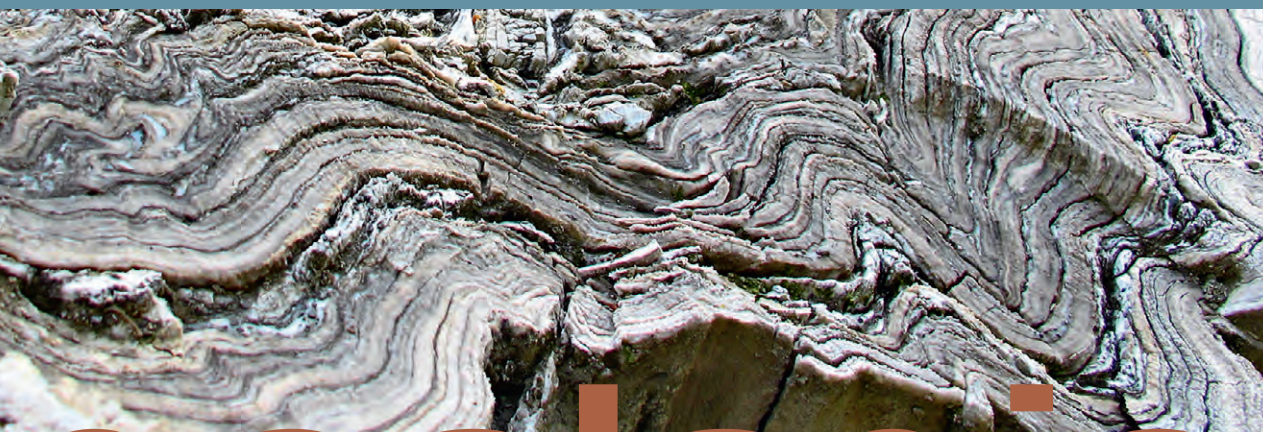




**Isotopen- und
hydrogeochemische Untersuchungen
alpiner Sulfatvorkommen**
im Hinblick auf (formations-)spezifische
Markerstoffe im Grundwasser



geologie



Isotopen- und hydrogeochemische Untersuchungen alpiner Sulfatvorkommen

im Hinblick auf (formations-)spezifische Markerstoffe im Grundwasser

Bearbeiter:
Günter Kus, Elmar Linhardt

78 Seiten, 35 Abbildungen, 7 Tabellen, Augsburg 2020

UmweltSpezial
Geologica Bavarica 118

Impressum

Isotopen- und hydrogeochemische Untersuchungen alpiner Sulfatvorkommen
im Hinblick auf (formations-)spezifische Markerstoffe im Grundwasser

Herausgeber:

Bayerisches Landesamt für Umwelt (LfU)
Bürgermeister-Ulrich-Straße 160
86179 Augsburg
Tel.: 0821 9071-0
E-Mail: poststelle@lfu.bayern.de
Internet: www.lfu.bayern.de/

Konzept/Text:

LfU: Dr. Günter Kus, Dr. Elmar Linhardt

Bildnachweis:

Alle Bilder: Dr. Günter Kus

Titelbild: Das Titelbild zeigt einen abgerutschten Gesteinsblock im Schwarzenbachtal bei Lenggries. Der Block besteht aus verfalltetem Bändergips der Raibl-Formation.

November 2020

Diese Publikation wird kostenlos im Rahmen der Öffentlichkeitsarbeit der Bayerischen Staatsregierung herausgegeben. Jede entgeltliche Weitergabe ist untersagt. Sie darf weder von den Parteien noch von Wahlwerbern oder Wahlhelfern im Zeitraum von fünf Monaten vor einer Wahl zum Zweck der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für Landtags-, Bundestags-, Kommunal- und Europawahlen. Missbräuchlich ist während dieser Zeit insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken und Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist gleichfalls die Weitergabe an Dritte zum Zweck der Wahlwerbung. Auch ohne zeitlichen Bezug zu einer bevorstehenden Wahl darf die Publikation nicht in einer Weise verwendet werden, die als Parteinahme der Staatsregierung zugunsten einzelner politischer Gruppen verstanden werden könnte. Den Parteien ist es gestattet, die Publikation zur Unterrichtung ihrer eigenen Mitglieder zu verwenden.

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Alle Rechte sind vorbehalten. Die publizistische Verwertung der Veröffentlichung – auch von Teilen – wird jedoch ausdrücklich begrüßt. Bitte nehmen Sie Kontakt mit dem Herausgeber auf, der Sie – wenn möglich – mit digitalen Daten der Inhalte und bei der Beschaffung der Wiedergaberechte unterstützt.

Diese Publikation wurde mit großer Sorgfalt zusammengestellt. Eine Gewähr für die Richtigkeit und Vollständigkeit kann dennoch nicht übernommen werden. Für die Inhalte fremder Internetangebote sind wir nicht verantwortlich.



BAYERN | DIREKT ist Ihr direkter Draht zur Bayerischen Staatsregierung. Unter Tel. 089 12 22 20 oder per E-Mail unter direkt@bayern.de erhalten Sie Informationsmaterial und Broschüren, Auskunft zu aktuellen Themen und Internetquellen sowie Hinweise zu Behörden, zuständigen Stellen und Ansprechpartnern bei der Bayerischen Staatsregierung.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Abstract	5
1 Einleitung und Zielsetzung	6
2 Geologie alpiner Sulfatvorkommen in Bayern	8
2.1 Haselgebirge (Oberperm – ? Untertrias)	9
2.2 Alpiner Buntsandstein, Werfen-Formation (Untertrias)	10
2.3 Reichenhall-Formation (Unter-Mitteltrias)	11
2.4 Raibl-Formation (Obertrias)	12
3 Überblick zur Sulfatführung alpiner Grundwässer	16
4 Probenaufbereitung und Analytik	21
4.1 Gesteinsaufbereitung und Eluatherstellung	21
4.2 Gesteinsanalytik	22
4.3 Analytik Sulfatisotopie	23
5 Probenkollektiv	25
5.1 Haselgebirge, Reichenhall- und Werfen-Formation	25
5.2 Raibl-Formation	27
6 Hydrogeochemische Marker	30
6.1 Calcium, Magnesium und Sulfat	30
6.2 Natrium, Kalium und Chlorid	36
6.3 Spurenstoffe	38
6.3.1 Strontium	40
6.3.2 Barium	43
6.3.3 Rubidium	45
6.3.4 Lithium	48

7	Isotopenchemische Marker	51
7.1	Literaturüberblick zu Isotopen am Evaporitsulfat	51
7.2	Isotopensignatur am Evaporitsulfat	56
7.3	Isotopensignatur am Grundwassersulfat	60
8	Schlussbetrachtung und Bewertung	67
9	Literatur	69
	Danksagung	75

Kurzfassung

Schlüsselwörter: hydrochemische Kartierung, bayerische Alpen, Grundwasser, Markerstoffe, Evaporitsulfat, Grundwassersulfat, Sulfatisotopie

Im Rahmen der hydrogeologischen Kartierung des bayerischen Alpenanteils durch das Bayerische Landesamt für Umwelt (LfU) wurde mit einer differenzierten Betrachtung verschiedener hydrogeochemischer Parameter versucht, sulfatführende Grundwässer (formations-) spezifisch zu unterscheiden. Zu diesem Zweck wurden kalkalpine Evaporite, i. e. S. Gips und Anhydrit, aus dem Oberperm und der Trias geochemisch-mineralogisch charakterisiert und den umfassenden hydrogeochemischen Daten aus der Kartierung gegenübergestellt. Die Datengrundlage wurde substantiell verdichtet und beinhaltet mit der Isotopenzusammensetzung am Sulfat im Grundwasser und in Evaporiten einen neuen fachlichen Aspekt.

Bei den Neben- und Spurenelementen erweist sich insbesondere Strontium als charakteristischer „Sulfatzeiger“ im alpinen Grundwasser. Die ebenfalls in der salinaren Abfolge angereicherten Metalle Barium, Lithium und Rubidium zeigen sich in wesentlich geringerem Maße als sulfattypisch. Formationsspezifische Hinweise liefern in erster Linie die Isotopen am Sulfat. So konnten für das bayerische Kalkalpin neben den bekannten Isotopensignaturen aus dem oberpermischen Haselgebirge und der karnischen Raibl-Formation auch solche aus der Unteren Trias sowohl im Gesteins- als auch im Grundwassersulfat eindeutig identifiziert werden. Alpine Grundwässer können hinsichtlich ihrer Sulfatführung demnach durch eine Reihe von hydrogeochemischen und isotopischen Markern näher charakterisiert und damit präziser potentiellen Einzugsgebieten zugeordnet werden.

In dem vorliegenden Geologica Bavarica-Band werden alle recherchierten, analytischen und interpretierten Daten in einem umfänglichen Rahmen präsentiert. Erstmals werden damit auch umfangreiche Isotopendaten zum evaporitischen Sulfat des bayerischen Kalkalpins zur Verfügung gestellt.

Abstract

As part of the Bavarian environmental agency project to complete the hydrogeological mapping of the Bavarian Alps, sulfate containing groundwaters were attempted to be stratigraphically classified by differentiating various hydrogeochemical parameters. For this purpose, evaporites from the Northern Calcareous Alps composed of gypsum and anhydrite stratigraphies of upper Permian and Triassic age were geochemically-mineralogically characterized and compared to the extensive hydrogeochemical data from the mapping project. The resulting database has been expanded to include the new technical aspect of isotope composition of sulfate waters and evaporite rocks.

The secondary and trace element strontium is a characteristic indicator for sulfate in alpine groundwaters. Enriched barium, lithium and rubidium ions in saline sequences predict sulfate to a much lesser extent. Sulfate isotopes are shown to be clear stratigraphic indicators. Thus, isotope signatures from the Upper Permian Haselgebirge, the Carnic Raibl Formation and Lower Triassic strata could be plainly distinguished from rock and groundwater samples alike within the Bavarian Calcareous Alps. Therefore, alpine groundwater can be characterized by hydrogeochemical and isotope markers regarding sulfate, thus making it possible to precisely assign groundwaters to individual catchment areas.

In the presented Geologica Bavarica volume, all researched, analytical, and interpreted data are compiled in a comprehensive framework. Extensive isotope data on evaporite sulfates within the Northern Calcareous Alps in Bavaria is being made available for the first time.

1 Einleitung und Zielsetzung

Die stoffliche Zusammensetzung evaporitischer Gesteine spiegelt sich in verschiedener Weise in der Beschaffenheit beeinflusster Grundwässer wider. Im bayerischen Kalkalpin sorgen vor allem die leicht löslichen Sulfatsalze Gips und Anhydrit für eine charakteristische und fallweise auch deutlich erhöhte Mineralisierung. Gleiches gilt für das hoch lösliche Steinsalz, das aufgrund seiner wenigen Vorkommen in Südostbayern jedoch nur lokale Bedeutung für den alpinen Raum hat. Je nach Beteiligung der verschiedenen Evaporitminerale treten erhöhte Grundwasserkonzentrationen von Calcium, Natrium, Chlorid und Sulfat auf. Unter Kenntnis der geologischen Verhältnisse lässt sich – situativ – schon anhand dieser Markerstoffe ein hydraulisch nachvollziehbarer Zusammenhang zwischen Evaporit und Grundwasser herstellen (Kus et al. 2015). Die typischen, auf Lösung dieser Evaporitminerale basierenden Signaturen, werden jedoch oft durch die ubiquitären progressiven Mischprozesse im alpinen Grundwasser verändert und verwischt. Diese hydrochemische Überprägung kann unter Einbindung geeigneter Neben- oder Spurenbestandteile teilweise entschlüsselt werden. So wurden mit der im Zeitraum 2008 bis 2015 durchgeführten hydrogeologischen Kartierung des bayerischen Alpenanteils neben einer weit verbreiteten und gegenüber der allgemein geringen Mineralisierung auffälligen Sulfatführung der Grundwässer statistisch korrelierbare Verteilungsmuster diverser Spurenelemente festgestellt (LfU 2016). Besonders auffällig erwies sich das Erdalkalimetall Strontium, das als Calciumersatz auch anteilig in Gips oder Anhydrit enthalten ist.

In Verbindung mit einer hydrogeochemischen Betrachtung richtet sich der Blick dieser Studie auf formationsspezifische Unterscheidungsmerkmale der evaporitischen Sulfate aus dem Oberperm und der Trias. Über die Gesteinsverwitterung und Mineralauflösung werden diese Merkmale möglicherweise dem Grundwasser zugeführt und könnten so in der Folge analytisch bestimmt werden. Die Ursache der zum Teil markanten Sulfatführung von Grundwässern, bei denen ein evaporitischer Einfluss fragwürdig erscheint, wäre hier ebenso zu klären. Im Wesentlichen betrifft dies die Grundwässer innerhalb der Helvetikum-Flysch-Zone und Faltenmolasse.

Einen vielversprechenden Ansatz zur Untersuchung dieses Sachverhalts bietet die Bestimmung der stabilen Isotope am Evaporit- und Grundwassersulfat. Mit charakteristischen Isotopensignaturen lassen sich auf diese Weise insbesondere die Evaporitsulfate methodisch gut differenzieren. Wegweisende Arbeiten zum Thema liefern u. a. Holser & Kaplan (1966) und Claypool et al. (1980). Die Isotopenzusammensetzung von Sulfatgesteinen der Nördlichen Kalkalpen (NKA) haben Spötl & Pak (1996) oder Bojar et al. (2018) näher untersucht. Die für diese Arbeit wichtige isotopische Beziehung zwischen Evaporit- und Grundwassersulfat wird in Clark & Fritz (1997) erläutert. Demnach bleibt die formationsspezifische Isotopensignatur des Evaporitsulfats nach Lösung im Grundwasser quasi unverändert, da während dieses Prozesses keine nennenswerte Isotopenfraktionierung stattfindet. Auf Grundlage dieses Isotopeneffekts gelang es z. B. die in Trias-Abfolgen vorkommenden Mineralwässer im Raum Stuttgart näher zu charakterisieren (Graf et al. 1994) oder generell die formationstypischen Kennzeichen von stockwerksgebundenen Grundwässern in der Schweiz zu bestimmen (Pearson et al. 1991). In einer weiterführenden Anwendung ist es darüber hinaus möglich Primärsulfat (Evaporitsulfat) und Sulfat aus sekundären Schwefelquellen (z. B. Niederschlag, Sulfidoxidation) partiell zu unterscheiden und in der Folge stattgefundenen Mischprozesse abzuleiten (Einsiedl et al. 2009).

Im Vergleich zu den benachbarten Alpenanrainern wurden im bayerischen Alpengebiet bislang nur wenige spezifische Untersuchungen am Gesteins- und Grundwassersulfat durchgeführt. Dementsprechend lückenhaft ist die Datenlage. Geochemische und mineralogische Untersuchungen von Sulfatgesteinen beschränken sich dabei im Wesentlichen auf die Salzlagerstätten von Berchtesgaden und Bad Reichenhall (Schauberger et al. 1986, Kellerbauer 1996 u. a.). In diesem Kontext erfolgten auch die isotonenchemischen Untersuchungen an wenigen Anhydritproben.

Zur Schließung dieser vorhandenen Daten- und Wissenslücke wird ein umfangreiches Kollektiv kalkalpiner Sulfatgesteine isoto- und geochemisch untersucht. Dabei sollen die zur Proben- gewinnung notwendigen Aufschlüsse die stratigraphische und petrographische Vielfalt der Sulfat- gesteine nach Möglichkeit abbilden. Dahingehend und im Hinblick auf die tatsächlichen Auf- schlussverhältnisse erweist sich weder die einschlägige Literatur (z. B. Jerz 1966, Schuler 1968, sämtliche Erläuterungen zur Geologischen Karte von Bayern 1 : 25 000) noch die Nachfrage bei regional tätigen Geologen als zufriedenstellend, so dass in diesem Rahmen eingehend recherchiert und zahlreiche Geländebegehungen eingeplant wurden. Abschließend wird die Gesteinsstudie den umfänglich vorhandenen und den in dieser Arbeit zusätzlich durchgeführten Grundwasseranalysen gegenübergestellt und diskutiert.

Zusammenfassend dürften die Arbeitsergebnisse vor allem einen optionalen Lösungsansatz bei der näheren Bestimmung unerwarteter Gips- oder Anhydritvorkommen z. B. während des Tunnel- oder Straßenbaus oder bei ungeklärter Sulfatführung im Grundwasser in den tektonisch komplexen Gebieten der Nördlichen Kalkalpen und der angrenzenden Helvetikum-Flysch-Zone anbieten. Zu diesem Zweck werden spezifische Referenzbereiche und praktische Orientierungswerte sowie Interpretationsmöglichkeiten von isoto- und hydrogeochemischen Parametern zur Verfügung gestellt.

2 Geologie alpiner Sulfatvorkommen in Bayern

Alpine Sulfatvorkommen sind Teil der evaporitischen Entwicklungen in den flachmarinen Abfolgen des permischen und mesozoischen Kalkalpins. In der Mehrheit handelt es sich um die Evaporitminerale Gips und Anhydrit im Wechsel mit Karbonat- und Tongesteinen. Die bedeutenden Sulfatvorkommen im permoskythischen Haselgebirge und der unter- bis mitteltriassischen Reichenhall-Formation sind an die Verbreitung der juvavischen Decken gebunden. Gleiches gilt für vereinzelte Gipseinschaltungen in der untertriassischen Werfen-Formation (siehe Abb. 2-1). In der karnischen Raibl-Formation sind einige isolierte Vorkommen bekannt, deren Verbreitung innerhalb der Allgäu- und Lechtal-Decke (siehe Abb. 2-1) im Hinblick auf die Sulfatführung der Grundwässer insgesamt jedoch ubiquitär erscheint (siehe Abb. 3-4).

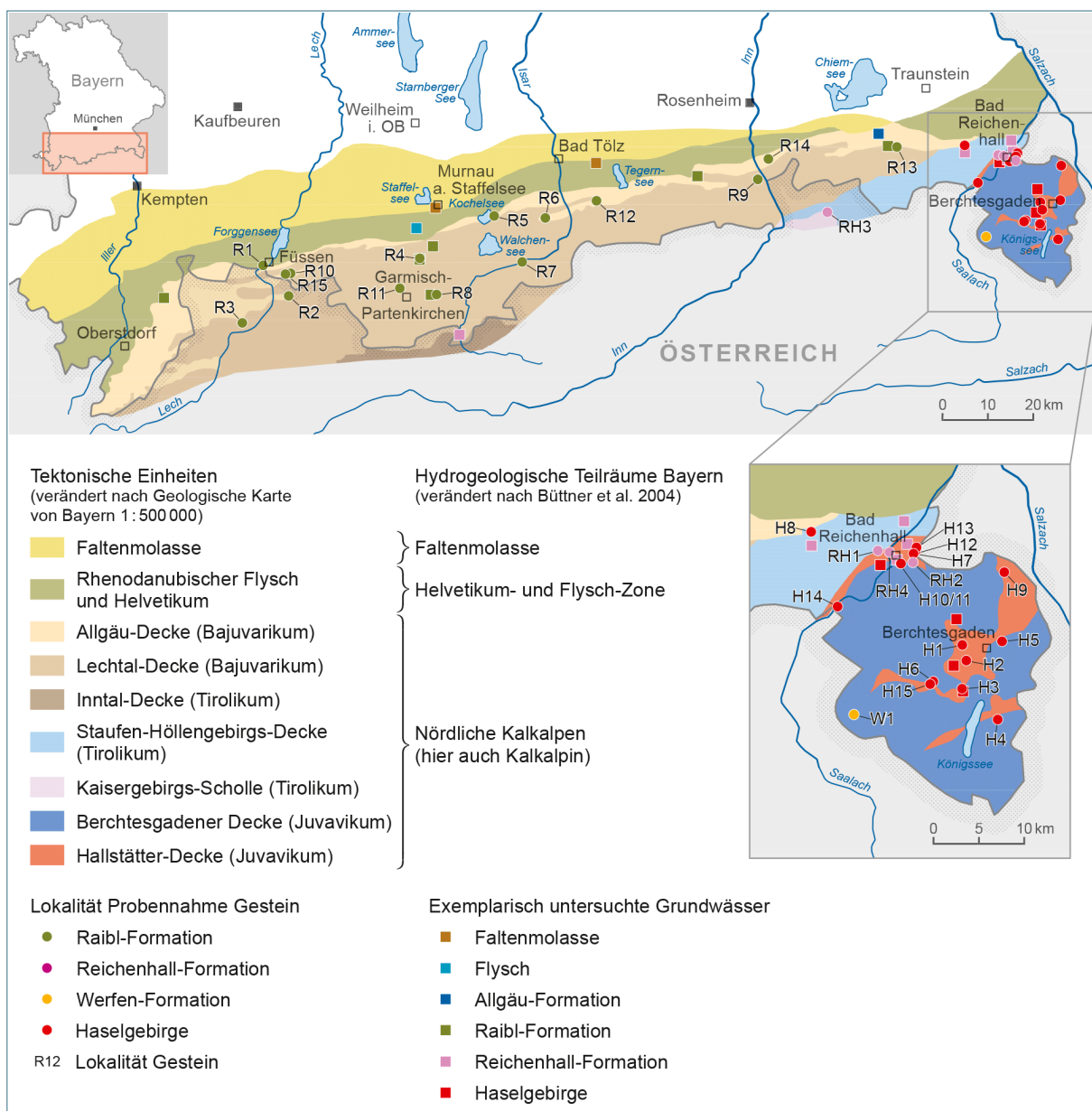


Abb. 2-1: Deckentektonische Übersicht mit Darstellung der aufgeschlossenen oder durch Sammlungsobjekte belegten alpinen Sulfatvorkommen (Label: ID Lokalität) und der isotopisch am Sulfat untersuchten Grundwässer.

2.1 Haselgebirge (Oberperm – ? Untertrias)

Das permoskythische Haselgebirge bildet den stratigraphischen Unterbau der Nördlichen Kalkalpen (NKA). Es handelt sich um feinsiliklastische Ablagerungen und evaporitische Entwicklungen in flach-marinen Lagunen und abflusslosen Pfannen (Doben & Risch 1996). Das Haselgebirge tritt mit den alpinen Überschiebungen als Hauptabscherhorizont (Leitner & Neubauer 2011) vorwiegend an den Grenzen der tektonischen Decken und Schuppen auf und wird heute als extremes Endglied tektonisch überfahrener Evaporitfolgen interpretiert (Spötl & Pak 1996). Mit Datierungen und mineralogischen Untersuchungen zeigen Neubauer et al. (2017) eine mit den tektonischen Ereignissen einhergehende metamorphe Entwicklung, die am Übergang Perm/Trias beginnt und bis in das Tertiär reicht. In den Aufschlüssen findet sich mehrheitlich eine Mélange siliklastischer, karbonatischer und evaporitischer Komponenten mit duktilen Deformationsmerkmalen.

Haselgebirge kommt in Bayern im Berchtesgadener Land im Bereich des juvavischen Deckenkomplexes und in der tektonischen Umrandung der Staufen-Höllengebirgs-Decke meist in wechselmächtigen, tektonisch reduzierten Resten vor. In den bayerischen Salzlagerstätten erreicht es in einem tektonisch stark überprägten Schuppenbau eine Ausdehnung, die bis mehr als 1.000 m unter die Erdoberfläche reicht (Schauberger et al. 1976). Gesteinsbildend sind vorwiegend Silt- und Tonsteine, Karbonate, Anhydrit und Gips sowie Halit. Der Halitanteil schwankt sehr stark und ist in oberflächennahem, ausgelaugten Haselgebirge nicht mehr oder nur noch reliktsch vorhanden wohingegen Gips – zumindest als mobilisierte Phase oder sekundäre Bildung – noch relativ häufig auftritt. Einen detaillierten Überblick über die im Gebiet der permoskythischen Salzlagerstätten vorkommenden Gesteine und Salzmineralisationen gibt Schauburger (1986).

Gips-/ Anhydrit führendes Haselgebirge ist in Bayern im Berchtesgadener Land sowohl ober- als auch untertägig (Salzbergwerk Berchtesgaden) aufgeschlossen und zur Probennahme zugänglich. Im Reichenhaller Talbecken wurde in sechs, 520 m bis 1.200 m tiefen Kernbohrungen mächtiges Haselgebirge erbohrt, das reichlich Anhydrit und Gips u. a. in sedimentärem Verband, als Breccien mit Dolomit und als sekundäre Bildungen aufweist (Schauberger et al. 1976). Isotopenuntersuchungen am Sulfat einzelner Kernstücke (Schauberger 1986) belegen für das „dolomitische Grausalzgebirge“ eine Trias-signatur im Niveau der Reichenhall-Formation (siehe Abschnitt 2.3 Reichenhall-Formation).

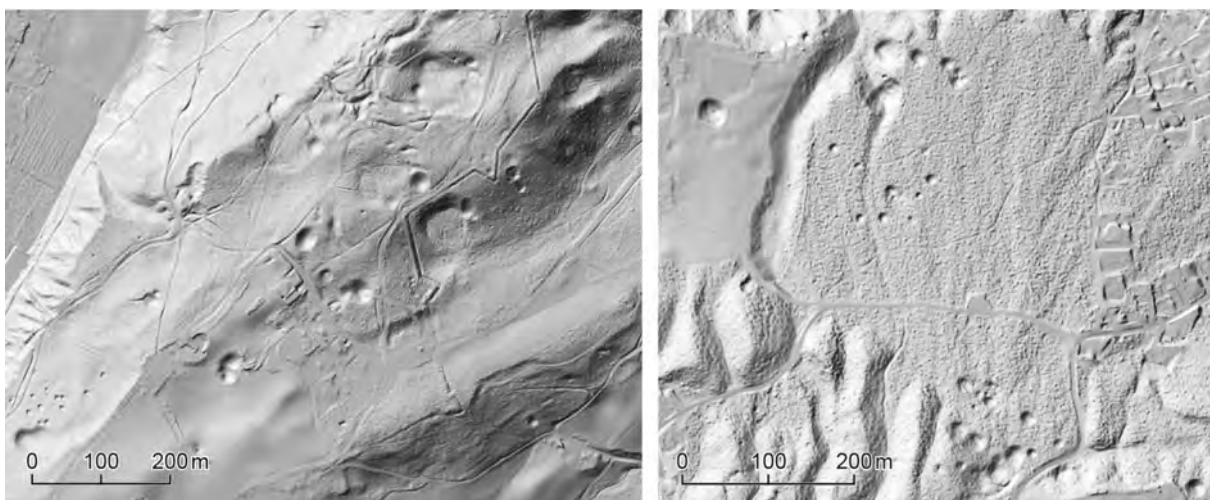


Abb. 2-2: Auf Gipskarst im Haselgebirge zurückgehende Dolinenfelder; Links: Kirchholz (Bad Reichenhall); Rechts: Schöna am Königsee (Berchtesgaden). Geobasisdaten: © Bayerische Vermessungsverwaltung

Bei den obertägigen Aufschlüssen handelt es sich meist um ausgelaugtes Haselgebirge, in dem an steilen Böschungen (z. B. Lokalität H2 und H6) oder im Gerinnebett kleinere Gipsvorkommen freigelegt sind (z. B. Lokalität H1 und H15). In aufgelassenen Abbaugruben (Stbr. Leopoldstal, Lokalität H13 und H12) finden sich mächtigere Gipsschollen. Auffälliger Gipskarst verweist mit großflächigen Dolinenfeldern auf raumgreifende Vorkommen im Untergrund (siehe Abb. 2-2).



Abb. 2-3: Haselgebirgsaufschlüsse. Links: aktiver Gipskarst (Dolineneneinsturz Klingeralm, Schönau, Lokalität H3); Mitte: Stark zerscherte Tonsteine mit rötlicher Gipsscholle (Weißbachgraben, Passthurm, Lokalität H9); Rechts: Fasergips-Kluftfüllung (Flotter Bach, Bad Reichenhall, Lokalität H11 und H10)

Die Sulfatkomponenten in den Aufschlüssen bestehen in der Regel aus Gipsbildungen, die als Zentimeterfragment bis metergroßer Gesteinsblock oder mehrere Meter mächtige Abfolge von einer stark zerscherten Tonsteinmasse umgeben werden (siehe Abb. 2-3) oder als aufgearbeitete beziehungsweise mobilisierte Phasen Spalten und andere Gesteinshohlräume füllen. Hinzu kommen in Rissen und Klüften als sekundäre Bildungen gewachsene Fasergipse und weitere Gipsvarietäten. Aus den obertägigen Aufschlüssen entstammt die Mehrzahl der untersuchten Proben. Sie spiegeln das reichhaltige Inventar der verschiedenen Gipsgesteine im Haselgebirge annähernd wieder. So enthält das Probenkollektiv neben Bändergipsvarianten auch Gips-Tonmergel-Breccien, weißen Spaltengips und sekundäre Bildungen wie Fasergips und Marienglas. Ein Probenkollektiv aus dem Salzbergwerk Berchtesgaden (Lokalität H5, freundlicherweise von Herrn Dr. S. Kellerbauer, Markt Schellenberg zur Verfügung gestellt) enthält einen nebensalzhaltigen Spaltengips als Handstück, zwei Bohrkerne gebänderten Anhydrits und einen gebänderten Gips als Handstück. Zwei gipshaltige Kernstrecken der Bohrung Bayerisch Gmain (Lokalität H7), die im südlichen Randbereich des Reichenhaller Talkessels erbohrt wurden, ergänzen das Kollektiv.

2.2 Alpinen Buntsandstein, Werfen-Formation (Untertrias)

Alpiner Buntsandstein und Werfen-Formation vertreten die Untertrias im bayerischen Kalkalpin. Der alpine Buntsandstein ist vorwiegend terrestrisch beeinflusst und zeigt in den wenigen Aufschlüssen entlang der Deckengrenzen hauptsächlich Rotsedimente (Sandsteine, Konglomerate und Tonsteine). Er weicht nach Osten zunehmend der flachmarinen Entwicklung der Werfen-Formation, die eine Folge von graugrünen und roten Tonsteinen mit quarzitischen und karbonatischen Sandsteinbildungen sowie Kalksteinen umfasst. Die in der Werfen-Formation gelegentlich auftretenden Gips- und Anhydritbildungen sind vor allem aus dem österreichischen Teil der Kalkalpen, der Südalpen und des Drauzuges bekannt (Bojahr et al. 2018, Klaus & Pak 1974, Posch-Trözmüller & Peresson 2010, Mostler 1972a+b, Stingl 1984, Krainer 1987, Cortecci 1981).

In Gillitzer (1912) finden sich auch Hinweise auf Gipsbänke in roten und grauen Tonschiefern der Werfen-Formation auf bayerischer Seite. Er erwähnt ein Vorkommen am Antenbichl bei Ramsau in Berchtesgaden.

Am Fuß der Reiteralpe konnte gipsführende Werfen-Formation lokalisiert und sporadisch erfasst werden (Kus 2011). In dem Aufschluss an einer steilwandigen Böschung im Sulztal (Klausbachtal, Lokalität W1) ist ein etwa 80 cm mächtiges Gipsband zwischen roten und grauen Tonsteinen eingelagert (siehe Abb. 2-4). Im Zuge des Untersuchungsprogramms wurden jeweils von der oberen und der unteren Hälfte des Horizonts Gesteinsproben entnommen. Zuoberst handelt es sich um einen reinen, weißen, zuckerkörnigen Gips (Alabaster), im unteren Drittel um eine Gips-Ton-Breccie.



Abb. 2-4: Stratiform eingelagerte Gips-Bank (gelb gestrichelte Linie = Unterkante Horizont) in der Werfen-Formation (Lokalität W1: Sulzbach, Hintersee); Kreis = Detailausschnitt rechts

2.3 Reichenhall-Formation (Unter-Mitteltrias)

Der sulfatführende Übergangsbereich Unter- bis Mitteltrias wird von der Reichenhall-Formation eingenommen. Stratigraphisch ist sie die älteste karbonatisch geprägte Einheit des Kalkalpins in Bayern. Sie leitet den Beginn der karbonatischen Sedimentation in der Trias ein (Hornung & Teipel i. Druck). Innerhalb des Bajuvarikum tritt die Reichenhall-Formation nur sporadisch in eng begrenzten Vorkommen, meist in einem tektonischen Kontext auf. An der Basis des Tirolikums ist sie häufiger kartiert, im Reichenhaller Becken auch mit Gips- und Anhydritführung.



Abb. 2-5: Aufschlüsse der Reichenhall Formation im Rachelgraben (Reit i. Winkl); Links: gelbliche Rauhacke; Mitte: dunkler, von Calcitadern durchzogener bituminöser Kalkstein; Rechts: haselgebirgsartige Ausbildung

Die Reichenhall-Formation besteht im Wesentlichen aus dunklen, bitumenhaltigen Kalk- und Dolomitgesteinen sowie Rauhacken, in denen sich ins Liegende folgend organische Mergel- und Tonsteine sowie Anhydrit einschalten. Durch tektonische Beanspruchung zeigen die inkompetenten Ton- und Mergelsteine mit regellos eingelagertem Nebengestein auch eine haselgebirgsähnliche Mélange (siehe Abb. 2-5). Weiterhin sind zum Teil mit Gips verheilte Spalten und Klüfte dokumentiert (Schauberger et al. 1976). Mit den in Schauburger (1986) zusammengestellten Isotopenuntersuchungen wurden die im Wesentlichen dem Haselgebirge zugeordneten Sulfate – vorwiegend Anhydritbildungen – im Unterbau des Reichenhaller Beckens dem Übergangsbereich Unter-Mitteltrias und damit stratigraphisch der Reichenhall-Formation angegliedert.

Gips oder Anhydrit führende Aufschlüsse sind wie eingangs angedeutet spärlich vorhanden und im Prinzip auf das Reichenhaller Becken beschränkt. Es handelt sich in der Regel um Bohrungen oder temporär bestehende Baugruben. In der Baugrube des Mineralwasserbetriebs Reichenhall (Alte Fischzucht, Lokalität RH1) konnte noch ein in Nachbarschaft zu Karbonaten der Reichenhall-Formation stehendes, gipsführendes Haselgebirge beprobt werden. Von den wenigen im Bohrkernlager des LfU vorhandenen Kernresten der Salzbohrung Rei 4 (siehe Schauburger et al. 1976, Lokalität RH2) wurde ein Stück gipshaltiges „grünbuntes Haselgebirge“ entnommen. Nach den Schicht- und Profilbeschreibungen lagert der Kernabschnitt zwischen steilstehenden Karbonaten der Reichenhall-Formation. Aus einem tieferen Abschnitt der gleichen Bohrung stammen auch die von Schauburger et al. (1976) isotopisch untersuchten Anhydritgesteine. In der Sammlung des LfU liegt von den Reichenhaller Salzbohrungen ebenfalls ein Kernrest vor, der aber aufgrund seiner widersprüchlichen Beschriftung keiner der Bohrungen eindeutig zugeordnet werden kann. Setzt man die Teufenangabe als korrekt voraus, ergibt mit Schichtbeschreibung und den Ergebnissen der Eluate am ehesten eine Zuordnung zur Salzbohrung Rei 6 (siehe Schauburger et al. 1976, Lokalität RH4) einen Sinn. Bei dem Sammlungsstück handelt es sich um ein anhydritführendes Gestein. Zur Erweiterung des Probenkollektivs wurde ein kleines Gipsvorkommen südlich des Walchsees (Tirol, Lokalität RH3) mitbeprobt. Dort ist unterhalb der Schwarzenbach-Alm ein verwitterter „dolomitischer“ Gips aufgeschlossen.

2.4 Raibl-Formation (Obertrias)

In der Obertrias treten Gips und Anhydrit nur in der karnischen Raibl-Formation auf. Sie umfasst eine flachmarine, oft zyklische Serie von klastischen Sedimenten und Karbonaten. Vorwiegend im oberen Abschnitt der Abfolge schalten sich Gips und Anhydrit ein, die im Schichtverband häufig mit dolomitischen Mergelsteinen und Dolomiten wechsellagern. Die Sulfatlager beschreibt Jerz (1966) als lokale, teils noch im Schichtverband befindliche oder tektonisch dislozierte, stockartige Vorkommen, die bevorzugt in der höheren Raibl-Formation mit Dolomitsteinen und nicht direkt mit Kalksteinen oder Rauhacken auftreten. In der Gipsgrube bei Kochel schließt jedoch eine Rauhacke direkt an das abgebaute Gipslager an (siehe Abb. 2-6). Der in den Unteren Schiefertönen eingelagerte Gips im Schwarzenbachtal bei Lenggries (Lokalität R6) wird, bezogen auf seine lithostratigraphische Position innerhalb der Raibl-Formation, als Ausnahme betrachtet (Jerz 1966). Aufgrund der pelitischen Sequenzen ist die Raibl-Formation ein hydraulisch wirksamer Trenn- und mit den evaporitischen Einschaltungen ein bedeutender tektonischer Abscherhorizont im Kalkalpin.



Abb. 2-6: Links: Rauhwasche Gipsgrube Kochel (Lokalität R5); Rechts: Bändergips Gütlegraben (Lokalität R8)

Die Gips- und Anhydritbildungen treten im Bereich des Bajuvarikum auf. Einen Überblick der bekannten Vorkommen gibt Jerz (1966). Im Tirolikum Bayerns (Staufen-Höllengebirgs-Decke) sind keine Sulfatvorkommen in der Raibl-Formation bekannt (frdl. mündl. Mitt. Prof. H. Zankl; Schuler 1968). Dies gilt auch für den Bereich der Berchtesgadener Decke, wo die Raibl-Formation als Carditahorizont stark oder vollständig ausdünnt. Fellehner (2003) zieht als Ursache der Sulfatgehalte im Grundwasser einiger Bohrbrunnen (Stadt Bad Reichenhall) am Südrand des Staufenmassivs (Tirolikum) jedoch auch gipsführende Raibl-Formation in Betracht.

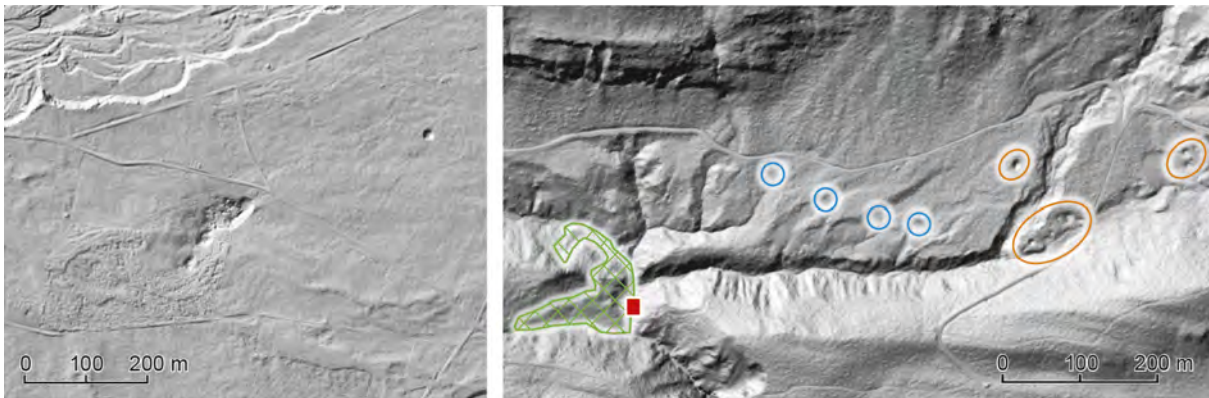


Abb. 2-7: Links: Dolinentrichter im Schotterfeld W von Krün; Rechts: Gipskarst-Dolinen (braun umrandet) N Kaltenbrunn mit Bereich sulfatischer Quellwässer (blaue Kreise), vermuteter Abbaufäche historische Gipsgrube (grün schraffiert) und neu kartiertem Gipsaufschluss Lokalität R8 (rotes Rechteck). Geobasisdaten: © Bayerische Vermessungsverwaltung

Die Sulfatvorkommen treten von Westen nach Osten im Allgemeinen zurück (Schuler 1968), östlich des Inns sind sie meist nur durch historischen Gipsabbau belegt.

Sulfatgesteine der Raibl-Formation sind in Bayern derzeit nur an wenigen Lokalitäten obertägig aufgeschlossen. Die Aufschlussverhältnisse sind generell schwierig. Hinweise auf Vorkommen im Untergrund, wie z. B. auffällige Karstphänomene, werden als Ausnahmeerscheinungen beschrieben (Cramer 1996). Typischer Gipskarst wie im Haselgebirge lässt sich im Einzugsgebiet der Raibl-Formation daher selten eindeutig zuordnen und als Anzeichen für einen möglichen Gipsaufschluss werten, zumal auch die umgebenden Karbonate (Raibl-Fm, Wetterstein-Fm) stark verkarsten. Hydrogeologisch relevante Gipskarstphänomene sind z. B. im Aufschlussgebiet des Schwarzenbachtals (Lokalität R6) zu beobachten (siehe Abb. 2-8).



Abb. 2-8: Aufschlüsse der Raibl-Formation im Schwarzenbachtal (Lenggries); Links: aktive Gipskarsthöhle im Bändergips; Mitte: verfäلتeter Bändergips; Rechts: weißer Kluft- beziehungsweise Spaltengips in brecciiertem Dolomit

Eine Gipslaugung als Ursache der auffälligen Trichterdolinen im Schotterfeld westlich von Krün (z. B. nach Doben 1976) bleibt fraglich, da weder Bohrungen noch sonstige Aufschlüsse als Beleg vorliegen. Die in der Literatur meist als isoliert betrachteten Evaporitvorkommen erscheinen hinsichtlich der Aufschlussverhältnisse begründet, wenngleich sich ihr stofflicher Einfluss auf das Grundwasser im gesamten Verbreitungsgebiet der Allgäu- und Lechtal-Decke bemerkbar macht. Mit der Aufnahme sulfatreicher Quellwässer und der Kenntnis historisch bekundetem Gipsabbaus konnten dem Gipskarst zuzuordnende Dolineneinbrüche identifiziert und in ihrer Umgebung neue Gipsaufschlüsse (Lokalität R8, siehe Abb. 2-6) kartiert werden. Sie finden sich z. B. im Einzugsgebiet des Mark- und Brandgrabens nördlich von Kaltenbrunn (siehe Abb. 2-7). Die im Vortrieb zum Grenztunnel Füssen angefahrne, tiefreichende Dolinenstruktur im Faulenbachtal wird ebenfalls mit Gipskarst in der Raibl-Formation in Verbindung gebracht (Thuro et al. 1997). Überraschenderweise wurde mit dem Tunnelvortrieb kein Gips beziehungsweise Anhydrit angetroffen. In der Bohrung zum „Neuen Trinkbrunnen“ (mittlerweile aufgegeben) östlich des Tunnels ist in einer Teufe ab 22 m allerdings reichlich Gips erschlossen. Aufgrund der mineralreichen, ehemals zu Heilzwecken verwendeten Schwefelwässer und des historisch bekundeten Gipsabbaus werden entlang der Senken und Seen noch weitere Gipslager im Faulenbachtal vermutet. Mit dem neu kartierten Aufschluss (Lokalität R1) liegt nun ein aktueller Nachweis von oberflächlich anstehendem Gips vor.

Obwohl sich mit den Neukartierungen die Anzahl möglicher Probenahmestellen insgesamt erhöht hat, erscheinen die Aufschlussverhältnisse hinsichtlich einer repräsentativen Beprobung weiterhin unbefriedigend. Dies liegt auch daran, dass ehemalige Abbaugruben oder bekannte Aufschlüsse verfüllt oder überbaut sind. Die Gruben an der Kaumalpe (Hochfeln, Flurl 1798), im Gipsgraben (Hochgern, Doben 1970) und in der Hölle (Bad Oberdorf, Reiser 1920) sind z. B. verschüttet, die ehemaligen Abbaustollen im Steinbachtal (Nussdorf, Ganss 1980) sind verstürzt beziehungsweise gesperrt und der Stollen am Walchenseekraftwerk (Kochel, Knauer 1924) ist verbaut. Ein Gegenbeispiel hierzu stellt die Abbaugrube in Oberau dar, deren Gipsvorkommen (Lokalität R4) nach einer kurzzeitigen Freilegung (erste Bauphase zur Ortsumfahrung) direkt beprobt werden konnte. Weiterhin durfte die in Privatbesitz und etwas in Vergessenheit geratene Gipsgrube in Kochel (Lokalität R5) mit einer mündlichen Ausnahme genehmigung zur Entnahme von zwei Gesteinsproben kurzzeitig betreten werden. Herr Dr. T. Roppelt (Rohrdorfer Zementwerke) stellte freundlicherweise eine Gips-Dolomitbreccie aus dem Steinbruch Fischbach (Lokalität R9) für die Entnahme einer Teilprobe zur Verfügung. Weiteres Probenmaterial ergab sich schließlich aus dem restlichen Bohrgut der Explorationsbohrung Vorderriss 1 (Lokalität R7), deren aktueller Verbleib nach eingehender Recherche ausfindig gemacht werden konnte. Die Bohrung enthält einige Kernstrecken Anhydrit führender Raibl-Formation.

Darunter befindet sich auch eine geringe Menge des in Bachmann & Müller (1981) beschriebenen Kluftanhydrits im Niveau der Steinalm-Formation. Die Bohrung wurde zur Probennahme vom derzeitigen Eigentümer Gaz de France im firmeneigenen Bohrkernlager (Lingen a. d. Ems) freundlicherweise ausgelegt. Ergänzend durfte auf die Sammlung des LfU zurückgegriffen werden. Es wurden einzelne Belegstücke aus den historischen Bergbaustätten Kaumalpe am Hochfelln (Lokalität R13), Steinbachtal bei Nussdorf (Lokalität R14) und Älple bei Neuschwanstein (Lokalität R15) beprobt. Eine weitere Teilbeprobung erfolgte an einem Gips-Einzelfund (Sammlung LfU) aus dem Stinkergraben bei Bad Wiessee (Lokalität R12) und einem einzelnen Gipsblock im Bachbett der Pöllat bei Schwangau (Lokalität R10). Abschließend wurden noch zwei grenznahe Aufschlüsse auf Tiroler Seite (Lokalität R2 und R3) in die Beprobung eingebunden.

Bei dem Probenmaterial handelt es sich meist um gebänderte, verfaltete Gipsmergel in unterschiedlicher Farbgebung, um Gips-Dolomit-Breccien, Ton-Gips-Breccien und weißen Spaltengips (siehe Abb. 2-8). Der Grad der Verwitterung ist verschieden und reicht von „bergfrischem“ Material bis hin zu mürb zerfallenden Gesteinsbrocken. Die noch vorhandenen Bohrkern der Vorderiss 1 zeigen vorwiegend gebänderten, kavernösen Anhydritdolomit und stellenweise kavernöse Anhydrit-Dolomit-Breccien.

3 Überblick zur Sulfatführung alpiner Grundwässer

Im Rahmen der hydrogeologischen Landesaufnahme wurden bis 2018 über 4.000 Grundwasserproben im bayerischen Alpengebiet analysiert. Es liegen regionale Teilauswertungen vor (z. B. LfU 2016 oder Kus et al. 2015). Eine erste Übersichtsauswertung des Gesamtdatensatzes mit Schwerpunkt auf Sulfatführung der Grundwässer zeigt das Piper-Diagramm in Abb. 3-1.

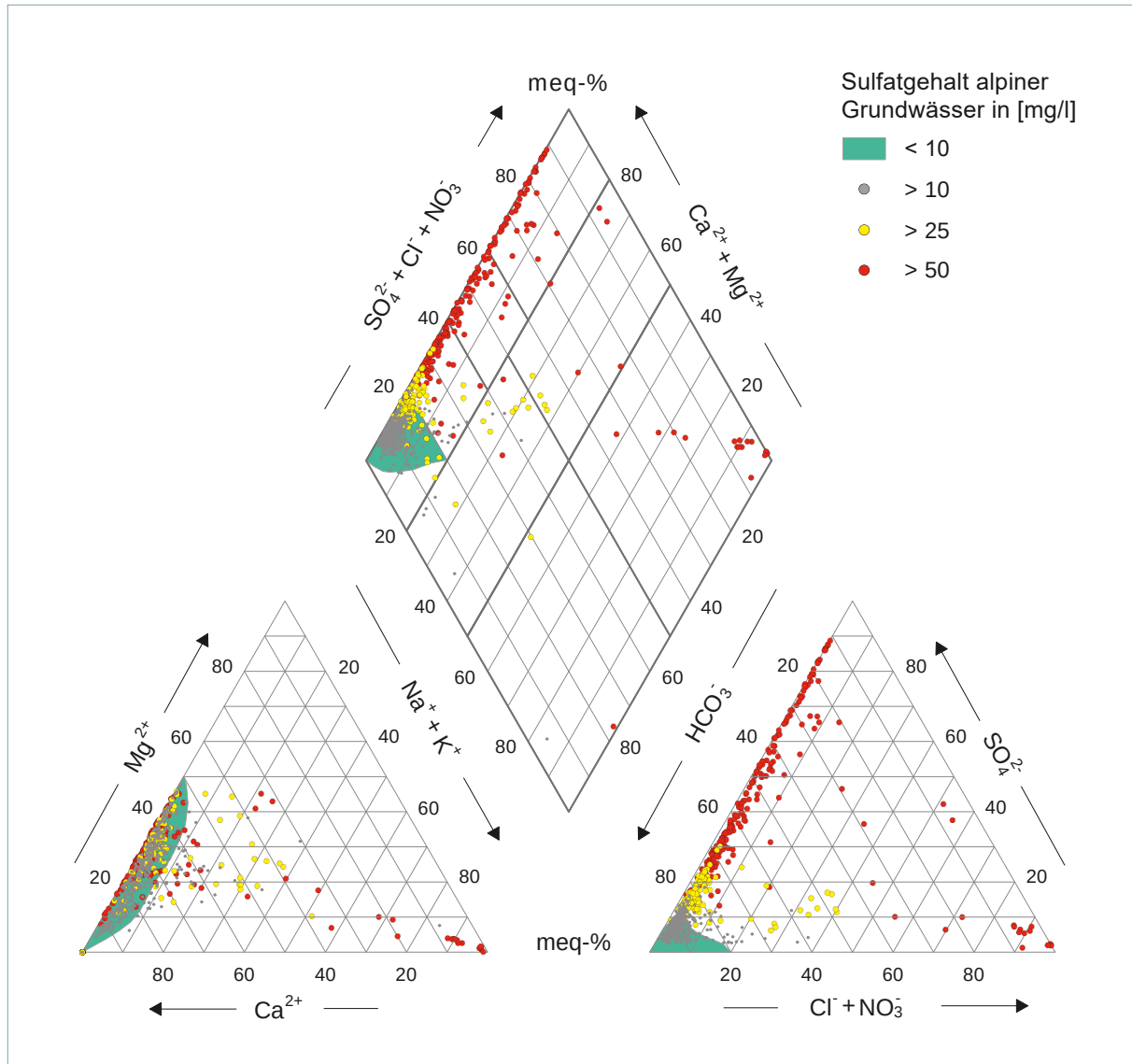


Abb. 3-1: Klassifizierung alpiner Grundwässer Bayerns nach Sulfatgehalt im Piper-Diagramm (Daten nach LfU 2016 und Kus et al. 2015)

In den hydrogeologischen Teilräumen Faltenmolasse, Helvetikum-Flyschzone und Kalkalpin (entspricht nach Büttner et al. 2004 dem Teilraum Nördliche Kalkalpen) werden mehrheitlich karbonatische Wässer mit einer Dominanz der Erdalkalien Calcium, Magnesium und dem korrespondierenden Anion Hydrogencarbonat vorgefunden. Ohne Berücksichtigung hydrogeochemischer Sonderentwicklungen (z. B. Austauschwässer, von Solen beeinflusste Wässer) und anthropogen stärker überprägter Ausnahmen weisen die Grundwässer bei etwa 70 % der untersuchten Messstellen mit 150 bis 350 mg/l relativ geringe Mineralisierungen auf. Höhere Mineralisierungen finden sich bevorzugt in den Porengrundwässern der alpinen Schotter- und Moränenkörper sowie im Gebiet der voralpinen Faltenmolasse, der grundlegende karbonatische Charakter der Wässer bleibt hier jedoch unverändert.

Eine bedeutende hydrogeochemische Modifikation erfolgt durch die Sulfatführung. Aufgrund der allgemein niedrigen Karbonatmineralisation, die meist in den Teilräumen Helvetikum-Flyschzone und Kalkalpin vorherrscht, bewirken schon relativ geringe Sulfatgehalte eine deutliche Änderung der Ionenverhältnisse. Im Piper-Diagramm sind Verschiebungen bereits innerhalb der Gruppe mit 25 bis 50 mg/l Sulfat gut erkennbar (siehe Abb. 3-1). Mit zunehmendem Sulfatgehalt verschieben sich vor allem die Anionen zu Lasten des Hydrogenkarbonats. Gleichzeitig wird aber auch sichtbar, dass ein Teil der sulfatreichen kalkalpinen Wässer ähnliche Kationenverhältnisse aufweist wie Dolomitwässer. Dies überrascht zunächst, da mit dem vorwiegend in Lösung gehenden Calciumsulfat eine ausgeprägte Dominanz des Calciums naheliegt. Zur möglichen Ursache siehe Kapitel 6.1. Die im Piper-Diagramm zur Alkaliseite tendierenden Wässer sind dem Einzugsgebiet des Haselgebirges respektive der Reichenhall-Formation zuzuordnen und belegen den Einfluss der lokalen Steinsalzvorkommen. In einigen Fällen handelt es sich um hydrogeochemische Sonderentwicklungen, worunter z. B. die iodhaltigen Wässer gehören. Sie wurden für diese Darstellung im Datensatz belassen. Nach dem Diagramm der Abb. 3-2 besteht ab etwa 50 mg/l Sulfat im Grundwasser ein hoher linearer Zusammenhang zwischen der Gesamtmineralisation und dem Sulfatgehalt. Hierfür wurde der Datensatz um die wenigen hydrogeochemischen Sonderentwicklungen, ebenso um bekannte anthropogen belastete Grundwässer bereinigt.

Der anthropogene Stoffeintrag ist bezogen auf das Gesamteinzugsgebiet des alpinen Raums für eine rein hydrogeochemische Betrachtung meist unbedeutend. Relevanz kann er für Siedlungsflächen und bewirtschaftete Talregionen sowie für die von Verkehrsachsen beeinflussten Einzugsgebiete besitzen. Die durchschnittlichen Nitratgehalte liegen unter 5 mg/l, selbst in den Einzugsgebieten mit bewirtschafteten Flächen werden 10 mg/l kaum überschritten. Ursache sind tendenziell extensive Nutzungsformen und hohe Wasserumsatzmengen, die eine entsprechende Verdünnung bewirken. Ähnliches gilt für die mit der winterlichen Straßensalzung eingebrachten Chloridsalze. Ein aus den Daten abschätzbarer Hintergrundwert liegt für Natrium und Chlorid deutlich unter 2 mg/l und entspricht rein bilanztechnisch zu einem Großteil der Niederschlagsdeposition. Deshalb können punktuelle beziehungsweise lokale Konzentrationen größer 2 mg/l bereits auf anthropogen oder geogen überhöhte Werte hinweisen. Ein gleichzeitiges Auftreten von Chlorid- und Sulfatsalzen ist daneben ein Merkmal evaporitisch beeinflusster Grundwässer im Bereich des juvavischen Deckenkomplexes.

Der für die Stoffbilanz und hinsichtlich der möglichen Sulfatherkunft im Grundwasser zu berücksichtigende anthropogene Schwefel- beziehungsweise Sulfateintrag beschränkt sich im alpinen Raum im Wesentlichen auf die Niederschlagsdeposition. Für punktuelle Belastungen im Bereich von Siedlungs- oder Landwirtschaftsflächen gelten die gleichen konzentrationsmindernden Randbedingungen wie beim Nitrat. So kann ein Sulfateintrag über Abwasser nur an vereinzelten Messstellen, z. B. im Umfeld der Altdeponie Oberau, beobachtet werden. Ein merklicher Eintrag über die landwirtschaftliche Nutzung, z. B. über schwefelhaltigen Dünger, lässt sich mit den vorliegenden Daten nicht belegen. Zur Orientierung und Abschätzung eines allgemeinen Konzentrationsniveaus, ab dem das alpine Grundwassersulfat eine geogene Prägung aufweisen kann, dienen die folgenden Aspekte: Für die Sulfatdeposition aus dem Niederschlag ergibt sich nach dem amtlichen Messnetz Bayern mit der Jahresreihe 2015 der alpinen Messstelle Lenggries (Sylvensteinstausee, siehe Abb. 3-4) eine durchschnittliche Konzentration von 0,4 mg/l Sulfat (Anzahl $n = 12$, Standardabweichung $sd = 0,12$). Die randalpine Messstelle im Chiemgau (Gemeinde Grassau, siehe Abb. 3-4) weist für die gleiche Zeitreihe einen Mittelwert von 0,6 mg/l ($n = 14$, $sd = 0,22$) auf. Im Rahmen einer hydrogeologischen Studie im kalkalpinen Hauptdolomit ermittelt Schott (1989) durchschnittlich etwa 3,9 mg/l Sulfat im Quell- und Bachwasser, das er in der Bilanz auf Niederschlagssulfat (etwa 1 mg/l im Mittel) und Zersetzung organischer Substanz im Boden zurückführen kann. Diese Größenordnung der Sulfatkonzentration spiegelt die analysierten Sulfatgehalte (< 2 bis 5 mg/l) von etwa 45 % der alpinen Messstellen wider (siehe Abb. 3-3, Histogramm).

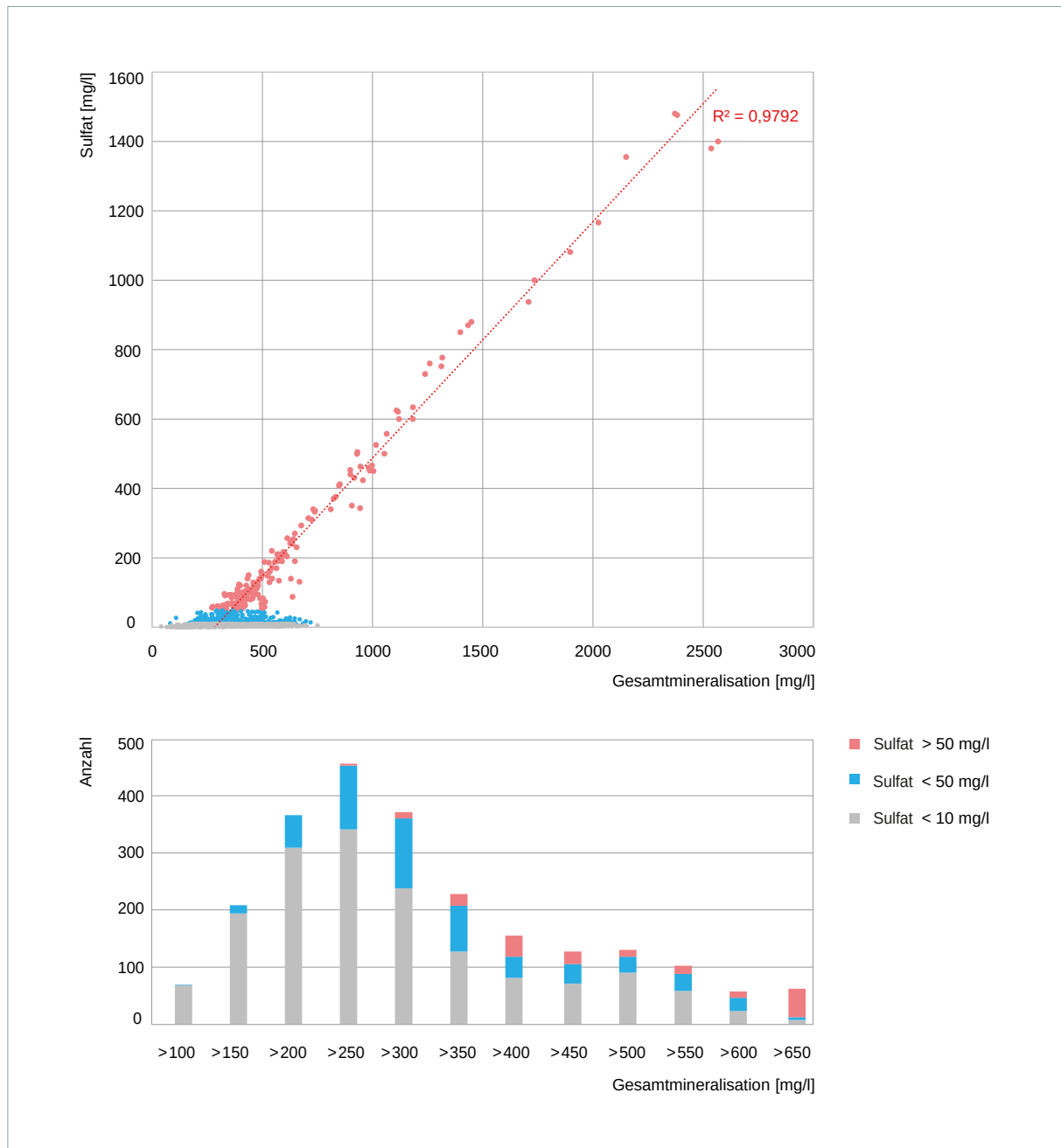


Abb. 3-2: Beziehung Gesamtmineralisation/Sulfat alpiner Grundwässer Bayerns (Daten nach LfU 2016 und Kus et al. 2015, um anthropogen belastete Grundwässer und hydrogeochemische Sonderentwicklungen bereinigt) im Streudiagramm und als Häufigkeitsverteilung. Die lineare Regression bezieht sich auf Grundwässer mit einem Sulfatgehalt > 50 mg/l.

Sie sind ubiquitär im Alpenraum verbreitet und vermitteln damit einen repräsentativen Querschnitt geogen nicht nennenswert beeinflusster Sulfatkonzentrationen. Aufgrund des relativ geringen Sulfateintrags über Niederschlag und biologische Prozesse muss demnach ein Grundwasser prägender Schwefeleintrag in alpinen Einzugsgebieten hauptsächlich über die Gesteinsverwitterung und Minerallösung erfolgen. Maßgebliche Prozesse dabei sind die Sulfidoxidation und die Laugung von Gips oder Anhydrit.

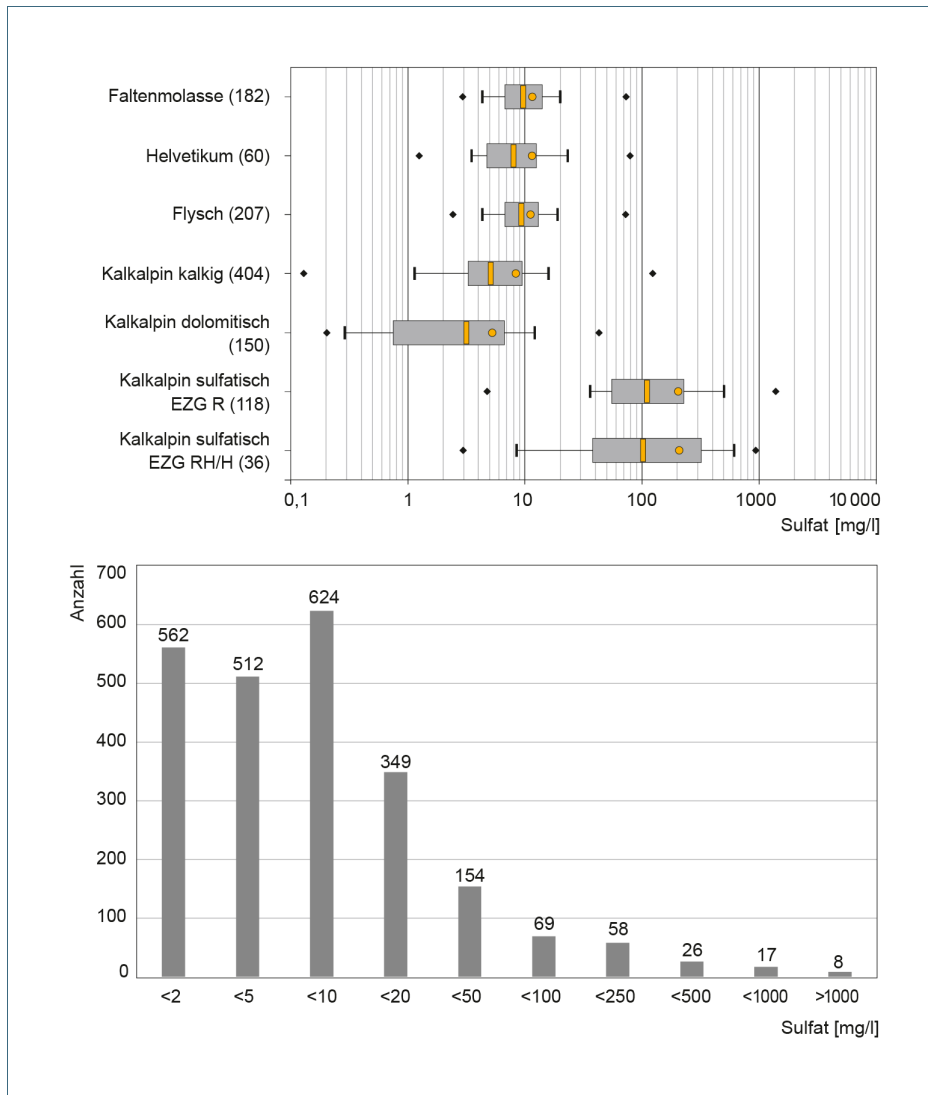


Abb. 3-3: Konzentrationsverteilung von Sulfat [mg/l] in alpinen Grundwässern Bayerns (Daten nach LfU 2016 und Kus et al. 2015) im Boxplot-Diagramm nach hydrochemischen Gruppen differenziert und als Häufigkeitsverteilung undifferenziert. EZG: Einzugsgebiet; R: Raibl-Formation; H: Haselgebirge; RH: Reichenhall-Formation.

Hier (und in allen folgenden boxplots der Abbildungen 6-3, 6-6 bis 6-8, 6-10 bis 6-12 und 7-4) beschreibt jeweils das linke Rautensymbol das Minimum, gefolgt vom 10. Perzentil (schwarzer Balken am Ende der linken „Antenne“), dem 25. Perzentil (linke Box-Seite), 50. Perzentil (Median, farbiger Balken), dem arithmetischen Mittelwert (Kreissymbol), 75. Perzentil (rechte Box-Seite), dem 90. Perzentil (schwarzer Balken am Ende der rechten „Antenne“) und dem Maximum (rechte Raute) des Datensatzes.

Die Verteilung der Sulfatgehalte in Abb. 3-3 (Boxplot) zeigt auf, dass ein evaporitischer Einfluss im Kalkalpin bereits ab 10 mg/l Grundwassersulfat in Betracht zu ziehen ist, da etwa 80 % der karbonatisch geprägten Wässer diesen Wert deutlich unterschreiten. Die Grundwässer in den Teilräumen Helvetikum-Flyschzone und Faltenmolasse übersteigen mit einem signifikanten Anteil diesen Schwellenwert. Im Hinblick auf die Einzugsgebiete kann hier in den meisten Fällen jedoch ein Einfluss von Evaporitsulfat ausgeschlossen werden, weil geologisch gesehen andere Schwefelquellen, wie z. B. aus der Oxidation von Sulfiden, in Frage kommen. Die sulfatisch geprägten Wässer aus dem Kalkalpin erweisen sich statistisch als besonders auffällig im Sulfat-Boxplot der Abb. 3-3. Naturgemäß liegen ihre durchschnittlichen Sulfatgehalte um ein Vielfaches höher. Der gemeinsame Medianwert der beiden Sulfatgruppen liegt nahezu bei 100 mg/l Sulfat. Der Höchstwert reicht etwa bis 1,4 g/l und markiert die durch Gipssättigung begrenzte Maximalkonzentration. Nach Vogel (1956: zitiert in Mattheß 1994) lösen sich bei 20 °C zwei Gramm Calciumsulfat pro Liter bis zur Gipssättigung, was einem äquivalenten Stoffinhalt von 1,4 Gramm Sulfat entspricht. Im bayerischen Kalkalpin zeigen nur wenige Messstellen eine Gipssättigung im Grundwasser an (z. B. Trinkbrunnen, Gipsloch und Versorgungsbrunnen der Klinik in Bad Faulenbach, Füssen). Extreme Sulfatkonzentrationen, die den Sättigungswert deutlich übersteigen, finden sich in den mit Bohrungen erschlossenen Solen des Reichenhaller Beckens. Die hochmineralisierten, NaCl-gesättigten, unter artesischem Druck stehenden Tiefenwässer zeigen Sulfatgehalte zwischen 5 und 6 g/l. Hem (1985) liefert hierzu experimentell ermittelte Daten, die eine deutliche Zunahme der Löslichkeit von Gips bei steigenden NaCl-Gehalten im Wasser anzeigt.

Unter atmosphärischen Druckverhältnissen und bei einer Temperatur von 25 °C nimmt bereits durch 1 g NaCl pro Liter im Wasser die Löslichkeit von Gips um etwa 0,3 g/l (ca. 0,2 g Sulfat) zu. Sind im hydraulischen System ausreichende Gips-/Anhydritmengen verfügbar, können entsprechend hohe Sulfatgehalte im Grundwasser auftreten. Des Weiteren werden neben Steinsalz und Gips/Anhydrit hoch lösliche Mg- und Alkali-Sulfate aufgeschlossen, die die Sulfatkonzentrationen in den tiefen Solen ebenfalls anheben. Demgegenüber bleiben die Solen der historischen, natürlich austretenden Salzquellen von Reichenhall trotz NaCl-Gehalten > 2 g/l mit 0,3 bis 0,9 g/l Sulfat deutlich unter der Gipssättigung. Diese Unterschiede im Sulfatgehalt zwischen tiefer und artesisch austretender Sole sind hauptsächlich auf Mischprozesse zurückzuführen in denen die aufsteigenden Solen durch variierende Zumischung angrenzender Süßwässer in ihrem Salzgehalt unterschiedlich stark verdünnt werden.

Unter Berücksichtigung der Konzentrationsschwelle von 10 mg/l Sulfat vermittelt die Übersichtsdarstellung der Abb. 3-4 ein ubiquitäres Vorkommen „sulfatischer Wässer“ im Alpenraum. Im Kalkalpin weisen damit etwa 20 % der untersuchten Messstellen ein mit Gesteinssulfat (-sulfid) signiertes Grundwasser auf. Das ist im Vergleich zur Verbreitung der bekannten Evaporitvorkommen (siehe Abb. 2-1) eine signifikante Größenordnung.

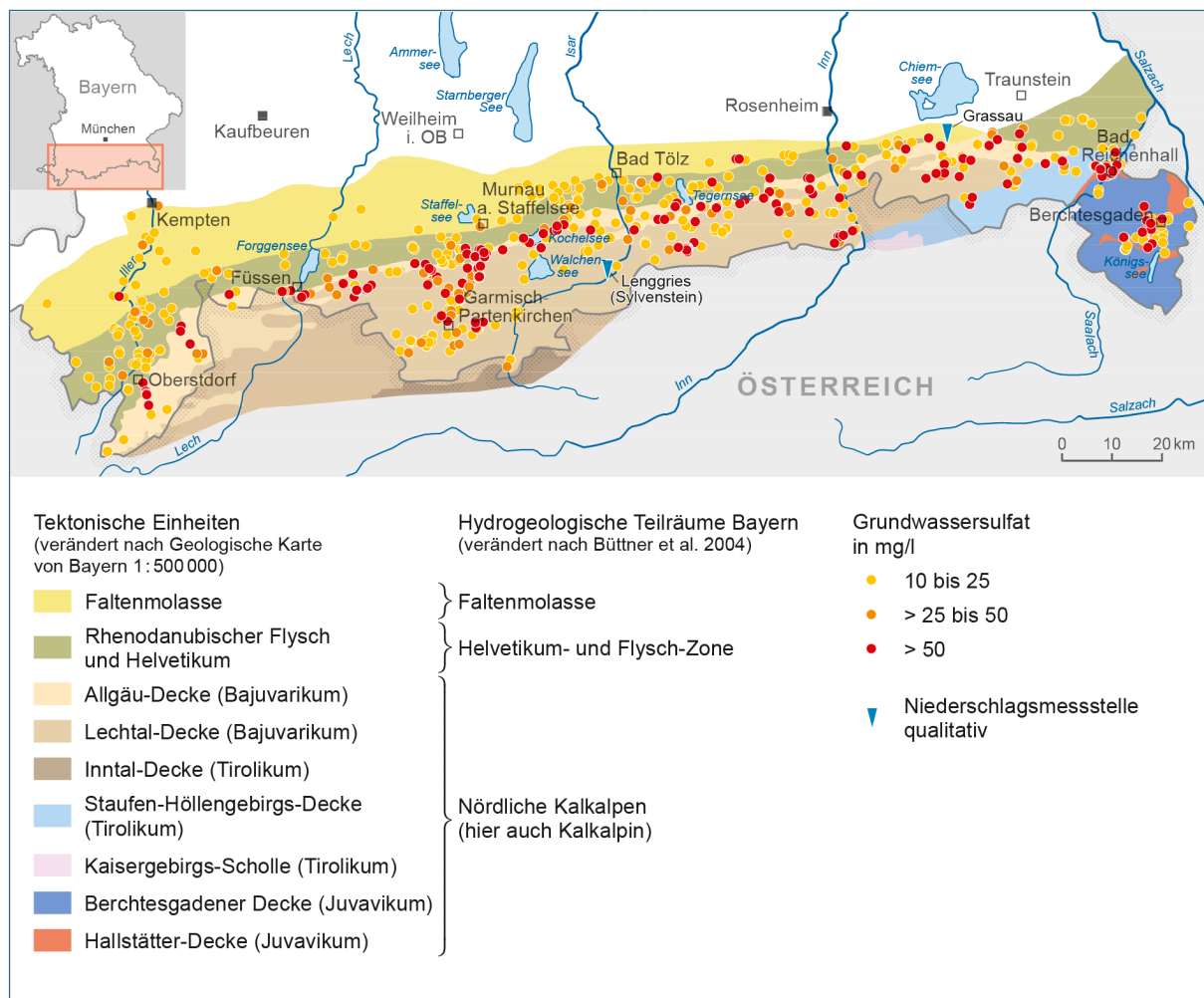


Abb. 3-4: Verbreitung der Grundwasseraufschlüsse mit Sulfatkonzentrationen ≥ 10 mg/l und Lage der Niederschlagsmessstellen qualitativ

4 Probenaufbereitung und Analytik

Das Probenmaterial wurde bereits in Kapitel 2 kurz erfasst und beschrieben. Soweit es die Rahmenbedingungen zuließen, wurden jeweils Probenmengen größer 1 kg Gestein gewonnen, um eine ausreichende Homogenisierung des zur Untersuchung aufbereiteten Materials zu gewährleisten. Bei speziellem Probenmaterial, wie z. B. Einzelminerale oder Mineralaggregate (Marienglas, Kluftanhydrit, Fasergips), genügten auch wesentlich geringere Mengen, da mit der Probennahme in der Regel schon der wesentlichste Homogenisierungsschritt erfolgte.

4.1 Gesteinsaufbereitung und Eluatherstellung

Aus dem jeweiligen Gesteinsmaterial – mit Ausnahme der Spezialproben – wurden repräsentative Probenmengen von etwa 300 bis 500 g entnommen. Das Material wurde gereinigt, getrocknet, bis auf Schluff- bis Sandkorngröße vorzerkleinert und homogenisiert. Ein Aliquot wurde auf Analysefeinheit gemahlen, präpariert und analysiert, ein weiteres Aliquot (etwa 200 g des homogenisierten Probenmaterials) wurde in 1 L Kautexflaschen mit Reinstwasser auf einen Liter aufgefüllt und geschüttelt. Der Lösungsvorgang wurde mit einer Leitfähigkeitsmessung kontrolliert (siehe Abb. 4-1).

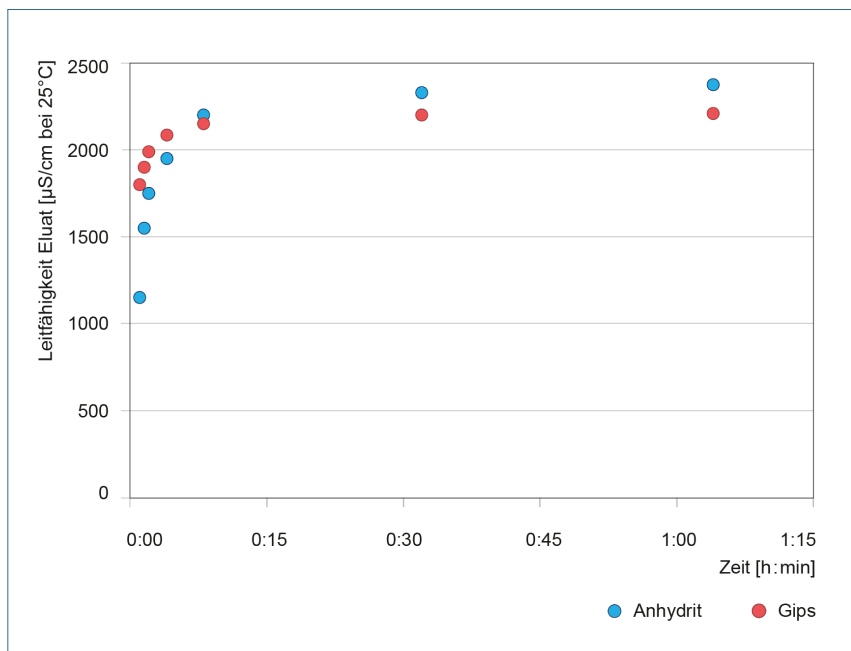


Abb. 4-1: Gang der Leitfähigkeit während der Eluatherstellung, dargestellt an zwei Beispielen mit Erreichen der Gipssättigung.

Mit einigen Ausnahmen wurde bereits nach wenigen Minuten eine Quasi-Sättigung bezogen auf die verfügbare Menge an Sulfat in der Probe erreicht. Bei ausreichender Gips- beziehungsweise Anhydritmenge im Probenmaterial lag die Mehrzahl der gemessenen Leitfähigkeiten bei der Quasi-Sättigung zwischen 2,15 und 2,25 mS/cm [25 °C]. Ähnliche Zeit-/ Leitfähigkeitsverhältnisse wurden zur experimentellen und theoretischen Untersuchung von Gipslösung in Batch-Versuchen nach Zorn et al. (2009) beobachtet, wenngleich sich die Gipssättigung in den hier untersuchten Eluaten aufgrund der wesentlich größeren Probenmengen schneller einstellte. Deutlicher abweichende, geringere Leitfähigkeiten weisen auf entsprechend geringere beziehungsweise geringer verfügbare Sulfat-Mengen in der Probe hin, höhere auf Nebensalze höherer Löslichkeiten (z. B. Natriumsulfat, Natriumchlorid).

Folgende Aliquote wurden aus dem Eluat filtriert (Membranfilter, Porenweite 0,45 µm):

- 100 ml + 1 ml HCl (34–37 % s-Prep Plasma PURE) → Isotopie Sulfat
- 50 ml + 1 ml HNO₃ (Suprapur 65 %) → Metallionen
- 100 ml → Anionen

Während kurzer Standzeiten wurden die Proben dunkel bei 4 °C im Kühlschrank gelagert. Die 100 ml-Proben für die Messung der Sulfatisotopie wurden zeitnah an das externe Labor geliefert. Die restlichen Proben gingen zur Analyse der Eluat-inhaltsstoffe an das LfU-Labor in Augsburg. Die Ionenbestimmung erfolgte ionenchromatographisch (Anionen), emissionspektrometrisch (Kationen) und massenspektrometrisch (Spurenelemente). Eine aktuelle Auflistung der Parameter und Bestimmungsmethoden gibt z. B. LfU (2016). Die Eluate der Gesteinsproben wurden in erster Linie zur Extraktion von Sulfat für die Isotopenanalyse angesetzt. Um einen Eindruck über weitere charakteristische Stoffanteile, die mit der Laugung von Evaporitsulfat in Lösung gehen zu gewinnen, wurden die Eluate ergänzend wie oben beschrieben analysiert.

Die Grundwasserproben wurden entsprechend der Standards der Hydrogeologischen Landesaufnahme (u. a. in LfU 2016) gewonnen und analog zu den Eluaten wie o. a. analysiert. Für die Isotopenanalyse am Grundwassersulfat wurde eine Teilprobe abgefüllt und gemäß der Vorgabe des Labors mit 1 bis 2 ml Salzsäure angesäuert (34–37 % s-Prep Plasma PURE). Die Probenmenge orientierte sich am Sulfatgehalt. Die vom Labor vorgegebene Richtmenge von 1 L bezog sich dabei auf eine Mindestkonzentration von 10 mg/l Sulfat. Unabhängig davon wurde auch bei höheren Konzentrationen eine Mindestprobenmenge von 0,5 L eingehalten. Die Proben wurden während Transport und Lagerung ebenfalls auf 4 °C gekühlt und zur weiteren Aufbereitung zeitnah an das Labor geliefert.

4.2 Gesteinsanalytik

Für die Gesteinsanalytik wurden die luftgetrockneten, vorzerkleinerten Proben zunächst mittels Achat-Kugelmühle analysenfein aufgemahlen. Daraus wurden Pulvertabletten (PT) und Schmelztabletten (ST) präpariert und diese zur Bestimmung der Haupt-, Neben- und Spurenelemente (als Gesamtgehalte) mittels Röntgenfluoreszenz-Analytik (WD-RFA) verwendet. Daneben erfolgte an den Proben zusätzlich die Bestimmung der Trocknungs- und Glühverluste (L.O.I) sowie die Berechnung der jeweiligen Analysensummen. Als Bestimmungsgrenzen der RFA-Analytik wurden i. d. R. 0,0x Gew.-% für die Hauptelemente (als Oxide) erreicht. Die Bestimmungsgrenzen der Neben- und Spurenelemente liegen in der Regel zwischen x mg/kg und xx mg/kg (ppm). Analysierte und teilweise bewertete Parameter sind neben den Hauptelementen (Si, Al, Ti, Fe, Ca, Mg, Mn, Na, K, P; alle als Oxide) auch die Neben- und Spurenelemente (As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Nd, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, Th, U, V, Y, Zn und Zr; alle in elementarer Form).

Die Schwefelgehalte (elementar) konnten aus der Pulvertablette (luftgetrocknete Probe) bestimmt werden, sie wurden auf SO₃ umgerechnet, anhand des Trocknungsverlustes Faktor korrigiert und schließlich zu den Analysensummen addiert.

Die erwartungsgemäß hohen Strontiumgehalte (Ca-Ersatz im Gips, siehe Kapitel 5) liegen teilweise oberhalb des durch Kalibrierstandards abgedeckten Bereiches von bis zu 2.700 mg/g (obere Bestimmungsgrenze). Die Messwerte über diesem Wert sind daher nur als halbquantitativ zu betrachten.

Die mineralogische Zusammensetzung der Proben (qualitativ und quantitativ) wurde extern röntgendiffraktometrisch (XRD) ermittelt (Dr. Rüdiger Butz-Braun, Kirchhain). Die Mineralgehalte (Gew.-%) wurden dazu mittels Rietveld-Methode (Software AUTOQUAN) verfeinert und anschließend mit den entsprechenden chemischen Gesamtanalysen (RFA) abgeglichen und verifiziert. Das Grundprinzip der Rietveld-Analyse ist die kristallographisch-mathematische Anpassung eines aufgrund von Strukturmodellen berechneten Röntgendiffraktogramms an das gemessene Diffraktogramm der Untersuchungsprobe. Ausgehend von einem Anfangsmodell, basierend auf den qualitativ bestimmten Mineralkomponenten der Probe und den bei der Messung verwendeten, festen instrumentellen Parametern, wird die räumliche Anordnung von Atomen und damit die Kristallstruktur des Anfangsmodells so lange in einer mathematischen Prozedur („least square fit refinement“) verfeinert, bis der Unterschied zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm möglichst gering ist. Die Rietveld-Methode wird zur eichprobenlosen, relativ schnellen und genauen quantitativen Bestimmung von Mineralgehalten genutzt, da alle in einer Mischung enthaltenen Phasen gleichzeitig verfeinert werden können und – bei sich überlappenden Reflexen – die Anteile auf die verschiedenen Phasen mit Bragg-Reflexionen bei diesem Winkel aufgeteilt werden können (Stephan 2011).

Die Fehler der quantitativen XRD-Analytik betragen durchschnittlich 3 % relativ, als Bestimmungsgrenzen werden Spezies abhängig zwischen 0,5 M.-% und 1,0 M.-% angegeben. Über die externe Analytik wurden, neben den Sulfaten Gips und Anhydrit, den Karbonaten Magnesit, Dolomit und Calcit, zusätzlich Quarz, Feldspäte und Tonminerale sowie Oxide als Mineralphasen nachgewiesen und quantifiziert. Für die Berechnung wurden reine Mineralendglieder benutzt. Für drei Proben der Reichenhall-Formation und den 2 Proben der Werfen-Formation konnte die mineralogische Zusammensetzung aus Zeitgründen und fehlender Laborkapazitäten zum Abschluss dieser Arbeit nicht mehr bestimmt werden.

4.3 Analytik Sulfatisotopie

Die nachfolgende Beschreibung entstammt weitestgehend der Methodenbeschreibung des beauftragten Labors Isodetect Umweltmonitoring GmbH, sie wurde geringfügig angepasst beziehungsweise ergänzt.

Für die Bestimmung der Schwefel-34-Isotope an gelöstem Sulfat aus Wasserproben wurden 50–500 mL Probe mit Konservierungsmittel (NaOH) behandelt, um die mikrobielle Aktivität zu hemmen. Im Labor wurde die Probe auf einen pH-Wert von etwa 2,5 eingestellt, um Carbonat auszutreiben. Anschließend wurde das Sulfat durch Zugabe von gesättigter Bariumhydroxidlösung gefällt. Der Niederschlag in Form von Bariumsulfat wurde über Filtration (Porengröße: 0,45 µm) vollständig von der wässrigen Phase abgetrennt und bei 40–60 °C getrocknet. Das aufliegende Bariumsulfat wurde zur Isotopenanalyse von Sulfat verwendet. Für die Bestimmung des Schwefelisotopenverhältnisses wurden 400–800 µg Bariumsulfat und etwa 3 mg Vanadiumoxid in Zinnhütchen eingewogen.

Die Schwefel-34-Sulfatisotopenbestimmung erfolgte an einem Massenspektrometer (IRMS, Delta S, Thermo Electron, Deutschland) mit Continous-Flow-Technik. Die präparierten Proben wurden in einem Elementaranalysator (Thermo Electron, Deutschland) bei 1.020 °C unter Zudosierung von Sauerstoff zu Schwefeldioxid umgesetzt und im Heliumstrom dem IRMS zugeführt. Die Proben wurden in Doppelbestimmungen (in Einzelfällen Dreifachbestimmung) gemessen. Die mittlere Messgenauigkeit für die Schwefel-34-Isotopenbestimmung betrug 0,16 ‰.

Die Sauerstoff-18-Sulfatisotopenbestimmung erfolgte durch Pyrolyse bei 1.450 °C in einem Hochtemperatur-Elementaranalysator, der zur Online-Isotopenmessung mit einem IRMS (Delta plus XL, Thermo Electron, Deutschland) verbunden war.

Tab. 4-1: Verwendete Standards zur Kalibrierung der Rohdaten der Isotopen ^{34}S - SO_4 und ^{18}O - SO_4

Standard	^{34}S [‰ VCDT]	^{18}O [‰ VSMOW]
SO5	0,49	12,13
SO6	-34,05	-11,35
NBS127	21,12	8,59

Die gemessenen Rohdatenwerte wurden über die in Tab. 4-1 erläuterten Referenzstandards SO5 SO6 und NBS127 kalibriert.

5 Probenkollektiv

In den Aufschlüssen und Bohrkernen wurden die Gesteinsproben (Sulfat) – soweit möglich – nach dem folgenden petrographischen Schema ausgewählt und in Gruppen zusammengefasst:

- **S-sed:** Gips/Anhydrit gebändert oder feinschichtig (wechsellagernd mit Karbonaten und/oder Ton-/Mergelsteinen)
- **S-mob:** Gips mobilisiert, massig, kristallin, häufig Spalten- beziehungsweise Kluffüllung
- **S-sek:** Gips sekundär (Fasergips, Marienglas)

Entsprechend der Zielsetzung wurde auch verwittertes, mürbes Gesteinsmaterial eingebunden. Pro Lokalität wurden minimal eine (z. B. Probenmaterial aus Sammlungsstücken) bis maximal sechs Einzelproben zur weiteren Analyse und Auswertung gewonnen.

5.1 Haselgebirge, Reichenhall- und Werfen-Formation

In den Gesteinsproben aus dem Haselgebirge und der Einzelprobe aus der Reichenhall-Formation (RH1) dominieren durchwegs Sulfate (siehe Abb. 5-1, Tab. 5-1). Zwei Proben aus dem Bergwerk Berchtesgaden (H5-2, H5-3) sind dabei gipsfrei und enthalten mit 63 bis 88 % einen hohen Anhydritanteil. Der aus gleicher Lokalität stammende „Spaltengips“ (H5-1) enthält mit 70 Gew.-% Eugsterit vorwiegend Natriumsulfat. Die restlichen Proben weisen hauptsächlich Gips auf, wobei im Kernmaterial aus der Bohrung Bayerisch Gmain nahe der Endteufe (H7-2) auch noch 11 % Restanhydrit festgestellt wurde.

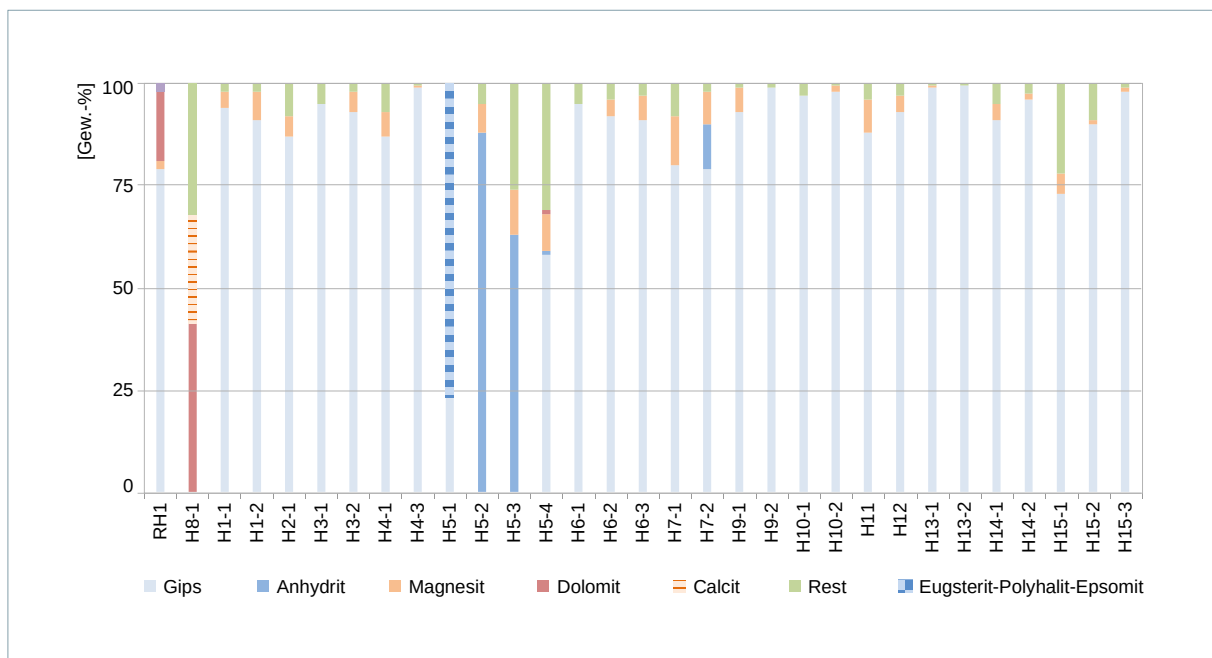


Abb. 5-1: Mineralbestandteile der untersuchten Gesteinsproben aus der Reichenhall-Formation (RH1) und dem Haselgebirge (H1-1 bis H15-3) in Gewichtsprozent. Unter Rest sind im Wesentlichen Quarz und Silikate (Kalifeldspat, Illit/Muscovit, Tonminerale) sowie seltener akzessorisch auftretende Bestandteile wie z. B. Fe-Minerale zusammengefasst.

Tab. 5-1: Probenkollektiv Reichenhall-Formation (RH), Werfen-Formation (W) und Haselgebirge mit Mineralogie und Untersuchungsumfang; Mineralanteil [Gew.-%] = Gips/Anhydrit/Magnesit/Dolomit/Calcit/Rest (siehe Abb. 5-1); Die Einzelziffer in blau entspricht dem Eugsterit-Polyhalit-Epsomit-Anteil der Probe H5-1. RH: Reichenhall-Formation, W: Werfen-Formation; BGD: Berchtesgaden

	ID	Lokalität	Petrographie	Typ	Mineralanteil [Gew.-%]	Geochemie Sr, Ba, Rb	Eluat	Isotope Sulfat
RH	RH1	Mineralwasserfabrik (RHall)	Bändergips	S-sed	79/-/2/17/-/2	x	x	x
	RH2	Bohrung Rei4 (RHall)	Ton-Gips-Breccie, Sek.-Gips	S-mob		x	x	x
	RH3	Schwarzenbach-A. (Walchsee)	Gips-Dolo-Breccie, mürbe	S-sed		x	x	x
	RH4	Bohrung Rei 6 (RHall)	Anhydrit, dolomitisch	S-sed		x	x	x
W	W1-1	Sulzbach (Klausbachtal)	Gips-Ton-Breccie	S-sed		x	x	x
	W1-2	Sulzbach (Klausbachtal)	Alabaster, mürbe	S-sed		x	x	x
Haselgebirge	H1-1	Böckelweiherbach (Strub)	Spaltengips	S-mob	94/-/4/-/1/2	x	x	x
	H1-2	Böckelweiherbach (Strub)	Spaltengips	S-mob	91/-/7/-/1/2	x	x	x
	H2-1	Geotop Stang (Schönau)	Bändergips, mürbe	S-sed	87/-/5/-/1/8	x	x	x
	H2-2	Geotop Stang (Schönau)	Marienglas	S-sek			x	x
	H3-1	Weisse Wand (Schönau)	Spaltengips	S-mob	95/-/1/-/1/5	x	x	x
	H3-2	Weisse Wand (Schönau)	Bändergips	S-sed	93/-/5/-/1/2	x	x	x
	H4-1	Priesbergmoos (BGD)	Bändergips	S-sed	87/-/6/-/1/7	x	x	x
	H4-3	Priesbergmoos (BGD)	Bändergips	S-sed	99/-/0,5/-/1/0,5	x	x	x
	H5-1	Salzbergwerk BGD	Spalten-Sulfat	S-mob	23/-/1/-/1/77	x	x	x
	H5-2	Salzbergwerk BGD	Anhydrit, feinschichtig	S-sed	-/88/7/-/1/5	x	x	x
	H5-3	Salzbergwerk BGD	Anhydrit, gebändert	S-sed	-/63/11/-/1/26	x	x	x
	H5-4	Salzbergwerk BGD	Bändergips	S-sed	58/1/9/1/-/31	x	x	x
	H6-1	Wimbach u. Klamm	Fasergips mit Tonrest	S-sek	95/-/1/-/1/5	x	x	x
	H6-2	Wimbach u. Klamm	Bändergips, mürbe	S-sed	92/-/4/-/1/4	x	x	x
	H6-3	Wimbach u. Klamm	Bändergips	S-sed	91/-/6/-/1/3	x	x	x
	H7-1	Grögenweiher (B. Gmain)	Spaltengips	S-mob	80/-/12/-/1/8	x	x	x
	H7-2	Grögenweiher (B. Gmain)	Bändergips	S-sed	79/11/8/-/1/2	x	x	x
	H8	Stbr. Eisstadion (Inzell)	Tonmergelst., dolomitisch	Ton	-/1/-/56/36/8	x	x	x
	H9-1	Weißgraben (Passthurm)	Bändergips	S-sed	93/-/6/-/1/1	x	x	x
	H9-2	Weißgraben (Passthurm)	Spaltengips	S-mob	99/-/1/-/1/1	x	x	x
	H10-1	Flotter Bach (RHall)	Fasergips	S-sek	97/-/1/-/1/3	x	x	x
	H10-2	Flotter Bach (RHall)	Bändergips	S-mob	98/-/1,5/-/1/0,5	x	x	x
	H11	Stadtkanzel (RHall)	Bändergips, mürbe	S-sed	88/-/8/-/1/4	x	x	x
	H12	Kläranlage (B. Gmain)	Bändergips, mürbe	S-sed	93/-/4/-/1/3	x	x	x
	H13-1	Stbr. Leopoldstal (B. Gmain)	Bändergips, Marienglas	S-sed	99/-/0,5/-/1/0,5	x	x	x
	H13-2	Leopoldstal (B. Gmain)	Spaltengips	S-mob	99,5/-/1/-/1/0,5	x	x	x
	H13-3	Leopoldstal (B. Gmain)	Gips-Ton-Breccie	S-sed		x	x	x
	H14-1	Kienberg (Schneizelreuth)	Bändergips	S-sed	91/-/4/-/1/5	x	x	x
	H14-2	Kienberg (Schneizelreuth)	Bändergips, mürbe	S-sed	96/-/1,5/-/1/2,5	x	x	x
	H15-1	Wimbach o. Klamm	Tongips	S-sed	73/-/5/-/1/22	x	x	x
	H15-2	Wimbach o. Klamm	Fasergips	S-sek	90/-/1/-/1/9	x	x	x
	H15-3	Wimbach o. Klamm	Bändergips	S-mob	98/-/1/-/1/1	x	x	x

Die Gipsanteile liegen zwischen 58 und maximal 99,5 % (Median 93 %). Alle Proben mit Gipsanteilen über dem Medianwert gehören mehrheitlich zum Typ mobilisierter beziehungsweise rekristallisierter Gips (S-mob) oder sekundäre Bildung (S-sek). Gipsanteile unter dem Medianwert finden sich aufgrund von tonig-mergeligen oder karbonatischen Beimengungen vorwiegend bei gebänderten beziehungsweise geschichteten Varianten (S-sed). Der geringste Gipsgehalt wurde im Natriumsulfat (H5-1) ermittelt. Bis auf wenige Proben des Typs S-mob und S-sek führen alle Magnesit hauptsächlich im einstelligen Prozentbereich. Die Anteile reichen von 0,5 bis 12 % (Median 5 %). Magnesit ist das am leichtesten lösliche Karbonat und wird bei Erreichen der NaCl-Phase primär gebildet (Braitsch 1962). Im gesamten Probenkollektiv des Haselgebirges werden in keiner Probe nennenswerte Dolomitanteile mineralogisch bestimmt. Demgegenüber enthält der gebänderte Gips aus der Reichenhall-Formation (RH1) neben 79 % Gips auch 17 % Dolomit. Im Allgemeinen führen die Gesteine noch geringe Anteile an Silikaten, wie u. a. Tonmineralen. Bei drei gebänderten Sulfatgesteinen (H5-3, H5-4, H15-1) sind mit 9, 11 und 14 Gew.-% relativ hohe Quarzanteile festgestellt worden, die mit einem ebenso feststellbaren Anteil von Schichtsilikaten korrespondieren. Der gipsfreie Mergel aus Inzell (H8-1) besteht hauptsächlich aus Dolomit und Calcit. Für die beiden Gesteinsproben der Werfen-Formation und die restlichen Proben der Reichenhall-Formation liegen keine mineralogischen Untersuchungen vor.

5.2 Raibl-Formation

Die Sulfate aus der Raibl-Formation zeigen sich gegenüber denen des Haselgebirges wesentlich karbonatreicher (siehe Abb. 5-2, Tab. 5-2). Demnach tritt bei mehr als der Hälfte der Proben neben dem dominierenden Gips beziehungsweise Anhydrit vor allem Dolomit als Hauptgemengteil auf. Zwei Kernstücke aus der Bohrung Vorderriss (R7-1, R7-3) sind gipsfreie Dolomit-Anhydrite. Eine Probe aus dem Steinbruch Weißenbach (R3-1) erreicht mit 67 % einen ebenso hohen Anhydritanteil wobei auch 18 % Gips und 11 % Dolomit enthalten sind.

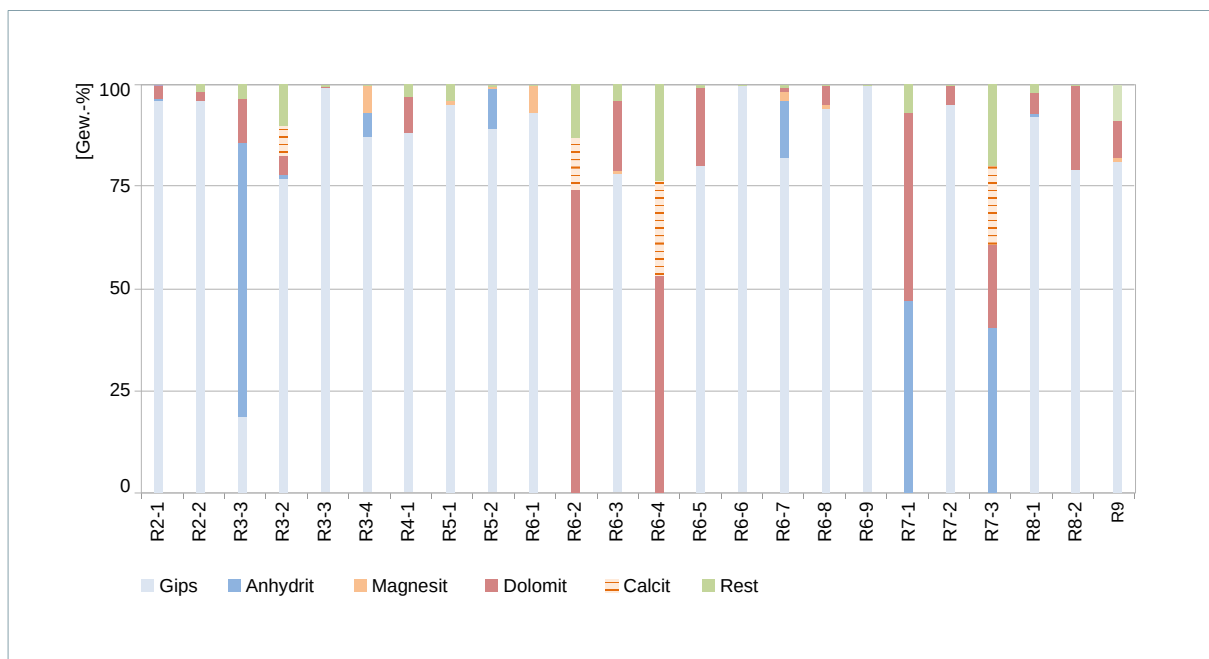


Abb. 5-2: Mineralbestandteile der untersuchten Gesteinsproben aus der Raibl-Formation in Gewichtsprozent. Unter Rest sind im Wesentlichen die Silikate Quarz, Kalifeldspat, Illit/Muscovit und Tonminerale sowie seltener akzessorisch auftretende Bestandteile wie z. B. Fe-Minerale zusammengefasst.

Tab. 5-2: Probenkollektiv der Raibl-Formation (R7-4 = Steinalm-Formation) mit Angaben zur Mineralogie und den durchgeführten Analysen pro Probe; Mineralanteil [Gew.-%] = Gips/Anhydrit/Magnesit/Dolomit/Calcit/Rest (s. Abb. 5-2)

ID	Lokalität	Petrographie	Typ	Mineralanteil [Gew.-%]	Geochemie Sr, Ba, Rb	Eluat	Isotope Sulfat
R1	Mittersee (Bad Faulenbach)	Bändergips, mürbe	S-sed			x	x
R2-1	Kirchlestal (Reutte)	Bändergips	S-sed	96/0,5/-/-/0,5	x	x	x
R2-2	Kirchlestal (Reutte)	Spaltengips	S-mob	96/-/-/2/-/2	x	x	x
R3-1	Stbr. Schretter (Weißben. i. T.)	Bändergips	S-sed	18,5/67/-/11/-/3,5	x	x	x
R3-2	Stbr. Schretter (Weißben. i. T.)	Gips-Ton-Breccie	S-mob	83/1/-/5/8/3	x	x	x
R3-3	Stbr. Schretter (Weißben. i. T.)	Spaltengips i. Dolomit	S-mob	99/-/-/0,5/-/0,5	x	x	x
R3-4	Stbr. Schretter (Weißben. i. T.)	Bändergips	S-sed	87/6/6,5/-/-/0,5	x	x	x
R4-1	Deponie Oberau (Oberau)	Bändergips	S-sed	88/-/-/9/-/3	x	x	x
R4-2	Deponie Oberau (Oberau)	Spaltengips	S-mob			x	x
R5-1	Stbr. Kochel (Kochel)	Gips-Ton-Breccie	S-mob	95/-/1/-/-/4	x	x	x
R5-2	Stbr. Kochel (Kochel)	Bändergips	S-sed	89/10/0,5/-/-/0,5	x	x	x
R6-1	Schwarzenbach (Wegscheid)	Bändergips	S-sed	93/-/6,5/-/-/0,5	x	x	x
R6-2	Schwarzenbach (Wegscheid)	Dolomit	Dolo	-/-/-/85/14,5/0,5	x	x	x
R6-3	Schwarzenbach (Wegscheid)	Bändergips, mürbe	S-sed	78/-/1/17/-/4	x	x	x
R6-4	Schwarzenbach (Wegscheid)	Dolomit	Dolo	-/-/-/69/30/1	x	x	x
R6-5	Schwarzenbach (Wegscheid)	Spaltengips i. Dolomit	S-mob	80/-/-/19/-/1	x	x	x
R6-6	Schwarzenbach (Wegscheid)	Spaltengips i. Dolomit	S-mob	99,5/-/-/-/0,5	x	x	x
R6-7	Schwarzenbach (Wegscheid)	Bändergips	S-sed	82/14/2/1/-/1	x	x	x
R6-8	Schwarzenbach (Wegscheid)	Bändergips	S-sed	94/-/1/4,5/-/0,5	x	x	x
R6-9	Schwarzenbach (Wegscheid)	Spaltengips i. Dolomit	S-mob	99,5/-/-/-/0,5	x	x	x
R7-1	Bhrg. Vorderriß 1 (Vorderriß)	Dolomit-Anhydrit, geb.	S-sed	-/47/-/46/-/7	x	x	x
R7-2	Bhrg. Vorderriß 1 (Vorderriß)	Bändergips	S-sed	95/-/-/4,5/-/0,5	x	x	x
R7-3	Bhrg. Vorderriß 1 (Vorderriß)	Anhydrit, dolomitisch	S-sed	-/50/-/25/24/1	x	x	x
R8-1	Güttelegraben (Kaltenbrunn)	Bändergips	S-sed	92/1/-/5/-/2	x	x	x
R8-2	Güttelegraben (Kaltenbrunn)	Gips-Dolomit-Breccie	S-mob	79/-/-/20,5/-/0,5	x	x	x
R9	Stbr. Fischbach (Fischb. a. Inn)	Gips-Dolomit-Breccie	S-mob	81/-/1/9/-/9	x	x	x
R10	Pöllat (Schwangau)	Bändergips	S-sed			x	x
R11-1	Kramertunnel (Burgrain)	Spalten-/Bändergips	S-mob			x	x
R11-2	Kramertunnel (Burgrain)	Spalten-/Bändergips	S-mob			x	x
R12	Stinkergraben (Bad Wiessee)	Bändergips	S-sed		x	x	x
R13	Kaum-Alpe (Bergen)	Alabaster	S-mob		x	x	x
R14	Steinbachtal (Nussdorf)	Gips	?		x	x	x
R15	Äple (Schwangau)	Bändergips	S-sed		x	x	x
R7-4	Bhrg. Vorderriß 1 (Vorderriß)	Kluftanhydrit	S-sek				x

Eine Anhydritführung findet sich ausnahmslos bei den geschichteten beziehungsweise gebänderten Gesteinsvarietäten (S-sed). Bei den anhydritfreien Gesteinsproben liegt der Gipsgehalt zwischen 78 und 99,5 % (Median 92 %). Ähnlich wie im Haselgebirge und der Reichenhall-Formation erreichen reine Rekristallisationen (S-mob) dabei 95 % und mehr. Magnesit tritt im Gegensatz zum Haselgebirge nur sporadisch auf. Die Quarzführung ist gering. Tonminerale und andere Silikate sind nur vereinzelt nachgewiesen.

Die zwei mit den Evaporiten verzahnten Karbonate (R6-2, R6-4) führen mit 69 und 85 % im Wesentlichen Dolomit. Ihre Calcit-Anteile sind mit 14 und 30 % relativ hoch.

6 Hydrogeochemische Marker

Die Grundwasseranalysen aus LfU (2016) und Kus et al. (2015) zeigen in einer gemeinsamen Auswertung neben den Hauptinhaltsstoffen Calcium und Sulfat zum Teil auch für Magnesium und den Nebenbestandteilen Natrium, Kalium und Chlorid differenzierbare Signaturen zwischen sulfatischen und anderen alpinen Grundwässern. Bei den Spurenelementen gilt dies insbesondere für die Elemente Strontium, Barium, Lithium und Rubidium.

6.1 Calcium, Magnesium und Sulfat

Bei den Hauptinhaltsstoffen weisen erhöhte Calcium- und Sulfatgehalte im Grundwasser prinzipiell auf eine Gips- bzw. Anhydritlaugung im Einzugsgebiet hin. So dominieren in den Gesteinseluaten erwartungsgemäß Calcium und Sulfat, sie korrelieren mit wenigen Ausnahmen 1:1 in ihren äquivalenten Stoffmengen. Wie nach mineralogischem Befund zu erwarten war, erfolgt hauptsächlich eine stöchiometrische Auflösung von Calciumsulfat (vgl. Abb. 6-1).

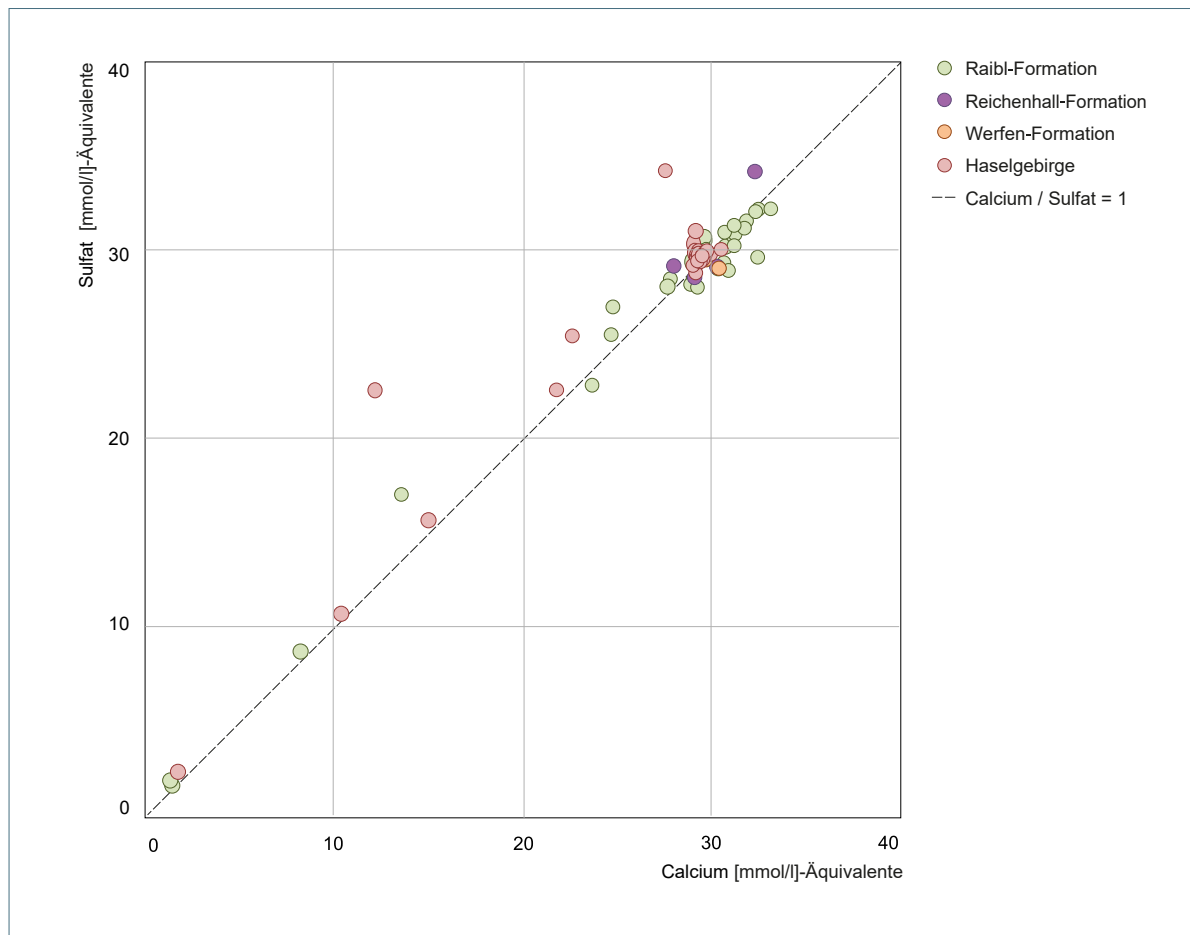


Abb. 6-1: Verhältnis Calcium zu Sulfat in den Eluatproben

Einige Proben zeigen eine mehr oder weniger deutliche Verschiebung zum Sulfat, was auf die Anwesenheit und Lösung sulfatischer Nebensalze (z. B. Polyhalit) hindeutet. Im Bereich der Gipssättigung decken die Eluate der Proben aus dem Haselgebirge und der Raibl-Formation sowohl für das Calcium (Medianwerte 586 mg/l und 607 mg/l) als auch das Sulfat (Medianwerte 1.428 mg/l und 1.429 mg/l) ein vergleichbares Konzentrationspektrum ab. Die Einzelproben aus der Reichenhall-Formation und Werfen-Formation folgen ihnen mit Ausnahme der Sulfatprobe aus der Salzbohrung Rei 4 (RH2), die zum Sulfat abweicht. Die beiden dolomitischen Karbonate aus der Raibl-Formation liegen mit ihren Eluatwerten bei Calcium (26 mg/l und 24 mg/l) und Sulfat (75 mg/l und 88 mg/l) deutlich unter der Gipssättigung. Gleiches trifft auf den dolomitischen Mergel (H8) aus dem ausgelaugten Haselgebirge beziehungsweise der Reichenhall-Formation zu.

Die Modifikation der Calciumgehalte im vorherrschenden Karbonatgrundwasser hängt wesentlich von der Konzentration der sulfatischen Komponente im kalkalpinen Mischsystem ab. Wie in Abb. 6-2 für den regionalen Datensatz Südost-Oberbayern (zusammengestellt nach den Auswertungen von LfU 2016) ersichtlich sind die kalkalpinen Kluft- und Karstgrundwässer ab etwa 70 mg/l (3,5 [mmol/l]-Äquivalente) Calcium zunehmend sulfatisch geprägt. Ausnahmen bestehen, wenn diesen Grundwässern z. B. höher mineralisierte Porengrundwässer zugemischt sind. Die Grundwässer erreichen dann auch ohne nennenswerten Sulfateinfluss Calciumgehalte > 70 mg/l (siehe Abb. 6-2, grüne Punkte).

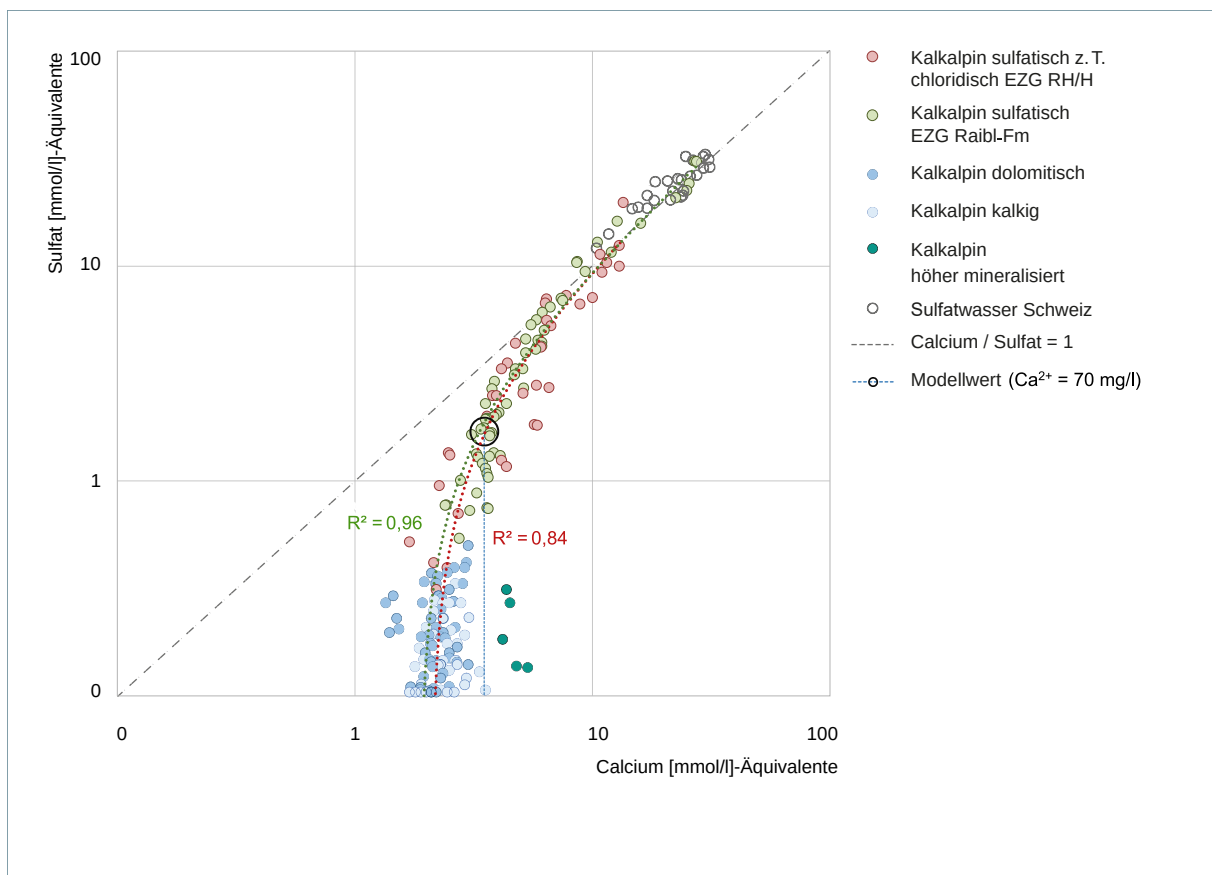


Abb. 6-2: Calcium/Sulfat-Beziehung in kalkalpinen Grundwässern Südost-Oberbayerns (Daten n. LfU 2016) mit Darstellung Schweizer Sulfatwässer nach Brückner (1941) im logarithmischen Streudiagramm. EZG: Einzugsgebiet; RH/H: Reichenhall-Formation/Haselgebirge

Mit zunehmendem Sulfatgehalt nähern sich die Ionenpaare der 1:1-Korrelation und erreichen z. B. für die Wässer im Einzugsgebiet der Raibl-Formation ab etwa 240 mg/l Sulfat respektive 100 mg/l Calcium eine gute Übereinstimmung mit dieser. Die gleiche Abbildung und die Darstellung im Ternärdiagramm (Abb. 6-5) zeigen, dass bei den höher mineralisierten Wässern das Calcium das Sulfat zum Teil stöchiometrisch nicht ausgleicht. Die zum Vergleich aus Brückner (1941) entnommenen Analysedaten Schweizer Sulfatwässer aus der Trias weisen in Teilen eine vergleichbare Verschiebung zum Sulfat auf. Für die Autoren begünstigt der Calciumüberschuss aus der Sulfatlaugung eine Calcitfällung aus der Lösung (siehe Abschnitt Magnesium) mit der sich gleichzeitig das Ca/Mg-Verhältnis herabsetzt. Sulfatlösung forciert die Calcitfällung im Grundwasser nach dem Prinzip des „common ion effect“ mit einem disproportionalen Anstieg der Sulfatkonzentration (Clark & Fritz 1997). Im Einzugsgebiet des Haselgebirges beziehungsweise der Reichenhall-Formation wird diese Ionenverschiebung nur bei den Reichenhaller Salzquellen beobachtet. Dort kann sie aber mit einer zusätzlichen Lösung von natrium- und/oder magnesiumhaltigen Nebensalzen erklärt werden. Kellerbauer (1996) hat sich mit dem Vorkommen und Löslichkeitsverhalten von solchen Nebensalzen im Salz führenden Haselgebirge auseinandergesetzt.

Neben Calcium zeigen auch die Magnesiumkonzentrationen im Sulfatwasser einen linearen, wenngleich weniger signifikanten Zusammenhang mit dem gelösten Sulfat. Im Streudiagramm in Abb. 6-3 wird ersichtlich, dass mit zunehmender Sulfatkonzentration auch die des Magnesiums im Grundwasser ansteigt. Bei den Grundwässern der Raibl-Formation wird dieser Effekt erst ab einem Sulfatgehalt von etwa 100 mg/l deutlicher. Demgegenüber zeigen die Haselgebirgswässer schon ab Konzentrationen von 20 mg/l Sulfat einen höheren Zusammenhang, was bezogen auf die häufiger mineralogisch bestimmten Magnesitanteile im untersuchten Sulfatgestein plausibel erscheint (siehe Abb. 5-1). Schauburger et al. (1976) finden ebenso Magnesit im Bereich der Anhydritvorkommen in der Reichenhall-Formation. Es sind hierbei dm-breite Lagen von Magnesit, die mit Anhydrit wechsellagern sowie Magnesit führende Dolomite dokumentiert. Weitere Beispiele von Magnesit im Haselgebirge finden sich unter anderem bei Mayer (1914), Schroll (1961), Haditsch et al. (1978) oder Ertl et al. (2007). In Niedermayr et al. (1981) werden einige bedeutende Magnesitvorkommen in den oberpermischen und unter- bis mitteltriassischen Evaporiten der Nördlichen Kalkalpen bestätigt. Im Salz führenden Haselgebirge sieht Kellerbauer (1996) vor allem Polyhalit als Magnesiumquelle.

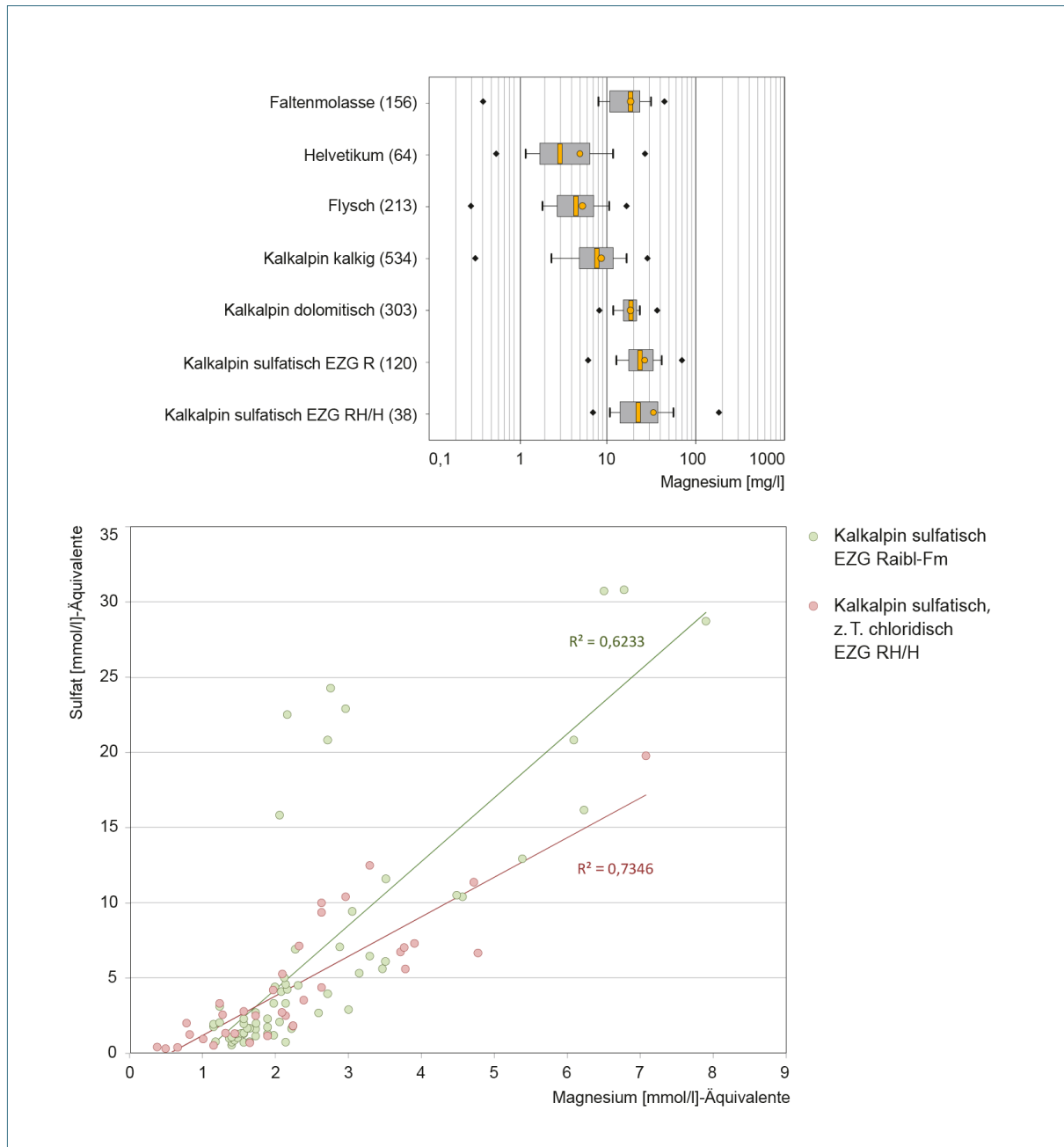


Abb. 6-3: Konzentrationsverteilung von Magnesium in alpinen Grundwässern (Daten nach LfU 2016 und Kus et al. 2015) im Boxplot. Beziehung Magnesium zu Sulfat in sulfatischen Grundwässern Südost-Oberbayerns (Daten nach LfU 2016) im Streudiagramm. EZG: Einzugsgebiet; R: Raibl-Formation; RH/H: Reichenhall-Formation/Haselgebirge

Die beiden Diagramme der Abb. 6-4 zeigen, dass die Magnesiumgehalte in den Eluaten mit dem Vorhandensein von Dolomit und Magnesit im Probenmaterial einhergehen. Es liegt jedoch kein hoher linearer Zusammenhang vor.

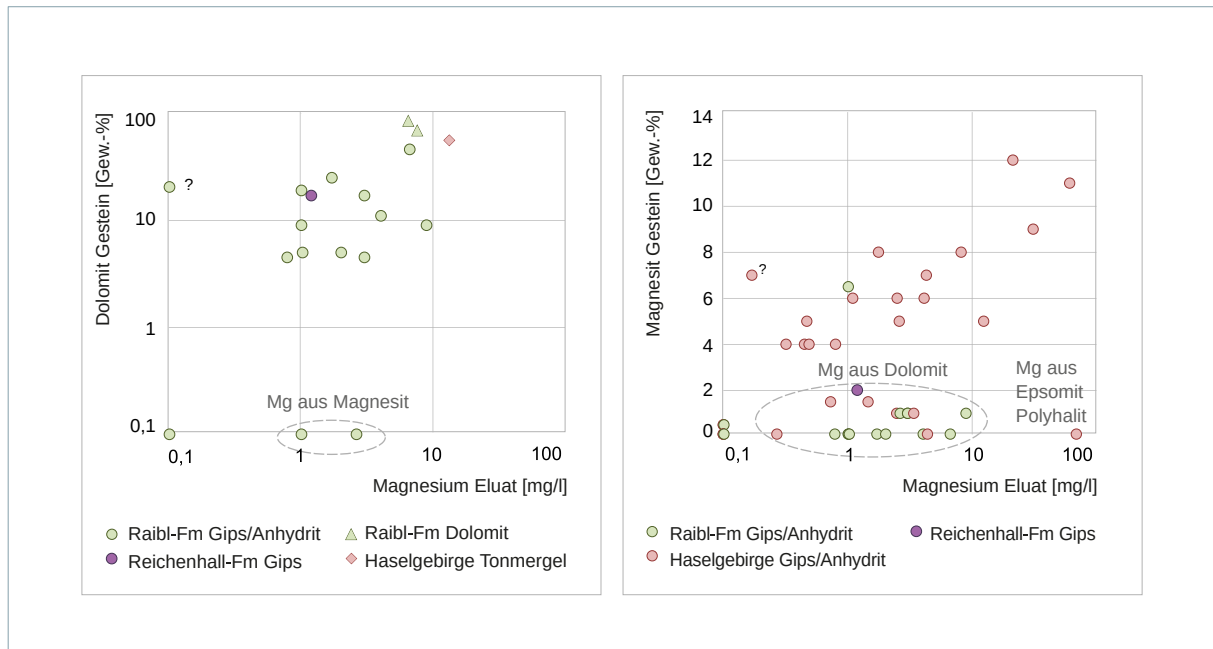


Abb. 6-4: Verhältnis von Magnesium im Eluat [mg/l] zu Dolomit- und Magnesit [Gew.-%] in zugehöriger Gesteinsprobe, dargestellt im logarithmischen und halblogarithmischen Streudiagramm.

Der relativ hohe Magnesiumgehalt im Eluat des Spaltengips aus dem Salzbergwerk Berchtesgaden (H5-1) lässt sich zwanglos auf die leicht löslichen, magnesiumhaltigen Sulfatsalze Epsomit und Polyhalit zurückführen, die in der Probe mit einigen Gewichtsprozent enthalten sind. Bei den beiden Proben, die trotz relativ hoher Magnesit- oder Dolomitanteile kein Magnesium im Eluat aufweisen, besteht der Verdacht auf unzureichend separiertes oder homogenisiertes Probenmaterial. Im Ionen-Dreieck Ca-Mg-SO₄ der Abb. 6-5 ist an einer Auswahl kalkalpiner Messstellen eine relative Anreicherung von Magnesium bei mehreren sulfatischen Wässern erkennbar. Hierfür wurden dem Gesamtcalcium die äquivalente Stoffmenge des gemessenen Sulfats abgezogen unter Annahme, dass das Sulfat vorwiegend aus der Gipslösung stammt. Die Beziehung des Restcalciums zu Magnesium bildet dann annäherungsweise das karbonatische Erdalkaliverhältnis ab. Da für die Raibl-Formation leicht lösliche Magnesiumsalze mineralogisch nur vereinzelt beziehungsweise als akzessorische Gemengteile bestimmt wurden, sind für die dokumentierte Magnesiumanreicherung z. B. neben der Lösung von Magnesit auch weitere hydrochemische Prozesse möglich und in Betracht zu ziehen. So weist De Groot (1967) Dedolomitisierung an dolomitischem Gesteinsmaterial in einer zirkulierenden, gipsgesättigten Lösung unter niedrigem CO₂-Partialdruck experimentell nach. Er belegt eine inkongruente Auflösung des Dolomitgesteins unter Calcitfällung und Freisetzung von Mg-Ionen.

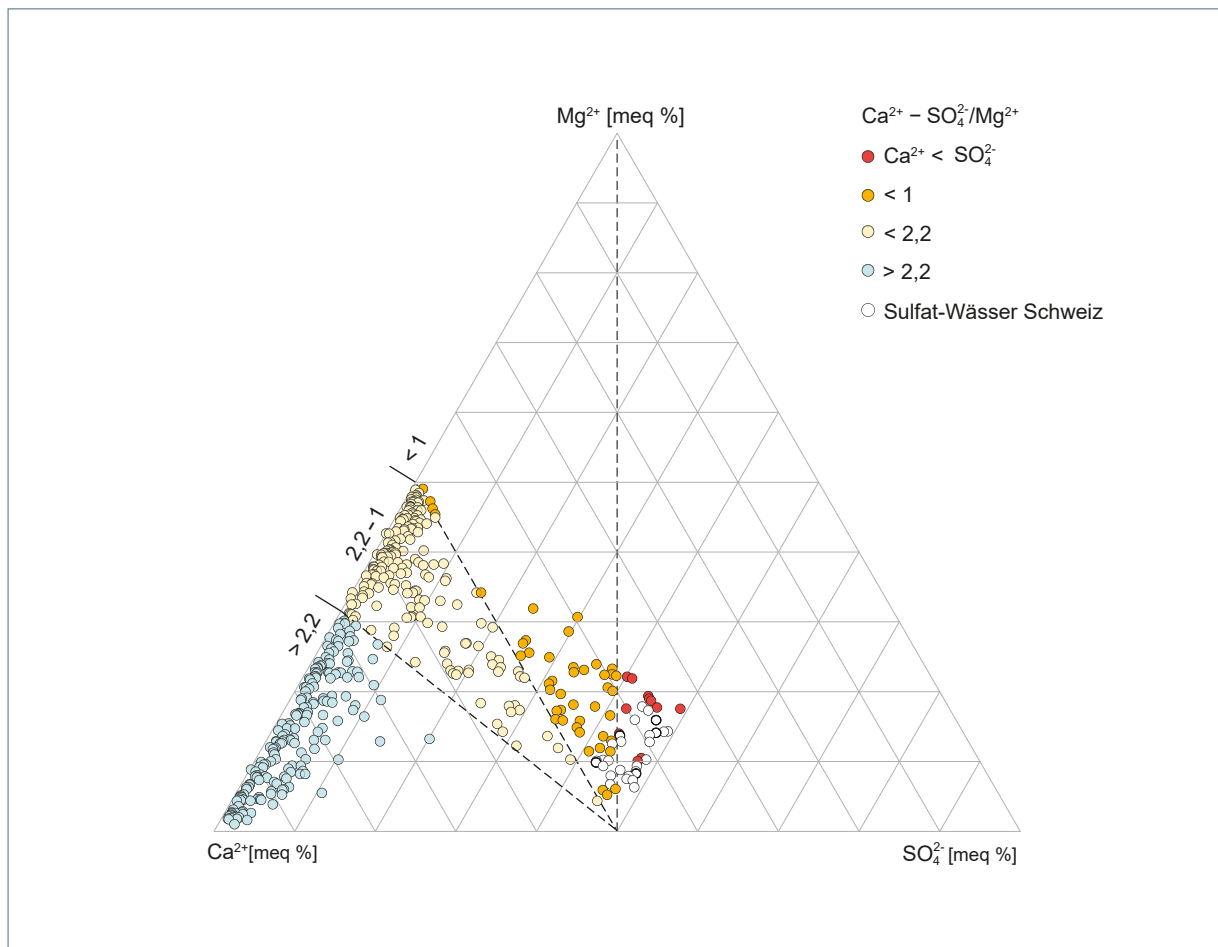


Abb. 6-5: Ternär-Diagramm Calcium-Magnesium-Sulfat [meq %] ausgewählter kalkaliner Grundwässer mit Darstellung der Ca/Mg-Verhältnisse (dem Calcium wurde jeweils der äquivalente Sulfatgehalt abgezogen). Die Angaben für Sulfatwässer aus der Schweiz entstammen der Arbeit von Brückner (1941).

Buggisch et al. (1994) beobachten Recalitisierungsvorgänge in dolomitischen Karbonaten des Gips führenden Oberperm, die sie auf Zirkulation von Sulfatlösungen mit hohen Ca/Mg-Verhältnissen zurückführen. Einen vergleichbaren oberflächennahen Prozess sehen Brückner (1941) und Müller (1981) verantwortlich für die Bildung von Rauhwacken, die häufig im Wechsel mit sulfatischen Evaporiten auftreten. Brückner (1941) stellt gleichsam einen interessanten Bezug zu sulfatischen Mineralwässern aus der Schweiz her (dargestellt in den Abb. 6-2 und 6-5), die ebenso wie einige bayerische Sulfatwässer zum Teil ein auffällig niedriges Ca/Mg-Verhältnis aufweisen. Die Autoren führen diese relative Magnesiumanreicherung auf Kalkfällung zurück. Dazu erfolgte im Rahmen dieser Arbeit der in Tab. 6-1 dargestellte einfache Lösungsversuch. Das aus dem Versuch gewonnene Eluat zeigt im Vergleich zur Originallösung (Quellwasser) einen Konzentrationsanstieg für Magnesium- und Hydrogencarbonat bei identischem Calciumgehalt. Die damit einhergehende Verschiebung des Ca/Mg-Verhältnisses deutet auf eine inkongruente Auflösung des Dolomitgesteins hin.

Wenngleich hier keine komplexen Randbedingungen modelliert sind (CO_2 -Partialdruck, Temperatur, Lösungsgleichgewichte und Fremdionen, Ad- und Desorption etc.) widerspricht dies zumindest grundsätzlich nicht der Möglichkeit, dass es im sulfatischen Grundwasser zu einer relativen Anreicherung von Magnesium gegenüber Calcium kommen kann, wenn es mit dolomitischen Gesteinen in Kontakt steht und chemisch reagiert. Mattheß (1994) bemerkt hierzu, dass in einem gipsgesättigten Wasser nur noch Magnesium in Lösung gehen kann.

Tab. 6-1: Erdalkali-, Karbonat- und Sulfatgehalt eines sulfatischen Quellwassers und dessen Eluat mit dolomitischen Gesteinsmaterial (Hauptdolomit). Die Wasserprobe wurde nach dem Standard der Hydrogeologischen Landesaufnahme gewonnen und analysiert (siehe LfU 2016). Mit einer Teilprobe des Quellwassers und dem zerkleinerten Dolomit (ca. 200 g) wurde das Eluat zeitgleich am Quellstandort angesetzt. Mit zeitweisem Schütteln wurde nach etwa 10 Stunden gemäß Kapitel 3 die Eluatprobe hergestellt und analysiert. Das Calcium/Magnesium-Verhältnis wurde unter Abzug des äquivalenten Calcium-Anteils zum Sulfat berechnet.

Probe	Ca^{2+} [mg/l]	Mg^{2+} [mg/l]	HCO_3^- [mg/l]	SO_4^{2-} [mg/l]	$[\text{Ca}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Mg}^{2+}]$
Quellwasser	621	17	297	1.269	3,3
Quellwasser + Dolomit (Eluat)	621	23	342	1.253	2,6

6.2 Natrium, Kalium und Chlorid

In den alpinen Grundwässern sind Natrium, Kalium und Chlorid in der Regel Nebenbestandteile oder Spurenstoffe (Abb. 6-6). Die Mediankonzentrationen von Kalium und Chlorid liegen für alle untersuchten Wässer unter 1 mg/l. Für Natrium gelten ähnliche Verteilungsmuster wenngleich die Natriumkonzentrationen in den Grundwässern der Teilräume Faltenmolasse und Helvetikum-Flyschzone im Median über 1 mg/l reichen. Grundsätzlich davon auszunehmen sind die sulfatischen Grundwässer im Einzugsgebiet Haselgebirge/Reichenhall-Formation, die vor allem für Natrium und Chlorid ein deutlich höheres Wertespektrum abdecken.

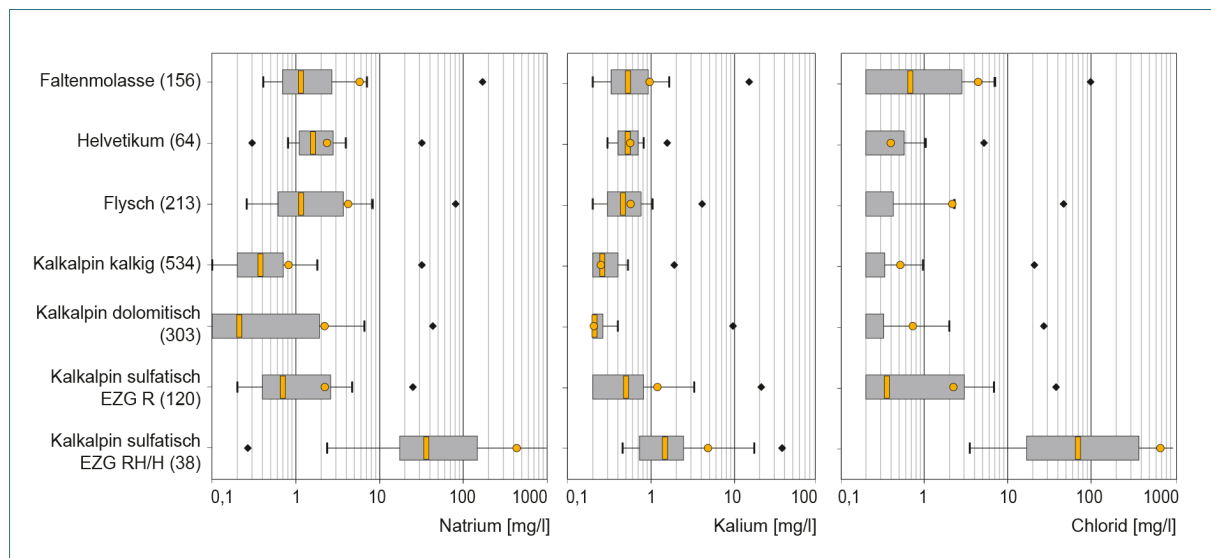


Abb. 6-6: Konzentrationsbereiche für Natrium, Kalium und Chlorid alpiner Grundwässer Bayerns (Daten nach LfU 2016 und Kus et al. 2015) in Boxplot-Darstellung. EZG: Einzugsgebiet; R: Raibl-Formation, RH/H: Reichenhall-Formation/Haselgebirge

Bei den Eluatversuchen zeigt die Mehrzahl der Gips- beziehungsweise Anhydritproben Natrium- und Kaliumgehalte unter 2 mg/l, vereinzelt auch geringfügig darüber. Für höhere Konzentrationen sind weitere im Gestein vorhandene, leicht lösliche Sulfat- und Chloridsalze verantwortlich. Auffällige Eluatwerte zeigen deshalb vor allem die Haselgebirgsproben aus dem Salzbergwerk Berchtesgaden und aus den Kernbohrungen im Reichenhaller Becken. So weist z. B. der „Spaltengips“ aus dem Salzbergwerk (H5-1) aufgrund seiner besonderen Mineralogie einen extremen, mit Sulfat korrespondierenden Natriumgehalt von 2.210 mg/l im Eluat auf. Die festgestellten Mineralanteile Eugsterit, Polyhalit und Epsomit erklären zudem die eluierten Kalium- und Magnesiumgehalte. Die restlichen Proben aus dem Salzbergwerk und der aus der Salzbohrung Rei 4 stammenden Kernrest der Reichenhall-Formation (RH2) zeigen darüber hinaus signifikante Steinsalzanteile. Die Konzentrationen bei den weiteren Gesteinsproben aus dem Haselgebirge, der Reichenhall- und Werfen-Formation sind dahingehend unauffällig. Zwei Anhydritdolomite aus der Raibl-Formation weisen noch merkliche Natriumanteile im Eluat auf. Eine Probe entstammt der Kernbohrung Vorderriss 1, eine dem Gipsbruch in Weißenbach/Tirol. Da diesen Eluaten eine äquivalente Chloridmenge fehlt, ist das Vorhandensein von Natrium-Sulfaten wahrscheinlich. Im Weiteren ist Chlorid – soweit nachgewiesen – mehrheitlich Nebeneinhaltsstoff und erreicht als solcher maximal 3,6 mg/l im Eluat. Die bereits bei den Kationen genannten Proben weisen demgegenüber erhöhte Chlorid-Werte im Eluat auf. Bei zwei Eluaten der Raibl-Formation erreichen die Chlorid-Werte überdurchschnittliche 5,8 und 28 mg/l. Die zugehörigen Kernproben entstammen der Bohrung Vorderriss 1. In der Bohrung Bayerisch Gmain lieferte die Kernprobe nahe der Endteufe (etwa 70 m unter GOK) 57 mg/l, bei drei Proben aus dem Salzbergwerk enthielten die Eluate 14, 23 und 120 mg/l Chlorid. Letzter Wert gehört zum Eluat des o. g. „Spaltengips“. Das schon bei den Kationen auffällige Eluat der Probe aus der Bohrung Rei 4 (RH2) führt mit 280 mg/l relativ viel Chlorid, das jedoch das Natrium mit 219 mg/l stöchiometrisch nicht ausgleicht. Somit dürften auch in dieser Gesteinsprobe noch Natrium-Sulfate enthalten sein. Da bei allen Eluaten mit überdurchschnittlichen Chlorigehalten Natrium in ausreichenden Mengen vorhanden ist, kann grundsätzlich von Steinsalzanteilen im Gestein ausgegangen werden. Die restlichen Proben sind praktisch frei von Steinsalz.

Tab. 6-2: Regionale Durchschnittswerte alpiner Grundwässer in Südost-Oberbayern nach Daten und Auswertungen von LfU (2016) ergänzt durch Einzelwässer angrenzender Regionen (Kus et al. 2015) in mg/l. EZG: Einzugsgebiet; Fm: Formation

Hydrochemische Gruppe	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	n
Flysch	1,5	0,5	< 2	9	24
Kalkalpin – kalkig	0,3	< 0,2	< 2	< 7	203
Kalkalpin – dolomitisch	0,3	< 0,2	< 2	< 7	136
Kalkalpin sulfatisch (EZG Raibl-Fm)	1,3	0,5	< 2	95	50
Kalkalpin – sulfatisch (EZG Haselgebirge/Reichenhall-Fm)	36	1,5	69	65	38
Solequellen Reichenhall – EZG Haselgebirge/Reichenhall-Fm	2.451	23	3.683	358	6
Qu Klinger-Alm (Königssee) – EZG Haselgebirge	4,2	1,2	5,3	1.300	1
Qu Zwingsee (Inzell) – EZG Haselgebirge/Reichenhall-Fm	56	2,2	108	65	1
Schwefelquelle im Stinkergraben (Bad Wiessee) – EZG Raibl-Fm	3,5	1,4	1,5	1.120	2
Schwefelquelle Eschenlohe – EZG Raibl-Fm	17	0,8	27	407	3
■ von Streusalz beeinflusst					

Wie die Analysen der Grundwässer und Gesteine nahelegen, wirken sich sulfatische und chloridische Begleitsalze, die z. B. im Zusammenhang mit den bekannten Salzlagerstätten in Berchtesgaden und Bad Reichenhall neben Gips und Anhydrit auftreten, deutlich auf die Beschaffenheit der Grundwässer aus. Entsprechend auffällige Werte von Natrium, Kalium und Chlorid finden sich daher in den diversen Reichenhaller Solequellen. Daneben zeigen innerhalb dieser Einzugsgebiete zum Teil aber auch geringer mineralisierte Sulfatwässer erhöhte Konzentrationen dieser Ionen. Dazu enthält die Tab. 6-2 regionale Durchschnittswerte für alpine Wässer in Südost-Oberbayern. Auszugsweise sind auch Daten einzelner Messstellen angrenzender Regionen aufgeführt, um z. B. den möglichen Einfluss der Straßensalzung auf die Konzentrationen von Natrium, Kalium und Chlorid in betroffenen Grundwässern zu verdeutlichen. Zwischen den „normalen“ und „sulfatischen“ Grundwässern aus dem Kalkalpin bestehen demnach signifikante Unterschiede. Dies gilt insbesondere für Natrium und Chlorid, die nach den Auswertungen von LfU (2016) in sulfatischen Haselgebirgswässern um eine Zehnerpotenz erhöht sind. Kalium zeigt ebenfalls mehrfach erhöhte Durchschnittsgehalte in den Haselgebirgswässern. Die sulfatischen Wässer der Raibl-Formation sind gegenüber den normalen kalkalpinen Wässern an Magnesium, Kalium Natrium und Chlorid nicht oder nur im einstelligen Konzentrationsbereich angereichert. Anhand dieser Ionenauswahl können diese hydrochemischen Gruppen deshalb selten beziehungsweise nur in Einzelfällen differenziert werden. Die regional beobachteten Verhältnisse lassen sich im Prinzip auf das gesamte Verbreitungsgebiet der Raibl-Formation übertragen, obschon die in dieser Arbeit als Anhydrit oder Anhydritdolomite identifizierten Sulfatgesteine auf Natriumsulfat-Mineralisierungen und Chloridsalze in dieser Evaporitabfolge hinweisen. Diese möglichen, besonders leicht löslichen Salze dürften aber im Niveau der alpinen Grundwasserzirkulation in den Einzugsgebieten der Raibl-Formation keine große Bedeutung haben, da sie aufgrund der hohen Durchsatzmengen und der damit einhergehenden Verdünnung entweder maskiert oder entlang der wasserweg-samen Hohlräume größtenteils ausgewaschen sind. So zeigen nur vereinzelte, durch Gipsvorkommen evaporitisch geprägte Sulfatwässer etwas erhöhte aber nur anteilig mit Chlorid korrespondierende Natriumanteile. Darunter gehören z. B. die Schwefelwässer im Stinkergraben bei Bad Wiessee, die 3 bis 4 mg/l Natrium und jeweils etwa 1,5 mg/l Kalium und Chlorid aufweisen (siehe Tab. 6-1). Für die Natriumgehalte könnte neben dem Sulfat selbst jedoch auch ein Ionentausch über die Tonmergel der angrenzende Allgäu-Formation verantwortlich sein. Obwohl es sich hier um relativ geringe Konzentrationen handelt sind sie im Kontext der Beschaffenheit „unbeeinflusster“ kalkalpiner Wässer signifikant erhöht.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Natrium, Kalium und Chlorid als Hilfsindikatoren zur Spezifizierung der Sulfatquelle vor allem im Einzugsgebiet des Haselgebirges respektive der Reichenhall-Formation eingesetzt werden können. Vorbehalte sind jedoch angebracht, wenn z. B. Straßensalzung (vgl. Tab. 6-1: Schwefelquelle Eschenlohe und Quelle Zwingsee) oder landwirtschaftliche Maßnahmen im Einzugsgebiet bekannt sind. Unter deren Berücksichtigung sind ebenso im Verbreitungsgebiet der Raibl-Formation erhöhte Konzentrationen dieser Ionen im Grundwasser hinsichtlich der Sulfatherkunft in Einzelfällen zu diskutieren.

6.3 Spurenstoffe

Im Kalkalpin zeigen die sulfatischen Grundwässer gegenüber den karbonatisch geprägten erhöhte Spurengehalte bei den Erdalkalimetallen Strontium und Barium sowie bei den Alkalimetallen Lithium und Rubidium. Im Vergleich zu Grundwässern der hydrogeologischen Teilräume Faltenmolasse und Helvetikum-Flyschzone sind die Unterschiede in den Signaturen dieser Spurenelemente mit Ausnahme des Strontiums nicht signifikant (siehe Abb. 6-7).

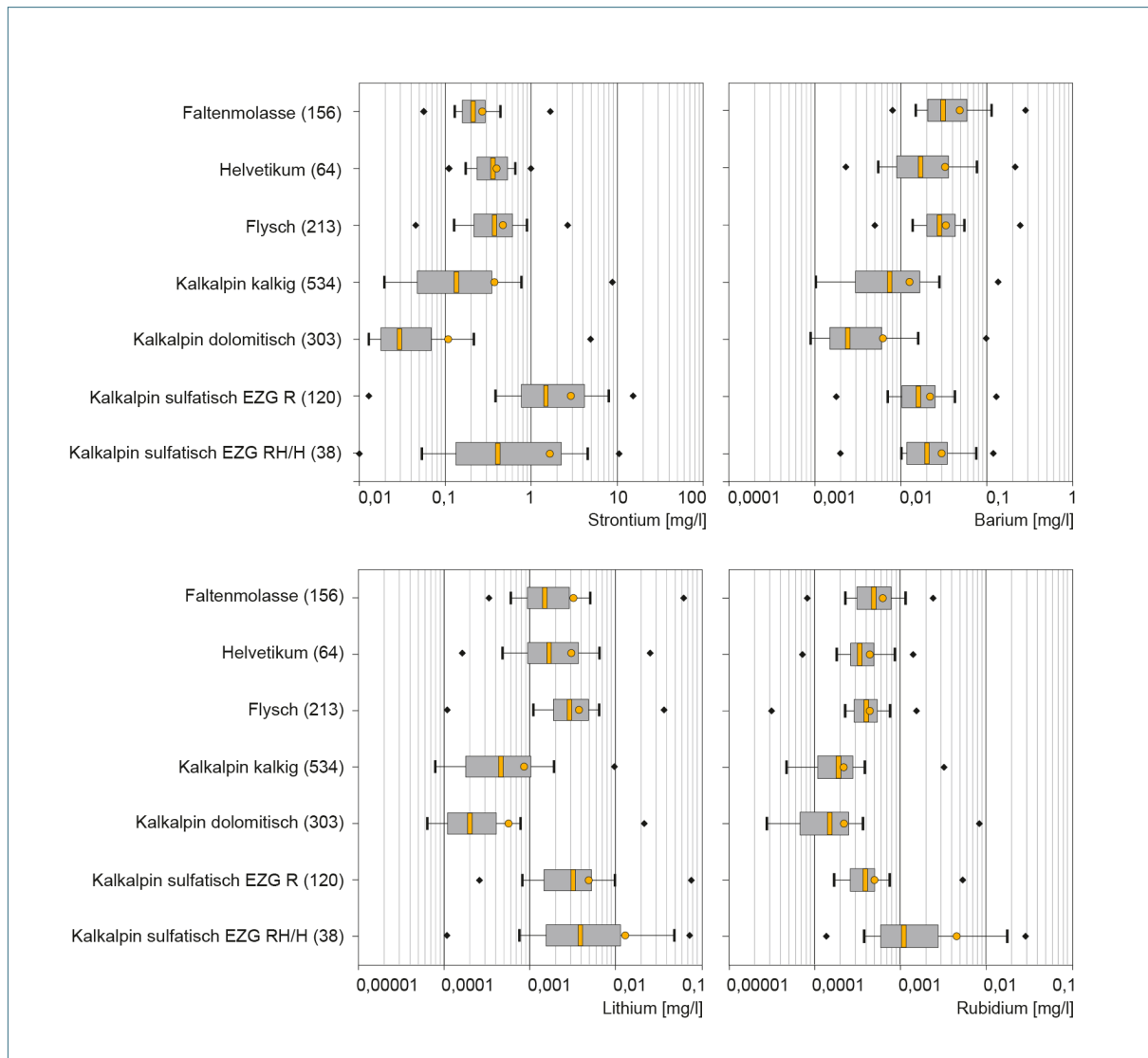


Abb. 6-7: Konzentrationsbereiche für Strontium, Barium, Lithium und Rubidium alpiner Grundwässer in Bayern (Daten nach LfU 2016 und Kus et al. 2015). Einzugsgebiet, R: Raibl-Formation; RH/H: Reichenhall-Formation/Haselgebirge

Daraus ergibt sich die Frage, inwiefern die höheren Spurenelementgehalte mit dem Prozess der Evaporitlaugung einhergehen. Nach verschiedenen Autoren (z. B. Stewart 1963, Usdowski 1973, Bohn 2013) werden diese Metalle während der Evaporation im Meerwasser angereichert und in Abhängigkeit der Löslichkeit und Mineralbildung sowie vom Einbau in die entsprechenden Kristallgitter (z. B. Strontium für Calcium im Gips) mit verschiedenen Präzipitaten aus der Salinar-Lösung entfernt. Strontium und Barium werden in gewissen Mengen auch schon in der frühen Eindunstungsphase als Coelestin und Baryt ausgeschieden, in Karbonate eingebaut oder am Detritus adsorbiert. Auf diese Weise finden sie sich nach Müller 1988 (in: Einsele 2000) u. a. mit Tonen, Mergeln und Karbonaten an der Basis einer Evaporitsequenz. Rubidium und Lithium hingegen reichern sich bis zur Ausscheidung der Chloridsalze in der „Mutterlösung“ an. Die messbaren Gehalte in Sulfatgesteinen finden sich dabei vorwiegend in den tonig-mergeligen Gemengeanteilen.

6.3.1 Strontium

Als Mineral kommt Strontium häufig als Sulfat (z. B. Coelestin) oder als Karbonat (Strontianit) vor. Zudem wird es als diadocher Ersatz für Calcium in den Kristallgittern in Calcit und Gips beziehungsweise Anhydrit eingebaut. Strontium erfährt im Verlauf der Präzipitation eine vorübergehende Anreicherung und wird bei der Karbonat- und Gips-Abscheidung weitgehend aus der Lösung entfernt, wobei es das Calcium diadoch ersetzt (Bohn 2013). Usdowski (1973) ermittelt experimentell für Gips 1,1 bis 2,3 g/kg während der CaSO_4 -Phase und bis zu 9,7 g/kg während der NaCl-Phase. Linhardt & Zarbok (2005) geben für Gips im Salinar führenden Muschelkalk 1,9 g/kg Strontium an. Im Anhydrit der alpinen Salzlagerstätten erreichen die Strontiumgehalte nach Angaben von Ruscha (1976) etwa 1 bis 2 g/kg. Müller (1964) gibt für Gips/Anhydrit aus dem Zechstein, Muschelkalk, Keuper und Tertiär eine Spannweite von 0,1 bis 5,9 g/kg (Mittelwert 1,3 g/kg) an. In einem Profil aus dem Mittleren Muschelkalk ermittelt Röhling (2000) an zahlreichen Anhydritproben Strontiumgehalte im Median von 2,3 g/kg. Stoffers & Kühn (1974) beobachten an tertiären Anhydriten aus dem Roten Meer Strontiumgehalte von etwa 0,1 bis 5 g/kg (Median 2,1 g/kg).

In den untersuchten Festgesteinsproben erreicht Strontium 0,16 bis 7,39 g/kg (Median 1,92 g/kg), wobei Werte größer 2,7 g/kg aufgrund der laborspezifischen, oberen Messbereichsgrenze als halbquantitativ zu betrachten sind (siehe Abb. 6-8). Sie stimmen aber insgesamt gut mit den publizierten Werten überein. Wie aus Abb. 6-8 ersichtlich, unterscheiden sich die untersuchten Sulfatgesteine des Haselgebirges und der Raibl-Formation statistisch signifikant in ihren Strontiumgehalten. Insbesondere die aus dem Haselgebirge stammenden Fasergipse (Typ S-sek) zeigen dabei mit 0,17 bis 0,26 g/kg relativ niedrige Werte. Die Haselgebirgsproben mit mineralogisch festgestellten Anhydritanteilen weisen mit 0,78 bis 1,29 g/kg Strontiumgehalte um den Medianwert oder darunter auf, was in Anlehnung an Ruscha (1976) auf primäre Anhydritbildungen hinwies.

Für den dolomitischen Tonmergel aus dem Haselgebirge wurden mit 0,21 g/kg erwartungsgemäß geringere Strontiumkonzentrationen ermittelt. Die beiden Gipsgesteine der Werfen-Formation kovariieren mit ihren Strontiumgehalten von etwa 1 g/kg gut mit dem Probenkollektiv Haselgebirge, während die Proben der Reichenhall-Formation sich bereits dem Maximalwert des Haselgebirges nähern (siehe Abb. 6-8). Mit 2,4 bis 3,2 g/kg kommen sie eher den durchschnittlichen Strontiumgehalten der Raibl-Formation gleich. Die anhydritbetonten Proben der Raibl-Formation enthalten mit 3,17 bis 5,31 g/kg Konzentrationen über dem Median von 2,93 g/kg und damit insgesamt die höheren Werte im Gesamtkollektiv. Bei den beiden Dolomiten aus der Raibl-Formation liegen die Strontiumgehalte mit 0,16 und 4,08 g/kg sehr weit auseinander. Für den höheren Wert spricht früh ausgeschiedenes, in Karbonatminerale eingebautes Strontium. Ein relativ geringer Wert von 1,4 g/kg fand sich im Eugsterit und Polyhalit führenden „Spaltengips“ (H5-1) aus dem Salzbergwerk Berchtesgaden. Er stimmt gut mit dem von Noll (1934) für Polyhalit angegeben Richtwert von 1,2 g/kg überein und zeigt die Abreicherung von Strontium in der Mutterlösung bei fortschreitender Eindunstung an.

In den untersuchten Eluaten zeichnen sich in der Verteilung der Strontiumgehalte durchschnittlich etwas höhere Werte in der Raibl-Formation als im Haselgebirge ab. Mit 14 und 51 mg/l erreichen jedoch die Natrium-Kalium-Magnesium-Sulfat haltigen Gesteinsproben (H5-1, H7-2) aus dem Haselgebirge die Maximalwerte des Gesamtkollektivs. Die gemessenen Strontiumkonzentrationen im Eluat und Gestein divergieren erheblich bei diesen Proben. Offensichtlich werden mit Lösung von Nebensalzen höhere Strontiummengen freigesetzt als durch reine Gipslösung. Die vier Eluate der Reichenhall-Formation streuen relativ stark in ihren Strontiumkonzentrationen, dabei ergaben die zwei Proben der Salzbohrungen Rei 4 (RH2) und Rei 6 (RH4) mit 4,7 bis 5 mg/l die Höchstwerte. Die beiden Proben der Werfen-Formation liegen mit 5,5 bis 5,8 mg/l im oberen Drittel des gesamten Probenkollektivs.

Im Vergleich zur Gesteinsanalytik sind die Unterschiede im Eluat zwischen dem Haselgebirge und der Raibl-Formation weniger augenfällig. Die als S-sek typisierten Fasergipsproben (H10-1, H15-2) und das Marienglas (H2-2) aus dem Haselgebirge kovariieren praktisch mit den Feststoffgehalten und zeigen von 0,26 bis 1,0 mg/l relativ geringe Strontiumgehalte in ihren Eluat. Interessant erscheinen die mergeligen Dolomite der Raibl-Formation aus dem Aufschluss Schwarzenbachtal (Lokalität R6), die mit den Gipsmergeln verzahnt auftreten. Aus Ihnen wurden mit 75 und 88 mg/l vergleichsweise geringe Mengen an Sulfat eluiert wohingegen Letzterer mit 12,6 mg/l den maximalen Strontiumgehalt im Probenkollektiv der Raibl-Formation aufweist.

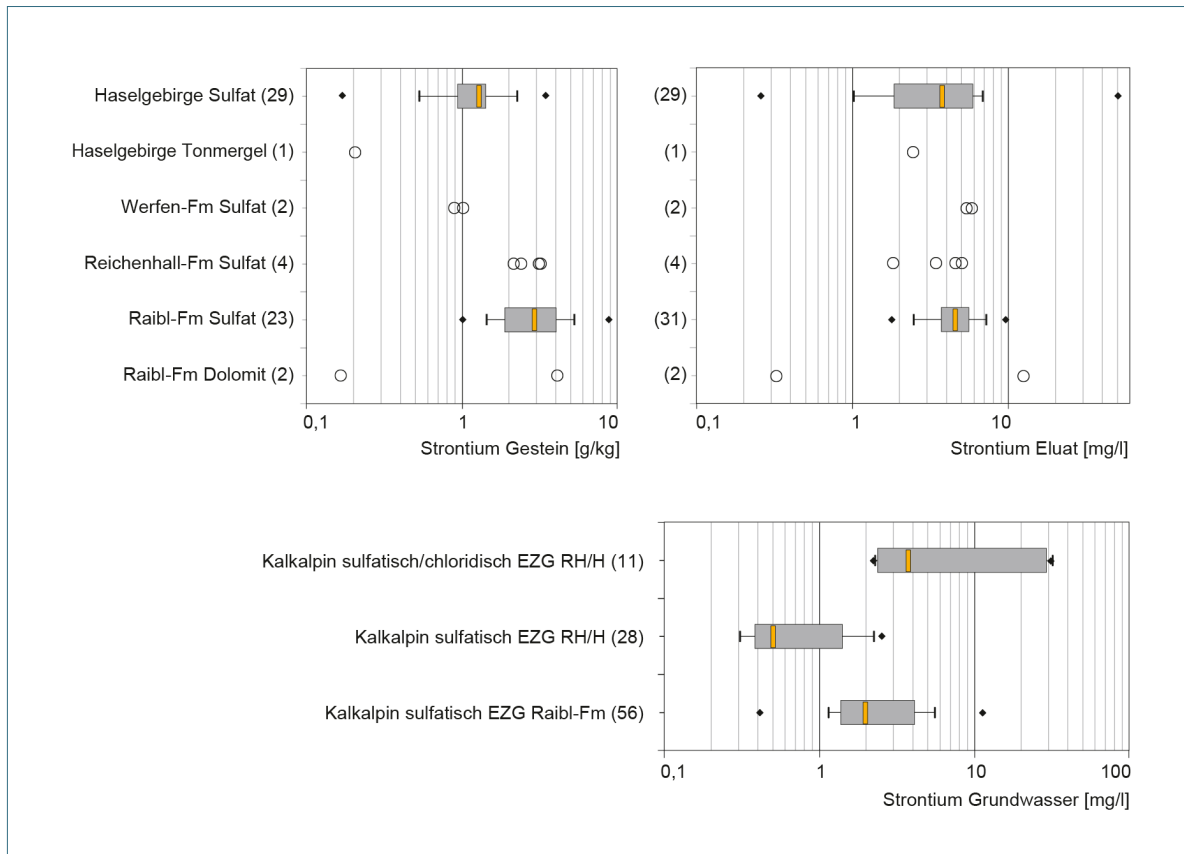


Abb. 6-8: Strontiumgehalte im Gestein, Eluat und in ausgewählten evaporitisch beeinflussten Grundwässern. EZG: Einzugsgebiet; RH/H: Reichenhall-Formation/Haselgebirge

Die Strontiumgehalte ausgewählter sulfatischer Grundwässer im Einzugsgebiet des Haselgebirges respektive der Reichenhall-Formation sind mit 0,5 mg/l im Median durchschnittlich geringer als in sulfatischen Grundwässern im Einzugsgebiet der Raibl-Formation, die bei einem Median von 2 mg/l liegen (siehe Abb. 6-8). Das Kollektiv der sulfatisch-chloridischen Grundwässer aus dem Einzugsgebiet des Haselgebirges beziehungsweise der Reichenhall-Formation weist mit einem Medianwert von 3,7 mg/l jedoch die höheren Strontiumkonzentrationen auf. Der vergleichbare Trend von Gesteins- und Grundwasserkonzentration – die medianen Strontiumgehalte in der Raibl-Formation sind jeweils 2-fach höher (siehe Abb. 6-8) – ist wie aus der Abb. 6-9 ersichtlich zum Teil ein Artefakt, da der Strontiumgehalt stark mit dem Grundwassersulfat korrespondiert und die zur Statistik herangezogenen Wässer sehr unterschiedliche Sulfatkonzentrationen aufweisen.

Dennoch kann der mit der Gesteinsanalytik festgestellte Unterschied im Strontiumgehalt zwischen der Raibl-Formation und dem Haselgebirge anhand der Strontium/Sulfat-Verhältnisse tendenziell auch im Grundwasser beobachtet werden. Im (halblogarithmischen) Streudiagramm der Abb. 6-9 ist das Ionenpaar Strontium-Sulfat für die Grundwässer aufgetragen, die keine beziehungsweise im Verhältnis zum Gesamtsulfat unbedeutende Sulfatreduktion anzeigen. Mit einem Bestimmtheitsmaß von etwa 95 % vermittelt die berechnete Regression einen sehr hohen linearen Zusammenhang zwischen Strontium und evaporitischem Grundwassersulfat. Die von der Raibl-Formation beeinflussten Sulfatwässer liegen dabei mit durchschnittlich höheren Strontium/Sulfat-Verhältnissen weitgehend auf oder oberhalb der Regression und zeigen eine größere Streuung während die sulfatischen Haselgebirgsässer einheitlich unterhalb davon liegen. Die sulfatisch-chloridischen Haselgebirgsässer liegen auf der Regression oder weichen nur geringfügig von ihr ab. Mit Strontiumgehalten um die 30 mg/l und entsprechend hohen Sulfatkonzentrationen setzen sich die chloridischen Wässer aus dem Haselgebirge deutlich von den anderen Populationen ab, streuen aber ebenfalls nur gering um die gemeinsame Regression. Aus Kus et al (2015) wurden auch zwei Grundwässer berücksichtigt (Andere), deren Sulfat zunächst nicht einer evaporitischen Quelle zugeordnet werden kann. Mit hohen Strontium/Sulfat-Verhältnissen halten sie im Diagramm eine entsprechende Ausnahmeposition und liegen deutlich abseits der Wässer mit evaporitischem Grundwassersulfat.

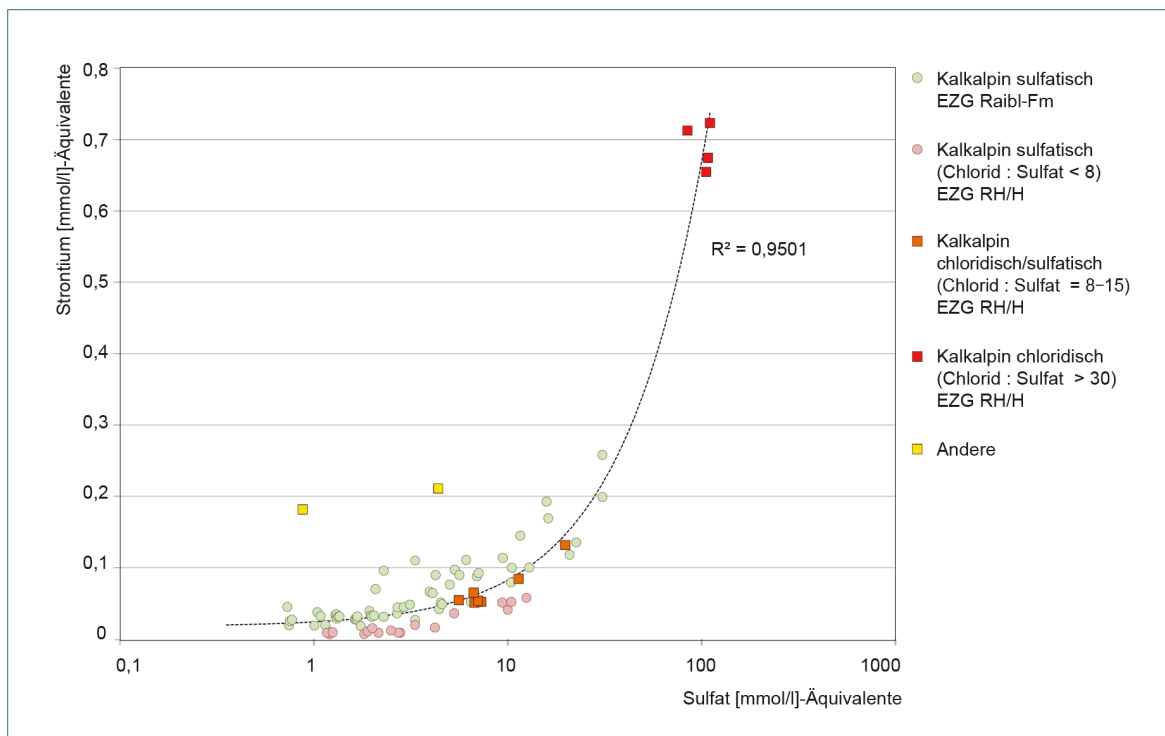


Abb. 6-9: Beziehung Strontium/Sulfat ausgewählter kalkalpinen Grundwässer (sulfatisch bis chloridisch) im halblogarithmischen Streudiagramm. EZG: Einzugsgebiet; RH: Reichenhall-Formation; H: Haselgebirge

Zusammen mit den Untersuchungen von LfU (2016) und Kus et al. (2015) im bayerischen Alpenraum kann festgehalten werden, dass die von Raibl-Formation beziehungsweise Haselgebirge oder Reichenhall-Formation evaporitisch beeinflussten Grundwässer signifikant erhöhte Strontiumgehalte bei gleichzeitig erhöhten Sulfatgehalten aufweisen. Der geochemisch festgestellte Trend am Gesteinsulfat zwischen den untersuchten Formationen lässt sich mit den Analysen der ausgewählten Grundwässer reproduzieren. Damit kann Strontium alleine sowie in Relation zum Sulfat grundsätzlich als Hilfsindikator zur näheren Bestimmung sulfatischer Wässer im Kalkalpin beitragen. Mit den formationsabhängigen Unterschieden in der Strontiumkonzentration und dem Konzentrationsverhältnis zwischen Sulfat und Strontium im Grundwasser kann Strontium demnach mit gewissen Einschränkungen auch als formationspezifischer Marker betrachtet werden.

6.3.2 Barium

Barium tritt geogen häufiger als Strontium auf und liegt in salinar geprägten Sedimenten z. B. als das schwer lösliche Bariumsulfat (Baryt) und das etwas leichter lösliche Bariumcarbonat (Witherit) vor. Von Engelhardt (1936) nimmt an, dass bei der salinaren Sedimentation Barium auch an Tonminerale adsorbiert wird. In Evaporiten des Zechsteins ermittelte er 210 mg/kg Barium in Salzton, 1 bis 3 mg/kg in Anhydrit und 3 bis 10 mg/kg in Gips. Nach Müller (1962) wird der größte Teil des im Meerwasser enthaltenen Bariums bei der Evaporation während der Coelestin-Kristallisation gebunden. So wies Röhling (2000) mit 3 g/kg maximale Bariumgehalte in Coelestin führenden Anhydriten nach, ohne Coelestin liegen die Gehalte im Median nur etwa bei 85 mg/kg. Der Median ton- und mergelhaltiger Anhydrite hingegen liegt mit 208 und 138 mg/kg bei deutlich höheren Werten, was auf die bevorzugte Adsorption von Barium an Tonminerale hinweist. Für Dolomit-Anhydrite ermittelte sie außerdem einen Medianwert von 91 mg/kg Barium. Des Weiteren geben Linhardt & Zarbok (2005) für einen Gips aus dem Mittleren Muschelkalk 54 mg/kg an. Ein Kalkstein aus der gleichen Formation erbrachte 65 und ein Dolomit 350 mg/kg Barium. Für Karbonate nennt Puchelt (1967) einen mittleren Bariumgehalt von 90 mg/kg.

Die vorgefundenen Bariumgehalte liegen bei etwa 60 % der Proben unter der relativ hohen Bestimmungsgrenze von 42 mg/kg, was die Untersuchung von statistisch signifikanten Populationen einschränkt (siehe Abb. 6-10). In sieben Proben aus dem Haselgebirge werden indes Gehalte von 45 bis 248 mg/kg (Median 102 mg/kg) gemessen. Sie gehören alle zum Typ S-sed, also zu Gips-/Anhydritproben mit mehr oder weniger deutlicher Schichtung. Hier liegt das Barium, vermutlich bedingt durch adsorptive Bindung an tonig-mergeligen Bestandteilen, angereichert vor. In den Gesteinsproben der Reichenhall-Formation reichen die Bariumgehalte von 45 bis 192 mg/kg, wobei eine Messung unter der Bestimmungsgrenze bleibt. Die Ton-Gips-Breccie aus der Salzbohrung Rei 4 (RH2) markiert dabei den relativ hohen Maximalwert des Probenkollektivs. Da aus dieser Probe auch größere Mengen Steinsalz mit dem Eluat gelöst wurden, drängt sich ein Vergleich mit der von Engelhardt (1936) festgestellten Bariumanreicherung in Salztonen auf. In der Raibl-Formation bewegen sich die Bariumgehalte bei neun Proben in einer Spannweite zwischen 52 und 184 mg/kg (Median 69 mg/kg). Hierunter fallen alle Proben mit mineralogisch nachgewiesenen Anhydritgehalten sowie die als S-mob typisierten Rekristallisationen („Spaltengipse“) in brecciierten Dolomitgesteinen. Es ist wahrscheinlich, dass die erhöhten Bariumgehalte anteilig auf die dolomitischen Gemengteile, die mit einer Ausnahme in allen Gesteinsproben nachgewiesen sind, zurückgehen. Der gipsfreie dolomitische Mergel aus dem Haselgebirge (H8) enthält mit 630 mg/kg wesentlich höhere Bariumgehalte, was wiederum auf die bevorzugte adsorptive Bindung des Kations an Detritus hinweist.

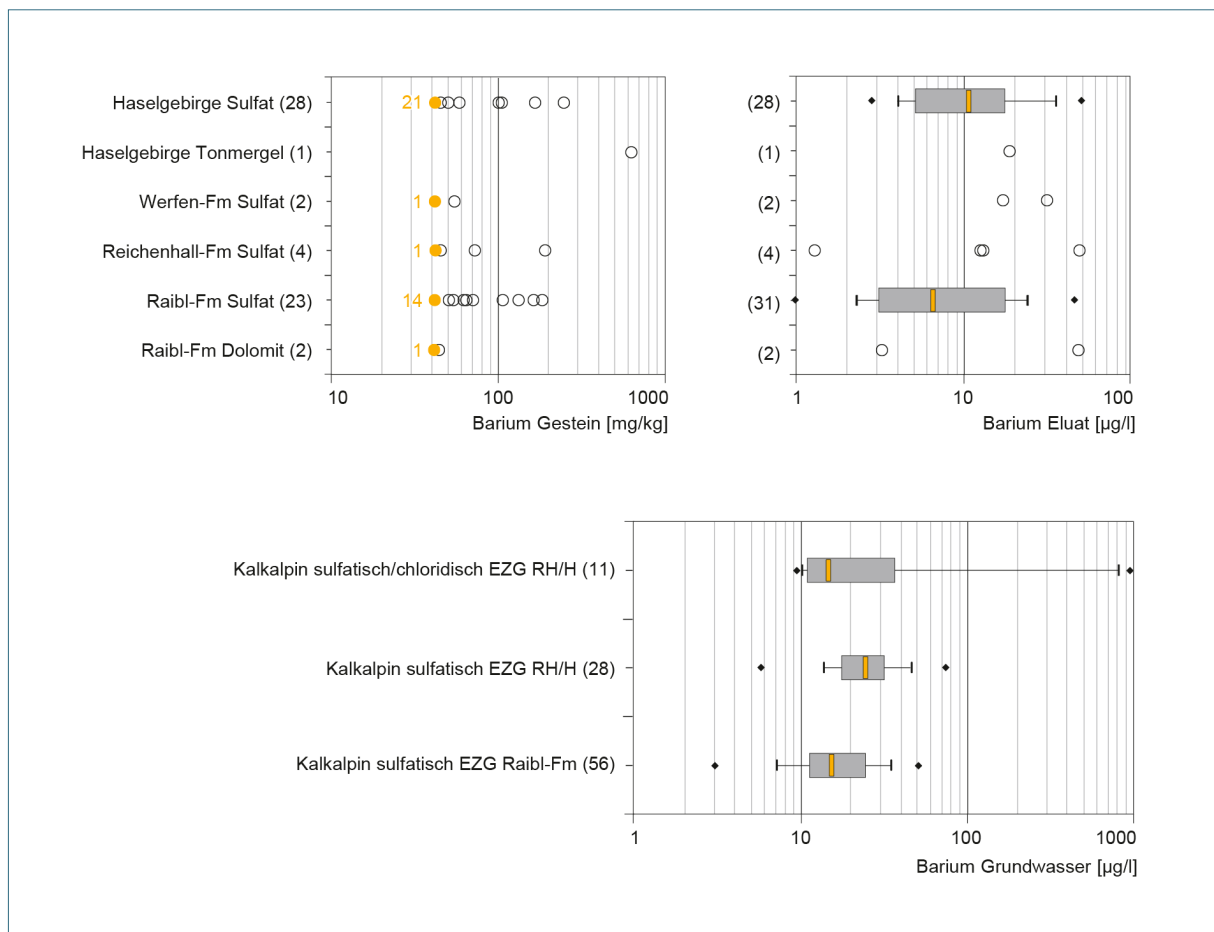


Abb. 6-10: Bariumgehalte im Gestein, Eluat und in ausgewählten evaporitisch beeinflussten Grundwässern. Im Boxplot Gestein ist die Anzahl der Werte < NWG in Orange dargestellt. EZG: Einzugsgebiet; RH: Reichenhall-Formation; H: Haselgebirge

In den Eluaten wurde Barium in allen untersuchten Proben nachgewiesen (siehe Abb. 6-10). Nach den Angaben von Merkel & Sperling (1996) sollte die Löslichkeit und damit die maximale Bariumkonzentration im Eluat bei Anwesenheit von „Gips“ und einer relativ geringen Abhängigkeit vom herrschenden CO_2 -Partialdruck deutlich unter der von Baryt bleiben. Die maximale Konzentration im Eluat läge nach Darstellung der Autoren demnach bei etwa 270 $\mu\text{g/l}$ Barium, die hier nicht annähernd erreicht wird. Es wurden Werte in einer Spannweite von 2,9 bis 49,4 $\mu\text{g/l}$ (Median 10,7 $\mu\text{g/l}$) für die Proben aus dem Haselgebirge und von 2,0 bis 45,6 $\mu\text{g/l}$ Barium (Median 8,0 $\mu\text{g/l}$) für die Proben aus der Raibl-Formation ermittelt. Die Eluate der Proben aus der Reichenhall-Formation weisen mit 12,5 bis 48,6 $\mu\text{g/l}$ Barium eine relativ hohe Spannweite auf. Den Maximalwert erreicht dabei, wie schon beim Gestein, die Ton-Gips-Breccie aus der Salzbohrung Rei 4 (RH2), den Minimalwert der dolomitische Anhydrit aus der Salzbohrung Rei 6 (RH4). Das Eluat des gipsfreien dolomitischen Mergels aus dem Haselgebirge (H8) enthält mit einer insgesamt geringen Mineralisierung, trotz des im Gesamtkollektiv höchsten Gesteinswertes von 630 g/kg Barium, nur 18,5 $\mu\text{g/l}$ im Eluat. Sollte das Barium hier vorwiegend sorptiv gebundenen sein, konnte infolge der Elution offensichtlich nur ein geringer Anteil desorbiert werden. Die rekristallisierten Spaltenfüllungen (S-mob, rein weiß, meist zuckerkörnig) und die sekundären Bildungen (Fasergipse und Marienglas, S-sek) zeigen im Trend niedrige Bariumgehalte sowohl in den Gesteinen als auch im Eluat.

Möglicherweise erfolgt während der Mobilisation beziehungsweise der Auflösung der Primärsulfate aufgrund der niedrigen Löslichkeit von Bariummineralen bei Anwesenheit von Gips eine Verarmung von Barium im „Sekundärsulfat“. Dabei ist als begrenzende Mineralphase wahrscheinlich Baryt maßgeblich.

Wie die Auswahl in Abb. 6-10 zeigt, sind die Bariumgehalte in den von der Raibl-Formation beeinflussten Grundwässern im Median etwa 2-fach höher als die der korrespondierenden Eluate, die mit dem Haselgebirge im Zusammenhang stehen sogar 2,5-fach. Dies legt analog zu der eingangs erwähnten Anreicherung von Barium durch Adsorption nahe, dass das Auftreten von höheren Bariumkonzentrationen in sulfatischen Grundwässern im Wesentlichen an den Aufschluss tonig-mergeliger und/oder dolomitischer Bestandteile im Sulfat beziehungsweise im Grundwasserleiter gebunden ist. Bereits die Grundwässer aus tonmergelreichen Abfolgen des Helvetikum und Flysch führen im Durchschnitt vergleichbare und sogar höhere Bariumgehalte. Einen ähnlichen Effekt vermitteln die tendenziell höheren Bariumgehalte im Eluat und Gestein des tonmergelreichen Haselgebirges gegenüber der Raibl-Formation. Dieser Trend wird im Prinzip auch im Grundwasser abgebildet.

Innerhalb des Kalkalpins erscheint die Differenzierung zwischen salinar beeinflussten und karbonatischen Wässern mit Hilfe der Bariumkonzentration möglich. Sobald die Karbonatwässer in tonmergelreichen Folgen (z. B. Kössen-Formation oder Partnach-Formation) zirkulieren oder mit ihnen in Kontakt stehen wird eine Differenzierung aber generell erschwert, da unter diesen Voraussetzungen beide Grundwassertypen einen vergleichbaren Konzentrationsbereich für Barium abdecken (Kus et al. 2015).

6.3.3 Rubidium

Rubidium tritt primär als „getarntes Gastelement“ auf Kaliumgitterplätzen von Alkalifeldspäten und Glimmern auf. Es bildet wegen seines geringen Gehaltes im Meerwasser keine eigenen Minerale sondern vertritt lediglich als Spurenelement das Kalium diadoch in Kaliummineralien der Salinarabfolge (Kühn 1972). Während der Eindunstung von Meerwasser steigt der Rubidiumgehalt in der Mutterlösung zunächst an. Bei beginnender Halitsättigung beträgt die Rubidiumkonzentration 1,0 mg/l (Schramm 2009). Nach Bohn (2013) wird Rubidium im weiteren Verlauf mit der Ausscheidung von Kaliumchloriden (insbesondere Carnallit) größtenteils aus der Lösung entfernt. Für Karbonate führt Mattheß (1994) in einer Zusammenstellung Gehalte von 46, Faure (1991) jedoch nur 3 mg/kg an. Linhardt & Zarbok (2005) geben als Mediane für Karbonate aus dem Mittleren Muschelkalk 110 mg/kg (Mergel), 26 mg/kg (Kalke) und 0,42 mg/kg (Dolomite) und für Gips 17 mg/kg Rubidium an.

Die Rubidiumgehalte der hier untersuchten Sulfatgesteine liegen bei 73 % der Proben unter der Bestimmungsgrenze von 8 mg/kg. Eine Untersuchung von statistisch signifikanten Populationen wird damit erschwert. Immerhin 11 Proben aus dem Haselgebirge zeigen für Rubidium Werte in einer Spannbreite von 9 bis 98 mg/kg (siehe Abb. 6-11). Der daraus berechnete Medianwert von 16 mg/kg stimmt gut mit dem für Gips ermittelten Wert von Linhardt & Zarbok (2004) überein. Darunter sind alle drei Fasergipse (S-sek) und ansonsten der Gesteinstyp S-sed vertreten. Hier dürfte ein Zusammenhang mit tonig-mergeligen Gemengteilen bestehen, die sowohl in den Fasergipsproben als Kluftgesteinsreste als auch in den Gipsen beziehungsweise Anhydriten mit Schichtung als Zwischenmittel noch vorhanden sind. So wurden im gipsfreien dolomitischen Tonmergel aus dem Haselgebirge (H8) ebenso 16 mg/kg Rubidium nachgewiesen.

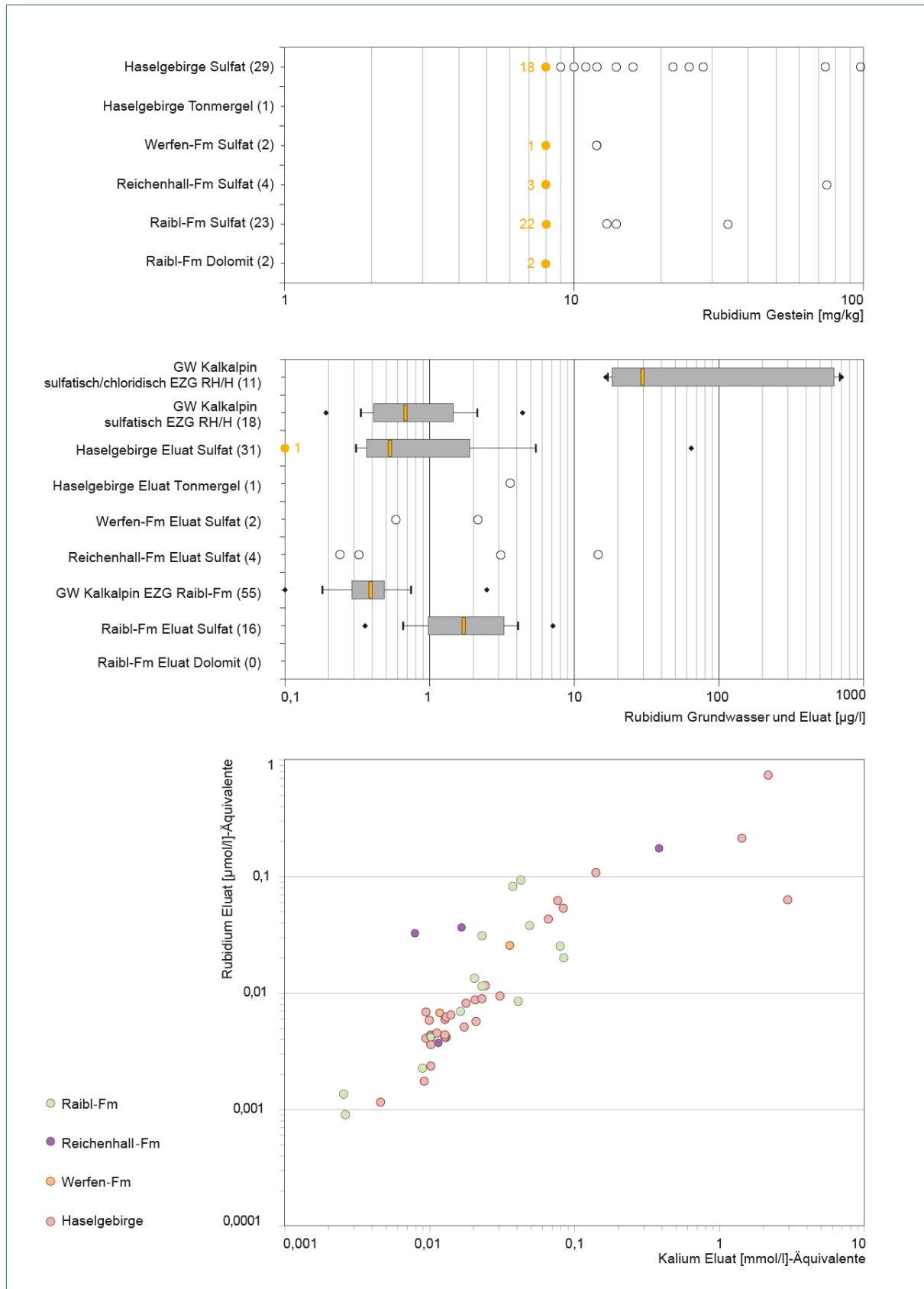


Abb. 6-11: Oben und Mitte: Rubidiumgehalte im Gestein, Eluat und in ausgewählten evaporitisch beeinflussten Grundwässern. Im Boxplot Gestein ist die Anzahl der Werte < NWG in Orange dargestellt. Unten: Beziehung Rubidium/Kalium im Eluat. GW: Grundwasser; EZG: Einzugsgebiet; RH: Reichenhall-Formation; H: Haselgebirge

Der Rubidiumgehalt in der als S-mob typisierten Gesteinsprobe aus der Kernbohrung in Bayerisch Gmain (H7-1) geht vermutlich mit dem mineralogisch festgestellten Anteil von 5 Gew.-% Kalifeldspat einher. Das Probenkollektiv der Raibl-Formation liefert mit Rubidiumgehalten von 13 bis 23 mg/kg insgesamt nur 3 Proben größer der Bestimmungsgrenze. Darunter ist ein anhydrithaltiger Kern aus der Bohrung Vorderriss (S-sed, R7-1) und der Bändergips aus dem Stinkergraben (S-sed, R12). Hier gilt parallel zur obigen Ausführung der Hinweis auf das Vorhandensein tonig-mergeliger Zwischenmittel. Zudem ist in der Probe R7-1 3 Gew.-% Kalifeldspat enthalten. Die Rubidiumgehalte der beiden Dolomite aus der Raibl-Formation liegen jeweils unter der Bestimmungsgrenze. Die schon mehrfach auffällige Ton-Gips-Breccie aus der Reichenhall-Formation (RH2) erreicht mit 75 mg/kg einen relativ hohen Rubidiumwert. Bei den restlichen drei Proben dieser Formation liegen alle Messungen unter der Bestimmungsgrenze von Rubidium.

Rubidium wurde in den Eluaten der ersten Probencharge nicht bestimmt. Deshalb liegen für die Raibl-Formation nur 9 Werte vor. Die Proben aus dem Haselgebirge zeigen Rubidiumgehalte in einer Spannweite von 0,1 bis 63,8 µg/l (Median 0,5 µg/l), aus der Raibl-Fm von 0,4 bis 7,1 µg/l (Median 1,7 µg/l). Bei den Haselgebirgsproben setzt sich eine Gruppe von 8 Eluaten mit einem Konzentrationssprung von 0,9 auf 2,8 µg/l minimal um den Faktor 3 von der restlichen Gruppe ab. Dabei handelt es sich zum einen um einen Fasergips (S-sek) und einen Gips des Typs S-sed aus dem Aufschluss Wimbach oberhalb der Klamm (Lokalität H15). Hier besteht die Annahme, dass Rubidium aus den im Material vorhandenen tonig-mergeligen Bestandteilen durch Ionentausch in Lösung ging. Zum anderen liefern die anhydrithaltige Probe aus der Endteufe der Bohrung Bayerisch Gmain (H7-2) und alle Proben aus dem Salzbergwerk Berchtesgaden höhere Rubidiumgehalte im Eluat, letztere auch in der Größenordnung des gemessenen Maximalwertes. Die sprunghafte Konzentrationserhöhung kann hier anteilig auf die mineralogisch festgestellten Illite und Kalifeldspäte sowie auf die Lösung kaliumhaltiger Begleitsalze zurückgeführt werden. Drei Proben aus der Reichenhall-Formation lassen sich mit 2,8 bis 15 µg/l in diese Gruppe zwanglos eingliedern. Dabei markiert die Ton-Gips-Breccie (RH2) einmal mehr den Maximalwert und unterstreicht ihre Tonmergel- und Salzführung. Trotz der reduzierten Anzahl von Rubidium-Daten zeigen die Proben aus der Raibl-Formation in ihrer Verteilung tendenziell höhere Werte, der Median ist in etwa dreifach so hoch im Vergleich zum Haselgebirge wobei dessen Höchstwerte von 18 und 62 µg/l allerdings nicht annähernd erreicht werden. Konzentrationen größer 1 µg/l finden sich ausschließlich in den Proben mit mineralogisch nachgewiesenen Anteilen von Kalifeldspat und/oder Tonmineralen in der Größenordnung von 1 bis 6 Gew.-%. Wie in dem doppelt logarithmischen Diagramm in Abb. 6-11 dargestellt, deuten Rubidium und Kalium einen linearen Zusammenhang an, was letztendlich das geochemische Verhalten des Rubidiums als diadocher Kaliumersatz in diversen Mineralien unterstreicht. Ausreißer bereinigt berechnet sich demnach für die Rubidium-Kalium-Beziehung der Haselgebirgs-Eluate mit 89 % ein hohes und für die Eluate der Raibl-Formation mit 43 % ein mittleres Bestimmtheitsmaß. Die Eluate der Werfen- und Reichenhall-Formation folgen diesem Trend.

Innerhalb des Kalkalpins sind die Rubidiumgehalte sulfatischer Grundwässer im Trend 1,5- bis 3-fach höher als die karbonatischer Grundwässer. Die durchschnittlichen Eluatwerte der Haselgebirgsproben liegen etwas unter dem Niveau der entsprechenden Grundwässer, die der Raibl-Formation jedoch wesentlich höher. Die Unterschiede sind im Wesentlichen auf die Versuchsanordnung zur Eluatgewinnung zurückzuführen, wo einmal mehr, einmal weniger tonig-mergelige Substanz direkt aufgeschlossen und das darin substituierte Rubidium mobilisiert wird. Die vergleichsweise hohen Rubidiumgehalte in den sulfatisch-chloridischen Haselgebirgsgrundwässern wurden nur in zwei Eluatproben aus dem Salzbergwerk Berchtesgaden annähernd abgebildet. Offensichtlich liegt im Einzugsbereich der jeweiligen Grundwasseraufschlüsse eine deutlich höhere Verfügbarkeit kaliumhaltiger Begleitsalze (Polyhalit) vor.

Dies lässt sich analog, wenn auch nicht so deutlich, bei den sulfatischen Haselgebirgswässern vermuten. Die Unterschiede der Rubidiumgehalte zwischen den Formationen sind zwar statistisch zu erkennen aber für eine konkrete Differenzierung wegen weitreichender Überschneidungen nur bedingt anwendbar. Innerhalb des chloridisch-sulfatischen Typs hingegen sind über die Gesamtheit der alpinen Grundwässer deutlich hinausgehende Rubidiumkonzentrationen charakteristisch. So können die Wässer, die diesen Typ vertreten, eventuell über das Rubidium als Mischwasserkomponente im Grundwasser identifiziert werden. Insgesamt lässt sich schlussfolgern, dass für das Vorkommen von Rubidium im Grundwasser auch Sulfatvorkommen eine Rolle spielen können, wobei signifikante Konzentrationen sehr stark von tonig-mergeligen Begleitgesteinen und im Berchtesgadener Raum zusätzlich von kaliumhaltigen Begleitsalzen ausgehen. In der Zusammenschau kann die Rubidiumkonzentration nur innerhalb des Kalkalpins zur näheren Identifikation sulfatischer Wässer Hilfestellung geben, da die Grundwässer in den Teilräumen Faltenmolasse, Flysch-Helvetikumzone und nach Kus et al. 2015 auch im alpinen Quartär ein ähnliches Konzentrationsspektrum abdecken.

6.3.4 Lithium

Lithium reichert sich im salinaren Umfeld während der progressiven Präzipitation in den Mutterlösungen an. Mit einem Ausgangsgehalt von 0,17 bis 0,19 mg/l ergibt sich bis zur Kristallisation von Bischofit etwa die hundertfache (17 bis 19 mg/l) Konzentration in der Lösung. Bei beginnender Bildung von Carnallit finden sich 12 oder 14 mg/l Lithium in der Salzlösung (Bohn 2013). Diese Anreicherung von Lithium genügt jedoch hier weder zur Bildung eigenständiger Lithium-Mineralen noch ist ein diadocher Einbau in Salzminerale aufgrund des geringen Ionenradius von Lithium möglich (Seifert et al. 1999 in: Bohn 2013). Nach Schmidt (2017) kann im hochsalinaren Umfeld dagegen bei der großtechnischen Gewinnung von Lithium dieses anstelle von Magnesium im auskristallisierten Mineral Bischofit eingebaut und damit der Sole entzogen werden. Nach Moore (1960: in Schauburger 1986) wird Lithium in Salzlagerstätten an Salztonen gebunden. Ohrdorf (1968) weist z. B. im Roten Salzton der Zechsteinfolge zwischen 47 und 91 mg/kg nach. Ähnlich hohe Werte findet Horstmann (1957) in Tonmineralen (Kaolinit). Linhardt und Zarbok (2005) führen Mediane für Ton- und Mergelsteine aus der nordbayerischen Trias zwischen 13 bis 105 mg/kg an, für ein Gipsgestein aus dem Mittleren Muschelkalk ermitteln sie 29 mg/kg Lithium. Reine Karbonate aus den Triasabfolgen enthalten mittlere Lithiumgehalte von 10 bis 38 mg/kg.

Für die hier untersuchten Gesteinsproben liegen keine Lithiumgehalte vor. Übereinstimmend mit Rubidium wurde Lithium in den Eluaten der ersten Probencharge nicht bestimmt, weshalb für die Raibl-Formation nur 16 Werte vorliegen. Die Lithiumgehalte verteilen sich ähnlich wie die des Rubidiums, hinsichtlich der Stoffmengen übersteigen sie die Rubidiumkonzentrationen jedoch in der Regel um das Mehrfache. Gründe hierfür sind, dass Lithium einerseits häufiger als Rubidium vorkommt und andererseits es beim Ionentausch eine wesentliche schwächere Bindungsneigung hat (Mattheß, 1994). Somit wird Lithium leichter ausgetauscht und verbleibt als sehr bewegliches Kation meist ohne weitere Festlegung an einem vorhandenen, potentiellen Bindungspartner in der Lösung. Die Eluatproben aus dem Haselgebirge zeigen Lithiumgehalte in einer Spannweite von 0,2 bis 95,1 µg/l (Median 1,0 µg/l), aus der Raibl-Formation von 0,2 bis 17,6 µg/l (Median 1,5 µg/l). Damit sind die Lithiumgehalte der Proben aus der Raibl-Formation, wie schon beim Rubidium beobachtet, etwas höher als im Haselgebirge. Analog zum Rubidium wurde allerdings der Maximalwert im Anhydrit aus dem Salzbergwerk Berchtesgaden (H5-3) gemessen. Der hohe Gehalt beider Spurenelemente geht dabei überwiegend auf Illit zurück, der mit 12 Gew.-% prominent im untersuchten Gestein vertreten ist und mit seiner relativ hohen Adsorptionsfähigkeit als „Kationensammler“ wirken kann (Scheffer & Schachtschabel 1989).

Die wenigen Eluatproben der Reichenhall- und Werfen-Formation liegen jeweils um oder unter den genannten Medianwerten von 1 bis 1,5 µg/l, wobei wiederum die Ton-Gips-Breccie aus der Bohrung Rei 4 (RH2) mit 19 µg/l den Maximalwert aufweist. Die bereits beim Rubidium auffälligen Gruppen mit höheren Konzentrationen zeigen sich auch beim Lithium, der Konzentrationsprung ist jedoch weniger ausgeprägt.

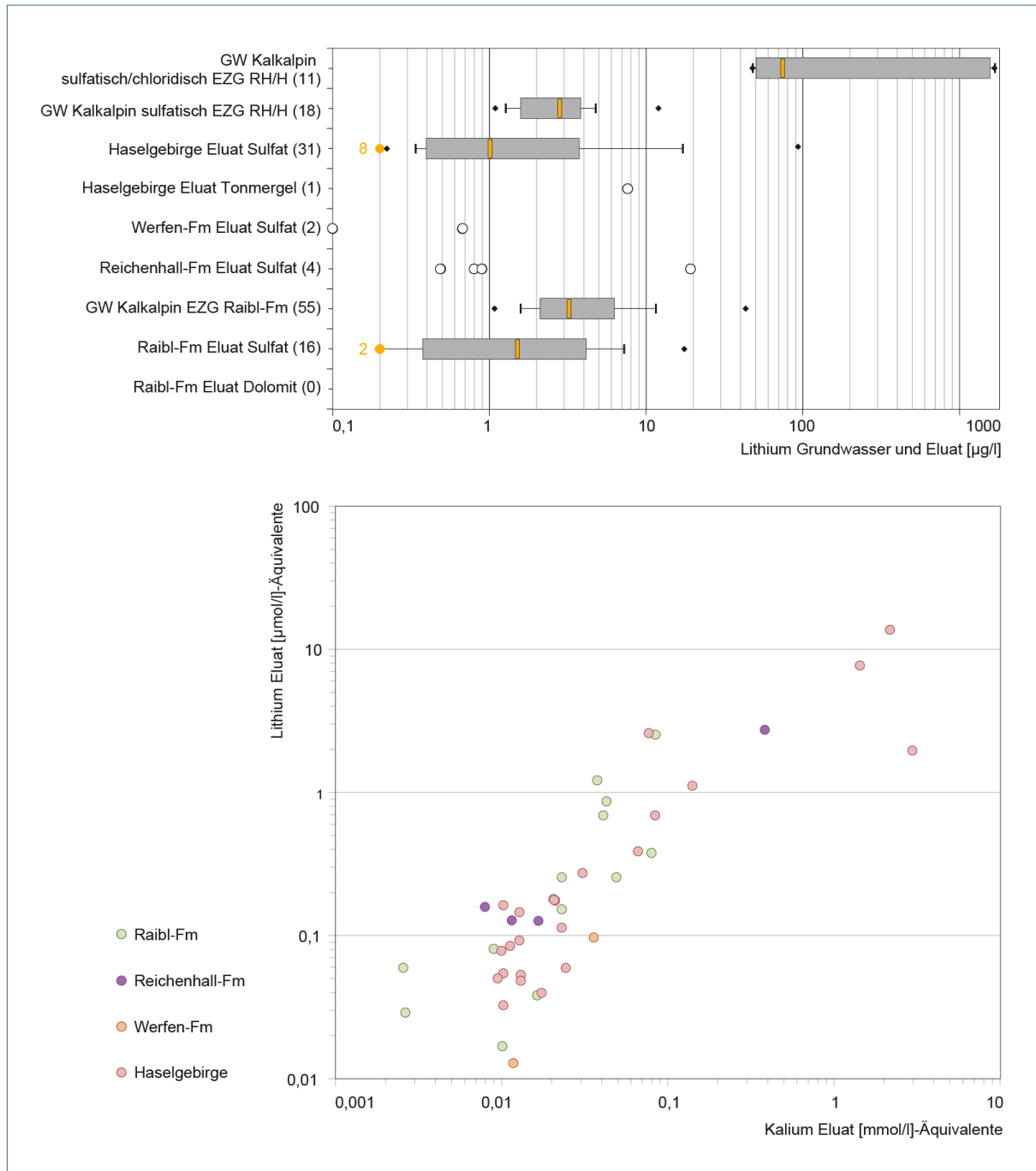


Abb. 6-12: Oben: Lithiumgehalte im Eluat und in ausgewählten evaporitisch beeinflussten Grundwässern (die Anzahl der Werte < NWG ist in Orange dargestellt). Unten: Beziehung Lithium/Kalium im Eluat. GW: Grundwasser; EZG: Einzugsgebiet; RH: Reichenhall-Formation; H: Haselgebirge

Im Vergleich alpiner Grundwässer zeigt Lithium eine ähnliche Verteilung wie Rubidium, allerdings sind die Konzentrationen bis zu einer 10er-Potenz höher und die Unterschiede zwischen sulfatischen und kalk- beziehungsweise dolomitbetonten Wässern im Kalkalpin ausgeprägter (siehe Abb. 6-7). Dies mag durch die Häufigkeit und chemisch höhere Mobilität des Lithiums begründet sein obschon sich dabei aber auch eine Anreicherung von Lithium in evaporitischen Abfolgen andeutet. In den Eluaten liegen die durchschnittlichen Lithiumkonzentrationen für die untersuchten Sulfate bei einer größeren Streuung allerdings um das 2 bis 3-fache niedriger als in den zugehörigen sulfatischen Grundwässern. Die Lithiumgehalte der chloridisch-sulfatischen Haselgebirgswässer werden sogar um zwei 10er-Potenzen unterschritten. Demgegenüber weist das Eluat des gipsfreien Tonmergels aus dem Haselgebirge beziehungsweise der Reichenhall-Formation mit 8 µg/l einen relativ hohen Wert auf. Da bei den Eluaten zusätzlich ein linearer Zusammenhang zwischen Kalium und Lithium zu bestehen scheint (siehe Abb. 6-12), muss eine Abhängigkeit der Lithiumkonzentrationen von kaliumhaltigen, im Zirkulationsbereich der Wässer aufgeschlossenen Tonmineralen ausgegangen werden.

Des Weiteren und in wesentlich größerem Ausmaß beeinflussen chlorid- und kaliumhaltige Sulfatsalze (z. B. Polyhalit) die Lithiumkonzentration im Grundwasser, was auch die Eluate mit höherer Chlorid- und Sulfatfracht belegen (z. B. H5-1, H5-3, H7-2, RH2, R7-3). Das Lithium kann somit unter ähnlichen Annahmen wie beim Rubidium auf evaporitisch beeinflusste Wässer innerhalb des Kalkalpins hinweisen. Eine Differenzierung gegenüber Grundwässern aus dem Flysch und Helvetikum über die Lithiumgehalte scheidet aufgrund vergleichbarer Wertespektren aus. Eine Ausnahme stellen die chloridisch-sulfatischen Wässer aus dem Haselgebirge dar, die sich mit durchschnittlich 10-fach höheren, vorwiegend auf Chloride und kaliumhaltige Sulfatsalze basierenden Lithiumkonzentrationen hervorheben. Sie tragen eine deutliche Lithium-Signatur gegenüber anderen alpinen Grundwässern. Die Identifikation solcher evaporitischer Komponenten in Mischwässern können mit dem Lithiumgehalt zusätzlich erleichtert beziehungsweise abgesichert werden.

7 Isotopenchemische Marker

Zur wesentlichen stofflichen Charakterisierung der Evaporite im Hinblick auf mögliche Marker im Grundwasser eignet sich im Besonderen die Untersuchung der stabilen Isotope am Evaporitsulfat. Die Laugung evaporitischer Sulfate und der damit verbundene Stoffeintrag ins Grundwasser kann mit der gemessenen Isotopensignatur des Grundwassersulfats erfahrungsgemäß erkannt und unter Kenntnis der regionalen Geologie häufig auch stratigraphisch zugeordnet werden. Vor allem der Einfluss mariner Evaporite auf die Grundwasserbeschaffenheit kann auf diese Weise untersucht werden, da ihre isotopische Differenzierbarkeit auf einer seit dem Phanerozoikum weltweit korrelierbaren Änderung des $\delta^{34}\text{S}$ -Wertes im Meerwasser beruht (Claypool et al. 1980).

Massenspektrometrisch wird das Verhältnis der Schwefelisotope ^{34}S und ^{32}S ermittelt, da sie mit 4,21 % und 95,02 % am häufigsten auftreten (Hoefs 1997). Die zusätzliche Bestimmung des Verhältnisses $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ am Sulfat ermöglicht eine weitere Differenzierung der Sulfatquellen und erlaubt die Kontrolle von im Schwefelkreislauf ablaufenden Redoxreaktionen (Schneider et al. 2003). Eine nähere Bestimmung der beteiligten Schwefelspezies im Grundwassersulfat ist gelegentlich möglich. Die Isotopenverhältnisse werden als Abweichung gegenüber einem Standard nach folgender Beziehung in der δ -Notation angegeben:

$$\delta^{34}\text{S} \text{ bzw. } \delta^{18}\text{O} = \left(\frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1000 \text{ [‰]}$$

mit $R = ^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ beziehungsweise $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ von Probe und Standard.

Als Bezugsstandard werden für die Isotopenverhältnisse des Schwefels der VCDT-Canon-Diabol-Troilit und des Sauerstoffs üblicherweise der VSMOW verwendet.

7.1 Literaturüberblick zu Isotopen am Evaporitsulfat

Die aus der Literatur verfügbaren Isotopendaten gewähren einen guten Überblick der zu erwartenden Isotopensignaturen alpiner Evaporitsulfate. Für eine statistische Betrachtung wurden zu den in Bayern auftretenden Sulfatvorkommen stratigraphisch „äquivalente“ Formationen mit insgesamt 99 $\delta^{34}\text{S}$ -Werten recherchiert, davon liegen für 20 Messungen zusätzlich $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für den Sauerstoff vor. Zum Evaporitsulfat der Raibl-Formation sind nach dem Ergebnis dieser Literaturstudie bislang keine Isotopendaten zum Sulfatsauerstoff verfügbar. Die berücksichtigten Werte entstammen im Wesentlichen den Untersuchungen und Zusammenstellungen von Klaus & Pak (1974), Pak & Schaubberger (1981), Spötl (1988b), Spötl & Pak (1996), Lein et al. (2014), Göttinger et al. (2001) und Bojar et al. (2018). Es handelt sich hierbei mit wenigen Ausnahmen um kalkalpine Evaporitvorkommen in Österreich. Zur Ergänzung der Datengrundlage erfolgte eine Datenrecherche im erweiterten Umgriff der Nördlichen Kalkalpen. Mit den Arbeiten von Longinelli & Flora (2007), Cortecchi et al. (1981) und Boschetti et al. (2011) steht gut dokumentiertes Datenmaterial für den stratigraphischen Abschnitt des Oberperms (überwiegend Bellerophon-Formation) der Südalpen sowie der Obertrias der Süd-, West- und Zentralalpen und des Apennins (Burano-Formation) zur Verfügung. Um die Lücke der wenigen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aus der Obertrias weiter zu schließen, wurden zusätzlich Isotopenpaare des Evaporitsulfats aus dem Germanischen Fazies-Bereich berücksichtigt. Dabei sind in erster Linie die Untersuchungen von Pearson et al. (1991) und Rick (1990) aus der Nordschweiz zum „Gipskeuper“ und Muschelkalk sowie Graf et al. (1994) aus Baden-Württemberg zum „Gipskeuper“ und Mittleren Muschelkalk zu nennen. Die Arbeiten enthalten auch formationsspezifische Isotopendaten zum Grundwassersulfat, die zum Vergleich ebenfalls in die vorliegende Betrachtung eingebunden sind.

Umfangreiche $\delta^{34}\text{S}$ -Daten zum Oberperm (Zechstein) und einige zum Muschelkalk und Gipskeuper liefert die für deutsche Evaporite geltende Pionierarbeit von Nielsen und Ricke (1964). Ergiebig zeigt sich auch die Arbeit von Peryt et al. (2010) zum Zechstein Westpolens mit zahlreichen Isotopenpaaren vom Sulfat der Anhydrite und Dolomite (Anhydritzement und-knoten). Die Daten von Fanlo & Ayora (1998) aus dem Lorraine Becken komplettieren das Obertrias-Kollektiv der Germanischen Fazies.

Ergebnis der Literaturstudie

Die Zusammenstellung in Abb. 7-1 zeigt ein Bild gut differenzierbarer $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen der Perm- und Triasevaporite sowohl in den tethyalen als auch in den nördlich angrenzenden Faziesräumen. Wie bereits Nielsen & Ricke (1964) feststellten, lassen sich die oberpermischen deutlich von den triassischen Bildungen abgrenzen. Den extremen Sprung von etwa 11 ‰ im Oberperm auf etwa 25 ‰ im Mittel in der Untertrias ist ein global beobachtetes Phänomen, das u. a. Holser (1977) als katastrophales chemisches Event in der Geschichte des Ozeans bezeichnet. Er führt diesen Effekt auf tiefe, an schwerem Sulfat angereicherte Solen zurück, die in upwelling-Zonen aufsteigen und sich schließlich mit dem Meerwasser vermischen.

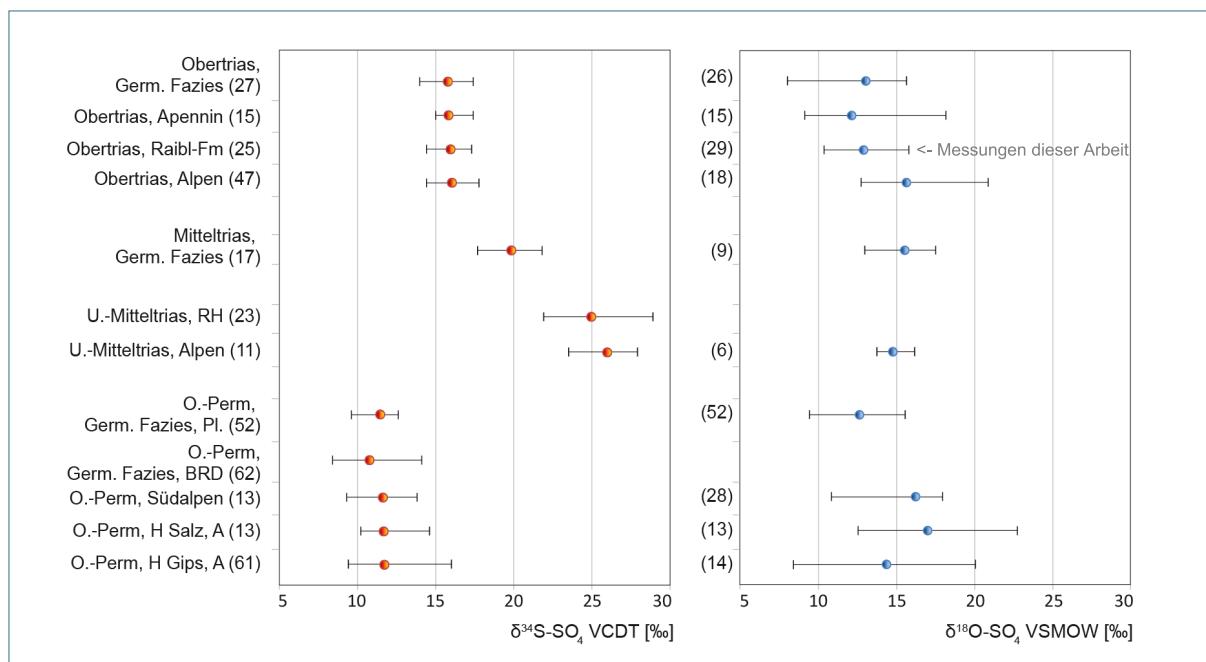


Abb. 7-1: Spannweiten (Min – Mittelwert – Max) der Isotopenverhältnisse am Sulfat diverser mariner Evaporite nach Literaturangaben (siehe Text); (xy): Anzahl Werte; RH: Reichenhall-Formation; H: Haselgebirge

Die Anreicherung von schwerem Schwefel geht einher mit Perioden markanten Sauerstoffmangels in der Tiefsee (Longinelli & Flora 2007). Obwohl die hier dargestellten stratigraphischen Abschnitte mit ihren einzelnen Formationen zum Teil deutliche Spannweiten in ihren $\delta^{34}\text{S}$ -Werten aufweisen, zeigen sie keine oder nur im Bereich ihrer Extrema geringfügige Überlappung (siehe Abb. 7-1). Das Histogramm in Abb. 7-2 mit der $\delta^{34}\text{S}$ -Verteilung kalkalpiner Evaporite vermittelt ebenso einen nur marginalen Überlappungsbereich bei etwa 15 ‰ zwischen dem Oberperm und der Obertrias. Die mit schweren Schwefelisotopen angereicherte Unter-Mitteltrias setzt sich mit einem $\delta^{34}\text{S}$ von 22 bis 29 ‰ hiervon deutlich ab.

Die im germanischen Becken weit verbreiteten Evaporite in der Mitteltrias (Mittlerer bis oberer Muschelkalk) haben im Hinblick auf ihre Isotopensignaturen offensichtlich keinen äquivalenten Vertreter in der alpinen Trias der Nördlichen Kalkalpen. Der $\delta^{34}\text{S}$ -Wertebereich der Mitteltrias in germanischer Fazies (17,67 bis 21,8 ‰) füllt damit mehr oder weniger exakt die Lücke zwischen dem Maximum der Raibl-Formation (17,21 ‰) und dem Minimum der Reichenhall-Formation (21,9 ‰). Weiterhin auffällig ist die geringe Spreizung der $\delta^{34}\text{S}$ -Werte aller hier dargestellten Obertrias-Evaporite, deren Minima und Maxima trotz paläogeographischer und fazieller Unterschiede nur weniger als 2 ‰ vom gemeinsamen Mittelwert (15,9 ‰) abweichen.

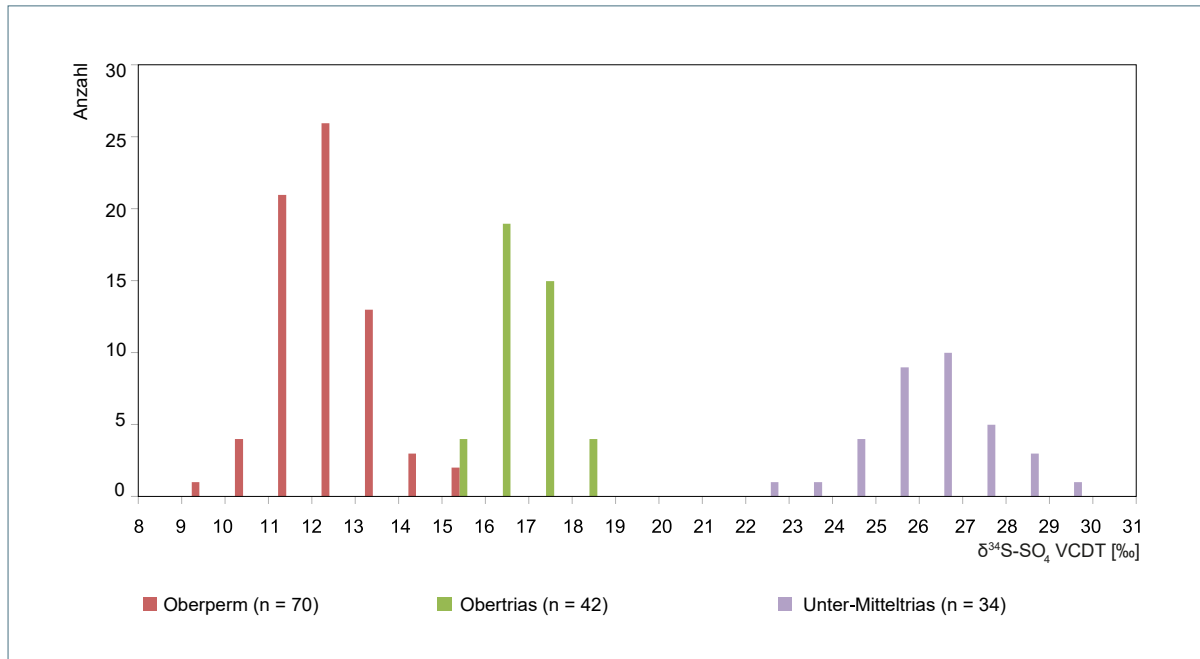


Abb. 7-2: Verteilung von $\delta^{34}\text{S}$ am Sulfat alpiner Evaporite nach Literaturangaben (siehe Text); n = Anzahl Werte

Mit deutlich größeren Streubreiten, einem durchgängigen Überlappungsbereich zwischen 13,9 und 15,1 ‰ sowie insgesamt stärker variierenden Werten innerhalb der stratigraphischen Abschnitte zeigen die $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen demgegenüber ein wesentlich komplexeres und weniger klares Bild als die des $\delta^{34}\text{S}$. Longinelli et al. (2007) weisen in diesem Zusammenhang auf Unsicherheiten bei der Bestimmung der Isotopen des Sulfatsauerstoffs hin, die bei einem Vergleich von Untersuchungen zum rezenten Meerwassersulfat hinterfragt wurden. Gleichwohl führen sie an, dass der marine Sulfatsauerstoff vielfältiger auf eine größere Anzahl von Einflussfaktoren reagiert als der Schwefel. Nach Boschetti et al. (2011) ist generell der Vergleich von Literaturdaten durch fehlende oder unpräzise Angaben zur analytischen Kalibrierung der Messdaten erschwert. Pearson et al. (1991) haben im Rahmen ihrer Sulfatisotopuntersuchungen mit der Beteiligung verschiedener Labore zur Präparation des Probenmaterials keine systematischen, sondern eher zufällige Abweichungen von 0,75 bis 1,8 ‰ bei etwa der Hälfte ihrer Proben analysiert. Neuere Erkenntnisse weisen zudem auf weitere, natürliche Einflussfaktoren der Schwefel- und Sauerstoffisotopie hin. Obwohl der marine Sulfatsauerstoff während der kinetischen Reaktion des Sulfats bei der Reduktion durch Bakterien (BSR) gegenüber dem Schwefel nur schwach fraktioniert, wurde mittlerweile erkannt, dass in den Zwischenprodukten des Prozesses ein signifikanter und abhängig von der beteiligten Bakterienart verschieden starker Isotopentausch mit dem Wasser stattfindet (Mangalo 2008, Newton et al. 2004). Man geht davon aus, dass durch Reoxidation dieser Phasen zu Sulfat ein Recycling des Restsulfats stattfindet mit einhergehender Änderung der Sauerstoffisotopie.

Die hier verwendeten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zum kalkalpinen Haselgebirge entstammen ausnahmslos der Arbeit von Bojar et al. (2018). Sie sind bezüglich des zu Grunde liegenden Evaporitsulfats sowohl stratigraphisch als auch räumlich dem oberpermischen Haselgebirge in Bayern am nächsten. Nach Aufspaltung in zwei Gruppen zeigt sich, dass das Sulfat im Steinsalz führenden Haselgebirge mit durchschnittlich 17 ‰ wesentlich stärker an ^{18}O angereichert ist als im Gips/Anhydrit betonten Haselgebirge (Mittelwert = 14,3 ‰). Die Streubreite in beiden Gruppen ist mit mehr als 10 ‰ im Vergleich zu den anderen dargestellten Wertebereichen jedoch auffällig hoch. Das $\delta^{18}\text{O}$ des Gesteinssulfats aus dem oberpermischen Zechstein Westpolens (Peryt et al. 2010) hingegen weist bei einer engeren Spannweite von 9,4 bis 15,5 ‰ und einem Durchschnittswert von 12,6 ‰ sichtbar leichtere Signaturen auf. In Anlehnung an Halas & Pluta (2000) beziehen Bojar et al. (2018) diese auffallend positive Verschiebung ihrer gemessenen $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Haselgebirge auf Rekristallisation des Gesteinssulfats bei relativ geringen Temperaturen. Für die Variabilität sehen sie neben der von einigen Autoren (z. B. Fritz et al. 1989) dahingehend interpretierten BSR höchstwahrscheinlich auch einen Isotopentausch mit Solen während längerer Verweilzeiten des gelösten Sulfats, wie z. B. nach Halas & Pluta (2000), verantwortlich.

Die wenigen Daten der Unter-Mitteltrias wurden für die Evaporite der Werfen-Formation und Gracilis-Formation der Südalpen ermittelt (Cortecci et al. 1981). Sie sind mit 14,7 ‰ im Mittel isotopisch etwas leichter als die Evaporite aus der Mitteltrias der Germanischen Fazies (Mittelwert = 15,5 ‰). Die beim Sulfatschwefel erkennbar markante Abnahme des $\delta^{34}\text{S}$ um etwa 5 ‰ von der alpinen Unter-Mitteltrias zur Mitteltrias der Germanischen Fazies ist beim Sulfatsauerstoff nicht erkennbar beziehungsweise tendenziell eher umgekehrt. Der geringe Stichprobenumfang erlaubt letztendlich nur eine grobe Orientierung für mögliche $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dieses stratigraphischen Abschnitts.

Die dargestellten $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Obertrias in den Alpen beziehen sich im Wesentlichen auf evaporitische Ablagerungen und Einschaltungen in mesozoischen Schichtfolgen der West- und Südalpen (Cortecci et al. 1981), der Karnischen Alpen (Longinelli et al. 2007) sowie des zentralalpinen Mesozoikums in Niederösterreich (Bojar et al. 2018). Das in seinen $\delta^{18}\text{O}$ -Werten relativ breit streuende Datenkollektiv vertritt somit mehrere verschiedene, der Obertrias zugeordnete Sedimentfolgen eines großen Bereichs der Alpen. Bei Auftrennung in zwei Gruppen unterscheiden sich die Gipse und Anhydrite des Zentralalpinen Mesozoikums und der Westalpen (16,6 ‰ im Mittel) von den Gipsen in den Südalpen und Karnischen Alpen (14,5 ‰ im Mittel) um etwa 2 ‰ in ihrem $\delta^{18}\text{O}$. Auch hier erscheinen weitergehende Interpretationen aufgrund der kleinen und auf geologisch-tektonisch sehr unterschiedliche Lokalitäten verteilten Populationen grenzwertig. Dennoch lässt sich festhalten, dass sich die $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen der alpinen Obertrias mit durchschnittlich 15,6 ‰ deutlich von den Populationen der Obertrias der Germanischen Fazies (Mittelwert = 13 ‰) und des Apennin (Mittelwert = 12,1 ‰) unterscheiden.

In der Abb. 7-3 sind die recherchierten Isotopenpaare des Sulfats in einem Streudiagramm dargestellt. Die Wertebereiche des $\delta^{34}\text{S}$ zeigen zwischen Oberperm, Unter-Mitteltrias und Obertrias keine Überschneidungen. Das Diagramm verdeutlicht wiederholt die wesentlich größeren Streubreiten der $\delta^{18}\text{O}$ -gegenüber den $\delta^{34}\text{S}$ -Werten sowohl in der Gesamtheit als auch nahezu für alle abgebildeten Fallgruppen. Die einzige Ausnahme stellen die Proben vom Gipskeuper aus Baden-Württemberg dar, die mit ihren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in einem engen Intervall von 14,1 bis 15,6 ‰ bleiben. Die im Diagramm konstruierten Felder markieren das Interquantil (0,05–0,95-Quantil) der $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für die Oberperm- und Obertrias-Formationen. Der Interquantilbereich umfasst damit 90 % der jeweiligen Verteilung. Bei einem Vergleich der Felder wird auch hier deutlich, dass die alpinen Formationen durchschnittlich stärker an ^{18}O angereichert sind als die der Germanischen Fazies. Für ^{34}S gilt das jedoch nicht. Die Isotopenpaare der Bellerophon-Formation, Burano-Formation und der Untertrias (Werfen- und Gracilis-Formation) weisen mit Bestimmtheitsmaßen von 83, 69 und 71 % zudem einen hohen linearen Zusammenhang auf. Für die restlichen Fallgruppen kann das nicht festgestellt werden, wenngleich bei den meisten von ihnen ein schwach angedeuteter Trend dahingehend zu erkennen ist.

Wie bereits nach den Diagrammen der Abbildungen 7-1 und 7-3 zu erwarten war, plotten die Isotopenpaare der Werfen- und Gracilis-Formation (Untertrias) relativ abseits und isoliert von den anderen Fallgruppen. Im Hinblick auf das Untersuchungsziel sind noch einige wenige Grundwässer aus Triasformationen der Germanischen Fazies dargestellt, deren Sulfat sich mit den ermittelten Isotopensignaturen auf das Evaporitsulfat des Gipskeuper (Pearson et al. 1991) und des Mittleren Muschelkalk (Graf et al. 1994) zurückführen ließ. Im vorliegenden Diagramm liegen sie mit ihren Isotopensignaturen bis auf eine Ausnahme im dargestellten Interquantil. Dabei sind die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Gipskeuperwässer gegenüber denen des Evaporitsulfats in der Mehrzahl unterdurchschnittlich, die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte verteilen sich hingegen über den gesamten Interquantil-Bereich.

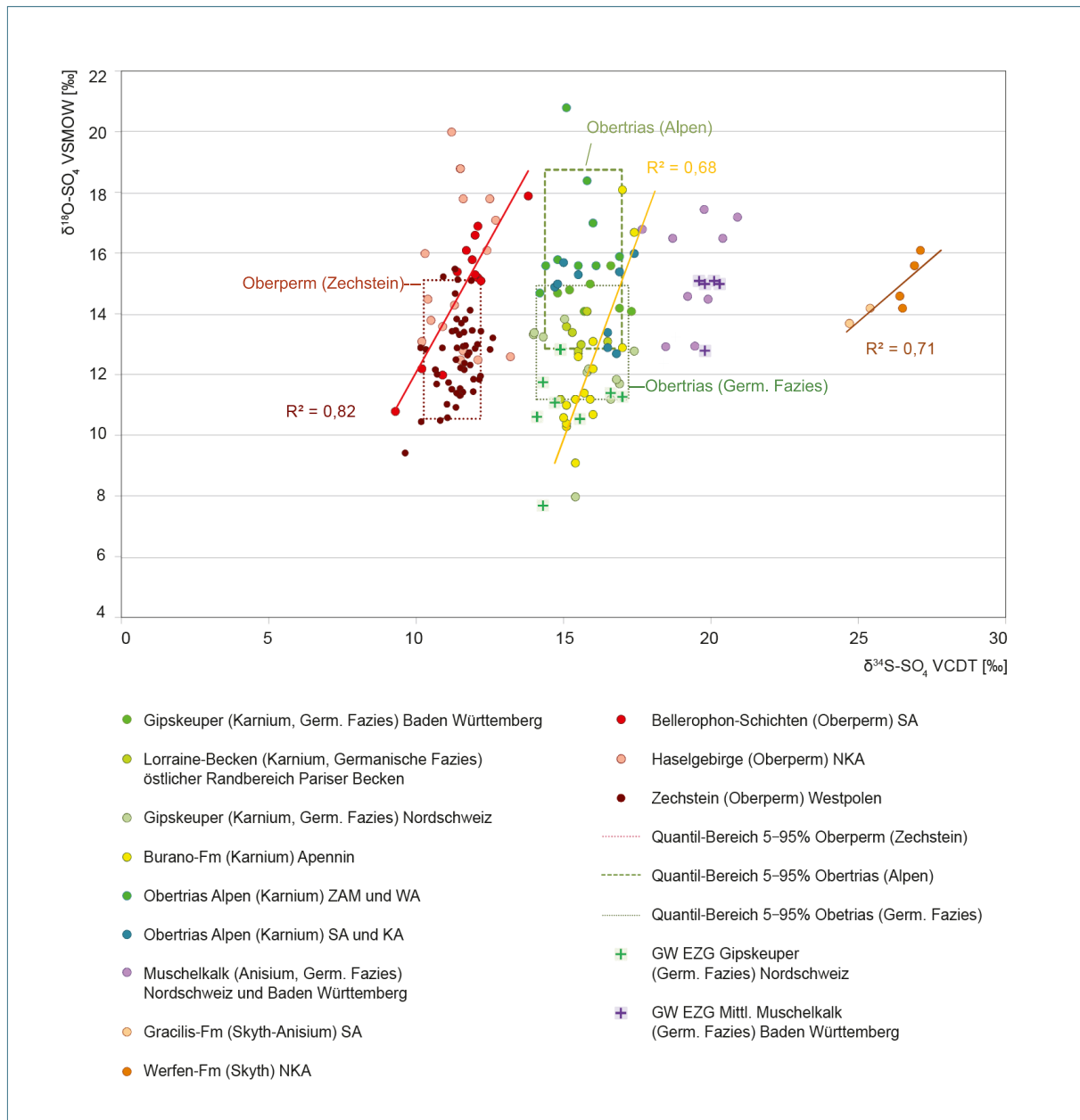


Abb. 7-3: Isotopenverhältnisse am Sulfat diverser mariner Evaporite (Herkunft Literaturdaten siehe Text). ZAM: Zentralalpines Mesozoikum; WA: Westalpen; SA: Südalpen; KA: Kalkalpen; NKA: Nördliche Kalkalpen; GW: Grundwasser; EZG: Einzugsgebiet

7.2 Isotopensignatur am Evaporitsulfat

Die Tab. 7-1 enthält die Ergebnisse der eigenen Isotopenmessungen, die im Boxplot der Abb. 7-4 statistisch zusammengefasst dargestellt (farblich unterlegt) und ausgewählten Literaturdaten gegenübergestellt wurden. Die Isotopenverhältnisse des Gesamtdatensatzes inklusive der Literaturwerte sind in Abb. 7-5 dargestellt. Die aus den Literaturdaten ableitbaren Grundaussagen zum $\delta^{34}\text{S}$ werden mit den Untersuchungen dieser Arbeit weitestgehend bestätigt, obschon sich im Detail einige wenige Abweichungen herausstellen. Ein für das Untersuchungsziel dieser Arbeit wichtiges Ergebnis ist, dass analog zu den Literaturdaten auch die hier untersuchten alpinen Evaporitsulfate Bayerns entsprechend ihrer stratigraphischen Position keine Überschneidungen in ihren $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen aufweisen. Die nächst stehenden Minima und Maxima zwischen Oberperm und Obertrias liegen rechnerisch um 2,53 ‰ weit und zwischen Obertrias und Unter-Mitteltrias um 5,51 ‰ sehr weit auseinander.

Das Evaporitsulfat im **Haselgebirge** Bayerns zeigt für die beprobten Aufschlüsse mit wenigen Ausnahmen eine deutliche oberpermische Signatur. Die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte streuen im Vergleich mit den Literaturdaten insbesondere gegenüber den Ergebnissen von Klaus & Pak (1974), Pak & Schaubberger (1981) und Bojar et al. (2018) zum „österreichischen“ Haselgebirge weniger stark. Mit 10,97 ‰ weicht auch der Median etwas ab und liegt etwa um 0,4 bis 1 ‰ niedriger als die Medianwerte der recherchierten Literaturwerte.

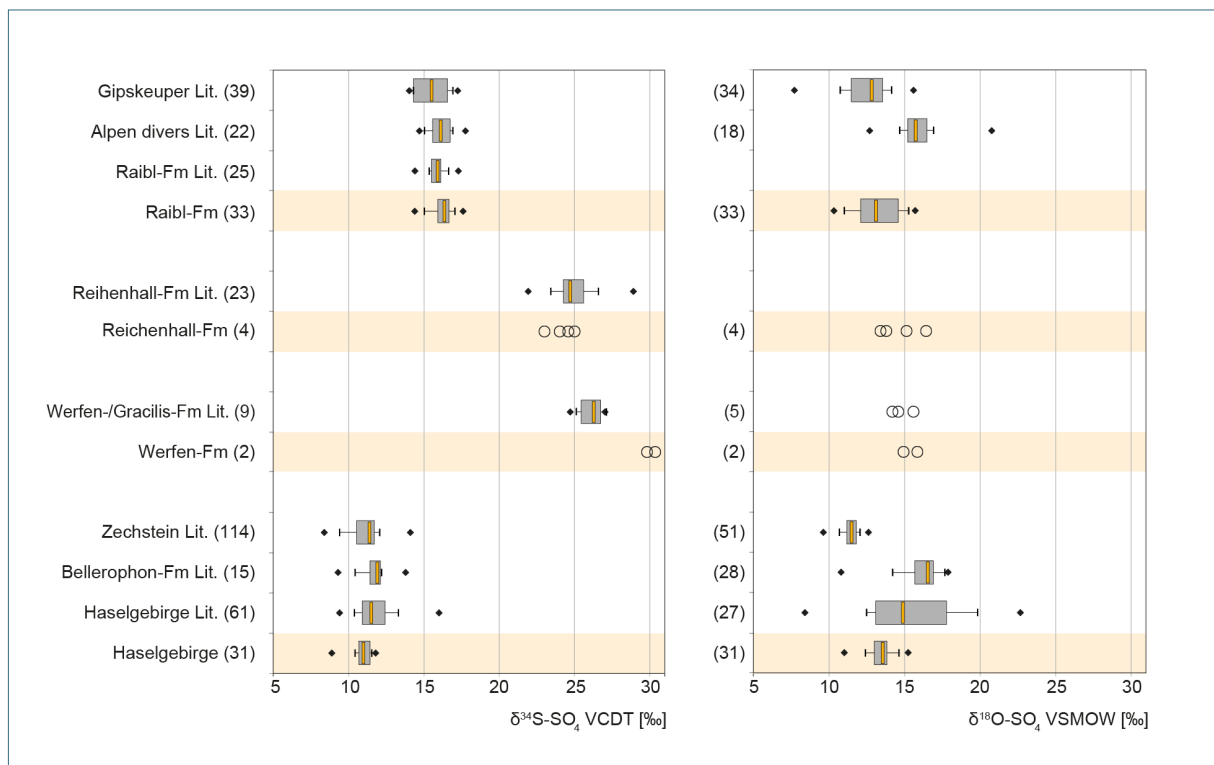


Abb. 7-4: Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Sulfat mariner Evaporite; eigene Messungen (farbig hinterlegt) und Literaturwerte (Lit.)

Tab. 7-1: Messergebnisse der Isotopen- und RFA-Spurenanalytik (Sr: Strontium, Ba: Barium, Rb: Rubidium) an den untersuchten Gesteinen. Die Standardabweichungen der Isotopenwerte (SD $\delta^{34}\text{S}$, SD $\delta^{18}\text{O}$) berechnen sich aus Mehrfachmessungen (in der Regel 2-fach) an der Einzelprobe.

Reichenhall-Fm (RH) / Werfen-Fm (W) / Haselgebirge (H)								Raibl-Fm (R) / Steinalm-Fm (R7-4)							
ID	$\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ VCDT [‰]	SD $\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ VSMOW [‰]	SD $\delta^{18}\text{O}$	Sr [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Rb [mg/kg]	ID	$\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ VCDT [‰]	SD $\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ VSMOW [‰]	SD $\delta^{18}\text{O}$	Sr [mg/kg]	Ba [mg/kg]	Rb [mg/kg]
RH1	24,67	0,02	15,15	0,24	3.216	72	< 8	R1	16,49	0,10	14,98	0,34	-	-	-
RH2	23,10	0,00	12,69	0,04	2.390	192	75	R2-1	16,51	0,22	10,68	0,07	2.474	< 42	< 8
RH3	25,00	0,40	13,40	0,60	3.140	45	< 8	R2-2	16,67	0,09	11,43	0,05	1.654	< 42	< 8
RH4	24,20	0,40	13,80	0,50	2.560	< 42	< 8	R3-1	16,78	0,12	13,16	0,35	5.305	52	< 8
W1-1	30,30	0,21	15,86	0,02	921	< 42	< 8	R3-2	17,27	0,01	13,28	0,09	4.059	69	< 8
W1-2	29,92	0,27	14,94	0,39	944	55	12	R3-3	17,07	0,05	12,76	0,20	1.870	< 42	< 8
H1-1	10,69	0,03	12,61	0,16	1.970	50	< 8	R3-4	16,21	0,04	12,61	0,18	1.889	< 42	< 8
H1-2	11,54	0,12	13,12	0,82	1.319	< 42	< 8	R4-1	16,02	0,10	13,16	0,05	3.940	52	< 8
H2-1	10,79	0,26	12,17	0,31	962	< 42	22	R4-2	16,99	0,14	13,31	0,57	-	-	-
H2-2	10,71	0,05	12,28	0,18	-	-	-	R5-1	14,82	0,24	10,71	0,10	1.016	< 42	14
H3-1	10,43	-	12,51	0,72	3.437	-	< 8	R5-2	15,22	0,22	10,34	0,06	2.177	< 42	< 8
H3-2	11,44	0,02	13,75	0,36	1.858	45	< 8	R6-1	16,57	0,14	13,54	0,30	7.398	63	< 8
H4-1	10,86	0,27	15,08	0,01	1.380	101	16	R6-2	16,35	0,16	15,20	0,17	166	< 42	< 8
H4-3	11,44	0,22	13,56	0,18	587	< 42	< 8	R6-3	16,54	0,03	13,58	0,16	1.058	< 42	< 8
H5-1	8,89	0,04	13,36	0,09	1.417	< 42	< 8	R6-4	15,23	0,13	14,40	0,01	4.084	44	< 8
H5-2	11,47	0,14	13,25	0,50	1.286	< 42	11	R6-5	16,43	0,08	12,36	0,33	3.999	64	< 8
H5-3	11,23	0,09	13,09	0,38	788	166	74	R6-6	16,86	0,05	12,44	0,23	1.487	< 42	< 8
H5-4	9,24	0,14	13,63	0,66	1.285	248	98	R6-7	16,36	0,23	13,11	0,20	2.095	< 42	< 8
H6-1	11,60	0,08	13,93	1,13	169	< 42	12	R6-8	16,34	0,10	12,85	0,08	2.932	< 42	< 8
H6-2	10,99	0,06	13,61	0,12	1.134	59	< 8	R6-9	16,65	0,20	12,11	0,04	3.657	< 42	< 8
H6-3	11,31	0,03	13,55	0,11	1.061	< 42	< 8	R7-1	14,71	0,25	12,30	0,28	4.906	107	13
H7-1	10,64	0,10	13,68	0,14	935	< 42	14	R7-2	15,71	0,22	11,04	0,12	2.737	< 42	< 8
H7-2	10,42	0,13	12,42	0,19	1.296	< 42	< 8	R7-3	15,92	0,02	15,34	0,20	3.169	133	< 8
H8-1	-12,97	0,29	-6,41	0,01	205	630	16	R8-1	16,37	0,23	14,97	0,06	1.426	< 42	< 8
H9-1	9,71	0,62	11,01	0,15	1.089	< 42	< 8	R8-2	17,15	0,24	15,73	0,03	5.130	< 42	< 8
H9-2	10,97	0,26	13,32	0,26	733	< 42	< 8	R9	14,97	0,04	10,99	0,15	8.804	162	< 8
H10-1	11,78	0,03	14,36	0,10	263	< 42	9	R10	15,96	0,14	14,60	0,06	-	-	-
H10-2	10,70	0,06	13,77	0,39	2.256	< 42	< 8	R11-1	16,20	-	12,22	0,25	-	-	-
H11	11,35	0,03	13,75	0,28	1.302	< 42	< 8	R11-2	17,59	0,15	11,85	0,00	-	-	-
H12	11,38	0,15	12,66	0,28	2.234	< 42	< 8	R12	15,40	0,10	15,30	0,20	3.100	85	23
H13-1	11,87	0,03	15,26	0,06	2.304	< 42	< 8	R13	16,00	0,30	15,30	0,20	820	< 42	n.b.
H13-2	10,66	0,37	13,67	0,00	1.378	< 42	< 8	R14	14,40	0,20	11,40	0,50	2.000	< 42	n.b.
H13-3	10,50	0,40	14,30	0,50	1.600	140	28	R15	16,20	0,20	14,80	0,40	1.800	< 42	< 8
H14-1	10,91	0,17	12,91	0,36	1.059	< 42	< 8	R7-4	24,78	0,05	16,45	0,07	-	-	-
H14-2	11,10	-	13,18	0,03	2.849	< 42	10								
H15-1	10,84	0,11	14,21	0,02	1.339	103	28								
H15-2	11,48	0,10	14,64	0,68	263	< 42	25								
H15-3	11,30	0,02	14,82	0,17	885	< 42	< 8								

Die unteren Extremwerte von $< 9,5 \text{ ‰}$ stammen von zwei Proben aus dem Salzbergwerk Berchtesgaden. Dabei zeigt das Na-Ca-(Mg-K)-Sulfat (Eugsterit-Gips-Epsomit-Polyhalit) mit $8,89 \text{ ‰}$ den Minimalwert im untersuchten Datenkollektiv. Der geringe $\delta^{34}\text{S}$ -Wert des Mobilisats könnte z. B. auf eine Spätabscheidung, wie sie Nielsen & Rieke (1964) propagieren hindeuten oder die $\delta^{34}\text{S}$ -Signatur eines Präzipitats der Halitphase darstellen (Raab & Spiro 1991). Ein Zusammenhang zwischen Petrographie und Schwefelisotopenverhältnis deutet sich soweit untersucht nur bei drei fasergipsartigen Rekrustalisaten an. Ihre $\delta^{34}\text{S}$ -Werte von $11,48$ bis $11,78 \text{ ‰}$ liegen alle zwischen den jeweiligen Maxima und etwa den 90 ‰ -Perzentilen und damit im oberen Bereich des Datenkollektivs Oberperm. Den Maximalwert von $11,87 \text{ ‰}$ erreicht ein als Bändergips bezeichnetes Gestein das allerdings einen hohen Bestandteil sekundär gebildeter Gipskristalle (Marienglas) enthält. Bojar et al. (2018) weisen in diesem Kontext auf höhere $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen unter Beteiligung von sekundären Kluft- und Hohlraumfüllungen hin. Die Ausnahmen der dem Typus Haselgebirge zugesprochenen Proben beschränken sich auf das Reichenhaller Becken. Die zwei Proben aus den Salzbohrungen und das Handstück aus der Baugrube der Reichenhaller Mineralwasserfabrik weisen mit einem $\delta^{34}\text{S}$ -Wert zwischen 23 und 25 ‰ zweifelsfrei eine Triassignatur auf. Im Vergleich mit den Literaturdaten und der geologischen Umgebung entsprechen diese „Haselgebirgs-Sulfate“ stratigraphisch damit dem Niveau der **Reichenhall-Formation**. Die als Reichenhall-Formation kartierte Gipslage an der Stirn der Kaisergebirgsscholle (Tirol) unterhalb der Schwarzenbach-Alm ergab mit $25,0 \text{ ‰}$ eine quasi identische Signatur. Der sekundäre Kluftanhydrit in der Bohrung Vorderriß zeigt mit $24,8 \text{ ‰}$ ebenfalls Reichenhall-Niveau an wobei er mit $16,45 \text{ ‰}$ gleichzeitig auch den schwersten Sulfatsauerstoff des Gesamtkollektivs aufweist. Dieser Befund könnte auf fraktioniertes und recyceltes Sulfat hindeuten und damit auf ein originär isotopisch leichteres Präzipitat.

Die beiden Gips-Proben der **Werfen-Formation** (basale Reiteral-Decke) sind mit $29,9$ und $30,3 \text{ ‰}$ isotopisch deutlich schwerer gegenüber dem Evaporitsulfat der Untertrias-Formationen der Südalpen (Werfen-Formation, Gracilis-Formation), sie repräsentieren den oberen Randbereich der weltweit bekannten $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für Untertrias-Evaporite. Das Auftreten von schweren $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen der Untertrias ist somit auf bayerischem Gebiet nachgewiesen und bei der Interpretation des lokalen Grundwassersulfats zu berücksichtigen.

Die Verteilung der $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen der **Raibl-Formation** stimmt gut mit den Literaturdaten überein und bestätigt damit den insgesamt geringen Streubereich der Schwefelisotopenverhältnisse in den hier berücksichtigten Obertriasevaporiten. Im Boxplot der Abb. 7-4 zeigen die untersuchten Evaporite der Raibl-Formation mit einem Median von $16,35 \text{ ‰}$ jedoch etwas schwereren Sulfatschwefel als die Vergleichsdaten aus der Literatur. Spalten und Kluft füllende Remobilisate, häufig in Dolomitbreccien verbreitet, überschreiten mit ihren $\delta^{34}\text{S}$ -Werten dabei oftmals den Medianwert. Die sechs Proben repräsentieren auch den maximalen Wertebereich von $16,86$ bis $17,59 \text{ ‰}$ des Kollektivs. Dementgegen weisen die Anhydrite aus der Bohrung Vorderriß relativ leichte Signaturen auf. Sie liegen alle unterhalb der 25 ‰ -Perzentile und markieren mit einem Dolomit-anhydrit auch den Minimalwert von $14,71 \text{ ‰}$. Die Möglichkeit eines lokalen Trends vermitteln die beiden Gipsproben aus dem aufgelassenen Steinbruch bei Kochel. Beide weisen mit deutlich unterdurchschnittlichen $\delta^{34}\text{S}$ -Signaturen von $14,87 \text{ ‰}$ und $15,22 \text{ ‰}$ auf leichteren Sulfatschwefel im Einzugsbereich dieses Gipsvorkommens hin. Ähnlich niedrige Werte ($14,4 \text{ ‰}$ und $14,97 \text{ ‰}$) zeigen noch der Gips aus dem Steinbachtal bei Nussdorf sowie die Gips-Dolomit-Breccie aus dem Steinbruch bei Fischbach a. Inn. Mit Ausnahme des Letztgenannten handelt es sich um Vorkommen innerhalb der Allgäudecke. Die Evaporite im Bereich der Lechtaldecke sind im Durchschnitt um $1,5 \text{ ‰}$ schwerer. Ansonsten lässt die räumliche Verteilung der Werte keine spezifische Aussage zu weiteren regionalen oder lokalen Trends im bayerischen Kalkalpin zu, sodass im zugehörigen Grundwassersulfat in der Regel von einer durchschnittlichen Isotopensignatur der Obertrias auszugehen ist.

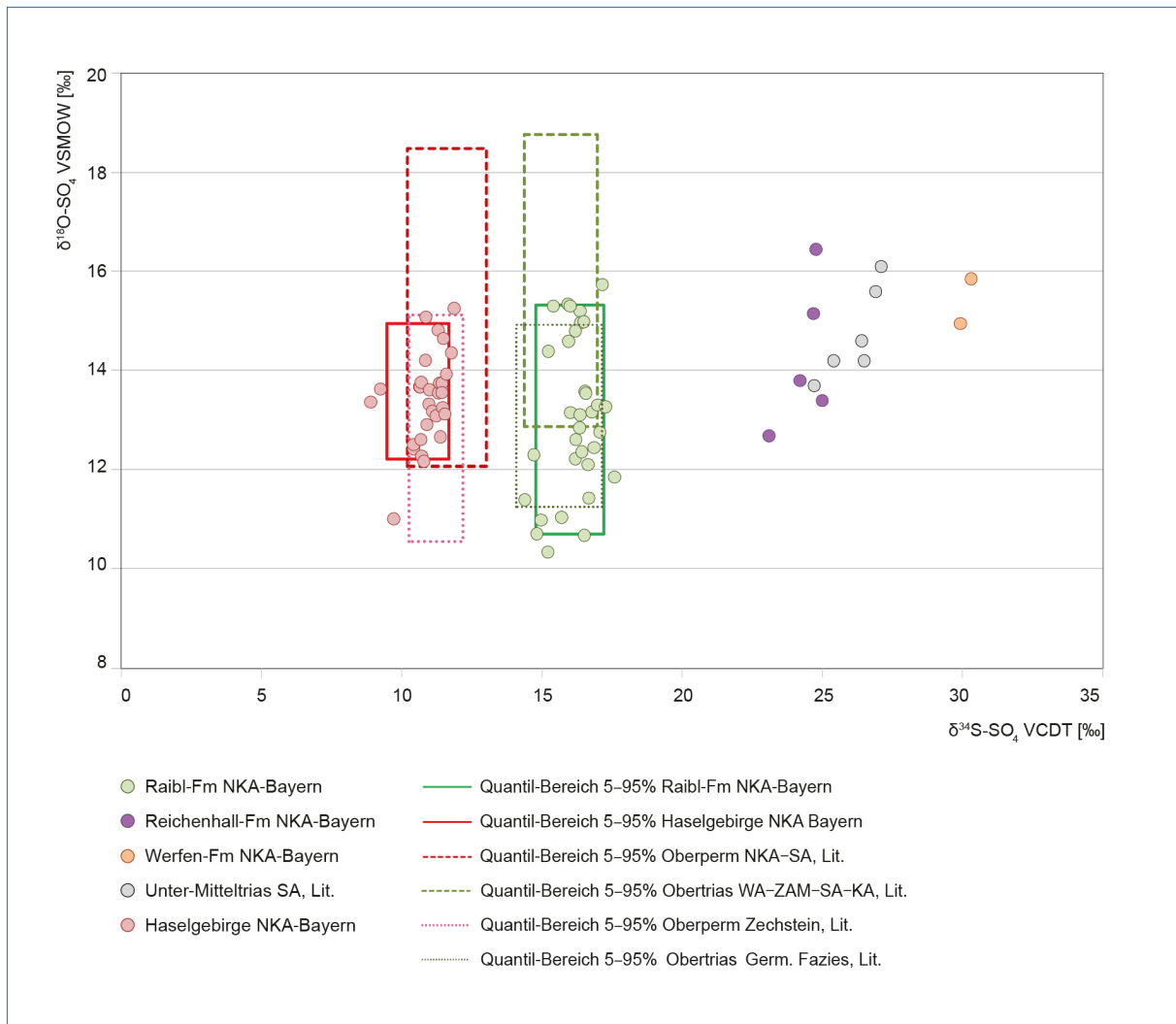


Abb. 7-5: Isotopenverhältnisse am Sulfat oberpermischer und mesozoischer Evaporite des bayerischen Kalkalpins und ausgewählter Wertebereiche nach Literaturdaten (siehe Abb. 7-3). NKA: Nördliche Kalkalpen; SA: Südalpen

Die Literaturangaben der Sauerstoffisotope können mit den hier ermittelten Werten nicht reproduziert werden. Obwohl sie sich in einem ähnlichen Spektrum wie die $\delta^{18}\text{O}$ -Signaturen aus der Literatur bewegen, zeigt der Formationsvergleich einen veränderten Trend. Demnach ist das Evaporitsulfat in der Unter-Mitteltrias (**Werfen-Fm, Reichenhall-Fm**) mit einem durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ von etwa 14,3 bis 15,4 ‰ tendenziell stärker an ^{18}O angereichert als das Evaporitsulfat im Oberperm (**Haselgebirge**), das etwa 13,5 ‰ im Median erreicht. Mit einem durchschnittlichen $\delta^{18}\text{O}$ von 13,1 ‰ erscheint der Sulfatsauerstoff der **Raibl-Formation** isotopisch am leichtesten, wobei die Werte auch am breitesten streuen. Da vor allem für die Werfen- und Reichenhall-Formation nur sehr wenige Werte vorliegen, sind die Unterschiede zwischen den untersuchten Formationen statistisch nicht signifikant, zumal eine relativ große Überlappung zwischen ihnen festzustellen ist. Somit lassen die untersuchten Sauerstoffisotope im Evaporitsulfat entgegen den schlüssigen Schwefelisotop-Verhältnissen keine formations-spezifische Qualität für das Grundwassersulfat ableiten.

7.3 Isotopensignatur am Grundwassersulfat

Begleitend zur Gesteinsanalytik wurden die Isotope ^{34}S sowie ^{18}O des Grundwassersulfats an ausgewählten Messstellen exemplarisch untersucht und dem Strontium/Sulfat-Verhältnis gegenübergestellt. Die Tab. 7-2 enthält eine Zusammenstellung der analytischen Ergebnisse.

Tab. 7-2: Messstellen mit Isotopenuntersuchungen am Grundwassersulfat. Die Standardabweichungen der Isotopenwerte (SD $\delta^{34}\text{S}$, SD $\delta^{18}\text{O}$) berechnen sich aus den Mehrfachmessungen (in der Regel 2-fach) an der Einzelprobe. EZG: Einzugsgebiet; Qu: Quelle; GWM: Grundwassermessstelle; FM: Faltenmolasse; F: Flysch

EZG	ID	Name	Rechtswert	Hochwert	Datum PN	$\delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ VCDT [‰]	SD $\delta^{34}\text{S}$	$\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$ VSMOW [‰]	SD $\delta^{18}\text{O}$	SO ₄ [mg/l]	Sr [mg/l]
Haselgebirge / Reichenhall-Formation	H-1	Qu Kirchberg	4564171	5286795	02.10.2013	10,30	-	13,10	0,10	-	-
	H-2	Qu Kirchberg	4564171	5286795	05.12.2014	12,17	0,14	11,37	0,21	60	0,42
	H-3	Qu Kirchberg	4564171	5286795	09.06.2010	-	-	-	-	91	0,47
	H-4	Qu Bischofswiesen	4572299	5280498	02.10.2013	12,32	0,02	11,82	0,35	120	0,53
	H-5	Qu Klinger-Alm (Schönau)	4572728	5272535	31.08.2017	12,38	0,07	12,96	0,27	1.300	5,13
	H-6	Duftquelle (Ilsank)	4571791	5275374	02.10.2013	10,39	0,01	11,83	0,23	-	-
	RH-1	Lettenklausbach- Qu (Zwing)	4556660	5289220	30.08.2017	20,99	0,07	11,99	0,02	30	0,80
	RH-2	Qu Ried-Alm (Mittenwald)	4443772	5253361	12.07.2016	21,38	0,22	13,35	0,32	34	1,15
	RH-3	Qu Mauthausen	4566955	5291497	02.10.2013	21,79	0,36	13,06	0,03	160	0,87
	RH-4	Qu Kirchholz (Reichenhall)	4567202	5288978	02.10.2013	24,75	0,18	13,77	0,40	650	2,95
	RH-5	Karl-Theodor-Qu (Reichenhall)	4566005	5287290	06.12.2013	25,39	0,13	15,75	-	950	5,78
Raibl-Formation	R-1	Kloster-Qu (Birkenstein)	4497550	5286280	18.02.2014	14,25	0,02	12,90	-	340	5,28
	R-2	Deponie Oberau, GWM OAU 58b	4435607	5270301	17.12.2013	14,62	0,05	11,89	-	1.400	8,30
	R-3	Schwefel-Qu Eschenlohe	4438651	5273071	28.05.2013	16,20	0,16	11,78	0,07	430	5,54
	R-4	Qu Altenbach (Kaltenbrunn)	4437765	5262431	29.08.2017	16,27	0,11	13,88	0,10	1.100	6,21
	R-5	Qu Gipsgraben (Bergen)	4539767	5291291	31.08.2017	16,30	0,25	11,90	0,04	910	5,87
	R-6	Schwefel-Qu (Bad Oberdorf)	4378909	5263992	11.07.2016	17,13	0,17	15,21	0,15	1.100	6,32
	J-1	Tuff-Qu Einoed (Staudach)	4537802	5294056	28.07.2016	-13,73	0,03	-2,27	0,13	48	0,55
	Dep	Deponie Oberau, GWM BO-19	4435632	5270519	17.12.2013	-7,14	1,09	10,20	-	18	3,21
FM	T-1	Qu Lourdes- Grotte (Murnau)	4439500	5281555	28.05.2013	-13,50	0,04	-0,12	0,06	28	0,14
	T-2	Marienstein (Marienstein)	4475302	5290074	05.12.2014	-1,24	0,10	-0,31	0,58	60	0,55
F	F-1	Auteile-Qu (Grafenaschau)	4435150	5277215	07.11.2013	-16,54	0,18	-0,90	0,34	24	0,46

Wesentliche Voraussetzung für die Anwendbarkeit stabiler Isotope aus evaporitischen Sulfatquellen zur Herkunftsklärung ist die Tatsache, dass die Isotopensignatur des Ausgangsgesteins nach Lösung im Grundwassersulfat erhalten bleibt. So findet während der Auflösung von Gips oder Anhydrit keine nennenswerte Isotopenfraktionierung statt (Claypool et al. 1980, Clark & Fritz 1997 u. a.). Dieser günstige Isotopeneffekt wurde u. a. zur Klärung der Sulfatherkunft in Mineral- und Heilwässern genutzt (Michel & Nielsen 1977, Pearson et al. 1991, Graf et al. 1994). Bei der isotopischen Bewertung des Grundwassersulfats müssen neben Evaporitsulfat jedoch weitere untergeordnet auch anthropogene Sulfatquellen betrachtet werden, da sie je nach Anteil zu isotopisch verschiedenen Mischsignaturen führen und gegebenenfalls die vererbten Isotopenwerte der Evaporite im Grundwasser verwischen oder maskieren. Im alpinen Raum kommen hierbei im Wesentlichen der Niederschlag (Fallout-Schwefel) und die Oxidation von Sulfiden aus geogenen Quellen in Frage. Mit einer Untersuchung im Karst Berchtesgadens sehen Einsiedl et al. (2009) diese beiden Sulfatquellen vor allem bei niedrigen Sulfatgehalten im Grundwasser als maßgeblich. Im Niederschlagssulfat geben sie für $\delta^{34}\text{S}$ 0 bis 5 ‰ und für $\delta^{18}\text{O}$ 8 bis 16 ‰ an, ein mit -7,3 ‰ besonders leichter $\delta^{34}\text{S}$ -Wert belegt den Einfluss oxidierter Sulfide. Die in vorliegender Arbeit aus den Einzugsgebieten Faltenmolasse, Flysch und Jura untersuchten Grundwassersulfate (siehe u. a. Abb. 7-6: T-1, T-2, F-1, J-1) lassen sich mit auffällig leichten $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von -16,54 bis -1,24 ‰ zwanglos auf Sekundär-Sulfat aus der Sulfidoxidation zurückführen, zumal in den beteiligten Formationen (Baustein-Schichten, Reiselsberg-Formation, Allgäu-Formation) sowohl fein verteilter als auch in Lagen und zum Teil Aggregaten angereicherter Pyrit vorkommt. Des Weiteren können auch stratigraphisch verschiedene, stofflich am Grundwasserumsatz beteiligte Evaporitsulfate Isotopenmischungen verursachen, die ohne genauere Vorstellung der Fließverhältnisse im Grundwassersystem nur schwer zu differenzieren sind. Prinzipiell lässt sich jedoch festhalten, dass gegenüber Evaporitsulfaten abgereicherte $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Grundwassersulfat tendenziell auf Mischungen mit Sekundär-Sulfat hinweisen. Schließlich sind Reduktionsprozesse zu berücksichtigen, die insbesondere eine Anreicherung der schweren ^{34}S -Isotope und damit eine positive Verschiebung der Signaturen im Grundwassersulfat bewirken. Eine Zusammenfassung möglicher anthropogener und geogener Schwefelquellen sowie die theoretischen Grundlagen zur Isotopie von Schwefel und Sulfat im Grundwasser bieten u. a. Clark & Fritz (1997) oder Knöller et al. (2003).

Im Einzugsgebiet des **Haselgebirges** respektive der **Reichenhall-Formation** weisen die gemessenen Isotopensignaturen am Grundwassersulfat der ausgewählten Messstellen eindeutig auf den Einfluss von Evaporitsulfat hin. Mit $\delta^{34}\text{S}$ -Wertespanssen von 10,3 bis 12,36 ‰ und 21 bis 25,4 ‰ herrschen die zwei ortstypischen, untereinander sehr gut differenzierbaren Evaporitsignaturen aus dem Haselgebirge und der Reichenhall-Formation vor. Die Grundwässer im Berchtesgadener Bereich (H-4, H-5, H-6) führen vornehmlich Haselgebirgssulfat während das Grundwassersulfat im Reichenhaller Becken (RH-4, RH-5) offensichtlich aus der Reichenhall-Formation stammt. Bei näherer Betrachtung fällt auf, dass drei Grundwässer mit Haselgebirgssulfat (H-2, H-4, H-5) die gemessenen Maximalwerte des $\delta^{34}\text{S}$ der Gesteine mit etwa 0,5 ‰ etwas überschreiten, wobei für die Messstelle „Qu Kirchberg“ (H-1, H-2) eine zweite Messung vorliegt, die mit $\delta^{34}\text{S}$ von 10,30 ‰ und $\delta^{18}\text{O}$ von 13,10 ‰ das Gesteinskollektiv besser abbildet. Die Quelle tritt im Bereich des tiefgreifenden Störungssystems der Kugelbachzone, in der auch Haselgebirge eingeschuppt ist, zu Tage. Die variierenden Isotopenwerte sind durch witterungsbedingt abweichende Quellwasser-Beschaffenheit, die auch mit der unmittelbar im Einzugsgebiet praktizierten Salzstreuung zusammenhängt, begründbar. So werden entsprechende Schwankungen im Chlorid- (240 mg/l und 480 mg/l) und Sulfatgehalt (60 mg/l und 91 mg/l) beobachtet. Mit dem Streusalz wird zudem „Fremdsulfat“ ins System eingebracht, das für den leicht positiven, zeitweise auftretenden „shift“ im $\delta^{34}\text{S}$ eine mögliche Erklärung liefert. Das niedrige Strontium/Sulfat-Verhältnis (siehe Abb. 7-7) weist zusätzlich auf den Einfluss von Fremdsulfat oder auf eine sekundäre Sulfatquelle hin.

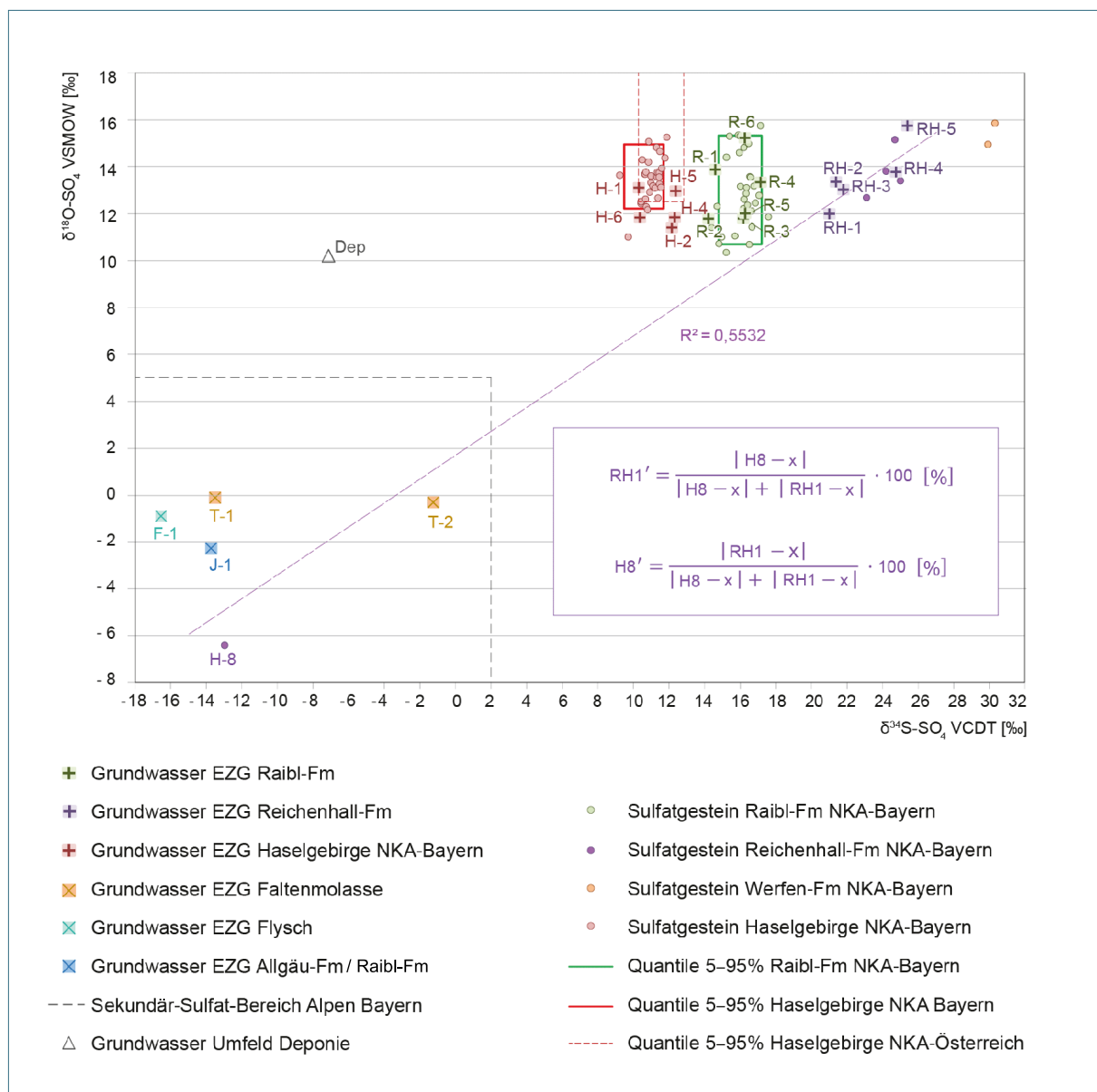


Abb.7-6: Gegenüberstellung der Isotopensignaturen Gesteins- und Grundwassersulfat. Die Regressionsgerade berechnet sich aus den Isotopenwerten von Grundwasser und Gestein der Reichenhall-Formation. Die Regression wurde in das Sekundär-Sulfat-Feld verlängert. Sie zeigt eine gute Korrelation mit der Isotopensignatur des dolomitischen Tonmergels (H8) und kann daher als Mischungslinie interpretiert werden. Für den Text angewandten Mischungsansatz wurden die $\delta^{34}\text{S}$ -Werte des Evaporitsulfats oder Schwefels von der Probe RH1 (24,67 ‰) und H8 (-12,97 ‰) als Mischungsendglieder eingesetzt, wobei x für die jeweilige Mischsignatur im Grundwassersulfat steht. Mit RH1' und H8' lassen sich somit die prozentualen Anteile der beteiligten Schwefelspezies individuell bestimmen. EZG: Einzugsgebiet, NKA: Nördliche Kalkalpen

Die Grundwasserprobe H-4 der Messstelle „Qu Bischofswiesen“ lässt mit dem für Haselgebirge leicht angereicherten $\delta^{34}\text{S}$ von 12,32 ‰ und einem relativ niedrigen Strontium/Sulfat-Verhältnis (siehe Abb. 7-7) ebenso eine Beteiligung von sekundären Gipsmineralisierungen (Fasergips, Marienglas) vermuten. Das nahezu gipsgesättigte Quellwasser (H-5) der Messstelle „Qu Klinger-Alm (Schönau)“ steht in unmittelbarer Verbindung zum hangseitigen Gipskarst (siehe Abb. 2-2) und sollte daher das untersuchte Gesteinskollektiv aus dem Haselgebirge isotopisch eindeutiger repräsentieren.

Inwiefern die Isotopensignaturen auf ein mit diesen Untersuchungen nicht erfassten, isotopisch etwas schwereren Gips oder auf einen leichten bakteriellen Sulfatabbau während Transport und Lagerung der Probe (nicht filtriertes, leicht trübes Material) zurückgehen, kann hier nicht beantwortet werden. Wie in Abb. 7-6 dargestellt, liegt dieses Isotopenpaar allerdings noch innerhalb des 90 %-Interquantil-Bereiches der Literaturwerte zum österreichischen Haselgebirge. Die Grundwasserproben RH-1, RH-2 und RH-3 unterschreiten mit $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von 20,99 bis 21,79 ‰ geringfügig den unteren Grenzbereich der bekannten Signaturen aus der Reichenhall-Formation und weisen damit auf isotopisch leicht veränderte Sulfatmischungen hin. Da hier eine negative Verschiebung der $\delta^{34}\text{S}$ - und tendenziell auch der $\delta^{18}\text{O}$ -Werte vorliegt, kann als Mischkomponente Sekundär-Sulfat aus der Sulfidoxidation angenommen werden. Wie der hier exemplarisch untersuchte, zum Haselgebirge oder zur Reichenhall-Formation gehörende dolomitische Mergelstein (H8) mit $\delta^{34}\text{S}$ von -12,97 ‰ und $\delta^{18}\text{O}$ von -6,41 ‰ isotopisch sehr leichte und mit hoher Wahrscheinlichkeit aus der Sulfidoxidation stammender Sulfatsignatur verdeutlicht, kann für diese geringen Verschiebungen bereits ein niedriges Mischungsverhältnis von etwa 1:9 zwischen Sekundär- und Evaporit-Sulfat genügen (siehe Abb. 7-6). Bei den relativ geringen Sulfatgehalten von 30 mg/l und 34 mg/l in den Grundwasserproben RH-1 und RH-2 würde dies in etwa 3 mg/l bis 4 mg/l Sulfat aus der Sulfidoxidation bedeuten, gleichwohl hier mögliche Einflüsse z. B. von Niederschlagssulfat mit schwereren Isotopensignaturen vernachlässigt sind. Über die Sauerstoffisotope kann hier keine Mischungsberechnung erfolgen, da sich die Sulfidoxidation unter Laborbedingungen vollzog und der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert damit nicht die in einem alpinen Einzugsgebiet herrschenden Isotopenverhältnisse des Oxidationsprozesses wiedergibt. Obwohl eine weitere und genauere Differenzierung mit der vorliegenden Datengrundlage nicht möglich ist, drängen sich keine Zweifel über die Herkunft der bestimmenden Sulfatspezies aus dem isotopisch relativ schweren Evaporitsulfat der Reichenhall-Formation auf. Damit dürften die Quellwässer bei Mauthausen (RH-3) und Zwing (RH-1) ihren dominierenden Sulfatanteil aus unbekannten, im Bereich der Decken-Grenze des Tirolikums eingeschuppten Restvorkommen von Gips und Anhydrit der Reichenhall-Formation beziehen. Das Auftreten dieser Evaporite würde sich im Hinblick auf die deckentektonische Position auch nicht als untypisch erweisen. Das untersuchte Grundwasser aus dem oberen Isartal zwischen Mittenwald und Scharnitz (RH-2) deutet mit einem $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 21,38 ‰ ebenso auf formations-spezifisches Sulfat des Übergangsbereichs von Unter- bis Mitteltrias hin. Da in südlicher und östlicher Nachbarschaft des orographischen Einzugsgebiets des Quellwassers Abfolgen der Reichenhall-Formation als Kern im Sulzleklamm-Sattel und im Zuge der Deckenüberschiebung (Inntal-/Lechtal-Decke) als mitgeschleppte Schubspäne (Jerz & Ulrich 1966) auftreten, erscheint dieser isotopische Zusammenhang hydrogeologisch plausibel. In einer Zusammenschau und unter Berücksichtigung etwaiger Isotopen-Mischungen oder -Fraktionierungen bildet sich der gegenüber dem Haselgebirge und der Raibl-Formation am Sulfatgestein in der Reichenhall-Formation festgestellte Trend schwererer $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auch im Grundwasser ab. In den Strontium/Sulfat-Verhältnissen stimmen die Grundwässer – ausgenommen der oben beschriebenen Proben H-2, H-3, H-4 und RH-3 – zudem gut mit der in den Abb. 6-9 und 7-7 dargestellten Auswahl kalkalpiner Sulfatwässer überein. Der dominierende stoffliche Einfluss von evaporitischem Sulfat kann damit teilweise auch über das Strontium/Sulfat-Verhältnis identifiziert werden.

Das Sulfat der isotopisch untersuchten Grundwässer im Einzugsgebiet der **Raibl-Formation** korreliert, von zwei extremeren Ausnahme abgesehen (J-1, Dep), gut mit dem Wertespektrum der Obertrias-Evaporite. Mit $\delta^{34}\text{S}$ -Werten von 14,25 bis 17,13 ‰ lassen sich die Grundwässer zudem deutlich vom Haselgebirge und der Reichenhall-Formation abgrenzen. Zwei Grundwässer deuten allerdings auf isotopisch gegenüber dem Evaporitsulfat schwach angereichertes Grundwassersulfat hin. Das Wasser der Messstelle „Kloster-Qu (Birkenstein)“ (R-1) weist dabei keine Besonderheit auf, die die leicht negative Verschiebung des $\delta^{34}\text{S}$ auf 14,25 ‰ zunächst erklären kann, zumal auch der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert mit 12,9 ‰ nahe dem Median der untersuchten Sulfatgesteine liegt.

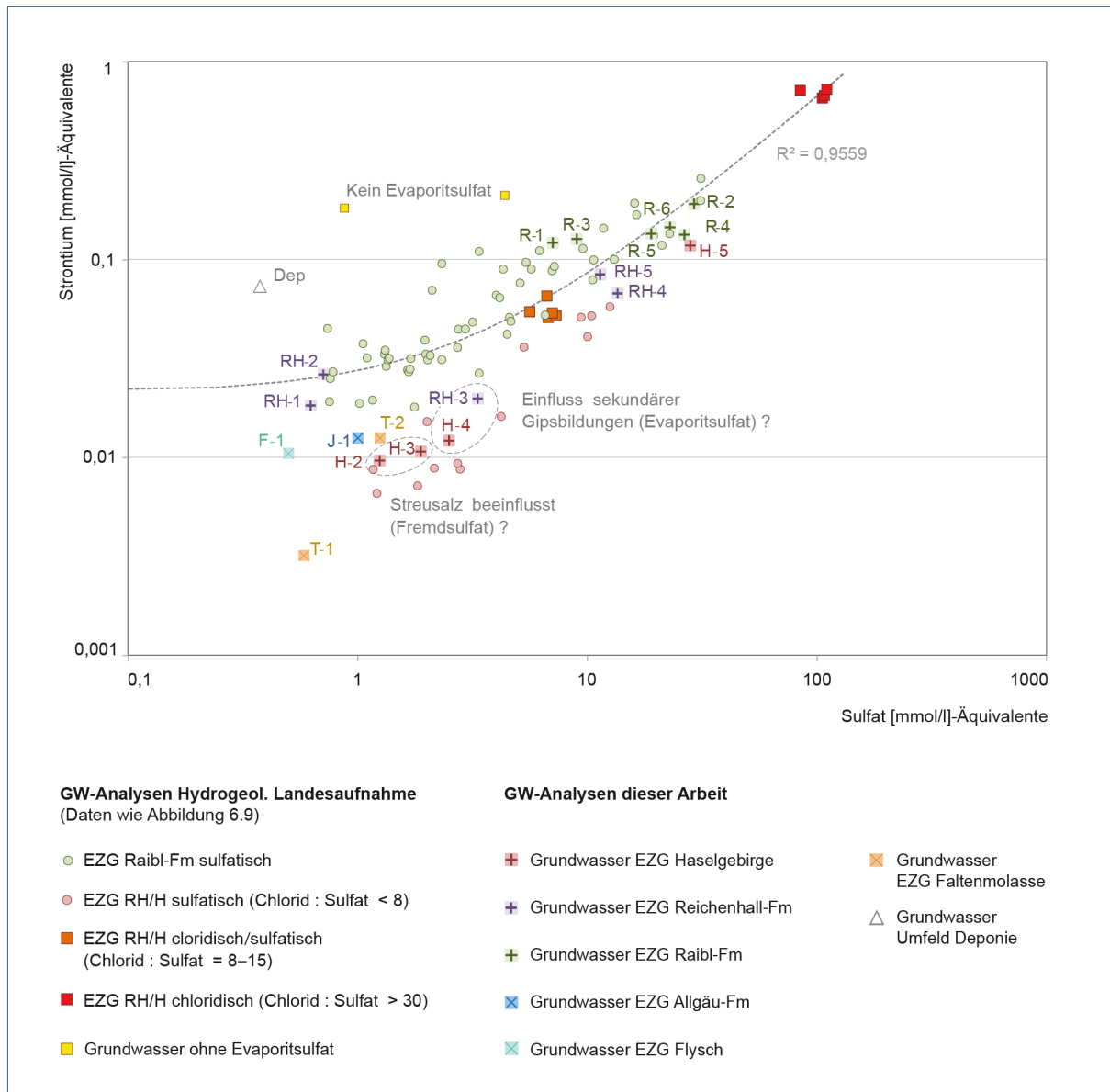


Abb. 7-7: Beziehung Strontium zu Sulfat an ausgewählten kalkalpinen Grundwässern gemäß Abb. 6-9 und den isotopisch untersuchten Grundwässern im doppellogarithmischen Streudiagramm. EZG: Einzugsgebiet; RH: Reichenhall-Formation; H: Haselgebirge

Die während der Probennahme im Nahfeld der Quelle wahrgenommene H_2S -Entgasung (Kus 2014) könnte jedoch auf leichteren, im Quellwasser reoxidierten Schwefel hinweisen, der sich mit dem Primärsulfat mischt. Dies setzt aber voraus, dass die reduzierten Schwefelverbindungen aus einem anderen Reservoir(-teil) stammen als das Quellwasser, da sich das fraktionierte, mit schwerem ^{34}S angereicherte Quellwassersulfat aufgrund der Massenbilanz sonst in Richtung isotopisch leichteres Ausgangssulfat zurück verschieben und damit dessen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert nicht unterschreiten würde. Das Sulfat des gipsgesättigten Grundwassers der Messstelle „Deponie Oberau, GWM OAU 58b“ trägt hinsichtlich der im direkten Einzugsgebiet untersuchten Gipsgesteine (R4-1, R4-2) mit einer Differenz von 1,88 ‰ beim $\delta^{34}\text{S}$ und 1,35 ‰ beim $\delta^{18}\text{O}$ eine wesentlich leichtere Isotopensignatur. Eine Mischung mit Sickerwasser der Altdeponie ist aufgrund der mit 14 mg/l hohen TOC-Gehalte nahe-liegend. Offensichtlich wird über diesen Pfad isotopisch leichteres Sekundär-Sulfat dem Grundwasser zugemischt.

Die Wasserprobe (Dep) der Messstelle „Deponie Oberau, GWM BO-19“ weicht vor allem mit einem niedrigen $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von -7,14 ‰ deutlich von dem Wertespektrum der Raibl-Formation ab. Da die Messstelle Hauptdolomit aufschließt, kann diese Signatur auf oxidierten, in dieser Formation reichlich vorhandenen Schwefel zurückgeführt werden. Interessant ist dabei der mit 10,20 ‰ relativ schwere $\delta^{18}\text{O}$ -Wert, der eigentlich nicht für einen typischen, im Grundwasser ablaufenden Oxidationsprozess von Sekundär-Schwefel spricht. Ob hier ein Sickerwasser-Einfluss aus der angrenzenden Deponie eine Rolle spielt oder Mehr-Komponenten-Mischungen stattfinden, kann nicht näher eingegrenzt werden, da sich aufgrund des geringen Sulfatgehaltes von 18 mg/l mehrere verschiedene Sulfatspezies auswirken können. Auffällig ist jedoch, dass sich dieses Grundwasser auch mit seinem vergleichsweise hohen Strontium/Sulfat-Verhältnis von der Population der Raibl-Formation absetzt, was möglicherweise gegen eine Beteiligung von Evaporitsulfat spricht. Die Quellwasserproben R-3, R-4, R-5 bilden mit $\delta^{34}\text{S}$ von 16,20 bis 16,30 ‰ praktisch den Median des Evaporitsulfats der Raibl-Formation ab. Dabei liegen die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte für die Wässer R-4 und R-5 der Messstellen „Qu Altenbach (Kaltenbrunn)“ und „Qu Gipsgraben (Bergen)“ zudem innerhalb der 75 %-Perzentile des Evaporitsulfats. Da im Streichen dieser Quellwasservorkommen Gips historisch abgebaut wurde (R-5) oder durch einen aktuellen Aufschluss belegt ist (R-4, Lokalität R8), sind diese Isotopensignaturen plausibel und für die Raibl-Formation repräsentativ. Für das Quellwasser der Messstelle „Schwefel-Qu Eschenlohe“ ist diese statische Signatur der Raibl-Formation überraschend, da es sich hier um ein reduziertes Schwefelwasser handelt. Es zeigt keine merkliche Spur einer Fraktionierung, die aufgrund der aktiven BSR eigentlich zu erwarten wären. Vermutlich sind die Fraktionierungsbeträge gegenüber der Nachlieferung von Primärsulfat während kürzerer Verweilzeiten im Reservoir zu gering, als dass sie einen messbaren positiven „shift“ im Grundwassersulfat hinterlassen könnten. Während Transport und Aufbereitung des Probenmaterials kommen noch mögliche Reoxidationsprozesse hinzu, die eine vorhergehende Fraktionierung teilweise wieder ausgleichen. Obwohl die Quelle eindeutig aus einer Hauptdolomit-Kluft austritt (Abb. 7-8), kam als Sulfatquelle schon für Wrobel (1970) nur Gips aus der Raibl-Formation, der im Kern der südlich anschließenden Sattelstruktur bei Oberau in einer kleinen Lagerstätte (Lokalität R4) abgebaut wurde, in Betracht. Die vorliegende Sulfatuntersuchung liefert nun eine dahingehend interpretierbare Isotopensignatur.



Abb. 7-8:
Freilegung der alten Fassung der Schwefelquelle (Lokalität R-3) am Osthang des Vestbühls südlich von Eschenlohe. Das artesisch gespannte Quellwasser tritt an den SW-NE-streichenden Klüften (gelb) im Hauptdolomit aus (aus Kus 2015).

Ein weiteres Schwefelwasser wird an der Messstelle „Schwefel-Qu (Bad Oberdorf)“ gefasst. Das Grundwassersulfat des schwach schüttenden Quellwassers (0,06 und 0,08 l/s an zwei unterschiedlichen Messtagen) zeigt Fraktionierung an. Mit 17,13 ‰ für $\delta^{34}\text{S}$ und 15,2 ‰ für $\delta^{18}\text{O}$ liegt bezogen auf die Raibl-Formation eine relativ schwere Isotopensignatur im Grundwassersulfat vor, die mit stark reduzierten Bedingungen bei geringen Sulfat-Austauschraten im Reservoir aber nachvollziehbar ist. Dennoch ist auch hier wahrscheinlich Reoxidation von reduzierten Schwefelverbindungen im Spiel, da am Quellaustritt mit 7 bis 8 mg/l relativ viel Sauerstoff im Wasser festzustellen ist. Vermutlich liegt ein Mischwasser vor, das sich aus einer reduzierten, sulfatreichen und einer geringer mineralisierten, sauerstoffreichen Komponente zusammensetzt. Die Existenz der von Reiser (1920) erwähnten und mit der Schwefelquelle direkt in Verbindung gebrachten, heute aber nicht mehr lokalisierbaren Gipsvorkommen der Raibl-Formation im nahen Wildbachtal (In der Hölle) wären mit der am Quellwassersulfat gemessenen Isotopensignatur damit nachgewiesen. Das Grundwassersulfat (J-1) der Messstelle „Tuff-Qu Einöd (Staudach)“ weist mit $\delta^{34}\text{S}$ gleich -13,7 ‰ und $\delta^{18}\text{O}$ gleich -2,27 ‰ auf deutlich negative Isotopensignaturen und damit zweifelsfrei auf Sekundär-Sulfat hin. Als Schwefel-Quelle kommen die im unmittelbaren Einzugsgebiet als Kern der Zinnkopfmulde gut aufgeschlossenen, durch Abbauhalden und rezente Rutschungen zudem aufgelockerten und damit für Sickerwässer besser durchlässigen, Pyrit führenden Allgäu- und Kössen-Formation in Frage. Ein wesentlicher Einfluss der möglicherweise gipshaltigen, im nördlichen Muldenflügel ausstreichenden Raibl-Formation, die hier vorwiegend durch mächtigere Rauhwacken-Bildungen vertreten ist, kann damit soweit ausgeschlossen werden. Alle Grundwasserproben, die eine Isotopensignatur der Raibl-Formation aufweisen (R-1 bis R-6), korrelieren im Hinblick auf die Strontium-Sulfat-Beziehung gut mit der in Abbildungen 6-9 und 7-7 dargestellten Regression.

8 Schlussbetrachtung und Bewertung

Die eingehende stoffliche Betrachtung der alpinen Evaporitsulfate in Bayern erweist sich im Hinblick auf die spezifische Identifikation des Sulfats im Grundwasser als empfehlenswert, da nur hierdurch die reflexartige Zuweisung oder Bewertung mehr oder weniger auffälliger Sulfatkonzentrationen vermieden werden kann. So ist es im alpinen Gebiet gängige Praxis, die Sulfatführung von Grundwässern automatisch mit „Haselgebirge“ oder „Raibler“ in Verbindung zu bringen. Dies dürfte in einigen Fällen berechtigt sein, in anderen aber zum Fehlschluss verleiten – ein Phänomen, das einem sowohl in gutachterlichen Stellungnahmen als auch in rein akademischen Arbeiten relativ häufig begegnet. Diese Arbeit belegt, dass sich im alpinen Grundwasser Bayerns ein sulfatischer Einfluss von mindestens drei Evaporit führenden Formationen und darüber hinaus auch von sekundären Quellen (z. B. aus Sulfidverwitterung) nachweisen lässt. Ein Nebeneinander unterschiedlicher Sulfatwässer scheint damit grundsätzlich möglich und ist insbesondere für den Raum Bad Reichenhall-Berchtesgaden exemplarisch. Eine Verallgemeinerung der Sulfatprovenienz ist fachlich deshalb nicht begründet, sie sollte generell in einem erweiterten Rahmen und je nach Verfügbarkeit auch unter Verwendung anderer Beschaffenheitsdaten hinterfragt werden.

Oft lassen sich lokale Detailinformationen zur Beschaffenheit der Grundwässer nicht sicher in einen größeren räumlichen Kontext stellen, da dieser entweder fehlt oder nur auf einer stark pauschalisierten Statistik beruht. Umso wichtiger erscheint es hierbei großräumige und lokale hydrogeochemische Beobachtungen gleichermaßen zu würdigen und in einer Art Synthese zusammenzuführen. Mit der umfänglichen Datengrundlage, die im Rahmen der Hydrogeologischen Landesaufnahme geschaffen wurde, ist diese Synthese möglich und mit den hier dargestellten Aspekten der Litho-, Hydrogeochemie und Isotopengeochemie am alpinen Evaporitsulfat beispielhaft umgesetzt. Die isotochenchemischen Untersuchungen am Sulfat haben insoweit die Erwartungen erfüllt, als sich die Isotopensignaturen des Gesteinssulfats (-sulfids) reproduzierbar in denen des Grundwassersulfats wiederfinden. Inwiefern sie zusammen mit hydrogeochemischen Parametern für eine verbesserte räumliche Modellvorstellung der Grundwasserbewegung und Abgrenzung von Einzugsgebieten im alpinen Raum geeignet sind, muss sich noch in konkreten Fallstudien zeigen. Entsprechende Untersuchungen in wasserwirtschaftlich relevanten (z. B. Eibsee-Oberes Loisachtal, Wimbachgries) und naturräumlich bedeutenden Gebieten (z. B. Murnauer Moos) stehen vor der Auswertung. Der Anspruch an die wissenschaftliche Interpretation dürfte dabei mit abnehmenden Sulfatkonzentrationen im Grundwasser ($< 40 \text{ mg/l}$) generell zunehmen, da komplexe Mischungsverhältnisse diverser Sulfatspezien zu erwarten sind und die hier untersuchten Markerstoffe dadurch möglicherweise verwischt werden. Im Allgemeinen ist anzumerken, dass für solche Betrachtungen insbesondere der alpine Bereich Vorzüge aufweist, da die anthropogenen Einträge vergleichsweise gering ausfallen und damit eine sich nachteilig auf die Interpretation auswirkende Stoffüberlagerung in Grenzen hält.

Die hydrogeochemische Analyse der zu Grunde liegenden Daten ist bei weitem noch nicht ausgeschöpft. Gerade im Bereich der Ionenverhältnisse zeichnen sich weitere interessante Zusammenhänge ab, die möglicherweise für die Charakterisierung lokaler Grundwassertypen und die „Abgrenzung“ hydraulischer Systeme wirksam eingesetzt werden können. Darunter fallen auch die in dieser Arbeit untersuchten Alkalimetalle Lithium, Rubidium und Kalium, die bekannterweise und hier offensichtlich in einer hydrogeochemisch engen Beziehung zueinander stehen.

Neben der rein hydrogeologischen Information liefern die (formations-) spezifischen Marker auch unter geologisch-tektonischen Gesichtspunkten verwertbare Hinweise. Dies gilt insbesondere für die Deckengrenze Bajuvarikum/Tirolikum und für das Verbreitungsgebiet des juvavischen Deckenkomplexes.

In Bad Reichenhall deutet sich z. B. eine relativ scharfe Abgrenzung zwischen den Evaporiten des Haselgebirges und der Reichenhall-Formation an, die sich auch anhand der Isotopensignatur des Grundwassersulfats zu bestätigen scheint.

Eine Übertragung dieser in den bayerischen Alpen angewandten Methodik auf das gesamtbayerische Gebiet wird grundsätzlich als möglich erachtet und ist deshalb in Planung beziehungsweise bereits in Arbeit, wenngleich auch einige zusätzlich notwendige Anpassungen überdacht werden müssen. Es werden hierbei vor allem die im Perm und der Trias abgelagerten Evaporitfolgen des Süddeutschen Schichtstufen- und Bruchschollenlandes im Fokus stehen. Hydrostratigraphische Abschnitte, die keine Evaporitentwicklung mit Bildung von Gips oder Anhydrit aber dennoch auffällige Sulfatkonzentrationen im Grundwasser aufweisen, sind nach Möglichkeit in die Untersuchungen einzubinden. Dazu zählt beispielsweise der Rhätholias.

Im Gegensatz zur Situation in den bayerischen Alpen dürften die im Schichtstufen- und Bruchschollenland vorliegenden Aufschlussverhältnisse (Steinbrüche, Bohrungen) einen lithostratigraphisch näher bestimmbaren Zugriff auf diverse Gips- und Anhydrit führende Schichtfolgen gestatten, weshalb eine feinere intraformationelle Gliederung der Isotopensignaturen – zumindest bereichsweise – erwartet werden kann oder soweit möglich anzustreben ist. Dies kann insbesondere für die Klärung der komplexen Grundwasserverhältnisse im Deckgebirge Nordbayerns, die sich oftmals auf einen unklaren, durch tektonische Strukturen und fazielle Wechsel chiffrierten Stockwerksbau begründen, von Bedeutung sein.

9 Literatur

- Bachmann, G. H. & Müller, M. (1981): Geologie der Tiefbohrung Vorderriß 1 (Kalkalpen, Bayern). – Geol. Bav. 81: 17–53, München.
- Bohn, A. (2013): Hydrogeochemische Analyse und Modellierung von Lösungs- und Reaktionsprozessen im Salinar- und Deckgebirge am Staßfurter Sattel, 156 S., Diss. Univ. Bremen.
- Bojar, A., Hałas, S., Bojar, H.-P., Trembaczowski, A. (2018): Late Permian to Triassic isotope composition of sulfates in the Eastern Alps: palaeogeographic implications. – Geol. Mag. 155 (4), 2018, S. 797–810, Cambridge University Press.
- Boschetti, T., Cortecchi, G., Toscani, L. & Lacumin, P. (2011): Sulfur and oxygen isotope compositions of Upper Triassic sulfates from northern Apennines (Italy): paleogeographic and hydrogeochemical implications. – *Geologica Acta* Vol. 9, 2: 129–147 (online).
- Braitsch, O. (1962): Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. – Mineralogie und Petrographie in Einzeldarstellungen 3: 232 S., Springer (Berlin).
- Bayerisches Landesamt für Umwelt [Hrsg.] (2016): Geowissenschaftliche Landesaufnahme in der Planungsregion 18 Südostoberbayern, Hydrogeologische Karte 1 : 100.000 mit Erläuterungen. – Bearbeiter: Chavez-Kus, L., Kainzmaier, B., Muhr, C., Paul, R., Riße, I. & Wilferth, T. - Augsburg: 107 S.
- Brückner, W. (1941): Über die Entstehung der Rauhacken und Zellendolomite. – *Eclogae Geologicae Helvetiae* 34, Heft 1. Zürich.
- Buggisch, W., Noe, S., Krumm, S. (1994): Geochemische und fazielle Muster in peritidalen Kalk/Dolomit-Zyklen der oberen Bellerophon-Schichten (Oberperm) in den Südalpen. – *Abh. Geol. B.-A.*, Bd. 50, S. 69–87, Wien.
- Büttner, G., Pamer, R. & Wagner, B. (2003): Hydrogeologische Raumgliederung von Bayern. – GLA-Fachbericht 20, 88 S. 35 Abb., 23 Tab., München.
- Clark, I. & Fritz, P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, 2nd Printing, CRC Press, Boca Raton.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H. & Zak, I. (1980): The Age Curves Of Sulfur And Oxygen Isotopes in Marine Sulfate And Their Mutual Interpretation. – *Chemical Geology*, 28, S. 199–260, Elsevier (Amsterdam).
- Cortecchi, G., Reyes, E., Berti, G. & Casati, P. (1981): Sulfur and Oxygen Isotopes in Italian Marine Sulfates of Permian and Triassic Ages. – *Chemical Geology* 34: 65–79, Elsevier (Amsterdam).
- DIN 138414 (1984): DEV-S4 Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser. – Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
- Doben, K. (1970): Erläuterungen zur Geologischen Karte 1 : 25 000, Blatt 8241 Ruhpolding, 156 S., Bayerisches Geologisches Landesamt [Hrsg.], München.
- Einsele, G. (2000): *Sedimentary Basins: Evolution, facies and Sediment Budget*, 2. ed., 354 F., 781 S., Springer Berlin-Heidelberg.
- Einsiedl, F., Maloszewski, P. & Stichler, W. (2009): Multiple isotope approach to the determination of the natural attenuation potential of a high-alpine karst system. – *Journal of Hydrology* 365, 113–121, Elsevier.

- Engelhardt, W. V. (1936): Die Geochemie des Bariums. – Chemie d. Erde, 10: 197–246, 4 Abb.; Jena.
- Ertl, A., Prem, M., Lein, R. (2007): Beobachtungen zum Mineralbestand und zur Magnesitgenese im Salzbergbau Bad Ischl (Oberösterreich). – Mitt.Österr.Min.Ges. 153.
- Fanlo, I. & Ayora, C. (1998): The evolution of the Lorraine evaporite basin: implications for the chemical and isotope composition of the Triassic ocean. – Chemical Geology 146: 135–154, Elsevier (Amsterdam).
- Faure, G. (1991): Inorganic Chemistry – A comprehensive Textbook for Geology students. – Macmillian Company N. Y.
- Fellehner, M. (2003): Der Hauptdolomit als Grundwasserspeicher in den Nördlichen Kalkalpen. – Diss. Philips-Univ. Marburg.
- Flurl, M. (1798): Geologische Beschreibung der oberländischen Gypsflöße. Besonders des an der Kaumalpe Gerichts Marquartstein entdeckten Alabasters. – Kurfürstl. Akademie der Wissenschaften.
- Fritz, P., Basharmal, G. M., Drimmie, R. J., Ibsen, J. & Quershi, R. M. (1989): Oxygen isotope exchange between sulfate and water during bacterial reduction of sulfate. – Chemical Geology, Isotope Geoscience section 79: 99–105.
- Ganss, O. (1980): Erläuterungen zur Geologischen Karte 1 : 25 000, Blatt 8239 Aschau i. Chiemgau, 184 S., Bayerisches Geologisches Landesamt [Hrsg.], München.
- Gillitzer, G. (1912): Geologischer Bau des Reiteralpgebirges im Berchtesgadener Land. – Geognostische Jahreshefte, 25. München.
- Götzinger, M. A., Lein, R. & Pak, E. (2001): Geologie, Mineralogie und Schwefelisotopie Ostalpinen "Keuper"-Gipse: Vorbericht und Diskussion neuer Daten. – Mitt. Österr. Miner. Ges. 146.
- Graf, W., Trimborn, P. & Ufrecht, W. (1994): Isotopenchemische Charakterisierung des Karstgrundwassers und Mineralwassers im Oberen Muschelkalk im Großraum Stuttgart unter besonderer Berücksichtigung von Sauerstoff-18 und Schwefel-34. – Schriftenreihe d. A. f. Umweltschutz, Heft 2/1994: 75–115, Stuttgart.
- Groot, K. De (1967): Experimental dedolomitization. – J. Sed. Petrol., 37: 1216–1220, Tulsa/Oklahoma.
- Haditsch, J. G., Mostler, H. (1978): Zur Genese und Alterstellung der Magnesitlagerstätten in den Ostalpen. – Verb. Geol. B-A. Jahrgang 1978, Heft 3, S. 357–367, Wien.
- Halas, S. & Pluta, I. (2000): Empirical calibration of isotope thermometer $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4) - \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ for low temperature brines. – In: ESIR Isotope workshop V, 1–6 July 2000, Krakow.
- Hem, J. D. (1985): Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. 3rd Edition, US Geological Survey Water-Supply Paper 2254, University of Virginia, Charlottesville, 263 p.
- Hoefs, J. (1997): Stable Isotope Geochemistry. 4. Aufl., 201 S., Springer (Berlin).
- Holser, W. T. (1977): Catastrophic chemical events in the history of ocean. – Nature 267, 403–408.
- Horstmann, E. L. (1957): The distribution of lithium, rubidium and cesium in igneous and sedimentary rocks: Geochim. Cosmochim. Acta, v. 12, p. 1–28.

- Jerz, H. & Ulrich, R. (1966): Erläuterungen zur Geologischen Karte von 1 : 25 000 Bayern Blatt Nr. 8533/8633 Mittenwald (Nördliche Kalkalpen), 152 S., 21 Abb., 2 Tab., 2 Beil.; Bayerisches Geologisches Landesamt (Hrsg.), München.
- Jerz, H. (1966): Untersuchungen über Stoffbestand, Bildungsbedingungen und Paläogeographie der Raibler Schichten zwischen Lech und Inn (Nördliche Kalkalpen). – Geol. Bav. 56: 3–102, München.
- Kellerbauer, S. (1996): Geologie und Geomechanik der Salzlagerstätte Berchtesgaden. – Münchner Geologische Hefte, Reihe B: Angewandte Geologie B2, 101 S., 56 Abb., 11 Tab., 2 Taf.; München.
- Klaus, W. & Pak, E. (1974): Neue Beiträge zur Datierung von Evaporiten des Ober-Perm. – Carinthia II 164./84. Jahrgang, S. 79–85, Klagenfurt.
- Knauer, J. (1924): Die geologischen Verhältnisse und Aufschlüsse des Walchenseekraftwerkes. – Geogn. Jh. 37: 34–66, München.
- Knöller, K. & Trettin, R. (2003): Isotopenanalytische Bewertung des Sulfathaushaltes in landwirtschaftlich genutzten Wassergewinnungsgebieten. – Abschlussbericht zum Teilprojekt 4 des BMBF-Verbundvorhabens Förderkennzeichen 02WT9931/0, Halle.
- Krainer, K. (1987): Zusammensetzung und fazielle Entwicklung des Alpinen Buntsandsteins und der Werfener Schichten im westlichen Drauzug (Kärnten/Osttirol). – Jb. Geol. B.-A. Bd. 130, Heft 1, S.61–91, Wien.
- Kühn, R. (1972): Zur Kenntnis der Rubidiumgehalte von Kalisalzen ozeanischer Salzlagerstätten nebst einigen lagerstättenkundlichen Ausdeutungen. Geologisches Jahrbuch, 90, 127–220.
- Kus, G. & Lützenkirchen, H. (2015): Auswertung hydrochemischer Daten in den Planungsregionen 16 Allgäu und 17 Oberland im Entwurf (unveröffentlicht).
- Kus, G. (2011): Kartierbuch Hydrogeologische Landesaufnahme, Jahrgang 2011 (unveröffentlicht).
- Kus, G. (2014): Kartierbuch Hydrogeologische Landesaufnahme, Jahrgang 2014 (unveröffentlicht).
- Kus, G. (2015): Kurzbericht zur Hydrogeologischen Kartierung im Murnauer Moos und seiner Felsumrandung (unveröffentlicht).
- Lein, R. & Horacek, M. (2014): Alterseinstufung obertriadischer Evaporite in Österreich auf der Basis von Schwefelisotopen-Untersuchungen. – Endbericht Projekt ÜLG 59/2012 im Rahmen des Vollzuges des Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend, Wien-Wieselburg.
- Leitner, C. & Neubauer, F. (2011): Tectonic significance of structures within the salt deposits Altaussee and Berchtesgaden–Bad Dürrenberg, Northern Calcareous Alps. – Austrian Journal of Earth Sciences, Volume 104/2 2–21.
- LfU (2016): siehe: Bayerisches Landesamt für Umwelt.
- Linhardt, E. & Zarbok, P. (2005): Geochemischer Atlas natürlicher Haupt-, Neben- und Spurenelemente der Gesteine Bayerns. – GLA-Fachbericht 24, 188 S., 35 Abb., 123 Tab., München.
- Longinelli, A. & Flora, O. (2007): Isotopic composition of gypsum samples of Permian and Triassic age from the north-eastern Italian Alps: Palaeoenvironmental implications. – Chemical Geology 245: 275–284, Elsevier (Amsterdam).
- Mangalo, M. (2008): Principles of Stable Isotope Fractionation during Anaerobic Respiration. Diss. Univ. Tübingen.

- Mattheß, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Lehrbuch der Hydrogeologie Bd. 2, 499 S., Gebrüder Borntraeger Berlin.
- Mayer, F. (1914): Geologisch-Mineralogische Studien aus dem Berchtesgadener Land. – Geogr. Jb. 25, München.
- Merkel, B. & Sperling, B. (1998): Hydrogeochemische Stoffsysteme Teil II in: DVWK Schriften 117, 397 S., Gas- und Wasser mbH, Bonn.
- Mostler, H. (1972a): Zur Gliederung der Permoskyth-Schichtfolge im Räume zwischen Wörgl und Hochfilzen (Tirol). – Verh. Geol. B.-A., Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud., Bd. 20, S. 155–162, Wien.
- Mostler, H. (1972b): Die permoskythische Transgressions-Serie der Gailtaler Alpen. – Verh. Geol. B.-A., Mitt. Ges. Geol. Bergbaustud., Bd. 20, S. 143–149, Wien.
- Müller, G. (1962): Zur Geochemie des Strontiums in ozeanischen Sedimenten unter besonderer Berücksichtigung der sedimentären Coelestinlagerstätte Hemmelte-West (Süd-Oldenburg). – Geologie Beih., 35: 1–90, 34 Abb., 38 Tab., Berlin.
- Müller, G. (1964): Ein Beitrag zur Geochemie des Sr in Ca-Sulfat-Gesteinen. Diss. Univ. Saarbrücken.
- Müller, W. H. (1981): Zur Entstehung der Rauhwacke. – Eclogae Geologicae Helvetiae, Bd. 75/3, S. 481–494, Basel.
- Neubauer, F., Bernroider, M., Leitner, Ch., Schorn, A., Ziegler, Th. & Genser, J. (2017): Die Evaporite des Haselgebirges als metamorphe Gesteine: Bildung, Umwandlung, Gefüge, Alter und Konsequenzen für die Struktur der Nördlichen Kalkalpen. – Arbeitstagung „Angewandte Geowissenschaften an der GBA“, Bad Ischl, Hallstatt, Gmunden.
- Newton, R. J., Pevitt, E. L., Wignall, P. B., Botrell, S. H. (2004): Large shifts in the isotopic composition of seawater sulphate across the Permo-Triassic boundary in northern Italy. – Earth Planet Sci. Lett. 218, S. 331–345.
- Niedermayer, G., Scherlau-Niedermayer, E., Beran, A., Seemann, R. (1981): Magnesit im Perm und Skyth der Ostalpen und seine petrogenetische Bedeutung. – Verh. Geol. B.-A. Jahrgang 1981, Heft 2, S. 109–131, Wien.
- Nielsen, H. & Ricke, W. (1964): Schwefel-Isotopenverhältnisse von Evaporiten aus Deutschland; Ein Beitrag zur Kenntnis von $\delta^{34}\text{S}$ im Meerwasser-Sulfat. – Geochimica et Cosmochimica Acta 28: 577–591, Pergamon Press.
- Noll, W. (1934): Geochemie des Strontiums. Chem. d. Erde 8, 507–600, Jena.
- Ohrdorf, R. (1968): Ein Beitrag zur Geochemie des Lithiums in Sedimentgesteinen. – Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 32, Issue 2, 1968, S. 191–208, Elsevier.
- Pak, E. & Schauburger, O. (1981): Die geologische Datierung der ostalpinen Salzlagerstätten mittels Schwefelisotopenuntersuchungen. – Verh. Geol. B.-A. Heft 2: 186–192, Wien.
- Pearson JR, 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. – Nagra Technical Report 88–01, Elsevier (Amsterdam).
- Peryt, T. M., Halas, S., Petrivna Hryniv, S. (2010): Sulphur and oxygen isotope signatures of late Permian Zechstein anhydrites, West Poland: seawater evolution and diagenetic constraints. – Geological Quarterly Vol. 54, No 4: 387–400.

- Posch-Trözmüller, G. & Peresson, M. (2010): Geologische Bearbeitung kurzfristiger Aufschlüsse in Oberösterreich mit Schwerpunkt auf infrastrukturelle Bauten und schlecht aufgeschlossene Regionen sowie auf rohstoffwissenschaftliche, umweltrelevante und grundlagenorientierte Auswertungen. – Neue Bauaufschlüsse – Neues Geowissen: Oberösterreich, Projekt OC 35/ 2009–2011, Jahresendbericht 2010, Geol. B.-A., Wien.
- Puchelt, H. (1967): Zur Geochemie des Bariums im exogenen Zyklus. Sitzungsbericht Heidelberg. Akad. Wiss. Math. Nat. Kl. 4, Abh.
- Raab, M. & Spiro, B. (1991): Sulfur isotopic variations during seawater evaporation with fractional crystallization. – Chemical Geology (Isotope Geoscience Section) 86: 323–333, Elsevier Science Publisher, Amsterdam.
- Reiser, K. A. (1920): Geologie der Hindelanger und Pfrontener Berge im Allgäu. – Geognostische Jahreshefte, Bd. 33, München.
- Rick, B. (1990): Sulphur and oxygen isotopic composition of Swiss Gipskeuper (Upper Triassic). – Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 80: 243–250, Elsevier (Amsterdam).
- Röhling, S. (2000): Der Mittlere Muschelkalk in Bohrungen Norddeutschlands: Fazies, Geochemie, Zylo- und Sequenzstratigraphie, 199 S., Diss. Univ. Halle-Wittenberg.
- Ruscha, S. (1976): Die Strontiumgehalte der Anhydrite und Gipse aus dem Salinar der Hallstätter Zone. Dipl.-Arbeit Universität Salzburg, in: Schauburger, O. (1986): Bau und Bildung der Salzlagerstätten des ostalpinen Salinars. – Arch. f. Lagerst. forsch. Geol. B.-A., Bd. 7, S.217–254, Wien.
- Schauburger, O. (1986): Bau und Bildung der Salzlagerstätten des ostalpinen Salinars. – Arch. f. Lagerst. forsch. Geol. B.-A., Bd. 7, S.217–254, Wien.
- Schauburger, O., Zankl, H., Kühn, R., Klaus, W. (1976): Die geologischen Ergebnisse der Salzbohrungen im Talbecken von Bad Reichenhall. – Geologische Rundschau 65, S. 558–579.
- Scheffer, F., Schachtschabel, P. (1989): Lehrbuch der Bodenkunde. Enke, Stuttgart, S. 491.
- Schmid, H. & Weinelt, W. (1978): Lagerstätten in Bayern. – Geol. Bav. 77, 160 S. 1 Beil., München.
- Schmidt, M. (2017): Rohstoffrisikobewertung – Lithium. – DERA Rohstoffinformationen 33: Berlin, 134 S.
- Schneider, P., Voerkelius, S., Osenbrück, K. & Meyer, J. (2003): Anwendung von isotope-hydrologischen Methoden bei Einzugsgebietsuntersuchungen. – Berg- und Hüttenmännischer Tag, Wiss. Mitt. 24: 73–82; 7 Abb., 1 Tab.
- Schott, Th. (1989): Stoffumsätze in den Deckschichten eines kalkalpinen Kleineinzugsgebietes unter Einbeziehung ausgewählter Schwermetalle. – Diss. Tech. Univ. München.
- Schramm, M., Kühnlenz, T., Mingerzahn, G. & Hammer, J. (2009): Lösungen im Salzstock Gorleben – eine Dokumentation und genetische Interpretation. Rep. No. 9G4121100000, 160. S., BGR, Hannover.
- Schroll, E. (1961): Über das Vorkommen von Magnesit in den alpinen Salzlagerstätten. – Radex-Rdsch., H. 5, S. 704–707.
- Schuler, G. (1968): Lithofazielle, sedimentologische und paläogeographische Untersuchungen der Raibler Schichten zwischen Inn und Salzach (Nördliche Kalkalpen). – Erlanger geol. Abh., 71: 60 S., Erlangen.
- Spötl, Ch. & Pak, E. (1996): A strontium and sulfur isotopic study of Permo-Triassic evaporites in the Northern Calcareous Alps, Austria. – Chemical Geology 131: 219–234, Elsevier (Amsterdam).

- Spötl, Ch. (1988a): Sedimentologisch-fazielle Analyse tektonisierter Evaporitserien – Eine Fallstudie am Beispiel des Alpinen Haselgebirges (Permoskyth, Nördliche Kalkalpen). – Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck Bd. 15, S. 59–69, Innsbruck.
- Spötl, Ch. (1988b): Zur Alterstellung permoskythischer Gipse im Raum des östlichen Karwendelgebirges (Tirol). – Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck Bd. 14, S. 197–212, Innsbruck.
- Stephan, D. (2011): Nanomaterialien im Bauwesen – Stand der Technik, Herstellung, Anwendung und Zukunftsperspektiven. – Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau. Univ. Kassel, Heft 16 (Kassel), 266 S.
- Stewart, F. H. (1963): Marine evaporites. – in: M. Fleischer [Hrsg.]: Data of geochemistry, 52 S., United States Government Printing Office, Washington.
- Stingl, V. (1984): Alpinen Buntsandstein und Werfener Schichten bei Leogang (Salzburg). – Geol. Paläont. Mitt. Innsbruck Bd. 14, S. 1–19, Innsbruck.
- Stoffers, P. & Kühn, R. (1974): Geochemische und petrographische Untersuchungen an Evaporit-Bohrkernen aus dem Roten Meer. – Kali- und Steinsalz 8, 290–299, Glück auf, Essen.
- Thuro, K., Brugger, G., Winkler, F. (1997): Ungewöhnliche geologische Verhältnisse und deren Bewältigung beim Vortrieb des Grenztunnels Füssen. – Felsbau 15, R6, S. 507–513.
- Uzdowski, E. (1973): Das Geochemische Verhalten des Strontiums bei der Genese und Diagenese von Ca-Karbonat- und Ca-Sulfat-Mineralen. – Contr. Mineral. and Petrol. 38, 177–195, Springer.
- Wrobel, J.-P. (1970): Hydrogeologische Untersuchungen im Einzugsgebiet der Loisach zwischen Garmisch-Partenkirchen und Eschenlohe/Oberbayern. – Bayerische Akademie der Wissenschaften Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse Abhandlungen Neue Folge, Heft 146, C.H. Beck München.
- Zorn, T., Küchler, R., Noack, K., Dittmar, Th., Worch, E. (2009): Zur Gipsauflösung in Batch- und Säulenversuchen. – Grundwasser 14: 287–295, Springer Verlag

Danksagung

Für einige im Vorfeld der hier vorgestellten Untersuchungen durchgeführten Isotopenanalysen am Grundwassersulfat geht ein Dank an das Grundwasserökologische Institut des Helmholtz Zentrums in Neuherberg, insbesondere an Herrn Michael Stöckl für die Organisation der Laborarbeiten. Weiterhin geht ein Dank an Herrn Dr. Stefan Kellerbauer (Markt Schellenberg) und Herrn Dr. Thomas Roppelt (Rohrdorfer Zementwerke) für die Überlassung von Gesteinsproben sowie Herrn Kopper und Kollegen (Gaz de France, Lingen a. d. Ems) für die Unterstützung bei der Beprobung der Prospektionsbohrung Vorderriss 1.



Eine Behörde im Geschäftsbereich
Bayerisches Staatsministerium für
Umwelt und Verbraucherschutz

