

Nachweis von Carbonatausfällungen im Boden mit Hilfe von Isotopenuntersuchungen

Von Jürgen Hoppe, Broder Merkel,
Lorenz Eichinger und Michael Hofmann*

Auf Grund erhöhter CO_2 -Partialdrücke im Bodengas während des Sommers kommt es im oberen Bereich des Bodens zu einer verstärkten Carbonatlösung durch das Boden- und Sickerwasser und im tieferen Bereich der ungesättigten Zone entsprechend den niedrigen Partialdrücken wieder zu Carbonatausfällungen. Der Nachweis dieser rezenten Carbonatausfällungen konnte in einer insgesamt carbonatischen Gesteinsmatrix mit Hilfe von Isotopengehaltsbestimmungen geführt werden. Weitere Hinweise liefern thermodynamische Modellrechnungen, die für Sickerwasseranalysen aus verschiedenen Entnahmetiefen durchgeführt wurden.

1 Problemstellung

Im Bereich von carbonatischen Untergrundmaterialien werden die natürlichen Wasserinhaltsstoffe durch die anorganischen Carbonatspecies und den CO_2 -Partialdruck des Bodengases dominiert. Der CO_2 -Partialdruck ist eine Funktion von Temperatur und mikrobieller Aktivität. Erhöhte Temperaturen und große mikrobielle Aktivitäten im Sommer führen zu einer verstärkten Carbonatlösung im oberen Bereich des Bodens. Mit zunehmender Tiefe kommt das Sickerwasser zunehmend ins Ungleichgewicht mit dem CO_2 -Partialdruck des Bodengases, was zu einer Übersättigung hinsichtlich Carbonat führt. Da bekannt ist, daß übersättigte Lösungen auch über längere Zeit unter bestimmten Randbedingungen stabil sein können, war es Ziel der vorliegenden Untersuchungen zu zeigen, ob es in tieferen Bereichen der ungesättigten Zone zu Carbonatausfällungen kommt. Eine besondere Schwierigkeit bestand darin, daß die gesamte ungesättigte Zone des Untersuchungsgebietes (Münchener Schotterebene) aus carbonatischen Gestein aufgebaut ist und somit zwischen geogenem Gesteinskörper und rezent gebildetem Carbonat unterschieden werden mußte. Aus diesem Grund wurden Isotope zum Nachweis der Carbonatausfällungen eingesetzt.

Im Bereich der Münchener Schotterebene sind Carbonatausfällungen seit langem unter dem Begriff „Nagelfluh“ bekannt, wurden aber überwiegend als nicht rezente Bildungen verstanden. Ihre Entstehung wurde in die Phase der Schotterschüttungen eingeordnet. Der Nagelfluh ist als Ver kittungszone des anstehenden Schotters zu verstehen, wobei der Verhärtungsgrad ein beträchtliches Maß annehmen kann. Lokale Mächtigkeiten von bis zu 30 m werden beobachtet, können allerdings auf kurze Distanz rasch abklingen [1]. Bevorzugte Nagelfluhbildung findet z. B. unter kalkreichen Moränen statt, wo der eingetragene Niederschlag die Moräne entkalkt. Das Wasser wird aufgehärtet, der Kalk im tieferen Niveau wieder ausgefällt und dabei die Gerölle zu Nagelfluh verkittet [2]. Eine weitere bevorzugte Bildungssituation stellen Talränder dar, wo durch

Identification of recent calcite precipitation in soil with the help of isotope investigations. Due to increasing CO_2 -partial pressure in soil gas during summer time an increasing amount of calcite is dissolved in seepage water in the upper soil area. According to lower partial pressure in deeper soil layers calcite precipitation can occur. Recent calcite precipitation could be shown in the entire calcite environment with the help of isotopes. More information are given by thermodynamical model calculations, which were done for seepage water withdrawn from different depths.

den seitlichen Kontakt der ungesättigten Zone zur Atmosphäre der CO_2 -Partialdruck erniedrigt wird [3].

Charakteristisches Merkmal des Nagelfluhs ist der rasche Wechsel der Mächtigkeiten und seine Inhomogenität. Als Gestein ist der Nagelfluh aufgrund seiner Zementation als wasserstauend anzusehen. In seiner Gesamtheit ist aber eine Wasserwegsamkeit wegen seiner Klüftigkeit und auf Grund seiner Inhomogenität vorhanden.

2 Untersuchungen am Sickerwasser

Zur Klärung der Fragestellung wurden Untersuchungen des Sickerwassers und der Feststoffsubstanz vorgenommen. Zur Untersuchung des Sickerwassers in verschiedenen Tiefen stand der begehbare Schachtbrunnen in München-Großhadern am Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der TU München [4] zur Verfügung. Hier wird seit 1982 kontinuierlich Sickerwasser aus Tiefen zwischen 0,2 und 9 Metern gewonnen und analysiert. Daneben wird eine Reihe physiko-chemischer Parameter automatisch registriert und ausgewertet.

Abb. 1 zeigt die jahreszeitliche Variation der Boden-Temperatur (November 84 bis Oktober 85) über die Tiefe von -900 bis 0 cm als dreidimensionale Darstellung. Abb. 2 zeigt für den gleichen zeitlichen und räumlichen Ausschnitt die Gehalte an CO_2 im Bodengas. Die Variationsbreite des CO_2 -Partialdrucks reicht im oberen Bereich des Bodens von 0,05 bis über 3 Vol.-% und macht deutlich, wie groß auch der Variationsbereich der Calcitlösungskapazität im Verlauf eines Jahres ist.

Aber auch wenn die jahreszeitliche Variation außer acht gelassen wird, ergibt sich eine tiefenspezifische Abhängigkeit. Dies zeigt die Tab. 1, in der alle gemessenen pH-Werte, Calcium-, Magnesium- und Hydrogencarbonatgehalte über einen Zeitraum von 4 Jahren als Mittelwerte je Entnahmetiefe aufgelistet sind.

Dabei zeigen sich Maxima des Hydrogencarbonats in 50 und 600 cm Tiefe, sowie Minima in 20 und 900 cm. Calcium erreicht in 20 und 50 cm die höchsten Konzentrationen, bleibt dann über einen weiten Bereich quasi stabil und nimmt ab 600 cm deutlich ab. Das Magnesium dagegen zeigt eine ständige Zunahme nach unten, die allerdings in einer Tiefe von 350 cm bereits ihr Maximum erreicht.

Mit dem geochemischen Modell PHREEQE [5], das am Institut für Wasserchemie 1983 auf IBM-PC/XT adaptiert wurde,

* Dipl.-Geol. J. Hoppe, Dr. B. Merkel, Dipl.-Geol. M. Hofmann, Institut für Wasserchemie und Chemische Balneologie der Technischen Universität, Marchioninstraße 17, D-8000 München 70 und Dr. L. Eichinger, Hydroisotop GmbH, Birkenstraße 7a, D-8053 Attenkirchen

Tab. 1. Mittelwerte von pH-Wert, Mg, Ca und HCO₃ im Sickerwasser in verschiedenen Tiefen. N gleich Anzahl der Messungen

Tiefe (dm)	pH	Mg (mg/l)	Ca (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	N
	8,05	14,8	61,0	248,7	902
2	8,07	9,1	68,6	250,3	69
5	8,08	11,4	68,5	260,6	94
10	8,07	11,7	60,4	235,0	148
20	8,05	14,4	61,1	242,8	153
35	8,03	17,6	61,9	259,5	159
60	8,03	17,9	59,6	264,3	160
90	8,01	17,5	51,4	227,9	119

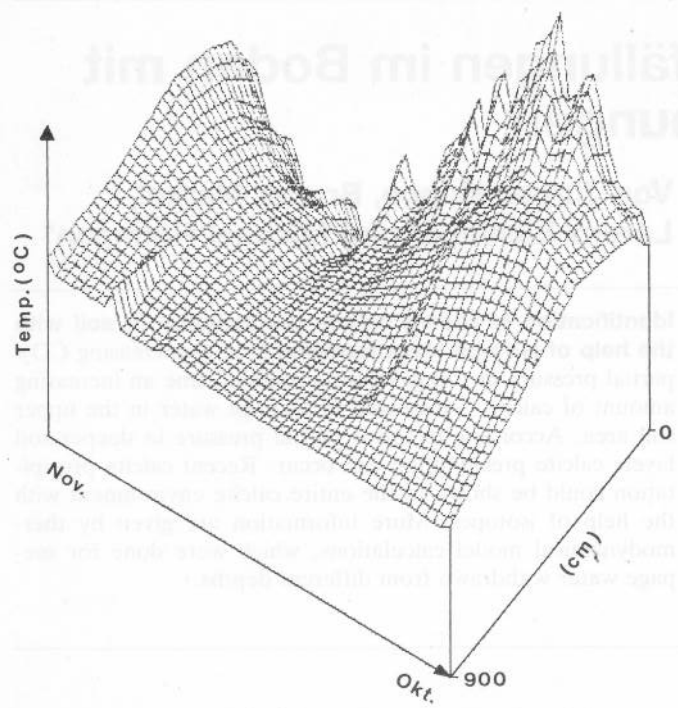


Abb. 1. Dreidimensionale Darstellung der Bodentemperatur als Funktion der Tiefe und der Zeit

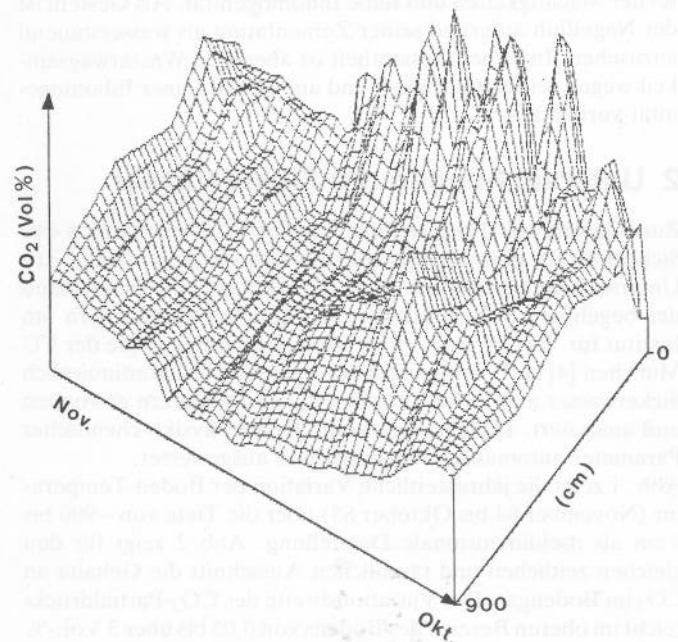


Abb. 2. Dreidimensionale Darstellung des CO₂-Partialdruckes als Funktion der Tiefe und der Zeit

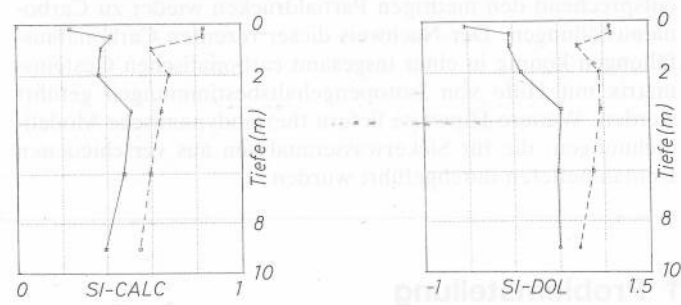


Abb. 3. Berechnete Sättigungsindizes dargestellt versus Tiefe für zwei Zeitpunkte (durchgezogene Linie: Januar; gestrichelte Linie: August)

Die Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden

- Das Sickerwasser ist hinsichtlich Calcium und Magnesium in der Regel deutlich übersättigt. Diese Übersättigung ist im Sommer deutlich größer als im Winter;
- Bezüglich Calcium variiert die Übersättigung zwischen 0,2 und 0,8 SI-Einheiten, während gegenüber Dolomit Sättigungsindizes von -0,5 bis 1,1 erreicht werden;
- Das Sickerwasser ist im Winter in 20 cm Tiefe gegenüber Dolomit untersättigt, in Tiefen von 50 und 100 cm im Gleichgewicht und erreicht mit einem SI-Wert von +0,5 in 350 cm Tiefe eine ab da konstante Übersättigung;
- Der Sättigungsindex gegenüber Calcium nimmt im Sommer ab 200 cm und im Winter ab 350 cm wieder deutlich ab. Dies ist ein Hinweis auf Carbonatausfällung in diesen Bereichen. Bei der Modellberechnung mit dem Programm PHREEQE werden alle relevanten Metallkomplexe berücksichtigt und ausgegeben. In der Tab. 2 sind für Calcium und Magnesium die Prozentanteile des freien Calciums und Magnesiums sowie die der 2 wichtigsten Komplexe (MeHCO₃^o, MeSO₄^o) aufgelistet.

Tab. 2. Vergleich der komplexierten Anteile von Calcium und Magnesium im Sickerwasser (SiWa) im Januar und August mit Grundwasserwerten in Prozentanteilen vom Gesamtgehalt (STD = Standardabweichung)

	SiWa Jan.	STD	SiWa Aug.	STD	Grundwasser	STD
CaHCO ₃ ^o	1,48	0,23	2,49	0,31	1,78	0,13
CaSO ₄ ^o	0,31	0,14	0,41	0,23	4,74	0,71
Ca unkomplexiert	97,45	0,48	95,95	0,65	93,64	0,55
MgHCO ₃ ^o	2,69	0,23	3,48	0,30	2,97	0,24
MgSO ₄ ^o	0,28	0,12	0,36	0,20	4,20	0,63
Mg unkomplexiert	96,60	0,35	95,44	0,52	93,15	0,46

wurden alle Sickerwasseranalysen aus dem 9 m tiefen Profil der ungesättigten Zone der Münchener Schotterebene [6] durchgerechnet. Abb. 3 zeigt die Sättigungsindizes bezüglich Calcit und Dolomit für Mittelwertanalysen aus dem Monat Januar und August. Der Sättigungsindex bezogen auf ein Mineral ist bekanntlich definiert als der dekadische Logarithmus des Quotienten aus dem Ionen-Aktivitätsprodukt und dem zugehörigen Löslichkeitsprodukt. Ein negatives Vorzeichen zeigt eine Untersättigung und ein positives Vorzeichen Übersättigung an. Ein Sättigungsindex von z. B. SI = +1 bedeutet demnach, daß das betreffende Wasser hinsichtlich des jeweiligen Minerals 10fach übersättigt ist.

Als Vergleichswerte wurde Grundwasserproben aus München-Harlaching gerechnet, die auf Grund höherer Sulfat-Gehalte eine größere Komplexierung durch den Sulfat-Komplex aufweisen. Eine selektive Betrachtung über die Tiefe zeigt beim CaHCO_3° einen deutlichen Rückgang ab 350 cm, beim MgHCO_3° ab 600 cm Tiefe (Abb. 4). Diese Abnahme der Komplexierung mit der Tiefe wirkt sich in einer Erhöhung des unkomplexierten Metallanteils aus, die wiederum die Ausfällung begünstigt. Bei den vorliegenden Berechnungen wurden allerdings nur anorganische Komplexe berücksichtigt. Unter Berücksichtigung organischer Komplexe dürfte die Bedeutung der Abnahme der Komplexbildung mit der Tiefe noch wesentlich deutlicher werden.

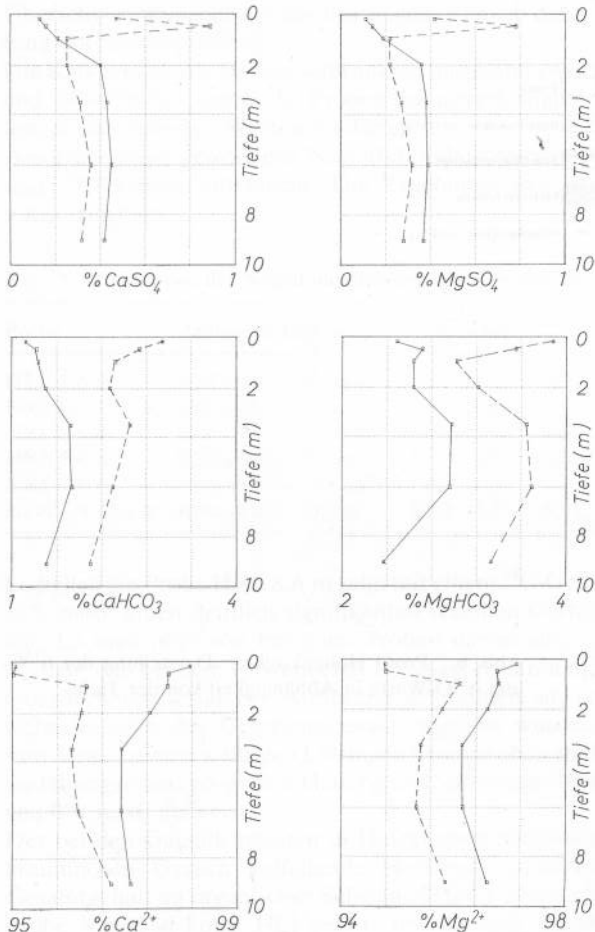


Abb. 4. Komplexierte und unkomplexierte Calcium- und Magnesiumgehalte (%) im Sickerwasser als Funktion der Tiefe (m)

3 Untersuchungen der Feststoffmatrix

Die besondere Problematik im vorliegenden Untersuchungsgebiet bestand darin, innerhalb einer völlig carbonatischen Umgebung zwischen geogenem Hintergrund (Carbonatschotter marinen Ursprungs) und während der geologischen Umlagerung bzw. rezent gebildeten Calcits unterscheiden zu können.

Als Methodik zur Lösung dieser Frage wurden die Gesteinsproben bzw. Gesteinsoberflächen auf die Gehalte der stabilen Isotope ^{13}C und ^{18}O sowie des radioaktiven Isotops ^{14}C untersucht. Während ^{13}C und ^{18}O im wesentlichen Hinweise auf die Genese bei der Carbonatausfällung geben, ist der radioaktive Zerfall des Kohlenstoffisotops ^{14}C mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren geeignet, eine relativ exakte Altersbestimmung durchzuführen.

Die Bestimmung der stabilen Isotope ^{13}C und ^{18}O und deren Beziehung zueinander läßt Aussagen über die Bildungsbedingungen bzw. -milieu zu; ferner läßt sich eine Abgrenzung zwischen marin und terrest gebildetem Kalk ziehen. Der Prozeß der Ausfällung muß sich an den C- und O-Isotopengehalten an der Gesteinsoberfläche widerspiegeln. Es wurde daher versucht, die oberflächlichen Schichten des Gesteins sowie des Kittmaterials zwischen den Körnern mechanisch und chemisch abzulösen und daran die C- und O-Isotopen-Gehalte zu bestimmen. Es zeigte sich an den Ergebnissen (Abb. 7), daß die Werte auf einer Mischungsstrecke liegen, deren einer Endpunkt das Primärmaterial mit Werten von etwa $\delta^{13}\text{C} = +1,0\text{‰}$ und $\delta^{18}\text{O} = -4,0\text{‰}$ und deren anderer Endpunkt das sekundär gefällte Material repräsentiert. Die Lage dieses Endpunkts kann aus den Analysen der Sickerwässer zu etwa -10‰ $\delta^{13}\text{C}$ und -10‰ $\delta^{18}\text{O}$ ermittelt werden (s. Anhang).

Es wurden drei Nagelfluhprofile systematisch aufgenommen [7]. Bei dem Profil „Höhenkirchen“ (Hö) handelt es sich um einen im Höhenkirchener Forst gelegenen, noch im Abbau befindlichen Steinbruch ca. 1,5 km westlich der Ortschaft Höhenkirchen. Das zweite Profil liegt am westlichen Ortsausgang von Holzkirchen (Hz), „Auf der Höh“, wobei es sich um die Ausschachtung eines Einfamilienhauses handelte. Geologisch befinden sich die Profile in den Altmoränen der Rißeiszeit in unmittelbarer Nähe zur Schotterebene. Die Freisinger Proben wurden ca. 5 km östlich von Freising in einer zur Schottergewinnung angelegten Grube am Gut Grünschwaige entnommen. Es handelt sich um unverfestigten Schotter (würmeiszeitlich).

Bei der Probenverarbeitung wurde versucht, durch verschiedene Säurezugaben und Säurekonzentrationen in einer speziellen Apparatur lediglich die Matrixoberfläche anzulösen und freiwerdendes CO_2 in NaOH zu absorbieren.

Der bei der Geländeaufnahme teilweise auffallend starke bituminöse Geruch ließ auf einen nicht unerheblichen Anteil organischen Kohlenstoffs schließen. Eine Probe wurde deshalb qualitativ auf die Kohlenwasserstoffe und quantitativ auf den ^{14}C -Gehalt untersucht.

Neben diesen drei Profilen wurde eine Reihe von Nagelfluhproben untersucht, die aus diversen Bohrungen in München-Harlaching und München-Großhadern zur Verfügung standen. Eine Übersicht über die Meßreihe im Profil Holzkirchen gibt Abb. 5. Dargestellt ist ein Verwitterungsprofil der bearbeiteten Nagelfluhbank und die gemessenen ^{13}C - und ^{18}O -Gehalte in Abhängigkeit von der Tiefe. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte schwanken zwi-

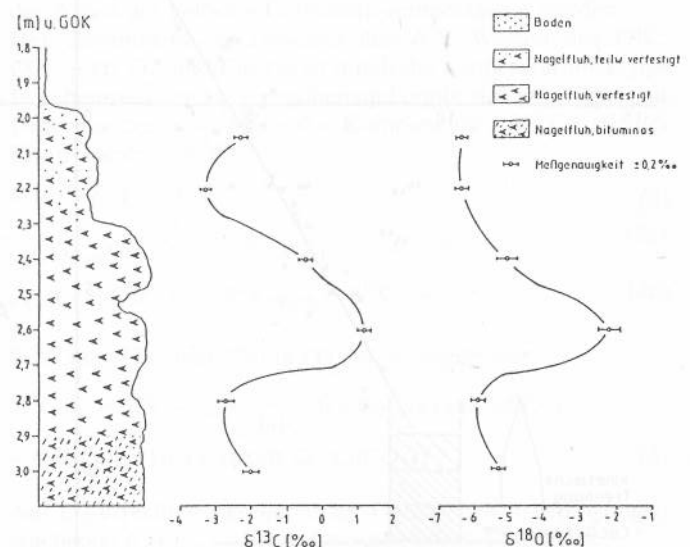


Abb. 5. Profil Holzkirchen: Darstellung der $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Abhängigkeit von der Tiefe

schen $-3,3$ und $+1,2\text{‰}$, die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen $-6,4$ und $-2,2\text{‰}$. Als Fehler ist die Standardabweichung der Einzelmessungen angegeben. Auffallend sind die recht schweren Meßwerte in einer Tiefe von $2,6$ m, was vermutlich auf fossilen Kalk zurückzuführen ist.

Eine zusammenfassende Darstellung der Ergebnisse des Profils Höhenkirchen zeigt die Abb. 6. Im $\delta^{13}\text{C}$ -Wert schwanken die Proben zwischen $-5,4$ und $+1,8\text{‰}$, im $\delta^{18}\text{O}$ -Wert zwischen $-7,7$ und $-3,9\text{‰}$. Im $\delta^{13}\text{C}$ -Gehalt läßt sich, abgesehen von Ausreißern, eine generelle Tendenz zu leichteren Werten mit zunehmender Tiefe verzeichnen. Fast parallel dazu verhält sich der Gehalt an ^{18}O . Die Proben Hö/N und Hö/S wurden in unmittelbarer Nähe des Profils entnommen, ihre Höhenlage entspricht etwa der in Abb. 6 verzeichneten.

Die Freisinger Proben variierten im ^{13}C -Gehalt zwischen $-10,0$ und $-2,0\text{‰}$, im ^{18}O -Gehalt zwischen $-9,5$ und $-5,4\text{‰}$. Der ^{14}C -Gehalt lag bei $35 \pm 5\%$ mod., was eindeutig auf rezentes Ausfällungsmaterial hinweist.

Die $\delta^{13}\text{C}$ -, $\delta^{18}\text{O}$ -Wertepaare von Almkalkproben (Abb. 7; AK) liegen deutlich außerhalb der Mischungstrecke der übrigen Werte. An einer dieser Proben wurde der ^{14}C -Gehalt zu 60% mod. bestimmt. Danach handelt es sich um relativ junge Carbonate mit einem Alter von kleiner 1300 Jahren. Die von den übrigen Carbonatproben abweichenden $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte können zwei Ursachen haben:

a) Es handelt sich um Carbonate, die aus Wässern mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten größer -5‰ gebildet wurden. Da die Grundwässer aus diesem Gebiet wesentlich niedrigere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen,

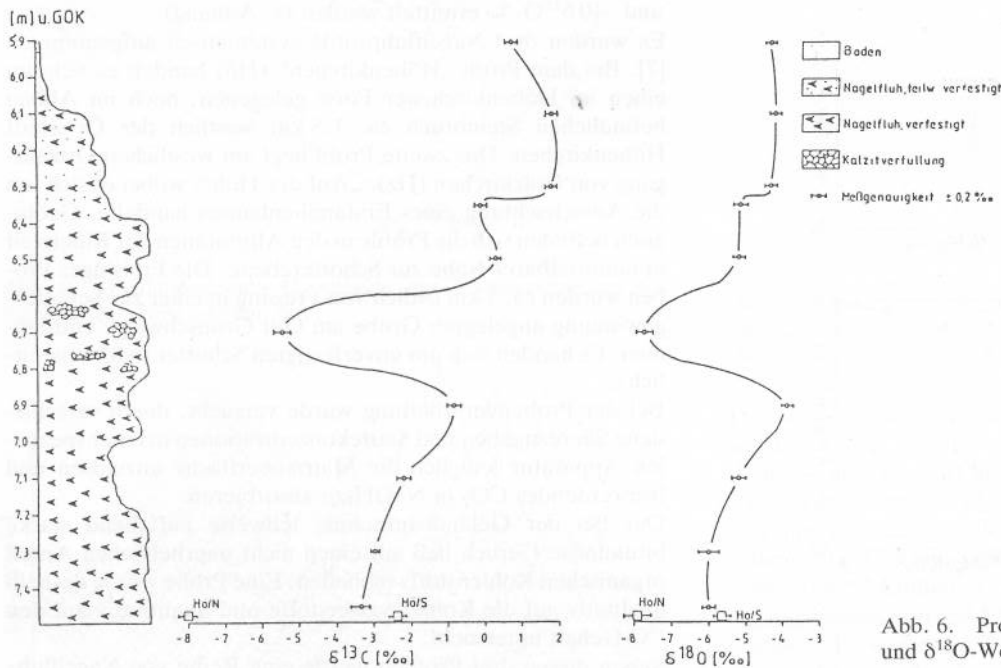


Abb. 6. Profil Höhenkirchen: Darstellung der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Abhängigkeit von der Tiefe

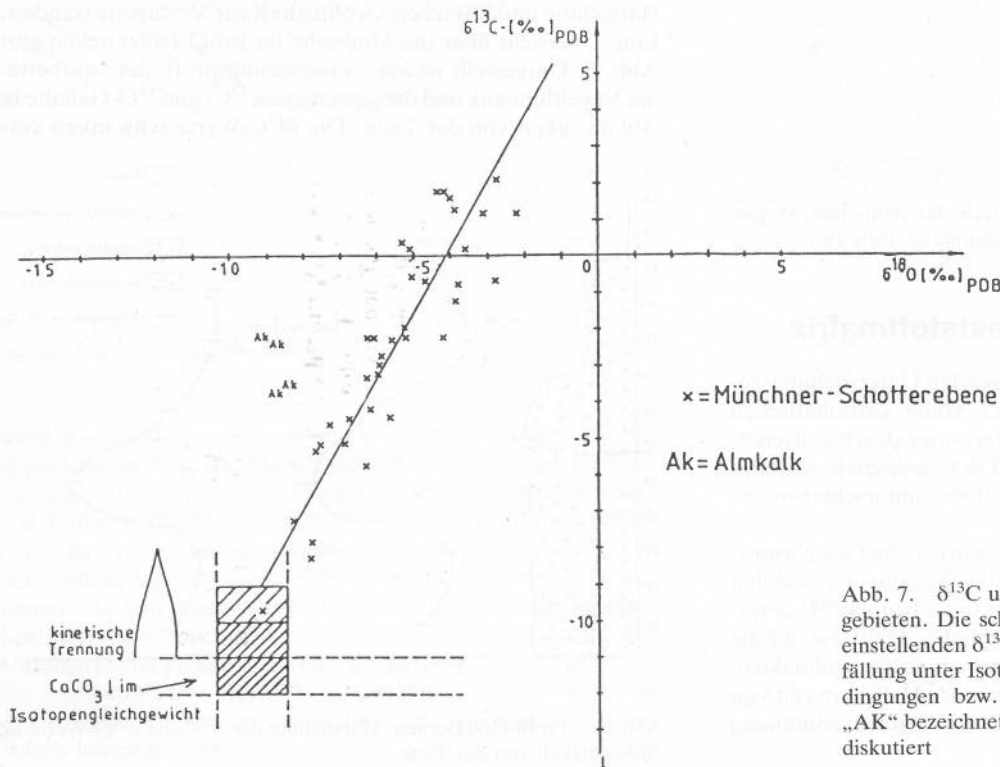


Abb. 7. $\delta^{13}\text{C}$ und $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalte aus den Untersuchungsgebieten. Die schraffierten Bereiche entsprechen den sich einstellenden $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Werten bei der CaCO_3 -Ausfällung unter Isotopenfraktionierung bei Gleichgewichtsbedingungen bzw. kinetischer Isotopentrennung. Die mit „AK“ bezeichneten Wertepaare werden im Text gesondert diskutiert

müssen diese relativ hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte darauf zurückgeführt werden, daß in der ungesättigten Zone vor der Carbonatausfällung bakteriell gebildetes, ^{13}C -angereicherteres CO_2 bei gleichzeitiger Bildung von CH_4 mit dem aufsteigenden Kapillarwasser gelösten anorganischen Kohlenstoff austauscht. Da diese Proben aus einem moorigen Gebiet stammen, ist der Vorgang im Zusammenhang mit der bakteriellen Zersetzung von Pflanzen durchaus denkbar.

b) Die Carbonate wurden aus Schneeschmelzwasser gebildet, das durch Verdunstung an ^{18}O angereichert ist und somit im Kontakt mit der Atmosphäre gestanden ist. Die hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte lassen sich in diesem Fall durch einen teilweisen CO_2 -Austausch mit dem CO_2 der Atmosphäre ($\delta^{13}\text{C}$ ungefähr -7‰) erklären. Da die Entnahmestellen der Proben im möglichen Überschwemmungsgebiet der Isar liegen, ist auch diese Erklärung durchaus realistisch.

Die Kalkgehalte der Proben schwankten insgesamt zwischen 30 und 78% CaCO_3 , wobei die Proben des unverfestigten Schotter zu den höheren Werten tendieren.

Aus Bohrungen gewonnene Nagelfluhproben wurden auf ^{13}C - und ^{14}C -Gehalte untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Tab. 3. Ergebnisse der Nagelfluhauflösung aus Einzelproben

Probe	Auflöseverfahren	^{14}C (% mod)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)
HRL 8,6 m	0,01 n HCl; 10 ml/d	$38,0 \pm 26,0$	$-6,3 \pm 1-2$
HRL 6,5-7,0 m	0,02 n HCl; 10 ml/d	$2,7 \pm 6,0$	-1,8
HRL 8,6 m	0,02 n HCl; 50 ml/d	$-2,0 \pm 3,0$	-3,6
HRL 8,6 m	0,10 n HCl; 10 ml/d	$3,1 \pm 2,4$	-0,76
HRL 7,6 m	85% H_3PO_4 ; 10 ml/d	$1,6 \pm 1,4$	
HZK 2,9-3,1 m	konz. HCl; 500 ml	$4,5 \pm 1,5$	-6,41

Lediglich die Probe HRL 8,6 m zeigt mit einem ^{14}C -Gehalt von 38% mod. einen deutlich signifikanten rezenten Carbonatanteil. Es muß aber wie bei allen Proben davon ausgegangen werden, daß bei dem verwendeten Lösungsverfahren nicht nur Oberflächenmaterial zur Auflösung gekommen ist, sondern vielmehr auch das Ursprungsgestein angelöst wurde. Somit sind die gewonnenen wäßrigen Lösungen Mischproben aus Calcit-ausfällungen und geogenem Hintergrund, der einen ^{14}C -Gehalt von 0% mod. aufweist.

Der bei den Geländearbeiten in Holzkirchen durch den stark bituminösen Geruch auffallende Horizont wurde auf den Gesamtgehalt an organischer Substanz (TOC) untersucht. Die Probe wurde in konz. HCl gelöst. Jeweils nach Zugabe von 100-150 ml HCl wurde eine Wasserprobe genommen und analysiert (Tab. 4).

Tab. 4. Gehalt an C_{org} der fraktionierten Nagelfluhauflösung

Fraktion	Zeit (h)	Zusatz HCl (ml)	C_{org} (mg/l)	C_{org} gelöst (mg)
0	0	150	0	0
1	5	150	1,9	7,6
2	7	100	2,8	11,2
3	20	100	3,2	12,6
4	24	0	2,7	11,0
5	30	0	7,7	30,7

Der organische Kohlenstoffanteil betrug 15,3 mg/kg Gestein. Der in der Natronlauge absorbierte C_{anorg} wurde auf den ^{13}C - und ^{14}C -Gehalt untersucht (s. Tab. 3). Der im Wasser gelöste C_{org} wurde daraufhin im Umpumpverfahren unter Zusatz von KMnO_4 oxydiert und wiederum in NaOH absorbiert. Der ^{14}C -

Gehalt betrug $32,7 \pm 0,4\%$ mod., was einem Alter von ca. 8950 ± 100 Jahren entspricht. Unter der Annahme, daß das organische Material während der fluvioglazialen Schüttung der Schotter eingebracht worden ist, entspricht das ^{14}C -Alter dem Zeitpunkt der Ablagerung der Schotter.

Aus einer Probe des Steinbruchs Höhenkirchen wurde der anorganische Kohlenstoff nach dem „Soxhlet“-Verfahren in Hexan gelöst und anschließend durch fraktionierte Destillation angereichert. Die qualitative Messung am Gaschromatographen mit Massenspektrometer als Detektor ergab Gehalte an C_8H_{18} , $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$, $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$, $(\text{C}_{15}\text{H}_{32})$, $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$, $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen der Untersuchungen über die Wechselwirkungen des CO_2 in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone wurden Carbonatausfällungen untersucht. Zentrale Fragestellung war, ob die als lokale Zementationszonen auftretenden Nagelfluhbänke sich noch in heutiger Zeit bilden bzw. weiterbilden oder ob es sich um ein Phänomen handelt, daß nur während der Ablagerung der Schotter stattfand.

Es konnte mit Hilfe von Isotopengehaltsbestimmungen der Nachweis geführt werden, daß diese Calcit-ausfällungen auch rezent stattfinden und somit bei der Betrachtung der Carbonat-chemie in der ungesättigten Zone Calcit-ausfällungen als aktive Teilkomponente berücksichtigt werden müssen. Dieses Ergebnis deckt sich mit thermodynamischen Berechnungen, die mit dem geochemischen Modell PHREEQE vorgenommen wurden.

5 Anhang

Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Gehalte eines aus Wasser ausgefällten Carbonats:

Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des im Wasser gelösten anorganischen Kohlenstoffs, $\delta^{13}\text{C}$ -DIC, setzt sich aus den Anteilen des im Wasser gelösten CO_2 ($\text{CO}_{2\text{aq}}$), des Bicarbonats (HCO_3^-) und des gelösten Carbonats (CO_3^{2-}) zusammen [8-10]:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \frac{1}{\text{DIC}} ((\text{CO}_{2\text{aq}}) \delta^{13}\text{C}_{\text{aq}} + (\text{HCO}_3^-) \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + (\text{CO}_3^{2-}) \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}), \quad (1)$$

wobei $\delta^{13}\text{C}_{\text{aq}}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ und $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}}$ die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der einzelnen Komponenten sind. Für Wasser mit pH-Werten < 8 kann der Anteil des gelösten Carbonats vernachlässigt werden.

Der Zusammenhang zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des DIC, $\text{CO}_{2\text{aq}}$, HCO_3^- und CaCO_3 ist durch die temperaturabhängige Isotopentrennung ε (i/j) gegeben und ergibt sich annähernd als Differenz der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Komponente i ($\delta^{13}\text{C}_i$) mit der Komponente j ($\delta^{13}\text{C}_j$)

$$\varepsilon(i/j) \approx \delta^{13}\text{C}_i - \delta^{13}\text{C}_j \quad (2)$$

$$\varepsilon(\text{CO}_{2\text{aq}}/\text{CaCO}_3) \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2\text{aq}}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} \quad (2a)$$

$$\varepsilon(\text{HCO}_3^-/\text{CaCO}_3) \approx \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} \quad (2b)$$

Setzt man (2a) und (2b) in (1) ein, so ergibt sich

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} + \frac{1}{\text{DIC}} ((\text{CO}_{2\text{aq}}) \varepsilon(\text{aq}/\text{CaCO}_3) + (\text{HCO}_3^-) \varepsilon(\text{HCO}_3^-) \varepsilon(\text{HCO}_3^-/\text{CaCO}_3)) \quad (3)$$

Aus (3) errechnet sich der unter Gleichgewichtsbedingungen ergebende $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$ -Wert des ausgefällten Carbonats. Der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Sickerwassers ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) kann im einfachsten Fall durch Entnahme von Sickerwasserproben und Bestim-

mung des $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ -Wertes ermittelt werden. Falls dies nicht möglich ist, wird der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Sickerwassers aus den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten des Bodengas- CO_2 und des Gesteinskarbonats sowie aus den abgeschätzten Konzentrationen ($\text{CO}_{2\text{aq}}$) und (HCO_3^-) berechnet. Dabei können nur zwei Grenzfälle betrachtet werden, nämlich

– das offene System zum Bodengas- CO_2 , d. h. der im Wasser gelöste Kohlenstoff ist im Isotopengleichgewicht mit dem Bodengas- CO_2 :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \frac{1}{\text{DIC}} \left((\text{CO}_{2\text{aq}}) (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \varepsilon (\text{CO}_{2\text{g}}/\text{CO}_{2\text{aq}}) + (\text{HCO}_3^-) (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \varepsilon (\text{CO}_{2\text{g}}/\text{HCO}_3^-)) \right) \quad (4)$$

– das zum Bodengas- CO_2 geschlossene System, d. h. die Auflösung des Carbonats geschieht ohne C-Isotopenaustausch zwischen DIC und Bodengas- CO_2 :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \frac{1}{\text{DIC}} \left((\text{CO}_{2\text{aq}}) \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2\text{g}}} + \frac{1}{2} (\text{HCO}_3^-) (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2\text{g}}} + \delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}) \right) \quad (5)$$

Zur Ermittlung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für CaCO_3 nach (3) sowie für den DIC nach (4) und (5) wurden für das Untersuchungsgebiet Münchner Schotterebene die in Tab. 5 angegebenen Werte gemessen bzw. angesetzt [11].

Tab. 5. Gemessene $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im Bereich der Münchner Schotterebene

	München-Harlaching	München-Großhadern
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$	-22,5‰	-23,5‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$	+ 1,0‰	+ 1,0‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Sickerwasser)	-	-14,0‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ (Grundwasser)	-12,5‰	-13,5‰
($\text{CO}_{2\text{aq}}$)	0,5 mmol/l	0,5 mmol/l
(HCO_3^-)	4,5 mmol/l	4,5 mmol/l
ε (g/aq)	- 1,1‰	
ε (g/ HCO_3^-)	- 9,9‰	
ε ($\text{HCO}_3^-/\text{CaCO}_3$)	0,0‰	
ε (aq/ CaCO_3)	- 8,8‰	

Die ε (i/j)-Werte wurden für eine Temperatur von 8 Grad Celsius berechnet. Für das Sickerwasser und das ausgefällte Carbonat ergaben sich die in Tab. 6 angegebenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die beiden Untersuchungsgebiete.

Tab. 6. Berechnete $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Sickerwasser und ausgefälltes Carbonat

offenes System:	München-Harlaching	München-Großhadern
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	-13,5‰	-14,5‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$	-12,6‰	-13,6‰
geschlossenes System:		
$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$	-11,9‰	-12,5‰
$\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3}$	-11,1‰	-11,6‰

Dabei ist zu berücksichtigen, daß beim Ausfällungsprozeß durch einen kinetischen Trenneffekt eine zusätzliche ^{13}C -Anreicherung im CaCO_3 bis zu 4 $\delta^{13}\text{C}$ -‰ auftreten kann. Der $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des aus dem Sickerwasser ausgefällten Carbonats kann z. B. aus einer von Wefer [12] als „Calcit“-Paläo-Temperatur-Gleichung angegebenen Beziehung ermittelt werden

$$\text{GT} (^{\circ}\text{C}) = 16,4 - 4,2 (\delta^{18}\text{O}_{\text{C}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{W}}) + 0,13 (\delta^{18}\text{O}_{\text{C}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{W}})^2, \quad (6)$$

wobei GT die Grundwassertemperatur, $\delta^{18}\text{O}_{\text{C}}$ und $\delta^{18}\text{O}_{\text{W}}$ die $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Calcits und des Wassers bezogen auf SMOW-Standard sind.

Aus (6) ergibt sich bei mittleren $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (gemessen an Grundwasserproben) von -10,3 bis -10,5‰ und einem Temperaturbereich von 8 bis 14 Grad Celsius ein $\delta^{18}\text{O}_{\text{C}}$ -Wertebereich von -8,4 bis -10,1‰.

Der Deutschen Forschungsanstalt wird für die Unterstützung der Arbeit gedankt.

Literaturverzeichnis

- [1] Schaefer, I.: Zur Entstehung der Münchener Schotterebene. Z. d. Dt. Geol. Ges. 102, 152–153 (1951)
- [2] Kraus, E. C.: Ein erstes zusammenhängendes Pleistozän-Profil, im Süden von München. Eiszeitalter und Gegenwart 15, 123–163 (1964)
- [3] Schirm, E.: Die hydrogeologischen Verhältnisse der Münchener Schotterebene östlich der Isar. Diss. Univ. München 1968
- [4] Merkel, B., Nemeth, G., Udluft, P. und Grimmeisen, W.: Hydrogeologische und hydrochemische Untersuchungen in der ungesättigten Zone eines Kiesgrundwasserleiters. Z. Wasser-, Abwasserforsch. 15, 191–195 (1982)
- [5] Parkhurst, D. L., Thorstenson, D. C. and Plummer, L. N.: PHREEQE – a computer program for geochemical calculations. US Geol. Surv. Water Resour. Inv. 80–96. US Department of the Interior, Washington, D.C. 1980
- [6] Merkel, B.: Untersuchungen zum Kohlenstoffhaushalt im gesättigten und ungesättigten Bereich quartärer Carbonatschotter. Hydrochem. hydrogeol. Mitt. 6. München 1983
- [7] Hoppe, J.: Isotopenbestimmungen und Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop zur Genese des Nagelfluh im Süden Münchens. Interner Bericht des GSF-Instituts für Radiohydro-metrie. Neuherberg 1984
- [8] Moser, H. und Rauert, W.: Isotopenmethoden in der Hydrologie. Gebr. Bornträger, Berlin, Stuttgart 1980
- [9] Eichinger, L.: Bestimmung des Alters von Grundwässern mit ^{14}C : Messung und Interpretation der Grundwässer des fränkischen Albvorlandes. Diss. Univ. München 1981
- [10] Keith, M. C. and Weber, J. M.: Carbon and Oxygen Composition of selected Limestones and Fossils. Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1787–1816 (1964)
- [11] Eichinger, L. und Merkel, B.: Untersuchungen zum Kohlenstoffhaushalt der ungesättigten und gesättigten Zone in einem Carbonatschotter. Methoden und erste Ergebnisse. GSF-Bericht R290. S. 113–132. Neuherberg 1982
- [12] Wefer, G.: Die Verteilung stabiler Sauerstoff- und Kohlenstoffisotope in Kalkschalen mariner Organismen – Grundlage einer isotopischen Palökologie. Habilitationsschrift Univ. Kiel 1983