andrews, J. (1991a): Noble gases in groundwater. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in Northern Switzerland. Elsevier Science Publishers Studies in Environmental Science 43, Elsevier, Amsterdam, 116-152.
- Rauber, D., Loosli, H.H. & Lehmann, B.E. (1991b): ⁴⁰Ar/³⁶Ar ratios. *In:* Pearson, F.J. Jr., Balderer, W., Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Matter, A., Peters, Tj., Schmassmann, H. & Gautschi, A.: Applied Isotope Hydrogeology – A case study in northern Switzerland. Elsevier Science Publishers, Studies in Environmental Science 43. Elsevier, Amsterdam, 288-296.
- Reisdorf, A.G., Wetzel, A., Schlatter, R. & Jordan, P. (2011): The Staffelegg Formation: A new stratigraphic scheme for the Early Jurassic of northern Switzerland. Swiss J. Geosci. 104, 97-146.
- Reinhardt, S. & Rösli, U. (2013): Schlattingen Borehole SLA-1: Hydraulic Testing Buntsandstein, Rotliegendes, Crystalline. Unpubl. Nagra Project Report.
- Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey, C., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.J., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., van der Plicht, J. & Weyhenmeyer, C.E. (2009): Intcal09 and Marine09 radio-carbon age calibration curves 0 50'000 years cal BP. Radiocarbon 51/4, 1111-1150.
- Rhén, I. & Hartley, L. (2009): Bedrock hydrogeology Laxemar, Site descriptive modelling SDM Site Laxemar. SKB R-Report 08-92. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Rimstidt, J.D. (1997): Quartz solubility at low temperatures. Geochim Cosmochim Acta 61, 2553-2558.
- Rufer, D. & Waber, H.N. (2015): Noble and reactive gas data of porewaters and rocks from the Schlattingen borehole SLA-1. Nagra Arbeitsbericht NAB 15-12.
- Rübel, A. & Sonntag, C. (2000): Sondierbohrung Benken: Profiles of pore water content, stable isotopes and dissolved noble gas content in pore water of samples from argillaceous rocks. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Rübel, A.P., Sonntag, C., Lippmann, J., Pearson, F.J. & Gautschi, A. (2002): Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. Geochim. Cosmochim. Acta 66, 1311-1321.
- Ryf, W. (1984): Thermalwasserbohrung 1983 Engerfeld, Rheinfelden. Rheinfelder Neujahrsblätter 1984, 43-52.
- Sachs, O., Eberhard, M., Müller, M., Bläsi, H.R., Albert, W., Weber, H. & Traber, D. (2012): EWS-Bohrung Aarau (Zelgli-Quartier). Geologische, geophysikalische und hydrogeologische Untersuchungen (Rohdatenbericht). Nagra Arbeitsbericht NAB 11-15.

- Sahlstedt, E., Karhu, J.A. & Pitkänen, P. (2010): Indications for the past redox environments in deep groundwaters from the isotopic composition of carbon and oxygen in fracture calcite, Olkiluoto, SW Finland. Isotopes in Environmental and Health Studies 46, 370-391.
- Sahlstedt, E., Karhu, J.A., Pitkänen, P. & Whitehouse, M. (2016): Biogenic processes in crystalline bedrock fractures indicated by carbon isotope signatures of secondary calcite. Appl. Geochem. 67, 30-41.
- Sano, Y. & Marty, B. (1995): Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. Chem. Geol. 119, 265-274.
- Schlegel, M.L., Reiller, P., Mercier-Bion, F., Barre, N. & Moulin, V. (2006): Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy. Geochim. Cosmochim Acta 70, 5536-5551.
- Schlüchter, C. & Kelly, M. (2000): Das Eiszeitalter in der Schweiz. Stiftung Landschaft und Kies, Uttigen.
- Schmassmann, H. (1977): Die Mineral- und Thermalwässer von Bad Lostorf. Mitt. natf. Ges. Solothurn 27, 150-290.
- Schmassmann, H. (1987): Neue Erkenntnisse zur Beschaffenheit der Tiefengrundwässer der Nordschweiz. Eclogae Geol. Helv. 80/2, 569-578.
- Schmassmann, H. (1990): Hydrochemische Synthese Nordschweiz: Tertiär- und Malm-Aquifere. Nagra Technischer Bericht NTB 88-07.
- Schmassmann, H., Balderer, W., Kanz, W. & Pekdeger, A. (1984): Beschaffenheit der Tiefengrundwässer in der zentralen Nordschweiz und angrenzenden Gebieten. Nagra Technischer Bericht NTB 84-21.
- Schmassmann, H., Kullin, M. & Schnemann, K. (1992): Hydrochemische Synthese Nordschweiz: Buntsandstein-, Perm- und Kristallin-Aquifere. Nagra Technischer Bericht NTB 91-30.
- Schotterer, U., Stocker, T., Bürki, H., Hunziker, J., Kozel, R., Grasso, D.A. & Tripet, J.-P. (2000): Das Schweizer Isotopen-Messnetz. Trends 1992-1999. gwa 10/00, 733-741.
- Schotterer, U., Schürch, M., Rickly, R. & Stichler, W. (2010): Wasserisotope in der Schweiz: Neue Ergebnisse und Erfahrungen aus dem nationalen Messnetz ISOT. gwa 12/2010, 1073-1080.
- Schneeberger R.B. (2017): Interplay in 3D between faults and water flow paths in crystalline bedrock (Grimsel, Switzerland). Unpubl. Inaugural dissertation, Institut für Geologie, Universität Bern.
- Schneeberger, R., Mäder, U.K. & Waber, H.N. (2017): Hydrochemical and isotopic (δ²H, δ¹⁸O, ³H) characterization of fracture water in crystalline rock (Grimsel, Switzerland). Procedia Earth Plan. Sci. 17, 738-741.
- Schreiner, A. (1992): Geologische Karte 1:50'000 Baden-Württemberg. Erläuterungen zu Blatt Hegau und westlicher Bodensee. Landesvermessungsamt Baden-Württemberg.

- Seal II, R.R., Alpers, C.N. & Rye, R.O. (2000): Stable isotope systematics of sulfate minerals. *In:* Alpers, C.N., Jambor, J.L. & Norstrom, D.K. (eds.): Sulfate Minerals – Crystallography, Geochemistry and Environmental Significance. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 40, 541-602. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- Shapiro, A.M., Renken, R.A., Harvey, R.W., Zygnerski, M.R. & Metge, D.W. (2008): Pathogen and chemical transport in the karst limestone of the Biscayne Aquifer: 2. Chemical retention from diffusion and slow advection. Water Resour. Res. 44, doi:10.1029/ 2007WR006059.
- Signorelli, S., Andenmatten-Berthoud, N. & Kohl, T. (2004): Geothermischer Ressourcenatlas der Schweiz. Schweizerische Geophysikalische Kommission SGPK, Jahresberichte 2004, Zürich, 56 pp.
- Smellie, J.A.T., Waber, H.N. & Frape, S.K. (eds.) (2003): Matrix fluid chemistry experiment. Final Report. SKB Technical Report 03-18. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Smellie, J.A.T., Tullborg, E.-L., Nilsson, A.C., Sandström, B., Waber, H.N., Gimeno, M. & Gascoyne, M. (2008): Explorative analyses of major components and isotopes. Site descriptive modelling SDM Site Forsmark. SKB R-Report 08-84. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Starinsky, A. & Katz, A. (2003): The formation of natural cryogenic brines. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 1475-1484.
- Stefánsson & Arnórsson (2000): Feldspar saturation state in natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 64/15, 2567-2584,
- Steiger, R.H. & Jäger, E. (1977): Subcommission on geochronology: Convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. Earth Planet. Sci. Lett. 36, 359-362.
- Steinberg, S.M., Kimble, G.M., Schmett, G.T., Emerson, M.F. & Turner, M.R. (2008): Abiotic reaction of iodate with sphagnum peat and other natural organic matter. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 27, 185-191.
- Stober, I. (1986): Strömungsverhalten in Festgesteinsaquiferen mit Hilfe von Pump- und Injektionsversuchen. Geol. Jahrb., Reihe C Hydrogeol. Ingenieurgeol. 42, 204.
- Stober, I. (1995): Die Wasserführung des kristallinen Grundgebirges. Enke, Stuttgart.
- Stober, I. (1996): Geohydraulik und Hydrochemie der Thermalquellen von Bad Wildbad, Bad Liebenzell, Baden-Baden und Bad Säckingen. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 40, H. 2, 69-83.
- Stober, I. (2013): Die thermalen Karbonat-Aquifere Oberjura und Oberer Muschelkalk im Südwestdeutschen Alpenvorland. Grundwasser, DOI 10.1007/s00767-013-0236-2, 11 p.
- Stober, I. & Bucher, K. (2014): Hydraulic and hydrochemical properties of deep sedimentary reservoirs of the Upper Rhine Graben, Europe. Geofluids doi: 10.1111/gfl.12122.
- Stober, I. & Jodocy, M. (2011): Geothermische Nutzhorizonte im westlichen Teil des Süddeutschen Molassebeckens. Zeitschrift geol. Wiss., Berlin 39/3-4, 161-172.

- Stober, I. & Vicedom, R. (2005): Erschliessung von Thermalwasser in Waldshut-Tiengen. Ber. Naturf. Ges. Freiburg i. Br. 95/1, 173-188.
- Stober, I. & Villinger, E. (1997): Hydraulisches Potential und Durchlässigkeit des höheren Oberjuras und des Oberen Muschelkalks unter dem baden-württembergischen Molassebecken. Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg 37, 77-96, Freiburg i. Br.
- Stober, I., Jodocy, M. & Hintersberger B. (2013a): Gegenüberstellung von Durchlässigkeiten aus verschiedenen Verfahren im tief liegenden Oberjura des südwestdeutschen Molassebeckens. Z. dt. Ges. Geowiss., doi: 10.1127/1860-1804/2013/0033, 17 p.
- Stober, I., Jodocy, M., Burisch, M. & Person, R. (2013b): Tiefenwässer im Oberen Muschelkalk-Aquifer des Oberrheingrabens und des Südwestdeutschen Molassebeckens. Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 18, 117-127.
- Stotler, R.L., Frape, S.K., Ahonen, L., Clark, I., Greene, S., Hobbs, M., Johnson, E., Lemieux, J.-M., Peltier, R., Pratt, L., Ruskeeniemi, T., Sudicky, E. & Tarasov, L. (2010): Origin and stability of a permafrost methane hydrate occurrence in the Canadian Shield. Earth Planet. Sci. Lett. 296, 384-394.
- Stotler, R.L., Frape, S.K., Ruskeeniemi, T., Pitkänen, P. & Blowes, D.W. (2012): The interglacial – glacial cycle and geochemical evolution of Canadian and Fennoscandian Shield groundwaters. Geochim. Cosmochim. Acta 76, 45-67.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1996): Aquatic chemistry. John Wiley & Sons, New York, 3rd Edition, 1022 pp.
- Stuiver, M. & Van der Plicht, J. (eds.) (1998): Special calibration issue. Radiocarbon 40/3, 1041-1164.
- Stute, M. & Schlosser, P. (1993): Principles and applications of the noble gas palaeothermometer, climate change in continental isotopic records. *In:* Swart, P.K., Lohmann, K.C., McKenzie, J, & Savin, S. (eds.): AGU Geophysical Monograph Series 78, 89-100. American Geophysical Union.
- Stute, M. & Schlosser, P. (2000): Atmospheric noble gases. *In:* Cook, P. & Herczeg, A.L. (eds.): Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer Academic Press, Boston, MA, 349-377.
- Suess, H.E. (1955): Radiocarbon concentration in modern wood. Science 122/3166, 415-417. DOI: 10.1126/science.122.3166.415-a
- Suckow, A., Aggarwal, P.K. & Araguas-Araguas, L. (eds.) (2013): Isotope methods for dating old groundwater. International Atomic Energy Agency, IAEA, Vienna, Austria.
- Sverdrup, K. & Warfvinge, P. (1995): Estimating field weathering rates using laboratory kinetics. *In:* White, A.F. & Brantley, S.L. (eds.): Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Reviews in Mineralogy 31, 485-541. Mineral. Soc. Amer., Washington, D.C.
- Tang, S.L.K. (2018): Hydrogeochemical characterisation of spring waters in lithologically different aquifers, Eastern Jura, Switzerland. MSc Thesis, Institute of Geological Sciences, University of Bern, Switzerland.

- Thury, M., Gautschi, A., Mazurek, M., Müller, W.H., Naef, H., Pearson, F.J., Vomvoris, S. & Wilson, W. (1994): Geology and hydrogeology of the crystalline basement of Northern Switzerland. Nagra Technical Report NTB 93-01.
- Timar-Geng, Z., Fügenschuh, B., Wetzel, A. & Dresmann, H. (2006): The low-temperature thermal history of northern Switzerland as revealed by fission track analysis and inverse thermal modelling. Eclogae Geol. Helv. 99, 255-270.
- Tolstikhin, I., Lehmann, B.E., Loosli, H.H. & Gautschi, A. (1996): Helium and argon isotopes in rocks, minerals, and related groundwaters: A case study in northern Switzerland. Geochim. Cosmochim. Acta 60/9, 1497-1514.
- Tolstikhin, I., Gannibal, M., Tarakanov, S., Pevzner, B., Lehmann, B.E., Ihly, B. & Waber, H.N. (2005): Helium transfer from water into quartz crystals: A new approach for porewater dating. Earth Planet. Sci. Lett. 238, 31-41.
- Tolstikhin, I., Waber, H.N., Kamensky, I., Loosli, H.H., Skiba, V. & Gannibal, M. (2011): Production, redistribution and loss of helium and argon isotopes in a thick sedimentary aquitard-aquifer system (Molasse Basin, Switzerland). Chemical Geology 286, 48-58.
- Tolstikhin, I., Tarakanov, S. & Gannibal, M. (2018): Helium diffusivity and fluxes from a sedimentary basin (Permo-Carboniferous trough, Northern Switzerland). Chem. Geol. 486, 40-49.
- Torgersen, T. & Stute, M. (2013): Helium (and other noble gases) as a tool for understanding long timescale groundwater transport. Chapter 8 *in:* Suckow, A., Aggarwal, P.K. & Araguas-Araguas, L. (eds.): Isotope Methods for Dating Old Groundwater. International Atomic Energy Agency, IAEA, Vienna, Austria, 125-152.
- Traber, D. (2004): Hydrogeologie des unteren Malm (Oxfordian): Renggeri-Ton, Terrain à Chailles und Effinger Schichten. Nagra Arbeitsbericht NAB 04-07.
- Traber, D. (2013): Untere Rahmengesteine des Opalinustons: Hydrogeologische Einheiten, Gesteinsparameter und Mächtigkeiten. Nagra Arbeitsbericht NAB 12-40.
- Traber, D., Waber, H.N., Eichinger, L. & Heidinger, M. (2002): Hydrochemie und Isotopenhydrologie von Tiefengrundwässern in der Region Lägeren – Zürcher Weinland – Hegau. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Trotignon, L., Beaucaire, C., Louvat, D. & Aranyossy, J.-F. (1999): Equilibrium geochemical modelling of Äspö groundwaters: A sensitivity study of thermodynamic equilibrium constants. Appl. Geochem. 14, 907-916.
- Truesdell, A.H. (1975): Geochemical technics in geothermal exploration. Proceedings 2nd U.N. Symposium on Development and Use of Geothermal Resources l, pp. liii-lxxix.
- Trümpy, R. (1980): An outline of the geology of Switzerland. Geology of Switzerland, A Guide-Book, Part A. Basel and New York (Wepf & Co.).
- Udluft, P. (1975): Das tiefere Grundwasser zwischen Vindelizischem Rücken und Alpenrand. Geol. Jb. C/11, 3-29.

- Udluft, P. (1981): Die Süss-Salzwassergrenze Süddeutschlands als Ausdruck der Grundwasserdynamik. Z. dt. geol. Ges. 132, 623-636.
- Ufrecht, W. (2006): Zusammensetzung und Herkunft der Gase in den Säuerlingen von Stuttgart-Bad Cannstatt und -Berg. Hydrogeologie des Stuttgarter Mineralwassersystems. Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz 3/2006, 103-114, Stuttgart.
- Ufrecht, W. (2018): Die Tiefengrundwässer im Oberen Muschelkalk zwischen Albvorland und oberschwäbischem Molassebecken ein Hydrogeologisches Modell. Schriftenreihe des Amtes für Umweltschutz 1/2018, 7-158, Stuttgart.
- Ufrecht, W. & Hölzl, S. (2006): Salinare Mineral- und Thermalwässer im Oberen Muschelkalk (Trias) im Großraum Stuttgart Rückschlüsse auf Herkunft und Entstehung mit Hilfe der ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr-Strontium-Isotopie. Z. dt. Ges. Geowiss. 157/2, 299-316, Stuttgart.
- Ufrecht, W., Heidinger, M. & Lorenz, G. (2020): Grundwasserneubildung und Fließdynamik im tiefen Oberen Muschelkalk zwischen Donau und Neckar (Südwestdeutschland). Grundwasser – Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 25, 273-284. Doi.org/10.1007/s00767-020-00461-z.
- Veizer, J., Ala, D., Azmy, K., Bruckschen, P., Buhl, D., Bruhn, F., Carden, G.A.F., Diener, A., Ebneth, S., Godderis, Y., Jasper, T., Korte, C., Pawellek, F., Podlaha, O.G. & Strauss, H. (1999): ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, δ¹³C and δ¹⁸O evolution of Phanerozoic seawater. Chem. Geol. 161, 59-88.
- Villinger, E. (1977): Über Potentialverteilung und Strömungssysteme im Karstwasser der Schwäbischen Alb (Oberer Jura, SW-Deutschland). Geol. Jahrbuch C18, 3-93.
- Villinger E. (1986): Untersuchungen zur Flussgeschichte von Aare-Donau/Alpenrhein und zur Entwicklung des Malm-Karsts in Südwestdeutschland. Jh. geol. Landesamt Baden-Württemberg 28, 297-362, Freiburg.
- Villinger, E. (1988): Bemerkungen zur Verkarstung des Malms unter dem westlichen süddeutschen Molassebecken. Bull. Ver. Schweiz. Petrol.-Geol. und -Ing. 54/127, 41-59.
- Villinger, E. (1998): Zur Flussgeschichte von Rhein und Donau in Südwestdeutschland. Jahresberichte und Mitteilungen des Oberrheinischen Geologischen Vereins 80, 361-398.
- Villinger, E. (2003): Zur Paläogeographie des Alpenrheins und oberer Donau. Z. dt. geol. Ges. 154, 193-253.
- Voborny, O., Resele, G., Hürlimann, W., Lanyon, G.W., Vomvoris, S. & Wilson, W. (1994): Hydrodynamic synthesis and modeling of groundwater flow in crystalline rocks of Northern Switzerland. Nagra Technischer Bericht NTB 92-04.
- Vuataz, F.-D. (1982): Hydrogéologie, géochimie et géothermie des eaux thermales de Suisse et des régions alpines limitrophes. Matériaux pour la Géologie de la Suisse, Hydrologie 29, 174 p.
- Waber, H.N. (ed.) (2008): Borehole Offringen: Geochemistry, mineralogy, porosimetry, geochemistry, pore water chemistry. Nagra Arbeitsbericht NAB 08-18.

- Waber, H.N. (2012): Laboratoire de Recherche Souterrain Meuse / Haute-Marne Geochemical data of borehole EST433. Nagra Arbeitsbericht NAB 09-16.
- Waber, H.N. & Nordstrom, D.K. (1992): Geochemical modeling of granitic ground waters at the Stripa site (Sweden) using a mass balance approach. *In:* Kharaka, Y.K. & Maest, A.S. (eds.): Proceedings of the 7th International Symposium on Water-Rock Interaction, Park City, Utah, July 13-18, 1992: A.A. Balkema, p. 243-246.
- Waber, H.N. & Smellie, J.A.T. (2005): Forsmark site investigation. Borehole KFM06A: Characterisation of pore water. Part I: Diffusion experiments. SKB P-Report 05-196. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Waber, H.N. & Smellie, J.A.T. (2008): Characterisation of pore water in crystalline rocks. Appl. Geochem. 23, 1834-1861.
- Waber, H.N., Pearson, F.J., Aeschbach-Hertig, W., Eichinger, L., Lehmann, B.E. & Loosli, H.H. (2002): Sondierbohrung Benken: Hydrochemical and hydroisotopic characterisation of groundwaters. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Waber, H.N., Pearson, F.J., Hobbs, M.Y. & Oyama, T. (2003): Sondierbohrung Benken: Characterisation of porewater from argillaceous rocks. Unpubl. Nagra Interner Bericht.
- Waber, H.N., Gimmi, T. & Smellie, J.A.T. (2009a): Porewater in the rock matrix. Site descriptive modelling SDM Site Forsmark. SKB R-Report 08-105. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Waber, H.N., Gimmi, T., de Haller, A. & Smellie, J.A.T. (2009b): Porewater in the rock matrix. Site descriptive modelling SDM Site Laxemar. SKB R-Report 08-112. SKB Svensk Kärnbränslehantering AB, Stockholm.
- Waber, H.N., M\u00e4der, U., Mazurek, M. & Koroleva, M. (2012a): Borehole G\u00f6sgen KB5a: Mineralogy, porosimetry and pore water chemistry of the Effingen Member. Nagra Arbeitsbericht NAB 09-20.
- Waber, H.N., Gimmi, T. & Smellie, J.A.T. (2012b): Reconstruction of palaeoinfiltration during the Holocene using porewater data (Laxemar, Sweden). Geochim. Cosmochim. Acta 94, 109-127.
- Waber, H.N., Heidinger, M., Lorenz, G. & Traber, D. (2014a): Hydrochemie und Isotopenhydrologie von Tiefengrundwässern in der Nordschweiz und angrenzendem Süddeutschland. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-63.
- Waber, H.N., Lorenz, G. & Eichinger, F. (2014b): Geothermiebohrung Schlattingen-1: Evaluation der Wasserproben. Unpubl. Nagra Project Report.
- Waber, H.N., Bissig, P., Huggenberger, P., Meylan, B., Milnes, E., Schürch, M. & Walter, U. (2015): Tiefengrundwasser – Vorkommen, Nutzungspotenzial und Schutzwürdigkeit. Aqua & Gas 4, 32-41.
- Waber, H.N., Schneeberger, R., M\u00e4der, U.K. & Wanner, C. (2017): Constraints on evolution and residence time of geothermal water in granitic rocks at Grimsel (Switzerland). Procedia Earth Plan. Sci. 17, 774-777.

- Wanner, C., Bucher, K., Pogge von Strandmann, P.A.E, Waber, H.N. & Pettke, T. (2017): On the use of Li isotopes as a proxy for water – rock interaction in fractured crystalline rocks: A case study from the Gotthard rail base tunnel. Geochim. Cosmochim. Acta 198, 396-418.
- Weise, S.M. & Stichler, W. (1997): Edelgasisotopen-Methoden als Werkzeug zur Untersuchung tiefreichender Grundwasser-Fliesssysteme am Beispiel des süddeutschen Molassebeckens. Beitr. z. Hydrogeol. 48/1, 69-80.
- Weninger, B. & Jöris, O. (2008): A ¹⁴C age calibration curve for the last 60 ka: The Greenland-Hulu U/Th timescale and its impact on understanding the Middle to Upper Paleolithic transition in Western Eurasia. Journal of Human Evolution 55, 772-781.
- Wersin, P., Mazurek, M., Waber, H.N., M\u00e4der, U.K., Gimmi, Th., Rufer, D. & de Haller, A. (2013): Rock and porewater characterisation on drillcores from the Schlattingen borehole. Nagra Arbeitsbericht NAB 12-54.
- Wersin, P., Gimmi, T., Mazurek, M., Alt-Epping, P., Pękala, M. & Traber, D. (2018): Multicomponent diffusion in a 280 m thick argillaceous rock sequence. App. Geochem. 95, 110-123.
- Wetzel, A., Allenbach, R. & Allia, V. (2003): Reactivated basement structures affecting the sedimentary facies in a tectonically "quiescent" epicontinental basin: An example from NW Switzerland. Sedimentary Geology 157, 153-172.
- White, A.F. & Brantley, S.L. (eds.) (1995): Chemical weathering rates of silicate minerals. Reviews in Mineralogy 31. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- White, A.F. & Brantley, S.L. (2003): The effect of time on the weathering of silicate minerals: Why do weathering rates differ in the laboratory and field? Chem. Geol. 202, 479-506.
- Wigley, T.M.L., Plummer, L.N. & Pearson, F.J. Jr. (1978): Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems. Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1117-1139.
- Williamson M.A. & Rimstidt J.D. (1994): The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta 58, 5443-5454.
- Wittwer, C. (1986): Sondierbohrungen Böttstein, Weiach, Riniken, Schafisheim, Kaisten, Leuggern: Probenahmen und chemische Analysen von Grundwässern aus den Sondierbohrungen. Nagra Technischer Bericht NTB 85-49.
- Yurtsever, Y. (ed.) (2000): Environmental isotopes in the hydrological cycle. Vol. 6, Modelling. IAEA, Vienna, Austria.
- Yurtsever, Y. & Gat, J.R. (1981): Atmospheric water. *In:* Gat, J.R. & Gonfiantini, R. (eds.): Stable Isotope Hydrology, Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. IAEA Technical Report Series 201, 102-142. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Ziegler P.A. & Dèzes P. (2006): Cenozoic uplift of Variscan Massifs in the Alpine foreland: Timing and controlling mechanisms. Global and Planetary Change 58/2007, 237-269.

Anhang A

A1 Quellenverzeichnis Beilagen

Die folgende Tabelle gibt Erläuterungen zu den Hintergrunddaten auf den Beilagen dieses Berichts. Mit Hilfe des eindeutigen Identifikators (GDMS-ID) sind die entsprechenden Dateien und weitere Metainformationen im Nagra Geoscience Data Management System (GDMS) zu erreichen.

Erläuterung	Dateiname	GDMS -ID	Beilagen
Lokalitäten Probenahmestellen Tertiär	Tertiaer_ChemCode_2020	112737	4-x
Datenstand 2020			
Zusammenstellung von Störungen zu den	stoerungen_120130.shp	67275	4-x
Ausstrichkarten Grundlagen dokumentiert in: Waber, H.N., Heidinger, M., Lorenz, G.			6-x
			7-x
Isotopenhydrogeologie von Tiefengrund-			8-x
wässern in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-63.			
Tektonische Übersichtskarte Nordschweiz Revision 2022 – Tektonische Einheiten	TektonischeEinheiten.shp	113187	4-x
			11-x
Angepasst, basierend auf Nagra (2014): SGT Etappe 2: Vorschlag weiter zu untersuchender geologischer Standort- gebiete mit zugehörigen Standortarealen für die Oberflächenanlage. Geologische Grundlagen. Dossier II: Sedimento- logische und tektonische Verhältnisse. Nagra Technischer Bericht NTB 14-02 Dossier II.			12-x
Lokalitäten Probenahmestellen Effinger Schichten und Malm	Effinger_Malm_ChemCode _2020	112707	5-x
Datenstand 2020			

Erläuterung	Dateiname	GDMS -ID	Beilagen
Regionales Hydrogeologisches Modell 2012.1 – Störungen	Faults_Regional_Lin.shp	113381	5-x
Dokumentiert in: Gmünder, C., Malaguerra, F., Nusch, S. & Traber, D. (2014): Regional Hydro- geological Model of Northern Switzer- land. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-23.			9-x
Regionales Hydrogeologisches Modell 2012.1 – Perimeter	Perimeter_Regionalmodel	112723	5-x
Dokumentiert in: Gmünder, C., Malaguerra, F., Nusch, S. & Traber, D. (2014): Regional Hydro- geological Model of Northern Switzer- land. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-23.			9-x
Ausstrichkarte Oberer Malm	ausstr_ob_malm_120130 .shp	67273	5-x
Grundlagen dokumentiert in: Waber, H.N., Heidinger, M., Lorenz, G. & Traber, D. (2014): Hydrochemie und Isotopenhydrogeologie von Tiefengrund- wässern in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-63.	1		
Lokalitäten Probenahmestellen Hauptrogenstein	Hauptrogenstein_ ChemCode_2020	112715	6-x
Datenstand 2020			
Ausstrichkarte Hauptrogenstein	ausstr_hauptrg_120130.shp	67271	6-x
Grundlagen dokumentiert in: Waber, H.N., Heidinger, M., Lorenz, G. & Traber, D. (2014): Hydrochemie und Isotopenhydrogeologie von Tiefengrund- wässern in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-63.			

Erläuterung	Dateiname	GDMS -ID	Beilagen
Ausstrichkarte Birmenstorf-Member	ausstr_birmenst_ 120130.shp	67270	6-x
Grundlagen dokumentiert in: Waber, H.N., Heidinger, M., Lorenz, G. & Traber, D. (2014): Hydrochemie und Isotopenhydrogeologie von Tiefengrund- wässern in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-63.			
Lokalitäten Probenahmestellen Lias	Lias_ChemCode_2020	112718	7-x
Datenstand 2020			
Geologische Übersichtskarte von Baden-	gu300af_ch.shp	62362	7-x
Geologische Flächen			10-x
Landesamt für Geologie, Rohstoffe und Bergbau Baden-Württemberg (LGRB)			
GeoKarten500 (GK500) Version 1.3 – Basis Flächen	PY_Basis_Flaechen.shp	71170	7-x
Vektordatensatz der geologischen und tektonischen Übersichtskarte der Schweiz 1:500'000, Swisstopo			10-x
Lokalitäten Probenahmestellen Keuper	Keuper_ChemCode_2020	112716	8-x
Datenstand 2020			
Ausstrichkarte Oberer Mittelkeuper (entspricht weitgehend der Klettgau-Fm.)	ausstr_ob_keup_ 120130.shp	67272	8-x
Grundlagen dokumentiert in: Waber, H.N., Heidinger, M., Lorenz, G. & Traber, D. (2014): Hydrochemie und Isotopenhydrogeologie von Tiefengrund- wässern in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-63.			

Erläuterung	Dateiname	GDMS -ID	Beilagen
Lokalitäten Probenahmestellen Muschelkalk	Muschelkalk_ChemCode_ 2020	112722	9-x
Datenstand 2020			
Ausstrichkarte Oberer Muschelkalk	ausstr_ob_muka_ 120130.shp	67274	9-x
Grundlagen dokumentiert in: Waber, H.N., Heidinger, M., Lorenz, G. Traber, D. (2014): Hydrochemie und Isotopenhydrogeologie von Tiefengrund- wässern in der Nordschweiz und im angrenzenden Süddeutschland. Nagra Arbeitsbericht NAB 13-63.			
Verbreitung Salzvorkommen	Salzverbreitung.shp	68915	9-x
Nagra (2014): SGT Etappe 2: Vorschlag weiter zu untersuchender geologischer Standortgebiete mit zugehörigen Stand- ortarealen für die Oberflächenanlage. Geologische Grundlagen. Dossier VII: Nutzungskonflikte. Nagra Technischer Bericht NTB 14-02 Dossier VII.			
Lokalitäten Probenahmestellen Buntsandstein	Buntsandstein_ChemCode_ 2020	112683	10-x
Datenstand 2020			
Tektonische Karte des Nordschweizer Permokarbontrogs – Strukturen	Strukturen Export line 141104 shp	72588	10-x
Naef H & Madritsch H (2014).	,p		11 - x
Tektonische Karte des Nordschweizer Permokarbontrogs: Aktualisierung basierend auf 2D-Seismik und Schwere- Daten. Nagra Arbeitsbericht NAB 14-17.			12-x

Erläuterung	Dateiname	GDMS -ID	Beilagen
Tektonische Karte des Nordschweizer Permokarbontrogs – Geologie der	TektEinheiten TKr_141104.shp	72589	10-x
Sockeloberfläche			11-x
Daten dokumentiert in:			12-x
Naef, H. & Madritsch, H. (2014): Tektonische Karte des Nordschweizer Permokarbontrogs: Aktualisierung basierend auf 2D-Seismik und Schwere- Daten. Nagra Arbeitsbericht NAB 14-17.			
Lokalitäten Probenahmestellen Permokarbon	Permokarbon_ChemCode_ 2020	112724	11 - x
Datenstand 2020			
Lokalitäten Probenahmestellen Kristallin	Kristallin_ChemCode_202	112717	12-x
Datenstand 2020			

A2 Erläuterungen zu den Beilagen

In den Kartenbeilagen 4-1 bis 12-13 sind in der Regel die gemessenen analytischen Werte abgebildet, wie sie in der Hydrochemischen Datenbank der Nagra vorhanden sind und in Pearson et al. (1991) und Traber et al. (2002) verwendet wurden. Thermodynamische Modellierungen wurden mit der Nagra/PSI Thermochemical Data Base (Hummel et al. 2002) durchgeführt. Für die Modellierungen der Mineralsättigung (dargestellt sind Dolomit, Gips und Cölestin) und des CO₂-Partialdrucks (log P_{CO2}) wurden der pH-Wert und die Konzentration von gelöstem Kohlenstoff korrigiert auf Calcit-Gleichgewicht verwendet. Ausnahmen bilden einige rezente Quellwässer, welche mit den Messwerten eine Untersättigung des Grundwassers mit Calcit ergaben.

Aus den hydrogeologischen Einheiten Permokarbon und Kristallin wurden in der gleichen Bohrung meist mehrere Grundwasserproben aus unterschiedlichen Tiefen entnommen. Für diese Einheiten ist in den Kartenbeilagen 4-1 bis 12-13 jeweils das seichteste Grundwasser dargestellt. Die einzige Ausnahme bildet das Kristallin-Grundwasser der Bohrung Siblingen, wo die Probe SIB-6b (1'154.0 – 1'163.9 m) dargestellt ist. Diese Probe weist nur eine geringe Kontamination mit Bohrspülung auf und verfügt über einen vollständigen Datensatz mit radiogenen Isotopen und Edelgasanalysen. Dieses Grundwasser weist eine nahezu identische Zusammensetzung bezüglich Chemie und stabile Isotope auf, wie die beiden seichteren Proben SIB-3 (467.0 – 490.9 m) und SIB-4b (490.0 – 564.4 m), welche aber stark mit Bohrspülung kontaminiert sind (\gg 10 %, vgl. Blaser & Scholtis 1991).

Die räumliche Tiefenverteilung aller untersuchten Grundwässer ist in den Beilagen 13-1a bis 13-8b für eine Auswahl von chemischen und isotopengeochemischen Parametern inklusive der mittleren Verweilzeiten dargestellt.

Für Grundwasserproben, bei denen aufgrund der Beprobungsgeschichte und der Daten künstlicher und natürlicher Tracer eine Kontamination mit Bohrspülung und/oder Luft festgestellt wurde, sind die auf In situ-Bedingungen korrigierten Werte dargestellt, wie sie auch in den Graphiken und Tabellen des Haupttexts verwendet wurden. Für solche Proben stellen die Beilagen also auf In situ-Bedingungen interpretierte Werte dar und können von den in früheren Arbeiten von Schmassmann (1990), Schmassmann et al. (1992), Biehler et al. (1993), Pearson et al. (1991), Traber et al. (2002) und Waber et al. (2014a) tabellierten Werten abweichen.

Eine Korrektur oder Extrapolation eines Messwerts auf In situ-Bedingungen wurde vorgenommen, wenn genügend belastbare Argumente (z.B. Konzentrationen von natürlichen und künstlichen Tracern, wenn möglich mit Zeitserien, interne Konsistenz aller gemessenen Parameter, Mehrfachbeprobung etc.) vorhanden sind und die Korrektur mit Hilfe der im Haupttext zitierten Berichte nachvollzogen werden kann. Wie im Haupttext sind in den Beilagen insbesondere die radiogenen Isotope ³H und ¹⁴C und in weniger grossem Ausmass auch δ^{18} O von solchen Korrekturen betroffen. Von den chemischen Parametern wurden, wo angebracht, nur die chemisch konservativen Elemente Chlorid und Bromid auf In situ-Bedingungen extrapoliert. In Fällen, bei denen die Kontamination zu stark ist (\gg 5 %) und keine Korrektur zulässt, ist die Lokalität ohne Messwert dargestellt. Beispiele hierfür sind:

- Malm: Bohrung Oftringen (OFT-EWSB), wegen nicht korrigierbarer starker Kontamination mit Bohrspülung sind nur extrapolierte Werte für Cl, ³H und δ¹⁸O dargestellt (Beil. 2-1 bis 2-12).
- Keuper: Wasserproben von Riniken und Beznau (Beil. 5-10 und 5-11). Im Grundwasser von Riniken lag ³H unterhalb der damaligen Nachweisgrenze von 1.2 TU, während der ¹⁴C-Messwert 3.35 % von modernem Kohlenstoff (pmc) betrug. Demgegenüber wurde im Grundwasser von Beznau ein hohe ³H-Aktivität von 5.6 ± 3.9 TU nachgewiesen, während ¹⁴C aber unter der dazumal hohen Bestimmungsgrenze von 4.7 pmc lag. Zur adäquaten Darstellung der Situation wurden beide Proben bezüglich ¹⁴C in der Klasse '< 5 pmc' dargestellt.
- Permokarbon: In den beiden Grundwasserproben von Riniken wurden hohe ¹⁴C-Aktivitäten gemessen, wobei die ³H-Aktivitäten gering oder unterhalb der Nachweisgrenze lagen. Aufgrund der schwierigen Beprobungsverhältnisse für die Analyse radiogener Isotope (Probe RIN 5b) und nicht korrigierbarer Kontamination mit 2 3 Komponenten mit rezentem Wasser (Wittwer 1986) werden die gemessenen Aktivitäten von ³H und ¹⁴C der Kontamination zugeschrieben und die Grundwässer sind bezüglich ³H und ¹⁴C in der Klasse '< Bestimmungsgrenze' dargestellt. Die gleiche Begründung gilt auch für die hoch-salinen Grundwässer aus dem Permokarbon von Weiach (Probe WEI-18 und die dargestellte Probe WEI-19).
- Kristallin: Geringe Zuflüsse (< 0.7 L/min), Vermischung mit verschiedenen Spülungskomponenten mit rezentem Wasser und schwierige Beprobungsverhältnisse für die Analyse radiogener Isotope (Wittwer 1986) führten im Grundwasser aus dem Kristallin von Weiach (Probe WEI-16) zu messbaren Aktivitäten von ³H und ¹⁴C, welche der Kontamination zugeschrieben werden und nicht dem In situ-Grundwasser entsprechen. Auch diese Grundwasser wurde in der Klasse '< Bestimmungsgrenze' dargestellt.

Bei den dargestellten Störungen auf den Beilagen 4.x, 6.x, 7.x und 8.x wird nicht unterschieden zwischen Strukturen aus der Oberflächenkartierung und solchen aus der Seismikinterpretation.

Ausstrich Hauptrogenstein (Beilagen 6.x): Der Ausstrich zeigt die Einheiten zwischen Top Rothenfluh-Schichten (Rothenfluh-Member) bis zum Top des Spatkalks. In der Region des unteren Aaretals umfasst der dargestellte Abschnitt auch tonreiche Gesteine der Klingnau-Formation, welche als Aquifer nicht relevant sind.



























DAT:

Dez.

. 2022

BEILAGE

თ.1



. 2022

BEILAGE

5.2



. 2022

BEILAGE

ა. ე



. 2022

BEILAGE

5<u>.</u>4



. 2022

BEILAGE

5.5



. 2022

BEILAGE

5<u>.</u>6



. 2022

BEILAGE

5.7


. 2022

BEILAGE

5.8



BEILAGE

5<u>.</u>9







. 2022

BEILAGE

<u>5</u>.11



. 2022

BEILAGE

5.12



BEILAGE

6.1
































































DAT:

Dez.

. 2022

BEILAGE



DAT: Juni 2022

BEILAGE



DAT:

Dez.

. 2022

BEILAGE

9<u>.</u>3



. 2022

BEILAGE



. 2022

BEILAGE



. 2022

BEILAGE

<u>9.</u>6



. 2022

BEILAGE



. 2022

BEILAGE



BEILAGE



. 2022

BEILAGE



DAT:

Dez.

. 2022

BEILAGE



DAT: Juni 2022

BEILAGE



BEILAGE





















BEILAGE



BEILAGE





BEILAGE

11 1



BEILAGE



BEILAGE



BEILAGE



BEILAGE



Permokarbon: SI Dolomit Hydrochemie und Hydrogeologie von Tiefengrundwässern

DAT: Dez. 2022

BEILAGE



Permokarbon: SI Cölestin Hydrochemie und Hydrogeologie von Tiefengrundwässern

DAT: Dez. 2022

BEILAGE



Permokarbon: pH-Wert bei Calcit-Sättigung Hydrochemie und Hydrogeologie von Tiefengrundwässern DAT: Dez. 2022 BEILAGE 11.8



Hydrochemie und Hydrogeologie von Permokarbon: Log (pCO₂) DAT: Dez. 2022 Tiefengrundwässern BEILAGE 11.9



Hydrochemie und Hydrogeologie von Permokarbon: $\delta^{18} O$ DAT: Dez. 2022 Tiefengrundwässern BEILAGE 11.10


BEILAGE



BEILAGE



BEILAGE



BEILAGE















BEILAGE









BEILAGE









DAT:

Dez.

2022

BEILAGE

13.2b





DAT:

Dez.

2022

BEILAGE

13.3b





Relative Distanz (km)

(vgl. Fig.

13-1 für Profilspuren)

DAT:

Dez.

2022

BEILAGE

13.4b

Räumliche Verteilung der Brom-Chlor-Verhältnisse der Nordschweiz mit allen Kristallin-Grundwässern

von Tiefengrundwässern in





mit allen Kristallin-Grundwässern (vgl. Fig. Räumliche Verteilung von δ¹⁸O in Tiefengrundwässern in der Nordschweiz DAT: Dez. 13-1 für Profilspuren) . 2022 BEILAGE 13.5b





(vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren)

DAT: Dez. 2022 BEILAGE 13.6b





(vgl. Fig. 13-1 für Profilspuren) Räumliche Verteilung des N₂/Ar-Verhältnis in Tiefengrundwässern in der Nordschweiz mit allen Kristallin-Grundwässern DAT: Dez. 2022 BEILAGE

13.7b



