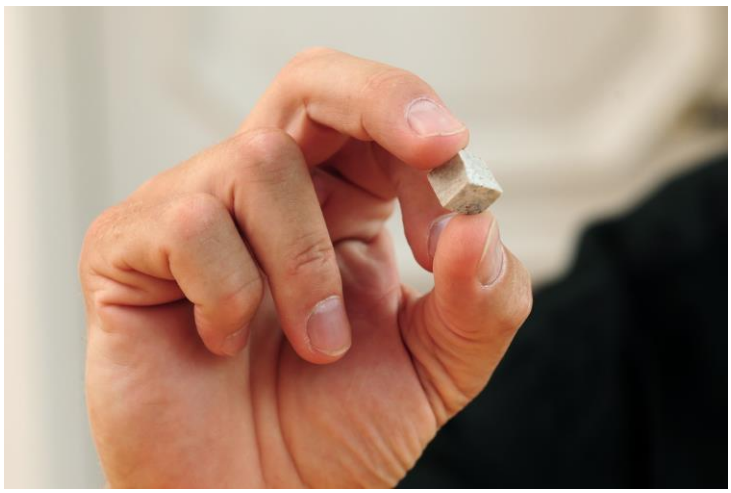
Typisierung deutscher Mineralwässer

Geschmacksvielfalt durch geogen bedingte Mineralstoffanreicherungen

Frank Sirocko

Institut für Geowissenschaften
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Studie, online veröffentlicht am 02.Dezember 2012 auf
http://www.mineralwasserforschung.uni-mainz.de



Menge der in einem Liter durchschnittlichen Mineralwassers gelösten Minerale und Gesteine

Kontakt:
Univ.-Prof. Dr. Frank Sirocko
Institut für Geowissenschaften
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Johann Joachim Becher-Weg 21
55128 Mainz

Tel. 06131 392 2714
Fax. 06131 392 4769
E-Mail: sirocko@uni-mainz.de
http://www.geowiss.uni-mainz.de

Inhalt

- Kurzfassung
- Geowissenschaftliche Grundlagen
- Geschmack
- Grundwasserneubildung
- Lösungsprozesse und Mineralisierung
- Mineralwassertypen
- Zusammenfassung

Kurzfassung

Diese Studie klassifiziert die deutschen Mineralwässer in 10 Grundtypen, folgt allerdings nicht der üblichen hydrochemischen Klassifizierung, die nur für den Wissenschaftler verständlich und nachvollziehbar ist, sondern definiert die Gruppen aufgrund der geschmacklichen Eigenarten. Geschmack gebende Mineralstoffe stammen in den meisten Wässern aus der Lösung von Steinsalz, Gips, Kalk, Dolomit, Feldspäten, Pyroxen und Olivin.

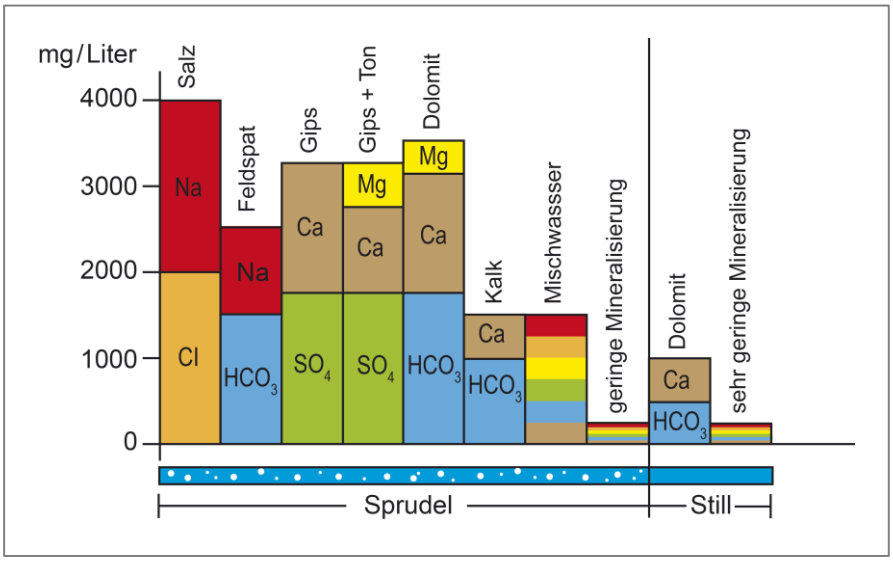


Abbildung 1: Übersicht über die häufigsten Mineralstoffzusammensetzungen und die Herkunftsminerale in deutschen Mineralwässern

Für die Lösung ist der CO_2 Gehalt aus vulkanischem Ursprung eine wichtige Größe, die den Säuregehalt und damit die Frische des Wassers stark beeinflusst. Das aus dem CO_2 entstehende Hydrogencarbonat rundet darüber hinaus die Geschmacksfülle spürbar ab. Damit sind das geogen bedingte Vorhandensein von Kohlensäure und die mineralogisch-geochemische Beschaffenheit der oberflächennahen Gesteine die entscheidende Größe für den Charakter und Wohlgeschmack eines Wassers. Abbildung 1 zeigt ein vereinfachtes Schema der häufigsten Mineralstoffzusammensetzungen und die dafür verantwortlichen Minerale und Gesteine.

Geowissenschaftliche Grundlagen

Abbildung 2 zeigt die vereinfachte geologische Karte Deutschlands mit der Verbreitung der Gesteine nach ihrem Alter, den geologischen Perioden. Zu diesen geowissenschaftlichen Informationen sind außerdem alle Standorte von Brunnenbetrieben und deren Quellen dargestellt.

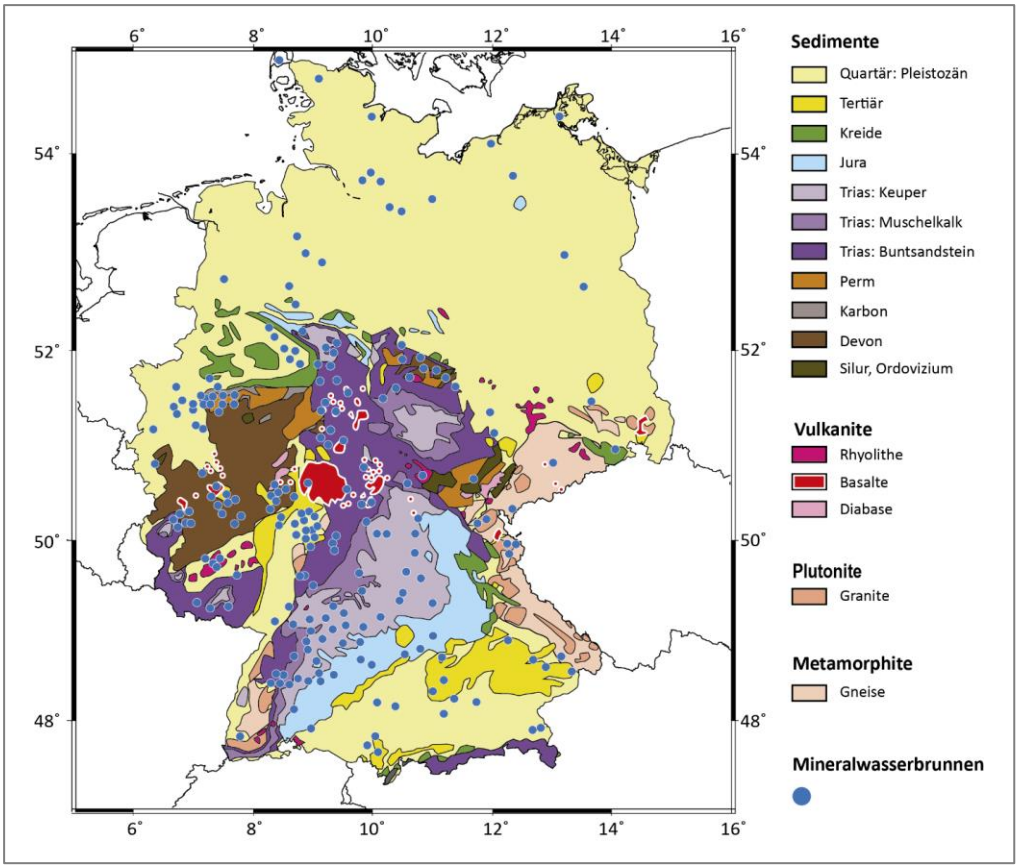


Abbildung 2: Geologische Karte Deutschlands mit Standorten der Mineralwasserfirmen und Brunnen, modifiziert nach Geol. Karte Deutschland, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

In Norddeutschland und im Voralpenland bestehen die Schichten an der Erdoberfläche aus lockeren Sanden und Kiesen der letzten Eiszeit. Im zentralen Teil Deutschlands stehen dagegen hauptsächlich Festgesteine aus den erdgeschichtlichen Perioden von Devon, Trias, Jura und Kreide an, Kalke und Sandsteine sind am häufigsten. Unter den oberflächennah anstehenden Gesteinen finden sich in der Tiefe aber noch weitverbreitet Salze aus dem Perm vor ca. 260 Mio. Jahren. Diese Salze sind z.T. als Diapire bis an die Oberfläche gedrungen, bzw. salzhaltiges Wasser steigt aus der Tiefe entlang von tektonischen Störungen bis an die Oberfläche auf (Abb. 5). All diese Gesteine sind in manchen Regionen während des Tertiärs und Quartärs von Vulkanen, die zum Teil bis in den Erdmantel reichen, durchstoßen worden. Viele der über 800 Mineralwässer, die auf dem deutschen Markt von mehr als 200 Brunnenbetrieben angeboten werden, konzentrieren sich auf die Regionen mit vulkanischer Aktivität während der jüngeren geologischen Vergangenheit, denn das Vorhandensein von

Quellkohlensäure (ein typischer Bestandteil der klassischen Mineralwässer) ist an die in der Tiefe immer noch abkühlenden vulkanischen Strukturen gebunden.

Mineralwasserbrunnen sind heute aber flächendeckend über ganz Deutschland verteilt. Dadurch gibt es eine sehr hohe Vielfalt im Mineralwasserangebot, denn die Hydrochemie des Brunnenwassers spiegelt immer die mineralische Zusammensetzung des Umgebungsgesteins.

Geschmack

Für den Geschmack eines Wassers sind zwei Grundvoraussetzungen entscheidend (Abb. 3): a) Kohlendioxid (CO_2), das als freies Gas das Wasser zum „Sprudeln“ bringt und sich darüber

Abbildung 3: Was macht den Geschmack eines Wassers aus?

hinaus unter Druck in Kohlensäure (H_2CO_3) umwandelt; und b) die Menge der aus dem Umgebungsgestein gelösten Mineralstoffe.

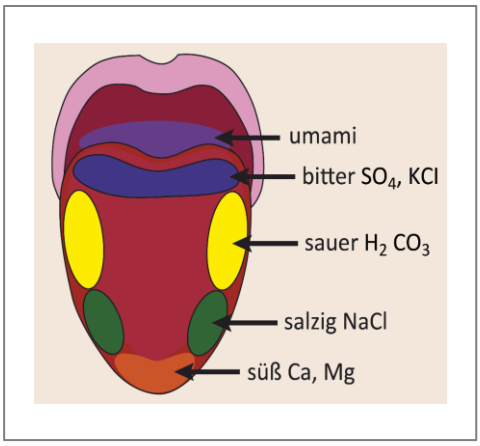


Abbildung 4: Mineralstoffe kann man mit der Zunge schmecken

Beide Komponenten können von der menschlichen Zunge direkt geschmeckt werden. Süß wird dabei von Rezeptoren an der Zungenspitze (Ca, Mg) erfasst, salzig (NaCl) und sauer (H_2CO_3) im seitlichen Teil, bittere Stoffe (SO_4, K) im hinteren Teil der Zunge (Abb. 4). Bei der Verkostung von Mineralwasser sollte daher die Zunge mit einem großen Schluck vollständig benetzt werden.

Ein wichtiger Bestandteil vieler Mineralwässer ist Hydrogencarbonat (HCO_3), welches ebenfalls aus dem CO_2 entsteht; für HCO_3 gibt es keine bestimmten Geschmacksrezeptoren, aber die „Fülle“ des Wassergeschmacks ist sehr abhängig von diesem Mineralstoff. HCO_3 reiche Wässer wirken oftmals „abgerundet“ und kraftvoll.

Grundwasserneubildung

10 - 20 % des Regenwassers versickern in den Boden und treffen dort in einigen Metern Tiefe auf den Grundwasserspiegel, d.h. die so genannte gesättigte Zone, wo der Porenraum zwischen den Mineralkörnern des Bodens vollständig mit Wasser gefüllt ist.

Bedingt durch den geologischen Aufbau der Böden, Lockersedimente und oberflächennahen Gesteine gibt es fast immer mehrere Grundwasserstockwerke, die hydraulisch miteinander nicht verbunden sein müssen. Das 1. (oberste) Grundwasserstockwerk liegt in den oberflächennahen Deckschichten und wird vom versickernden Regenwasser gespeist. Dabei werden gelöste Stoffe aus dem Boden in das Grundwasser eingespült. Da heutzutage über die Landwirtschaft große Mengen an Nitrat ausgebracht wird, und mittlerweile sogar flächendeckend selbst aus der Luft in die Böden gelangt, ist eine Kontamination des 1. Grundwasserstockwerks mit Nitrat allgegenwärtig.

In Mitteleuropa liegt das zweite Grundwasserstockwerk oftmals in den gleichen Lockersedimenten wie das erste, d.h. in eiszeitlichen Sanden; nur eben Sande aus älteren Eiszeiten. Das Wasser hat aber eine ähnliche Beschaffenheit, allerdings oftmals mit deutlich geringeren Nitratgehalten, da es älter ist und nicht mit dem oberflächennahen Wasser vermischt ist. Bei Wasserentnahme aus allen Grundwasserstockwerken muss Wasser aus

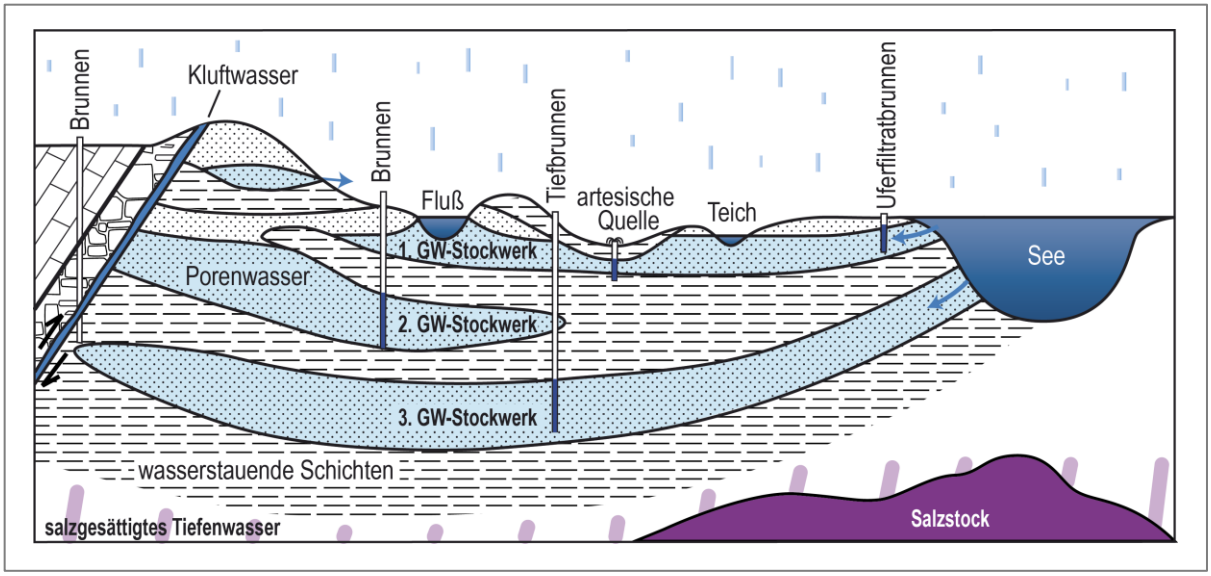


Abbildung 5: Grundwasserstockwerke und Grundwasserneubildung

den oberen Stockwerken nachfließen, sodass irgendwann auch in das tiefste Grundwasserstockwerk irgendwann heutige Oberflächenwasser eindringen werden, z.T. schon eingedrungen sind. Deutlichster Beweis hierfür ist der Nachweis von Medikamentenrückständen und Süßstoffen auch in Tiefbrunnen.

Das Einsickern des Niederschlagswassers in die Grundwasserkörper kann Jahre/Jahrzehnte dauern in denen das einsickernde Wasser im Porenraum von Partikeln gefiltert wird und gelöste Stoffe sich an Tonminerale des durchsickernden Gesteins adsorbieren. Das reine Wasser kann dann in den tieferen Grundwasserstockwerken eine Verweilzeit von Jahrhunderten und Jahrtausenden haben.

Neben den Grundwasserstockwerken in geschichteten, lockeren Sedimenten gibt es in den Regionen mit Festgesteinen aber auch Kluftwasser, welches auf offenen Spalten fließen kann. Auch dieses Kluftwasser wird oftmals über Brunnen gefördert, aber unter Umständen kann auf den Klüften schnell von der Oberfläche her belastetes Wasser in die Tiefe eindringen. Insbesondere in den Mittelgebirgen und auch in den Alpen sind die meisten Wasservorkommen an solche Klüfte gebunden.

Eine Alternative zu Poren- und Kluftwasser stellen sogenannte Uferfiltrate dar. Hier werden Brunnen in unmittelbarer Nähe von Flüssen und Seen so gebaut, dass nach einer Fließstrecke von einigen Zehnermetern durch das Sediment ein gefiltertes Wasser gefördert werden kann. Diese Durchsickerung reicht für eine grundsätzliche Entfernung aller partikulären und der meisten gelösten Stoffe. Allerdings bleiben sehr gut wasserlösliche Medikamente, vor allem die häufig verwendeten Schmerzmittel und Östrogene im Wasser zurück und werden heute zunehmend auch im Trinkwasser nachgewiesen.

Lösungsprozesse und Mineralisierung

Die Lösung eines Gesteins/Minerals ist abhängig von Temperatur, Druck und Chemismus des Wassers. Bei einem guten Mineralwasser mit hoher Mineralisierung hat die Lösung in Tiefen von 100-500 m über mehrere Jahrzehnte stattgefunden (Abb. 6). Über diese lange Zeit werden die chemischen Bestandteile der Gesteinsmineralien durch das Wasser aus dem Gestein gelöst und dadurch reichern sich Ionen der chemischen Elemente an, die dann im Wasser als Mineralstoffe bezeichnet werden.

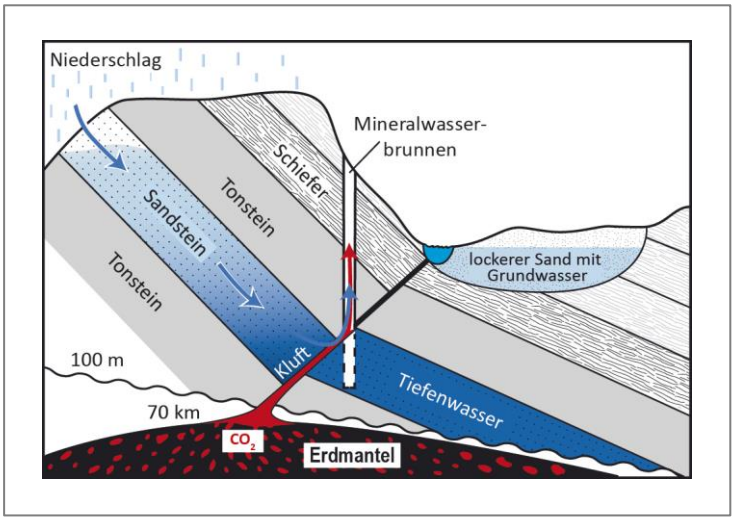


Abbildung 6: Wie entsteht Mineralwasser?

Da Niederschlagswasser, aus dem jedes Grundwasser ursprünglich einmal entstanden ist, chemisch fast neutral ist, kommt dem CO_2 eine entscheidende Rolle für die Mineralisierungsprozesse zu. Hohe Konzentrationen von CO_2 sind fast immer vulkanischen Ursprungs, d.h. es gibt in der Tiefe der Kruste langsam erkaltende Vulkangesteine aus denen CO_2 ausgast - oder die Mineralwasser-stätte hat eine Anbindung an die teilgeschmolzenen Bereiche des oberen Erdmantels aus dem CO_2 ebenfalls freigesetzt wird (Abb. 6). Die Freisetzung als Gas erfolgt daher, weil Kohlenstoff bei der Bildung gesteinsbildender Minerale nicht ins Kristallgitter eingebaut wird (siehe die chemischen Formeln der Gesteine in Abb. 7), sondern er verbindet sich mit Sauerstoff und steigt als Gas entlang von tektonischen Störungen langsam zur Erdoberfläche auf.

In einigen hundert Metern Tiefe trifft das aufsteigende CO_2-Gas dann auf das tiefe Grundwasser (Abb. 6). Unter den Druck- und Temperaturbedingungen in einigen hundert Meter Tiefe löst sich das gasförmige Kohlendioxid (CO_2) in dem tiefen Grundwasser (H_2O) und es entsteht Kohlensäure (H_2CO_3), die wiederum in Abhängigkeit vom pH-Gehalt in Hydrogencarbonat (HCO_3) dissoziiert.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Mineralstoff-Anreichung ist die Zeit, die ein Wasser mit dem Umgebungsgestein in Kontakt steht. Manche Wässer in den tiefsten Schichten sind Jahrtausende alt, andere nur einige Jahrzehnte/Jahrhunderte. Ein gutes Mineralwasser sollte aber schon einige Jahre im Untergrund verweilt sein, damit es durch den Kontakt zum Umgebungsgestein erst gereinigt wird (Absorption gelöster Stoffe von der Oberfläche) – und dann langsam Mineralstoffe aus dem Umgebungsgestein aufnimmt.

Für die Lösung von Mineralien ist der pH-Wert eine wichtige Größe – und je saurer (kohlensäurereicher) ein Wasser ist, umso größer ist seine Lösungskraft für Kalk ($CaCO_3$), der schon durch eine schwache Säure gelöst werden kann. Viele andere Minerale werden sowohl durch saures wie auch basisches Wasser leichter gelöst als durch neutrales Wasser, insbesondere Dolomit, Feldspäte, Feldspatvertreter, Olivin, Pyroxen; ein Prozess der durch Druck und Temperatur noch verstärkt wird. Je größer die Tiefe aus der ein Wasser stammt, umso höher sind Druck und Temperatur – und damit die Konzentration gelöster Mineralstoffe.

Mineral / Gestein	Geochemie der Mineralstoffe	Mineraltyp
Quarz	SiO_2	Oxid
Plagioklas (Albit/Anorthit)	$Na[AlSi_3O_8]$ / $Ca[Al_2Si_2O_8]$	Gerüstsilikat
Kalifeldspat (Sanidin)	$K[AlSi_3O_8]$	Gerüstsilikat
Nephelin	$(Na,K)[AlSiO_4]$	Gerüstsilikat
Leucit	$K[AlSi_2O_6]$	Gerüstsilikat
Pyroxen (Diopsid)	$CaMg[Si_2O_6]$	Kettensilikat
Amphibol (Hornblende)	$(Na,K)_{0,25\text{-}1}Ca_{1,5\text{-}2}Mg_{1,5\text{-}4}Fe^{**}{}_{1,2}(Al,Fe^{***})[(OH)_2Si_{7\text{-}6}Al_{1\text{-}2}O_{22}]$	Kettensilikat
Biotit	$K(Mg,Fe,Mn)_3[(OH,F)_2AlSi_3O_{10}]$	Schichtsilikat
Muskovit	$KAl_2[(OH,F)_2|AlSi_3O_{10}]$	Schichtsilikat
Illit	$K_{0,65}Al_{2,0}Al_{0,65}Si_{3,35}O_{10}(OH)_2$	Schichtsilikat
Olivin (Peridot)	$(Mg,Fe)[SiO_4]$	Inselsilikat
Dolomit	$CaMg[CO_3]_2$	Karbonat
Calcit	$CaCO_3$	Karbonat
Anhydrit	$Ca[SO_4]$	Sulfat
Kieserit	$Mg[SO_4]\cdot H_2O$	Sulfat
Glauberit (Glaubersalz)	$CaNa[SO_4]_2$	Sulfat
Gips	$[CaSO_4]\cdot 2H_2O$	Sulfat
Polyhalit	$K_2Ca_2Mg[SO_4]_4\cdot H_2O$	Halogenid
Kalisalz (Sylvin)	KCl	Halogenid
Halit (Steinsalz)	NaCl	Halogenid
Carnaillit	$KMgCl_3\cdot H_2O$	Halogenid
Mergel	$[CaCO_3]_{35\text{-}65\%}$ +Tonminerale$_{35\text{-}65\%}$	Mineralgemisch

sehr gute Löslichkeit ● gute Löslichkeit ● geringe Löslichkeit ● keine Löslichkeit ●

Abbildung 7: Die wichtigsten löslichen Minerale und ihre geochemische Zusammensetzung

Abb. 7 listet die wichtigsten gesteinsbildenden Mineralien und deren chemische Formel auf und ordnet sie in Gruppen entsprechend ihrer Löslichkeit. Für die Lösung der Halogenide Steinsalz (NaCl) und Gips ($CaSO_4$) reicht ganz normales Wasser, da die Bindungsenergie im Kristallgitter bei diesen Salzen nicht sehr hoch ist. Karbonate lösen sich allerdings nur unter sauren (H^+ reichen) Bedingungen. Für die Lösung von Silikaten wird dann aber schon erhöhter Druck und Temperatur notwendig. Schichtsilikate sind nur unter hohen Drücken löslich, reiner Quarz ist fast unlöslich.

Mineralwassertypen

Für die Visualisierung der Prozesse zwischen Gestein und Mineralstoffanreicherungen im Wasser (Abb. 8-18) nutzen wir die vom „Gerolsteiner Brunnen“ zusammengestellten Informationen über den Mineralstoffgehalt der deutschen Mineralwässer (http://www.mineralienrechner.de). Auf dieser Grundlage wird im Folgenden eine Anleitung gegeben, wie man ausgehend von den Daten auf dem Etikett einer Flasche ein Mineralwasser einstufen kann. Dabei muss beachtet werden, dass auf den meisten Etiketten die Mineralstoffkonzentrationen im mg/l angegeben werden, auf manchen aber auch als g/l. In diesem Fall müssen die Mineralstoffkonzentrationen erst mit 1000 multipliziert werden, bevor sie in Abb. 8-18 eingesetzt werden können.

Mineralwassertyp 1: Kohlensäure vulkanischen Ursprungs (CO_2, H_2CO_3 und HCO_3^-)

Am einfachsten beginnt man bei der Typisierung eines Wassers mit dem für die Lösungsprozesse so wichtigen CO_2. Die Ausweisung von quelleigener Kohlensäure weist in den allermeisten Fällen auf die direkte Verbindung mit einer vulkanischen Struktur in der Tiefe aus der CO_2 ausgast. Aus diesem Gas entsteht die für das Mineralwasser so wichtige Kohlensäure H_2CO_3 und das Hydrogencarbonat HCO_3^-. Plottet man die Summe der gelösten Stoffe gegen den HCO_3 Gehalt (Abb. 8) zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit. Dieser Zusammenhang erklärt sich aus der oben dargestellten grundsätzlichen Abhängigkeit der Lösungsintensität vom Kohlensäuregehalt. Die höchsten HCO_3 Gehalte stammen damit immer aus Regionen vulkanischer CO_2 Entgasung, sind aber nicht an einen bestimmten Gesteinstyp gebunden. Daher definiert sich der Mineralwassertyp 1 allein durch das Vorhandensein von CO_2.

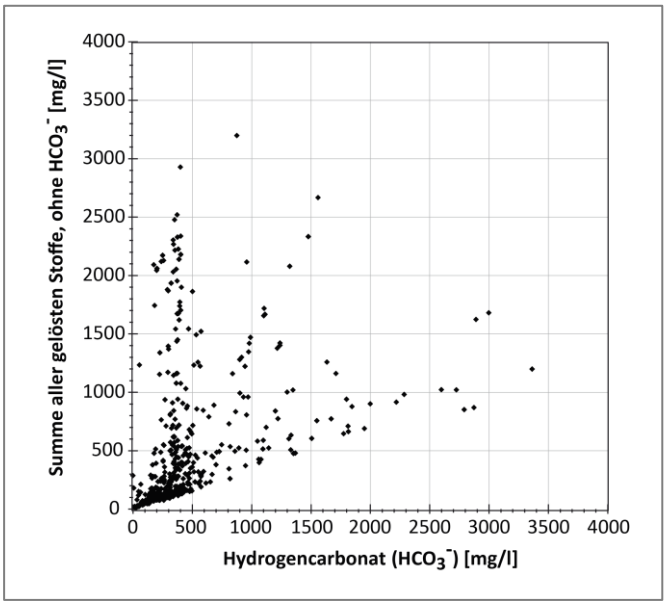


Abbildung 8: Typ 1 Kohlendioxid, Kohlensäure, Hydrogencarbonat

CO_2-reiches Wasser sprudelt – und im 19. Jahrhundert, als die Vermarktung solcher Wässer begann, war dies das herausragende Merkmal. Heute hat man erkannt, dass neben dem „Sprudeln“ auch das HCO_3 von herausragender Bedeutung ist, denn Hydrogencarbonat hat physiologisch eine ganz eindeutige Wirkung auf den Säuregehalt des Magens, da es die Magensäure puffert. Bei Sodbrennen z.B. kann durch Trinken eines HCO_3 reichen Wassers sehr effektiv und auf natürliche Weise der Übersäuerung vorgebeugt werden, trinkt man dauerhaft HCO_3 reiches Wasser wirkt das einer Übersäuerung des gesamten Organismus vor und bekämpft damit eine der am weitesten verbreiteten Zivilisationskrankheiten unserer modernen Gesellschaft.

Mineralwassertyp 2: Steinsalz (NaCl)

Salz wurde in Deutschland vor allem in der Periode des Zechsteins vor etwa 260 Mio. Jahren in einem flachen Meeresbecken abgelagert. Die Ablagerungen dieses Meeresbeckens finden sich heute weit verbreitet im gesamten Raum Norddeutschlands (Abb.9) und bilden dort in der Tiefe Salzfolgen von bis zu 1000 m Mächtigkeit. Diese mächtigen Salzlager sind nach der Ablagerung als Schichten durch die plastische Verformbarkeit des Salzes in Diapiren aufgestiegen und kennzeichnen heute nördlich der Mittelgebirge den tieferen Untergrund des so genannten „Norddeutschen Beckens“, welches von England bis nach Polen reicht. Tiefenwasser in einigen hundert Metern ist daher in ganz Norddeutschland eine salzgesättigte Sole. Wo die Diapire bis fast an die Oberfläche aufgestiegen sind, kann Salzsole manchmal in wenigen Metern Tiefe gefunden werden. Dieses Salz kann in den porösen Locker- und Festgesteinen, aber auch auf Klüften im Gestein, mit dem Grundwasserstrom sehr weit transportiert werden und verursacht wohl in Hessen und dem Mittelrheingebiet in vielen Mineralwässern einen gewissen Salzgehalt, der wahrscheinlich auf diese Perm zeitlichen Salzlager zurückgeht, obwohl dieses Salz am Standort der Mineralwasserförderung u.U. in der Tiefe gar nicht vorkommt. Weitere Salzvorkommen gibt es im Oberrheingraben und dem Muschelkalk Süddeutschland so dass die Herkunft von Na und Cl im Mineralwasser nicht immer eindeutig zugeordnet werden kann.

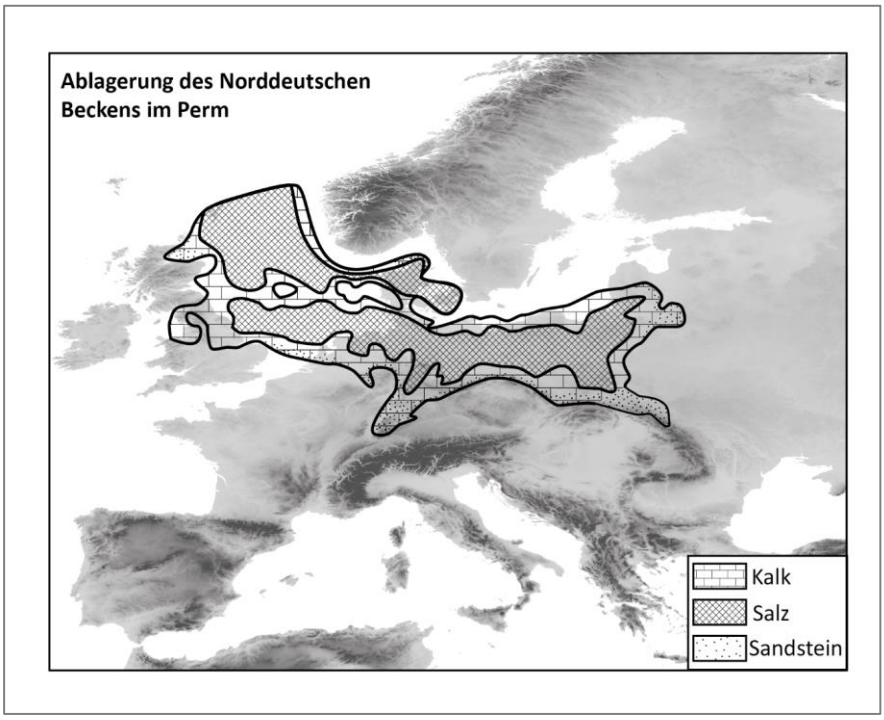


Abbildung 9: Ursprung der Salzlager (260 Mio. Jahre vor heute)

In jedem Fall sind viele Mineralwässer von Salz beeinflusst. Je näher die Mineralstoffgehalte eines Mineralwassers an der durchgezogenen Linie in Abb. 10 liegen, umso größer ist der Anteil an Na und Cl, welches direkt durch eine Herkunft aus Steinsalz zu erklären ist. Diese Linie entspricht dem natürlichen Verhältnis der Atomgewichte dieser beiden Elemente im Steinsalz.

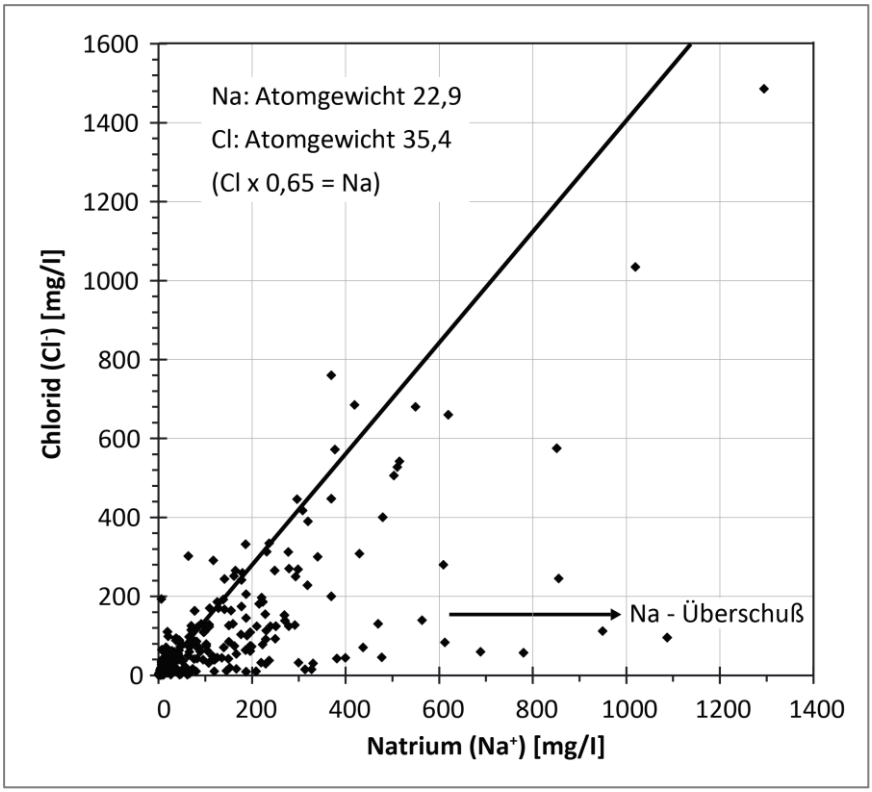
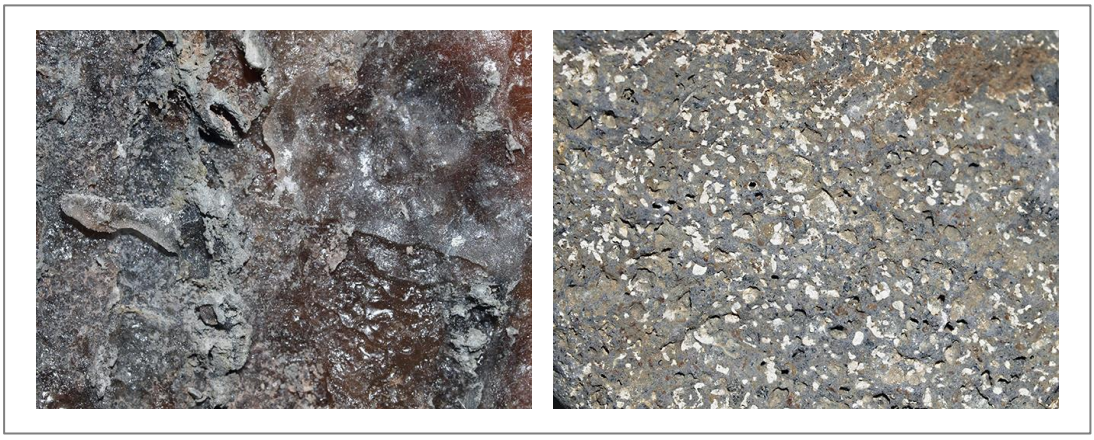


Abbildung 10: Typ 2 Na und Cl (Steinsalz)

Ein Sportler, der durch starkes Schwitzen viel Salz verloren hat, wird u.U. ein stark NaCl-haltiges Wasser bevorzugen. In jedem Fall dominiert ein Steinsalzgehalt ab 300 mg NaCl den Gesamtgeschmack eines Wassers deutlich. Bei niedrigerer Konzentration schmeckt man das Salz nicht sofort, aber es führt zu einer interessanten geschmacklichen Note. Viele Wässer profitieren daher davon, einen leichten Salzgehalt zu haben, der hydrodynamisch durch Zufuhr von geringen Anteilen eines salzhaltigen Tiefenwassers erklärt werden kann, manchmal aus weit entfernten Regionen.



Natriumreiche, gut lösliche Gesteine (links Salz, rechts angelöster feldspatreicher Basalt, Breite der Fotos 4 cm)

Mineralwassertyp 3: Nicht an Salz gebundenes Na (Natrium - Überschuss)

Abb. 10 zeigt aber auch, dass es recht viele Wässer in Deutschland gibt, die hohe Gehalte an Na haben, aber kein korrespondierendes Cl. Dieses Na kann also nicht aus Salz stammen, sehr wohl aber aus Feldspäten, z.B. Plagioklas, speziell dem Na-reichen Feldspat Albit oder dem Feldspatvertreter Nephelin (Abb. 7). Diese Feldspäte sind nicht unmittelbar wasserlöslich, können aber unter erhöhtem Druck und Temperatur doch in Lösung gehen (Abb. 10). Mineralwässer, die weit von der Salzlinie in Abb. 10 abweichen, werden daher im Folgenden als Wasser mit Na-Überschuss bezeichnet (Abb. 11). Viele dieser Wässer haben einen hohen HCO_3 Gehalt, sind also an Regionen mit vulkanischem CO_2 gebunden. Diese Beobachtung ist leicht zu erklären, denn das CO_2 verändert den pH-Gehalt und erhöht dadurch die Löslichkeit der Feldspäte. Mineralwässer, die sowohl hohen Na Überschuss bei gleichzeitig hohem HCO_3 Gehalt haben, werden klassisch als Sodawasser bezeichnet, und besitzen einen ausgeprägten Eigengeschmack der vor allem zum Whisky perfekt harmonisiert. Daneben enthalten sie oftmals noch viele andere Spurenstoffe, die mit der Lösung der Feldspäte ebenfalls in Lösung gegangen sind. Manche der klassischen Heilwässer Deutschlands gehören zu diesem Typ.

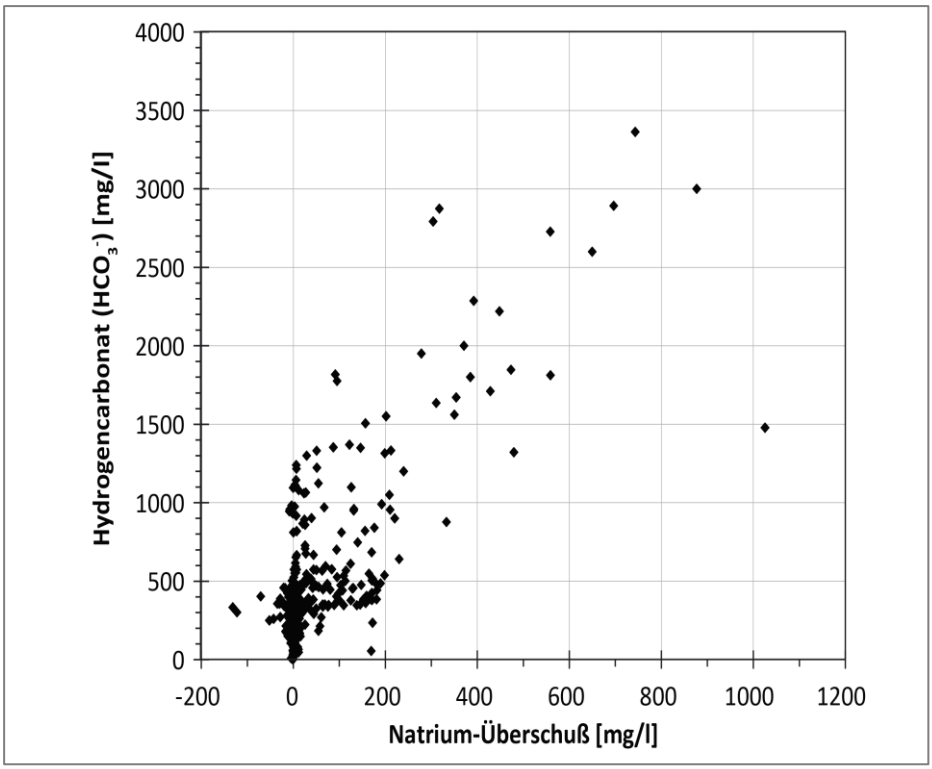
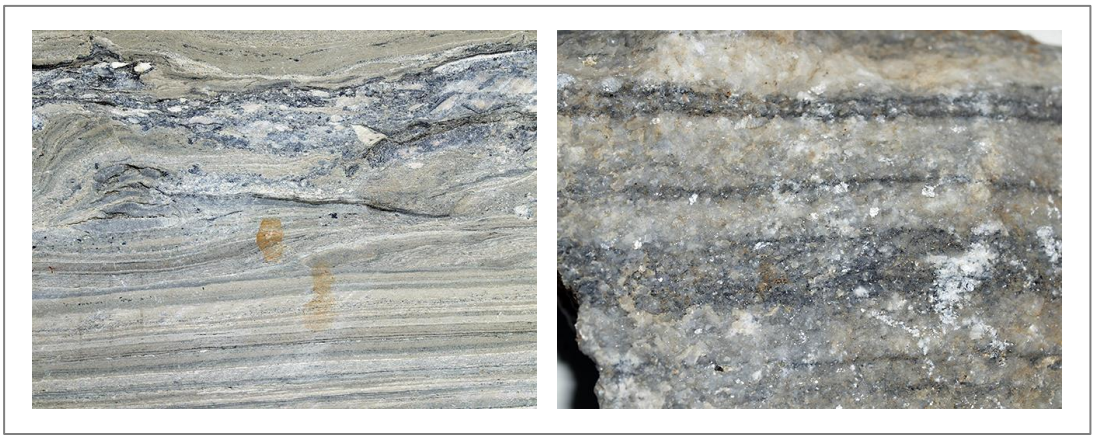


Abbildung 11: Typ 3 Natrium-Überschuss (Feldspat)

Mineralwassertyp 4: Ca und SO_4 (Gips)

Gips ($CaSO_4xH_2O$) und Anhydrit ($CaSO_4$) sind weit verbreitete Minerale in Eindampfungsgesteinen wie sie z.B. aus verdunstenden Meerwasserlösungen ausfallen. Dies kann heute in vielen ariden subtropischen Gebieten beobachtet werden, wo diese Minerale in so genannten Sabkhas gebildet werden. In der geologischen Vergangenheit gab es diese Entstehungsbedingungen vor allem in der Periode der Trias, speziell in der Obertrias, dem



Sedimentärer (links) und kristalliner (rechts) Gips, Breite der Fotos 4 cm

Keuper. Diese Minerale sind daher im Schichtstufenland des nördlichen Bayerns und Baden-Württembergs, aber auch in Nordhessen, Südniedersachsen und Nordrhein-Westfalen verbreitet, d.h. dort wo $CaSO_4$ Gesteine in Oberflächennähe anstehen. Im Kontakt mit Wasser nimmt Anhydrit Wasser in sein Kristallgitter auf, quillt dabei auf das 1,6-fache des Volumens an (ein Prozess, der nicht unproblematisch ist, wie man z.B. in der Stadt Stauffen derzeit sieht) und wird zu Gips, der wasserlöslich ist. Grund- und Tiefenwasser in Regionen mit Gipsgesteinen aus dem Keuper zeigen oftmals sehr starke Anreicherung dieser beiden Mineralstoffe, die in Abb. 12 in ihrem natürlichen Verhältnis der Atomgewichte als Linie dargestellt sind. Diese Gruppe ist rein nach der Anzahl wohl die häufigste in der deutschen Mineralwasserlandschaft.

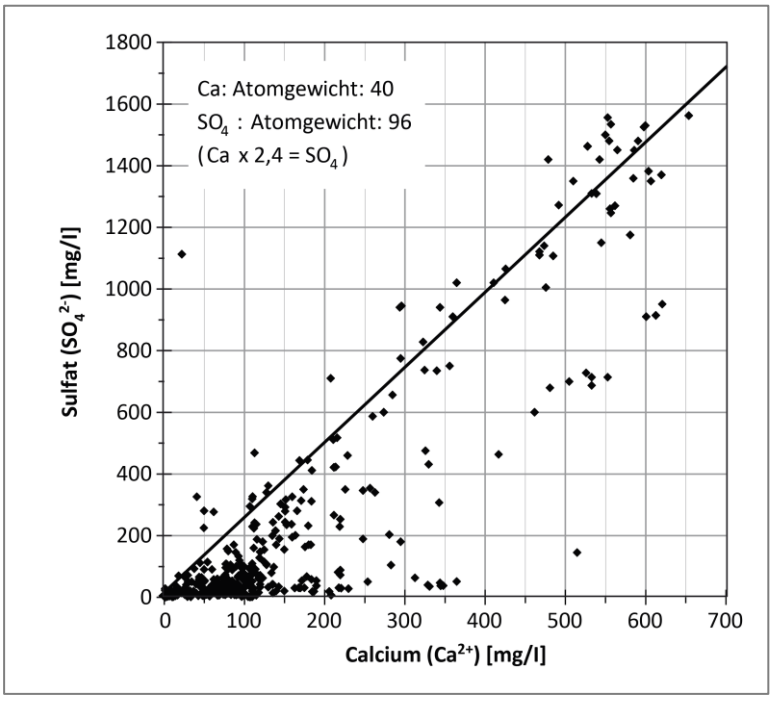


Abbildung 12: Typ 4 Ca und SO_4 (Gips)

Diese Wässer haben einen leicht bitteren, aber angenehmen Geschmack. Insbesondere das SO_4 hat für den Darm eine anregende Wirkung und wird von vielen Menschen auch unter diesem Aspekt gerne getrunken. Die Kombination mit HCO_3 ist allerdings in Deutschland kaum gegeben, so dass der Konsument oftmals eine grundlegende Entscheidung treffen muss, d.h. ob er ein Salz-, Hydrogencarbonat- oder Sulfat-reiches Wasser trinken möchte. Jeder dieser Typen hat einen eigenen Geschmack, eine eigene physiologische Wirkung, und ein klar begrenztes Herkunftsgebiet.

Mineralwassertyp 5 und 6: Ca-Mg (Kalk und Dolomit)

Reine Kalke ($CaCO_3$) finden sich in Deutschland vor allem in Gesteinen aus der Periode der Trias, speziell der mittleren Trias, dem Muschelkalk, aber auch im Oberjura und der Oberkreide. Oftmals sind diese Kalke aber auch keine reinen Karbonate, sondern bestehen aus einer feinkörnigen Mischung von Kalk und Ton, ein lockeres Gestein, das als Kalkmergel bezeichnet wird.

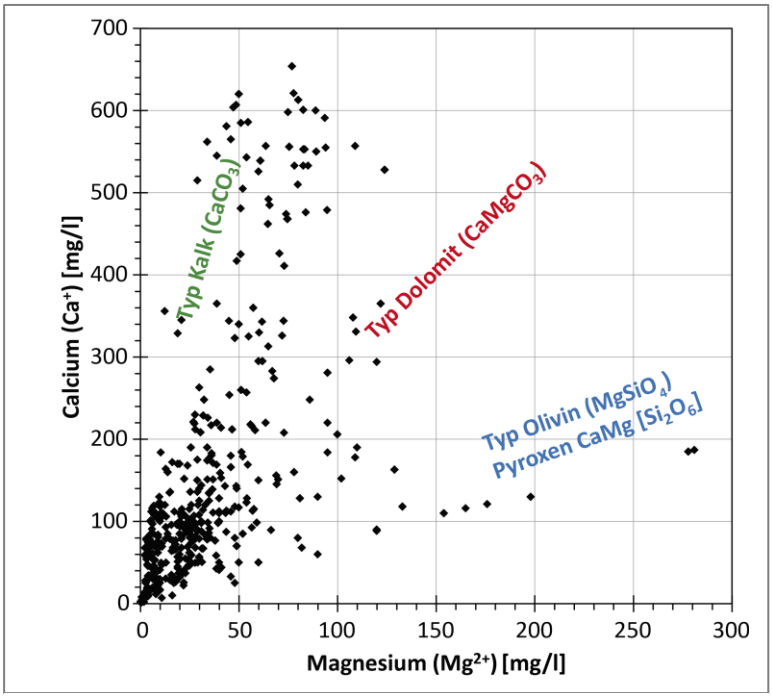


Abbildung 13: Typ 5-7 Calcium und Magnesium-reiche Minerale

Reiner Kalk, aber vor allem Kalkmergel, kann durch saures Wasser gelöst werden; der feinkörnige und locker poröse Kalkmergel oftmals sogar besser als der massive Kalk. Auf der schwäbischen und fränkischen Alb entstehen durch Lösung so genannte Karsthöhlen und die dazu gehörigen Wässer sind sehr Ca-reich, und

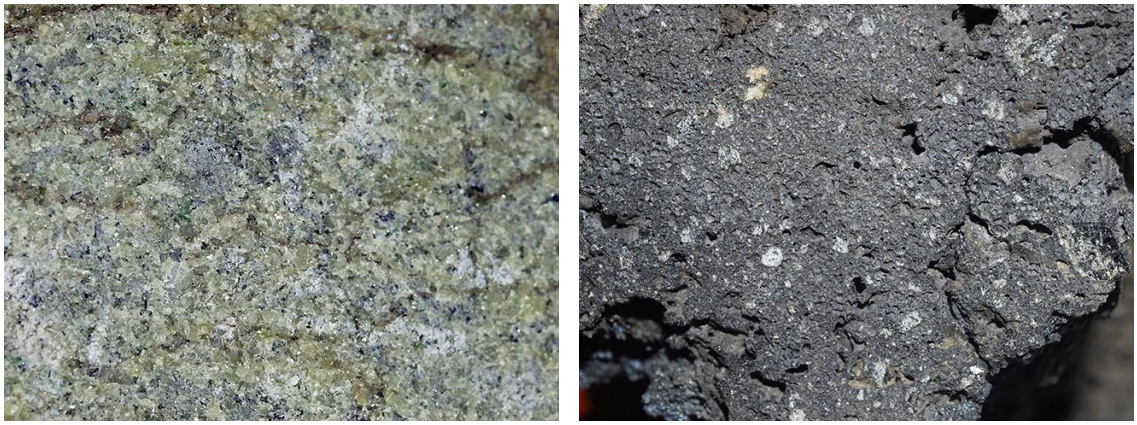
Links Dolomit, rechts Kalk

weisen dazu noch erhöhte Gehalte an HCO_3 auf, das allerdings in den Konzentrationen meist unter 1000 mg/l HCO_3 liegt. Diese mittleren HCO_3 Gehalte sind dann nicht vulkanischem Ursprungs, sondern entstehen direkt aus der Reaktion des $CaCO_3$ mit dem H_2O des Wassers bei leicht saurem pH.

Ca kommt häufig aber auch in Verbindung mit Mg vor (Abb. 13). Das hierfür typische Gestein ist der Dolomit, der eigentlich ein Mineral ($CaMgCO_3$) ist, das sich ähnlich wie Kalk in einem Mg reichen Meereswasser primär bilden kann. Allerdings kann Mg auch lange nach der primären Ablagerung von einem Kalk ($CaCO_3$) aufgenommen werden; dies wird dann als sekundäre Dolomitisierung bezeichnet. In beiden Fällen ist das Ca- und Mg-reiche Gestein ein Dolomit. Die Dolomiten der Alpen bestehen hauptsächlich aus diesem Gestein, aber auch Kalkgesteine können dolomitisch ausgebildet sein, z.B. in der Eifel. Primärer Dolomit kann aber auch in Verbindung mit Gips entstehen, der ja auch ein Eindampfungsgestein ist.

Mineralwassertyp 7: Mg (Olivin und Pyroxen)

In der Gruppe der Ca-Mg-reichen Wässer gibt es einen Wassertyp, der durch sehr hohe Mg Gehalte gekennzeichnet ist (Abb. 13). In den Fällen maximaler Anreicherung ist dieses mit ebenfalls sehr hohen HCO_3 Gehalten verbunden. Die Herkunft der sehr hohen Mg Gehalte ist durch das grüne Mineral Olivin zu erklären, das von allen Silikaten am leichtesten löslich ist und in bestimmten vulkanischen Gesteinen sehr häufig sein kann; insbesondere wenn diese eine Schmelze gefördert haben, die aus dem oberen Erdmantel stammt.



Gut lösliche vulkanische Minerale mit hohem Magnesium-Gehalt, links kristalliner Olivin, rechts blasige Schlacke mit Pyroxenen, Breite der Fotos 4 cm

Der jüngste Vulkanismus in Deutschland fand in der Zeit vor 10.000 - 600.000 Jahren in der Eifel statt. Die fast 300 Schlackenkegel und Maare stellen daher eine der bekanntesten Mineralwasserprovinzen dar, denn hier gibt es sehr viele Austrittstellen von CO_2 aus dem Erdmantel, da Vulkane und Maarkrater mit ihren Wurzeln bis in den oberen Erdmantel reichen. Für diese Tiefen von über 70 km unter der Erdoberfläche ist eine magnesiumreiche Zusammensetzung des teilgeschmolzenen Mantelmaterials typisch; und wenn Magma aus

solchen Tiefen auskristallisiert bilden sich die Mg-reichen Minerale Olivin und Pyroxen, von denen insbesondere der Olivin sehr leicht durch Wasser gelöst werden kann. Mg-reiche Eifelwässer finden sich daher insbesondere im näheren Umfeld vulkanischer Aktivitätszentren.

Magnesium ist für den menschlichen Körper physiologisch sehr wertvoll, da viele eigentlich Mg-reiche Nahrungsmittel wie Getreide heute durch jahrzehntelange Übernutzung der Böden an Mg verarmt sind und viele Menschen daher heute unter Magnesiummangel leiden. Magnesium ist ein wichtiger Bestandteil der Muskelfunktionen und unterstützt das Nervensystem.

Mineralwassertyp 8: (Sandstein)

Der häufigste Sandstein in Deutschland ist der Buntsandstein, der aus Ablagerungen eines Flusssystems der unteren Trias besteht. Diese Sandsteine bestehen also aus Körnern eines Verwitterungsschutts, der nachfolgend durch ein Bindemittel verfestigt wurde. Je nach der mineralogischen Zusammensetzung der verwitterten Gesteine und des Bindemittels können sie ganz unterschiedlichen geochemischen Charakter besitzen (Abb. 14). Wasser aus einem reinen Quarzsandstein hat daher oftmals keine hohe Mineralisierung, da der Quarz nicht löslich ist; enthält der Sandstein aber hohe Anteile an Feldspäten, die leicht verwittern, kann ein Wasser aus Sandstein recht hohe Anteile an Ca, Na und K haben.

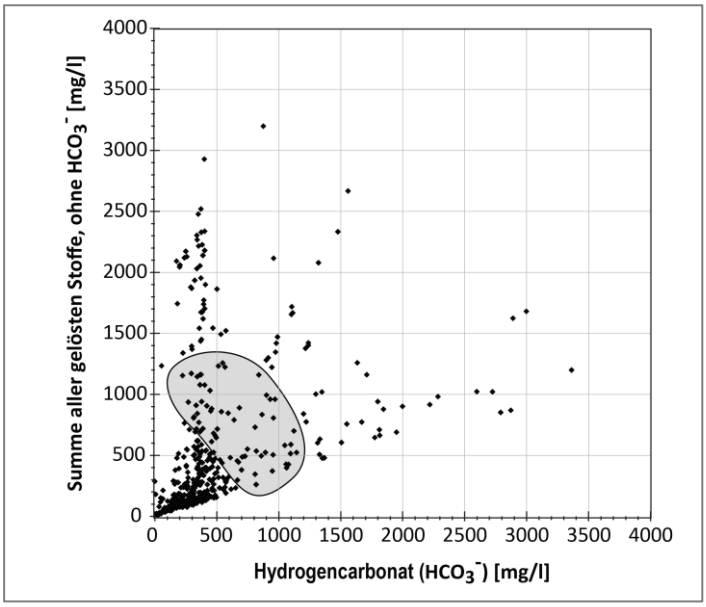


Abbildung 14: Typ 8 Sandstein, im Foto mit angelösten Feldspäten

Allerdings erreicht die Anreicherung niemals so hohe Werte wie aus Kalk oder Salz. Mineralwässer aus Sandsteinregionen haben daher nur mittelhohe Gesamtkonzentrationen von Mineralstoffen, allerdings oft ohne viel SO_4 oder Cl, denn Gips und Salz gehören nicht zum unmittelbaren Ausgangsgestein. Insbesondere in Hessen finden sich aber einige klassische Mineralwässer, die z.T. aus karbonzeitlichen Sandsteinen stammen und zusätzlich aus dem Randbereich des permzeitlichen Salzbeckens Spuren von salzreichem Wasser zugemischt haben, so dass sie einen feinen, anregenden Geschmack besitzen.

Mineralwassertyp 9: Geringe Mineralstoffkonzentration

Dieser Mineralwassertyp ist aus vielen nord- und süddeutschen Quellen bekannt, wo das Wasser aus lockeren eiszeitlichen Sand- und Kiesablagerungen stammt. CO_2 und damit auch das wertvolle HCO_3 gehören eigentlich von Natur aus nicht zu diesem Wasser, denn vulkanische Strukturen sind im Norden und Süden Deutschlands nicht bekannt. Diesem niedrig mineralisierten Wasser wird trotzdem künstliche Kohlensäure hinzugegeben, so dass es als Sprudel auf den Markt kommen kann.

Vergleicht man die Mineralstoffkonzentrationen dieser Wässer mit der Zusammensetzung normalen Leitungswassers, das ebenfalls häufig aus eiszeitlichen Sanden gefördert wird, so zeigt sich, dass die Mineralstoffkonzentrationen dieser Mineralwässer mit dem Leitungswasser im gleichen Konzentrationsbereich liegen. Die zugesetzte Kohlensäure macht dieses Wasser aber deutlich saurer im Vergleicht zum Leitungswasser, so dass es erfrischend säuerlich schmeckt.

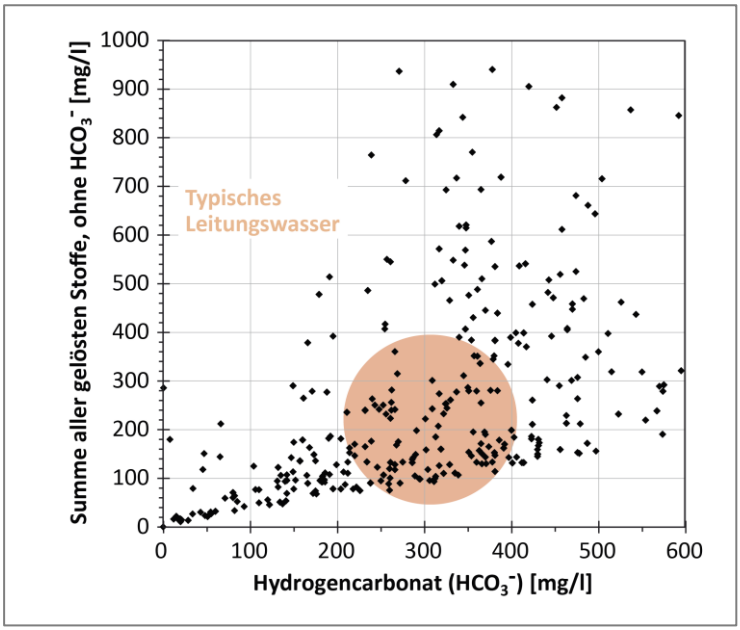


Abbildung 15: Typ 9, niedrige Mineralstoff-konzentrationen, oftmals aus lockeren Sanden (Foto) oder Klüften

Mineralwassertyp 10: Stilles Mineralwasser

Dieser Mineralwassertyp erobert sich seit einigen Jahren zunehmend auch in Deutschland erhebliche Marktanteile, da Kohlensäure von vielen Menschen nicht so sehr geschätzt wird, man aber trotzdem ein schmackhaftes Wasser trinken möchte. Aber auch hier lohnt sich ein genauer Blick auf das Flaschenetikett, denn auch die stillen Wässer zeigen eine große Bandbreite von verschiedenen Eigenschaften, die grundsätzlich den gleichen Regeln folgen wie die obigen Ausführungen über die CO_2 reichen Wässer.

Die höchsten Gesamtkonzentrationen von Mineralstoffen bei stillen Wässern erreichen fast 1000 mg/l (Abb. 16). Theoretisch wären zwar noch höhere Konzentrationen denkbar, aber die gelösten Ionen würden zu schnell ausfallen, denn stille Wässer haben oftmals einen neutralen pH Wert und damit sind Lösungen nicht stabil. Eine wichtige Funktion der Kohlensäure in den klassischen Mineralwässern ist nämlich, dass Ionen in leicht angesäuerten Wässern stabil bleiben. Im vulkanisch geprägten Schiefergebirge gibt es allerdings einige stille Wässer, die viel HCO_3 enthalten, aber trotzdem kein CO_2, da das Kohlendioxid über einen langen Zeitraum unter Druck vollständig in HCO_3^- umgewandelt worden ist oder evtl. auch ausgegast/entzogen wurde.

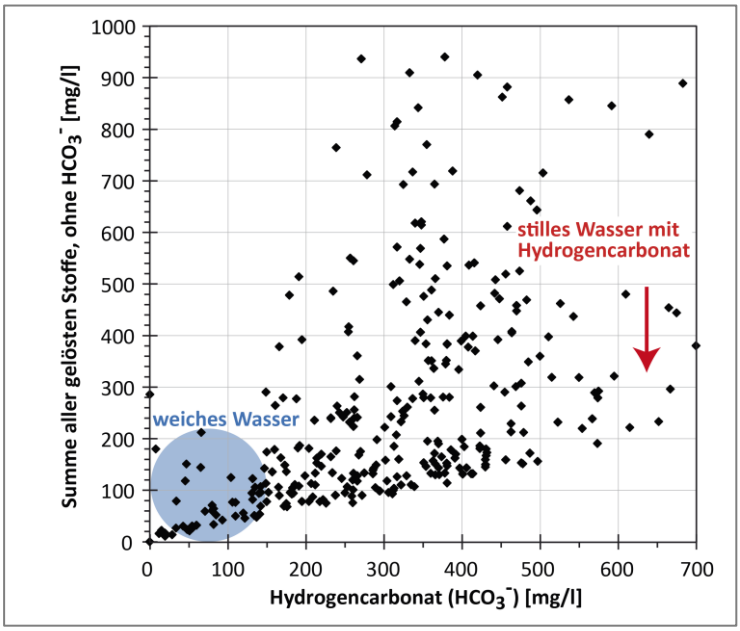


Abbildung 16: Typ 10, Mineralwässer ohne Kohlensäure

Andere stille Wässer fallen in den Bereich typischen Leitungswassers (Abb. 15); trotzdem können sie wertvoll sein, denn ein gutes stilles Mineralwasser sollte nitratarm sein, während Grundwasser doch z.T. sehr hohe Nitratgehalte über dem Grenzwert der Trinkwasserverordnung (50 mg/) ausweist. Dieses Nitrat wird von den Wasserwerken bei der Leitungswasserproduktion in vielen Regionen industriell entfernt.

Nitrat selbst ist zwar völlig unschädlich für den Menschen, aber im Magen von Kleinkindern und auch in Verbindung mit manchen Nahrungsmitteln kann Nitrat im Körper zu Nitrit reduziert werden. Nitrit ist aber ganz klar ein Gift, insbesondere für Säuglinge. Daraus ergibt sich, dass gute (nitratarme) stille Wässer wichtige Nahrungsmittel sein können, auch wenn ihr Mineralstoffgehalt mit Leitungswasser identisch ist.

Eine weitere Gruppe interessanter stiller Wässer hat Mineralstoffgehalte unterhalb der Konzentration von Leitungswasser und ist dabei gleichzeitig calciumfrei. Ca ist verantwortlich für die „Härte“ eines Wassers, ein wichtiges Charakteristikum in der Wasseranalyse. Harte (Ca-reiche) Wasser benötigen z.B. deutlich mehr Waschmittel bei der Reinigung von Kleidung und verkalken schnell Elektrogeräte. Aber auch im Geschmack sind solche Wässer deutlich unterschiedlich zu Ca-armen, so genannten „weichen“ Wässern.

Abb. 17 zeigt im Feld der extrem geringen Konzentrationen auch, dass es Wässer gibt, die fast gar keine Mineralstoffe enthalten und schon dicht an den Nullpunkt der Graphik kommen, der dem destillierten Wasser entspricht. Wird diesen Wässern als Mineralwasser dann sogar noch Kohlensäure zugesetzt, wirkt das Wasser im Geschmack fast schon aggressiv.

Zusammenfassung

Wasser ist Geschmackssache; und da muss jeder für sich selbst erfahren was guttut. Wasser ist aber auch ein Nahrungsmittel, denn man führt dem Körper über die gelösten Mineralstoffstoffe physiologisch wichtige Substanzen zu. In dieser Hinsicht hat man heute auf dem großen Mineralwassermarkt eine riesige, aber unübersichtliche Auswahl.

Die Begriffe Sprudel-Medium-Still (und viele andere Begriffe) kennzeichnen den CO_2 Gehalt zwischen 0-7 g/l, der als „quelleigene Kohlensäure“ oftmals auf einem Flaschenetikett deklariert ist und auf eine Verbindung der Quelle zu vulkanischen Strukturen deutet. Die Deklarierung weist bei jedem Mineralwasser in Deutschland die Gehalte an Cl, SO_4 und HCO_3 aus. Diese Anionen haben ganz unterschiedliche Wirkung auf den Organismus: entweder werden Elektrolyte zugeführt oder der Darm angeregt oder der pH im Magen/Darm beeinflusst.

Die Kationen von Ca, Na, Mg, K sollten eigentlich mit der Nahrung in ausreichendem Masse zugeführt werden. Allerdings ist Mg in vielen industriellen Nahrungsmitteln heutzutage nicht mehr in hohen Konzentrationen vorhanden, da Böden im Hinblick auf dieses für die Muskel- und Nervenfunktion wichtige Element oftmals ausgelaugt sind. Für Menschen mit Lactoseunverträglichkeit, die keine Milchprodukte verzehren, kann aber auch Ca ein wichtiges Mineral werden. In beiden Fällen kann durch die Wahl eines Mineralwassers gezielt gegengesteuert werden.

Letztendlich ist physiologisch aber vor allem entscheidend, dass man genug Wasser pro Tag zu sich nimmt. 2-3 Liter sollten es wohl sein. Eine solche Menge mag man aber nur trinken, wenn das Wasser auch wirklich schmeckt. Zum Glück haben wir in Deutschland die Auswahl zwischen vielen sehr guten Wässern mit einer großen Geschmacksvielfalt, die in klarem direktem Bezug zu den Gesteinen im Einzugsgebiet der Brunnen steht - und einer sehr positiven Wirkung auf den Körper.

Über den Autor

Dr. Frank Sirocko, geboren 1957 in Lüneburg, ist Professor für Geowissenschaften an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz. Er lehrt in den Fächern Sedimentologie, Quartärgeologie, Klimaforschung, geologische Geländearbeit. Ein Spezialgebiet sind wissenschaftliche Bohrungen in den obersten 100 m der Erdkruste zur Rekonstruktion der Ablagerungsprozesse von Sedimenten, aber auch der heutige Transport von Wasser im Porenraum und aktiven Kluftsystemen.

Prof. Sirocko arbeitet seit etwa 10 Jahren mit verschiedenen Mineralwasserfirmen zusammen. Im Rahmen der universitären Studentenausbildung werden Kartierungen des Einzugsgebietes von Mineralwasserbrunnen durchgeführt. Prof. Sirocko berät aber auch die Geschäftsführung verschiedener Firmen in Fragen der nachhaltigen Sicherung der Mineralwasserqualität und Optimierung der Mineralstoffkonzentrationen.

Ein neues Forschungsfeld sind Bewegungen von Stoffen aus den tiefsten Grundwasserstockwerken in die oberen Stockwerke, ein Prozess, der im Umfeld neuer Methoden der Erdölexploration und geothermischen Tiefenwassernutzung erhebliche Bedeutung hat und weiter gewinnen wird – mit derzeit noch unklaren Auswirkungen auf die langfristige Sicherung der Wasserqualität in Deutschland.

Die hier vorgestellte Studie ist 2012 in Kooperation mit der Firma „Gerolsteiner Mineralbrunnen GmbH“ entstanden.

Mainz, den 07. September 2016