

Genese und Entwicklung der Mineralwässer in Bad Brambach

Von der Fakultät für Geowissenschaften, Geotechnik und Bergbau

der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.

vorgelegt

von Diplom-Geologe Andreas Stumm

geboren am 07. 03. 1969

in Plauen

Gutachter: Herr Prof. Dr. Merkel (Freiberg)
Herr Prof. Dr. Hebert (Freiberg)
Herr Prof. Dr. Udluft (Würzburg)

Tag der Verleihung: 13. 12. 2002

Danksagung

Diese Arbeit konnte nur dank der Hilfe und Unterstützung von vielen Seiten durchgeführt werden. Dabei wurde ich bei dieser Arbeit finanziell im Rahmen der Graduiertenförderung (SHEG -Sächsischen Hochschülerneuerungsgesetz) und danach durch das DFG - Graduiertenkolleg 272 "Geowissenschaftliche und geotechnischen Umweltforschung" an der TU Bergakademie Freiberg gefördert.

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Merkel, Herrn Prof. Dr. Hebert und Herrn Prof. Dr. Udluft für die Betreuung und die Bereitschaft, die Begutachtung zu übernehmen, bedanken. Ebenfalls sehr entscheidend für das Gelingen der Arbeit war die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung der Mitarbeiter der Firma HydroGeoConsult GmbH (HGC), besonders möchte ich mich hier bei Herrn Grimm, Herrn Dr. Richter und Herrn Dr. Abraham sowie Kurt von Storch (damals UFZ Halle-Leipzig) bedanken. Mehrere Gespräche mit Prof. Jordan (ebenfalls HGC GmbH) und Prof. Hebert (Institut für Angewandte Physik) bewirkten bei mir speziell in der Frage der erhöhten Mineralisation von Mineralwässer ein besseres Verständnis. Dr. Koch von der Sächsischen Akademie der Wissenschaften und Herrn Hentschke von der Sächsische Staatsbäder GmbH möchte ich ganz besonders für die Betreuung und Unterstützung vor Ort in Bad Brambach danken. Daneben waren es hauptsächlich die Mitarbeiter des Institutes der Geologie, bei denen ich mich hier bedanken möchte. Hier ist besonders Prof. Merkel zu nennen, mit dem ich den hydrogeochemischen und statistischen Teil dieser Dissertation öfters diskutierte. In diesem Zusammenhang will ich auch Dr. habil. Dietrich danken, mit dem ich mehrfach die Verbindung der "aktuellen" Meeresgeologie mit der Entstehung der vogtländischen Mineralwässer diskutieren konnte. Die beiden Chemiker Herr Volke und Herr Peter waren ebenfalls sehr wichtige Ansprechpartner für das Gelingen der Arbeit. Dr. Wolkersdorfer brachte mir unter anderem die Problematik der Thermokonvektion näher und bewahrte mich hier vor etlichen Fallstricken. Keinesfalls möchte ich es versäumen, allen denjenigen zu danken, die mich an den verschiedenen sächsischen Orte mit Mineralwasser-Vorkommen tatkräftig unterstützten und ohne die Hilfe und moralische Unterstützung meine Frau Silvia und meiner Familie hätte sich der Abschluss dieser Arbeit wohl noch länger gedauert.

Versicherung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Prof. Dr. B. Merkel

Prof. Dr. D. Hebert

Prof. Dr. H. Jordan

Dr. Ch. Wolkersdorfer

Dr. J. Richter

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Kurzfassung

Das Hauptziel der Arbeit war, zu überprüfen, inwieweit tiefe Grundwässer sich in ihrer Beschaffenheit über längere Zeiträume verändern und somit als Indikatoren für anthropogene Umwelteinflüsse geeignet sind. Als Beispiel eines tiefen Grundwassers wurde die "Wetтинquelle" (früher auch "Radonquelle"), ein Mineralwasser in Bad Brambach (Südwestsachsen), ausgewählt. Durch die Nutzung von Zeitreihenanalysen, hydrochemischen Modellierungen mit der Software "PhreeqC" und statistischer Auswertungen für die Gehalte einzelner Ionen konnte für einige Parameter wie beispielsweise den Sulfatgehalt eine längerfristige Änderung festgestellt werden. Die Unterscheidung in geogen und anthropogen verursachte Stoffeinträge in tiefen Grundwässern ist dabei ein sehr wichtiger Aspekt. In diesem Zusammenhang wird in der Arbeit eine Erklärung für die erhöhten Chloridkonzentrationen in südwestvogtländischen Mineralwässern gegeben.

Abstract

The aim of this theses was the investigation of possible changes of the long-time hydrochemical behavoir of deep ground-waters and the try to use deep ground-waters as an indicator for anthropogenic influence over a long-time period. As an example for such a deep ground-water the mineral water "Wetтинquelle" (in past also named "Radonquelle"), situated in the southwest of Saxony, was selected. By applying time-series analysis, hydrochemical simulation software (PhreeqC) and different relation between ions, some long-time hydrogeochemical changes like the rise of concentration of SO_4^{2-} , beginning from 1988, were detected. For the use of deep ground-waters as an indicator for anthropogenic influence it is very important to differ mineralization caused by anthropogenic reasons and mineralization caused by the natural geochemical background. That's why in the work the reason for the higher concentration of chloride in some mineral waters in the southwest part of the "Vogtland" was given.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abstract	i
Inhaltsverzeichnis	ii
Verzeichnis der Abbildungen	v
Verzeichnis der Tabellen	viii
Verzeichnis der verwendeten Einheiten	x
Verzeichnis der nicht im Text erläuterten Abkürzungen	xi
Verzeichnis der Anlagen	xii
1. Einleitung	1
2. Grundlagen	4
2.1 Nomenklatur und Definitionen von Mineralwässern	4
2.2 Entwicklung der Mineralwasseranalytik	8
2.2.1 Historische Entwicklung	8
2.2.2 Konvertierung alter Mineralwasseranalysen	9
2.2.3 Methoden zur Verifizierung alter Analysen	11
2.3 Ausreißeranalyse	13
2.4 Zeitreihenanalyse	15
3. Hypothesen zur Genese von Mineralwässern mit erhöhten Chloridgehalten im südwestvogtländischem Raum	19
3.1 Mineralwässer in Südwestvogtland mit erhöhten Chloridgehalten	19
3.2 Hypothesen für die geogene Herkunft der erhöhten Chloridgehalte	20
3.3 Allochthone marine Herkunft	21
3.3.1 Vorhandensein NW-SE gerichteter Wegsamkeiten	21
3.3.2 Transport der Sole	23
3.4 Autochthone marine Herkunft (Herkunft aus Fluidsystemen der oberen Erdkruste)	24
3.4.1 Vorhandensein eines derartigen Fluidsystems im Vogtland	26
3.4.2 Speicherungsmöglichkeiten für saline Relikt wässer	29
3.4.3 Erhaltung der Fluida	30
3.4.4 Anbindung der Fluida an den aktuellen Wasserkreislauf	32

3.4.5	Konvektion als mögliche Ursache erhöhter Mineralisation	34
3.4.6	Isotopendaten zur Herkunft der Mineralwässer im südwestlichen Vogtland	36
3.5	Autochthone juvenile Bildung (primäre oder sekundäre Fluid inclusions)	37
3.6	Autochthone diagenetisch / metamorphe Herkunft	39
3.7	Zusammenfassung	40
4.	Die "Wettkquelle" in Bad Brambach	41
4.1	Hydrogeologie von Bad Brambach und der "Wettkquelle"	41
4.1.1	Lage, Morphologie und Nutzung	41
4.1.2	Historische Entwicklung	41
4.1.3	Geologische Bau des Quellortes und der Region	42
4.1.4	Pedologie	43
4.1.5	Hydrographie und Fließregime	43
4.1.6	Besonderheiten der Bad Brambacher Mineralquellen	48
4.1.7	Schutzzonen	51
4.2	Hydrogeochemische Charakterisierung der "Wettkquelle"	52
4.2.1	Geogener Background	52
4.2.2	Hydrogeochemie einzelner Hauptionen der "Wettkquelle"	53
4.2.3	Spurenelemente in den Mineralwässern von Bad Brambach	55
4.2.4	Hydrogeochemie der "Wettkquelle"	57
4.3	Entwicklung der Stoffgehalte der "Wettkquelle"	62
4.3.1	Ausgewählte Hauptkomponenten	62
4.3.2	Entwicklung der Aluminiumgehalte	69
4.3.3	Entwicklung der Ionenverhältnisse der "Wettkquelle"	70
4.3.4	Entwicklung der geochemischen Gleichgewichte	71
4.3.5	Zusammenfassung der Untersuchungen der zeitlichen Entwicklung einzelner Stoffgehalte, Ionenverhältnisse und Sättigungsindices mittels linearer Regression	72
4.4	Zeitreihenanalyse für ausgewählte Hauptionen der "Wettkquelle"	73
4.4.1	Statistische Charakterisierung der Messreihen und Datenvorbereitung	73
4.4.2	Test der ausgewählten Ionen auf Normalverteilung	74

4.4.3	Ausreißertest der einzelnen Ionen für die Zeitreihenanalyse	76
4.4.4	Zeitreihenanalyse	79
4.4.4.1	Calciumgehalt	79
4.4.4.2	Gehalt an zweiwertigem Eisen	83
4.4.4.3	Chloridgehalt	87
4.4.4.4	Sulfatgehalt	90
4.4.4.5	Hydrogencarbonatgehalt	92
4.4.5	Zusammenfassung der Zeitreihenanalyse	95
5.	Zusammenfassung und Ausblick	97
6.	Schriftenverzeichnis	100
7.	Anlagen	

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite	
Abb. 1	tektonische Karte des Vogtlandes / Westerzgebirges, geändert nach LIEBSCHER (1992) und die Salzlagerstätten und Schwäche- und Störungszonen in Thüringen (geändert nach HOFMANN, 1991)	22
Abb. 2	Schema eine möglichen Transportes der Sole	23
Abb. 3	Eindringen von Solen in das Basement	25
Abb. 4	Postvaristische paläogeographische Lage der Region Südwestvogtland im mitteleuropäischem Sedimentbecken (nach SCHÖNENBERG & NEUGEBAUER, 1987)	27
Abb. 5	Mineralisationen im südwestlichen Vogtland	28
Abb. 6	Verschluss der vertikalen Wegsamkeiten	31
Abb. 7	Modell der heutige Situation	33
Abb. 8	$\delta\text{H-2}$ - und $\delta\text{O-18}$ - Werte ausgewählter Mineralwässer	36
Abb. 9	Quotient aus Chlorid- und Bromidgehalt in [mg/l] für verschiedene Wässer aus Tabelle 4	38
Abb. 10	$\delta\text{S-34}$ - Werte für vogtländischen Mineralwässer mit Chloridgehalten > 1 g/l und Vergleichswerte von NIELSEN (1974) und OHOMOTO & RYE (1979)	39
Abb. 11	Lage von Bad Brambach in Sachsen	41
Abb. 12	Geologischer Bau von Bad Brambach und Umgebung (nach CREDNER, 1884)	43
Abb. 13	Fließmodell für die oberflächennahen Quellen	45
Abb. 14	Einzugsgebiet des Röthenbachs zwischen den Pegeln 1 und 3 des Röthenbachs (STUMM, 1993)	47
Abb. 15	Zerfallsreihe von Uran-238 (mit Halbwertszeiten) aus STOLZ (1996)	48
Abb. 16	Entstehung des Radongehaltes der Bad Brambacher Mineralwässer	50
Abb. 17	Schutzzonen I und II für Bad Brambach	51
Abb. 18	gemeinsame Schutzzone III	51
Abb. 19	Chemismus der "Wetinquelle", Darstellung nach UDLUFT (ohne Radon)	59
Abb. 20	Verteilung der Species für Calcium und Magnesium für die Analyse vom 14.02.1992 (ANONYM, 1992)	60

Abb. 21	Verteilung der Species für zweiwertiges Eisen für die Analyse vom 14.02.1992 (ANONYM, 1992)	61
Abb. 22	Verteilung der Species für Fluorid für die Analyse vom 14.02.1992 (ANONYM, 1992)	61
Abb. 23	Lineare Regression für den Hydrogencarbonatgehalt	64
Abb. 24	Lineare Regression für den Gehalt an physikalisch gelöstem CO ₂	64
Abb. 25	Lineare Regression für die Temperatur	65
Abb. 26	Lineare Regression für die Gesamtmineralisation	65
Abb. 27	Lineare Regression für den Natriumgehalt	66
Abb. 28	Lineare Regression für den Calciumgehalt	67
Abb. 29	Lineare Regression für den Chloridgehalt	67
Abb. 30	Lineare Regression für den Sulfatgehalt	68
Abb. 31	Linearer Regression für den Kaliumgehalt	69
Abb. 32	Versauerungsindex nach JACKS (1984)	71
Abb. 33	Lineare Regression für die Sättigungsindices für Calcit	72
Abb. 34	Histogramm und P-P Plot für die "originären" Sulfatgehalte (mit Extremwerte)	75
Abb. 35	Histogramm und P-P Plot für die Sulfatgehalte nach der Entfernung und Ersetzung der Extremwerte	75
Abb. 36	Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm)des Calciumgehaltes der "Wetinquelle"	80
Abb. 37	das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (Calciumgehalt)	81
Abb. 38	Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (Calcium-Gehalt)	82
Abb. 39	Spektraldichte des Calciumgehaltes	82
Abb. 40	Jahresniederschläge von Bad Brambach	83
Abb. 41	Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Gehaltes an zweiwertigem Eisen der "Wetinquelle"	84
Abb. 42	das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (zweiwertiges Eisen)	85

Abb. 43	Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (zweiwertiges Eisen)	86
Abb. 44	Spektraldichte des Gehaltes an zweiwertigem Eisen	87
Abb. 45	Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Chloridgehaltes der "Wetтинquelle"	87
Abb. 46	das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (Chloridgehalt)	88
Abb. 47	Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (Chloridgehalt)	89
Abb. 48	Spektraldichte des Chloridgehaltes	89
Abb. 49	Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Sulfatgehaltes der "Wetтинquelle" 90	
Abb. 50	das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (Sulfatgehalt)	91
Abb. 51	Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (Sulfatgehalt)	91
Abb. 52	Spektraldichte des Sulfatgehaltes	92
Abb. 53	Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Hydrogencarbonatgehaltes der "Wetтинquelle"	93
Abb. 54	das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (Hydrogencarbonatgehalt)	94
Abb. 55	Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (Hydrogencarbonatgehalt)	94
Abb. 56	Spektraldichte des Hydrogencarbonatgehaltes	95

Verzeichnis der Tabellen

	Seite	
Tab. 1	Vogtländische Mineralwässer mit erhöhten Chloridgehalten	20
Tab. 2	topographische Höhe der vogtländischen Mineralwasservorkommen mit erhöhten Chloridgehalten	22
Tab. 3	ausgewählte Petrographie der vogtländischen Quellenorte	30
Tab. 4	Chlorid- und Bromidgehalte verschiedener Wässer	39
Tab. 5	mittlere Zusammensetzung des Granits (FÖRSTER ET AL., 1992)	52
Tab. 6	Analyse der "Wetтинquelle" vom 14.02.1992 (ANONYM, 1992)	53
Tab. 7	unterschiedlich alten Wasserkomponenten der "Wetтинquelle" nach HEBERT (1997)	57
Tab. 8	Sättigungsindices von Minerale im geochemischen Gleichgewicht mit dem Wasser der "Wetтинquelle", modelliert mit PhreeqC (PARKHURST, 1995)	57
Tab. 9	Sättigungsindices wichtiger Ausgangsmineralien (Mineralbestand der unverwitterten Gesteine), modelliert mit PhreeqC (PARKHURST, 1995)	58
Tab. 10	Sättigungsindices wichtiger Verwitterungsprodukte und Sekundärmineralien, modelliert mit PhreeqC (PARKHURST, 1995)	59
Tab. 11	Fehlerbetrachtung	60
Tab. 12	physiko-chemische Eigenschaften der "Wetтинquelle"	62
Tab. 13	Fehler der als "vollständig" definierten Analysen	63
Tab. 14	Aluminiumgehalte ausgewählter Quellen (Maxima dunkelgrau, Minima hellgrau)	69
Tab. 15	eingestellte geochemische Gleichgewichte der "Wetтинquelle"	71
Tab. 16	Hauptionen für die Zeitreihenanalyse	73
Tab. 17	Parameter der Normalverteilung	74
Tab. 18	Ergebnisse der Ausreißertests für die ausgewählten Kationen	76
Tab. 19	Ergebnisse der Ausreißertests für die ausgewählten Anionen	78
Tab. 20	Konstanten der einzelnen Modelle (Calciumgehalt)	80

Tab. 21	Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 39 (Calciumgehalt)	82
Tab. 22	Konstanten der einzelnen Modelle (Gehalt an zweiwertigem Eisen)	84
Tab. 23	Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 44 (Gehalt an zweiwertigem Eisen)	86
Tab. 24	Konstanten der einzelnen Modelle (Chloridgehalt)	88
Tab. 25	Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 48 (Chloridgehalt)	89
Tab. 26	Konstanten der einzelnen Modelle (Sulfatgehalt)	90
Tab. 27	Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 52 (Sulfatgehalt)	92
Tab. 28	Konstanten der einzelnen Modelle (Hydrogencarbonatgehalt)	93
Tab. 29	Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 56 (Hydrogencarbonatgehalt)	95

Verzeichnis der verwendeten Einheiten

Dimensionen vor den Einheiten

μ:	Mikro
m:	Milli
k:	Kilo

Einheiten

°C:	Grad Celcius
altes Pfund:	in der Arbeit verwendet: 471,6 g (MENZEL-TETTENBORN, 1988)
Bq:	Becquerel
Eman:	= 3,7 Bq/l
g:	Gramm
Gran:	in der Arbeit verwendet: 0,06 g (MENZEL-TETTENBORN, 1988)
ha:	Hektar = 10.000 m ²
l:	Liter
m:	Meter
m ü. NN:	geographische Höhe in Metern über Normalnull
Mache-Einheit:	= 13,5 Bq/l
mol:	Stoffmenge
s:	Sekunde
S:	Siemens
Unze:	in der Arbeit verwendet: 30 g (MENZEL-TETTENBORN, 1988)
V:	Volt

Einheitslose Angaben

%:	Prozent
‰:	Promille
CDT:	Canon Diabolo Troilite
Gewichtsteile:	Massenverhältnis
PDB:	Peedee Belemnite
ppm:	"parts per million"

Verzeichnis der Abkürzungen

δH :	Isotopenverhältnis Deuterium/Wasserstoff
$\delta\text{S-34}$:	Isotopenverhältnis Schwefel 34 / Schwefel 32
$\delta\text{O-18}$:	Isotopenverhältnis Sauerstoff 18 / Sauerstoff 16
DDR:	Deutsche Demokratische Republik
DVWK:	Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V.
E_{H} :	Redoxpotential
EG:	Europäische Gemeinschaft
EWG:	Europäische Wirtschaftsgemeinschaft
EU:	Europäische Union
KTB:	Kontinentale Tiefbohrung (Windisch-Eschenbach)
LF:	elektrische Leitfähigkeit
MTV:	Mineral- und Tafelwasserverordnung
MTVO:	Mineral- und Tafelwasserverordnung (alte Bezeichnung)
pH:	Wasserstoffionenkonzentration
P:	Wahrscheinlichkeit
T:	Temperatur

Geographische Richtungen

N:	Nord
S:	Süd
E:	Ost
W:	West

Verzeichnis der Anlagen

Anlage A: Für die Zeitreihe verwendete Analysedaten

Anlage B: weitere in der Arbeit verwendete Analysedaten

1 Einleitung

Mit Beginn der Industrialisierung nahmen die menschlichen Eingriffe in die Umwelt an Intensität sprunghaft zu. In relativ kurzen Zeitabschnitten wurden vergleichsweise große Schadstoffmengen freigesetzt. Durch die Herstellung und Verwendung völlig neuer Stoffgruppen wurden Verbindungen geschaffen, die in der Natur nicht vorkommen und die teilweise ein sehr großes Gefährdungspotential darstellen. Aber auch natürlich vorkommende Stoffe wurden infolge anthropogener Ursachen (beispielsweise durch die Versauerung) in solchen Mengen in die Natur abgegeben, dass es zu Änderungen im bisher weitestgehend "ungestörten" Stoffhaushalt der Geosphäre kam. Wenngleich die absolute Größe dieser Einflüsse in ihrer Summe nicht vollständig quantifizierbar ist, sind Veränderung der Geosphäre durch den Menschen eine wissenschaftlich belegbare Tatsache.

In der Hydrogeologie wird eine anthropogene Beeinflussung der oberflächennahen Grundwässern schon längere Zeit beobachtet. Unter anderem DÖRHÖFER (1996), ALLAN (1995) und STIEGHORST (1987) beschrieben schon frühzeitig den großräumigen Einfluss von Altlasten und Schadstoffeinträgen auf das Grundwasser und kommen dabei zu der Schlussfolgerung, dass durch die relativ gleichmäßige Verteilung der Altlastenstandorte und Schadstoffeinträge ein flächendeckender Eintrag an Schadstoffen in einer ganzen Region oder einem noch größerem Gebiet¹ gegeben ist. Dabei wird im Fall von DÖRHÖFER (1996) nur auf die Altlastenproblematik eingegangen, andere wirksame Vorgänge wie die Versauerung des Bodens durch die pH - Absenkung des Niederschläge, Nitrat- und Pestizideinträge aus der Landwirtschaft, bakterielle und andere organische und anorganische Schadstoffeinträge aus Landwirtschaft und Industrie werden noch nicht berücksichtigt.

Aufgrund der Nutzung dieser Grundwässer für die menschliche Ernährung gab und gibt es bereits vielfältige Aktivitäten, wie das Aushalten von Grundwasser-Schutzzonen, neue Bauvorschriften und andere Maßnahmen, die dieser negativen Beeinflussung der Grundwassergüte entgegensteuern sollen. Diese Anstrengungen waren und sind,

¹ DÖRHÖFER (1996) zieht diese Schlussfolgerung für das gesamte Land Niedersachsen

zumindest teilweise, auch erfolgreich. Da vorwiegend oberflächennahen Grundwässer¹ als Trinkwasser genutzt werden, haben sich die Anstrengungen bezüglich der Reinhaltung hauptsächlich auf diese Wässer beschränkt. Aber auch die meisten tieferen Grundwässer² (FN HÖLTING (1996) unterscheidet tiefe Grundwässer in "Vorratswässer" mit vielen Jahren Verweilzeit und die Tiefenwässer, die "...länger als menschlich-historische Zeiten..." im Untergrund verweilen) sind am globalen und regionalen Wasserkreislauf beteiligt. Deshalb können diese tiefen Grundwassersysteme nicht als vollkommen "immun" gegenüber den negativen Einflüssen, wie beispielsweise Schadstoffeinträgen, von der Oberfläche angesehen werden.

Das Wissen über die Hydrogeologie und die Hydrogeochemie tiefer Grundwasserleiter ist im Vergleich zu den Kenntnissen über die oberflächennahe Grundwasserleiter vergleichsweise gering. So kann zum Beispiel die Herkunft der erhöhten Chloridgehalte in den südwestvogtländischen Mineralwässern nur mittels verschiedener Analogien hergeleitet werden, wie dies im Kapitel 3 belegt wird. Die tieferen Grundwasserleiter im Festgesteinsbereich sind in der Regel Klufftgrundwasserleiter, so dass teilweise ganz andere hydraulische und hydrogeologische Randbedingungen wie in den oberflächennahen, meist porösen, Grundwasserleitern herrschen. So nimmt im allgemeinen mit der Tiefe auch die Anzahl der geöffneten Klüfte ab, so dass die für Sorptions- und Austauschreaktionen zur Verfügung stehenden Oberflächen mit zunehmender Tiefe geringer werden. Auch der biologische Abbau organischer Substanzen in den tiefen Grundwasserleitern ist um Größenordnungen geringer. Aus diesen tiefen Grundwasserleitern werden aber häufig Mineral-, Thermal- und Heilwässer gewonnen. Diese Wässer sind bereits seit vielen Dekaden recht gut untersucht und eignen sich deshalb besonders gut als Untersuchungsobjekt für eine langfristige Betrachtung des Chemismus tiefer Grundwässer. Die Untersuchungen wurden darum exemplarisch an einem sächsischen Mineralwasser, der "Wetтинquelle"³ in Bad Brambach, durchgeführt. Die "Wetтинquelle" ist für diese Untersuchungen wegen ihrer langjährigen Nutzung als Kurmittel, ihrer hohen Gesamtmineralisation (im Mittel 1,7 g/l), des hohen Gehaltes an physikalisch gelöstem CO₂ (2,5 - 3,0 g/l) und des mit Abstand höchsten

¹ nach HÖLTING (1996) Grundwässer mit nur wenigen Jahren Verweilzeit

² HÖLTING (1996) unterscheidet tiefe Grundwässer in "Vorratswässer" mit vielen Jahren Verweilzeit und die Tiefenwässer, die "...länger als menschlich-historische Zeiten..." im Untergrund verweilen

³ die ursprünglich so benannte "Wetтинquelle" war zwischenzeitlich in "Radonquelle" umbenannt wurden

Radongehaltes der vogtländischen Mineralwässer mit 25 - 30 kBq/l sehr gut geeignet. Hauptsächlich die hohen Radongehalte machen die "Wetтинquelle" so zu einer zumindest sachsenweit einmaligen und bedeutenden Mineralquelle.

Eine sehr gute aktuelle Beschreibung aller sächsischen Mineral-, Thermal- und Heilwässer ist in LIEBSCHER (1992), GLÄßER & JORDAN (1996) und VON STORCH (1998) enthalten.

Das Mineralwasser der "Wetтинquelle" ist ein Mischwasser aus tiefen und alten Grundwässern und einen geringen Anteil an jungen und oberflächennahen Grundwässern. Das Hauptziel der Arbeit war es, die Herkunft des Chloridgehaltes in der "Wetтинquelle" zu untersuchen sowie die langfristigen Änderungen im Mineralwasserchemismus der "Wetтинquelle" aufzudecken und diese in Verbindung zu anthropogenen und geogenen Prozessen zu bringen. Durch diese Erkenntnisse sind länger gültige Vorhersagen über die Entwicklung und Empfehlungen zum Schutz der Mineralwässer von Bad Brambach möglich, die sich teilweise auch auf andere tieferer Grundwässer übertragen lassen. Die Arbeit soll insgesamt den Kenntnisstand über tiefe Grundwässer erweitern.

2 Grundlagen

2.1 Nomenklatur und Definitionen von Mineralwässern

Mineral-, Thermal- und Heilwasser sind ihrer Definition nach Grundwasser, das heißt sie füllen die Hohlräume des Untergrundes zusammenhängend aus (HÖLTING, 1996). Dabei erfolgt die Definition eines Mineralwassers nach nationalem Recht anhand der "Verordnung über natürliches Mineralwasser, Quellwasser und Tafelwasser" kurz MTV, die mehrfach (unter anderem aufgrund des EWR¹ - Ausführungsgesetzes vom 27. April 1993) geändert wurde und auf die entsprechende Richtlinie² von 1980 aufbaut. Die letzte Änderung³ der MTV erfolgte 1999. Derzeit steht eine weitere Überarbeitung an.

Für die amtliche Anerkennung eines Mineralwassers⁴ müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Ein sehr wichtiger Punkt ist dabei der Gehalt des Wassers an gelösten Mineralstoffen und Gasen. So müssen Wässer, die weniger als 1 g/l gelöste Mineralstoffe oder 250 mg/l gelöstes Kohlendioxid enthalten, ein oder mehrere gelöste Mineralstoffe und/oder Gase mit einer positive ernährungsphysiologische Wirkung aufweisen. In einer älteren Fassung der MTV vom 26. November 1984 werden als solche ernährungsphysiologisch wirksame Stoffe mit folgenden Mindestgehalten unter anderem aufgeführt:

- Calcium: 150 mg/l,
- Magnesium: 50 mg/l und
- Fluorid: 1 mg/l.

Neben den Bestimmungen zu den notwendigen Inhaltsstoffen enthält die MTV von 1993 weitere Voraussetzungen, die ein "natürliches Mineralwasser" erfüllen muss. So muss das Mineralwasser seinen Ursprung in "einem unterirdischen, vor Verunreinigungen geschützten Wasservorkommen" haben (MTV, 1993). Das Mineralwasser kann aus "einer oder mehreren natürlich oder künstlich erschlossenen Quellen gewonnen" werden,

¹ Europäischer Wirtschaftsraum

² Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Gewinnung von und den Handel mit natürlichen Mineralwässern

³"Verordnung zur Änderung der Lebensmittel - Kennzeichnungsverordnung und anderer lebensmittelrechtlichen Verordnungen". - Bundesgesetzblatt Jahrgang 1999 Teil I, Nr. 48, Bonn, Seiten 2053, 2057

⁴laut MTV ein "natürliches Mineralwasser"

unter anderem aus Bohrungen (MTV, 1993). Ein sehr wesentlicher Punkt ist die Forderung nach der Geschütztheit des Mineralwassers ("es ist von natürlicher Reinheit", MTV, 1993). Zudem weist der Passus: "seine Zusammensetzung, seine Temperatur und seine wesentlich Merkmale bleiben im Rahmen natürlicher Schwankungen konstant; durch Schwankungen in der Schüttung werden sie nicht verändert" darauf hin, dass es sich um tiefere Grundwässer handelt, die nicht nur temporär vorhanden sind (beispielsweise nach der Schneeschmelze) und einen erhöhten Anteil ältere, tritiumfreie Grundwässer aufweisen. Deshalb unterliegen diese Wässer nicht oder nur gering den saisonalen Einflüssen. Die meisten Mineralwasser sind daher auch Tiefengrundwässer, da eine längere Verweilzeit im Untergrund fast immer durch eine vergleichsweise tiefe Versenkung der Grundwässer erreicht wird. Aufgrund der tiefen Versenkung und den vergleichsweise langsamen Fließraten finden verschiedene Prozesse wie Lösung, Ausfällung, Ionenaustausch, Sorption und Erwärmung statt, die in ihrer Summe eine "Metamorphose" des ursprünglich gering mineralisierten Grundwassers in ein Mineralwasser zur Folge haben.

Durch die Forderung nach nur geringen Schwankungen des Gehaltes wird gewährleistet, dass die amtlich anerkannten Mineralwässer einen relativ konstanten Chemismus über das gesamte Jahr haben. Neben der sehr guten Geschütztheit ist dies eine ganz wesentliche Forderung für die notwendige amtliche Anerkennung eines Mineralwässers.

Die Definition der Heilwässer wird durch die "Begriffsbestimmungen für Kurorte, Erholungsorte und Heilbrunnen des deutschen Bäderverbandes und des deutschen Fremdenverkehrsverbandes" in der aktuell gültigen 10. Auflage vom 16. März 1991 festgelegt (KUSSMAUL, 1997). Die Thermalwässer mit Wassertemperatur von mindestens 20 °C (HÖLTING, 1996) stellen eine Untergruppe der Heilwässer dar (KUSSMAUL, 1997). Nach (KUSSMAUL, 1997) gibt es für die Heilwässer keine einheitliche EU - Regelung wie für natürliche Mineralwässer, sie fallen allerdings formal juristisch unter eine EU - Richtlinie für Arzneimittel.

So schlug QUENTIN (1990) für Heilwässer folgende Mindestgehalte an gelösten Stoffe vor:

- Mindestgehalt an gelösten Mineralstoffen von 1000 mg/l (analog zur alten deutschen Definition eines Mineralwasser),
- eisenhaltiges Wasser, mit einem Mindestgehalt an zweiwertigen Eisen von 20 mg/l,
- jodhaltiges Wasser, mit einem Mindestgehalt an Jodid an 1 mg/l,
- schwefelhaltiges Wasser, mit einem Mindestgehalt an Sulfidschwefel von 1 mg/l,
- radonhaltiges Wasser, mit einem Mindestgehalt an Radon von 666 Bq/l,
- Säuerling, mit einem Mindestgehalt an freiem gelösten Kohlendioxid von 250 mg/l und
- fluoridhaltiges Wasser, mit einem Mindestgehalt an Fluorid von 1 mg/l.

Zusätzlich können Wässer, die keine der oben genannten Kriterien erfüllen, als Heilwässer bezeichnet werden, wenn deren Eignung als Heilwasser durch klinische Gutachten nachgewiesen wird (analog zur "ernährungsphysiologischer" Wirksamkeit bei der Definition der Mineralwässer). Sowohl bei den Mineralwässern als auch bei den Heilwässern sind regelmäßige Analysen vorgeschrieben. Mineralwässer muss zudem am Quellort abgefüllt werden und für die Aufbereitung sind nur folgenden Verfahren zulässig (ANONYM, 1999):

- Enteisenung,
- Entschwefelung,
- Entzug von Kohlendioxid und
- Zusatz von Kohlendioxid.

Im Gegensatz dazu können dem Tafelwasser Mineralstoffe und Kohlendioxid zugesetzt werden. Für die notwendige amtliche Anerkennung eines Mineralwassers sind sowohl wasserchemische als auch mikrobiologische Analysen vorgeschrieben, in denen entsprechende Grenzwerte¹ einzuhalten sind. So in der letzten Fassung der Mineral- und Tafelwasserverordnung vom 06. August 2002 folgende Liste mit Grenzwerte enthalten, wo eine Differenz zur neuen Trinkwasserverordnung (Inkrafttreten am 01.01.2003) besteht, sind die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung in Klammern mit aufgeführt:

- As: 0,05 mg/l (0,01 mg/l)
- Cd: 0,005 mg/l
- Cr: 0,05 mg/l
- Hg: 0,001 mg/l
- Ni: 0,05 mg/l (0,02 mg/l)
- Pb: 0,05 mg/l (0,01 mg/l)
- Sb: 0,01 mg/l (0,005 mg/l)
- Se: 0,01 mg/l
- BO_3^{3-} : 30 mg/l (ca. 5,4 mg/l)
- Ba: 1 mg/l

Dabei sind die Grenzwerte der Mineral- und Tafelwasserverordnung in den obigen Fällen stets höher, was unter anderem der Vorschrift Rechnung trägt, dass die Mineralwässer in ihrer Beschaffenheit nicht verändert werden dürfen (ANONYM, 1999), im Gegensatz zum Trinkwasser, das aufbereitet werden darf. Zudem ist der Trinkwasserkonsum deutlich höher als der Konsum von Mineral- und Tafelwasser.

¹ "Richtlinie 96/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28. Oktober 1996 zur Änderung der Richtlinie 80/777/EWG des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Gewinnung von und den Handel mit natürlichen Mineralwässern. - Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 1996, Nr. L 299, Seiten 26, 27 und "Verordnung über natürliches Heilwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser - Verordnung)" vom 1. August 1984 (Bundesgesetzblatt Teil I, Jahrgang 1984, Bonn, Seite 1036) In der Fassung vom 06. August 2002 (Bundesgesetzblatt Teil I, Bonn, Seite 3082)

2.2 Entwicklung der Mineralwasseranalytik

2.2.1 Historische Entwicklung

Im "Handbuch der Bäder- und Klimaheilkunde" (AMELUNG & EVERS, 1962) wird berichtet, dass GIACOMO DE`DONDI (†1359) den Salzgehalt der Quellen von Abano untersuchte; ein erster Hinweis auf eine wissenschaftliche chemische Untersuchung eines Mineralwassers. Ein weiterer bedeutender Wissenschaftler war in diesem Zusammenhang der Marburger Professor JOHANN DRYANDER, der bereits 1535 die Emser Quelle als eine "composition" verschiedener "simplicia" bezeichnete (AMELUNG & EVERS, 1962). DRYANDER unternahm auch den Versuch einer chemischen Analyse. Dabei wurde die Probe am Quellaustritt entnommen. Der durch Eindampfen entstandene Rückstand wurde nach Farben sortiert, gekostet (Salz, Alaun, Salpeter, Gips, Metall) und Teile des Rückstandes auf glühende Kohlen geworfen (das Platzen der Körner sollte Salz und Salpeter detektieren). DRYANDER machte aufgrund seiner Versuche auch quantitative Aussagen.

Im Buch "De medicatis aquis" wurde von GABRIELE FALLOPPPIO (1523-1562) eine ausführliche Beschreibung für die Untersuchung von Mineralquellen gegeben (AMELUNG & EVERS, 1962). Diese "Vorschrift" wurde auch von deutschen Autoren (unter anderem CONRAD GESSNERS, Darstellung deutscher Mineralquellen für das Sammelwerk des Giunta - Verlages) übernommen. LEONHARD THURNEYSSERS ZUM THURN (1530-1596) verfasste ein Buch über kalte und warme Mineralwässer und veröffentlichte dabei eine große Anzahl von Analysen. Nach der "Entdeckung" der Kohlensäure durch den Brabanter JOHANN BAPTIST VAN HELMONT (1577-1644) konnte diese in den Quellen von Spa nachgewiesen werden. ANDREAS LIBAU beschrieb 1597 in seinem Buch "De indicio aquarum mineralis" die Mineralwasseranalyse seiner Zeit. Unter anderem wird in diesem Buch ein einfacher Analysengang beschrieben. ROBERT BOYLE (1627-1691) schuf neue Reagentien für die Mineralwasseranalyse, beispielsweise die Rotfärbung von Lackmus-, Veilchen- und Kornblumensaft bei Vorhandensein einer Säure sowie die Blaufärbung einer kupferhaltigen Flüssigkeit beim Vorhandensein von Ammoniak. Erste quantitative Angaben machte MARTIN LISTER

(1638-1712), die jedoch einer kritischen Nachprüfung nicht standhielten (AMELUNG & EVERS, 1962). GREW entdeckte in der 1616 gefundenen "Epsomquelle" das Magnesiumsulfat als wirksames Bestandteil (AMELUNG & EVERS, 1962). Durch die Entwicklung der Chemie, beginnend mit LAVOISIER (1779-1899) wurde eine neue Stufe der qualitativen und quantitativen Mineralwasseranalyse erreicht (AMELUNG & EVERS, 1962). So konnte der Weimarer Apotheker K. A. Hofmann eine Zusammenstellung von 242 Mineralwasseranalysen veröffentlichen, die mit modernen Untersuchungen befriedigend übereinstimmt (AMELUNG & EVERS). BERZELIUS (1779-1748) verbesserte die Genauigkeit der quantitativen Analyse (AMELUNG & EVERS, 1962). In Deutschland wurde durch den LIEBIG-Schüler REMIGIUS FRESENIUS (1811-1897) in seinem Institut die von BERZELIUS geschaffene Fällungsmethode verfeinert und zu einem routinemäßigen Trennungsvorgang ausgebaut (AMELUNG & EVERS, 1962). Etwa 25% der Analysen des Bäderbuches von 1907 stammen aus dem Institut Fresenius. In Dresden wurde kurz vor der Jahrhundertwende (1. Jahresbericht 1872) die "Königliche Chemischen Zentralstelle für öffentliche Gesundheitspflege zu Dresden" geschaffen, die im Interesse der Öffentlichkeit chemische Analysen vornahm. Mit der Schaffung dieser Einrichtung stand in Dresden ein für die damalige Zeit sehr gut ausgestattetes Labor zur Verfügung. Diese Chemische Zentralstelle wurde mehrfach umbenannt, in den Jahren vor dem 2. Weltkrieg wurde sie als "Landesstelle für öffentliche Gesundheitspflege" und in den Jahren der DDR im Rahmen des Dresdener Bezirkshygieneinstitut und nach 1990 in der sächsischen Landesuntersuchungsanstalt für das Gesundheits- und Veterinärwesen fortgeführt. Es ist eine kontinuierliche Entwicklung dieser Einrichtung ebenso wie des Fresenius-Instituts bis in die Gegenwart zu verzeichnen. Die Analysemethoden zu Beginn dieses Jahrhunderts waren hauptsächlich nasschemisch, und weisen auf eine sehr beachtliche Genauigkeit und Sorgfalt hin.

2.2.2 Konvertierung alter Mineralwasseranalysen

Die alten Mineralwasseranalysen werden oft als Salztabelle angegeben. Dabei ist die Zuordnung der Benennung zur entsprechenden chemischen Formel nicht immer eindeutig. Die in dieser Arbeit genutzte Zuordnung liegt in der Anlage 1 vor. Die Angaben über die analysierte Wassermenge sind ebenfalls nicht eindeutig. Für die

Mengenangaben wurden zudem verschiedene Einheiten verwendet (MENZEL-TETTENBORN, 1988 und ANONYM, 2000):

- Gran (zwischen 0,060 g - 0,073 g) : in der Arbeit verwendet: 0,06 g
- Unze (zwischen 29.23 g - 35.00 g) : in der Arbeit verwendet: 30 g
- altes Pfund (zwischen 471,60 g - 573,78 g) : in der Arbeit verwendet: 471,6 g

Häufig sind ältere Analysen überschrieben mit "berechnet auf 10.000 Gewichtsteile Wasser und wasserfreie Verbindungen". Diese Methoden geht auf RASPE (1885) zurück, der damit die Probleme der verschiedenen Masse-Einheiten und Umrechnungen lösen wollte. RASPE (1885) plädierte dafür, die Gehalte in ihrem Verhältnis zu 10.000 "Theilen" Wasser anzugeben. Damit ist Nutzung einer bestimmten Masse - Einheit ohne Probleme möglich. Für die Umrechnung dieser Verhältnisse in die Einheit "mg/l" ist die Multiplikation mit 100 notwendig ($1:10000 = 100 \times \text{ppm} = 100 \times \text{mg/l}$). Als Beispiel kann eine Analyse des "Christianen-Eberhardinen Brunnens" von FLECHSIG (LIEBSCHER, 1992) um 1903 dienen. Bezogen auf 10.000 Gewichtsteile Wasser und wasserfreie Substanzen betrug der Anteil an $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 0,167. Dieses Verhältnis umgerechnet in die heute gebräuchliche Einheit entspricht 16,7 mg/l $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ und ergibt letztlich ein Magnesiumgehalt von 3,4 mg/l. Dieser Wert stimmt mit dem Magnesiumgehalt aus der Analyse vom 07.09.1994 von 1,3 mg/l (GLÄSSER & JORDAN, 1996) zumindest in der Größenordnung überein. Auch die Angaben zur natürliche Radioaktivität des Radongehalts waren in unterschiedlichen Einheiten angegeben, wobei 1 Eman = 3,7 Bq/l und 1 Mache-Einheit = 13,5 Bq/l sind (LIEBSCHER, 1992).

2.2.3 Methoden zur Verifizierung alter Analysen

Obwohl die Analysen besonders seit Beginn dieses Jahrhunderts den Analysen der heutigen Zeit im Wesentlichen entsprechen, macht sich trotzdem eine Verifizierung dieser alten Daten erforderlich. RASPE (1885) machte auf die "sehr liberalen Ansichten" damaliger Analytiker bezüglich der Gehalte an Schwefelwasserstoff, Kieselsäure und Thonerde (Al_2O_3) aufmerksam. Trotzdem kann allgemein von einer äußerst akkuraten und genauen Arbeit ausgegangen werden. Anhand der Beschreibung der Mineralwasseranalyse durch LAMPADIUS von REICH (1834) aus dem Jahr 1834 lässt sich die qualitative und quantitative Analyse nachvollziehen. Zuerst erfolgt eine qualitative Analyse, in deren Verlauf die verschiedenen Alkalien (Na, K) und Erdalkalien (Ca, Mg) detektiert, beziehungsweise ihr Nichtvorhandensein festgestellt wird. Bei den Anionen werden qualitativ die Chlorid-, Sulfat- und Hydrogencarbonationen gesucht und detektiert, wobei zwischen den Hydrogencarbonationen und den Carbonationen aufgrund des pH-Wertes unterschieden wird. Die dabei verwendeten nasschemischen Methoden würden den heutigen Anforderungen hinsichtlich ihrer Präzession und Effektivität ebenfalls noch genügen. Die Beschreibung der qualitativen Analyse lässt diese ebenfalls plausibel und richtig erscheinen. Obwohl diese älteren Analysen durch viele Nachkommastellen auffallen, ist eine Beschränkung auf den Milligramm-Bereich (mit entsprechender Rundung) sinnvoll.

Die Gehalte in älteren Analysen sind meist in Salzen zusammengefasst (zum Beispiel als Menge an Natriumchlorid oder an Magnesiumhydrogencarbonat), so dass die Ionenbilanz nach HÖLTING (1996) immer einen Fehler von 0 % aufweisen. In allen anderen Fällen wurde eine Ionenbilanz erstellt. Für die Bewertung der Ionenbilanz wurde die entsprechenden DVWK - Richtlinie (HÖLTING, 1996) verwendet, nachdem der Fehler der Ionenbilanz in Abhängigkeit der Konzentration gewertet wird. Dabei gelten Analysen als zuverlässig, wenn bei einer Gesamtkonzentration ≤ 2 mmol/l der Fehler ≤ 5 % und bei einer Gesamtkonzentration > 2 mmol/l der Fehler ≤ 2 % ist.

Den natürlichen Gegebenheiten besser angenähert ist die Fehlerberechnung auf der Grundlage der Ionenstärke und des Ladungsungleichgewichtes. MERKEL (1997) regte

eine Kontrolle für die Güte der Analyse mittels des Quotienten aus der elektrischen Balance und der Ionenstärke an (Formel 1).

$$Fehler\ in\ \% = \frac{Ladungsungleichgewicht}{Ionenstärke} \times 100 \quad (1)$$

Die beiden Ausgangsgrößen für die Formel (1) werden durch die geochemische Gleichgewichtsmodellierung beispielsweise mit PhreeqC (PARKHURST, 1995) gewonnen. Dabei wird die elektrische Balance über das Ladungsungleichgewicht nach der Formel (2) und die Ionenstärke nach der Formel (3) berechnet.

$$T_{z,q} = \sum_i^{N_{aq}} z_i n_i \quad (2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i^{N_{aq}} z_i^2 \frac{n_i}{W_{aq}} \quad (3)$$

Die einzelnen Größen in den Formeln (2) und (3) bedeuten:

- $T_{z,q}$ Ladungsungleichgewicht der wässrigen Phase,
- N_{aq} Anzahl der Spezies für die wässrige Phase,
- i jeweilige Spezies,
- z_i Ladung der wässrigen Spezies i ,
- n_i Anzahl von Mol der Spezies i in der wässrigen Phase,
- μ Ionenstärke (*ionic strength*) und
- W_{aq} Masse des Wassers in der flüssigen Phase in kg.

Da diese Methode der Fehlerberechnung mittels Formel 1 auch die Komplexierung und Speziation berücksichtigt sowie Aktivitäten anstelle von Konzentrationen nutzt, ist sie den natürlichen hydrogeochemischen Gegebenheiten deutlich besser angepasst als die Berechnung nach HÖLTING (1996). Diese Methode fand ebenfalls Anwendung bei der Verifizierung alter Analysen. In der Literatur werden ebenfalls Angaben zur Zuverlässigkeit einiger Analysen gemacht. Weitere verwendete Methoden der Qualitätskontrolle waren die Berechnung des Hydrogencarbonatgehaltes, bei einem pH-Wert $\leq 4,3$ (HELLING, 1994), die Berechnung der Gesamtkonzentration und des Abdampfrückstands mittels der elektrischen Leitfähigkeit sowie eine Überprüfung der Gesamthärte über die Summe der Erdalkalien (HELLING, 1994).

2.3 Ausreißeranalyse

Um möglichst viele Messwerte nutzen zu können, war es teilweise notwendig, einzelne Messwerte einer Variablen, die sich deutlich von der Grundgesamtheit aller Messwerte dieser Variablen unterscheiden, auf ihre Plausibilität zu überprüfen. Daher wurden verschiedene mathematische Methoden angewendet, um solche Werte als "Ausreißer" zu identifizieren. Die Ursachen für das Auftreten von Ausreißern können vielfältig sein. Neben falschen Messwerten können auch Fehler bei der Probenahme, Fehler beim Übertragen von Werten und vieles anderes mehr das Vorkommen von Ausreißern verursachen. Als Ausreißer können aber auch korrekte Messwerte auftreten, die sich, bedingt durch geogene Einflüsse, deutlich von der überwiegenden Mehrzahl der anderen Messwerte unterscheiden. Darum darf nicht jeder Wert, der sich von der Gesamtheit der anderen Werte unterscheidet, prinzipiell als Messfehler vernachlässigt werden. Bei den vollständigen Analysen kann neben der rein mathematischen Ausreißeranalyse für die einzelnen Parameter zusätzlich noch die gesamte Analyse auf ihre Plausibilität durch hydrogeochemische bedingte Indikatoren wie der Ionenbilanz nach HÖLTING (1996) oder dem Quotienten aus Ionenstärke und Ladungsungleichgewicht kontrolliert werden. Für die mathematische Identifizierung von Ausreißern wurden folgende Verfahren angewendet:

- Die SPSS™ - Boxplot - Routine, nach der Ausreißer zwischen 1,5 und 3 mal der Quartilspannweite von der unteren beziehungsweise oberen Begrenzung der Box (oberes und unteres Quartil) entfernt liegen. Als Extremwerte werden Werte bezeichnet, die mehr als 3 mal von den Quartilgrenzen entfernt liegen. Als Grundlage für die Berechnung der Quartilspannweite werden von SPSS™ die "Tukey's hinges" genutzt. Die Quartilspannweite ist ein Ausreißer-robustes Maß für die Streuung der Daten und ist der Abstand zwischen dem Wert des oberen Quartils (75-ter Prozentpunkt) und dem Wert für das untere Quartil (25-ter Prozentpunkt).
- Der GUBBS-Ausreißertest (HARTUNG ET AL., 1993), bei dem anhand einer Testgröße T_n ((Wert - Mittelwert) / Standardabweichung) und deren Vergleich mit einem entsprechendem Vergleichswert (in Abhängigkeit von der Anzahl der

Werte und dem gewünschtem Signifikanzniveau) festgestellt wird, ob der Wert ein Ausreißer ist.

- Ein modifizierter GUBBS-Ausreißertest, bei dem bei der Berechnung der Testgröße T_n anstelle des Mittelwertes das Mittel aus den 4 Maximum - Likelihood - Schätzern aus SPSS™ verwendet wird.
- Als letzte Methode wird die Methode des "Z-Score" von GARDINER (1998) verwendet, der für jeden Wert einen entsprechenden "Z-Score" berechnet ((Wert - Median) / Standardabweichung). Liegt der "Z-Score" zwischen 2 und 3 ist der Wert wahrscheinlich ein Ausreißer, ist der "Z-Score" größer als 3, ist der Wert mit Sicherheit ein Ausreißer.

Da der Chemismus der „Wetтинquelle“ über den betrachteten Zeitraum insgesamt relativ konstant ist, kann von einer Normalverteilung der einzelnen Gehalte der Hauptionen ausgegangen werden. Dies entspricht auch der Forderung der MTV nach der Konstanz der Zusammensetzung von Mineralwässern.

Im Fall der hier betrachteten "Wetтинquelle" waren alle als vollständig definierte Analysen sowohl anhand des Quotienten aus Ladungsungleichgewicht und Ionenstärke als auch anhand der Ionenbilanz nach HÖLTING (1996) als "korrekt" zu betrachten. Das bedeutet, dass diese Analysenergebnisse unter hydrogeochemischen und thermodynamischen Gesichtspunkten möglich sind. Die trotzdem in diesen Analysen mathematisch definierten Ausreißer können daher sowohl aus Beprobungs- und Analysefehlern entstanden sein, aber auch real vorhandene und gemessene Werte darstellen, die einen temporären hydrogeochemischen Zustand des Grundwassers widerspiegeln. Daher wurden aus den vollständigen (und hydrogeochemischen "korrekten") Analysen keine Werte als Ausreißer entfernt. Bei den Analysenreihen für die Zeitreihenanalyse wurde dagegen die Werte, die in mindestens 2 der 4 verwendeten mathematischen Verfahren als Ausreißer oder Extremwerte gefunden entfernt und wie fehlende Werte durch den Mittelwert der zwei angrenzenden Werte ersetzt.

2.4 Zeitreihenanalyse

Ziel der Zeitreihenanalyse ist es, Messwerte oder andere Parameter über einen gewissen Zeitraum hinweg auszuwerten und so Änderungen der Messwerte oder Parameter in ihrem zeitlichen Ablauf aufzuzeigen. Bei der Zeitreihenanalyse geht es darum festzustellen ob:

- in der Zeitreihe ein Trend (systematische Änderung mit der Zeit) enthalten und
- eine Saisonalität (Autokorrelation) in der Zeitreihe enthalten ist.

Ein Trend ist eine Veränderung des mittleren Niveaus einer Messreihe mit der Zeit. Dabei ist der Trend selbst einheitslos, bezieht sich aber immer auf die Einheit des Messwertes / Parameters, in der vorliegenden Arbeit unter anderem auf die Einheit (mg/l) für die Konzentration. Saisonale Komponenten sind Schwankungen der Messreihe mit der Zeit (FIEGER & TOUTENBURG, 1995).

In der vorliegenden Arbeit wurde die Funktion des "Exponentiellen Glättens" aus dem Modul "Trends" (SPSS, 1995) gewählt. Das "Exponentiellen Glättens" ist eine Technik, bei der aktuelle Werte der Zeitreihe durch gewichtete Kombinationen vergangener Werte prognostiziert werden (SPSS, 1995). Diese Funktion ist nicht zu verwechseln mit dem Vorgang des Glättens oder anderen mathematischen Algorithmen bei der Erstellung einer Zeitreihe aus einer Messreihe (auch als "Transformation" bezeichnet). Die vorhandenen Messreihen wurden ohne weitere Transformation oder Bearbeitung direkt als Ausgangswerte für die Funktion des "Exponentiellen Glättens" genutzt. Eine Ausnahme: ist dabei die Auffüllung der fehlenden Werte und Ausreißer / Extremwerte durch den Mittelwert der benachbarten Messwerte

Ein Grund für die Nutzung des "Exponentiellen Glättens" ist die Modellfreiheit dieses Verfahrens (FIEGER & TOUTENBURG, 1995). Dies bedeutet, dass kein mathematisches Modell zugrunde gelegt wird und die Werte dann an dieses Modell angepasst werden.

Bei der Funktion des "Exponentiellen Glättens" wird ein Messwert für den nächsten Messwert ausgewertet und eine Vorhersage für den nächsten Wert berechnet, die auf allen

vorherigen Messwerten beruht (gewichtete Einflussnahme). Daraus ergibt sich der großer Vorteil dieses Verfahrens, dass vorhandene Trends und/oder Saisonalitäten auch berücksichtigt werden können, die sich erst innerhalb des betrachteten Zeitraums (beispielsweise erst im 3. Jahr des gesamten Zeitraums) gebildet haben. Mit dem herkömmlichen Weg einer Modellanpassung für die gesamte Zeitreihe wäre dies wesentlich schwieriger. Daher wurde dieses Verfahren des "Exponentiellen Glättens" für die Arbeit verwendet und nicht der Weg der Transformation der Messwerte in eine Zeitreihe und die anschließenden Modellanpassung dieser Zeitreihe gewählt.

Das von FIEGER & TOUTENBURG (1995) als rechenintensiv beschriebene Verfahren baut (als Beispiel) für die Vorhersage einer Zeitreihe ohne Trend und Saisonalität auf folgender Gleichung auf:

$$X_t = b + \epsilon_t \quad (4)$$

beschrieben, wobei b der mittlere Wert der Reihe und ϵ_t die zufällige Schwankung ϵ zum jeweiligen Zeitpunkt t ist. Der Startwert S_0 des Verfahrens ist nach FIEGER & TOUTENBURG (1995) der Mittelwert der Reihe bei der in der Arbeit benutzten automatischen Festlegung des Startwertes.

$$S_0 = \bar{X} \quad (5)$$

Entsprechend werden dann iterativ die folgenden Vorhersagen (Schätzungen) berechnet FIEGER & TOUTENBURG (1995):

$$\hat{X}_1 = S_0 \quad (6)$$

$$\hat{\epsilon}_1 = X_1 - \hat{X}_1 \quad (7)$$

$$S_t = S_{t-1} + \alpha \hat{\epsilon}_t \quad (8)$$

und

$$\hat{X}_{t+1} = S_t \quad (t = 1, 2, \dots) \quad (9)$$

Die Wichtung der vorhergehenden Messwerte erfolgt dabei nach ihrer zeitlichen Nähe zum voraussagenden Wert und ist ein Merkmal der Funktion des "Exponentiellen Glättens". Diese Wichtung wird durch 4 verschiedenen Parameter angezeigt:

- Alpha (α) ist der Parameter, der das zuletzt erzeugten Werten gegebene relative Gewicht im Gegensatz zum Zeitreihen - Gesamtittel steuert (SPSS, 1995).

Alpha-Werte um 1 ergeben hohe Gewichtungen für zuletzt erzeugte Zeitreihenwerte, Alpha wird für alle Modelle verwendet (SPSS, 1995).

- Gamma (γ) ist der Parameter, der das zuletzt erzeugten Werten gegebene Gewicht im Gegensatz zum Zeitreihen - Gesamttrend durch Einschätzen des gegenwärtigen Trends steuert. Gamma-Werte um 1 schätzen den Trend weitgehend von den zuletzt erzeugten Zeitreihenwerten aus (SPSS, 1995). Gamma wird nur für Modelle mit einem (linearen oder exponentiellen) Trend oder einem gedämpften Trend und keiner saisonalen Komponente verwendet (SPSS, 1995).
- Delta (δ) ist der Parameter, der das zuletzt erzeugten Werten gegebene relative Gewicht durch Schätzen der gegenwärtigen Saisonkomponente im Gegensatz zu den Zeitreihen als ein Ganzes steuert (SPSS, 1995). Delta-Wert um 1 schätzen die saisonale Komponente weitgehend von den zuletzt erzeugten Zeitreihenwerten aus (SPSS, 1995). Delta wird für alle Modelle mit einer saisonalen Komponente verwendet (SPSS, 1995).
- Phi (ϕ) ist der Parameter, der die Rate steuert, mit der ein Trend gedämpft oder in der Zeit abgeschwächt wird (SPSS, 1995). Ist Phi um 1, so erfolgt die Dämpfung allmählich; ist Phi um 0, so erfolgt sie schnell (SPSS, 1995). Phi wird für Modelle mit gedämpftem Trend verwendet (SPSS, 1995).

Die beste Schätzung der Parameterwerte (und auch in ihrer Kombination) erfolgt dabei über eine iterative Suche, die als Kriterium für die Güte der Schätzung die Summe der quadratischen Abweichung benutzt (FIEGER & TOUTENBURG, 1995), ein häufig verwendetes Maß für die Kontrolle der Anpassungsgüte einer Funktion.

Folgende Modelle für das "Exponentielles Glätten" werden von SPSS™ (SPSS, 1995) angeboten und wurden verwendet:

- Modell ohne Trend und ohne saisonale Komponente,
- Modelle ohne Trend und mit saisonaler Komponente,
- Modell mit linearem/exponentiellem/gedämpftem Trend und ohne saisonale Komponente und
- Modell mit linearem/exponentiellem/gedämpftem Trend und mit saisonaler Komponente.

Als saisonale Komponente stehen bei SPSS™ (SPSS, 1995) zur Verfügung (FIEGER & TOUTENBURG, 1995):

- eine additive saisonale Komponente: das Ausmaß der Schwankungen ist unabhängig vom Niveau der Reihe und
- eine multiplikative saisonale Komponente: das Ausmaß der Schwankungen ist proportional zum Niveau der Reihe (hohe Werte haben eine größere saisonale Schwankung als niedrige Werte).

Um mögliche jahreszeitliche Schwankungen und weitere zyklischen Änderungen (Saisonalitäten insgesamt) in den Gehalten der einzelnen Ionen festzustellen, wurden zwei verschiedene Verfahren verwendet. Zum Nachweis der jahreszeitlichen Schwankungen wurden die jeweiligen Messwerte der einzelnen Ionen "gefaltet". Sie ist eine graphische Methode, bei der die Mittelwerte der Gehalte für die einzelnen Zeitabschnitte (in der vorliegenden Arbeit die einzelnen Monate) in einem Liniendiagramm aufgetragen werden. Die so entstandene Kurve lässt dann die eventuell vorhandenen jährlichen Schwankungen erkennen.

Um auch Schwankungen mit anderen Perioden erkennen zu können, wurde mit der Funktion der Spektralanalyse innerhalb des Modul "Trends" (SPSS, 1995) die Messwerte der einzelnen Gehalte untersucht. Die Spektralanalyse betrachtet die Zeitreihe als Kombination einzelner zyklischer Bestandteile (FIEGER & TOUTENBURG, 1995). Durch die Spektralanalyse wird die beobachtete Zeitreihe in Sinus- und Cosinuswellen verschiedener Frequenzen (Perioden) zerlegt (FIEGER & TOUTENBURG, 1995). Diese Vorgehensweise entspricht im Wesen auch der Fourier - Transformation bei der

harmonischen Analyse einer Reihe. Im Unterschied zur Fourier - Transformation wird bei der Spektralanalyse keine neue Reihe erzeugt, sondern es wird die Spektraldichte $f(w)$ geschätzt (FIEGER & TOUTENBURG, 1995). Die Spektraldichte $f(w)$ gibt die Intensität an, mit der die Frequenz (Periode) w an der Entstehung der Werte in der Reihe beteiligt ist. Dabei entspricht die kleinste mögliche Frequenz der Welle, deren Länge gleich dem Beobachtungszeitraum (in der vorliegenden Arbeit aller 2 Wochen) ist. Das wesentliche Ergebnis der Spektralanalyse ist das Diagramm der Spektraldichte $f(w)$, wobei durch die Zusammenfassung von benachbarten Spektraldichten (3 oder 5 Spektraldichten werden zu einem Wert zusammengefasst) eine Glättung durchgeführt wird. Für die Spektralanalysen wurde das jeweils bestangepasste Modell aus der Zeitreihenanalyse ("Exponentielles Glätten") verwendet. Vor der Spektralanalyse wurden die Trends entfernt, da diese bei der Spektralanalyse stören (FIEGER & TOUTENBURG, 1995), dies geschah mittels der Transformation der Daten (Bildung der Differenzen 1. Ordnung).

3 Hypothesen zur Genese von Mineralwässern mit erhöhten Chloridgehalten im südwestvogtländischen Raum

3.1 Mineralwässer in Südwestvogtland mit erhöhten Chloridgehalten

Im Vogtland im Südwesten des Freistaates Sachsen, sind mehrere Vorkommen von Mineralwässern mit hohen Chloridgehalten bekannt (Tabelle 1). In Altensalz und Erlbach (keine Analyse vorhanden) wurden bis zur Jahrhundertwende Salz aus natürlich zutage tretenden Solen gewonnen. Außerdem werden derzeit in Bad Brambach und Bad Elster Wässer mit erhöhten Chloridgehalten balneologisch genutzt.

Tabelle 1: Vogtländische Mineralwässer mit erhöhten Chloridgehalten

Ort	Quelle	beprobt am:	Cl ⁻ [meq/l]	Na ⁺ [meq/l]	Ca ²⁺ [meq/l]
Altensalz	Salzquelle	22.01.1963 ¹	153,8	103,7	49,7
Neumühle bei Geilsdorf	Wismut-Bohrung	01.01.1961 ²	40,2	16,9	22,8
Schönbrunn	453 m - Sohle	06.09.1994 ³	29,2	28,5	9,7
Sohl	Durchschnitt	30.06.1994 ³	16,2	40,1	2,1
Bad Elster	Marienquellen, Moritzquelle	Februar-April 1991 ⁴	16,2	25,7	2,3
Schönberg	Säuerling	28.06.1994 ³	3,5	40,5	2,2
Bad Brambach	Durchschnitt ohne Wiesenquelle	05.09.1994 ⁴	3,0	11,7	8,9

¹ CARLÉ (1963)
² ANONYM (1962)
³ GLÄBER & JORDAN (1996)
⁴ ANONYM (1991)

Der Eintrag von Chlorid in den Boden, und in Folge damit auch in das Grundwasser, erfolgt hauptsächlich über den Niederschlag (5 bis 20 kg/ha pro Jahr im Binnenland, SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1991), den Einsatz von chloridhaltigem Dünger und durch Zufuhr aus den Ausgangsgestein (MERKEL & SPERLING, 1996). Die meisten Grundwässer in chloridarme Magmatite und Sedimente haben Chloridgehalte von unter 30 mg/l = 0,846 meq/l (MERKEL & SPERLING, 1996). Die Mineralwasservorkommen der Tabelle 2 befinden sich nicht in der Nähe größerer Städte (großflächiger Einsatz von Streusalz) oder anderer Chlorid - Emittenten (Papier- und Lederindustrie, metallverarbeitende Betriebe), so dass die erhöhten Gehalte an Natriumchlorid mit Sicherheit geogen bedingt sind. Für eine geogene Ursache der hohen Salinitäten dieser Vorkommen spricht auch ihre teilweise bis ins Mittelalter zurückreichende Historie (Bad Elster, Bad Brambach, Altensalz).

3.2 Hypothesen für die geogene Herkunft der erhöhten Chloridgehalte

Da im Vogtland keine salinaren Ablagerungen bekannt sind, ist die Herkunft dieser hohen Gehalte an Natrium und Chlorid bisher nicht eindeutig geklärt; es sind verschiedene Hypothesen möglich, unter anderem:

- allochthone marine Herkunft, durch Sole-Wanderung aus thüringischen Salzrevieren ab dem Holozän (CARLÉ, 1963),

- autochthone marine Herkunft, das heißt eine Herkunft aus Fluidsystemen der oberen Kruste,
- autochthone juvenile Bildung (primäre oder sekundäre Fluid inclusions) und
- autochthone diagenetisch / metamorphe Herkunft (MICHLER, 1973).

Im Nachfolgenden werden diese vier verschiedenen Hypothesen auf ihre Richtigkeit geprüft.

3.3 Allochthone marine Herkunft

Eine Zuwanderung von Sole aus den nordwestlich gelegenen thüringischen Salzrevieren wurde unter anderem von (CARLÉ, 1963) angenommen. Die Voraussetzungen dafür sind:

- NW-SE gerichtete Wegsamkeiten über eine Entfernung von ungefähr 150 km
- Transport der Sole von den thüringischen Salinaren ins Vogtland, die Überwindung eines Höhenunterschiedes von einigen Hundert Metern Aufstieg und einer horizontalen Entfernung von ungefähr 150 km.

Im folgendem Abschnitt wird geprüft, ob die Voraussetzungen für diese Hypothese vorhanden sind

3.4.6 Vorhandensein NW-SE gerichteter Wegsamkeiten

Die Störungszonen im Gebiet zwischen den thüringischen Salzrevieren und dem Vogtland streichen hauptsächlich NW-SE. Es sind eine Vielzahl kleinerer Störungen vorhanden, die auf NW-SE gerichteten Linien liegen und so Wasserwegsamkeiten über größere Distanzen darstellen können (Abbildung 1). Auch im Vogtland gibt es verschiedene tektonische Streichrichtungen, dadurch kommt es zur Vergitterung besonders von NW-SE und NE-SW gerichteten Störungszonen. Westlich von Plauen dominiert die herzynische NW-SE Richtung. Östlich von Plauen folgen überwiegend N-S gerichtete Störungszonen. Die tektonischen Voraussetzungen für eine Sole-Wanderung aus den Zechstein - Salinaren Thüringens sind daher theoretisch vorhanden, da nordwestlich des Vogtlandes eine Vielzahl NW-SE verlaufender tektonischer Schwäche- und Störungszonen nachgewiesen sind, so zum

Beispiel die Störungslinie Saalfeld - Gotha - Arnstadt. Diese herzynisch streichenden Störungen aus schließen sich im Nordwesten unmittelbar an die ebenfalls NW-SE orientierten vogtländischen Störungs- und Schwächezonen des nordwestlichen Vogtlandes an.

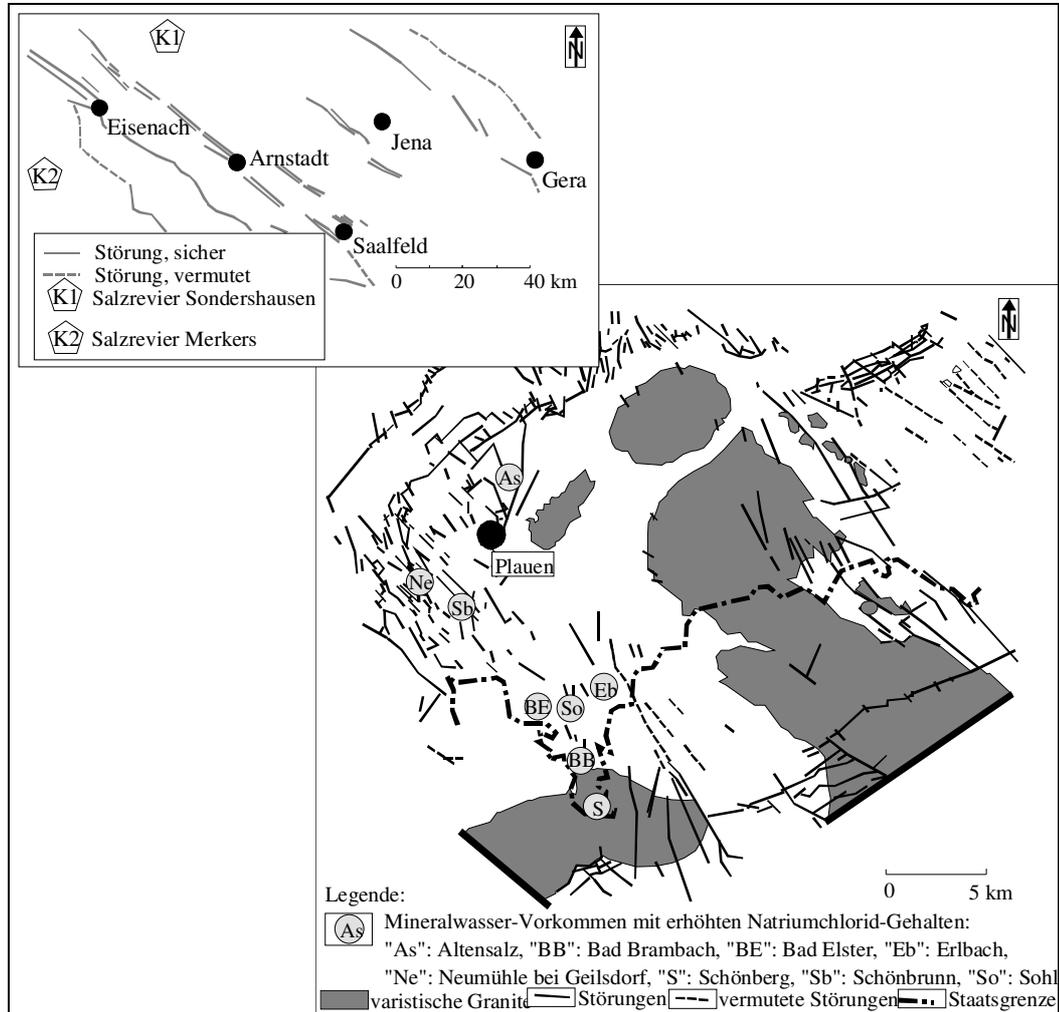


Abbildung 1: tektonische Karte des Vogtlandes / Westerzgebirges, geändert nach LIEBSCHER (1992) und die Salzlagerstätten und Schwäche - und Störungszonen in Thüringen (geändert nach HOFMANN, 1991)

3.4.6 Transport der Sole

Die topographische Höhe der thüringischen salzhaltigen Mineralwässer (Bad Sulza, Bad Langensalza und andere) liegt zwischen 50 m und 150 m ü. NN. Das Austrittsniveau

Tabelle 2: topographische Höhe der vogtländischen Mineralwasser-vorkommen mit erhöhten Chloridgehalten

	Höhe [m ü. NN]
Altensalz	360
Schönbrunn	373
Erlbach	500
Sohl	475

Bad Elster	470
Bad Brambach	580
Schönberg	490

der vogtländischen Mineralwässer liegt bedeutend höher (Tabelle 2), so dass auf dem ersten Blick ein Transport der Sole unwahrscheinlich erscheint. Eine mögliche Erklärung für so eine Sole - Wanderung ist beispielsweise die Einbindung der thüringischen Salzreviere in ein überregionales hydraulisches System, in dem beispielsweise der Egertal - Graben (im Süden) als Entlastungszone dient. Neben den thüringischen Salzrevieren können auch die Solen der Erzgebirgssenke, beispielsweise aus dem Zwickauer Steinkohle-Revier als potentielle Quelle der erhöhten NaCl-Mineralisation dienen. Die Entfernung zwischen der Region Zwickau und dem südwestlichen Vogtland beträgt ungefähr 50 km Luftlinie. Allerdings wurden die stark konzentrierten Solen im Zwickauer Revier in Teufen von mehreren hundert Metern angetroffen.

Durch lokale Aufstiege von Grundwasser (bedingt durch lokale Druckverhältnisse und/oder angetrieben durch die Thermokonvektion könnte sich die Sole mit den lokalen Grundwässern mischen und so höheren Konzentrationen an Chlorid in den Grundwässern verursachen (Abbildung 2).

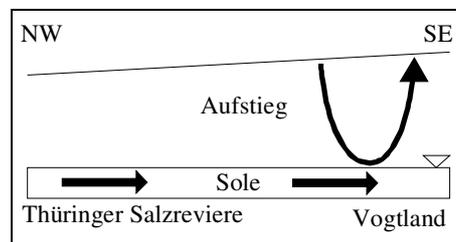


Abbildung 2: Schema eine möglichen Transportes der Sole

Gegen diese Hypothese spricht, dass es auf einer Länge von ungefähr 100 km zwischen den thüringischen Salzrevieren und dem Vogtland beziehungsweise zwischen dem Zwickauer Steinkohlerevier und dem südwestlichen Vogtland keine Wässer mit erhöhten Chloridgehalten bekannt sind und dies trotz der zahlreichen Störung, die Entlastungszonen darstellen. Das Vorhandensein eines geschlossenen hydraulischen Systems zwischen den thüringischen Salzrevieren und den vogtländischen salinaren Wässern ist daher insgesamt sehr unwahrscheinlich, und damit auch diese Vorstellung einer Sole - Wanderung unter den aktuellen hydraulischen Verhältnissen des Holozäns. Es ist jedoch nicht vollständig auszuschließen, dass es vor der Ausbildung der heutigen

hydraulischen Verhältnisse nach der Weichsel - Kaltzeit zu einem regionalen Sole - Wanderungen kam.

3.4 Autochthone marine Herkunft (Herkunft aus Fluidsystemen der oberen Kruste)

Im Rahmen des kontinentalen Tiefbohrprogramms (im folgenden auch mit der Abkürzung KTB bezeichnet) wurden in den oberen Bereichen der Erdkruste hochkonzentrierte Ca-Na-Cl - Lösungen (Fluida) gefunden. Dabei handelt es sich um saline Reliktwasser, die aufgrund der postvaristischen Krustenextension gravitativ in das varistische Basement eindringen. Diese Theorie wird unter anderem von BEHR (1994) und PIELOW (1994) vertreten. PIELOW (1994) geht dabei von Eindringtiefen bis 10 km aus. Die Anzeichen für saline Fluida wurden ab ungefähr 3.000 m Tiefe mittels der elektrischen Leitfähigkeit gefunden (WINTER, 1994), ab ungefähr 3.600 m Tiefe konnten NaCl und KCl Tochterminerale nachgewiesen werden (REUTEL, 1994). Fluideinschlüsse selbst, darunter hoch saline sekundäre Fluideinschlüsse in Plagioklase, wurden noch in Tiefen zwischen 6.000 m bis 8.000 m nachgewiesen (REUTEL, 1994). Aufgrund der langen Verweildauer dieser Fluida kann von der Einstellung eines annähernden geochemischen Gleichgewichtes mit dem umgebendem Gestein ausgegangen werden (MACHON, 1995). Aufgrund des Kationenaustauschs wurde das Calcium der Plagioklase gegen das Natrium aus den Fluida ausgetauscht (unter anderem BEHR, (1991) und PIELOW, 1994). Die Fluida änderten deshalb ihren chemischen Charakter von Na-Cl - Lösungen in Ca-Na-Cl - Lösungen. Die geringe geographische Entfernung zwischen dem KTB-Standort und den vogtländischen Mineralwasservorkommen mit erhöhten Salzgehalten läßt ein Versinken von salinaren Reliktwassern auch für den vogtländischen Raum als relativ realistisch erscheinen.

DVORAK (1990) leitete die hohe Mineralisation der nordböhmischen Mineralwässer (unter anderem auch die Quellen von Karlsbad - Karlovy Vary) aus versenkten paläogenen Reliktwassern ab, die in den Sedimenten des Egertal-Grabens gespeichert sind. So gesehen scheint die Hypothese von DVORAK (1990) dem Anfangsstadium der

Genese von Fluida in der KTB unter anderen nach BEHR (1994) zu entsprechen (Abbildung 3).

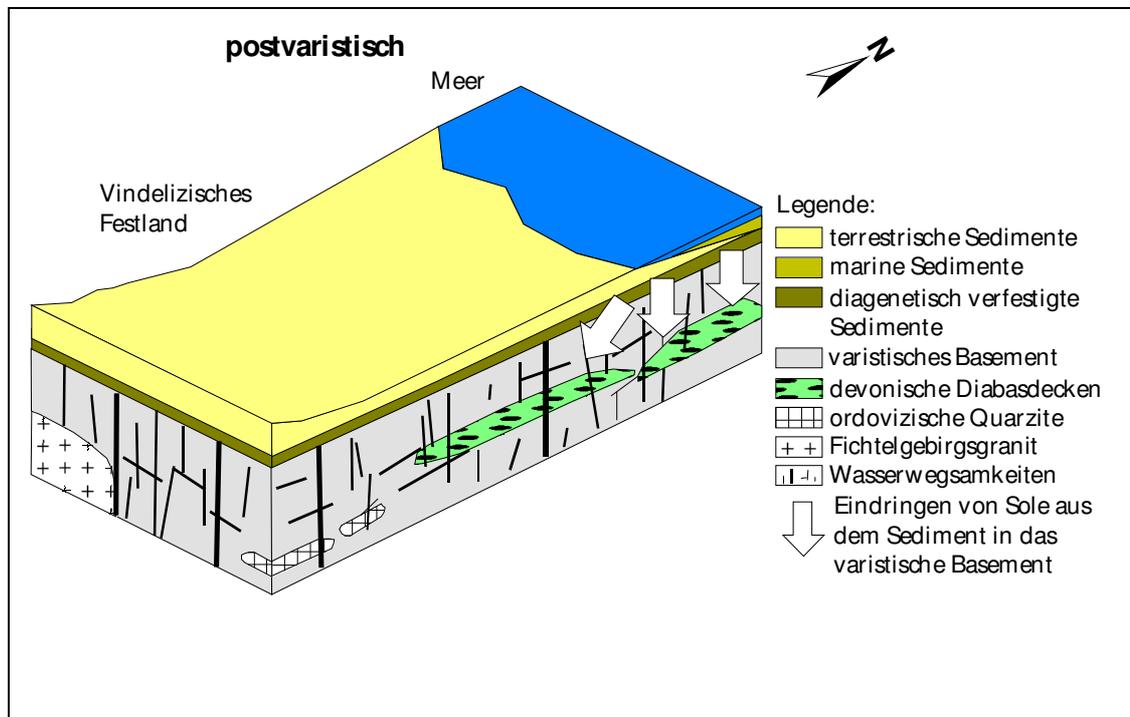


Abbildung 3: Eindringen von Solen in das Basement

Vor der tertiären Bildung des Egertal-Grabens kann die Situation Nordböhmens (Meeresbedeckung) wegen der unmittelbaren räumlichen Nachbarschaft auch auf das Vogtland übertragen werden. Mit der Bildung des Egertal-Grabens entstanden auch im vogtländischen Raum tektonisch bedingte Wegsamkeiten, die unter anderem von tertiären Vulkaniten zur Platznahme genutzt wurden. Durch diese Wegsamkeiten können mit Sicherheit ebenfalls saline Restwässer in die Kruste eingesickert sein. Für das Vogtland ist daher sowohl eine postvaristische als auch eine spätere Versinkung von Salzlösungen möglich.

Voraussetzungen für eine Herkunft der salzhaltigen vogtländischen Mineralwässer aus diesen Fluida sind:

- Vorhandensein eines derartigen Fluidsystems im Vogtland,
- Speichermöglichkeiten für eine vergleichsweise große Menge saline Reliktwässer um über eine lange Zeit eine relativ hohe Salinität zu gewährleisten,
- Erhaltung der Fluida von ihrer Bildung (Zechstein / Tertiär) bis in die Gegenwart und
- Möglichkeiten des Aufstiegs von Fluida beziehungsweise einer Vermischung mit jungen gering mineralisierten Wässern und deren Aufstieg.
- Vorhandensein eines Fluidsystems in der oberen Kruste

3.4.6 Vorhandensein eines derartigen Fluidsystems im Vogtland

Die geologische Entwicklung des Vogtlandes nach der varistischen Gebirgsbildung ist mit der Entwicklung des Gebietes der Kontinentalen Tiefbohrung in Windisch-Eschenbach vergleichbar. In den nachfolgenden postvaristischen Perioden war der vogtländische Raum teils Küstengebiet (Vindelizisches Festland), teils flacher Schelf des Vindelizisches Festlands (Abbildung 4). Über große Zeiträume (Rotliegendes bis Kreide, 285 Millionen Jahre bis 67 Millionen Jahre) wird für dieses Gebiet ein, besonders im Zechstein, arides, teilweise semiarides Klima bis subtropisch - semiarides Klima postuliert (HÄHNE, 1984).

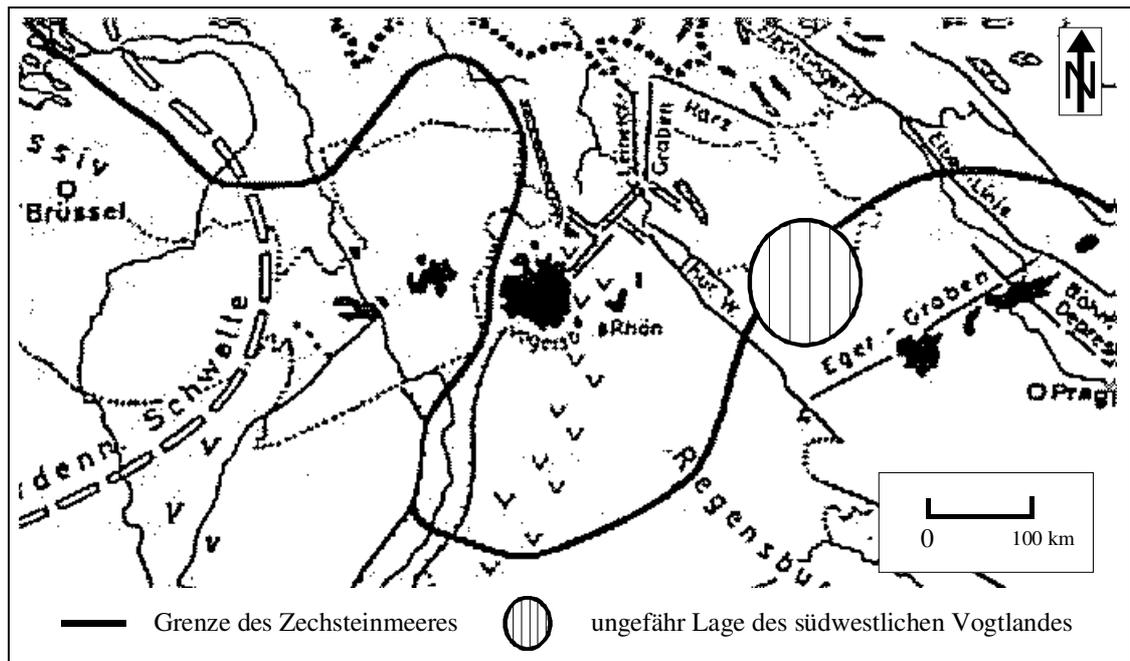


Abbildung 4: Postvaristische paläogeographische Lage der Region Südwestvogtland im mitteleuropäischem Sedimentbecken (nach SCHÖNENBERG & NEUGEBAUER, 1987)

Eine Ausnahme stellt die Kreidezeit mit ihrem überwiegend subtropisch - tropischem Klima dar, das vom klimatisch ähnlichen Tertiär (67 Millionen Jahre bis 1,5/2 Millionen Jahre) gefolgt wurde. Aufgrund der entsprechend hohen Verdunstungsraten erhöhte sich die Salzkonzentration des Meerwassers besonders in isolierten Beckenstrukturen deutlich und dementsprechend auch die Salzkonzentration von versenkten salinaren Reliktwassern.

Verschiedene tektonische Bewegungen nach der varistischen Gebirgsbildung, wie die postvaristische Krustenextension oder die Bildung des Egertal-Grabens beeinflussten auch das Vogtland unter anderem durch Bildung der Schönbrunner und der Bösenbrunner Spalte und verursachte so größere Störungszonen mit unterschiedlichen Streichrichtungen. Dadurch wurden vertikale Wasserwegsamkeiten von der Oberfläche in die obere Kruste geschaffen. Das Vorhandensein prätertiärer und tertiärer Mantelgesteine (Diabas, Pikrit, Basalt) an der Erdoberfläche deutet auf Schwächezonen mit großen Tiefenreichweiten hin. Diese Schwächezonen wurden durch das Aufdringen der Mantelgesteine geschaffen und/oder ausgedehnt. Dadurch und durch die Schaffung sekundärer Wegsamkeiten beispielsweise durch die Korrosion von Mineralen, besonders durch CaCl_2 - Lösungen (PIELOW, 1994) konnten die salinaren Restwässer tief in die Kruste eindringen.

Die Fluida der KTB wurden bevorzugt auf kataklastischen Zonen und besonders in Amphiboliten oder Amphibolit - Lagen im Gneis angetroffen (MACHON, 1995). Besonders im südwestlichen Vogtland treten ebenfalls Amphibolite auf (Tabelle 3). Zusätzlich lassen zahlreiche Gangmineralisationen auf das Vorhandensein kataklastischer Zonen schließen (Abbildung 5).

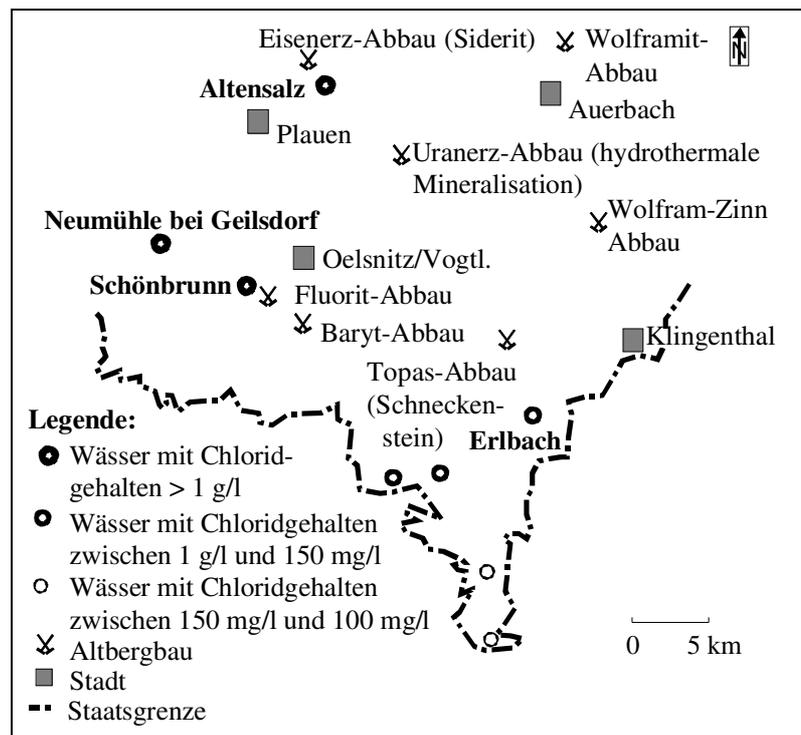


Abbildung 5: Mineralisationen im südwestlichen Vogtland

Aufgrund dieser Ähnlichkeiten des geologischen Baus zwischen dem Gebiet der KTB und dem südwestlichen Vogtland / Westerzgebirge und auch der räumlichen Nähe beider Gebiete kann von dem Vorhandensein von Fluida in der oberen Kruste (varistisches Basement) auch für den vogtländischen Raum ausgegangen werden.

Die Altersbestimmungen an Fluida der KTB, wie das Helium - Alter von 20 - 70 Millionen Jahre und das Argon - Alter von 30 - 270 Millionen Jahre (MACHON, 1994) stimmen sich trotz der großen Fehler in der Altersbestimmung ebenfalls gut mit der Annahme einer postvaristischen bis tertiäre Versenkung salinärer Reliktwasser überein. Die Altersbestimmung von FEHN (1993) mit ^{36}Cl und ^{129}I in Fluida der KTB erbrachte ein Mindestalter von 130.000 Jahren, wobei FEHN (1993) diese Bestimmung aufgrund der natürlichen Nachbildung im Gestein als relativ unsicher bezeichnete. Mit dieser

Datierung kann zumindest von einer Bildung vor dem Ende der letzten Eiszeit (ungefähr 10.000 - 9.000 Jahre) ausgegangen werden, was der Theorie eines rezenten Soletransportes aus Thüringen ebenfalls widerspricht. Diese Altersbestimmungen sprechen dabei eher für eine tertiäre oder posttertiäre Versenkung der Reliktwasser, als für eine permische Versenkung im Rahmen der postvaristischen Krustenextension.

3.4.6 Speicherungsmöglichkeiten für saline Reliktwasser

In der KTB wurden größere Mengen an Fluida gefunden, ungefähr $5,3 \text{ m}^3$ nach MACHON (1995), in denen ungefähr 300 kg NaCl (JORDAN, 1997) enthalten war. Dabei vertritt MACHON (1995) die Annahme, dass von der gesamten, ursprünglichen versenkten, Menge an Fluida nur ein geringer Anteil im Laufe der Zeit abtransportiert wurde. Grund dafür sind die hohen Alter der gefundenen Fluida und seine eigenen Feststellung (MACHON, 1994), dass die Fluid-Zuflüsse häufig an lithologische Grenzen gebunden sind und in vertikale Richtung die Permeabilität offenbar gering ist.

Nach BEHR (1994) standen allein aus dem Zechstein Residualbrines bis zu $9,7 \times 10^{11} \text{ m}^3$ zur Verfügung. Selbst wenn diese Zahl unwahrscheinlich groß scheint, kann trotzdem von einem sehr großen, zur Verfügung stehenden, Volumen von Solen für die gravitative Versenkung in die obere Erdkruste ausgegangen werden, da der vogtländische Raum bis zur Hebung des Erzgebirges im oberen Miozän Schelf- beziehungsweise Küstengebiet (Vindelizisches Festland) war. Es konnten also über einen sehr langen Zeitraum marine Wässer in die obere Erdkruste einsickern. Zusätzlich sorgten die im Vergleich zu heute höheren mittleren Jahrestemperaturen aufgrund des Paläoklimas für eine höhere Salzkonzentration möglicher Restwässer (beispielsweise in natürlichen Salinen).

Eine Besonderheit des vogtländischen Raums stellen die überwiegend devonischen Diabase dar. Die Diabase wurden als submarine Deckenergüsse und Pillows abgelagert oder bildeten intrusive Lagergänge (Pikrite). Diese Pillows und Deckenergüsse weisen infolge ihrer schnellen Abkühlung und ihrer Entgasungsstruktur ein hohes Poren- und Kluftvolumen auf. Besonders die Diabasdecken nehmen relativ große Volumina ein. Die Diabase befinden sich in den postvaristischen marinen Sedimenten. Diese sedimentierten ab dem Kambro-Ordovizium bis zur varistischen Orogenese relativ ungestört, ab der

Grenze Devon / Karbon waren es vorwiegend tonige Sedimente (bayrische Fazies). Die varistische Tektonik und Metamorphose und alle postvaristischen Bewegungen beeinflussten die Diabase nur gering, so dass der Großteil des Poren- und Kluftvolumens erhalten blieb, was durch mehrfache Beobachtungen vor Ort bestätigt werden konnte.

Aufgrund der geringen Kompressibilität dieser Diabase bilden diese ein Drainage - System für die Fluida und stellen so ein Speichergestein dar. Dafür spricht auch, dass die größten NaCl-Gehalte im Vogtland im Diabas- und Pikritvorkommen angetroffen werden beziehungsweise wurden und nicht wie in der KTB in Amphiboliten (Tabelle 3).

Tabelle 3: ausgewählte Petrographie der vogtländischen Quellenorte

geordnet nach absteigendem Chloridgehalt (siehe Tabelle 1)	prätertiäre Mantelgesteine	metamorphe prätertiäre Mantelgesteine
Altensalz	Diabas	keine bekannt
Neumühle bei Geilsdorf	Pikrit, Diabas	keine bekannt
Schönbrunn	Diabas	keine bekannt
Erlbach	Kersantitgänge, Lamprophyr	Chlorit- u. Hornblendeschiefer
Sohl	Schönberger Diorit	Amphibolit
Bad Elster	Schönberger Diorit	Amphibolit
Schönberg	Schönberger Diorit	Amphibolit
Bad Brambach	Schönberger Diorit	Amphibolit

Die sandigen ordovizischen Sedimente im südwestlichen Vogtland (Bad Elster, Sohl) wurden in Quarzite umgewandelt, die im Vergleich zu den umgebenden Phylliten / Glimmerschiefern stärker geklüftet sind. Deshalb können diese Quarzite ebenfalls im kleineren Maßstab Speichergesteine darstellen. Diese Speichergesteine spielen wahrscheinlich eine entscheidende Rolle für das Vorhandensein höher mineralisierter Mineralwässer im Vogtland.

3.4.6 Erhaltung der Fluida

Die Metamorphose der heute vorliegenden südvogtländischen Phyllite und Quarzite erfolgte im Rahmen der varistischen Orogenese. Für den vogtländischen Raum ist dabei eine submarine Deckenüberschiebung, äquivalent der Münchberger Gneismasse, anzunehmen (KRONER, 1997). Die Gesamtmächtigkeit der Deckenschichten könnte einige Kilometer betragen haben (KRONER, 1997). Infolge der postvaristischen Krustenextension konnten saline Relikt wässer in die obere Erdkruste gelangen und sich in den Diabasen und Quarziten sammeln. Diese Speichergesteine befanden sich in

mehreren Kilometern Tiefe und waren dadurch von den damaligen oberflächennahen Wasserkreisläufen isoliert.

MACHON (1994) stellte fest, dass die Fluidzuflüsse häufig an lithologischen Grenzen anzutreffen sind, die Permeabilität in der vertikalen Richtung aber eher gering ist. Ein Grund dafür ist der zumindest teilweise Verschluss der vertikalen Wegsamkeiten aus der postvaristischen Krustenextension durch spätere Mineralisationen (Abbildung 6), besonders in der Kreide und dem Übergang Kreide/Tertiär. BEHR (1994) machte die Wärme - Konvektion der Tiefengrundwässer für eine verstärkte Lösung von Kieselsäure bei 250 °C bis 300 °C verantwortlich, wodurch sich nach unten gerichtete Wegsamkeiten bildeten und erweiterten.

Diese gelöste Kieselsäure wurde in den oberen kälteren Bereichen ausgefällt und führte hier zur teilweisen Verschluss der vertikalen Wasserwegsamkeiten. Die hydrothermalen Mineralisationen und die Lösung und Ausfällung der Kieselsäure tragen so ebenfalls zur Isolierung des Fluidsystems vom oberflächennahem Wasserkreislauf bei (Abbildung 6).

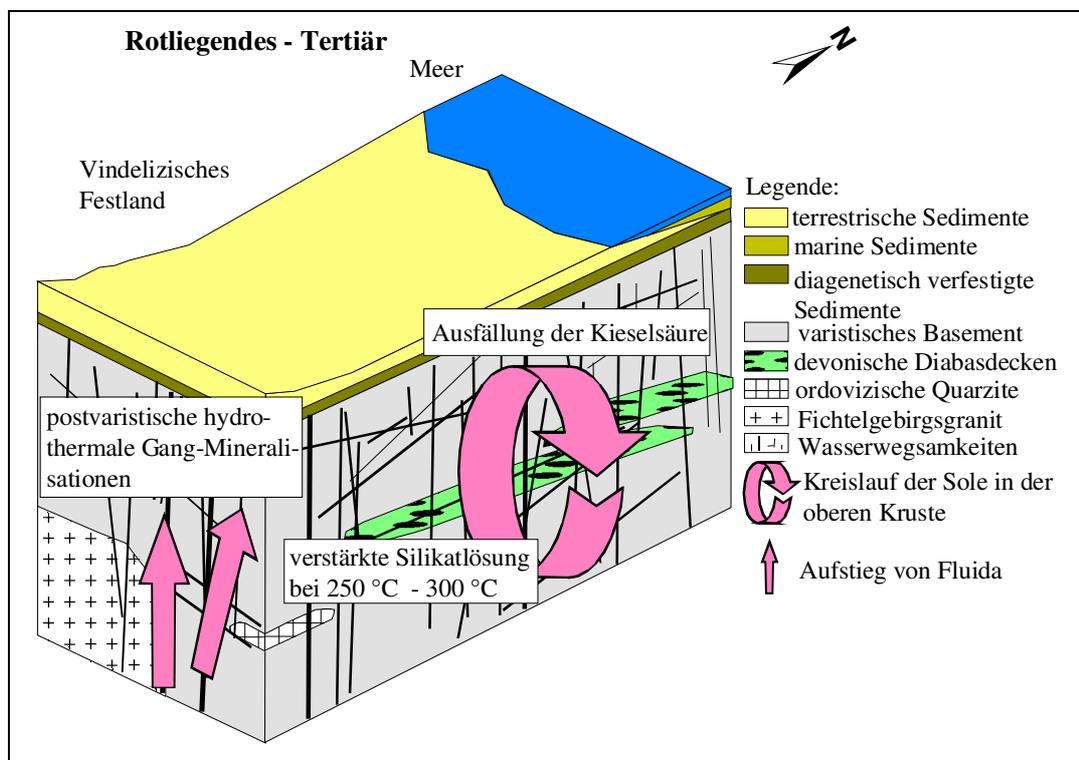


Abbildung 6: Verschluss der vertikalen Wegsamkeiten

Die Mechanismen der Versinkung von Zechstein - Wässer (wie im Fall der KTB) und der tertiären Reliktwässer (Modellannahme für den Egertal-Graben) gleichen sich. Der

wesentliche Unterschied liegt im Zeitraum, den die salinaren Reliktwasser in der Erdkruste konserviert bleiben mussten, um heute die erhöhten Salinität der vogtländischen Mineralwässer zu verursachen. Unter diesem zeitlichem Gesichtspunkt scheint eine tertiäre Versenkung auch für das Vogtland wahrscheinlicher, da der Zeitraum von einer spättertiären Versenkung bis in die Gegenwart sehr viel kleiner ist als der Zeitraum bei einer postpermischen Versenkung. Damit sind auch die Chancen der Erhaltung der Reliktwässer bei einer tertiären Versenkung deutlich höher zu bewerten.

3.4.6 Anbindung der Fluida an den aktuellen Wasserkreislauf

Die Hebung des Erzgebirges / Vogtlandes ab dem oberen Miozän war vermutlich von entscheidender Bedeutung für das Auftreten von Mineralwässern mit erhöhten Chloridgehalten im Vogtland. Bis zum oberen Miozän lag das heutige Vogtland im Schelf- oder Küstenbereich des Vindelizischen Festlands. Die Denudation verlief aufgrund der bis dahin ausbleibenden größeren Hebungen im kleineren Rahmen. Dadurch war eine ungefähr 1 Kilometer mächtige Bedeckung der Diabase und Quarzite durch das Hangende des varistischen Basements gesichert (WAGENBRETH & STEINER, 1982). Eine Vermischung der Fluida mit den oberflächennahen Grundwässern fand bis zur dieser Zeit höchstwahrscheinlich nicht statt. Durch die Hebung des Erzgebirges / Vogtlandes verstärkte sich die Denudation, so dass die Bedeckung der Diabase und ordovizischen Quarzite auf wenige Hundert Meter reduziert wurde und diese Gesteine heute anstehen. In den Warmzeiten, besonders aber nach Beendigung des Pleistozäns bildete sich das heutige Klima und damit auch der heutige Wasserkreislauf mit seinen hydraulischen Verhältnissen heraus. Eine Einbindung der jetzt vergleichsweise oberflächennahen besonders in den Diabasen gespeicherten Vorräte an Sole in den Wasserkreislauf konnten nun einsetzen (Abbildung 7).

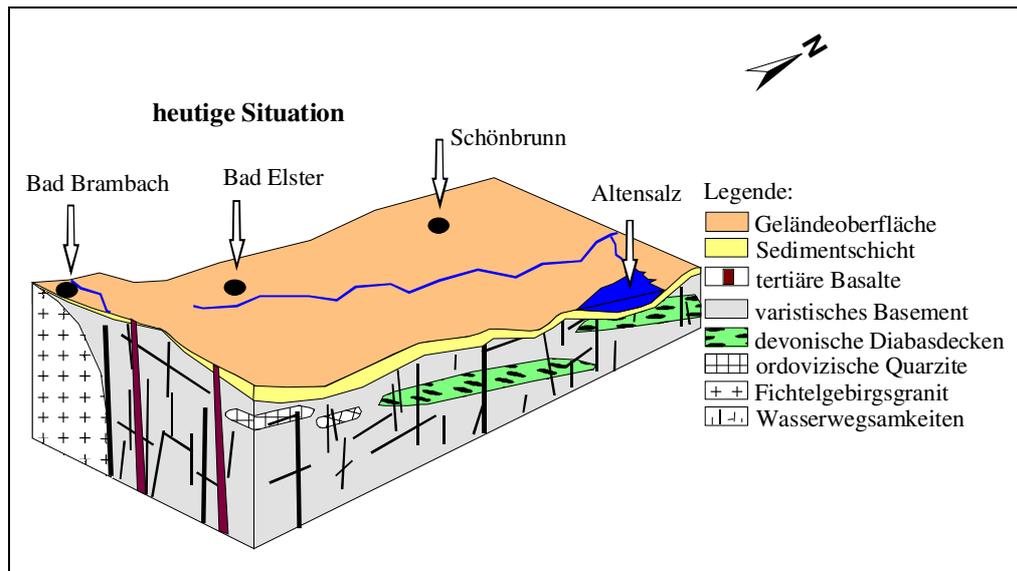


Abbildung 7: Modell der heutigen Situation

Wenn man alleine für den vogtländischen Diabas eine Fläche von ungefähr 15 km² und eine durchschnittliche Mächtigkeit von 2 m abschätzt (ANONYM, 1992b), ergibt sich bei der Annahme von 2 Volumen-% Porosität / Klüftigkeit einen möglichen Sole-Vorrat von 6×10^5 m³. Dabei liegt nach eigenen Beobachtungen die Porosität teilweise deutlich höher. Zum Vergleich, ERZINGER (1991) gab die mittlere Porosität der durchbohrten Gesteine mit ungefähr 1 Volumen-% an, wobei die Porosität der Metabasite im Mittel höher war und breiter streute. Nimmt man für diesen möglichen Sole-Vorrat den heutigen Chloridgehalt des Meerwassers von etwa 18,2 g/l an, so stehen ungefähr $10,9 \times 10^9$ g Chlorid zur Verfügung.

Für die Mineralquellen von Bad Brambach ist es wahrscheinlich, dass erst mit der Erschließung der flach gefassten Quellen und besonders nach dem Bau der beiden Tiefbrunnen größere Mengen an Natrium und Chlorid durch Benutzung und/oder Einleitung in den Vorfluter ausgetragen wurden. Die geringen Gehalte an Natrium und Chlorid (eigene Messungen von 1997) in den Vorfluter von Bad Brambach und Bad Elster (Chlorid: Bad Elster 27 mg/l, Bad Brambach 6 mg/l) unterstützen die Hypothese, dass hauptsächlich über die erschlossenen Quellen das höher konzentrierte Tiefwasser gewonnen wird und aufgrund der derzeitigen hydraulischen Verhältnisse nicht oder nur in geringen Maßen in die Vorfluter gelangen.

3.4.6 Konvektion als mögliche Ursache erhöhter Mineralisation

Die Mineralwässer, die aus Zonen mit gut durchlässigen vertikalen Wegsamkeiten wie beispielsweise vertikal verlaufende Gänge (Altensalz und Neumühle) oder Ganglagerstätten (Schönbrunn) stammen und künstlich erschlossen wurden, zeichnen sich im Vergleich zu den frei auslaufenden Quellen durch eine erhöhte Mineralisation aus. Der Grund dafür könnten Konvektionsströmungen sein. Konvektive Strömungen gliedern sich in freie oder erzwungene Konvektionen. Sie werden durch Potentialunterschiede (Dichte, Temperatur) hervorgerufen.

Dabei ist die Dichte des Wassers, sowohl von dessen Gehalt an gelösten und ungelösten Stoffen als auch von der Temperatur abhängig, wie aus einer empirischen Formel (Formel 10) in HOLZBECHER (1998) hervorgeht.

$$\rho = 1000 \times [1 + 0,805 \times c_m - 6,5 \times 10^{-6}(T - 4 + 220 \times c_m)] \quad (10)$$

Dabei ist T die Wassertemperatur in Kelvin und c_m die Salinität in kg/kg. Aufgrund der insgesamt geringen Mineralisation der südwestvogtländischen Mineralwässer kann hier die Konzentration mit den Massenverhältnissen gleichgesetzt werden (1 mg/l \approx 1 ppm).

Ursache für freie konvektive Strömungen ist der Auftrieb der "leichteren" Flüssigkeit gegenüber der "schweren" Flüssigkeit. Die wirksame Auftriebskraft ergibt sich nach HOLZBECHER (1998) aus der Differenz der Dichten, multipliziert mit der Gravitation. Großräumige Konvektionen konnte beispielsweise WOLKERSDORFER (1996) im gefluteten Teil des Bergwerkes Niederschlema/Alberode durch Tracerversuche und das Messen von Temperatur- und Leitfähigkeitsprofilen in den gefluteten Bereichen nachweisen.

Ein natürliches Austreten der höher mineralisierten und im Fall von Schönbrunn auch höher temperierten Mineralwässer an der Oberfläche kann mit einiger Sicherheit ausgeschlossen werden, da diese bereits in der Vergangenheit bemerkt worden wären. Erst durch den künstlichen Aufschluss (Bergbau beziehungsweise Erkundungsbohrung)

wurde eine hydraulische Verbindung zum oberflächennahen Grundwasser geschaffen beziehungsweise eine deutlich bessere hydraulische Anbindung bewirkt. Durch das Schaffen künstlicher Wasserwegsamkeiten mit größeren Öffnungsweiten und das Anbinden an oberflächennahe Grundwässer konnte es aufgrund der daraus resultierenden neuen Verteilung von Temperatur und Dichte zu einer verstärkten vertikalen Thermokonvektion kommen. Diese verstärkte Konvektion sorgt dafür, dass in der Tiefe befindliche Wässer mit erhöhten Salzkonzentrationen in oberflächennahe Bereiche transportiert werden (JORDAN, 1997). Das durch die Nähe zur Oberfläche abgekühlte Wasser sinkt aufgrund der höheren Dichte wieder ab, wird in tieferen Regionen erwärmt und durch Lösung, Diffusion und weitere hydrochemische Vorgänge steigt die Mineralisation weiter an. Ein stabile Konvektion ist daher, neben einem hydraulischen Gefälle, eine Möglichkeit für die vergleichsweise hohen Gehalte an Natriumchlorid von Mineral- und Thermalwässer, beispielsweise in der ehemaligen Flußspatgrube Schönbrunn.

3.4.6 Isotopendaten zur Herkunft der Mineralwässer im südwestlichen Sachsen

Die Deuterium- und O-18 - Gehalte eines Wassers können sowohl Hinweise auf die Herkunft des Wassers als auch auf die Bildungstemperatur des Wassers geben.

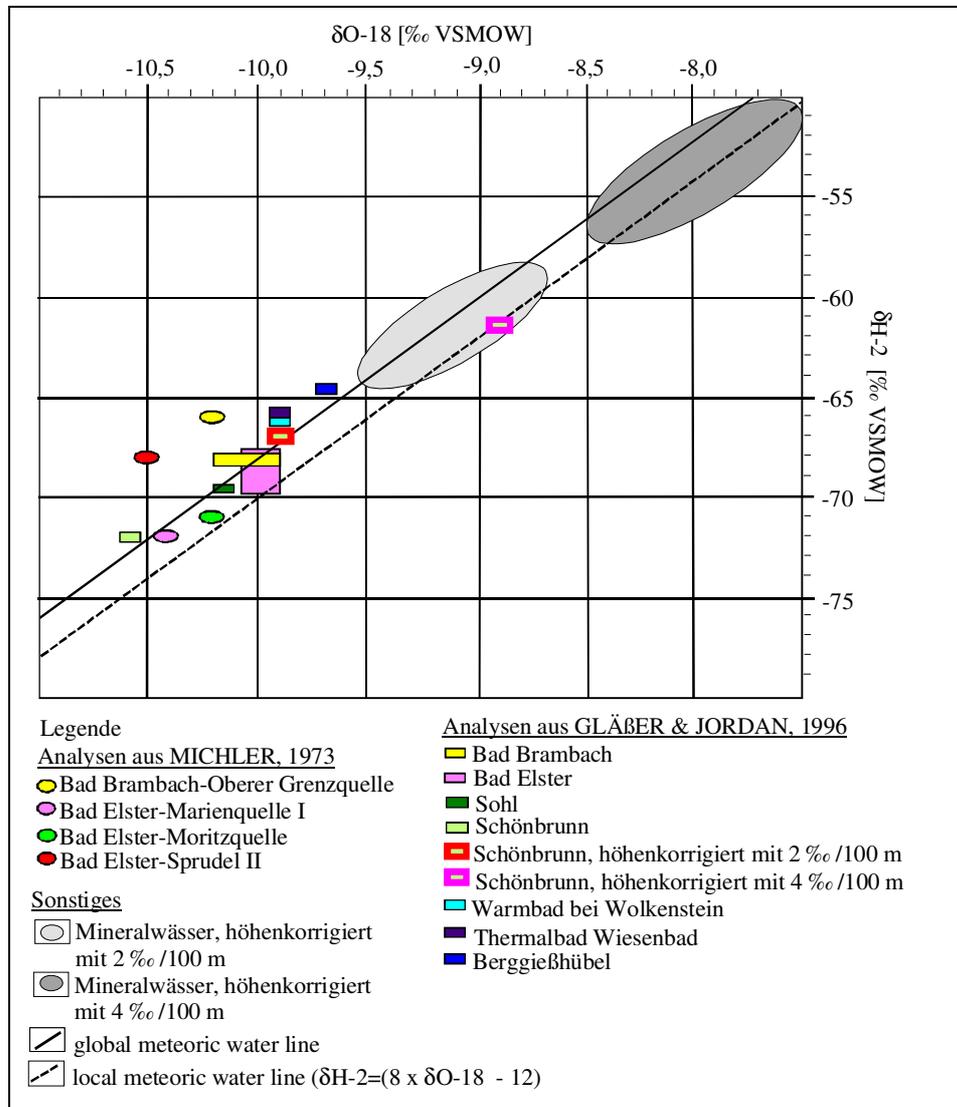


Abbildung 8: $\delta H-2$ - und $\delta O-18$ - Werte ausgewählter Mineralwässer

Alle Mineralwässer liegen relativ nahe zu der globalen beziehungsweise lokalen Niederschlagslinie (Abbildung 8). Diese Mineralwässer werden daher hauptsächlich von Niederschlagswässern gespeist. Dies trifft auch für das Thermalwasser von Schönbrunn zu. Die Höhenkorrektur spiegelt die Abnahme der $\delta H-2$ - und $\delta O-18$ - Werte um 2 ‰ bis 4 ‰ pro 100 m Höhe wider (MOSER & RAUERT, 1980).

3.5 Autochthone juvenile Bildung (primäre oder sekundäre Fluid inclusions)

In zahlreichen kristallinen Basements (unter anderem im Kanadischen, Baltischen und Ukrainischem Schild sowie in Skandinavien) sind saline Ca - Na - Cl - N₂ - CH₄ - Fluida bekannt (LANDWEHR, 1999). Die Gesamtmineralisation schwankt im allgemeinen zwischen < 2 g/l im schwedischem Stripa - Granit und > 300 g/l im Kanadischen und Baltischem Schild (LANDWEHR, 1999).

Als Ursachen der Erhöhung für den Chloridgehalt aus autochthone Quellen wird unter anderem von (LANDWEHR, 1999) die Metamorphose gesehen. So sind im Stripa - Granit infolge tektonisch - metamorpher Vorgänge bei einem Großteil der Quarzkristalle mikroskopisch kleine Brüche und Risse nachweisbar (NORDSTROM, 1989b). Der Stripa - Granit setzt sich nach NORDSTROM (1989c) folgendermaßen zusammen: 35 % Quarz, 30 % teilweise sericitisierte Plagioklase, 25 % Kalifeldspäte, 5% Muskovit und 3% Chlorit (Volumen-%). In Stripa wurden hydrothermale Lagerstätten von Eisen, Mangan, Kupfer und Zink abgebaut. Bei Untersuchungen von Fluid inclusions an hydrothermal überprägten Quarzkristallen des Stripa - Granits wurden hochkonzentrierte Lösungen aus NaCl und CaCl₂ gefunden (NORDSTROM ET AL., 1989a). Der Stoffgehalt dieser Einschlüsse wurde mittels der Schmelztemperatur und der Verdampfungstemperatur ermittelt (NORDSTROM ET AL., 1989a). Die untersuchten Quarzkristalle stammen aus gestörten und ungestörten Bereichen sowie aus Quarzadern. NORDSTROM (1987) zeigte in einer Mengenzbilanz, dass nur ein kleiner Teil der salinaren Einschlüsse in den vadosen Wasserkreislauf eingebunden sein muss, um relativ hohe Chloridgehalte (einige 100 mg/l) in tiefen Grundwässern zu erhalten. Die Freisetzung wird durch physikalische und chemische Zerstörung der Kristalle möglich. Ausgehend von diesen Untersuchungen kann angenommen werden, dass Quarzkristalle in hydrothermal überprägten Bereichen, wie beispielsweise dem südwestlichen Vogtland, hochkonzentrierte NaCl - und CaCl₂ - Lösungen enthalten können. Allerdings wurden durch KÄMPF ET AL. (1993) bei petrochemischen Untersuchungen an Einschlüssen des Eisen- und Kammerbühls als jungholozäne Vulkane nur äußerst geringe Anteile von Chlor und etwas höhere Fluoranteile in den Glimmern, Amphibolen und Apatiten festgestellt.

Während ein direkter Nachweis des Chloridgehaltes aus den Fluid inclusions bereits geführte und dabei Chloridgehalte bis 350 mg/l in der KTB gefunden wurden, ohne dabei die Verdünnung durch die Bohrspülung zu berücksichtigen, (MACHON, 1995), ist die Herkunft von Jod und Brom in diesen Fluida nach wie vor ungelöst.

Die Gehalte der hier untersuchten vogtländischen Mineralwässer an Jod und Brom sind gegenüber dem geogenen Hintergrundgehalten erhöht. Terrestrische Jod- und Bromanreicherungen sind relativ selten (MERKEL & SPERLING, 1996), im Meerwasser und in marinen Sedimenten sind beide Elemente angereichert. Daher sind die erhöhten Gehalte an Jod und Brom neben den erhöhten Chloridgehalten ein Hinweis auf eine mögliche marin geprägte Herkunft dieser Mineralwässer. In den Fluida kristalliner Gesteine ist das Verhältnis der sich geochemisch konservativ verhaltenden Elemente Chlor und Brom wesentlich niedriger als im Meerwasser und in sedimentären Wässern (LANDWEHR, 1999). Dieses Merkmal wird auch in Abbildung 9 deutlich, ebenso deutlich ist auch zu sehen, dass sich das Chlorid / Bromid - Verhältnis der "Wetтинquelle" sich deutlich von den anderen Grundwässern unterscheidet. Selbst das Grundwasser aus der Flußspatgrube Schönbrunn, wo aufgrund der hydrothermalen Überprägung mit der Existenz von Fluid inclusions zu rechnen ist, liegt im Chlorid / Bromid - Verhältnis noch über den anderen Grundwässern aus kristallinen Basements.

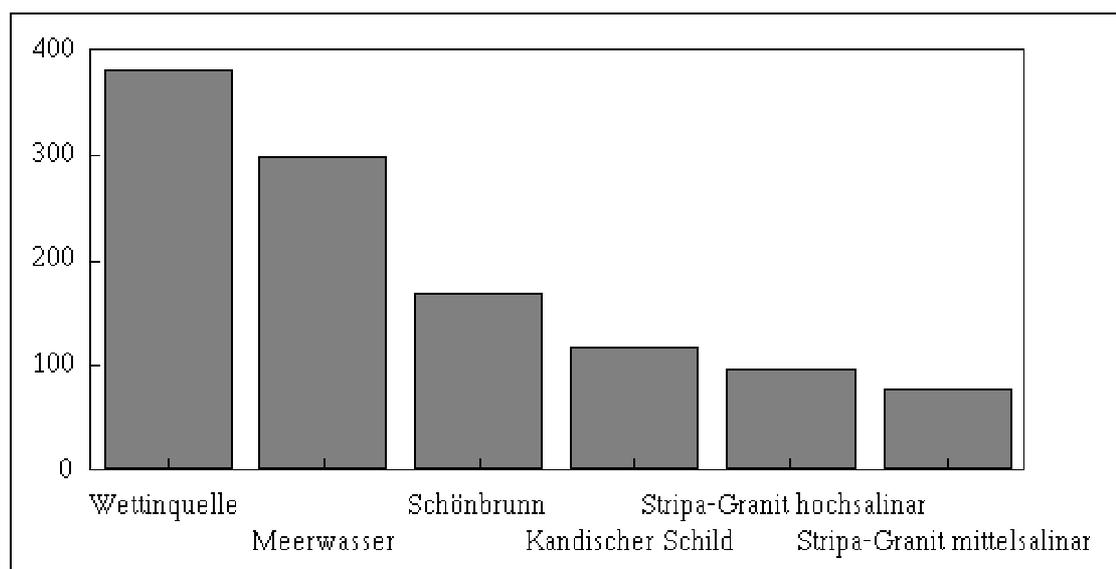


Abbildung 9: Quotient aus Chlorid- und Bromidgehalt in [mg/l] für verschiedene Wässer aus Tabelle 4

Tabelle 4: Chlorid- und Bromidgehalte verschiedener Wässer

	Cl [mg/l]	Br [mg/l]	Cl/Br	Quelle
Wetinquelle	83,8	0,22	380,91	ANONYM (1992)
Meerwasser	19400	65	298,46	MERKEL & SPERLING (1996)
Schönbrunn	1036	6,2	167,10	GLÄBER & JORDAN (1996)
Kanadischer Schild	207	1,76	117,61	LANDWEHR (1999)
Stripa - Granit hochsalinar	630	6,5	96,92	NORDSTROM (1989a)
Stripa - Granit mittelsalinar	50	0,64	78,13	NORDSTROM (1989a)

Das Chlorid/Bromid - Verhältnis ist damit auch ein Argument für eine marine Herkunft eines großen Teil der Salinität der "Wetinquelle".

Auch nach der Betrachtung der $\delta S-34$ - Werte ist eine marine Herkunft zumindest eines Anteils der Sulfationen für die vogtländischen Mineralwässer mit den höchsten Chloridgehalten nicht auszuschließen (Abbildung 10).

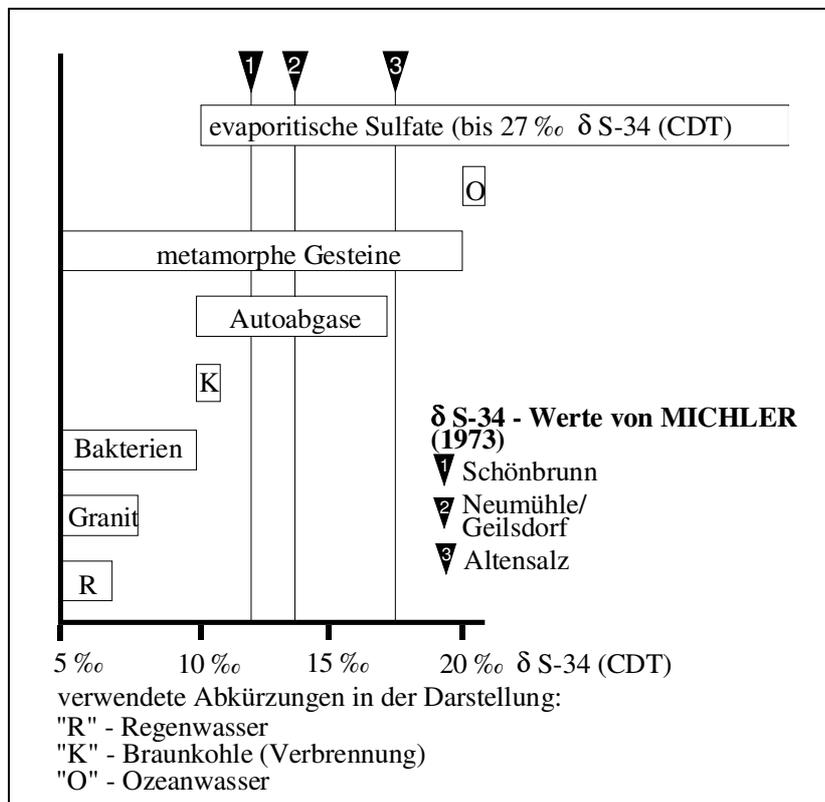


Abbildung 10: $\delta S-34$ - Werte für vogtländischen Mineralwässer mit Chloridgehalten > 1 g/l und Vergleichswerte von NIELSEN (1974) und OHOMOTO & RYE (1979)

3.6 Hypothese (autochthone diagenetisch / metamorphe Herkunft)

Besonders MICHLER (1973) vertrat die diagenetisch / metamorphe Entstehung der vogtländischen Mineralwässer. Danach sind vor allem Verwitterungs- und

Auslaugungsprozesse für den Chemismus der vogtländischen Mineralwässer verantwortlich (MICHLER, 1973). Durch unterschiedliche Bedingungen (regionale Geologie/Petrographie, CO₂ - Zufuhr und andere) entstehen unterschiedliche Wässer. Besonders für die Zusammensetzung der Mineralwässer hinsichtlich der Kationen sind die von MICHLER (1973) beschriebenen Vorgänge von Bedeutung. So beeinflussen unter anderem der Austausch von Natrium gegen Calcium und das physikalisch gelöste CO₂ den Chemismus einzelner Wässer erheblich. Aufgrund des geogenen Background können die Verwitterungs- und Auslaugungsprozesse allerdings nicht die erhöhten Chloridgehalte erklären.

3.7 Zusammenfassung

Bei der Betrachtung aller 4 Hypothesen ist die marine autochthone Herkunft der erhöhten Chloridgehalte aus versenkten Solen am wahrscheinlichsten. Eine wesentliche Rolle in der Erhaltung der Sole in dieser Region spielen die vogtländischen Diabase und untergeordnet auch die Quarzite. Diese im Vergleich zu den umgebenden Gesteinen porösen Einheiten dienen als Speicher der Sole. Ein kleinerer Anteil des Chloridgehaltes stammt sicher auch aus den Fluid inclusions.

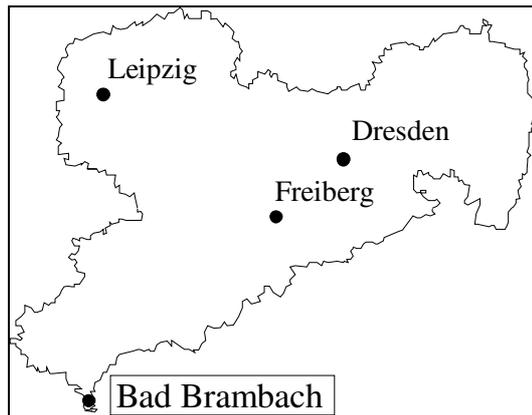
Obwohl ein direkter Beweis für diese Hypothese sehr schwer zu erbringen ist, sprechen die verschiedenen Argumente relativ deutlich für die marine autochthone Herkunft. Die in der Arbeit von DVORAK (1990) postulierte Versenkung von Sole infolge der Hebung des Erzgebirges und Vogtlandes im Egertal-Graben sowie die Arbeit von STÖBER & BUCHER (2000) zur Chloridherkunft im Schwarzwaldkristallin unterstützen diese Theorie in ihren prinzipiellen Grundzügen ebenfalls. Leider war eine Bestimmung von Chlor-Isotopen an Wässern mit sehr hohen Chloridgehalten aus technischen Gründen (Quellen verschüttet, versiegt oder nicht mehr auffindbar) nicht mehr möglich.

4 Die "Wetтинquelle" in Bad Brambach

4.1 Hydrogeologie von Bad Brambach und der "Wetтинquelle"

4.1.1 Lage, Morphologie und Nutzung

Das Staatsbad Bad Brambach liegt im Südwesten des Freistaates Sachsen im Vogtland



(Abbildung 11) in einer als "Dreiländereck" bezeichneten Region (Franken, Böhmen, Sachsen) an der Grenze zur Tschechischen Republik. Bad Brambach, mit einer geographischen Höhe zwischen 580 m und 650 m über NN, ist in eine Mittelgebirgslandschaft eingebettet. Die morphologischen Elemente (Flusstäler und Höhenrücken) streichen überwiegend NW-SE beziehungsweise NNW-SSE und NE-SW. Die Ortschaft Bad liegt im E-W orientiertem Tal des Röthenbachs. Die Ortschaft und das Kurgelände erstrecken sich über nahezu den gesamten Talbereich. Die bewaldeten Höhenrücken werden forstwirtschaftlich (überwiegen Fichtenwald) genutzt, die Talbereiche im kleineren Maßstab für ackerbauliche Bewirtschaftung und Tierhaltung (besonders östlich der Ortschaft). Nördlich des Tales wird das Gelände großflächig für den Ackerbau genutzt.

4.1.2 Historische Entwicklung

Die Quellen des Staatsbads Bad Brambach sind seit dem 15. Jahrhundert (ANONYM, 1993) bekannt und genutzt. LAMPADIUS untersuchte 1812 erstmals die "Schillerquelle". Die Entdeckung der "Eisenquelle" erfolgte 1860. Die "Wetтинquelle", zwischenzeitlich als "Radonquelle" bezeichnet, wurde 1911/1912 erschlossen. Mit einem Radongehalt von 30,6 kBq/l (GLÄBER & JORDAN, 1996) stellte sie damals die stärkste oberirdische

radonhaltige Quelle Europas dar und war und ist heute noch ein wichtiger Impuls für die Entwicklung des Kurbetriebes. Mit der "Wiesenquelle" wurde ein geringer mineralisiertes und weniger gut geschütztes Wasser erschlossen, das zum Verschneiden des Badewassers dient. Seit der Inbetriebnahme der "Oberen Grenzquelle" und "Unteren Grenzquelle" um 1930 stehen neben den oben genannten flachgefassten Quellen zwei Tiefbrunnen mit diskontinuierlichen Förderung zur Verfügung.

4.1.3 Geologischer Bau des Quellortes und der Region

Bestimmende geologische Struktureinheiten des Gebiets sind das Elstergebirge, das Granitmassiv des Fichtelgebirges und das Eger-Rift. Das Staatsbad liegt in der saxothuringischen Zone der Varisziden innerhalb der SW-NE streichenden fichtelgebirgisch-erzgebirgischen Antiklinalzone. Die nördliche Umgebung von Bad Brambach ist aus kambrischen und ordovizischen Schiefen und Phylliten aufgebaut, dabei nimmt der Grad der Metamorphose nach Süden zu. In der nördlichen Umgebung von Bad Brambach sind folgende Gesteine anzutreffen:

- der einem Glimmerschiefer ähnlichen Quarzphyllit,
- eine Übergangsform zum Albit-Phyllit,
- ein Muskovit-Glimmerschiefer mit stellenweiser Granat-Führung und
- ein schiefrig ausgebildeter Paragneis (südlich der vorherigen Einheiten).

Die angenommene Grenze zwischen Granit des Fichtelgebirges und der Gneiszone verläuft im Bereich des Staatsbades entlang des E-W orientierten Röthenbachs. Südlich des Kurgeländes steht der Granit des Fichtelgebirges an. Die Intrusionen des Granits erfolgten ab dem Karbon bis Perm (ZOUBEK , HOTH & LORENZ, 1990). Im Gebiet kommt sowohl ein ein Muskovit-Granit als auch ein Zweiglimmer-Granit vor. Beide Granitvarietäten sind mittelkörnig und bereits stark verwittert und zum Teil kaolinisiert (FREYER & TRÖGER, 1965). Südlich des Kurgeländes befindet sich ein Gebiet aus Orthogneis, der ebenfalls in verschiedenen Varietäten ausgebildet ist. Dabei nimmt ein körnig/schuppig/stenglig ausgebildeter Gneis Hauptanteil ein, ein Andalusit-Gneis steht in einem kleineren Gebiet an. Im Gneis sind lokal Schieferlagen mit Ägirin-Augit vorhanden (FREYER & TRÖGER, 1965). Die Zone aus Orthogneis streicht in SW-NE

Richtung bis nach Selb in Franken. Über dem Granit/Orthogneis südlich des Kurgeländes sind überwiegend quartäre feinsandig bis kiesige Ablagerungen unter einer relativ geringmächtigen oberen Bodenschicht anzutreffen. Zwei in den Granit des Fichtelgebirges intrudierte Gänge aus Diorit bei Bärenndorf, sowie tertiäre Basalte bei Frauengrün, Raun und Hohendorf vervollständigen den geologischen Aufbau des Gebietes (Abbildung 12).

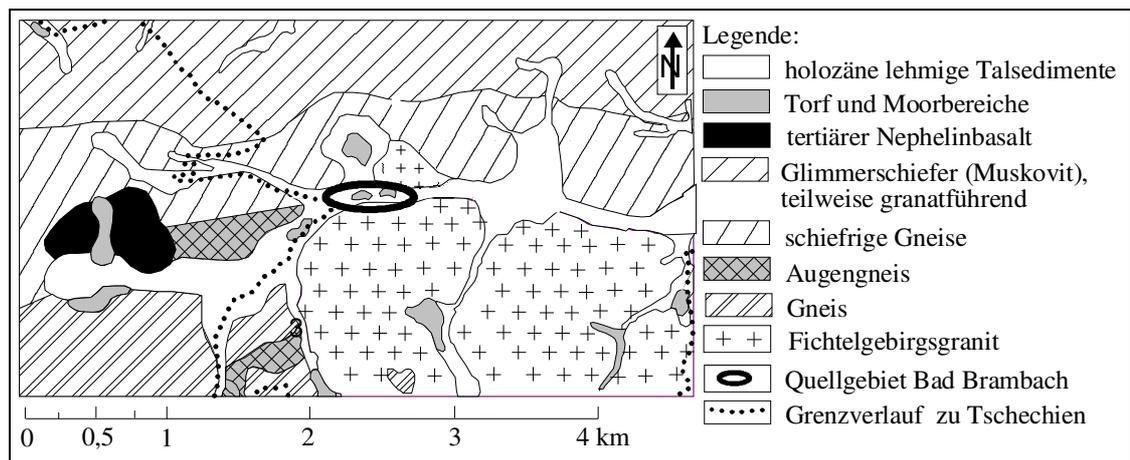


Abbildung 12: Geologischer Bau von Bad Brambach und Umgebung (nach CREDNER, 1884)

4.1.4 Pedologie

Die Böden im Untersuchungsgebiet sind überwiegend autochthon im Quartär entstanden. Die Bodenmächtigkeit kann im Talbereich einige Meter betragen, auf den Höhenrücken geht die Mächtigkeit bis auf einige Dezimeter zurück. Die Transportweiten der Verwitterungsprodukte sind insgesamt gering. Nördlich des Kurgeländes ist die Boden aufgrund der dort anstehenden Schiefer und Phyllite lehmig bis schluffig. Im Talbereich dominieren schluffige bis sandige Sedimente. Durch den Hanglehm und die schluffigen Ablagerungen des Röthenbachs sind hydraulisch schlecht leitende Bereiche entstanden. In der näheren Umgebung der flachgefassten Quellen ist mit derartigen schluffigen Bereichen (Mächtigkeiten bis 30 cm) zu rechnen (KOCH, 1992). An einigen Stellen im Tal des Röthenbachs sind anmoorige Bereiche vorhanden.

3.4.6 Hydrographie und Fließregime

Der Röthenbach, der das Gebiet um Bad Brambach entwässert, fließt nach Südosten der Eger in Tschechien zu. Untersuchungen zur Bilanz des Wasserhaushalts wurden unter

anderen von STUMM (1993) durchgeführt. Dabei ergab sich für einen 42-jährigen Betrachtungszeitraum (1951-1992) ein durchschnittlicher korrigierter Niederschlag mit 750 mm/a und eine berechnete reale Verdunstung von 370 mm/a.

Ein Großteil des Untergrundes im Gebiet des Staatsbades Bad Brambach besteht aus Glimmerschiefer. Die Verwitterungsschicht dieses Gesteins ist nur gering hydraulisch leitfähig. Durch die fehlende Sprödheit des Gesteins sind relativ wenig größere Klüfte vorhanden, die zudem vielfach verlehmt sind. Dies gilt in ähnlichem Maße auch für den sich an den Glimmerschiefer anschließenden Paragneis. Innerhalb des Glimmerschiefers und des Paragneis treten vereinzelt quarzitisches Gesteine auf, die aufgrund ihrer hohen Sprödheit gute Aquifere darstellen.

Bessere Möglichkeiten für die Grundwasserneubildung bieten der Granit und der Orthogneis. Durch den erhöhten Anteil der grobkörnigeren Fraktion kann hier das Wasser relativ gut in den zum Teil stark geklüfteten Granit und Orthogneis eindringen. Die Auswertung von Pumpversuchen (SZYMCZAK ET AL., 1992) ergaben für diese Gesteine k_f - Werte zwischen 7^{-7} und 3^{-6} m/s. Trotz diesen geringen Wertes sind damit der Granit und der Orthogneis die effektivsten Geringleiter im Gebiet. Neben den Abkühlungsklüften sind in beiden Gesteinen auch tektonisch bedingte Klüfte vorhanden. Diese Klüfte haben nach eigenen Beobachtungen stellenweise relativ große Öffnungsweiten (cm - Bereich). Auf diesen Klüften und größeren Störungszonen (zum Beispiel im Kurgelände) kann sich das Wasser innerhalb des Granits und des Orthogneis relativ gut bewegen. In den durchlässigeren Bereichen im Kurgelände und im Einzugsgebiet des Sorgebachs kann daher mit relativ hohen Raten für die Grundwasserneubildung gerechnet werden.

Im Granit streicht das wichtigste Kluftsystem NE-SW bis ENE-WSW. Untergeordnet folgen NW-SE und NNW-SSE gerichtete Kluftsysteme. Die Hauptstreichrichtung der mit hydrothermalen Quarz mineralisierten Klüfte ist NNW-SSE. Unter anderem wegen ihrer theoretischen Tiefenreichweite (aufgrund ihrer Mineralisation) sind sie als potentielle Quellenspalten und Zulieferer des höhermineralisierten Altwasseranteils anzusehen. Im Untersuchungsgebiet fanden bereits detaillierte isopenhydrogeologische

Untersuchungen (Tritium) statt, unter anderem HEBERT (1997) und RICHTER (1992), so dass in der vorliegenden Arbeit keine Isotopenuntersuchungen stattfanden. Altersdatierungen mit C-14 sind im Untersuchungsgebiet durch das vulkanogene CO₂ wenig aussagekräftig. Aufgrund der oben erwähnten Untersuchungen wird ein Mischsystem aus altem, hochmineralisiertem Wasser mit einem Anteil von 80 % von mindestens 50 Jahre altem Wasser HEBERT (1997) und den restlichen Anteil an jungem, geringmineralisiertem Wasser mit einer Konstante für die Austauschzeit von 10 Jahre und jünger (HEBERT, 1997) angenommen (Abbildung 13). Der Jungwasseranteil wird dabei höchstwahrscheinlich im Talbereich (RICHTER, 1992) von Bad Brambach gebildet.

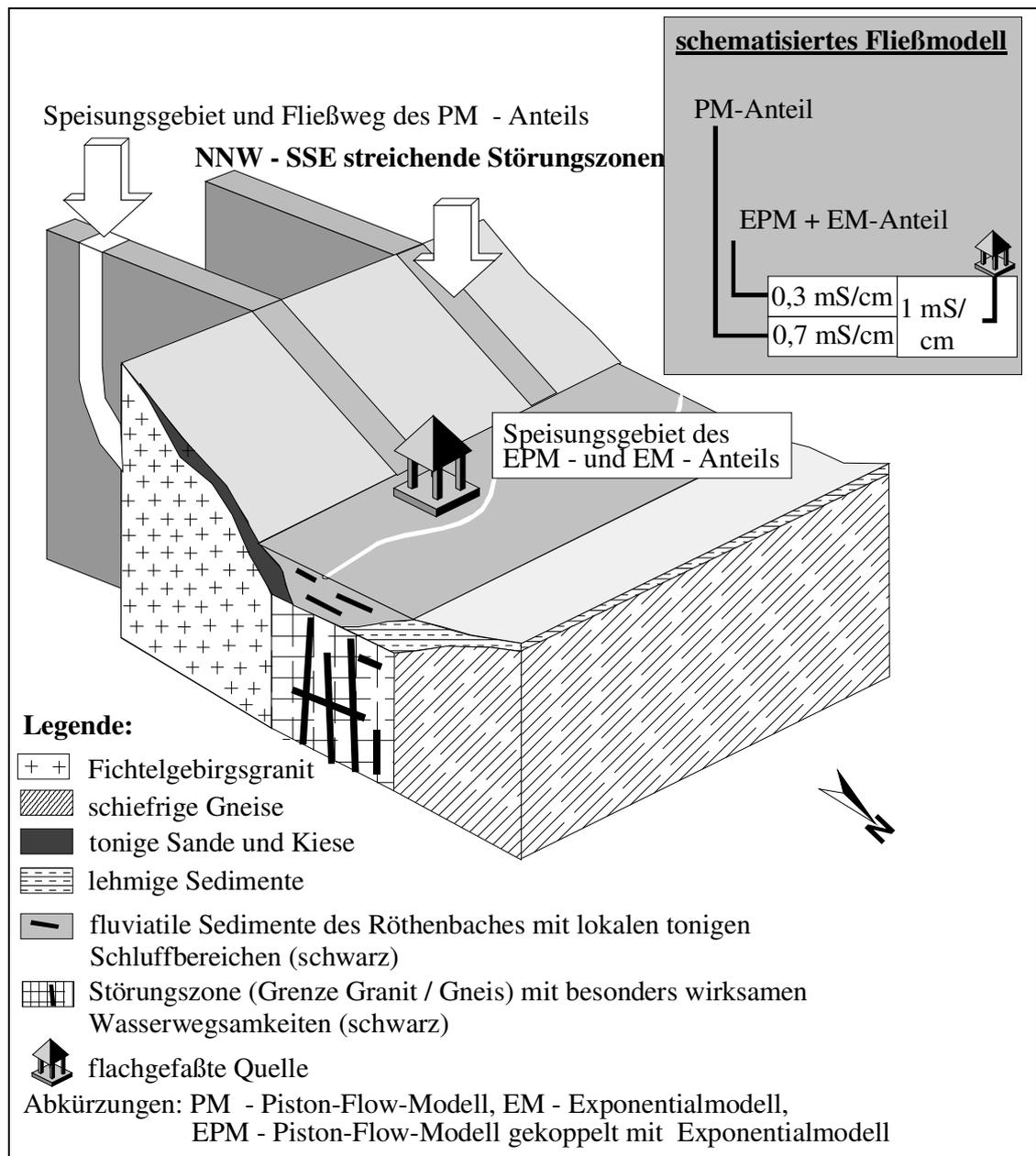


Abbildung 13: Fließmodell für die oberflächennahen Quellen

Die flachgefassten Quellen (auch die "Wetinquelle") reagieren teilweise auf Starkniederschläge mit einer kurzfristigen Erhöhung der Gesamtmineralisation (KOCH, 1992). Dies lässt auf eine gute Geschützttheit des Einzugsgebietes schließen, da der Jungwasseranteil nach solchen Ereignissen nicht steigt (was eine Verdünnung = Konzentrationsabnahme zur Folge hätte), sondern der Altwasseranteil erhöht wird (über eine Erhöhung des Druckpotentials im Speisungsgebiet des Piston-Flow-Modells). Die Fassung der "Wetinquelle" erfolgt durch ein Rohr mit einem Durchmesser von circa 1 m direkt über dem anstehenden Granit (HEINICKE & KOCH, 2000). Der Grundwasserspiegel liegt ungefähr 2,2 m unter der Geländeoberkante (HEINICKE & KOCH, 2000).

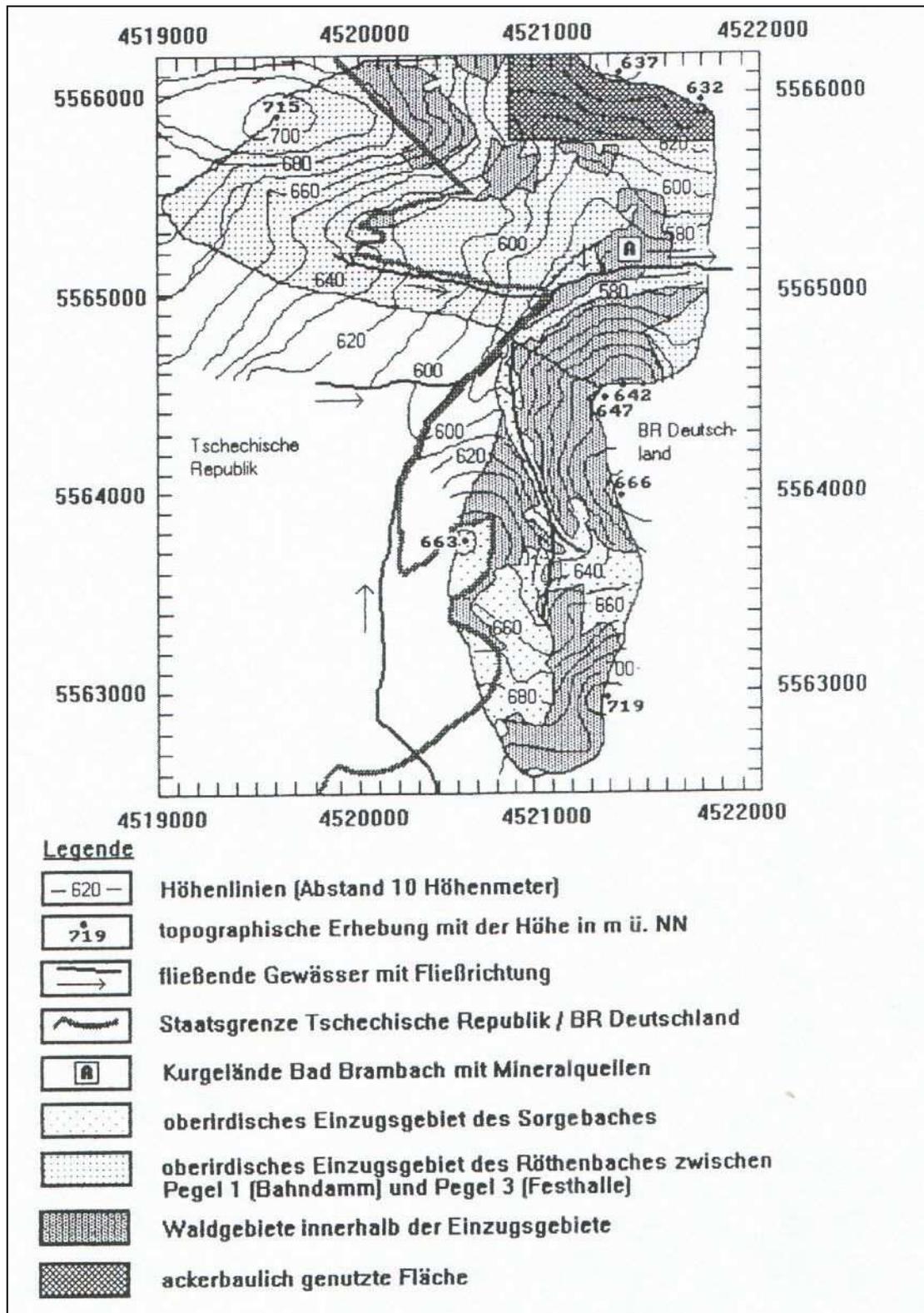


Abbildung 14: Einzugsgebiet des Röhrenbaches zwischen den Pegeln 1 und 3 des Röhrenbaches (STUMM, 1993)

Das oberirdische Einzugsgebiet des Röhrenbaches als Vorfluter im Bereich der Mineralquellen von Bad Brambach wird von der Geländemorphologie bestimmt und ist in Abbildung 14 dargestellt. Nach Berechnungen zum Wasserhaushalt von STUMM

(1993) ist neben der Grundwasserneubildung aus dem oberirdischen Einzugsgebiet (Abbildung 13) noch mit einem Zufluss von außerhalb dieses Einzugsgebietes zu rechnen. Da aus der Geländemorphologie kein oberirdischer Zufluss hergeleitet werden kann, muss es sich um einen unterirdischen Zustrom in das Einzugsgebiet handeln. Die Größe des Zuflusses lässt sich nach STUMM (1993) mit ungefähr 70 mm/a (± 35 mm/a) angeben.

4.1.6 Besonderheiten der Bad Brambacher Mineralquellen

Neben der relativ hohen Mineralisation der Quellen (durchschnittlich > 1 g/l) und den Gehalten an CO_2 (durchschnittlich > 1 g/l) ist besonders der hohe Gehalt¹ an Rn-222 bemerkenswert. Das radioaktive Edelgas Radon ist ein Zerfallsprodukt von U-238 (Abbildung 15).

Z	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	
N-Z													
54	A	Uraniumreihe ($A = 4n + 2$)									Th 234 24,1 d	←	U 238 4,5·10 ⁹ a
52												Pa 234m 1,2 min	
50		Pb 214 26,8 min	←	Po 218 3,05 min	←	Rn 222 3,83 d	←	Ra 226 1600 a	←	Th 230 8·10 ⁴ a	←	U 234 2,5·10 ⁵ a	
48			Bi 214 19,8 min		← 218		← 222		← 226		← 230		
46		Pb 210 22,3 a	←	Po 214 164 µs									
44			Bi 210 5,0 d		← 214								
42		Pb 206 stabil	←	Po 210 138,4 d									

Abbildung 15: Zerfallsreihe von U-238 (mit Halbwertszeiten) aus STOLZ (1996)

Die Uranmineralisation des Granit des Fichtelgebirges bei Bad Brambach ist die Ursache des Radongehaltes der Quellen. Die feindisperse Uranmineralisation des Granits ist sehr wahrscheinlich das Ergebnis einer Imprägnation des Granits mit Uran² infolge hydrothermalen Alterationen (KÄMPF ET AL., 1992). Aufgrund dieser geringen und feindispersen Uranmineralisation befand die WISMUT AG das Vorkommen von Bad Brambach für nicht abbauwürdig³. Für die balneologische Anwendung der Mineralwässer

¹ Maximum von 25,6 kBq/l für die „Wetтинquelle“, unveröffentlichte Unterlagen der Sächsischen Staatsbädern GmbH Bad Elster - Bad Brambach

² hauptsächlich Pechblende und Uranophan

³ So betrug die Urankonzentration im Wasser der „Wetтинquelle“ am 18.06.1979 nur $2,41 \pm 0,11$ µg/l (GELLERMANN & FRÖHLICH, 1981), in der vorliegenden letzten Messung am 28.06.1994 unter 0,5 mg/l (GLÄSSER & JORDAN, 1996) und in der Messung vom 14.01.1992 nur 2 µg/l (ANONYM, 1992)

von Bad Brambach spielt der Radongehalt eine große Rolle. Die Uran- und Radiumgehalte der Bad Brambacher Mineralwässer müssen jedoch aus Gründen des Strahlenschutzes sehr gering sein, wie die auch bei den Bad Brambacher Mineralwässern der Fall ist. Die Gehalte von Uran, Radium und Radon im Wasser werden von unterschiedlichen Mechanismen beeinflusst. Eine wichtige Rolle spielen dabei das Redoxpotential und der Eisengehalt des Wassers. Uran ist im reduzierenden Bereich in den Mineralien als U^{4+} gebunden und ist so nach SIEHL ET AL. (1996) relativ stabil und verbleibt so im Granit (Abbildung 16). Ein Teil des Radiums verbleibt ebenfalls im Granit, ein anderer Teil ist im Wasser gelöst. Zu einer zusätzlichen Radiumlösung kann es außerdem im Gebiet von Bad Brambach kommen, da hier Uran und Radium nebeneinander am Gestein sorbiert sind und so durch den Effekt des Alpha-Recoil Kristallstrukturen zerstört und so die Isotope in Lösung gehen können (MERKEL & SPERLING, 1998). Das Kation Ra^{2+} wird in wässriger Lösung nicht hydrolysiert und hat nur geringe Neigung zur Bildung von Komplexen (SIEHL ET AL., 1992). Das Radium kann daher im Gegensatz zum Uran auch im reduzierenden Milieu in Lösung gehen. Durch die Lösung eisenhaltiger Mineralien wie beispielsweise Biotit ist unter reduzierenden Bedingungen auch das Eisen als Fe^{2+} in Lösung und kann transportiert werden. Der Aufstieg des gelösten Radiums und Eisens erfolgt aufgrund der hydraulischen Verhältnisse und wird dabei durch Aufstieg des vulkanogenen CO_2 unterstützt.

Gelangt das gelöste Eisen und Radium in den Bereich des oxidierenden Milieus, fällt das Eisen relativ schnell in dreiwertigen Eisenoxiden und -hydroxiden aus. Dabei wird das Radium ebenfalls durch Adsorption an Eisenoxiden, aber auch an Tonmineralen und organischen Substanzen mit ausgefällt und ist dadurch immobilisiert. Durch die bevorzugte Ausfällung des Radiums mit den Eisenoxiden und -hydroxiden kommt es zu einer Konzentration von Radium in den Bereichen der Ausfällung. Das Ra-226 zerfällt weiter zu Rn-222. Weitere Radonquellen sind aber auch die Entgasung von Radon aus dem Gestein und Sediment in der näheren Umgebung der Quellen. Durch die relativ kurze Halbwertszeit des Radons (3,8 Tage) und die geringen Schüttungsmengen¹ der

¹ Schüttung der „Wetтинquelle“ am 14.01.1992: 0,045 l/s (ANONYMUS, 1992)

flachgefassten Quellen muss sich die Radon-Emanation¹ auch im oberflächennahen Bereich vollziehen. Das radioaktive Edelgas Radon wird physikalisch im Wasser gelöst und tritt dann mit dem Mineralwasser der Bad Brambacher Quellen aus.

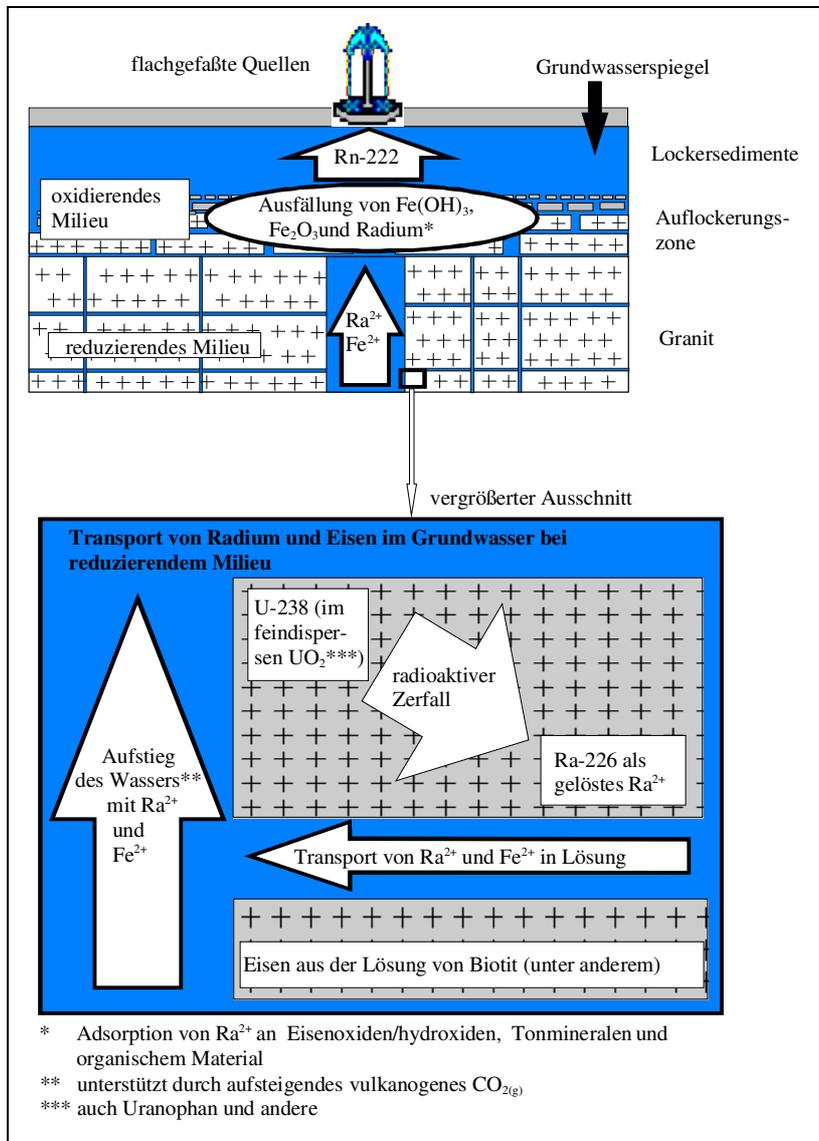


Abbildung 16: Entstehung des Radongehaltes der Bad Brambacher Mineralwässer

¹ Bildung des Radons durch den radioaktiven Zerfall des Radiums

4.1.7 Schutzzonen

Für die Mineralwässer von Bad Brambach wurden die Schutzzonen I, II (Abbildung 17) und III ausgehalten (KOCH, 1991). Aus rechtlichen Gründen enden dabei alle drei

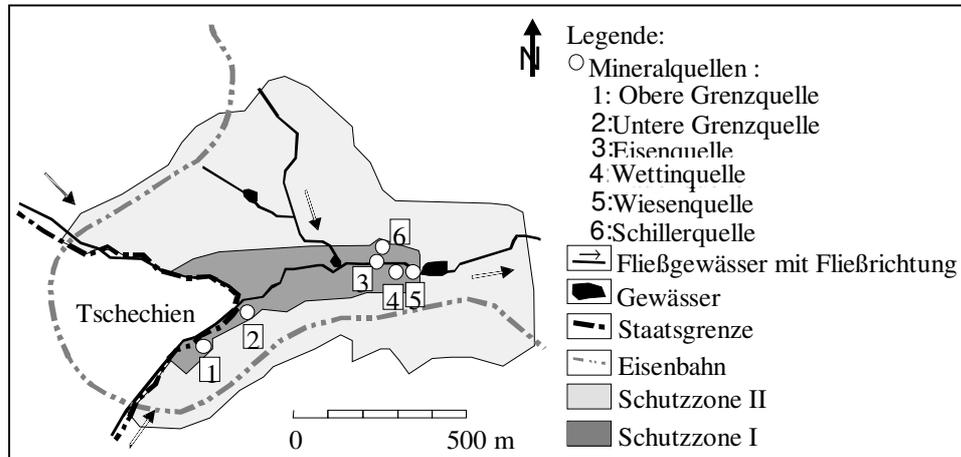


Abbildung 17: Schutzzonen I und II für Bad Brambach

Schutzzonen im Westen an der Staatsgrenze zur Tschechien, obwohl dies den natürlichen hydrogeologischen Gegebenheiten wie dem Einzugsgebiet (Abbildung 14) nicht entspricht. Die Schutzzone III umfasst die ober- und unterirdische Einzugsgebiete der Bad Brambacher und Bad Elsteraner (sowie der Rauner und Sohler) Mineralwässer gemeinsam (Abbildung 18). Die Schutzzone III verläuft von Bad Elster nach Süden entlang der B 91 bis nach Bad Brambach und umfasst ab Bad Brambach das gesamte Territorium der Bundesrepublik nach Deutschland nach Süden (KOCH, 1991) zu. Die westliche, rechtlich bedingte Begrenzung der Schutzzone III wird durch die Staatsgrenze zu Tschechien gebildet.

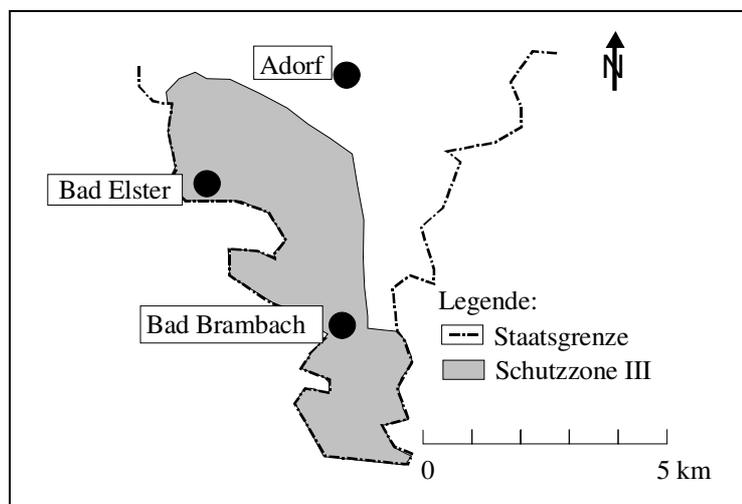


Abbildung 18: gemeinsame Schutzzone III

4.2 Hydrogeochemische Charakterisierung der "Wetтинquelle"

4.2.1 Geogener Background

Die Mineralquellen von Bad Brambach weisen, mit Ausnahme der "Wiesenquelle" eine mittlere Mineralisation von etwas größer als 1 g/l auf. Die Mineralisation erfolgt dabei hauptsächlich durch den Zustrom der alten hochmineralisierten Grundwasser-Komponente im Bereich des Granits des Fichtelgebirges (Tabelle 5) und des Orthogneises.

Tabelle 5: mittlere Zusammensetzung des Granits (FÖRSTER ET AL., 1992)

	Quarz	Alkali Feldspäte	- Plagioklas e	Biotit Chlorit	+ Muskovit	Akzessorien
Volumenanteil (%)	32	24	31	3,0	9,5	0,5

Der Granit und der Orthogneis weisen aufgrund der tiefgründigen Verwitterung (FREYER & TRÖGER, 1965) relativ gute Wasserwegsamkeiten auf. Besonders die mit Quarz mineralisierten Klüfte weisen häufig größere Öffnungsweiten auf. Durch eigene Beobachtungen wurden für diese Klüfte im Granit Öffnungsweiten von einigen cm (bis zu 20 cm) festgestellt. Durch die Befahrung der "Unteren Grenzquelle" mit einer Kamera der E + M BOHR- UND BRUNNENBAU GMBH konnte zwischen 84 m und 85 m eine große Kluft mit einer Öffnungsweite von ungefähr 20 cm ausgehalten werden. Im Gegensatz dazu ergab die Auswertung von verschiedenen in der Vergangenheit durchgeführten Pumpversuchen, unter anderem von SZYMCZAK ET AL.(1992) für das Untersuchungsgebiet k_f - Werte zwischen 7^{-7} und 3^{-6} m/s. Dadurch wird deutlich, dass der Großteil des Grundwassers im Granit und Orthogneis auf wenigen größeren Klüften und Störungszonen fließt, während auch im Granit Bereiche mit nur sehr geringer Durchlässigkeit bekannt sind. So ist auch beispielsweise die 1959 wiederentdeckte "trockene" Bohrung (MICHLER, 1973) innerhalb des Kurgeländes zu erklären.

4.2.2 Hydrogeochemie einzelner Hauptionen in den Mineralwässern von Bad Brambach

Die vollständige Analyse von 1992 (ANONYM, 1992) enthält sowohl die Gehalte der Hauptionen als auch die der Spurenelemente (Tabelle 6).

Tabelle 6: Analyse der "Wetinquelle" vom 14.02.1992 (ANONYM, 1992)

Hauptinhaltsstoffe [mg/l]		Spurenelemente [µg/l]	
Na ⁺	270	Ag	< 1
K ⁺	8,2	As	10
Li ⁺	0,46	Be	2
NH ₄ ⁺	< 0,01	Cd	< 0,5
Ba ²⁺	< 0,05	Co	< 1
Ca ²⁺	145	Cr	< 1
Mg ²⁺	28,3	Cs	70
Mn ²⁺	0,45	Cu	5
Sr ²⁺	0,43	Hg	< 0,5
Fe ²⁺	12,3	Mo	< 2
Al ³⁺	0,424	Ni	13
F ⁻	1,09	Rb	80
Br ⁻	0,22	Pb	< 1
I ⁻	0,15	Sb	< 1
Cl ⁻	83,8	Se	< 1
HCO ₃ ⁻	865	Sn	< 0,5
SO ₄ ²⁻	259	U	2
NO ₃ ⁻	0,2	V	< 50
NO ₂ ⁻	< 0,005	Zn	10
HPO ₄ ²⁻	< 0,01		
H ₂ SiO ₃	63,9		
HBO ₂	1,44		

Bei den Kationen dominiert das Natriumion, das überwiegend aus der Verwitterung von Feldspäten wie besonders Albit - Na(AlSi₃O₈) und Oligoklas - K,Na(AlSi₃O₈) stammt. Aufgrund des hohen Natriumgehaltes kann es zur partiellen Verdrängung von Calcium- und Magnesiumionen von Austauschplätzen kommen (MERKEL & SPERLING, 1996). Hohe Natriumgehalte können so ebenfalls zu einem Anstieg des Calcium- und Magnesiumgehaltes führen.

Das Calciumion weist den zweitgrößten Betrag an Äquivalentprozent auf. Für den Calciumgehalt ist hauptsächlich der Anorthitgehalt - $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ des Oligoklas mit 32 Gewichts- Prozent bis 10 Gewichtsprozent (BANKWITZ ET AL., 1992) verantwortlich. Ein zusätzlicher Eintrag von Calcium kann von den akzessorisch vorkommenden Mineralen Fluorit und den im Biotit vorhandenem Apatit stammen. Die in Lösung vorliegenden Calciumionen können adsorbierte Kaliumionen von Austauscherplätzen an Tonmineralen verdrängen und eine Erhöhung des Kaliumgehaltes verursachen (MERKEL & SPERLING, 1996). Im sauren pH-Bereich werden Calciumionen von Protonen und Aluminiumionen von Austauscher-Mineralen verdrängt (MERKEL & SPERLING, 1996) und führen zu größeren Mengen an gelöstem Calcium im Quellwasser.

Kalium als dritthäufigstes Kation gelangt bei der Zersetzung kaliumhaltiger Feldspäte wie Orthoklas - $\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ und Anorthoklas - $\text{K,Ca}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ in Lösung. Kalium kann ebenfalls aus der Hydratisierung von Biotit und Muskovit stammen. Die Kalifeldspäte sind relativ verwitterungsresistent; bedingt durch ein saures Milieu (Waldböden, anthropogene Beeinflussung) kommt es zur verstärkten Lösung. Die gelösten Kaliumionen werden adsorptiv leicht an Tonminerale aus der Verwitterung von Feldspäten und Glimmern gebunden. Die in Lösung vorhandenen Calcium- und Magnesiumionen verdrängen teilweise die sorbierten Kaliumionen von Austauscherplätzen. Magnesium ist in den Bad Brambacher Mineralquellen mit Gehalten zwischen 20 mg/l bis 40 mg/l vertreten. Der Eintrag von Magnesiumionen erfolgt hauptsächlich durch den im Gebiet relativ eisenarmen Biotit. Bei der Betrachtung aller Kationengehalte ist eine eventuelle Zumischung eines Anteils mariner Reliktwasser zu berücksichtigen.

Bei den Anionen dominiert das Hydrogencarbonation. Das vulkanogene CO_2 mit $\delta\text{C-13}$ - Werte von -8‰ bis -3‰ PDB (VON STORCH, 1996) ist die Hauptursache für den hohen Hydrogencarbonatgehalt der Bad Brambacher Mineralwässer von 550 mg/l bis 1200 mg/l. Bakteriell gebildetes CO_2 (theoretischer $\delta\text{C-13}$ - Wert zwischen -20‰ PDB und -30‰ PDB (MERKEL & SPERLING, 1996)) ist in den Mineralwässern von Bad Brambach nicht zu erkennen.

Der Schwefel der Sulfationen hat $\delta S-34$ - Werten von 6,1‰ bis 7,0‰ zum CDT Standard (VON STORCH, 1996). Er liegt damit in den Bereichen für Regenwasser, Granit (Sulfide) und bakteriellen Reaktionen (bakterieller Schwefel bis $\delta S-34$ 9,0 ‰ CDT, Regen bis $\delta S-34$ 7,0 ‰ CDT, Verbrennung von Braunkohle bis $\delta S-34$ 11,0 ‰ CDT, Autoabgase bis $\delta S-34$ 17,0 ‰ CDT: aus TICHOMIROWA, 1994). Aufgrund der Sulfatgehalte der Bad Brambacher Mineralwässer (zwischen 160 mg/l und 330 mg/l) ist eine überwiegend geogene Herkunft wahrscheinlich. Der geogene Sulfatanteil stammt aufgrund der Isotopensignatur überwiegend aus dem Granit (siehe auch Abbildung 10). Ein geringer Sulfatanteil wird sicher auch durch die Oxidation von Arsenopyrit verursacht, der beispielsweise von VOLLSTÄDT (1980) für Bad Brambach beschrieben wurden. Die Herkunft des Chloridgehaltes der Brambacher Wässer aus marinen autochthonen Reliktwässern ist am wahrscheinlichsten (siehe auch Kapitel 3).

4.2.3 Spurenelemente in den Mineralwässern in Bad Brambach

In den Mineralwässern von Bad Brambach können zusätzlich erhöhte Gehalte anderer Elemente festgestellt werden. Der Anteil des Glimmers am Granit ist neben einer Quelle für Eisen- und Manganionen wahrscheinlich auch für die Herkunft verschiedener Spurenelemente (Li, Sr, Cs, Rb, F und andere) verantwortlich (RÖSLER, 1984). Vorkommen von Lithiumglimmer (Lepidolith) sind im Gebiet nicht beschrieben, könnten aber aufgrund pegmatitischer Mineralisationen im Gebiet vorhanden sein. Strontium kann im geringen Maßstab im Apatit enthalten sein (RÖSLER, 1984). Die Spurenelemente sind überwiegend durch Diadochie in die vorhandenen Glimmer eingebaut (RÖSLER, 1984). An akzessorischen Mineralen für den Granit des Fichtelgebirges werden in BANKWITZ ET AL. (1992) beschrieben:

- selten Topas - $Al_2 (F_2/SiO_4)$
- Monazit - $Ce (PO_4)$
- thoriumreiches Uraninit - UO_2 , sedimentär gebildet,
- Xenotim - $Y(PO_4)$
- Fluorapatit - $Ca_5 (F/(PO_4))_3$
- Zirkon Zr (SiO_4)
- Almandin $Fe_3 Al_2 (SiO_4)_3$

Neben diesen für den gesamten Granit des Fichtelgebirges aufgeführten akzessorischen Mineralen ist lokal in Bad Brambach noch Arsenopyrit beschrieben (VOLLSTÄDT, 1980). Die Existenz weitere akzessorischer Sulfide ist sehr wahrscheinlich. Die pegmatitische Phase der Mineralisation ist im Granit von Bad Brambach bekannt (VOLLSTÄDT, 1980). Damit besteht die Möglichkeit des Auftretens entsprechender Mineralien, unter anderem Beryll, Turmalin und Topas. Die Kieselsäuregehalte sind durch die Lösung von Quarz und durch die Silikat-Verwitterung verursacht. Die Gehalte an Metaborsäure können bei der Lösung borhaltiger Mineralien des Granits (zum Beispiel Turmalin) entstehen, teilweise aber auch aus marinen Reliktwässern herrühren. Eisen- und Manganoxide und -hydroxide sind Sekundärminerale aus der Verwitterung von Biotit und akzessorischen Sulfiden.

Insgesamt stellt der tiefgründig verwitterte Granit des Fichtelgebirges die hauptsächliche Quelle der Mineralisation für die Wässer von Bad Brambach dar. Eine Beeinflussungen des Chemismus der Quellen durch marine Reliktwässern (besonders hinsichtlich des Chloridgehaltes) ist wahrscheinlich. Von großer Bedeutung für den Chemismus der Mineralwässer sind die Folgen des tertiären Vulkanismus, die sich primär in den hohen Gehalten an physikalisch gelöstem CO₂ widerspiegeln. Verbunden damit sind auch die hohen Gehalte an Hydrogencarbonat, der pH-Wert und das Lösungsvermögen der Mineralwässer im Bad Brambacher Raum.

Der Einfluss anthropogener Einwirkungen wie organische und anorganische Düngung, Einsatz von Streusalz, Verarbeitung von Braunkohlen und Hausbrand ist hingegen als gering einzustufen. Aufgrund der hohen Verweilzeiten für den Altwasseranteil der Mineralwässer von Bad Brambach ist, wenn überhaupt, insgesamt nur mit einer langsamen Zunahme der anthropogenen Beeinflussung zu rechnen. Dadurch ist der anthropogener Einfluss nur geringfügig und eher indirekt, beispielsweise in der Erhöhung oder Verringerung von Gehalte einzelner Hauptkomponenten nachweisbar.

4.2.4 Hydrogeochemie der "Wetтинquelle"

Die "Wetтинquelle" wird hauptsächlich von alten, hochmineralisierten Tiefenwässern beeinflusst. Dies zeigt, neben der hohen Gesamtmineralisation, auch Untersuchungen mit

Tabelle 7: unterschiedlich alten Wasserkomponenten der "Wetтинquelle" nach HEBERT (1997)

Quelle	Modell	Jungwasseranteil	alte tritiumfreie Komponente
Wetтинquelle	EPM ¹ + PM ²	20 % - Austauschzeit-Konstante 10 Jahre und jünger	80 % mindestens 50 Jahre altes Wasser
¹ EPM : Piston-Flow - Modell gekoppelt mit Exponential-Modell			
² PM : Piston-Flow - Modell			

mit Tritium (Tabelle 7). Die "Wetтинquelle" ist eine flachgefaste Quelle. Das Quellwasser wird unmittelbar nach dem Austritt aus dem Granit gefasst. Die "Wetтинquelle" tritt artesisch ungefähr 2 m unter der Geländeoberkante auf Quellspalten aus. Mit Quarz mineralisierte NNW-SSE und E-W streichende Klüfte und Störungszonen sind als Quellspalten anzusehen. Auf diesen Klüften und Störungszonen sind häufig Eisen- und Manganoxide/-hydroxide sowie Siderit anzutreffen. Das Wasser der Quelle steht hauptsächlich mit den Verwitterungsprodukten der Feldspäte im geochemischen Gleichgewicht ($-0,2 \leq \text{Sättigungsindex} \leq 0,2$)

Tabelle 8: Sättigungsindices von Minerale im geochemischen Gleichgewicht mit dem Wasser der "Wetтинquelle", modelliert mit PhreeqC (PARKHURST, 1995)

	"Wetтинquelle" - Analyse vom 14.01.1992, ANONYM (1992)
Silica-Gel	0,13
Siderit	-0,12
Basaluminit ¹	0,14
Alunit ²	0,13
¹ Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	
² KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	

Die Sättigung des Wassers der "Wetтинquelle" mit Siderit wird durch die Verwitterung eisenhaltiger Mineralien, vor allem des Biotit und der akzessorischer Sulfide des Wassers verursacht. Das geochemische Gleichgewicht des Wassers zu SiO₂-Gel unterstützt die Annahme einer langen Verweilzeit des tiefen Grundwassers in mit Quarz mineralisierten Quellspalten.

Mit Ausnahme des Adulars - KAlSi_3O_8 , des Muskovits als Kaliumglimmer und des Annits als Eisenglimmer können die wichtigsten Minerale des Granits des Fichtelgebirges und des Orthogneis noch im Wasser der "Wetinquelle" gelöst werden (Tabelle 9).

Tabelle 9: Sättigungsindices wichtiger Ausgangsminerale (Mineralbestand der unverwitterten Gesteine), modelliert mit PhreeqC (PARKHURST, 1995)

	Wetinquelle - Analyse vom 14.01.1992, ANONYM (1992)
Annit ¹	0,78
Phlogopit ²	-17,32
Muskovit	5,76
Albit	-1,36
Anorthit	-7,19
Adular	-0,33
¹ Fe - Endglied der Biotit-Mischreihe	
² Mg - Endglied der Biotit-Mischreihe	

Verglichen mit den geringen Jungwasseranteilen der "Wetinquelle" und zusammen mit den geochemischen Gleichgewichten des Wassers (Tabelle 8), scheint der Altwasseranteil der "Wetinquelle" nur wenig direkten Kontakt zum Granit und zum Orthogneis zu haben und ist ebenfalls ein Argument für die Annahme, dass die mit Quarz mineralisierten Spalten und Klüfte als Quellenspalten dienen.

Die Sättigungsindices der Verwitterungsprodukte (Tabelle 10) zeigen eine hohe Übersättigung an Tonmineralien. An den Kluftwänden abgelagerte Tonmineralien werden deshalb nicht gelöst und Tonminerale aus der Verwitterung der Feldspäte verbleiben in etwa am Bildungsort, wenn man den physikalischen Transport nicht berücksichtigt. Klüften mit geringer Öffnungsweite können dann aufgrund der geringen Fließgeschwindigkeit mit diesen Tonmineralien zugesetzt werden. Dadurch erfolgte und erfolgt möglicherweise eine Reduzierung der möglichen Fließwege auf Klüfte größerer Öffnungsweiten und es entsteht ein vergleichsweise eng begrenztes System an Fließwegen, das höchstwahrscheinlich der Grund für die Reaktion der Quellen auf Starkniederschläge und die Schneeschmelze ist. Der Eisengehalt der Biotite sowie der akzessorischen Sulfide wird überwiegend als Eisenoxid und -hydroxid ausgefällt (hohe Übersättigungen), entsprechende Färbungen und Ablagerungen sind auch im Granit an besonders geklüfteten Bereichen sichtbar.

Tabelle 10: Sättigungsindices wichtiger Verwitterungsprodukte und Sekundärminerale, modelliert mit PhreeqC (PARKHURST, 1995)

	Wettnquelle - Analyse vom 14.01.1992, ANONYM (1992)
Chlorit	-22,85
Halloysit	-1,63
Illit	0,47
Jarosit-Na	2,39
Jarosit-K	4,79
Jarosit-H	-2,20
Alunit	0,13
Böhmite	-0,42
Quarz (amorph)	-0,23
Montmorillonit-A ¹	3,02
Montmorillonit-B ²	4,00
Ca - Montmorillonit	2,49
Gibbsit	0,29
Kaolinit	3,64
Diaspor	1,44
Goethit	8,91
Hämatit	18,79

¹ Natrium- und Kalium - Montmorillonit (Montmorillonit-Aberdeen)
² Natrium- und Kalium - Montmorillonit (Montmorillonit-BelleFourche)

Die chemische Zusammensetzung der "Wettnquelle" anhand der Analyse vom 14.01.1992 (ANONYM, 1992) wird als UDLUFT - Diagramm (leicht verändert) dargestellt (Abbildung 19) und ist in der Tabelle 6 aufgeführt.

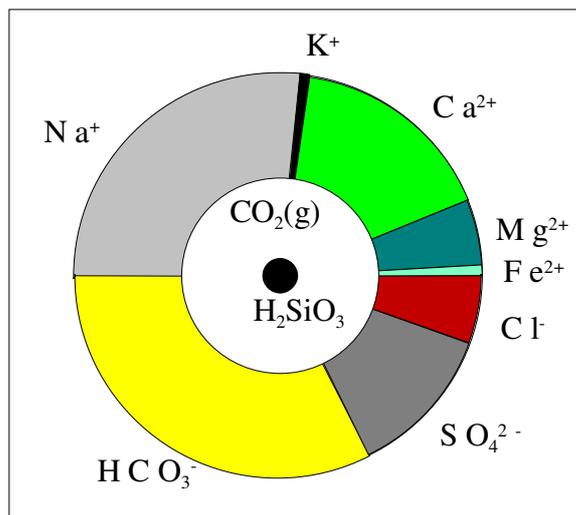


Abbildung 19: Chemismus der "Wettnquelle", Darstellung nach UDLUFT (ohne Radon)

Aufgrund der Mineralisation und des Radongehaltes von 25,2 kBq/l (ANONYM, 1992) kann die "Wettnquelle" als ein radioaktiver fluorhaltiger Na - Ca - HCO₃ - SO₄ Sauerling bezeichnet werden.

Die verwendete Analyse von ANONYM (1992) erfüllt die Kriterien des DVWK¹ für die Ionenbilanz (HÖLTING, 1996). Der Fehler anhand des Quotienten² aus dem Ladungsungleichgewicht und der Ionenstärke ist ebenfalls gering (Tabelle 11).

Tabelle 11: Fehlerbetrachtung

	Wetтинquelle - Analyse vom 14.01.1992, ANONYM (1992)
Ionenbilanz anhand des DVWK-Heftes 111	0,13%
Electrical balance	$9,49 \times 10^{-5}$
Ionic strength	$2,69 \times 10^{-2}$
Quotient Electrical balance / Ionic strength	0,35 %

Die in der Tabelle 6 und in der Abbildung 19 dargestellten Gehalte der "Wetтинquelle" liegen sowohl als einfache Kat- und Anionen als auch als Komplexe vor (Abbildung 20, Abbildung 21 und Abbildung 22). Während die einwertigen Hauptkationen (Natrium und Kalium) aufgrund ihrer Gehalte überwiegend unkomplexiert sind, da bei ihnen die Komplexbildung erst bei Gehalten um jeweils 1.000 mg/l (MERKEL & SPERLING, 1996) beginnt, liegen ungefähr 10% des Calciums und des Magnesiums als nullwertige und ein geringerer Anteil als einwertige Komplexe vor (Abbildung 20).

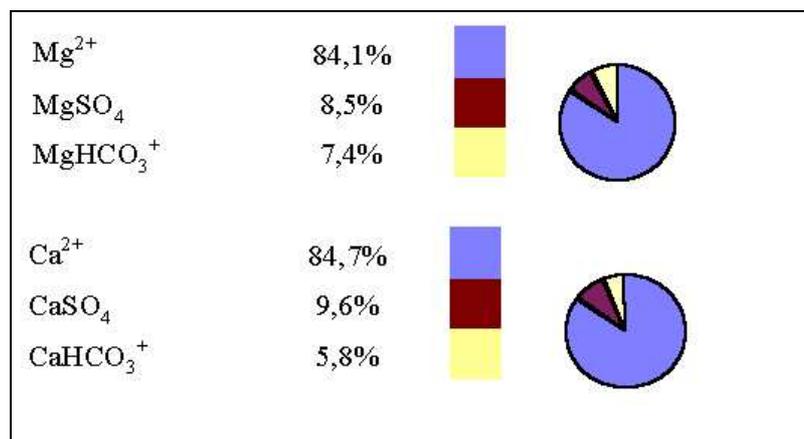


Abbildung 20: Verteilung der Species für Calcium und Magnesium für die Analyse vom 14.02.1992 (ANONYM, 1992)

Diese Komplexe spiegeln auch den hohen Hydrogencarbonatgehalt³ der "Wetтинquelle" wider. Das hauptsächlich aus der Verwitterung der Feldspäte stammende Aluminium im Wasser der "Wetтинquelle" verbindet sich mit den Fluoridionen im Wasser der "Wetтинquelle" zum recht stabilen (MERKEL & SPERLING, 1996) AlF^{2+} - Komplex. Die Eisengehalte der

¹ DVWK (Deutscher Verband für Wasser- und Kulturbau) Richtlinie – Heft 111)

² Das Ladungsgleichgewicht und die Ionenstärke wurden mittels PhreeqC (PARKHURST, 1995) berechnet.

³ am 14.01.1992: 865 mg/l, siehe auch Tabelle 6

"Wetтинquelle" liegen sowohl als zweiwertiges (Abbildung 21) wie auch als dreiwertiges Eisen - $(\text{Fe}(\text{OH})_2)^+$ vor.

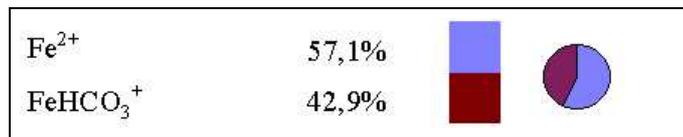


Abbildung 21: Verteilung der Species für zweiwertiges Eisen für die Analyse vom 14.02.1992 (ANONYM, 1992)

Bei den vergleichsweise hochmineralisierten Mineralwässern ist für die balneologische Anwendung (besonders bei oraler Anwendung) die Betrachtung der Komplexe sehr wichtig, da komplexierte Ionen chemisch (und damit auch physiologisch) anders reagieren können als unkomplexierte Ionen. Besonders gravierend ist dies beim Fluoridgehalt der "Wetтинquelle" von 1,09 mg/l (Analyse vom 14.01.1992, ANONYMUS, 1992), wo nominell ein Konzentration von 1 mg/l überschritten wird, als unkomplexiertes Fluorid (F^-) im Wasser der "Wetтинquelle" nur ungefähr 70 % zur Verfügung stehen, die restlichen Fluoridionen bilden bevorzugt mit Aluminium Komplexe (Abbildung 22).

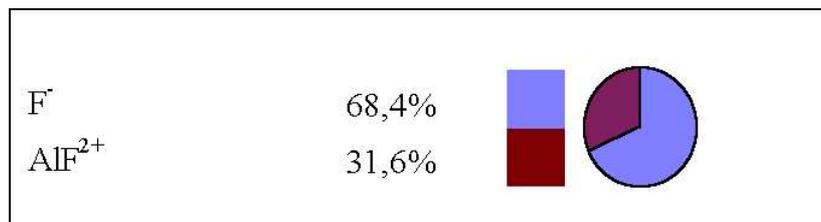


Abbildung 22: Verteilung der Species für Fluorid für die Analyse vom 14.02.1992 (ANONYM, 1992)

Eine weitere Erhöhung des Aluminiumgehaltes (beispielsweise durch die Verwitterung der Feldspäte) würde eine weitere Abnahme des unkomplexierten Fluorids bedeuten. Für die Definition des Begriffes "fluoridhaltig" im Sinne der MTV ist derzeit keine Unterscheidung zwischen dem unkomplexierten und dem komplexierten Fluorid vorgesehen. Für die orale Anwendung des Mineralwasser ist auch der körpereigene "Aufschluss" der gelösten Stoffe mitentscheidend. So könnten durch den Einfluss der Magensäure und anderer körpereigener Stoffe beispielsweise die relativ stabile AlF^{2+} - Komplexe wieder zerlegt werden (MERKEL, 1998).

Die physiko-chemischen Eigenschaften der "Wetтинquelle" sind in Tabelle 12 enthalten. Die hohen Gehalten an physikalisch gelöstem CO_2 sind sehr wahrscheinlich auch ein

Grund für die hohen Radongehalte, da das Radon durch einen zusätzlichen Uplift - Effekt gemeinsam mit dem CO₂ nach oben transportiert wird. Die Wassertemperatur entspricht im Durchschnitt der langjährigen mittleren Bodentemperatur und spiegelt so den geringen Jungwasseranteil wider.

Tabelle 12: physiko-chemische Eigenschaften der "Wetтинquelle"

Größe	Wetтинquelle - Analyse vom 14.01.1992, ANONYM (1992)
pH	5,5
E _H (Wasserstoffelektrode) (mV)	327
Gesamtmineralisation (mg/l)	1675
Leitfähigkeit (µS/cm)	1925
CO ₂ (mg/l)	2031
O ₂ (mg/l)	0,2
Wassertemperatur (°C)	8,4
Radonaktivität (kBq/l)	25,2

Die E_H-Werte der "Wetтинquelle" liegen im leicht reduzierenden Bereich. Zusammen mit dem pH-Wert ist daher das Vorhandensein zweiwertigen Eisens möglich. Die Quelle liegt bezüglich der Eisenfällung im Grenzbereich zwischen dem Vorhandensein von Fe²⁺ und Fe³⁺ - Ionen. Die Ausfällung von Eisenoxiden und -hydroxiden spielt bei der Anreicherung von Radium und der daraus folgende Bildung von Radon eine sehr große Rolle. Der pH-Wert wird von dem sehr hohen Gehalt an physikalisch gelöstem CO₂ kontrolliert und bleibt so weitestgehend konstant.

4.3 Entwicklung der Stoffgehalte der "Wetтинquelle"

4.3.1 Ausgewählte Hauptkomponenten

Von den Bad Brambacher Quellen weist die "Wetтинquelle", gemeinsam mit der "Schillerquelle", die größte Anzahl vollständiger¹ Analysen auf. Der Chemismus beider Quellen ist vergleichsweise ähnlich. Im Folgenden wird jedoch nur die "Wetтинquelle" betrachtet, da diese Quelle deutlich höhere Radongehalte als die anderen Quellen aufweist. Der Radongehalt ist eine Besonderheit der Bad Brambacher Mineralwässer. Die älteste betrachtete Analyse stammt von 1911, die jüngste in der Arbeit berücksichtigte Analyse ist von 2000. Diese jüngste Analyse spiegelt die hydrogeochemische Situation nach dem Abschluss des Ausbaus der "Wetтинquelle" bis wider. Im Vergleich zu den

¹ Eine für diese Arbeit als „vollständige“ definierte Analyse enthält mindestens die Gehalte von Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ und HCO₃⁻.

vorherigen Analysen kam es zu einer Abnahme bei den Gehalten für Natrium und Sulfat, im Gegensatz dazu stieg der Calciumgehalt an.

Eine abschließende Betrachtung über einen möglichen Einfluss der Baumaßnahmen auf den Chemismus der "Wetтинquelle" ist anhand dieser einen Analyse jedoch nicht möglich.

Zur Überprüfung der Korrektheit der Analysen wurde sowohl die Ionenbilanz nach HÖLTING (1996) als auch der Quotient aus dem Ladungsungleichgewicht und der Ionenstärke nach MERKEL (1997) (siehe Kapitel 2.5.3) verwendet. Ist der Fehler der jeweiligen Analyse in der Tabelle 13 kleiner oder gleich 5 %, so kann von einer ordnungsgemäß durchgeführten Beprobung und Analyse der Probe ausgegangen werden. Aus der Tabelle 13 geht hervor, dass alle vollständigen Analysen sowohl anhand des Quotienten aus Ladungsungleichgewicht und Ionenstärke nach MERKEL (1997) als auch anhand der Ionenbilanz nach HÖLTING (1996) als "korrekt" zu betrachten sind.

Tabelle 13: Fehler der als "vollständig" definierten Analysen

Datum	Fehler aus Ladungsungleichgewicht/Ionenstärke (%) nach MERKEL (1997)		Fehler aus der Ionenbilanz (%) (HÖLTING, 1996)	
	Wert	Betrag	Wert	Betrag
12.08.1911	0,06	0,06	-0,01	0,01
19.02.1938	-0,05	0,05	-0,17	0,17
08.01.1954	2,57	2,57	3,11	3,11
02.05.1957	-0,26	0,26	-0,05	0,05
01.04.1968	1,17	1,17	2,09	2,09
11.05.1977	-2,33	2,33	-2,93	2,93
16.10.1985	-0,67	0,66	-0,82	0,82
14.01.1992	0,35	0,35	0,44	0,44
05.09.1994	0,00	0,00	-0,02	0,02

* Muss bei mindestens 2 Ausreißertests als Ausreißer/Extremwert definiert sein.

Im betrachteten Zeitraum haben sich die Temperatur, die Gesamtmineralisation und der Gehalt an physikalisch gelöstem CO₂ kaum verändert, im Gegensatz dazu nahm der Hydrogencarbonatgehalt mit der Zeit scheinbar ab (Abbildung 23).

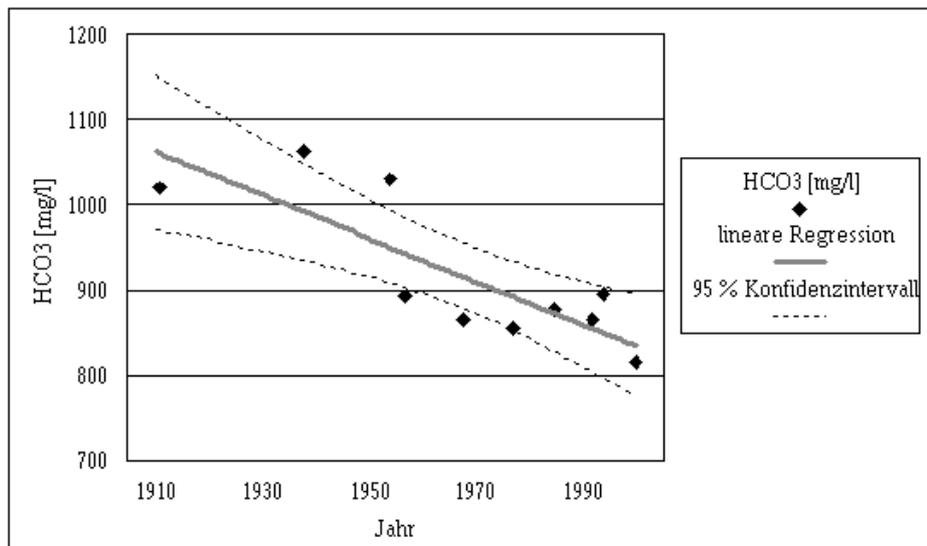


Abbildung 23: Lineare Regression für den Hydrogencarbonatgehalt

Aus der linearen Regression ist ein relativ deutlicher Trend zur Verringerung des Hydrogencarbonatgehaltes zu erkennen (Abbildung 23 und Formel 11 mit einem Signifikanzniveau $P = 0,05$).

$$HCO_3^- = (\text{Jahr} \times -2,51) + 5866 \quad (11)$$

Die bis 1954 relativ hohen Gehalte an Hydrogencarbonat scheinen aber möglicherweise aus einer ungenaueren Messmethodik zu resultieren, da sich der Gehalt an physikalisch gelöstem CO_2 als Hauptquelle des Hydrogencarbonatgehaltes konstant bleibt (Abbildung 23 und Formel 11 mit einem Signifikanzniveau $P = 0,05$). Entsprechend sind die Messwerte für Hydrogencarbonatgehalt wahrscheinlich erst ab 1950 repräsentativ. Dies bedeutet, dass der Gehalt an Hydrogencarbonatgehalt ab 1950 ungefähr konstant ist.

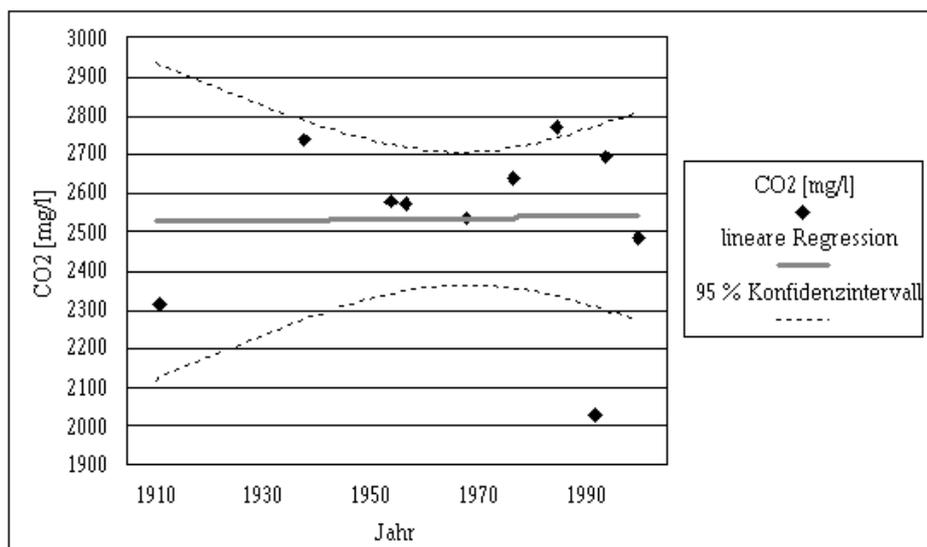


Abbildung 24: Lineare Regression für den Gehalt an physikalisch gelöstem CO_2

$$CO_2 = (\text{Jahr} \times 0,15) + 2231 \quad (12)$$

Die Temperatur ist, unter Berücksichtigung des Signifikanzniveaus, ebenfalls wie auch der Gehalt an physikalisch gelöstem CO₂ über die Jahre konstant geblieben (Abbildung 25 und Formel 13 mit einem Signifikanzniveau P = 0,05).

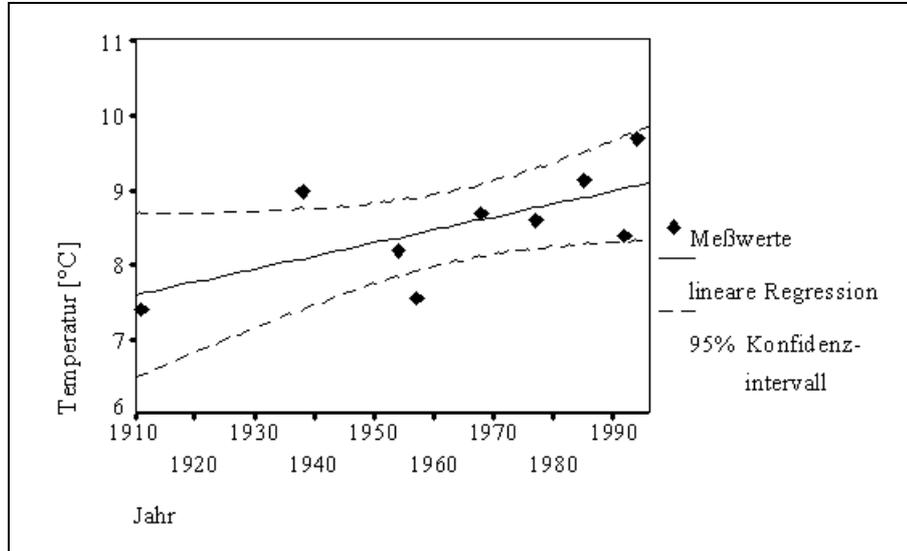


Abbildung 25: Lineare Regression für die Temperatur

$$\text{Temperatur} = (\text{Jahr} \times 0,2) - 25,8 \quad (13)$$

Die Gesamtmineralisation weist analog zum Gehalt an Hydrogencarbonat eine Abnahme mit der Zeit auf (Abbildung 26 und Formel 14 mit einem Signifikanzniveau P = 0,05). Auch die Größenordnung der Abnahme (ungefähr 100 mg/l) ist für beide Parameter (Hydrogencarbonat und Gesamtmineralisation) ist ähnlich, so dass die Abnahme der Gesamtmineralisation überwiegend durch die Abnahme des Hydrogencarbonatgehaltes verursacht wird.

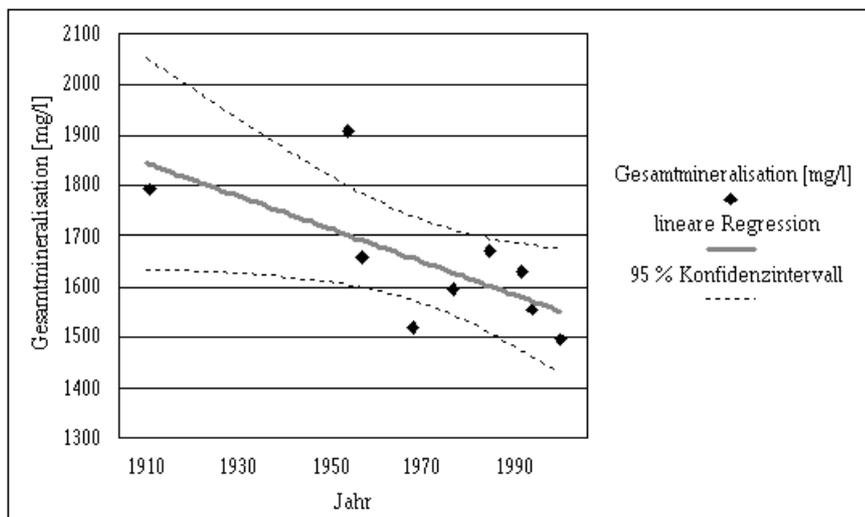


Abbildung 26: Lineare Regression für die Gesamtmineralisation

$$\text{Gesamtmineralisation} = (\text{Jahr } x - 3,25) + 8052 \quad (14)$$

Für den Natriumgehalt kann für den betrachteten Zeitraum kein Trend festgestellt werden, wie aus der Abbildung 27 und der Formel 15 hervorgeht. Der Wert von 1954 (310,90 mg/l) ist nach der SPSS - Charakteristik (siehe Kapitel 2.3) kein Ausreißer und wurde daher für die lineare Regression mit verwendet. Eine Erhöhung des Natriumgehaltes in den Jahren von 1960 bis 1990 kann beispielsweise durch eine verstärkte Verwitterung von Kalifeldspäten aufgrund eines verstärkten Säureeintrages verursacht werden.

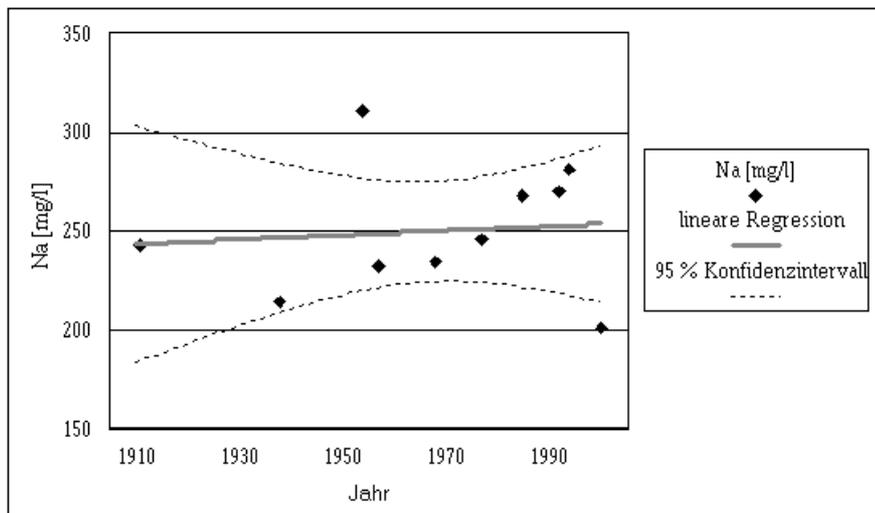


Abbildung 27: Lineare Regression für den Natriumgehalt

$$Na^+ = (\text{Jahr } x 0,11) + 27,33 \quad (15)$$

Der Calciumgehalt hat in den Jahren zwischen 1911 und 1996 abgenommen (Abbildung 28 und Formel 16). Eine Erklärung für die Abnahme des Calciumgehaltes im Laufe der Zeit ist schwierig. Möglicherweise kann hier die Zeitreihenanalyse bei der Interpretation helfen.

$$Ca^{2+} = (\text{Jahr } x - 0,40) + 923 \quad (16)$$

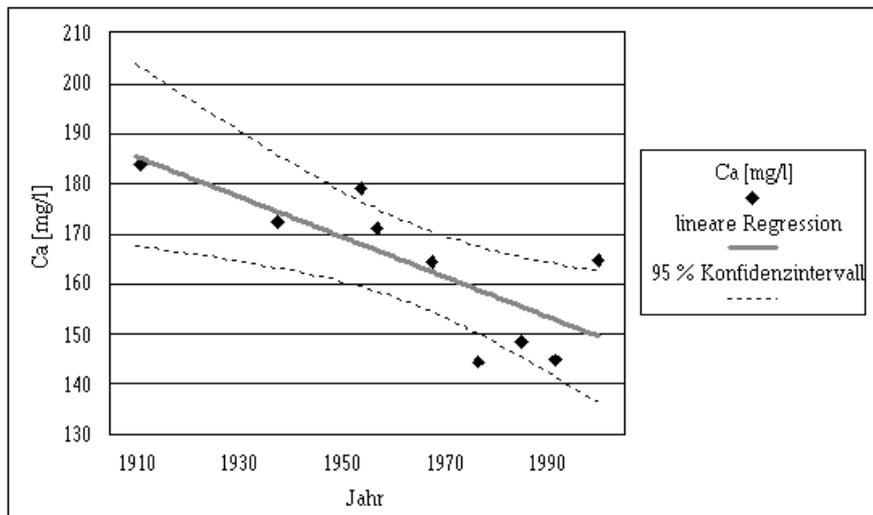


Abbildung 28: Lineare Regression für den Calciumgehalt

Beim Chloridgehalt wurden die Werte von 1938 (109,79 mg/l: Ausreißer nach oben gemäß der SPSS-Definition (SPSS, 1995), siehe Tabelle 19 - Ergebnis des Ausreißertests für die Anionen) und von 1968 (72,24 mg/l: Ausreißer nach unten gemäß der SPSS-Definition (SPSS, 1995), siehe Tabelle 19 - Ergebnis des Ausreißertests für die Anionen) nicht in der linearen Regression berücksichtigt (Ausschluss, keine Ersetzung). Der Chloridgehalt ändert sich im Laufe der Zeit nicht, wie in der Abbildung 29 und durch die Formel 17 deutlich wird. Da der Chloridgehalt zum Großteil geogenen Ursprungs ist, ist diese relative Konstanz ein Beweis für die gute Geschützhtheit des Einzugsgebietes der "Wetтинquelle" vor anthropogenen Einflüssen.

$$Cl = (Jahr \times 0,04) + 2 \quad (17)$$

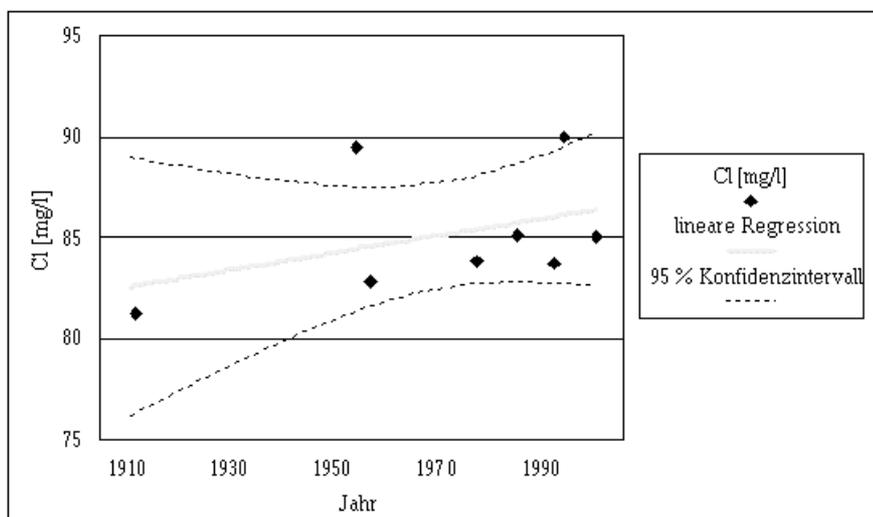


Abbildung 29: Lineare Regression für den Chloridgehalt

Bei der linearen Regression für den Sulfatgehalt wurde der Wert von 1938 (106,27 mg/l: Ausreißer nach unten gemäß der SPSS-Definition (SPSS, 1995), siehe Tabelle 19 - Ergebnis des Ausreißertests für die Anionen) nicht berücksichtigt (Ausschluss, keine Ersetzung). Die Messwerte des Sulfatgehaltes weisen ein relativ große Schwankungen auf, die sich aber innerhalb der natürlichen Schwankungsbreite der Mineral- und Tafelwasserverordnung) bewegen. So kann für den Sulfatgehalt kein Trend festgestellt werden (Abbildung 30 und Formel 18).

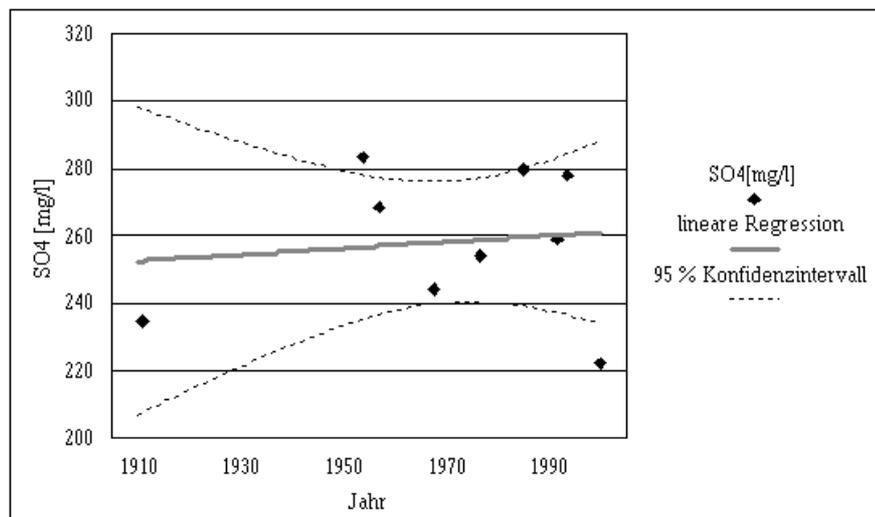


Abbildung 30: Lineare Regression für den Sulfatgehalt

$$SO_4^{2-} = (\text{Jahr} \times 0,09) + 76 \quad (18)$$

Eine Zunahme des Sulfatgehaltes wäre sehr wahrscheinlich anthropogen verursacht, da das überwiegend geogene Chlor keine größeren Gehaltsänderungen aufweist (Abbildung 29). Insgesamt weist der Sulfatgehalt eine große Schwankungsbreite auf, die auf den Eintrag mit den Jungwasseranteil hinweisen.

Der Kaliumgehalt pegelt sich, analog zum Gehalt an Hydrogencarbonat, nach 1950 auf einem stabilen Niveau ein. Daher spiegelt das Ergebnis der linearen Regression nicht den natürlichen Zustand wider (Abbildung 31 und Formel 19). Die Ursache für die zu hohen Werte sind sehr wahrscheinlich die Beprobung- und Analysenverfahren vor 1950.

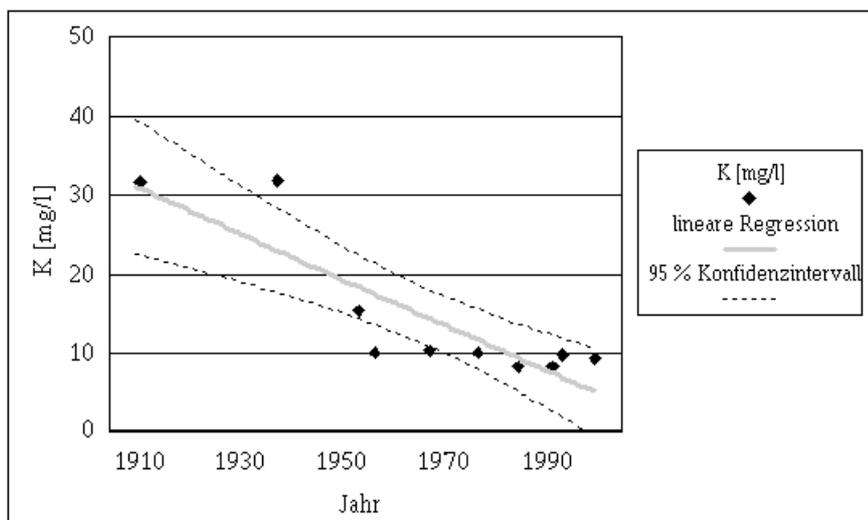


Abbildung 31: Linearer Regression für den Kaliumgehalt

$$K^+ = (\text{Jahr } x - 0,29) + 583 \quad (19)$$

4.3.2 Entwicklung des Aluminiumgehaltes

Die maximal gemessenen Aluminiumgehalte ausgewählter Flachbrunnen und der zwei Tiefbrunnen ("Obere Grenzquelle" und "Untere Grenzquelle") stammen alle aus dem Jahr 1968 (Tabelle 14). Diese hohen Aluminiumgehalte werden dabei sehr wahrscheinlich zum Großteil durch die Zersetzung von Silikaten (Feldspäte und Glimmer) verursacht, da anthropogene Einträge an Aluminium im Einzugsgebiet in größeren Menge auszuschließen sind.

Tabelle 14: Aluminiumgehalte ausgewählter Quellen (Maxima dunkelgrau, Minima hellgrau)

Wettingquelle		Schillerquelle		Obere Grenzquelle		Untere Grenzquelle	
Datum	Al (mg/l)	Datum	Al (mg/l)	Datum	Al (mg/l)	Datum	Al (mg/l)
		1952	0,19				
02.05.57	1,46	09.05.57	2,07	27.06.57	1,52	02.07.57	1,01
14.02.63	1,47	14.02.63	2,05	14.02.63	1,48	14.02.63	1,00
01.04.68	3,08	28.03.68	2,08	02.04.68	2,52	02.04.68	1,28
11.05.77	0,28	10.05.77	0,22	13.05.77	1,48	12.05.77	0,98
		17.10.85	0,29				
14.01.92	0,42	14.01.92	0,33	17.05.91	0,04	17.05.91	0,05
28.06.94	0,23	28.06.94	0,16	28.06.94	0,06	28.06.94	0,05

Eine erhöhte Zufuhr von Säuren fördert die Verwitterung dieser Silikate. Vor 1968 kann daher von einem erhöhten Säureeintrag ausgegangen werden. Die Analysen nach 1968, wie die Analyse von 1977, zeigen deutliche Abnahmen gegenüber diesen Höchstwerten. Das Maximum der Aluminiumgehalte um 1968 fällt zugleich mit dem letzten Abschnittes

des Maximum des Versauerungsindex nach JACKS (1984) in Abbildung 32 zusammen. Bei der Interpretation der deutlich geringeren Aluminiumgehalte nach 1977 ist auch zu berücksichtigen, dass ab den 90'iger Jahren die Proben filtriert wurden, um unter anderem das kolloidal gebundene Aluminium aus der Analyse zu entfernen (MERKEL, 2000). Die Verringerung des Betrages der Aluminiumgehalte geht daher sicherlich auch auf diesen Fakt mit zurück.

Der jeweilige Jungwasseranteil dieser Quellen lässt sich in keinen erkennbaren Zusammenhang mit dem maximalen oder minimalen Aluminiumgehalt bringen. Die weitere Entwicklung des Aluminiumgehaltes (Analysen von 1992 und 1994) zeigt aber, dass die Gehalte der Tiefbrunnen geringer als die der flachgefassten Quellen sind. Der bessere Schutz der beiden Grenzquellen als Tiefbrunnen vor Einflüssen von der Oberfläche, in diesem Fall ein verstärkter Säureeintrag, wird hier deutlich.

4.3.3 Entwicklung der Ionenverhältnisse der "Wetтинquelle"

Eine mögliche zeitweilige Versauerung der "Wetтинquelle" zwischen 1960 und 1970 lässt sich am Diagramm nach JACKS (1984) nachweisen (Abbildung 32). Die Entwicklung der Gehalte der für diese Darstellung genutzten Ionen zeigt für den Zeitraum zwischen 1955 bis 1970 eine leichte Erhöhung dieses Versauerungsindex. In diesem Zeitraum steigt auch der Sulfatgehalt an (Abbildung 30), der ebenfalls ein Indikator für einen verstärkten und anthropogen bedingten, da der fast ausschließlich geogen verursachte Chloridgehalt im gesamten Zeitraum konstant bleibt, Säureeintrag ist. Auch nimmt der Sulfatgehalt analog zum Versauerungsindex nach JACKS (1984) wie dieser nach 1965 wieder ab. Allerdings zeigt der Versauerungsindex aus dem Jahr 2000 einen relativ hohen Wert. Es bleibt abzuwarten, ob diese Tendenz in den nächsten Jahren anhält. Die Ursache für diesen letzten hohe Wert könnte beispielsweise im Umbau der "Wetтинquelle" liegen. Aus der linearen Regression ist kein Trend für den Versauerungsindex nach JACKS (1984) abzuleiten (Abbildung 32).

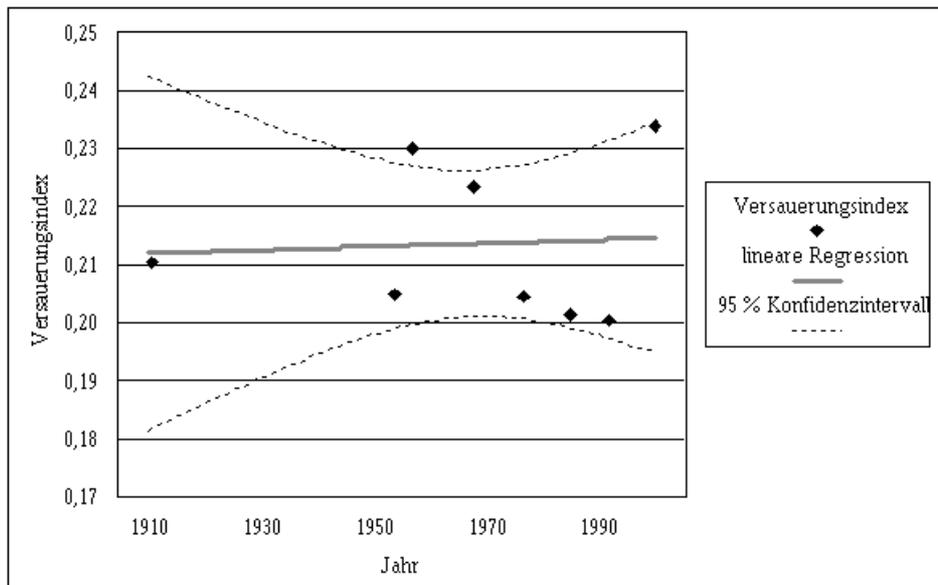


Abbildung 32: Versauerungsindex nach JACKS (1984): (Calcium- + Magnesiumgehalt) / Hydrogencarbonatgehalt

4.3.4 Entwicklung der geochemischen Gleichgewichte

Die eingestellten geochemischen Gleichgewichte des Wassers der "Wetтинquelle" bezüglich ausgewählter Mineralphasen (Tabelle 15) zeigen, dass sich das Wasser der "Wetтинquelle" fast immer im geochemischen Gleichgewicht mit Siderit befindet. Die

Tabelle 15: eingestellte geochemische Gleichgewichte der "Wetтинquelle" (-0,2 ≤ Sättigungsindex ≤ + 0,2)

Jahr	Temperatur	eingestellte geochemische Gleichgewichte (ohne CO ₂)			
1911	7,4	Siderit			
1938	9,0	Siderite (d)(3)	Magnetit	Goethit	
1954	8,2	Siderite	Siderite (d)(3)		
1957	7,6	Al(OH) ₃ (a)			
1968	8,7	Al(OH) ₃ (a)	Albit	Barit	Phillipsit
1977	8,6	keine			
1985	9,2	Chalcedon			
1992	8,4	Siderite	Basaluminit ¹	Alunit ²	Silica-Gel
1994	9,7	Siderite			

¹ Al₄(OH)₁₀SO₄
² KAl₃(SO₄)₂(OH)₆

Ursache dafür ist die Verwitterung des eisenreichen Glimmers des Bad Brambacher Granits. Dadurch wird genügend Eisen freigesetzt und in Kombination mit dem Hydrogencarbonatgehalt kann sich ein geochemischen Gleichgewicht zu Siderit einstellen.

Bei der Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Sättigungsindices zu verschiedener Mineralien konnten keine auswertbaren Änderungen und keine Trends erkannt werden. Da sich die Temperatur der "Wetтинquelle" nur sehr wenig ändert, spielt sie für Änderungen der Lösungsgleichgewichte keine Rolle (Tabelle 15). Die Mineralisation der "Wetтинquelle" wird daher vom Angebot an löslichen Stoffen und dem vulkanogenen CO₂ kontrolliert. Das Nichtvorhandensein von erkennbaren Trends in der zeitlichen Entwicklung spricht für ein konstantes Fließregime auf konstanten Fließwegen (oder Fließwegen sehr ähnlicher Mineralisation) über viele Jahrzehnte hinweg.

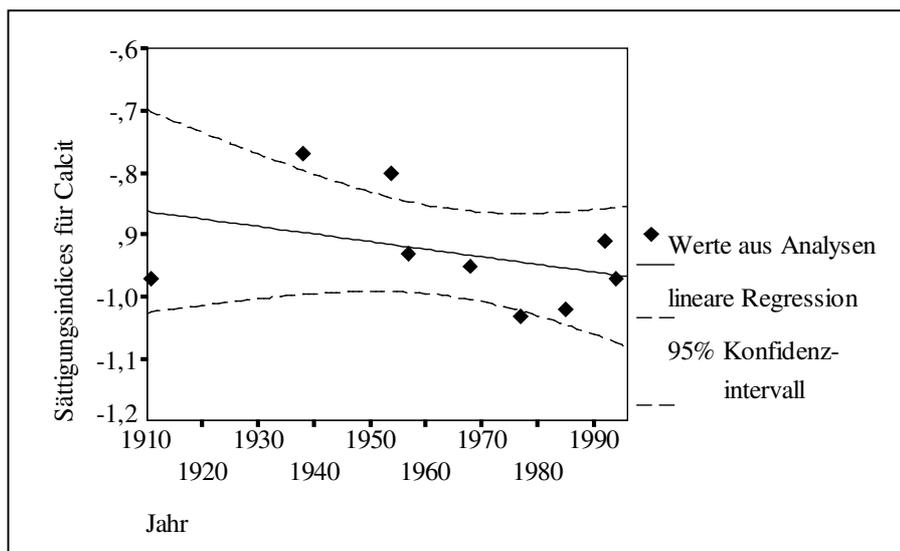


Abbildung 33: Lineare Regression für die Sättigungsindices für Calcit

Die Sättigungsindices des Wassers der "Wetтинquelle" gegenüber Calcit zeigen in ihrer zeitlichen Entwicklung keinen signifikanten Trend (Abbildung 33 und Formel 20, Signifikanzniveau $P = 0,05$). Allerdings fällt der Beginn der Verringerung des Sättigungsindices in den selben Zeitraum wie auch die Zunahme sowohl des Sulfatgehaltes wie auch des Versauerungsindex nach JACKS (1984).

$$\text{Sättigungsindex gegenüber Calcit} = (\text{Jahr } x - 1,05) + 0,65 \quad (20)$$

4.3.5 Zusammenfassung der Untersuchungen der zeitlichen Entwicklung einzelner Stoffgehalte, Ionenverhältnisse und Sättigungsindices mittels linearer Regression

Durch die Kombination der verschiedenen Aussagen (Versauerungsindex nach JACKS (1984), Entwicklung der Sulfatgehalte, der Aluminiumgehalte und der Sättigungsindices bezüglich Calcit) kann zwischen 1950 und 1960 von einem verstärkten Säureeintrag ausgegangen werden. Das Verfahren der linearen Regression konnten für einige Parameter

(Gesamtmineralisation, Gehalte von Hydrogencarbonat und Calcium) relativ deutlich Veränderungen für den Zeitraum zwischen 1911 und 1994 feststellen. Die Analyse von 2000 kann aufgrund der durchgeführten baulichen Veränderungen an der "Wetтинquelle" nicht unmittelbar mit den vorherigen Analysen verglichen werden. Für die Abnahmen der Gehalte an Hydrogencarbonat noch an Calcium kann eine schlüssige Erklärung gegeben werden. Daher wird im weiteren Verlauf der Arbeit mittels Zeitreihenanalyse versucht, den Verlauf und die möglichen Ursachen dieser Änderungen der Gehalte näher zu bestimmen. Dadurch soll ein möglicher anthropogener Einfluss sicherer bestimmt werden können, als dies mit dem Verfahren der linearen Regression möglich ist.

4.4 Zeitreihenanalyse für ausgewählte Hauptionen der "Wetтинquelle"

4.4.1 Statistische Charakterisierung der Messreihen und Datenvorbereitung

Für die Zeitreihenanalyse wurden diejenigen Hauptionen ausgewählt (Tabelle 16), für die Messwerte über einen längeren Zeitraum (20 bis 30 Jahre) und die Messwerte vergleichsweise kontinuierlich vorliegen. Diese Merkmale werden von HÖTZL & WITTHÜSER (1999) als "Voraussetzung für eine zuverlässige Zeitreihenanalyse" definiert. statistische Maßzahlen für die ausgewählten Parameter

Tabelle 16: Hauptionen für die Zeitreihenanalyse

	Ca ²⁺ (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
Mittelwert	147,1	11,6	75,1	254,4	831,4
Median	147,1	11,7	74,6	256,0	842,0
Standardabweichung	11,9	7,0	10,2	19,6	81,1
Minimum	34,0	0,4	0,8	106,3	364,6
Maximum	183,9	134,0	141,5	316,0	1063,1
unteres Quartil	144,0	10,4	71,0	246,0	810,0
oberes Quartil	151,0	12,8	79,9	266,0	865,0

Die statistischen Maßzahlen aus der Tabelle 16 geben Aufschlüsse über die Verteilung der Messwerte, über die Abweichungen der Messwerte vom zu erwartenden Wert (Mittelwert und Median). Diese Maßzahlen bilden die Grundlage für die weitergehenden

statistischen Betrachtungen und waren für die Durchführung der Ausreißertests (Beschreibung der Methoden im Kapitel 2.3) erforderlich.

4.4.2 Test der ausgewählten Ionen auf Normalverteilung

Aufgrund der Definition eines Mineralwasser nach der aktuell gültigen Mineral- und Tafelwasser - Verordnung soll die Zusammensetzung eines Mineralwassers ungefähr konstant bleiben, wobei Schwankungen im Wert der Analyse von 20 % für die Mineralstoffe und 50 % für den Gehalt an Kohlendioxid als zulässig gelten (AURAND ET AL., 1990). Diese Bestimmung zielt auf ein Grundwasser mit einem permanent konstanten Chemismus. Berücksichtigt man dabei die erlaubten natürlichen Schwankungen und die "normalen" Abweichungen bei der Beprobung und Analyse, müssten die Stichproben entsprechend der Gaußschen Glockenkurve normalverteilt sein. Bei der Normalverteilung spielt der Stichprobenumfang eine sehr große Rolle. Kleinere Abweichungen von der Normalverteilung können deshalb bei geringen Stichprobenumfängen vernachlässigt werden. Eine größere Abweichung von der Normalverteilung würden auf ein nicht konstantes Reservoir und/oder auf zufällige geogene¹ und anthropogene Beeinflussungen schließen lassen.

Bei der Betrachtung der Ausgangswerte ("originäre" Werte) ist keiner der zur Zeitreihenanalyse verwendete Parameter normalverteilt (Tabelle 17).

Tabelle 17: Parameter der Normalverteilung

		Variations- koeffizient	Schiefe	Std-Abw. ²	Exzess	Std-Abw. ³	Mittelwert - Median	Kolmogorow - Smirnow Test ¹
Normalverteilung		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,00	100%
Ca ²⁺	(mg/l)	0,2	0,8	0,1	1,7	0,3	0,78	
Fe ²⁺	(mg/l)	0,4	-0,9	0,1	2,0	0,3	0,34	
Cl ⁻	(mg/l)	0,8	0,4	0,1	1,7	0,2	0,61	
SO ₄ ²⁻	(mg/l)	1,0	-0,1	0,1	1,7	0,3	0,45	25,37%
HCO ₃ ⁻	(mg/l)	2,1	0,5	0,1	2,3	0,2	0,31	

¹ Wahrscheinlichkeit der Normalverteilung
² Standardabweichung der Schiefe
³ Standardabweichung des Exzess

¹ beispielsweise eine Änderung der hydraulischen Verhältnisse aufgrund eines länger anhaltenden Niederschlagsereignisses

Um fehlerhafte¹ Werte zu identifizieren wurden die verschiedenen mathematischen Methoden aus Kapitel 2.3 angewandt. Die dadurch gefundenen Extremwerte wurden aus den Messreihen der zur Zeitreihenanalyse verwendeten Ionen entfernt² und später im Rahmen der Auffüllung der fehlenden Werte ersetzt³. Nach der Entfernung der Extremwerte waren diese Ionen annähernd normalverteilt, wie dies beispielhaft für den Sulfatgehalt in Abbildung 34 und 35 dargestellt ist.

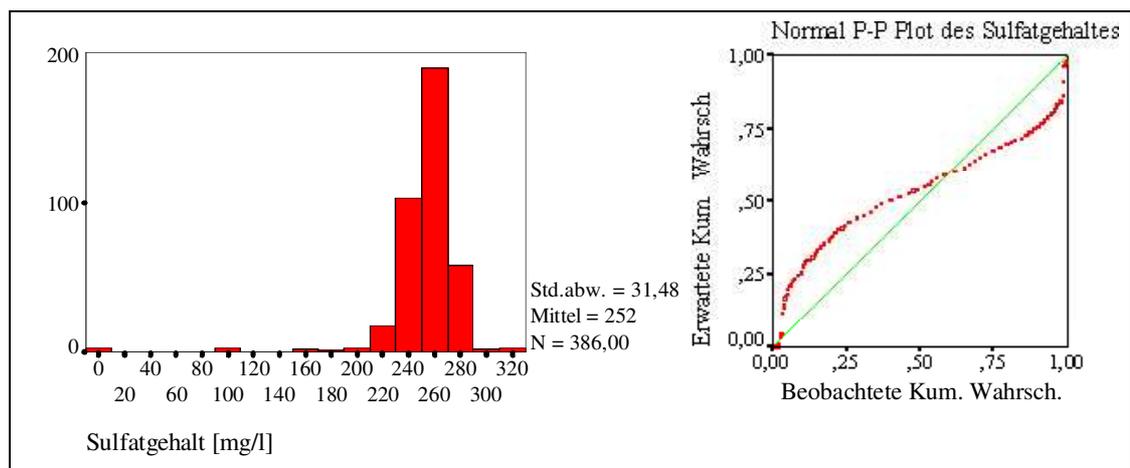


Abbildung 34: Histogramm und P-P Plot für die "originären" Sulfatgehalte (mit Extremwerten)

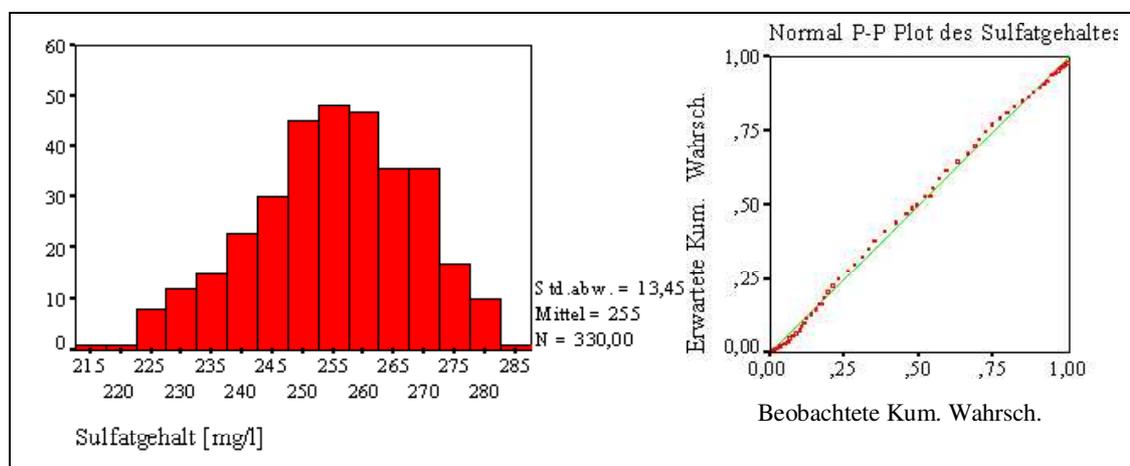


Abbildung 35: Histogramm und P-P Plot für die Sulfatgehalte nach der Entfernung und Ersetzung der Extremwerte

¹ Ursachen von Fehlern können unter anderem sein: Fehler beim Ablesen der Werte, beim Übertragen der Werte, bei der Probenahme und -behandlung

² anhand der SPSS-Definition für Extremwerte, beschrieben in Kapitel 2.3

³ mittels der SPSS-Option "Missing Value" - Mittel der Nachbarpunkte (SPSS, 1995)

4.4.3 Ausreißertest der einzelnen Ionen für die Zeitreihenanalyse

Die Ausreißertests für die betrachteten Kationen (Tabelle 18) zeigen, dass die Anzahl der Ausreißer im Vergleich zur Anzahl der Analysen sehr klein ist. Noch geringer ist die Zahl, bei denen alle 4 verwendeten Ausreißertest für ein Kation einer Analyse einen Ausreißer/Extremwert definierte (für Calcium und Magnesium unter 1 %). Bei der Verteilung zwischen Ausreißern und Extremwerten nach oben beziehungsweise nach unten fällt beim zweiwertigen Eisen eine deutlich höhere Anzahl von Ausreißern und Extremwerten nach unten als nach oben auf. Der Grund dafür kann möglicherweise in der Umwandlung des zweiwertigen Eisen in dreiwertiges Eisen durch den Einfluss des Luftsauerstoffes oder infolge einer Komplexierung liegen. Die Ergebnisse der Ausreißertests für ausgewählte Kationen sind in der Tabelle 18 enthalten, dabei sind die Ausreißer nach "oben" grau unterlegt, Ausreißer nach unten weiß. Interessant in diesem Zusammenhang ist auch, dass in den vollständigen Analysen in Tabelle 13 teilweise Ausreißer vorhanden sind. Trotzdem zeigte die Ionenbilanz und der Quotient aus Ladungsungleichgewicht und Ionenstärke die Korrektheit der Analysen aus Tabelle 13 an. Dies bedeutet, dass die Hydrochemie der "Wetinquelle" sehr stabil ist, da solche Ausreißer den Gesamtchemismus nicht wesentlich beeinflussen.

Die Ausreißer, die durch mindestens zwei der verwendeten Methoden detektiert wurden (Tabelle 18) wurden für die Zeitreihenanalyse durch die SPSS - Option "Missing Value" - Mittel der Nachbarpunkte" ersetzt (SPSS, 1995).

Tabelle 18: Ergebnisse der Ausreißertests für die ausgewählten Kationen

Ausreißertests für den Calciumgehalt (325 Werte) nach:				
	SPSS - Boxplot	GUBBS	GUBBS modifiziert	Z - Score
Ausreißer	03.05.1950 - Ausreißer	03.05.1950**	03.05.1950**	03.05.1950*
am (Datum):	26.08.1975 - Ausreißer	28.08.1975**	28.08.1975**	26.08.1975*
	22.03.1977 - Ausreißer	14.02.1984**	14.02.1984**	14.02.1984*
	13.03.1979 - Ausreißer			12.08.1911*
	17.11.1981 - Extremwert			19.02.1938
	14.02.1984 - Ausreißer			08.01.1954
	12.08.1911 - Extremwert			02.05.1957
	19.02.1938 - Extremwert			23.04.1974
	08.01.1954 - Extremwert			22.03.1977
	02.05.1957 - Ausreißer			13.03.1979
	03.07.1957 - Ausreißer			

	18.05.1960 - Ausreißer			
	01.04.1968 - Ausreißer			
	23.04.1974 - Extremwert			
	17.06.1975 - Ausreißer			
	09.09.1975 - Ausreißer			
	11.09.1984 - Ausreißer			
Ausreißertests für den Magnesiumgehalt (22 Werte) nach:				
	SPSS - Boxplot	GUBBS	GUBBS modifiziert	Z - Score
Ausreißer	keine	keine	keine	keine
Ausreißertests für den Gehalt an zweiwertigem Eisen (349 Werte) nach:				
	SPSS - Boxplot	GUBBS	GUBBS modifiziert	Z - Score
Ausreißer	14.01.1960 - Ausreißer	20.10.1987**	20.10.1987**	20.10.1987*
am (Datum):	25.05.1965 - Ausreißer			
	07.12.1966 - Ausreißer			
	27.01.1970 - Ausreißer			
	01.07.1970 - Ausreißer			
	04.01.1971 - Ausreißer			
	12.04.1971- Extremwert			
	07.02.1972- Extremwert			
	11.07.1972- Extremwert			
	22.08.1972 - Ausreißer			
	28.08.1972- Extremwert			
	04.09.1972- Extremwert			
	08.01.1973- Extremwert			
	03.04.1973 - Ausreißer			
	31.07.1973- Extremwert			
	14.02.1974 - Ausreißer			
	22.08.1974 - Ausreißer			
	12.12.1974 - Ausreißer			
	14.01.1975 - Ausreißer			
	26.08.1975 - Ausreißer			
	22.02.1977- Extremwert			
	19.02.1938 - Ausreißer			
	08.01.1954 - Ausreißer			
	09.11.1965 - Ausreißer			
	20.10.1987 - Extremwert			
*) laut der Z - Score "sicher" aus Ausreißer				
**) 99 % Signifikanz als Ausreißer				

Auch bei den Anionen gibt es nur sehr wenige Messwerte, die in allen 4 Ausreißertests als Ausreißer oder Extremwert definiert werden (Tabelle 19). Die Ausreißer nach "oben" sind grau unterlegt, Ausreißer nach unten weiß. Bei den Messwerten für das Hydrogencarbonat ist auch ein erhöhter Anteil an Ausreißern nach "unten" festzustellen.

Eine zeitliche Abhängigkeit ist aber nicht feststellbar. Möglich kam es zu einer Veränderung des Hydrogencarbonatgehaltes bei der Beprobung aufgrund der Entgasung des im Wasser physikalisch gelösten CO₂.

Tabelle 19: Ergebnisse der Ausreißertests für die ausgewählten Anionen

Ausreißertests für den Chloridgehalt (414 Werte) nach:				
	SPSS-Boxplot	GUBBS	GUBBS modifiziert	Z-Score
Ausreißer	11.07.1972 - Ausreißer	18.08.1972**	18.08.1972**	16.08.1972*
am (Datum):	16.08.1972 - Extremwert	03.05.1950**	03.05.1950**	18.08.1972*
	18.08.1972 - Extremwert	11.10.1971	11.10.1971	03.11.1981
	22.08.1972 - Ausreißer			19.02.1938*
	28.08.1972 - Ausreißer			03.05.1950*
	13.03.1979 - Ausreißer			10.08.1950
	12.02.1980 - Ausreißer			14.01.1960
	30.06.1981 - Ausreißer			15.11.1960
	03.11.1981 - Ausreißer			11.06.1963
	19.02.1938 - Extremwert			15.10.1964
	03.05.1950 - Extremwert			11.05.1970
	10.08.1950 - Ausreißer			11.10.1971*
	14.01.1960 - Ausreißer			22.02.1973*
	15.11.1960 - Ausreißer			23.04.1974
	11.06.1963 - Ausreißer			03.11.1981
	15.10.1964 - Ausreißer			
	11.05.1970 - Ausreißer			
	11.10.1971 - Extremwert			
	22.02.1973 - Ausreißer			
	23.04.1974 - Ausreißer			
Ausreißertests für den Hydrogencarbonatgehalt (399 Werte) nach:				
	SPSS-Boxplot	GUBBS	GUBBS modifiziert	Z-Score
Ausreißer	05.04.1961 - Extremwert	03.07.1957**	03.07.1957**	03.07.1957*
am (Datum):	07.12.1966 - Extremwert	14.01.1960	14.01.1960	14.01.1960*
	09.11.1965 - Extremwert	15.11.1960	15.11.1960	15.11.1960*
	11.06.1963 - Extremwert	05.04.1961	05.04.1961	05.04.1961*
	12.02.1980 - Ausreißer	27.06.1962	27.06.1962	27.06.1962*
	13.11.1963 - Extremwert	11.06.1963	11.06.1963	11.06.1963*
	14.01.1960 - Extremwert	13.11.1963	13.11.1963	13.11.1963*
	15.10.1964 - Extremwert	15.10.1964	15.10.1964	15.10.1964*
	15.11.1960 - Extremwert	25.05.1965**	25.05.1965**	25.05.1965*
	16.08.1972 - Extremwert	09.11.1965	09.11.1965	09.11.1965*
	25.05.1965 - Extremwert	07.12.1966	07.12.1966	07.12.1966*
	27.03.1979 - Extremwert			16.08.1972*
	27.06.1962 - Extremwert			27.03.1979*
	12.08.1911 - Ausreißer			12.08.1911

	19.02.1938 - Extremwert			19.02.1938
	03.05.1950 - Extremwert			03.05.1950
	10.08.1950 - Ausreißer			08.01.1954
	08.01.1954 - Ausreißer			
	01.08.1959 - Ausreißer			
	18.04.1989 - Ausreißer			
	28.06.1994 - Ausreißer			
Ausreißertests für den Sulfatgehalt (380 Werte) nach:				
	SPSS-Boxplot	GUBBS	GUBBS modifiziert	Z-Score
Ausreißer	19.02.1938 - Extremwert	19.02.1938**	19.02.1938**	19.02.1938*
am (Datum):	16.08.1972 - Extremwert	16.08.1972**	16.08.1972**	16.08.1972*
	17.08.1972 - Ausreißer	25.11.1979**	25.11.1979**	17.08.1972
	22.08.1972 - Ausreißer			22.08.1972
	14.02.1974 - Extremwert			14.02.1974*
	29.10.1974 - Ausreißer			29.10.1974*
	12.12.1974 - Ausreißer			12.12.1974
	25.11.1979 - Extremwert			25.11.1979*
	03.05.1950 - Ausreißer			03.05.1950
	10.08.1950 - Ausreißer			10.08.1950
	15.11.1960 - Ausreißer			15.11.1960
	07.12.1966 - Ausreißer			07.12.1966*
*) laut der Z-Score "sicher" aus Ausreißer				
**) 99 % Signifikanz als Ausreißer				

Auch bei den Anionen wurden Ausreißer, die durch mindestens zwei der verwendeten Methoden detektiert wurden (Tabelle 19), für die Zeitreihenanalyse durch die SPSS - Option "Missing Value" - Mittel der Nachbarpunkte" ersetzt (SPSS, 1995).

4.4.4 Zeitreihenanalyse

4.4.4.1 Calciumgehalt

Die zur Verfügung stehenden Werte waren zum Großteil 14-tägig gemessen. Fehlende Werte (und Extremwerte nach Kapitel 2.3) wurden durch den Mittelwert der zwei angrenzenden Beobachtungen ersetzt. Für die Betrachtung jährlicher saisonaler Komponenten müssen die wöchentlichen Werte von mindestens 2 hintereinander liegenden Jahre vorhanden sein. In den vorliegenden Daten war diese Voraussetzung erst ab 1974 gegeben. Für den Calciumgehalt kann zwischen 1974 und 1990 keine langfristige Tendenz einer Ab- oder Zunahme beobachtet werden (Abbildung 36). Alle

Werte schwanken relativ eng um den Mittelwert von 147 mg/l. Die Spannweite der Schwankungen ist ebenfalls relativ gering, der geschätzte absolute Betrag der Spannweite beträgt nur ca. 10 mg/l (etwa 7 %) bei einem mittleren Calciumgehalt von 147 mg/l. Eine deutliche Veränderung des Calciumgehaltes innerhalb des Jahres ist ebenfalls nicht zu beobachten.

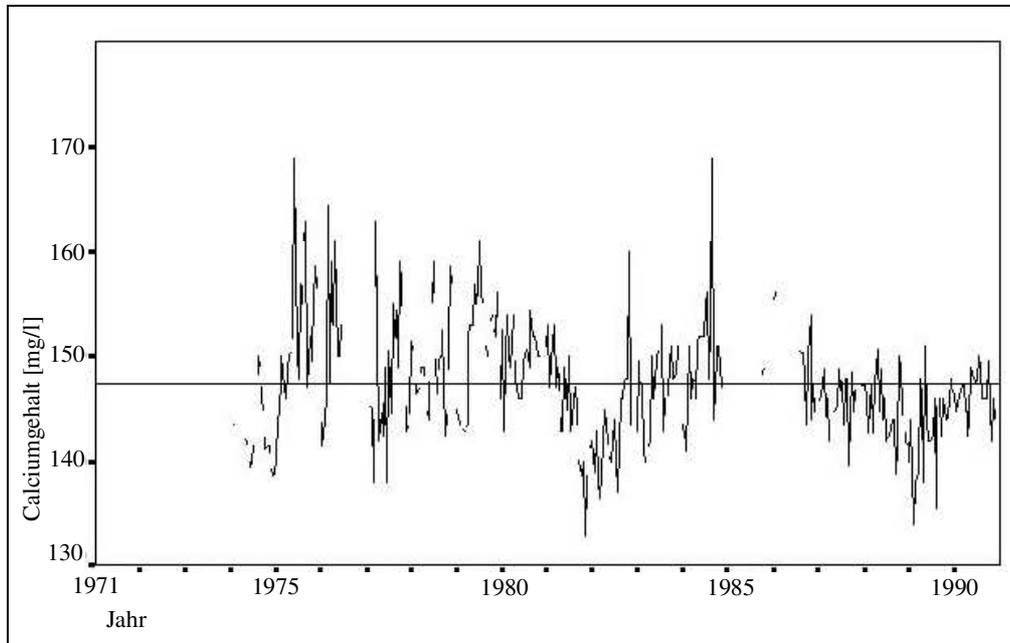


Abbildung 36: Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Calciumgehaltes der "Wettnquelle"

Anhand der Daten von 1974 bis 1989 wurde der Calciumgehalt auf saisonale Schwankungen und mögliche Trends mittels der SPSS-Routine "Exponentielles Glätten" (SPSS 1995) untersucht. In der Tabelle 20 sind die drei am besten angepassten Modelle aufgeführt und in Abbildung 36 dargestellt.

Tabelle 20: Konstanten der einzelnen Modelle (Calciumgehalt)

Trend	Saisonalität	Anfangswert	Trend	Σ Fehlerquadrate	α^*	γ^{**}	δ^{***}	ϕ^{****}	Residuen Mittelwert	Residuen Median
linear	additiv	143,73	0,003	6121	0,3	0,0	0		0,00	-1,24
gedämpft	additiv	143,68	0,006	6175	0,1		0,0	0,4	0,01	-0,05
gedämpft	multiplikativ	143,68	0,006	6193	0,1		0,0	0,4	0,01	-0,14

* Glättungsparameter für die Gewichtung der Werte

** Glättungsparameter für den Trend

*** Glättungsparameter für die Saisonalität

**** Parameter zur Bestimmung einer gedämpften Trendkomponente

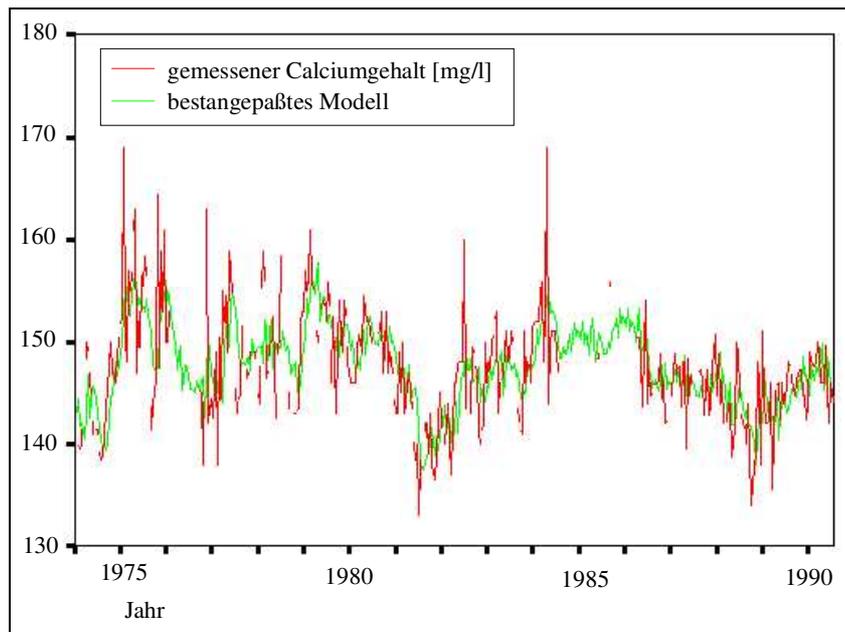


Abbildung 37: das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (Calciumgehalt)

In Tabelle 20 und in Abbildung 37 wird sichtbar, dass sich die verschiedenen Modelle kaum unterscheiden. Die Summen der Fehlerquadrate der drei bestangepassten Modelle (Tabelle 20) sind ebenfalls sehr ähnlich und sind bei allen Modellen relativ hoch. Alle Modelle bilden damit die gemessenen Calciumgehalte nicht sehr gut ab. Aufgrund der Tabelle 20 kann davon ausgegangen werden, dass der Calciumgehalt keinen signifikanten Trend aufweist. Die drei bestangepassten Modelle weisen jedoch alle eine additive Saisonalität auf, das bedeutet, dass das Ausmaß der Schwankungen unabhängig vom Niveau der Reihe ist (FIEGER & TOUTENBURG, 1995).

In der Abbildung 38 ist der Jahresverlauf des Calciumgehaltes dargestellt, der durch eine Abnahme in den Wintermonaten infolge der verringerten Grundwasserneubildung und durch die relative Konstanz im restlichen Jahresverlauf gekennzeichnet ist.

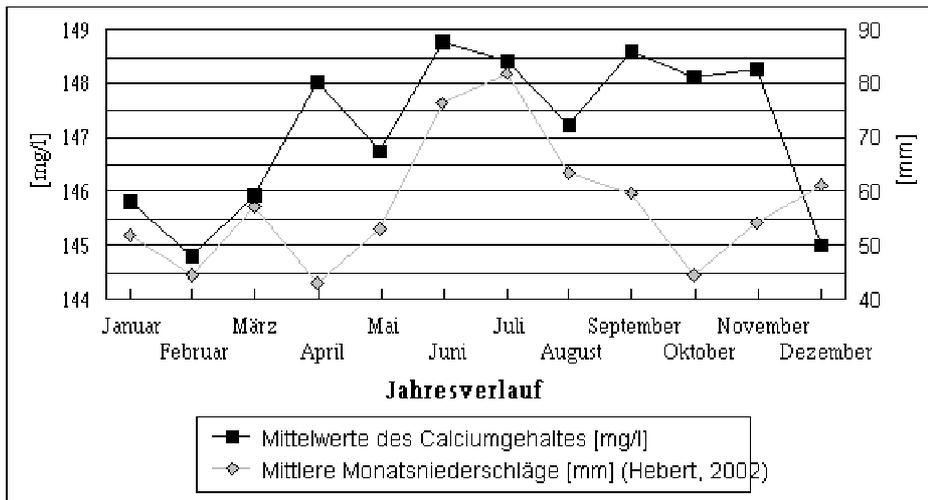


Abbildung 38: Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (Calciumgehalt)

Aus dem Diagramm für die Spektraldichte (Abbildung 39) können folgende längerfristige Schwankungen ausgehalten werden (Tabelle 21).

Tabelle 21: Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 39 (Calciumgehalt)

Frequenz	Dauer des Zyklus
0,02	ca. 2 Jahre (700 Tage)
0,04	ca. 1 Jahr (350 Tage)

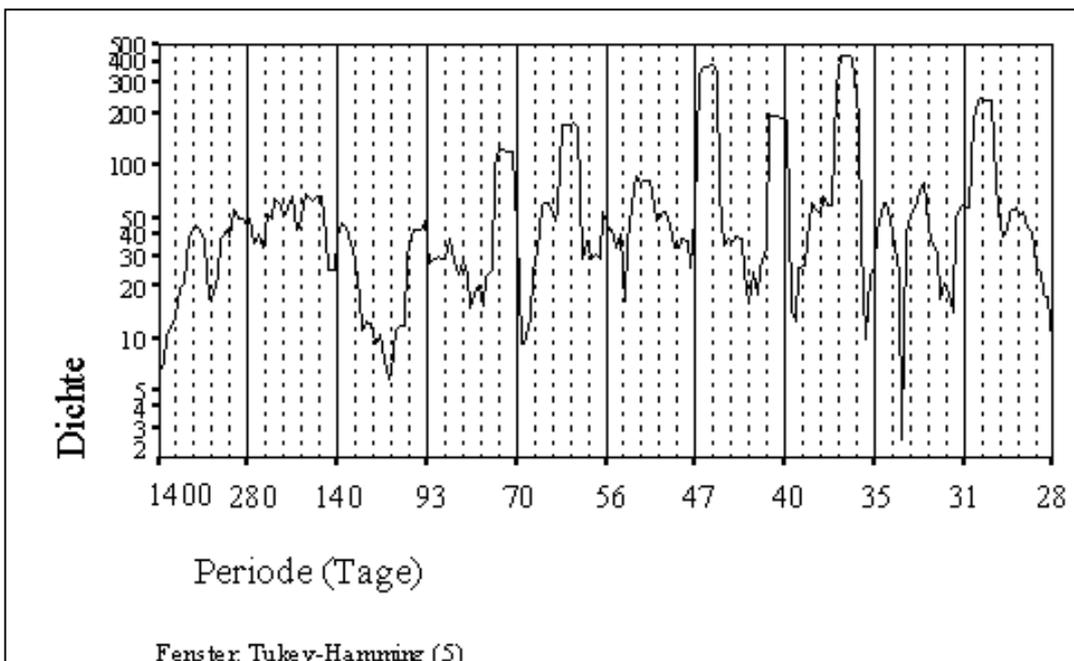


Abbildung 39: Spektraldichte des Calciumgehaltes

Neben dem schon in Abbildung 39 gut sichtbaren jährlichen Einfluß der Wintermonate wurde noch ein Zyklus mit der Dauer von ungefähr 2 Jahren gefunden. Neben mathematischen Gründen, resultierend aus der Spektralanalyse selbst, kann eine Ursache

für diesen zweijährigen Zyklus der Wechsel zwischen niederschlagsreichen und niederschlagsarmen Jahren sein (Abbildung 40).

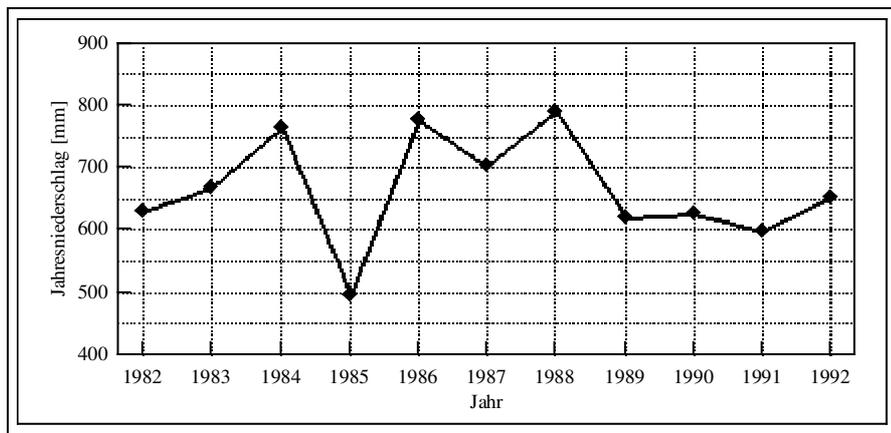


Abbildung 40: Jahresniederschläge von Bad Brambach

Der Calciumgehalt weist im betrachteten Zeitraum keinen Trend auf. Der Calciumgehalt scheint insgesamt aus relativ gut abgeschirmten tieferen Bereichen (stabiler Gehalt!) zu stammen, die nur wenig vom jährlichen Verlauf (Zeitraum von Wochen und Monaten) der Grundwasserneubildung beeinflusst werden (Saisonalität). Die hydraulische Kopplung oberflächennaher und tiefer gelegener Grundwasserbereiche ist für den Effekt der Konzentrationszunahme zu Jahresbeginn (Schneesmelze) verantwortlich.

4.4.4.2 Gehalt an zweiwertigem Eisen

Die Sequenzdarstellung der Gehalte der "Wetinquelle" von zweiwertigem Eisen zwischen 1974 und 1990 (Abbildung 41) zeigt bis ungefähr 1985 eine deutliche Zunahme des Gehaltes an zweiwertigen Eisen gegenüber den Mittelwert (11,6 mg/l) im Laufe der Messreihe (14-tägig).

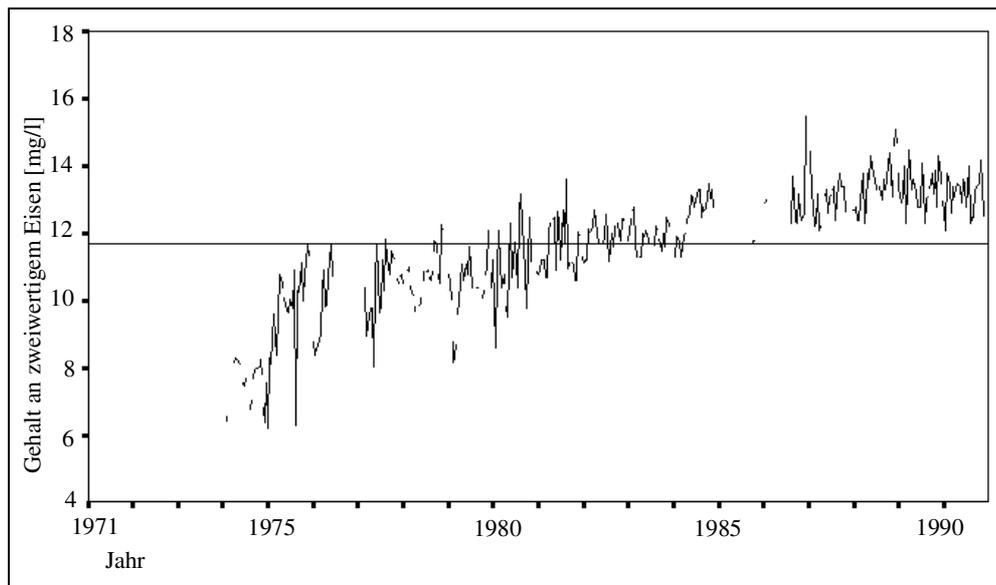


Abbildung 41: Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Gehaltes an zweiwertigem Eisen der "Wetтинquelle"

Für die Zeit zwischen 1974 und 1989 wurde der Gehalt an zweiwertigem Eisen mit der SPSS-Routine "Exponentiellen Glättens" (SPSS, 1995) untersucht. In der Tabelle 22 sind die drei am besten angepassten Modelle aufgeführt und in Abbildung 42 dargestellt.

Tabelle 22: Konstanten der einzelnen Modelle (Gehalt an zweiwertigem Eisen)

Trend	Saisonalität	Anfangswert	Trend	Σ Fehler- quadrate	α^*	γ^{**}	δ^{***}	ϕ^{****}	Residuen Mittelwert	Residuen Median
linear	additiv	7,69	0,014	205	0,4	0,0	0,0		0,00	-0,03
gedämpft	additiv	6,98	0,069	207	0,2		0,0	0,2	0,03	0,01
linear	multiplikativ	7,69	0,014	208	0,4	0,0	0,0		0,00	-0,03

* Glättungsparameter für die Gewichtung der Werte
 ** Glättungsparameter für den Trend
 *** Glättungsparameter für die Saisonalität
 **** Parameter zur Bestimmung einer gedämpften Trendkomponente

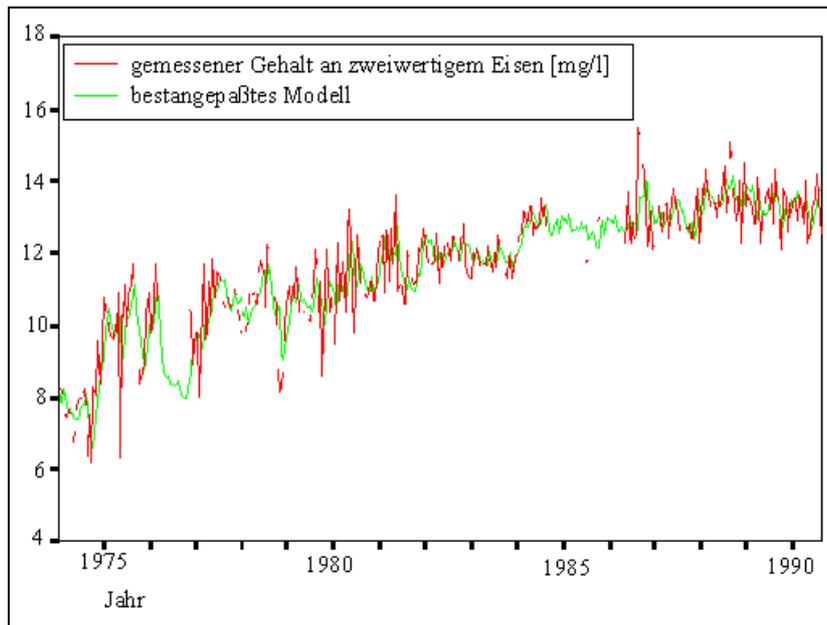


Abbildung 42: das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (zweiwertiges Eisen)

Die Summe der Fehlerquadrate (Tabelle 22) ist deutlich geringer als beispielsweise bei den Calciumgehalten. Die Modelle aus der Tabelle unterscheiden sich ebenfalls nicht deutlich voneinander. Die Erhöhung des Gehaltes an zweiwertigem Eisen, sichtbar in Abbildung 42, wird durch das Exponentiellen Glätten mathematisch "wiedergefunden". Zwei der drei bestangepassten Modelle weisen eine positiven linearen Trend auf. Dabei ist zu berücksichtigen, dass der Gehalt an zweiwertigen Eisen nicht "unbegrenzt" steigen kann, da der Gehalt an zweiwertigem Eisen unter anderem stark vom E_H -Wert abhängt.

Der Jahresverlauf des Gehaltes an zweiwertigem Eisen (Abbildung 43) wird durch ein jährliches Minimum zu Jahresbeginn und dem darauf folgenden Anstieg bis zum Sommer gekennzeichnet. Dabei kommt es im Gegensatz zur Niederschlagsentwicklung zum Jahresende hin nicht zu einer allmählichen Abnahme des Gehaltes an zweiwertigem Eisen, sondern es gibt eine deutliche Reduzierung in den Monaten Dezember, Januar und Februar. Der Grund für diese Differenz im Verhalten liegt in der, trotz der vorhandenen Niederschläge, (fast) nicht existierenden Grundwasserneubildung in dieser Zeit aufgrund der Schneebedeckung und des Bodenfrostes. Dabei wird sicherlich nicht nur das Eisen direkt durch das junge Grundwasser eingetragen, sondern aufgrund des relativ hohen Sauerstoffgehaltes kann auch Eisen durch verstärkte Oxidation von sulfidischen Mineralien in Lösung gehen.

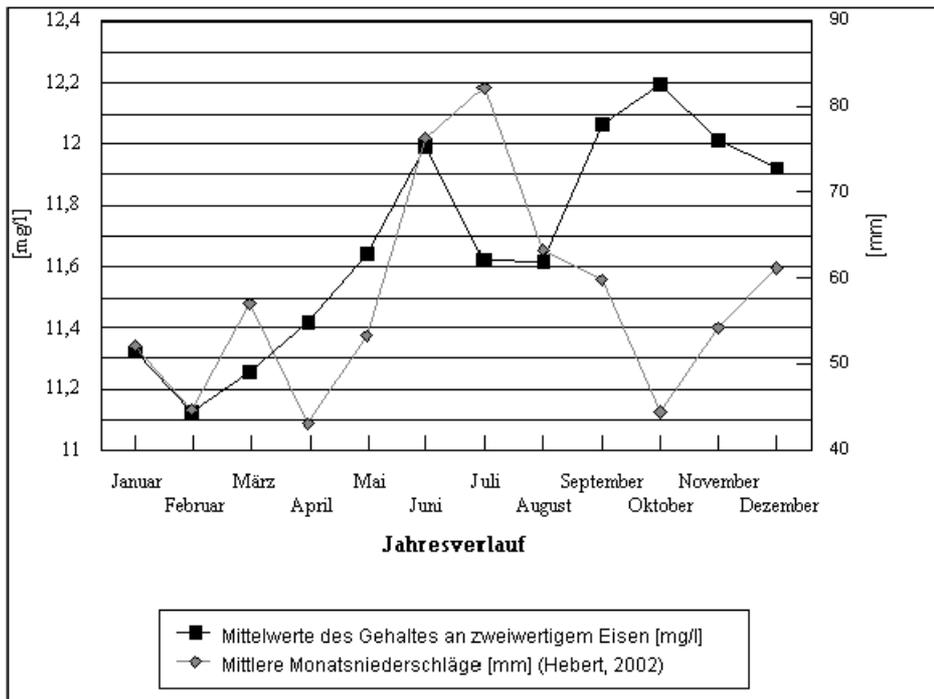


Abbildung 43: Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (zweiwertiges Eisen)

Aus dem Diagramm der Spektraldichte (Abbildung 44) wurden folgende längerfristige Schwankungen gefunden (Tabelle 23).

Tabelle 23: Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 44 (Gehalt an zweiwertigem Eisen)

Frequenz	Dauer des Zyklus
0,02	ca. 2 Jahre (700 Tage)
0,04	ca. 1 Jahr (30 Tage)

Neben der schon in Abbildung 44 gut sichtbaren jährlichen Schwankung (Jahresgang) wurde noch ein Zyklus mit der Dauer von ungefähr 2 Jahren gefunden. Analog zum Calciumgehalt können neben mathematischen Gründen, resultierend aus der Spektralanalyse selbst, auch die langjährige Niederschlagsentwicklung für dieses Verhalten verantwortlich sein.

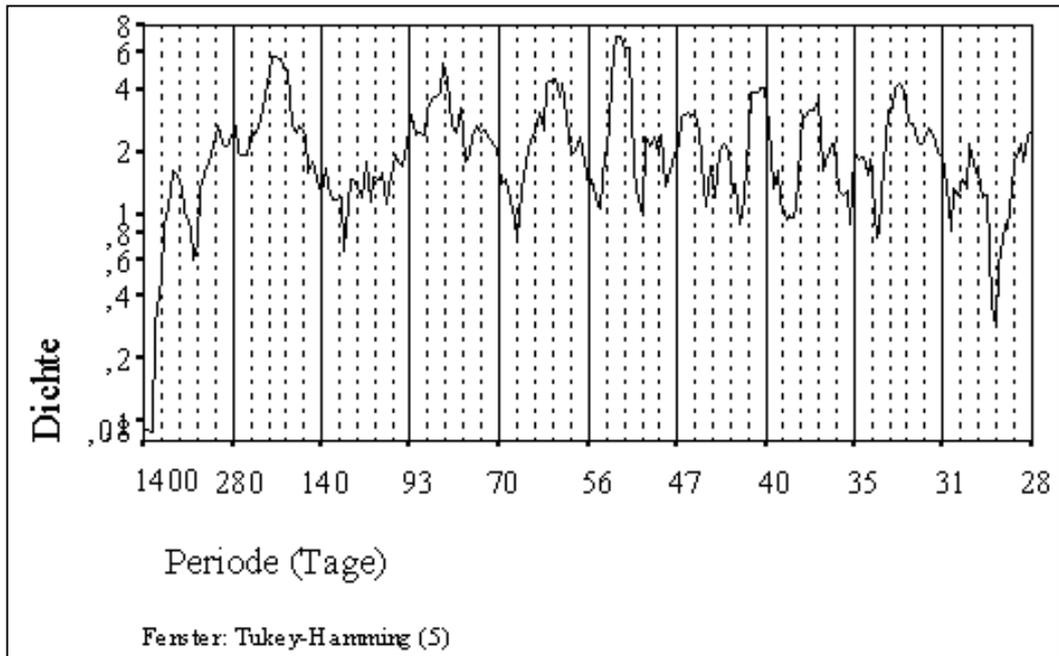


Abbildung 44: Spektraldichte des Gehaltes an zweiwertigem Eisen

4.4.4.3 Chloridgehalt

Der Chloridgehalt der "Wetinquelle" lässt keine längerfristigen Zu- oder Abnahmen erkennen (Abbildung 45). Allerdings ist die Spannbreite der Schwankungen um den Mittelwert etwas höher (ungefähr 13 %) als die des Calciumgehaltes (Abbildung 36).

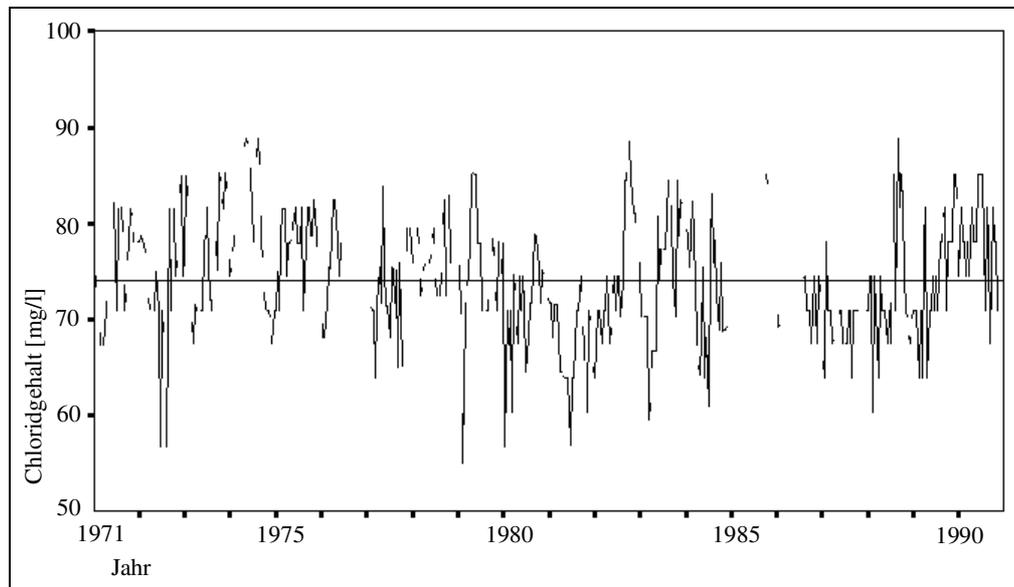


Abbildung 45: Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Chloridgehaltes der "Wetinquelle"

Zwischen 1971 und 1991 wurde der Chloridgehalt mittels des "Exponentiellen Glättens" (SPSS, 1995) untersucht. Die drei am besten angepassten Modelle sind in der Tabelle 24

enthalten und in Abbildung 46 dargestellt. Der Unterschied zwischen den einzelnen Modellen ist sehr gering. Es ist, analog zum Calciumgehalt, kein signifikanter Trend festzustellen.

Tabelle 24: Konstanten der einzelnen Modelle (Chloridgehalt)

Trend	Saisonalität	Anfangswert	Trend	Σ Fehlerquadrate	α^*	γ^{**}	δ^{***}	ϕ^{****}	Residuen Mittelwert	Residuen Median
gedämpft	additiv	75,19	-0,005	10042	0,2		0,0	0,2	-0,02	0,03
kein	additiv	74,08		10043	0,4		0,0		-0,01	0,03
linear	additiv	75,14	-0,001	10045	0,4	0,0	0,0		-0,01	0,03

* Glättungsparameter für die Gewichtung der Werte
 ** Glättungsparameter für den Trend
 *** Glättungsparameter für die Saisonalität
 **** Parameter zur Bestimmung einer gedämpften Trendkomponente

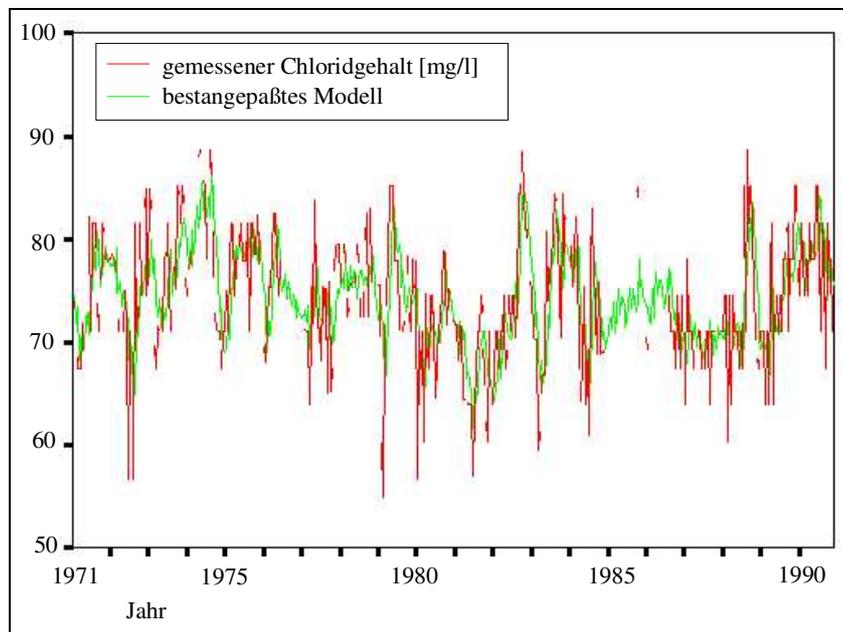


Abbildung 46: das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (Chloridgehalt)

Im Jahresgang des Chloridgehaltes (saisonale Komponente) in Abbildung 47 zeigt sich in den meisten Fällen ebenfalls ein Minimum zu Jahresbeginn. Im weiteren Jahresverlauf steigt der Chloridgehalt stetig an und erreicht sein höchstes Niveau im Gegensatz zu den vorher betrachteten Kationen erst zum Jahresende. Die jährliche Entwicklung des Chloridgehaltes spiegelt die jährliche Niederschlagsentwicklung zeitverzögert (1- 3 Monate) wider.

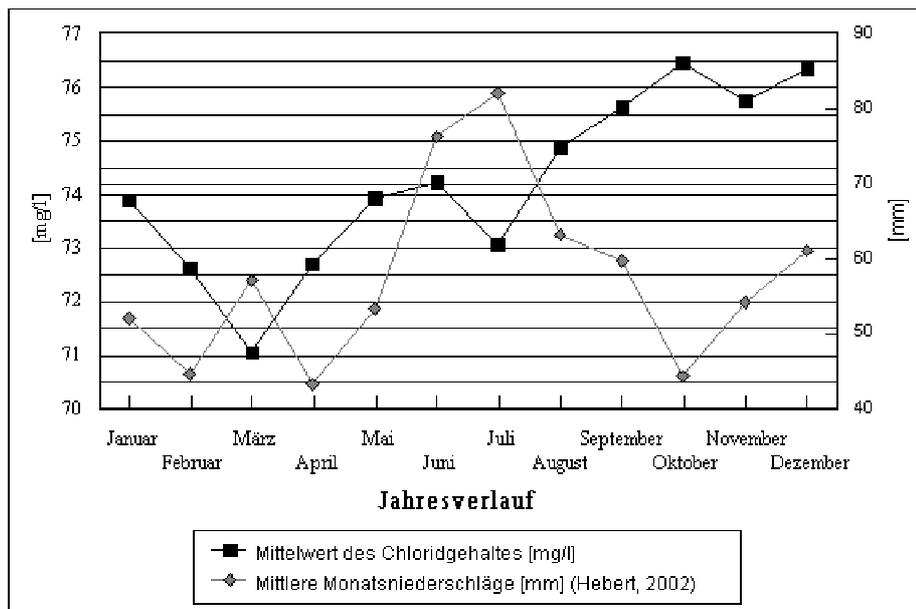


Abbildung 47: Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (Chloridgehalt)

Aus dem Diagramm der Spektraldichte (Abbildung 48) wurde nur eine längerfristige Schwankung gefunden (Tabelle 25).

Tabelle 25: Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 48 (Chloridgehalt)

Frequenz	Dauer des Zyklus
0,04	ca. 1 Jahr (350 Tage)

Die Spektralanalyse liefert keinen Hinweis auf eine mehrjährige Schwankung, wie dies bei den vorher betrachteten Ionen der Fall war.

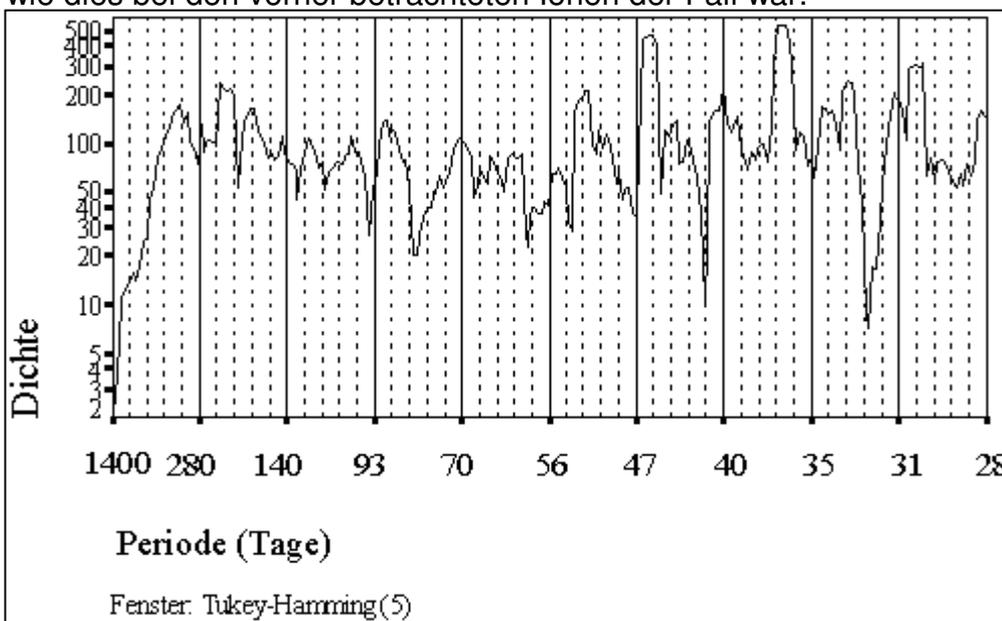


Abbildung 48: Spektraldichte des Chloridgehaltes

Die Konzentrationsminima des Chloridgehaltes zu den Jahresanfängen werden wahrscheinlich analog zu den bereits betrachteten Ionengehalten durch die hydraulische Kopplung oberflächennaher und tiefer gelegener Bereiche des Grundwassers verursacht.

4.4.4.4 Sulfatgehalt

Die sequenzielle Darstellung der Sulfatgehalte zwischen 1971 und 1990 lassen nach ungefähr 1980 eine leichte Zunahme des Sulfatgehaltes, wie dies auch für den Gehaltes an zweiwertigem Eisen, im Laufe dieses Zeitraums erkennen (Abbildung 49). Die Schwankungsbreite der gemessenen Gehalte ist aufgrund des Mittelwertes von ca. 254 mg/l trotz der relativ hohen Amplituden relativ klein.

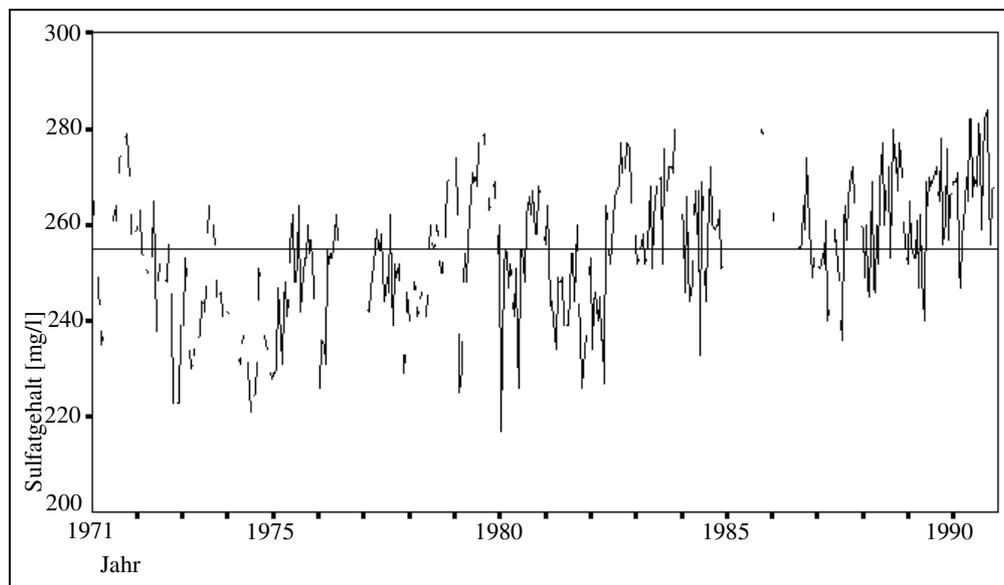


Abbildung 49: Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Sulfatgehaltes der "Wettingquelle"

Für den Sulfatgehalt wurde die Gehalte zwischen 1971 und 1991 mit der SPSS-Routine des "Exponentiellen Glättens" (SPSS, 1995) untersucht. Die drei am besten angepassten Modelle sind in der Tabelle 26 enthalten und in Abbildung 50 dargestellt.

Tabelle 26: Konstanten der einzelnen Modelle (Sulfatgehalt)

Trend	Saisonalität	Anfangswert	Trend	Σ Fehlerquadrate	α^*	γ^{**}	δ^{***}	ϕ^{****}	Residuen Mittelwert	Residuen Median
linear	additiv	260,49	0,006	29861	0,4	0,0	0,0		0,01	0,16
gedämpft	additiv	259,75	0,064	29875	0,2		0,0	0,1	0,03	0,14
linear	multiplikativ	260,49	0,006	29892	0,4	0,0	0,0		0,01	0,28

* Glättungsparameter für die Gewichtung der Werte
 ** Glättungsparameter für den Trend
 *** Glättungsparameter für die Saisonalität
 **** Parameter zur Bestimmung einer gedämpften Trendkomponente

Bei zwei der drei bestangepassten Modell wurde ein positiver linearen Trend festgestellt, so dass die aus der Abbildung 50 sichtbare Erhöhung des Sulfatgehaltes, besonders in den letzten Jahren, auch mathematisch nachweisbar ist.

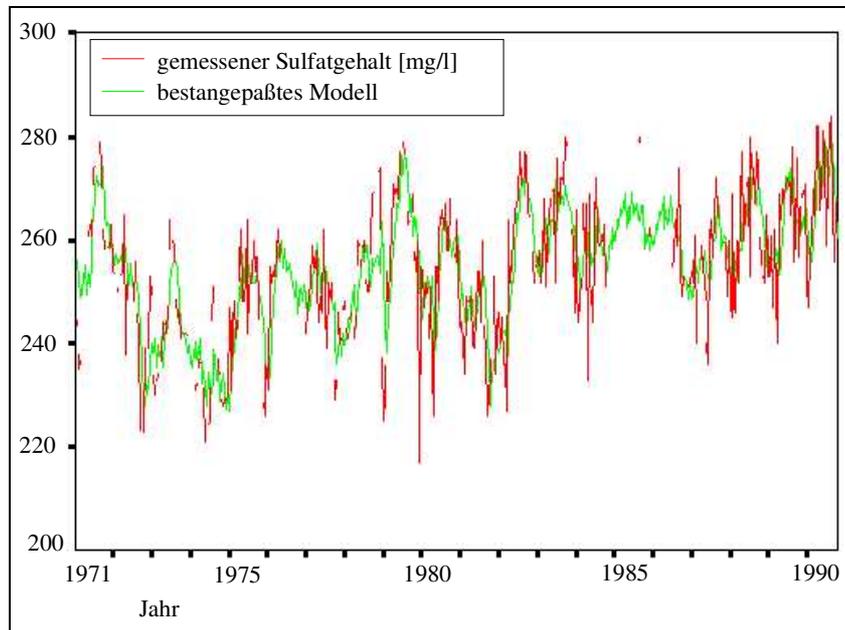


Abbildung 50: das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (Sulfatgehalt)

Im Jahresgang des Sulfatgehaltes (Abbildung 51) zeigt sich wie bei den bisher betrachteten Ionen ein deutliches Minimum zu Jahresbeginn. Die höchsten Sulfatgehalt wurden zwischen August und Oktober beobachtet, danach folgt eine vergleichsweise schnelle Abnahme.

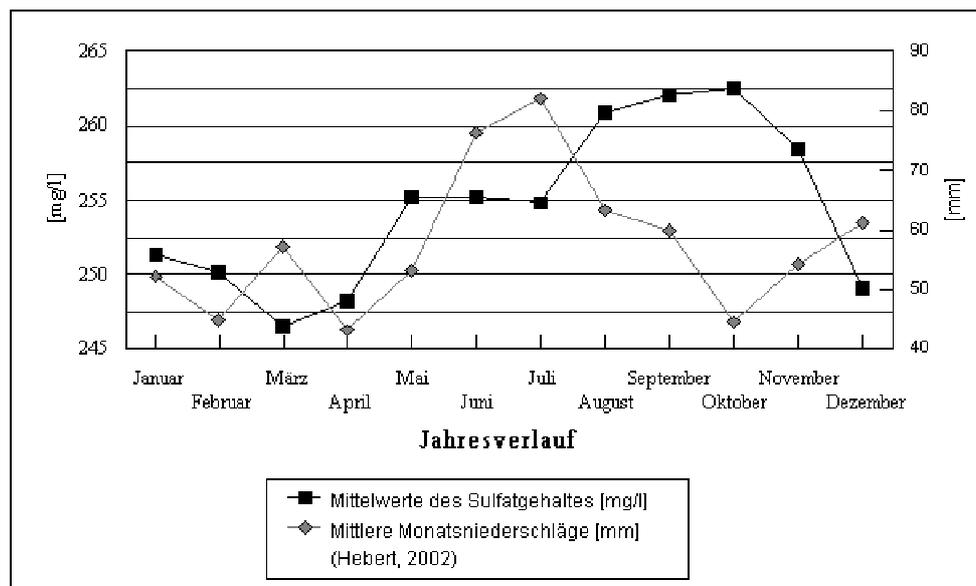


Abbildung 51: Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (Sulfatgehalt)

Analog zum Chloridgehalt ist die jährliche Entwicklung des Sulfatgehaltes gegenüber die jährliche Niederschlagsentwicklung zeitverzögert, allerdings um einem deutlich kürzeren Zeitraum (ungefähr einige Wochen).

Die Spektraldichte (Abbildung 52) lässt auf wurde nur eine deutliche längerfristige Schwankung gefunden (Tabelle 27). Neben dem so wiedergefundenen Jahresgang gibt es keinen signifikanten Hinweis auf eine mehrjährige Schwankung.

Tabelle 27: Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 52 (Sulfatgehalt)

Frequenz	Dauer des Zyklus
0,04	ca. 1 Jahr (350 Tage)

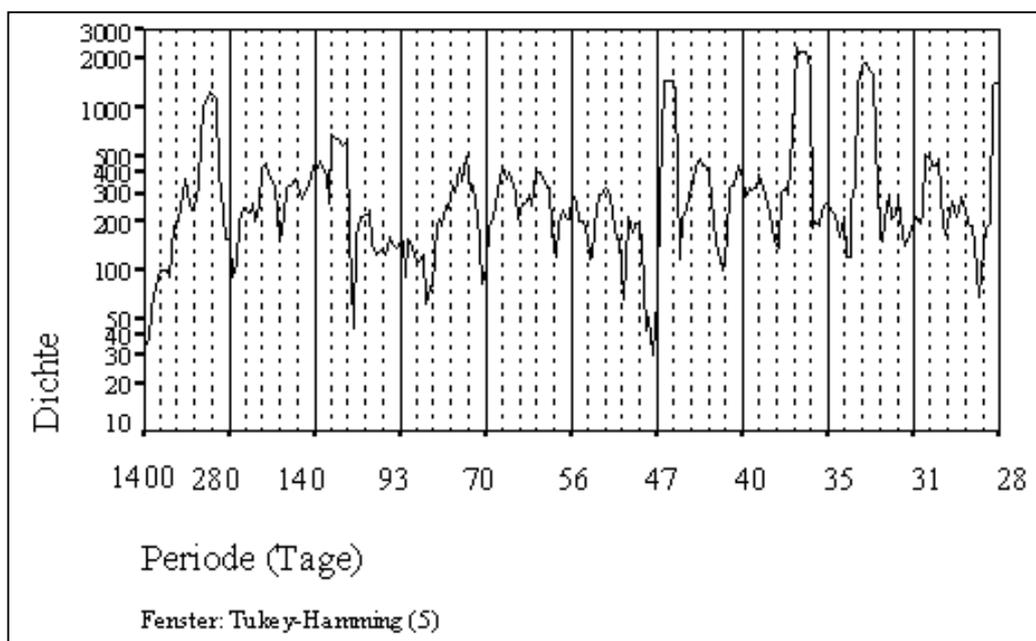


Abbildung 52: Spektraldichte des Sulfatgehaltes

4.4.4.5 Hydrogencarbonatgehalt

In der Abbildung 53 scheint der Hydrogencarbonatgehalt im Zeitraum zwischen 1973 bis 1984 über die Jahre hinweg leicht auf und ab zu schwanken, wobei der Abstand zwischen den maximalen Gehalten an Hydrogencarbonat zwischen 5 und 6 Jahren liegt. Die im Vergleich zu diesen Zeiträumen geringe Dauer der gesamten Messreihe erlaubt aber keine sicheren Nachweis einer solchen längerfristigen Schwankung. In der Abbildung 53 lässt sich außerdem, ähnlich wie für den Sulfatgehalt und den Gehalt an zweiwertigem Eisen, auch für den Hydrogencarbonatgehalt eine leichte Zunahme erkennen (ab 1985). Eine Gesamttendenz ist daraus aber nicht abzuleiten, auch aufgrund

der vorher beschriebenen Schwankungen. Aufgrund der maximal möglichen Lösung von CO_2 als Hydrogencarbonatgehalt, es liegt ein deutliches Überangebot an physikalisch gelöstem CO_2 vor, ist die Spannbreite der Schwankungen des Hydrogencarbonatgehaltes relativ gering.

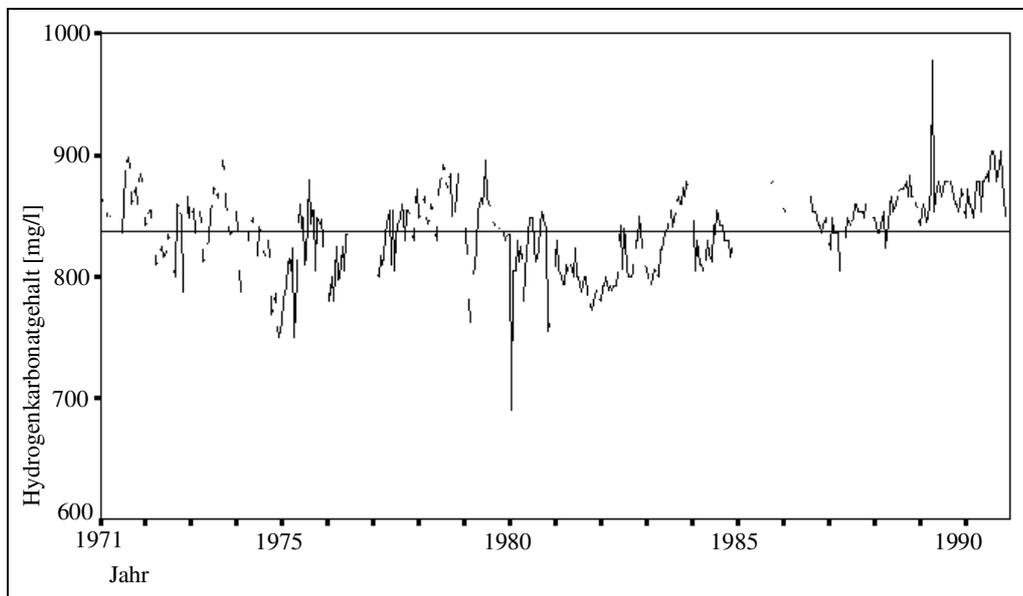


Abbildung 53: Zeitreihendarstellung (Sequenzdiagramm) des Hydrogencarbonatgehaltes der "Wetтинquelle"

Für den Gehalt an Hydrogencarbonat wurden die Gehalte zwischen 1971 und 1991 mit der SPSS-Routine des "Exponentiellen Glättens" (SPSS, 1995) untersucht. Die drei bestangepassten Modelle sind in der Tabelle 28 enthalten und in der Abbildung 54 dargestellt. Das bestangepasste Modell weist einen positiven Trend (linear und gedämpft) sowie eine saisonale Komponente auf. Dabei sind die Unterschiede der einzelnen Modelle wieder sehr gering.

Tabelle 28: Konstanten der einzelnen Modelle (Hydrogencarbonatgehalt)

Trend	Saisonalität	Anfangswert	Trend	Σ Fehlerquadrate	α^*	γ^{**}	δ^{***}	ϕ^{****}	Residuen Mittelwert	Residuen Median
linear	additiv	861,52	0,017	152479	0,4	0,0	0,0		-0,02	0,39
gedämpft	additiv	859,57	0,166	152571	0,2		0,0	0,1	0,03	0,52
linear	multiplikativ	861,52	0,017	153796	0,4	0,0	0,0		-0,02	0,36

* Glättungsparameter für die Gewichtung der Werte
 ** Glättungsparameter für den Trend
 *** Glättungsparameter für die Saisonalität
 **** Parameter zur Bestimmung einer gedämpften Trendkomponente

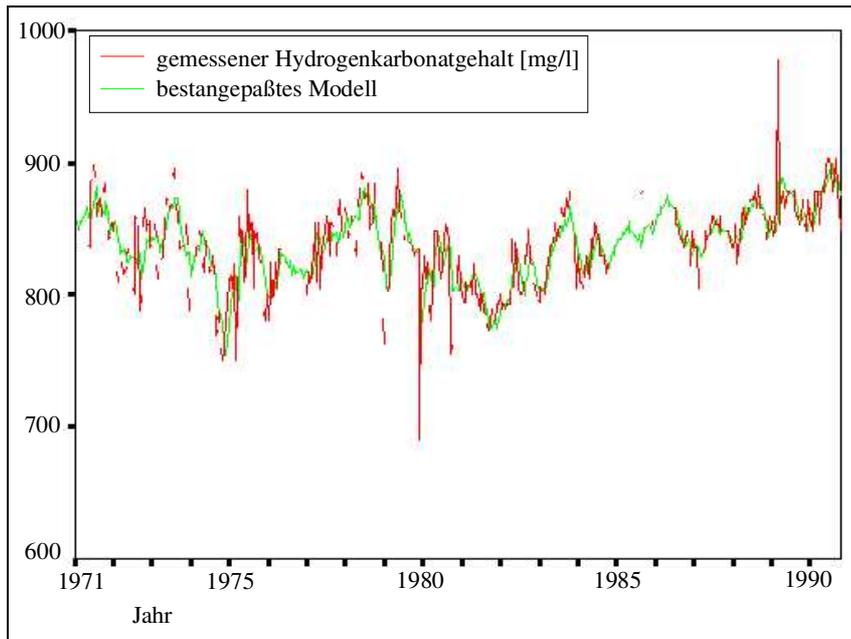


Abbildung 54: das am besten angepasste Modell und gemessene Originalwerte (Hydrogencarbonatgehalt)

In der Abbildung 55 ist gut erkennbar, dass der Jahresverlauf des Gehaltes an Hydrogencarbonat mit der jährlichen Niederschlagsentwicklung konform geht. Im Jahresverlauf kommt es dann zur stetigen Erhöhung des Hydrogencarbonatgehaltes.

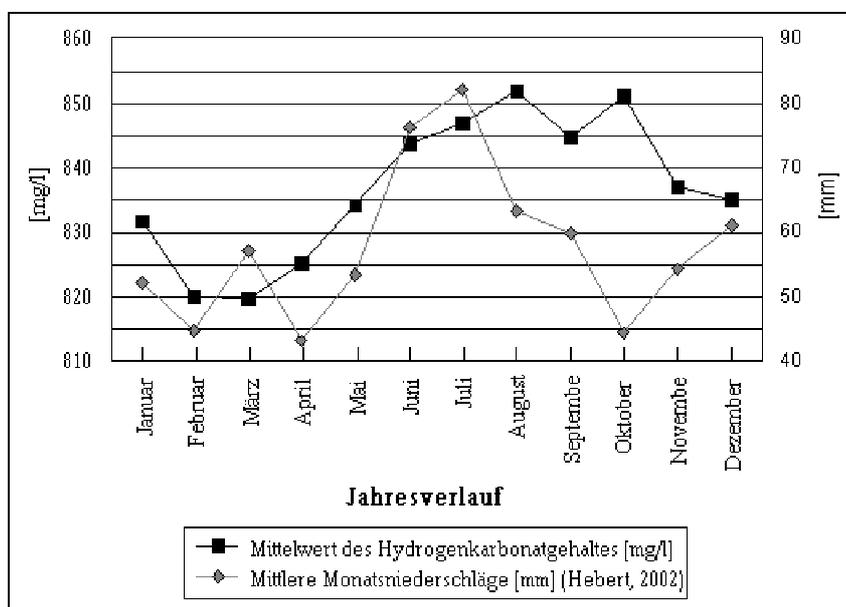


Abbildung 55: Mittelwerte für die einzelnen Monate aus der Zeitreihe (Hydrogencarbonatgehalt)

Die Spektraldichte (Abbildung 56) zeigt nur eine deutliche längerfristige Schwankung schließen (Tabelle 29). Neben dem so wiedergefundenen Jahresgang gibt es keinen deutlichen Hinweis auf mehrjährige Schwankungen.

Tabelle 29: Dauer der gefundenen Zyklen für die Saisonalitäten aus Abbildung 56 (Hydrogencarbonatgehalt)

Frequenz	Dauer des Zyklus
0,035 - 0,045	ca. 1 Jahr (400 Tage – 311 Tage)

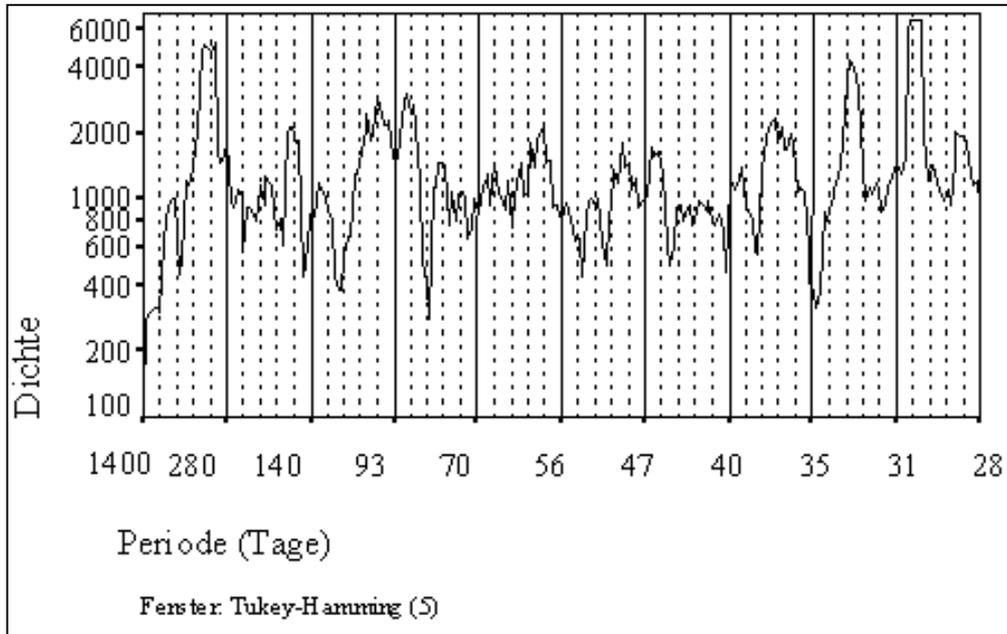


Abbildung 56: Spektraldichte des Hydrogencarbonatgehaltes

4.4.5 Zusammenfassung der Zeitreihenanalyse

Die statistische Auswertung zeigen, dass die vollständig vorliegenden Analysen als fehlerfrei, nach HÖLTING (1996) zu bewerten sind. Gleichfalls ist die Anzahl der Ausreißer für die einzelnen Ionen sehr gering. Bei den vollständig vorliegenden neun Analysen weisen vier Analysen gegenüber dem Mittelwert der Calciumgehalte aller Analysen (vollständige und unvollständige) einen leicht erhöhten Calciumgehalt auf. Diese Erhöhung korrespondiert teilweise mit einer Erhöhung der Gesamtmineralisation und auch des Hydrogencarbonat- und Chloridgehaltes. Durch den Test auf Normalverteilung für die einzelnen Gehalte wurde gezeigt, dass, nach der Eliminierung der Ausreißer, die untersuchten Ionen weitestgehend normalverteilt sind. Diese Normalverteilung ist ein Beleg für eine relativ konstante Mineralisation und damit auch ein relativ konstantes hydrogeochemisches Regime.

Bei den Zeitreihenuntersuchungen der jeweiligen Ionen konnten für den Gehalt an zweiwertigem Eisen, den Sulfat- und den Hydrogencarbonatgehalt eine leichte Erhöhung in den letzten Jahren des Untersuchungszeitraums festgestellt werden. Die Calcium- und die Chloridgehalte blieben dagegen auf einem relativ konstanten Niveau. In den Jahrgängen folgen alle Ionen der Niederschlagsentwicklung. Dabei lassen sowohl der Sulfat- als auch der Chloridgehalt eine zeitliche Verzögerung gegenüber der Niederschlagsentwicklung erkennen. Da die anderen betrachteten Ionen kein solches Verhalten zeigen, stammt sowohl der Chlorid- als auch der Sulfatgehalt aus tieferen und von jungen Grundwässern weniger beeinflussten Schichten wie beispielsweise der Calciumgehalt. Mittels der Spektralanalyse wurde bei der Gehaltsentwicklung der betrachteten Ionen eine Zyklizität mit der Periode von 1 Jahr festgestellt. Zusätzlich wurde bei der Entwicklung der Gehalte an zweiwertigem Eisen und der Calciumgehalte noch eine Zyklizität mit einer Periode von 2 Jahren festgestellt, die aber sehr wahrscheinlich durch das mathematische Verfahren der Spektralanalyse selbst verursacht wurde.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Die "Wetтинquelle" von Bad Brambach ist ein radon- und fluorhaltiger Na - Ca - HCO₃ - SO₄ Sauerling. Dabei werden die relativ hohen Gehalte der "Wetтинquelle" an Natrium und Chlorid durch marine Reliktwasser verursacht. Infolge der spät- und posttertiären Krustenextension kam es zu einer Versenkung dieser Reliktwasser, die aufgrund der klimatischen Verhältnisse im Tertiär und der beginnenden Verflachung des Küstenmeeres bereits eine erhöhte Salzkonzentration aufwies. Durch die geologischen Verhältnisse des südwestlich Vogtlandes, besonders wegen des Vorkommens devonischer Diabase, wurden Teile dieser Wässer im Untergrund gespeichert. Mit dem Fortschreiten der Hebung des Erzgebirges war auch die Abtragung der Deckschichten verbunden. Dadurch wurden die gespeicherten Reliktwasser wieder in Oberflächennahe gebracht und nach dem Pleistozän wurden diese Wässer wieder in den oberflächennahen Wasserkreislauf einbezogen.

Die "Wetтинquelle" ist seit dem Mittelalter (ANONYM, 1993) bekannt und wurde frühzeitig auch balneologisch genutzt. Aus dem Jahr 1911 stammt die erste hydrochemisch verifizierbare Analyse der "Wetтинquelle". Insgesamt gibt es jedoch nur eine geringe Anzahl an vollständigen Analysen, in denen zumindest alle Hauptkomponenten bestimmt wurden. Diese Analysen wurden unter anderem mittels der Ionenbilanz nach HÖLTING (1996) auf ihre Korrektheit überprüft. Durchgeführte lineare Regressionen für verschiedene Parameter (einzelne Gehalte und Ionenverhältnissen) und die Untersuchung der hydrogeochemischen Gleichgewichte des Wassers der "Wetтинquelle" zeigen Hinweise für anthropogene Einflüsse. So ist die Zunahme des Sulfat- und Natriumgehaltes und des Aluminiumgehaltes bis etwa 1970 ein Resultat der verstärkten Verwitterung aufgrund anthropogener Einflüsse (Versauerung).

Diese Aussagen anhand der vollständiger Analysen, bei denen alle Hauptkomponenten analysiert wurden, bieten jedoch aufgrund ihrer geringen Anzahl (9 Analysen) und des großen Zeitraums zwischen den Analysen (1911 - 2000) keine Sicherheit, um Aussagen über die hydrochemische Langzeitentwicklung der "Wetтинquelle" zu machen. Durch die im Vergleich zu den Vollanalysen deutlich häufigeren und regelmäßig durchgeführten

Kontrollanalysen weniger, ausgewählter Parameter (ein- bis zweiwöchentlich) steht für die "Wetтинquelle" ein bisher kaum genutzter Datenpool zur Verfügung. Diese Daten wurden nach ihrer Aufbereitung (Ausreißertest, Test auf Normalverteilung, Bildung von Zeitreihen) mittels Zeitreihenanalyse untersucht. Durch diese Untersuchung wurden die Ergebnisse der linearen Regression anhand der "vollständigen" Analysen teilweise unterstützt (Anstieg des Sulfatgehaltes), teilweise aber auch widerlegt. So wurde anstatt der vorher mittels linearer Regression festgestellten Abnahme der Gehaltes an Hydrogencarbonat durch die Zeitreihenanalyse ein geringfügige Zunahme nachgewiesen. Ebenso konnte die Konstanz des Calciumgehaltes im Untersuchungszeitraum festgestellt werden, im Gegensatz zur vorher, mittels linearer Regression, ermittelten Abnahme. Das Beispiel der "Wetтинquelle" zeigt das Potential der Zeitreihenanalyse, die eine wertvolle Ergänzung der hydrochemischen "Momentaufnahmen" aus den vollständigen Analysen darstellt. Voraussetzung ist das Vorhandensein entsprechender Datenbestände.

Insgesamt kann von einem relativ stabilen hydrogeologischen Regime im Bereich der "Wetтинquelle" ausgegangen werden. Allerdings wurden durch die Zeitreihenanalyse Anzeichen für die Einflussnahme von jungem oberflächennahem Grundwasser gefunden. Dies trifft besonders für die letzten Jahren des Untersuchungszeitraumes (etwa ab 1988 - 1991) zu, in denen beispielsweise der Sulfatgehalt anstieg. Auch die Entwicklung der Aluminiumgehalte, speziell in den flachgefassten Quellen wie der "Wetтинquelle" und den Tiefbrunnen, zeigt die Beeinflussung der Mineralquellen durch junge, oberflächennahe Grundwässer.

Diese wachsende Beeinflussung durch junge oberflächennahe Grundwässer wäre durch die Betrachtung nur der vollständigen Analysen (Messung aller Haupt- und Nebenionen, CO₂ etc.) so nicht nachweisbar gewesen. So ist trotz des in Summe relativ stabilen hydrogeologischen Regimes der Mineralquellen von Bad Brambach eine gewisse Dynamik der Hydrogeochemie festzustellen. Die mittels der Zeitreihenanalyse statistisch untermauerten Befunde steigender Eisen- und Sulfatgehalte ab 1988 sind prozentual zum langjährigen Mittelwert klein und liegen innerhalb der zulässigen Schwankungsbreite für Mineralwässer. Dennoch sollten sie als Anregung verstanden werden, über weitere Möglichkeiten des Quellenschutzes nachzudenken. So zeigt die Entwicklung der

Aluminiumgehalte, dass die beiden Tiefbrunnen "Obere Grenzquelle" und "Untere Grenzquelle" vor oberirdischen Einflüssen besser geschützt sind als die flach gefassten Quellen, zu denen auch die "Wetinquelle" gehört. Dabei müssen Radongehalte, der Gehalt an physikalisch gelösten CO₂ und die Gehalte der einzelnen Ionen differenziert betrachtet werden, da diese Gehalte unterschiedlichen Entstehungsursachen haben, sich aber auch teilweise gegenseitig bedingen.

In der Arbeit wurde auch auf die Problematik der verschiedenen Species von Ionen kurz eingegangen. Zwischen den balneologisch wirksamen Gehalte des Kurmittels "Mineral- und Heilwasser", besonders bei höhermineralisierten Wässern wie in Bad Brambach und Bad Elster, und den mittels chemischen Analysen festgestellten Gehalten können durchaus Differenzen bestehen. Am Beispiel der Gehalte an verschiedenen Fluorkomplexe des Aluminiums und des unkomplexierten Fluorids wird in der Arbeit gezeigt, dass hier weiterer Forschungsbedarf besteht. Eine Zusammenarbeit von Ernährungsphysiologen, Kurverwaltungen und Kurärzten wäre hier für weitere Erkenntnisse sehr hilfreich.

6. Schriftenverzeichnis

- /1/ ALLAN, R.-J. (1995): Impact of mining activities on the terrestrial and aquatic environment with emphasis on mitigation and remedial measures. - in SALOMONS, W. (Hrsg., 1995): Heavy metals (problems and solutions). - Springer Verlag, Berlin, Seiten 119 - 140
- /2/ ABRAHAM, T., JORDAN, H. & HÄFNER, F. (1989): Heavy metal transport and retention in porous media; relation between possibilities of parameter estimation from laboratory experiments and hydrogeochemical nature of water-rock exchange processes. - In "Water-rock interaction; WRI-6", Proceedings - International Symposium on Water-Rock Interaction. 6; International Association of Geochemistry and Cosmochemistry and Alberta Research Council, Edmonton, Canada, Seiten 5-8
- /3/ AMELUNG, W. & EVERS, A. (Hrsg.) (1962): Handbuch der Bäder- und Klimaheilkunde. - Friedrich - Karl Schattauer Verlag, Stuttgart.
- /4/ ANONYM (1958): N-A-U-Atlas 1921 - 1940 über das Gebiet der DDR, Maßstab 1 : 200 000. - Institut für Wasserwirtschaft, Berlin
- /5/ ANONYM (1962): unveröffentlichter Bericht der WISMUT AG
- /6/ ANONYM (1979): Schutzgebietserklärung für die natürlichen Heilmittel von Warmbad. - Forschungsinstitut für Balneologie und Kurortwissenschaften, Bad Elster
- /7/ ANONYM (1984): "Allgemeines Verwaltungsvorschrift zur Verordnung über natürliches Heilwasser, Quellwasser und Tafelwasser" vom 1. August 1984 (BAnz. Nr. 255. V. 30. Nov. 1984, S.13173)
- /8/ ANONYM (1986): "Gesetz über den Verkehr mit Lebensmitteln, Tabakerzeugnissen, kosmetischen Mitteln und sonstigen Bedarfsgegenständen" vom 15. August 1974 (BGBl. Teil I, S. 1946 ff.) in der Fassung der Änderungsgesetze in Verbindung mit dem Zweiten Rechtsbereinigungsgesetzes vom 16. Dezember 1986 (BGBl. Teil I, Seiten 2441, 2448)
- /9/ ANONYM (1990): "Verordnung über natürliches Heilwasser, Quellwasser und Tafelwasser (Mineral- und Tafelwasser-Verordnung)" vom 1. August 1984 (Bundesgesetzblatt Teil I, Jahrgang 1984, Bonn, Seite 1036) In der Fassung der Änderungsverordnung vom 5. Dezember 1990 (Bundesgesetzblatt Teil I, Jahrgang 1990, Bonn, Seite 2600)
- /10/ ANONYM (1991): Chemische Kontrollanalysen der sächsischen Staatsbäder GmbH Bad Elster - Bad Brambach - unveröffentlichte Unterlagen
- /11/ ANONYM (1992b): Geologische Karte des Freistaates Sachsen, Maßstab 1:400.000, Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie, Mitteldeutsche Kartographie & Druck GmbH, Halle/Saale
- /12/ ANONYM (1992): Chemische Kontrollanalysen der sächsischen Staatsbäder GmbH Bad Elster - Bad Brambach - unveröffentlichte Unterlagen
- /13/ ANONYM (1993): Bad Brambach. - Sächsische Staatsbäder GmbH, Werbeart Zwickau, Zwickau
- /14/ ANONYM (1994): Analyse des "Sprudel I" am 11.04.1994

- /15/ ANONYM (1995): Gutachten zur balneologischen Untersuchung der Moritzquelle. - Laborunion Bad Elster
- /16/ ANONYM (1998): "Änderung der Mineral- und Tafelwasserverordnung". - Bundesgesetzblatt Jahrgang 1998 Teil I, Nr. 8, Bonn, Seiten 297, 298
- /17/ ANONYM (1999): Mineralwasser - Sprudel, Mineralbrunnen Deutschlands - das Erfrischungsgetränk. - Online, <http://www.mineralwasser.com/mineralwasser/mineralwasser-01.html> Accessed 08 August 2001
- /18/ ANONYM (1999): "Verordnung zur Änderung der Lebensmittel-Kennzeichnungsverordnung und anderer lebensmittelrechtlichen Verordnungen". - Bundesgesetzblatt Jahrgang 1999 Teil I, Nr. 48, Bonn, Seiten 2053, 2057
- /19/ ANONYM (2000): Brockhaus - Enzyklopädie. - 20., überarbeitete und aktualisierte Auflage, Brockhaus, Leipzig, Mannheim
- /20/ AURAND, K. et al. (Hrsg.) (1990): Die Trinkwasserverordnung. - 3. Auflage, Erich Schmidt Verlag
- /21/ BAACKE, D. (2000): Geochemisches Verhalten umweltrelevanter Elemente in stillgelegten Polysulfiderzgruben am Beispiel der Grube "Himmelfahrt" in Freiberg/Sachsen. - Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg
- /22/ BANKWITZ, P.; KÄMPF, H. & BIELEFELDT, E. (1992): Münchberger Gneismasse und ihr geologischer Rahmen. - Exkursionsführer Gesellschaft für Geowissenschaften e.V. und Geoforschungszentrum Potsdam, Potsdam
- /23/ BEHR, H.-J. (1989): Die geologischen Aktivitäten von Krustenfluiden in: Gesteinsfluide - Ihre Herkunft und Bedeutung für geologische Prozesse. - Veröffentlichungen der Niedersächsische Akademie der Geowissenschaften, Heft 1, Hannover 1989
- /24/ BENDER, K. (1995): Herkunft und Entstehung der Mineral- und Thermalwässer im nördlichen Schwarzwald. - Dissertation, Universität Heidelberg
- /25/ BENECKE, P. (1995): Verlagerung von Versauerungsfronten und Auswirkungen auf das Grundwasser. - in "Informationsberichte des Bayerischen Landesamtes für Wasserwirtschaft" Heft 3/95, Seite 153, Internationales Symposium: Grundwasserversauerung durch atmosphärische Deposition Ursachen - Auswirkungen - Sanierungsstrategien 26.-28. Oktober 1994
- /26/ BERGER, R (1995): Geologische und hydrogeologische Untersuchungen im Bereich der Mineralwasserquellen von Pausa und Bad Linda. - unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg
- /27/ BEUGE, P. & SCHULZE, H. (1976). Geochemisch bedingte Umweltbeeinflussung durch Quecksilber und Fluor.- in: Spurenelemente im Wirkungsbereich Industrie - Biosphäre: Vorträge zum Berg- und Hüttenmännischen Tag 1975 in Freiberg.- Freiburger Forschungsheft C 317 - Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

- /28/ BRIGGS, A. G. (1995): A geochemical investigation into the origin of brackish groundwater from wells and springs east of Ottawa, Canada (Ontario). - Diplomarbeit, Carleton University (Canada), UMI
- /29/ BUKATA, A. R. (2000): Recrystallization of fracture-infilling calcite: Evidence from delta-oxygen-18, delta-carbon-13, uranium/thorium ages and fluid inclusions. - Dissertation, Trent University (Canada), UMI
- /30/ CARLÉ, W. (1963): Zur Herkunft der Kochsalz - Gehaltes der vogtländischen und nordwestböhmischen Mineralwässer, vor allem des Karlsbader Mineralwassers. Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft (1963) 115, Seiten 425-453
- /31/ CLARK, I. & FRITZ, P. (1997): Environmental traces in hydrogeology. - Lewis Publishers, Boca Raton, New York
- /32/ CREDNER, H. (1884): Geologische Spezialkarte des Königreichs Sachsen "Section Elster nebst Schönberg" , Maßstab 1:25.000, Leipzig
- /33/ CREDNER, H. (1902): Erläuterungen zur geologischen Spezialkarte des Königreichs Sachsen. - Section Bad Elster nebst Schönberg. - 2. Auflage, Leipzig
- /34/ Deutscher Verband für Wasserwirtschaft und Kulturbau e.V. (DVWK) (Hrsg.) (1990): Methodensammlung zur Auswertung und Darstellung von Grundwasserbeschaffenheitsdaten. (DVWK Schriften, 89.) Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin
- /35/ DIETRICH, P.-G. & HEBERT, D. (1986): Methodische Aspekte isotonhydrogeologischer und hydrochemischer Untersuchungen an einem Karstgrundwasserleiter der DDR. - in "Isotope und ihre Anwendung in den Geowissenschaften, in der Bergbausicherheit und im Umweltschutz; Teil 1", Freiburger Forschungshefte, Reihe C: Geowissenschaften, Mineralogie-Geochemie. 417, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, Seiten 76-92
- /36/ DIETRICH, P.-G. & HEBERT, D. (1997): Regional discharge of a Triassic artesian karst aquifer; mixing and age of spring waters in Thuringian Basin, Germany, estimated by isotopic methods. - in "Karst waters & environmental impact", Proceedings International Symposium and Field Seminar on Karst 5, A. A. Balkema, Rotterdam, Seiten 221-229
- /37/ DÖRHÖFER, G. (1996): Der großräumige Einfluß von Altablagerungen und Altstandorten auf Trinkwasservorkommen. - in "Grundwasser" (1996) Heft 1, Springer Verlag Berlin - Heidelberg
- /38/ EBERMANN, G. (1997): Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen zur Neuerschließung von Mineral- und Thermalwasser im Bereich der Stadt Löbau. - unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg
- /39/ EGERTER, H.-G. (1967): Die Entwicklung von Chemismus und Bezeichnung der Trinkquellen Bad Elsters vom 17. Jahrhundert bis zur Gegenwart. - Berichte der Deutschen Gesellschaft für geologische Wissenschaften, Reihe B: Mineralien und Lagerstättenfunde, Heft 12 (1967) Seiten 73-79
- /40/ ENGELS, S. & NOVAK, A. (1983): Auf der Spur der Elemente. - 3. bearbeitete Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

- /41/ Erdbaulabor Göttingen (1991): Gründungsberatung Neubau Reha Klinik Bad Brambach. - unveröffentlichtes Gutachten
- /42/ ERZINGER, J. et al. (1991): Zur Geochemie von Gasen in Krustengesteinen, Formationsfluiden und Bohrspülungen - Ergebnisse der KTB-Vorbohrung - . S. 393 - 422 in : KTB-Report 91 - 1
- /43/ ETSCHER, H. (1991): Kamerabefahrung der Oberen und Unteren Grenzquelle. - unveröffentlichtes Gutachten, E+M Bohr- und Brunnenbau GmbH, Leipzig
- /44/ E+M Bohr- und Brunnenbau GmbH (1991): Kamerabefahrung der Oberen und Unteren Grenzquelle. - unveröffentlichtes Gutachten, Leipzig
- /45/ FALBE, J. & REGNITZ, M. (1992): RÖMPP CHEMIE LEXIKON. - 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York
- /46/ FALBE, J. & REGNITZ, M. (1993): ROEMPP LEXIKON UMWELT. - Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York
- /47/ FEGER, K.-H. (1995): Bedeutung atmogener Stoffdepositionen für Mobilisierung und Transport von Aluminium, Eisen und Mangan in sauren Böden. - in "Informationsberichte des Bayrischen Landesamtes für Wasserwirtschaft" Heft 3/95, Seite 125, Internationales Symposium: Grundwasserversauerung durch atmosphärische Deposition Ursachen - Auswirkungen - Sanierungsstrategien 26.-28. Oktober 1994
- /48/ FEHN, U. et al. (1993): Determination of ^{36}Cl und ^{129}I in fluids from the KTB project. S. 439 - 442 in: KTB-Report 93 - 2
- /49/ FIEGER, A. & TOUTENBURG, H. (1995): SPSS Trends für Windows: Arbeitshandbuch für Praktiker. - Prentice Hall, München
- /50/ FRANCHI, A. (2000): Deposition and reentrainment of colloids in porous media: Effects of natural organic matter and solution chemistry. - Dissertation, John Hopkins University, UMI
- /51/ FRÖHLICH, K. , HEBERT, D. & GELLERMANN, R. (1988): Umwelt nuklid Tritium in Mineralwässern von Bad Brambach. - Isotopenpraxis 24 (1988), Seiten 163 - 164, Gordon & Breach Science Publ., Reading, Berkshire [u.a.]
- /52/ GEISLER, B. & TITTEL, W. (Hrsg.) (1991): Sächsisches Kur- und Bäderbuch. - CITY Verlag GmbH, Chemnitz
- /53/ GELLERMANN, R. & FRÖHLICH K. (1981): Uranium-Isotopenzusammensetzung des Grund- und Oberflächenwassers im Gebiet von Bad Brambach. - Zeitschrift für Physiotherapie 33 (1981), Seiten 223 - 226, G. Thieme Verlag, Leipzig
- /54/ GELLERMANN, R. & GAST, H. (1983): Ra-Rn-Datierung der Quellwässer von Bad Brambach. - Zeitschrift für Physiotherapie 35 (1983), Seiten 129 - 135, G. Thieme Verlag, Leipzig
- /55/ Gesetz über die Neuordnung des Arzneimittelrechts vom 24. August 1976 (BGBl. I S. 2445) in der Fassung der Änderungsgesetze mit dem 4. Änderungsgesetz vom 11. April 1990 (BGBl. I, Seite 717)
- /56/ GEYH, M.A. (1983): Physikalische und Chemische Datierungsmethoden in der Quartärforschung. - Verlag Ellen Pilger, Clausthal-Zellerfeld

- /57/ GLÄBER, W. & JORDAN, H.-P. (1996): Datenerfassung und -auswertung von Mineral- und Thermalwässern in Sachsen. - unveröffentlichter Abschlußbericht, Umweltforschungszentrum Leipzig - Halle GmbH, HYDRO-GEO-CONSULT GmbH, Leipzig, Freiberg
- /58/ GLUGLA, G. (1982): Karte langjähriger Mittelwerte der potentiellen Verdunstung (ETP) (in mm). - aus der Dokumentation des Programms "RASTER", Institut für Wasserwirtschaft, Berlin
- /59/ GOLDBERG, A. (1904) : Die natürlichen Mineralwässer des Königreichs Sachsen. - In 15. Bericht der Naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Chemnitz, Chemnitz: Verlag der Carl Brunnerschen Buchhandlung (M. Büzl).
- /60/ HÄHNE, R. (1984): Paläohydrogeologie - Methodik und Möglichkeiten. - Freiburger Forschungsheft C 386, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- /61/ HARTUNG, J.; ELPELT, B. & KLÖSNER, K.-H. (1993): Statistik. - 9. Auflage, Oldenbourg Verlag, München
- /62/ HAUBRICH, F. (2001): Schwefel- und Sauerstoffisotopen als Tracer für Wechselwirkungen zwischen Atmo-, Pedo-, Hydrosphäre und der Sulfidzlagertstätte in der Region. - Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg
- /63/ HEBERT, D. (1997): Isotopenmethoden in der Hydrogeologie - Physikalische Grundlagen und Anwendungsmethodik. - Wissenschaftliche Mitteilungen, Institut für Geologie der TU Bergakademie Freiberg, Freiberg
- /64/ HEIDUSCHKA, A. (1923): An die Dresdener Preßhefen- und Kornspiritus-Fabrik sonst. J.L. Bramsch. - Brief der Landesstelle für öffentliche Gesundheitspflege, Dresden, 1923
- /65/ HEBERT, D. (2002): schriftliche Mitteilung
- /66/ HEINICKE, J. & KOCH, U. (2000): Slug Flow—A Possible Explanation for Hydrogeochemical Earthquake Precursors at Bad Brambach, Germany. - Pure appl. geophys. 157 (2000) 1621–1641
- /67/ HELLING, C. (1994): Hydrogeochemische Provinzen - Kennzeichnung, Aussagemöglichkeiten und kartenmäßige Darstellung. - unveröffentlichte Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg - Institut für Geologie, Freiberg
- /68/ HELLING, C. (1999): Hydrogeochemische Untersuchungen von müllüberlagerten Uran-Tailings unter dem Aspekt einer effektiven Langzeitüberwachung. - Dissertation, TU Bergakademie Freiberg - Institut für Geologie, Freiberg
- /69/ HENNINGSEN, D. & KATZUNG, G. (1992): Einführung in die Geologie Deutschlands. - 4. Neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart
- /70/ HERCH, A. (1996): Untersuchungen zur hydrogeochemischen Charakteristik der Spurenelemente und Schwefelspezies im Aachener Thermalwasser. - Dissertation, TH Aachen
- /71/ HE, K. (1998): Chemische Beschaffenheit und Genese der Thermalwasservorkommen im südlichen Oberrheingebiet. - Dissertation, Universität Freiburg im Breisgau

- /72/ HÖLTING, B. (1970): Beiträge zur Hydrochemie der Tiefenwässer. - Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft, Jg. 1969, Bd. 121, Seiten 19-44, Hannover
- /73/ HÖLTING, B. (1996): Hydrogeologie - Eine Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. - 5. überarbeitete Auflage, Enke - Verlag, Stuttgart
- /74/ HÖTZL, H & WITTHÜSER, K. (1999): Methoden für die Beschreibung der Grundwasserbeschreibung. - DVWK Schriftenreihe Heft 125, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn
- /75/ HOFFMANN, C.-A. (1815): Systematische Übersicht und Darstellung der Resultate von zwey hundert und zwey und vierzig chemischen Untersuchungen mineralischer Wasser von Gesundbrunnen und Bädern in den Ländern des deutschen Staatenverein und deren nächsten Begrenzungen. - Berlin, verlegt bey den Gebrüder Gädicke
- /76/ HOFMANN, J. (1991): Geologische Exkursionen durch Sachsen und Thüringen - Grundgebirge - Deckgebirge. - TU Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie, Freiberg
- /77/ HOHL, R. (1962): Die Heilquellen von Bad Lausick (Sa.), Krs. Borna. - Sonderdruck aus "Wissenschaftliche Zeitschrift der Martin - Luther - Universität Halle / Wittenberg", math. - nat. XI/4, Seiten 471-490
- /78/ HOVER, V. C. (1997): Sediment-pore fluid interactions during diagenesis of modern and ancient mudrocks (smectite, corrensite, antrim shale, mississippi delta, Mexico). - Dissertation, University of Michigan, UMI
- /79/ HU, G. (2000): Oxygen isotope salt effect at high pressure and high temperature. - Dissertation, University of Chicago, UMI
- /80/ HWANG, H.-H. (1996): Source of saline groundwater in basal pennsylvanian sandstones, southwestern Illinois: Implications for fluid mixing and water-rock interactions. - Dissertation, University of Illinois at Urbana-Champaign, UMI
- /81/ JACKS, G. (1984): Effect of acid rain on soil and groundwater in Sweden. In: Yaron, B. et al.: Ecological studies.(1984) Springer-Verlag, vol. 47
- /82/ JORDAN (1997): mündliche Mitteilung
- /83/ JORDAN, H. et al. (1980): Tritiumuntersuchungen an Grundwaessern Kuweits. - Zeitschrift fuer Angewandte Geologie. 26; 3, Akademie-Verlag, Berlin, Seiten 130-132
- /84/ JORDAN, H. et al. (1984): Zur hydrogeologischen Interpretation von Isotopendaten im Zusammenhang mit Stofftransportprozessen. - in "Isotope in der Natur", ZFI-Mitteilungen 84, Leipzig, Seiten 170-180
- /85/ JORDAN, H. (1988): Hydrogeologische Aspekte der hydrogeothermischen Energiegewinnung und Energiespeicherung. - In "Methoden und Ergebnisse geothermischer Untersuchungen", Freiburger Forschungshefte, Reihe C: Geowissenschaften, Mineralogie-Geochemie. 433; TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, Seiten 42-52
- /86/ JUBELT, R. & SCHREITER, P. (1972): Gesteinsbestimmungsbuch. - 6. überarbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

- /87/ KÄMPF, H.; SEIFERT, W. & ZIEMANN, M. (1993): Mantel - Kruste - Wechselwirkungen im Bereich der Marienbader Störungszone - Teil 1: Neue Ergebnisse zum quartären Vulkanismus in NW-Böhmen. - in "Zeitschrift der geologischen Wissenschaften" 21 , Heft 1/2 (1993), Seiten 117 -134
- /88/ KIEFER, K. (1999): Mineralwässer : der Beitrag deutscher Apotheker zur Erforschung von Mineralquellen und zur Herstellung künstlicher Mineralwässer. - Dissertation, Universität Marburg
- /89/ KOCH (1992): mündliche Mitteilung
- /90/ KOCH, U. & MICHLER, W. (1991): Nutzung und Schutz von Mineral- und Thermalwässern in der Balneologie am Beispiel der Staatsbäder Bad Brambach - Bad Elster. - Zeitschrift für Physiotherapie 43 (1991), Seiten 75 - 82, Georg Thieme Verlag Leipzig
- /91/ KOCH, U. & TAUCHERT, D. (1986): Ermittlung von Radon-Verweilzeiten an natürlichen Bad Brambacher Wässern. - Zeitschrift für Physiotherapie 38 (1986), Seiten 387 - 396, G. Thieme Verlag, Leipzig
- /92/ KRONER (1997): mündliche Mitteilung
- /93/ KUELLS, C., ADAR, E. M. & UDLUFT, P. (2000): Resolving patterns of groundwater flow by inverse hydrochemical modelling in a semiarid Kalahari basin. - in IAHS-AISH-Publication. 2000; -(262). Seiten 447-451
- /94/ KUSCHKA, E. (1962): Bericht über die geologischen Ergebnisse der in den Jahren 1961 und 1962 durchgeführten Vorarbeiten zur Thermalwasserbohrung Warmbad 1962.- VEB GFE Freiberg, Freiberg
- /95/ KUSSMAUL (1997): mündliche Mitteilung
- /96/ LAMPERT, W. & SOMMER, U. (1993): Limnoökologie. - Enke-Verlag, Stuttgart
- /97/ LANDWEHR, D. et al. (1999): Geochemische Untersuchungen zur Fluidgeschichte an Gesteinen und Mineralen der Kontinentalen Tiefbohrung der Bundesrepublik Deutschland (KTB). - VWF, Verlag für Wissenschaft und Forschung, Berlin
- /98/ LEIBNER, G. (1669): ACIDULARUM ELISTRA. - Plauen
- /99/ LIEBSCHER, S. (1992): Die Mineral- und Thermalwässer Sachsens. - unveröffentlichte Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg
- /100/ LINDNER, K. E. (1978): Milliarden Mikroben. - 1. Auflage, Urania - Verlag, Leipzig
- /101/ LUCZAJ, J. A. (2000): Epigenetic dolomitization and sulfide mineralization in paleozoic rocks of eastern Wisconsin: Implications for fluid flow out of the Michigan basin, U.S.A.. - Dissertation, John Hopkins University, UMI
- /102/ LU, F.-H. (2000) :Sedimentology and geochemistry of late Miocene carbonates and evaporites in Nijar area, southeastern Spain. - Dissertation, State University of New York at Stony Brook, UMI
- /103/ MACHON, L. et al (1994): Fluid-Gesteinswechselwirkung in der KTB-HB. B19 in: KTB-Report 94 - 2
- /104/ MACHON, L. (1995): Geochemistry/Fluid-Analysis. C 1 - C 28 in: KTB-Report 95 - 2

- /105/ MARTINI, A. M. (1997): Hydrogeochemistry of saline fluids and associated water and gas (Michigan, Basin, Salina Ometepec, Baja California). - Dissertation, University of Michigan, UMI
- /106/ MEISSNER, G. & HERING, M. (1993): Heilwasser-Analyse "Albertbrunnen". - unveröffentlichte Analyse und Gutachten des Labors Romeis Bad Kissingen, Oberthulba
- /107/ MEISSNER, G. & HERING, M. (1993): Heilwasser-Analyse "Matthesbrunnen". - unveröffentlichte Analyse und Gutachten des Labors Romeis Bad Kissingen, Oberthulba
- /108/ MENZEL-TETTENBORN, H. (1988): Maße und Gewichte von A - Z. - Orbis Verlag für Publizistik GmbH, München
- /109/ MERKEL (1997): mündliche Mitteilung
- /110/ MERKEL (1998): mündliche Mitteilung
- /111/ MERKEL (2000): mündliche Mitteilung
- /112/ MERKEL, B. & SPERLING, B. (1996): Hydrogeochemische Stoffsystem - Teil 1. - DVWK Schriftenreihe Heft 110, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn
- /113/ MERKEL, B. & SPERLING, B. (1998): Hydrogeochemische Stoffsystem - Teil 2. - DVWK Schriftenreihe Heft 117, Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH, Bonn
- /114/ MERKEL, B. (1995): Räumliche und zeitliche Variabilität der Schutzfunktion von Deckschichten". - in "Informationsberichte des Bayrischen Landesamtes für Wasserwirtschaft" Heft 3/95, Seite 125, Internationales Symposium: Grundwasserversauerung durch atmosphärische Deposition Ursachen - Auswirkungen - Sanierungsstrategien 26.-28. Oktober 1994
- /115/ MICHLER, W. (1973): Beiträge zur Hydrogeologie des Oberen Vogtlandes unter besonderer Berücksichtigung der Mineralquellen. - Dissertation, Martin - Luther - Universität Halle / Wittenberg
- /116/ NIELSEN, H. (1974): Isotopic composition of the major contributions to atmospheric sulfur. - Tellus 26(1974), 213, Svenska Geofysiska Föreningen, Stockholm
- /117/ NORDSTROM, D. K. et al. (1989c): Introduction to the hydrogeochemical investigations within the International Stripa Project.- in "Report on the International Stripa Project" reprintet from GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, vol. 53 No. 8 , Pergamon Press, New York, Seiten 1717-1726
- /118/ NORDSTROM, D.K. et al. (1989a): Groundwater chemistry and water-rock interactions at STRIPA. - in "Report on the International Stripa Project" reprintet from GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, vol. 53 No. 8 , Pergamon Press, New York, S.1727-1740
- /119/ NORDSTROM, D.K. et al. (1989b): Fluid inclusions in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry. - in "Report on the International Stripa Project" reprintet from GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA, vol. 53 No. 8 , Pergamon Press, New York, Seiten 1741-1755

- /120/ NORDSTROM, D.K. & OLSSON, T. (1987): Fluid inclusions as a source of dissolved salts in deep granitic groundwaters. In "Saline Water and Gases in Crystalline Rocks (FRITZ, P. & FRAPE, S. K.) (Herausgeber), Geological Association of Canada, Special Paper 33, Seiten 111-119
- /121/ OHMOTO, H. & RYE, R.O. (1979): Isotopes in sulfur and carbon. in: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. - 2. Auflage, Holt Rinehard and Winston, New York
- /122/ OSTER, H. & MÜNNICH, K.O. (1991): Verteilung und dynamisches Verhalten der Fluorkohlenwasserstoffe F12 und F11 im Boden und der Hydrosphäre unter besonderer Berücksichtigung von natürlichen Abbauprozessen. - Jahresbericht 1991, Projekt: Wasser - Abfall - Boden, PWAB-PW 91.103
- /123/ OSTER, H. (1994a): Datierung von Grundwasser mittels FCKW: Voraussetzungen, Möglichkeiten und Grenzen. Inaugural-Dissertation Thesis, Ruprecht - Karls - Universität Heidelberg, Naturwissenschaftliche - Mathematische Gesamtfakultät
- /124/ OSTER, H. (1994b): Methodische Aspekte zur Datierung von Grundwasser mittels FCKW F11, F12 und F13. In: Proceedings zum Isotopenkolloquium Freiberg TU Bergakademie Freiberg, Seiten 189-198.
- /125/ PÄTZ, H. & JORDAN, H. (1980): Die Wechselbeziehungen zwischen Erdöl- und Hydrogeologie bei der Untersuchung von Kohlenwasserstofflagerstätten. - in Zeitschrift für Angewandte Geologie. 26; 1, Akademie-Verlag, Berlin, Seiten 6-9
- /126/ PARKHURST, D.-L. (1995): USER'S GUIDE TO PHREEQC - A COMPUTER PROGRAM FOR SPECIATION, REACTION-PATH, ADVECTIVE- TRANSPORT, AND INVERSE GEOCHEMICAL CALCULATIONS. - U.S. GEOLOGICAL SURVEY, Water - Resources Investigations Report 95-4227, Lakewood, Colorado
- /127/ QUADFLIEG, A. (1988): Mögliche Auswirkungen saurer atmosphärischer Depositionen auf das Grundwasser in Kluftgrundwasserleitern des Buntsandsteins in Nord- und Osthessen. - in Immissionsbelastung des Waldes und seiner Böden - Gefahr für die Gewässer?, 4. Wissenschaftliche Tagung Hydrologie und Wasserwirtschaft, Bonn, Deutscher Verband für Wasser- und Kulturbau, 1988, Seite 61, Fulda, 28.11. - 30.11. 1988
- /128/ QUENTIN, K.-E. (1990): Trinkwasser, Mineralwasser, Heilwasser - gesetzliche Anforderungen und wesentliche Unterscheidungsmerkmale. In: Die Trinkwasserverordnung. - 3. Auflage, Erich Schmidt Verlag, Seiten 572-583
- /129/ RASPE, F. (1885): Heilquellen-Analysen für normale Verhältnisse und zur Mineralwasserfabrikation berechnet auf zehntausend Theile. - Wilhelm Baensch Verlagshandlung, Dresden
- /130/ REICH, F. (1834): Beobachtungen über die Temperatur des Gesteins in verschiedenen Tiefen in den Gruben des Sächsischen Erzgebirges in den Jahren 1830 bis 1832. Verlag von J. G. Engelhardt, Freiberg

- /131/ REUTEL, Chr. (1994): Characteristics of fluid inclusions and their relationship with salinar water and gases in crystalline rocks. - B 39 in: KTB-Report 94 - 2
- /132/ RICHTER, J. & SZYMCZAK, P. (1991): MULTIS - Ein Computerprogramm zur Auswertung isopenhydrogeologischer Daten auf Grundlage gekoppelterkonzeptioneller Boxmodelle. Bergakademie Freiberg, Lehrstuhl für Hydrogeologie, Freiberg.
- /133/ RICHTER, J. (1993): Methodische und regionale Beiträge zur Auswertung von Umwelttracerdaten in der Hydrogeologie. - Dissertation 1993 eingereicht, TU Bergakademie Freiberg
- /134/ Richtlinie 96/70/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 28. Oktober 1996 zur Änderung der Richtlinie 80/777/EWG des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedstaaten über die Gewinnung von und den Handel mit natürlichen Mineralwässern. - Amtsblatt der Europäischen Gemeinschaften, 1996, Nr. L 299, Seiten 26, 27
- /135/ RÖSLER, H.-J. (1984): Lehrbuch der Mineralogie. - 3. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- /136/ RUDAU, B. (1957): Radiumbad Bad Brambach - Die Heilwasseranalysen und ihre graphische Darstellung. Bad Brambach
- /137/ RUDAU, B. (1964): Vogtländische Mineralwässer im Wandel der Zeit. Museum der Stadt Plauen, Museumsreihe Heft 28.
- /138/ SAKER, I. & JORDAN, H. (1977): Zu hydrogeologischen Eigenschaften der Verwitterungszonen erzgebirgischer Gneise. - Zeitschrift für Angewandte Geologie. 23; 12, Akademie-Verlag, Berlin, Seiten 606-611
- /139/ SCHATTEN, A. (1996): Nasse Deposition in Österreich - Zeitreihenanalysen und Modellbildung. - Online, http://medusa.ifs.tuwien.ac.at/~aschatt/pubs/da/da_pdf.zip Accessed 05 Mai 2001
- /140/ SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. (1991): Lehrbuch der Bodenkunde. - Enke-Verlag, Stuttgart
- /141/ SCHIFFNER, C. & WEIDIG, M. (1912): Radioaktive Wässer in Sachsen. - Verlag von CRAZ & GERLACH (JOH. STETTENER), Freiberg.
- /142/ SCHIRNER, T. (1995): Ausgewählte Mineral- und Thermalwässer in Sachsen - Untersuchungen zur Geologie, Tektonik und Genese.- unveröffentlichte . Diplomarbeit, Bergakademie Freiberg
- /143/ SCHÖNENBERG, R. & NEUGEBAUER, J. (1987): Einführung in die Geologie Mitteleuropas. - 5. neubearbeitete Auflage, Rombach Wissenschaft, Freiburg
- /144/ SCHÖTTLER, U. (1995): Schadstoffe im Wasser - Band 3: Verhalten von Schadstoffen im Untergrund bei der Infiltration von Oberflächenwasser am Beispiel des Untersuchungsgebietes "Insel Hengsen" im Ruhrtal bei Schwerte. - DFG, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, Tokyo
- /145/ SCHRÄBER, D. (1968): Zur Kenntnis der Sole im Zwickau-Oelsnitzer Steinkohlerevier. - Zeitschrift für Angewandte Geologie. 14; 8, Akademie-Verlag, Berlin, Seiten 431-439

- /146/ SCHUBERT, V. (1999): Rauschen und Korrelationsanalyse - Autokorrelationsfunktion. - Online, <http://cc.uni-paderborn.de/arbeitsgebiete/messtech/autokor/theorie/korrelat.html> Accessed 12 April 2001
- /147/ SEIFERT, Th. & BAUMANN, L. (1994): On the metallogeny of the Central Erzgebirge Anticlinal Area (Marienberg District), Saxony, Germany. - Monograph Series on Mineral Deposits 31; Seiten 169 - 190; Gebrüder Borntraeger, Berlin - Stuttgart
- /148/ SEIFERT, Th. (1994): Metallogenie des Lagerstättendistriktes Marienberg (Mittleres Erzgebirge). - Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, Institut für Mineralogie, Geochemie und Lagerstättenkunde, Freiberg
- /149/ SEIM, R. (1987): Minerale : sammeln und bestimmen. - 2., überarbeitet und neugestaltete Auflage, Urania-Verlag, Leipzig, Jena, Berlin
- /150/ SELTMANN, R.; KÄMPF, H. & MÖLLER, P. (1994) Metallogeny of collisional orogens focussed on the Erzgebirge and comparable metallogenic settings. - proceedings of the IAGOD Erzgebirge Meeting, Geyer June 4-6, 1993 published by Czech Geological Survey, Prague 1994
- /151/ SIEHL, A. (Hrsg.) (1996): Umweltradioaktivität. - Ernst und Sohn Verlag für Architektur und technische Wissenschaften GmbH, Berlin
- /152/ SIGG, L. & STUMM, W. (1994): Aquatische Chemie: eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. - 3. vollständig überarbeitete und erweiterte Auflage, Verlag der Fachvereine: Zürich, Teubner B.G. Verlagsgesellschaft mbH: Stuttgart
- /153/ SPERLING, B. & MERKEL, B. (1992): Modellierung geogener Grundwasserbeschaffenheit am Beispiel des fränkischen Keupers. - Anwendung hydrogeochemischer Modelle. - (Schriftenreihe des Deutschen Verbandes fuer Wasserwirtschaft und Kulturbau : 100) / Deutscher Verband fuer Wasserwirtschaft und Kulturbau - Hamburg (u.a.) (DEU) : Parey i. Komm., Seite 201 - 320
- /154/ SPRINK, R. (Hrsg.) (1980): Tourist Reisehandbuch: Erzgebirge. - Vogtland. - 3. Auflage, VEB Tourist Verlag Berlin - Leipzig
- /155/ SPSS (1995): SPSS für Windows. - Release 6.1.2, SPSS Inc.
- /156/ STAUFFER, R. E. (1990): Alkalinities of Maine lakes: Are they really changing?. - Limnology and oceanography 35 (6) 1990, Seiten 1238 - 1257, American Society of Limnology and Oceanography, Waco (Texas), USA
- /157/ STIEGHORST, M. (1987): Zur Ausweisung von regionalen Grundwasserschonbereichen in der Region Mittlerer Oberrhein. - Arbeitsmaterialien der Akademie für Raumforschung und Landeplanung, Band 128 (1987) Seiten 155-161
- /158/ STOBER, I. & BUCHER, K. (2000): Herkunft der Salinität in Tiefenwässern des Grundgebirges - unter besonderer Berücksichtigung der Kristallinwässer des Schwarzwaldes. - Grundwasser 3 (2000), Seiten 125 - 137, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg

- /159/ STRÄTZ, H. & UDLUFT, P. (1994): Mineralquellen des unterfränkischen Zechsteins zwischen Bad Kissingen und Bad Königshofen (Exkursion B1 am 7. und Exkursion B2 am 8. April 1994). - in: Jahresberichte und Mitteilungen des Oberrheinischen Geologischen Vereines, Band 76 (1994) Seiten 53 - 66
- /160/ STREIT, B. (1994): Lexikon Ökotoxilogie. - 2. aktualisierte und erweiterte Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo
- /161/ STUMM, A. et al. (1998): Origin of the high concentration of chloride in the mineral waters in the region 'Vogtland'. - in Hard Rock Hydrogeology of the Bohemian Massif (3rd International Workshop Windischeschenbach, Germany, October 1998). - (Münchner geologische Hefte. Reihe B: Angewandte Geologie : 8), Institut für Allgemeine und Angewandte Geologie, Universität München, München, Seite 171 - 175
- /162/ STUMM, A. (1993): "Komplexe hydrogeologische Untersuchungen im Einzugsgebiet der Mineralquellen des Staatsbades Bad Brambach". - unveröffentlichte Diplomarbeit, TU Bergakademie Freiberg - Institut für Geologie
- /163/ SZYMCZAK, P.; ABRAHAM, T. & MAUDER, S. (1992): Ergebnisbericht Pumpversuchsauswertung für die Obere Grenzquelle. - unveröffentlichter Bericht des Instituts für Geologie der TU Bergakademie Freiberg
- /164/ TICHOMIROVA, M. (1994): Praktikum und Kompaktkurs Stabile Isotope. - unveröffentlichtes Begleitmaterial, Freiberg, TU Bergakademie Freiberg - Institut für Mineralogie, Geochemie und Lagerstättenkunde
- /165/ VILLALOBOS, M. (2000): Carbonate adsorption behavior on alpha-iron oxyhydroxide (Goethite): An equilibrium study. - Dissertation, Stanford University, UMI
- /166/ VOGELGSANG, A. et al. (1996: Hydrogeochemische Prozesse in Braunkohlentagebaukippen Mitteldeutschlands. - Umweltforschungszentrum Halle-Leipzig GmbH, Sektion Hydrogeologie, in MERKEL (Hrsg.) (1996): Grundwasser und Rohstoffgewinnung (Vortrags- und Posterkurzfassungen der Tagung der Fachsektion Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft Freiberg / Sachsen Mai 1996). - Sven von Loga Verlag, Köln, Seiten 499 - 504
- /167/ VOIGT, H.-J. (1988): Hydrogeochemie: Einführung in die Beschaffenheitsentwicklung des Grundwassers. 1.Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie. Leipzig
- /168/ VOLLSTÄDT, H. et al. (1980): Einheimische Minerale. - 6. überarbeitete Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig
- /169/ Von ECKSTÄDT, V. (1913): Nr. 104 Verordnung, die Feststellung der Quelle von Warmbad bei Wolkenstein als Heilquelle und des Schutzbereiches dieser Quelle betreffend vom 4. Dezember 1913. - aus "Gesetz- und Verordnungsblatt für das Königreich Sachsen - 9. Stück vom Jahre 1913 -, Dresden

- /170/ Von STORCH, K. et al. (1996): Mineral- und Heilwässer in Sachsen - Eine isopenalytische Charakterisierung. - Bericht der Sektion Hydrogeologie, Umweltforschungszentrum Halle-Leipzig GmbH
- /171/ Von STORCH, K. (1998): Herkunft der balneologisch wertbestimmenden Eigenschaften in saechsischen Mineral- und Thermalwässern. - Dissertation, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Universität Leipzig
- /172/ WEINLICH, F.H. (1989): Geochemie und Genese des Stickstoffs in den vogtländisch - ergebirgischen Quellgasen.- Z. angewandte. Geol. Bd. 35, H. 5, S. 129 - 135, Leipzig
- /173/ WINTER, H. et al. (1994): Elektrische Leitfähigkeit der kristalline Erdkruste - Ergebnisse aus der kontinentale Tiefbohrung. - Part II. - B 58 in: KTB-Report 94 - 2
- /174/ Zentrales Geologisches Institut (Hrsg.) (1968): Grundriß der Geologie der Deutschen Demokratischen Republik - Geologische Entwicklung des Gesamtgebietes. - Band 1, Akademie - Verlag Berlin
- /175/ ZOUBEK, V.; HOTH, K. & LORENZ, W. (1990): Geologická Mapa ČSSR - Mapa předčtvrtohorních útvarů 1:200 000, List Karlovy Vary - Plauen.- Ústřední ústav geologický, Prag, 1990 □

7. Anlagen

Anlage A

Für die Zeitreihenanalyse verwendete Analysedaten:

Datum	Ca ²⁺ [mg/l]	Fe ²⁺ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	HCO ₃ ⁻ [mg/l]
04.01.71			74,7		
19.01.71			74,5	265	863
04.03.71			67,4	246	850
06.04.71			67,4	235	850
12.04.71			70,9		
13.07.71			82,2		
22.07.71			71	263	836
12.08.71			81,6	261	885
27.09.71			81,7	274	898
03.10.71			71		860
11.10.71					
01.11.71			78	279	873
15.11.71			81,6	274	860
01.12.71			78,1	258	885
17.01.72			78,1	259	842
07.02.72			78,7		
22.02.72			78,1	263	855
25.02.72			78	254	855
12.04.72			71	250	810
17.05.72			71	254	825
08.06.72			75	265	816
22.06.72			71	238	818
11.07.72			56,7		
18.07.72			71	252	835
16.08.72					
28.08.72			56,7		
12.09.72			81,6	248	800
26.09.72			71	256	860
31.10.72			81,6	242	850
08.11.72			74,5	223	787
17.12.72			85	223	866
03.01.73			74,5	239	848
08.01.73			76,6		
23.01.73			85	239	856
22.02.73				253	836
22.03.73			67,5	230	854
03.04.73			71,6		
24.04.73			71	234	812
01.06.73			71	237	830
25.06.73			78	244	855
20.07.73			81,7	242	873
31.07.73			75,2		
16.08.73			71	264	865
20.09.73			78,1	259	896
02.10.73			75,2		
23.10.73			85,3	245	860
20.11.73			81,6	246	835
07.12.73			85,3	241	836
15.01.74			74,5	242	854
14.02.74	143,6	6,4	78,1		788
23.04.74		8,36		231	835
28.05.74	142	8,2	88,8	237	849
27.06.74	139,5	7,45	85,2	230	818
11.07.74	140	7,7	78,1	221	841

22.08.74	150	6,75	88,8	225	817
26.09.74	146	8	78,1	251	830
29.10.74	141	8	71		769
26.11.74	141,5	8,25	71	235	786
12.12.74	138,5	6,36	67,5		750
06.01.75	139	7,54	71	228	756
14.01.75	140,5	6,19	71	229	763
28.01.75	144	8,31	75	229	781
11.02.75	145	8,1	71	230	793
25.02.75	148	9,6	78,2	247	811
11.03.75	150	8,9	81,6	242	815
25.03.75	147	8,4	81,5	231	805
08.04.75	146	9,65	74,6	244	824
24.04.75	149	10,8	78	248	750
06.05.75	150	10,5	78	241	800
13.06.75	152,4	9,93	79,8	256	860
17.06.75	169	9,7	81,7	262	840
01.07.75	150	9,63	78	248	848
15.07.75	148	10,05	78	248	810
29.07.75	157	9,8	78	253	816
12.08.75	155	10,9	81,7	264	880
26.08.75		6,3	71	242	843
09.09.75	163	10,3	78	250	855
25.09.75	147	10,25	81,7	253	855
09.10.75	152	11,15	81,7	253	805
23.10.75	149,5	10	78,7	260	848
04.11.75	156,5	10,85	78,7	254	843
20.11.75	155,5	11,15	82,4	257	847
04.12.75	158,5	11,7	78,9	247	830
20.01.76	141,5	8,38	68,2	226	780
03.02.76	144	8,6	68,1	236	800
17.02.76	146,5	8,7	71,7	235	780
02.03.76	164,5	9	75,4	231	805
18.03.76	147,5	10,35	75,3	255	825
01.04.76	159	10,9	78,9	252	798
13.04.76	153	9,82	82,5	254	800
27.04.76	161	9,93	82,5	253	825
11.05.76	150	10,75	78,1	258	805
25.05.76	150	11,7	74,5	262	835
10.06.76	153	10,7	78	257	835
22.02.77	145		71	241,9	800
08.03.77	138	10,4	71	247	818
22.03.77		8,93	64	249	810
04.04.77	163	9,55	71,6	252	817
26.04.77	142	9,8	75,4	259	835
10.05.77	143,5	9,8	71,8	255	843
11.05.77	144,5	8,05	83,89	254,6	855,1
26.05.77	142,5	10,6	75,3	258	810
07.06.77	149	11,7	71,4	251	855
28.06.77	138	9,65	71,4	244	805
12.07.77	150,5	9,9	68,2	249	835
26.07.77	144,5	11,2	75,4	246	842
09.08.77	155	10,3	75,2	262	849
23.08.77	152	11,85	71,8	246	860
08.09.77	154,5	11,25	75,2	239	850
19.09.77	149	10,8	65	252	830
04.10.77	159	11,5	76	249	855
25.10.77	157	11,35	65,2	252	855
22.11.77	143	10,5	79,5	229	830
20.12.77	145	10,8	79,5	246	872
17.01.78	151,5	10,5	76	240	848
21.02.78	146,5	11	79,5	248	866
21.03.78	149	10,25	72,5	241	843
11.04.78	149	9,7	76	246	860
25.05.78	144	9,9	75,9	241	830
20.06.78	159	10,85	79,5	260	879
18.07.78	146,5	10,9	72,5	255	892
29.08.78	149,5	10,6	72,5	260	873
26.09.78	152,5	11,8	82,5	250	885
17.10.78	142,5	11,7	72,5	250	850
21.11.78	151	10,5	83	260	855
01.12.78	158,5	12,25	76	269	885
13.02.79	143,5	10,6	75,6	274	835
13.03.79		8,16	55	225	763

27.03.79	143	8,33	71	230	
10.04.79	143,5	10	74,5	254	810
24.04.79	152	10,6	78,1	248	824
08.05.79	153	11,1	85,2	256,1	855
22.05.79	153	10,6	85,3	262	865
07.06.79	157	11,1	85,2	271	860
19.06.79	155	10,8	78	269	871
03.07.79	156,5	11,6	78	270	896
17.07.79	161	11,1	78	268	865
31.07.79	156	10,4	71	277	860
11.09.79	150	10,4	71	279	842
23.10.79	154	10,1	78,4	263	840
25.11.79	152	11	71		836
29.11.79	156	12,1	78,1	269	830
15.01.80	146	10,4	74,8	254	835
19.01.80	152,5	11,2	78	260	835
12.02.80	143	8,6	56,7	217	690
26.02.80	150	11	71	251	805
11.03.80	154	12,1	67,4	255	805
25.03.80	150	11,15	71	254	830
08.04.80	149	10,4	60,4	247	812
22.04.80	154	10,8	74,7	252	825
05.05.80	148	9,5	67,5	241	780
20.05.80	147	11,15	74,5	251	805
03.06.80	146	12,3	71	234	835
17.06.80	146	10,7	74,5	226	848
01.07.80	146	11,75	71,6	255	848
15.07.80	149,5	11,14	64,6	255	848
29.07.80	150,8	10,38	68,1	248	824
12.08.80	150	12,7	71,7	262	812
26.08.80	149	13,2	71,8	264	823
09.09.80	154,5	12,3	75,4	266	843
23.09.80	153	10,9	78,9	262	854
14.10.80	152	9,8	78,8	267	848
04.11.80	152	11,2	75,3	258	842
18.11.80	151	12,5	71,7	258	840
02.12.80	150	11,2	75,1	268	755
21.01.81	151	10,8	71,7	256	816
03.02.81	153	10,9	71,7	264	830
24.02.81	147	11,2	68,2	254	805
10.03.81	149,5	11,2	71,6	243	800
26.03.81	153	10,7	71,6	244	794
07.04.81	147	10,7	71,6	240	794
21.04.81	149	12,1	64,5	234	810
05.05.81	148	12,3	64,5	249	805
21.05.81	143	12,5	64	248	810
02.06.81	143	10,9	64	249	800
16.06.81	149	12,65	64	239	824
30.06.81	145	12,4	57		800
14.07.81	150	11,2	64	239	800
11.08.81	143	12,7	64	246	793
25.08.81	144	11,7	67,5	254	787
08.09.81	146	13,6	71	254	800
22.09.81	147	10,95	71	244	800
06.10.81	145	11,15	74,5	260	786
20.10.81	138,5	11,1	67,5	238	775
03.11.81	140	10,6		226	773
17.11.81	133	10,6	60,4	230	780
01.12.81	138	12,05	71	234	789
19.01.82	142	11,15	63,9	253	780
02.02.82	142	11,2	67,4	234	793
16.02.82	139	11,2	71	244	793
02.03.82	143	12,15	71	246	800
16.03.82	138	12,05	67,5	240	789
30.03.82	136,5	12,2	71	245	793
13.04.82	139	12,7	71	236	789
27.04.82	142	12,4	74,5	236	793
11.05.82	145	12	71	227	793
25.05.82	142	11,75	67,5	264	793
22.06.82	140	11,7	74,5	252	842
06.07.82	142	11,9	71	256	806
20.07.82	144	12,55	74,5	261	840
03.08.82	140	11,9	74,5	266	830
17.08.82	137	11,16	70,4	267	805
31.08.82	146	12	74	268	800

14.09.82	146	11,6	84,5	277	800
28.09.82	148	12,2	84,5	271	805
26.10.82	148	12,3	88,5	272	830
09.11.82	148	11,8	84,6	277	830
23.11.82	160	12,45	81	276	850
12.12.82	143,5	12,45	81	266	825
25.01.83	143	11,8	75	256	806
08.02.83	149,5	12,4	70,3	252	799
22.02.83	147	12,8	70,3	256	794
10.03.83	141	11,7	70,3	258	806
29.03.83	140	11,3	59,6	252	805
26.04.83	142	11,3	66,8	256	800
10.05.83	150	12	66,8	268	823
26.05.83	146	11,9	66,8	251	823
07.06.83	148	12,1	80,8	261	837
21.06.83	147,5	11,95	74	265	837
05.07.83	150	11,65	77,3	268	841
04.08.83	153	11,7	77,3	270	855
16.08.83	143	11,65	81	252	841
30.08.83	146	12,2	84,5	276	849
20.09.83	146,5	11,7	81	267	866
04.10.83	149,5	11,5	74	272	860
18.10.83	151	12	70,4	272	860
01.11.83	148	11,6	84,5	271	873
15.11.83	148,5	12,5	78,8	280	866
29.11.83	151	12,3	82,4		879
31.01.84	142,4	11,3	78,9	260	842
14.02.84		11,91	75,4	246	805
28.02.84	141	11,8	78,9	266	830
20.03.84	151	11,3	82,3	251	810
03.04.84	146	11,6	78,8	244	810
17.04.84	148	11,9	68,3	248	805
08.05.84	146	12,45	64,2	267	817
22.05.84	151,5	12,55	68,2	258	830
05.06.84	152	13,15	75,5	267	817
21.06.84	152	13,1	64	233	812
03.07.84	152	12,8	68,2	269	842
19.07.84	155	13	61		835
31.07.84	156	13,3	78	244	855
14.08.84	148	13,3	83,1	258	850
28.08.84	153	12,5	76	263	842
11.09.84	169	12,8	78,2	272	842
25.09.84	144	12,7	72,5	260	830
09.10.84	150	12,8	68,9	259	830
23.10.84	151	13,5	76	260	830
06.11.84	151	13,05	68,8	260	830
20.11.84	149	13,3	69	263	816
06.12.84	147	12,77	69	251	824
16.10.85	148,4	11,76	85,13	279,9	878,7
02.02.86	156	13	69,3	261	854
21.08.86	150,4	12,3	74,6	255	866
02.09.86	150,4	13,7	71	257	854
16.09.86	148	12,4	71	264	854
30.09.86	143,6	12,3	71	259	848
16.10.86	150	13,2	67,5	274	842
28.10.86	154	12,6	74,5	260	842
13.11.86	144	12,4	71	254	836
25.11.86	147,2	12,6	67,5	249	842
09.12.86	144,8	15,5	74,6	253	848
22.01.87	146	14,23	63,9	251	823
03.02.87	146,4	13,3	78,1	252	848
17.02.87	148,8	12,2	71	254	836
05.03.87	144,4	12,4	71	252	836
17.03.87	146	13,17	71	261	836
31.03.87	142	12,1	67,5	240	805
26.05.87	145,2	13,3	71	259	836
11.06.87	148,8	12,6	71	255	848
23.06.87	146,8	13,1	67,5	252	842
21.07.87	147,6	13,4	67,5	236	848
04.08.87	143,6	12,4	71	261	860
25.08.87	148	13,1	71	264	860
08.09.87	148	13,4	63,9	257	854
22.09.87	139,6	13,8	71	266	854
06.10.87	148,4	13,4	71	271	854
20.10.87	144,8	13,4	71	272	848
03.11.87	146,8	12,6	71	265	860

12.01.88	147,2	12,7	71	259	848
26.01.88	146	12,8	74,6	249	842
09.02.88	142,8	12,4	74,6	260	836
23.02.88	145,6	12,4	60,4	247	836
08.03.88	147,2	13	74,6	245	842
22.03.88	142,8	13,8	67,5	269	854
05.04.88	143,6	12,3	63,9	247	824
19.04.88	147,6	12,9	74,6	246	836
03.05.88	150,8	13,8	71	260	842
11.05.88	144,8	13,6	71	252	860
02.06.88	148,8	14,3	71	268	866
14.06.88	144	13,8	67,5	277	854
28.06.88	146	13,6	71	260	860
12.07.88	142	13,3	67,5	266	866
09.08.88	142,4	13,4	85,2	272	872
23.08.88	144	13	71	253	872
06.09.88	144	13,6	88,8	280	872
20.09.88	138,8	13,3	81,7	274	878
04.10.88	141,6	13,6	85,2	274	866
18.10.88	150	14,1	81,7	267	884
01.11.88	148,8	14,4	74,6	277	866
15.11.88	145,2	13,1	71	274	866
13.12.88	142	15,12	67,5	256	860
12.01.89	140	13,34	71	252	842
24.01.89	144	12,9	71	265	854
09.02.89	139	13,2	71	256	860
21.02.89	134	14	63,9	253	854
07.03.89	138	12,3	71	253	845
21.03.89	139	13,4	63,9	261	848
04.04.89	148	14,5	78,1	247	872
18.04.89	146	13,3	81,7	262	978
04.05.89	138	13,6	63,9	249	854
16.05.89	151	13,4	71	240	866
30.05.89	144	13,3	71	269	872
13.06.89	142	12,8	74,6	264	878
27.06.89	142	12,8	71	270	866
13.07.89	142,4	14,1	74,6	268	872
25.07.89	146	13,5	71	269	878
08.08.89	135,6	12,3	78,1	271	878
22.08.89	145,2	13	78,1	272	878
19.09.89	146	13,5	81,7	265	878
03.10.89	142,4	13,8	71	278	866
17.10.89	146	13,2	78,1	256	860
31.10.89	144	13,9	78,1	261	860
14.11.89	144,4	12,8	78,1	276	854
28.11.89	146	14,3	85,2	257	860
12.12.89	148	13,7	85,2	266	872
09.01.90	146,4	12,7	74,6	269	848
23.01.90	144,8	12,1	81,7	269	872
06.02.90	146,4	13,8	78,1	271	860
20.02.90	146,8	13,5	78,1	251	860
06.03.90	147,2	12,6	74,6	247	854
20.03.90	147,2	13,4	78,1	258	848
03.04.90	144,8	13,1	74,55	260	878
19.04.90	144,8	13,4	81,7	270	878
03.05.90	142,4	13,5	78,1	265	878
15.05.90	144	13,4	78,1	282	854
29.05.90	149	12,9	78,1	282	878
12.06.90	148	13,6	85,2	266	878
26.06.90	147,6	13,5	85,2	270	885
10.07.90	148	12,8	85,2	268	878
24.07.90	150	14	78,1	281	897
07.08.90	149	12,3	71	277	903
21.08.90	146	12,5	81,7	259	903
06.09.90	146	12,5	78,1	273	897
18.09.90	146	13,3	67,5	282	878
02.10.90	149,6	13,4	81,7	284	891
16.10.90	145	13,5	78,1	266	903
30.10.90	142	14,2	78,1	256	878
13.11.90	146	13,5	71	267	866
27.11.90	144	12,5	71	268	848

Anlage B

Weitere in der Arbeit verwendete Analysedaten:

Jahr	Li ⁺ [mg/l]	Na ⁺ [mg/l]	K ⁺ [mg/l]	NH ₄ ⁺ [mg/l]	Mg ²⁺ [mg/l]	Ca ²⁺ [mg/l]	Sr ²⁺ [mg/l]	Fe ²⁺ [mg/l]	F ⁻ [mg/l]	Cl ⁻ [mg/l]	Br ⁻ [mg/l]	SO ₄ ²⁻ [mg/l]	HCO ₃ ⁻ [mg/l]
1911	0,492	242,9	31,64	0,72	30,89	183,9	10,81	12,21		81,32	0,142	234,8	1020
1938	0,47	214,39	31,84	1	37,03	172,27	10,86	17,03		109,79	0,15	106,27	1063,11
1954		310,9	15,46		32,23	179		16,75		89,55		283,7	1030
1957	0,943	232,4	9,936	1,065	34,82	171,2	2,126	11,44		82,87	0,067	268,9	894,7
1968	0,543	235,2	10,16	0,5401	29,3	164,3	0,2045	8,15	1	72,24	0,0086	244,3	865,5
1977	0,478	246,1	10,11	0,3704	30,39	144,5	1,474	8,049	1,256	83,89	0,4006	254,6	855,1
1985	0,6	268,1	8,184		28,83	148,4	16,41	11,76	1,188	85,13	1,068	279,9	878,7
1992	0,46	270	8,2		28,3	145	0,43	12,3	1,09	83,8	0,22	259	865
1994		281	9,7		28			10,8	1,3	90		278	895
2000		201	9,2		25,8	165		5,5	1	85		222	815