

ABSCHLUBBERICHT

zur Sachbeihilfe Pe 362/3-1 Kennwort: Fluorid in Grundwässern

**ZUR HYDROGEOCHEMIE VON FLUORID IN GRUNDWÄSSERN UND DIE
GESTEINSGEOCHEMIE IN DER PROVINZ ISPARTA/TÜRKIEI**

Projektleiter:

Prof. Dr. Asaf Pekdeger

Prof. Dr. Hans-J. Schneider

Bearbeiter:

Dr. Nevzat Özgür

FREIE UNIVERSITÄT BERLIN

Institut für Geologie, Geophysik und Geoinformatik

Fachrichtung Rohstoff- und Umweltgeologie

Wichernstr. 16,1000 Berlin 33

Berlin, September1992

Vorbemerkung

Der Bericht umfaßt (i) eine ausführliche geologische Kartierung des hydrogeologischen Einzugsgebietes, hydrogeologische Probenahme von Oberflächen- und Grundwässern Im engeren Einzugsgebiet und dem weiteren Umkreis und (ii) geochemische Analysen der Gesteinsproben (n=217) auf Haupt- und Spurenelemente sowie hydrogeochemische Analysen der Wasserproben (n=135). Die Ergebnisse werden in gekürzter Form vorgestellt. Drei Publikationen über einige Forschungsergebnisse sind bereits in renommierten "Proceedings books" erschienen.

Die geologische Kartierung und Beprobung wurden unter Betreuung von Dr. Nevzat Özgür und den Projektleitern durchgeführt von: cand.-geol. M. Bernau, cand.-geol. T. Halici, cand.-geol. Ch. Lenze und can.-geol. H-J. Wolf. Geländespezifische Probleme konnten in der Anfangsphase dank des stetigen wissenschaftlichen Austausches mit Dr. Ali Bilgin, Universität-Akdeniz/Isparta, rasch überwunden werden. Im zweiten Geländesommer hatten wir informativen Kontakt mit Kollegen vom MTA*, Ankara.

Die Geländearbeiten fanden in zwei Etappen statt. In einer ersten Kampagne, Sommer 1988, erfolgte die Grobkartierung des Im Detail wenig bekannten Gebietes sowie eine intensive Sammlung von Gesteins- und Gewässerproben. Im Sommer 1989 wurden die Kartierung und Gewässerbeprobung Im Detail vervollständigt.

Wir danken Dr. G. Schneider, Institut für Chemie - Arbeitsgruppe Archäometrie - der Freien Universität Berlin und Herrn Prof. Dr. L. J. G. Schermerhorn, Institut für Mineralogie der Freien Universität Berlin, für die Durchführung der RFA-Analysen. Darüber hinaus gilt unser Dank Herrn Prof. Dr. P. Möller, HMI, Berlin-Wannsee, für einige Neutronenaktivierungsanalysen.

* Maden Teknik ve Arama Enstitüsü, Ankara/Türkei

Zusammenfassung

Die Wasserversorgung von İsparta, einer Provinzstadt von über 100.000 Einwohnern in SW-Anatolien, beruht überwiegend auf der Entnahme aus dem ca. 6 km SW der Stadt gelegenen Gölçük-Kratersee. Im Trinkwasser dieses Bereiches sind schon früher bis zu 4,3 mg F⁻/l festgestellt worden, die erhebliche gesundheitliche Schäden an Zähnen und Knochen bei Menschen und Tieren hervorrufen. Nach der bundesdeutschen Trinkwasserverordnung und der EG-Richtlinie dürfen die Fluorid-Gehalte im Trinkwasser 1,5 mg/l nicht überschreiten. Den Ursachen für diese ungewöhnlich hohen Fluorid-Gehalte im Gölçük-Gebiet war das Forschungsprojekt gewidmet. Auch von anderen Lokalitäten der Türkei wurden ähnlich hohe Werte bekannt, die meist an jungen Vulkanismus gebunden sind.

Zur Klärung des Zusammenhanges zwischen Gesteinsinventar und Grundwasser-Chemismus wurde das Einzugsgebiet um den Gölçük-See im Maßstab 1:10.000 kartiert. Zudem war eine mögliche rezente Zufuhr von spätvulkanischen Thermalen als F⁻-Quelle zu beachten.

Das Arbeitsgebiet wird dem inneren Teil des İsparta-Bogens der W-Tauriden zugerechnet und aus der tektonischen Bozkır-Einheit aufgebaut. Diese besteht hier aus allochthonen mesozoischen und alttertiären Sedimenten und Ophiolithen. Diese Serien werden von einer pliozänen, posttektonischen vulkanischen Abfolge weithin überdeckt. Sie setzt sich in der Altersfolge aus (i) Tephriphonolith, Pyroklastiten (Tephra, Ignimbrit und Bimsstein) sowie (iii) Trachyandesit und Trachyt zusammen, wobei die Pyroklastische Serie räumlich und mengenmäßig den größten Anteil stellt.

Der Gölçük-Kratersee ist eine typische Einbruch-Kaldera. Das ganze Gebiet liegt in einem semiariden und extrem kontinentalen Klimabereich. Der See wird durch meteorisches Wasser, einige permanente Quellen und Grundwasser gespeist. Eine thermale Zufuhr wurde an keiner Stelle beobachtet. Hydrogeologisch spielen die Abfolgen der Pyroklastischen Serie die dominierende Rolle, während die lokal beschränkten eruptiven Festgesteine nur eine untergeordnete Bedeutung haben. Innerhalb des meist flachliegenden Schichtkomplexes der Pyroklastischen Serie entwickeln sich infolge der unterschiedlichen Permeabilitäten eine Zahl von Aquiferen und Aquitarden, lokal beeinflusst vom Paläorelief der unterlagernden Festgesteine (Sedimentite, Vulkanite), die generell Grundwasserstauer bilden.

Die Fluor-Gehalte der beiden übergeordneten Gesteinseinheiten, nämlich dem Unterbau aus Sedimentiten und Ophiolithen und dem Oberbau aus pliozänen Vulkaniten, zeigen eine signifikante Diskrepanz: während in den Gesteinen des Unterbaues Werte von 100 bis 200 ppm verbreitet sind, tritt in den Vulkaniten des Oberbaues eine beachtliche Spannweite von 30 bis 3200 ppm auf. Hier spielen als Fluor-Träger neben Fluorapatit, Fluorit und mafischen Mineralen vor allem die felsischen Gläser eine besondere Rolle. Die Bedeutung des Fluorapatites wird durch die Korrelation von F und P_2O_5 belegt. Vom basischen zum sauren Pol der Vulkanitabfolge ist jedoch eine Verarmung an Fluor zu beobachten, welche im Widerspruch zu einer magmatischen Differentiationsabfolge steht, vor allem bei den Pyroklastiten. Dies kann durch die Entgasung (z.B. Fumarolentätigkeit) während der Eruptionen und durch den relativ raschen Abbau der felsischen Glasanteile erklärt werden.

Die Grundwässer des Arbeitsgebietes zeigen ähnliche Unterschiede in den Fluorid-Gehalten wie die Gesteine. Während Wässer (Quellen) aus dem Unterbau F^- -Konzentrationen von weniger als 0.7 mg/l zeigen, weisen die Grundwässer innerhalb des Oberbaues eine Spannweite von 0.7 bis 5.6 mg/l auf. Diese Beziehung konnte auch durch Elutions-Versuchsreihen im Labor bestätigt werden: Die höchsten F^- -Gehalte wurden in den Eluatzen der Pyroklastischen Serie gemessen; demgegenüber treten Fluorapatit und mafische Minerale auffallend zurück, was auch durch ihren relativ frischen Zustand in den Dünnschliffen ableitbar ist. Der Fluorit kann mengenmäßig vernachlässigt werden.

Die F^- -Gehalte in den Grundwässern des Einzugsgebietes zeigen eine negative Korrelation zu den Ca^{2+} -Gehalten, die in F^- -reichen Wässern generell einen durchschnittlichen Wert von < 40 mg/l aufweisen. Die Seewässer sind als Mischwässer zwischen den Grundwässern aus den Vulkaniten und den Sedimentiten zu bezeichnen. Die F^- - und Ca^{2+} -Konzentrationen werden deutlich von der Löslichkeit des Minerals CaF_2 kontrolliert. Der F^- -Apatit, der den Hauptträger von F bildet, kann das Lösungs-gleichgewicht nicht kontrollieren und ist stark übersättigt. Aufgrund der langsamen Ausfällungskinetik scheint die Ausfällung des F^- -Apatites unter den vorgegebenen Bedingungen nicht möglich zu sein.

Die niedrigen Ca^{2+} -Gehalte in Grundwässern können nicht auf die Abwesenheit von Kalzit in den vulkanischen Aquiferen zurückgeführt werden. Vulkanite und Sedimentite führen Kalzit im Dünnschliff. Darüber hinaus sind die Wässer bezüglich des Minerals Kalzit gesättigt. Wegen der unfruchtbaren Bodenbildung über den Vulkaniten und der ariden

Klimaverhältnisse herrscht eine sehr schwache Vegetation und wenig landwirtschaftliche Aktivität. Diese minimierte mikrobiologische Aktivität führt zu sehr niedrigen CO_2 -Gehalten (0,03-0,1 %) in den Böden. Sie wurden durch das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtssystem errechnet. Die Lösung mit geringem pCO_2 erhöht im Grundwasser die pH-Werte auf $\text{pH} > 8$, welche wiederum den Abbau des Gesteinsglases und die Austauschreaktionen zwischen F^- und O^- erhöhen.

Darüber hinaus sind die Gölcük-Vulkanite Na-alkalisch, so daß ein beträchtlicher Teil von Na^+ -Ionen während der Venvitterung gelöst wird. Die Ca^{2+} -Ionen können stärker adsorbiert werden als Na^+ -Ionen, so daß Ca^{2+} -Ionen auch in den Gesteinen adsorbiert werden, wobei die in Austauschreaktionen adsorbierten Na^+ -Ionen in Lösung gehen. Die Grundwässer der Sedimentite sind vom CaHCO_3 -Typ, wogegen die der Vulkanite einen Na-Ca- HCO_3 -Typ aufweisen.

Aufgrund der Ionenaustauschreaktionen mit zunehmenden Na^+ -Gehalten nehmen die Ca^{2+} -Konzentrationen im Wasser zusätzlich ab. Gleichzeitig nehmen die F^- -Gehalte zu, so daß sich zwischen Na^+ - und F^- -Gehalten in Grundwässern eine Korrelation ergibt. Dagegen ist zwischen Na und F in den Gesteinen keine Korrelation festzustellen.

Zusammenfassend läßt sich kurz aus diesen Ausführungen ableiten, daß es nicht nur einen Grund für die Ursache der erhöhten F^- -Gehalte in oberflächennahen Grundwässern des Gölcük-Gebietes gibt, sondern daß ein Zusammentreffen einiger ungünstiger natürlicher Faktoren zum Tragen kommt.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
1.1 Der regionalgeologische Rahmen des Arbeitsgebietes	1
1.2 Problemstellung	2
2. GEOLOGIE UND GEOCHEMIE DES EINZUGSGEBIETES	4
2.1 Stratigraphische Abfolge der Gesteine	4

2.1.1 Sedimentserien	4
2.1.1.1 Kalkserie	4
2.1.1.2 Vulkano-Sedimentäre Serie	5
2.1.1.3 Marine Klastische Serie	5
2.1.1.4 Konglomerate	6
2.1.2 Junge Vulkanite	7
2.1.2.1 Tephriphonolithe/Phonotephrite	7
2.1.2.2 Pyroklastische Serie	8
2.1.2.3 Trachyandesite	11
2.1.2.4 Trachyte	11
2.1.3 Rezente Bildungen	12
2.2 Gesteinsgeochemie	12
2.2.1 Probenahme, Aufbereitung, Aufschluß- und Analysenverfahren	12
2.2.2 Petrochemie der Vulkanite	13
2.2.3 Geochemie der Spurenelemente in Sedimentiten und Vulkaniten	18
2.2.4 Geochemie von Fluor	22
2.2.5 Geochemie der Seltenerd-Elemente	24
2.3 Eluation von Gesteinsproben	25
2.4 Potentielle Fluorträger in den Gesteinen	29
3. HYDROGEOLOGIE UND HYDROCHEMIE	31
3.1 Hydrogeologie des Gölcük-Gebietes und seines weiteren Umkreises	31
3.2 Hydrogeochemie	33
3.2.1 Probenahme, Aufbereitung und Analysenverfahren	33
3.2.2 Verteilung der Hauptinhaltsstoffe	33
4. HYDROGEOCHEMIE DES FLUORS	41
4.1 Verteilung der Fluorid-Gehalte	41
4.2 Fluorid in Thermalwässern	41
4.3 Fluor und Wasser/Gesteins-Wechselwirkungen	42
5. SCHLUßFOLGERUNGEN	48
6. SCHRIFTENVERZEICHNIS	50

ANHANG:

Geologische Karte mit Probenahmeentnahmepunkten der Gesteine und Wässer (I)
Analysen von Vulkaniten und Sedimentiten (Urüste ila-Vb) Analysen von Wässern (Urliste
VIa-VIIb)

EINLEITUNG

1.1 Der geologische Rahmen des Arbeitsgebietes

Das Arbeitsgebiet liegt ca. 6 km südlich der Provinzhauptstadt Isparta Im nördlichen Bereich der W-Tauriden (Abb. 1), welche regionalgeologisch nach ÖZGÜL (1976) in die tektonischen Einheiten Bolkardag, Bozkir, Geyikdag und Antalya gegliedert werden. Das Gebiet wird regionalgeologisch dem inneren Teil des Isparta-Bogens zugeordnet, der Im SW durch die "Lycian Nappes" und Im NE durch die "Hoyran-Beysehir Nappes" begrenzt ist (Abb. 2). Die gesamten Tauriden grenzen das anatolische Hochland Im S gegen das Mittelmeer ab (Abb. 1). Sie setzen sich nach W in den alpidischen "Helleno-Tauric belt" fort und bilden weiter Im SE den Übergang zur syrischen Tafel (KISSEL et al. 1989).

Geologisch zählt man die Region Gölcük/Isparta zur tektonischen Bozkir-Einheit, welche durch allochthone Sedimentite (Kalke, Vulkano-Sedimentäre Serie, Marine Klastische Serie und Konglomerate) und Vulkanite charakterisiert ist. Vom Paläozän bis ins Quartär ist eine vulkanische Aktivität in Mittelanatolien wie in West- und Ostanatolien weit verbreitet (INNOCETTI et al. 1975; ERCAN 1986). Die Vulkanite im Gölcük-Gebiet werden aufgrund der radiometrischen Altersbestimmung mit K/Ar-Methoden dem Pliozän zugeordnet. Sie repräsentieren den posttektonischen Neogen-Vulkanismus über dem mesozoischen Paläorift der W-Tauriden (POISSON et al. 1984), Im sogenannten Isparta-Bogen zwischen Lycian- und Hoyran-Beysehir-Nappes (KOCYIGIT 1984). Die Ophiolithe in der Region bilden die Unterlage als tektonische Gleithorizonte.

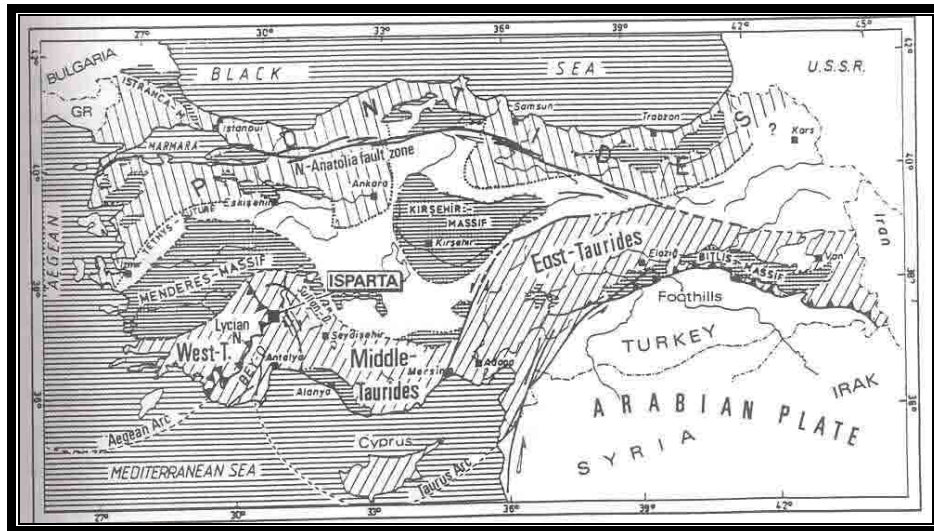


Abb. 1: Geotektonische Übersichtskarte Anatoliens nach ÖZGÜL (1984).

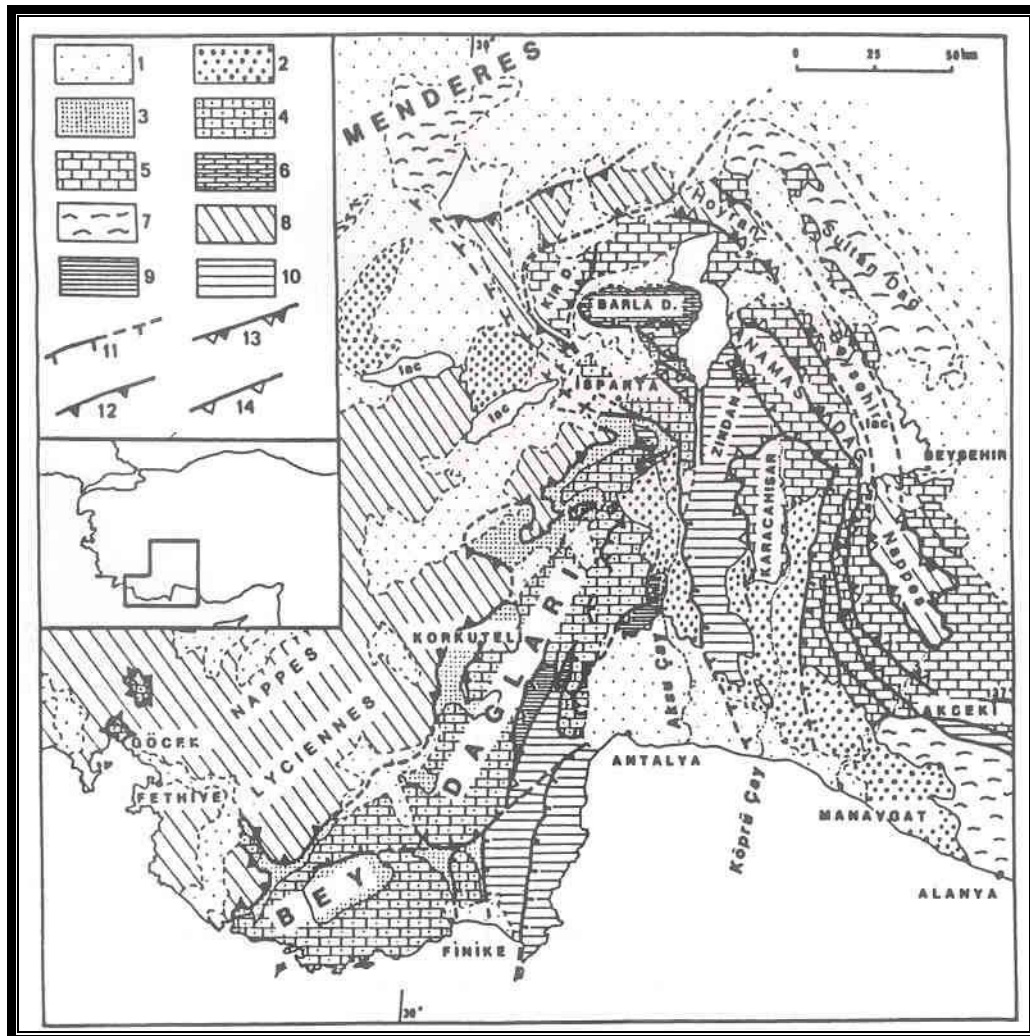


Abb. 2: Geotektonische Position des Isparta-Bogens aus POISSON et al. (1984); l=Marine Sedimente, 2=Antalya-Formation, 3= Bey Daglari-Massiv, 4=Bey Daglari-Platform,

5=Karbonat-Plattform, 6=Barla Dag-Massiv, 7=Metamorphite, 8= Lycian- und Beysehir Nappes und 9, 10= Antalya-Nappes.

1.2 Problemstellung

Hohe F^- -Gehalte in Grundwässern können ihre Nutzbarkeit als Trinkwasser erheblich einschränken und im menschlichen Körper gesundheitsschädliche Veränderungen verursachen (Abb. 3). Nach der gültigen Trinkwasserverordnung der Bundesrepublik Deutschland vom 01.10.1986 und den EG-Richtlinien vom 15.07.1980 dürfen Fluoride im Trinkwasser 1,5 mg/l nicht überschreiten. Die Quellwässer im Untersuchungsgebiet von Gölcük/Isparta weisen dagegen bis zu 6 mg/l F^- -Gehalte auf. Darauf müssen die ungewöhnlich häufigen Zahn- und Knochenschäden bei Menschen und Tieren in dieser Region zurückgeführt werden.



Abb. 3: Spröde und verschleißte Zähne eines Einwohners in Isparta infolge übermäßiger Zufuhr von Fluor über einen längeren Zeitraum.

Die Herkunft dieser erhöhten F-Gehalte in See- bzw. Quellwässern von Gölcük/Isparta ist umstritten. Frühere Bearbeiter führten den Ursprung auf Mineralphasen der im Arbeitsgebiet auftretenden Vulkanite oder auf eine vermutete Solfataren-Tätigkeit im Kratersee zurück. Es sollten deshalb die Wasser-Gesteinswechselwirkungen untersucht werden, die zu erhöhten F⁻-Gehalten der Grundwässer im Raum von Gölcük/Isparta über der tolerierbaren Grenze für Trinkwasser führen. Andererseits war die Frage nach einer bisher nicht erfassten, finalen Solfataren-Tätigkeit im Bereich der Gölcük-Kaldera zu klären. Dies wäre u.a. durch hydrogeochemische Analysen zu beantworten. Da zwischen den Gesteinstypen und F⁻-Gehalten im Grundwasser eine Beziehung bestehen kann, sollte um den Gölcük-Kratersee eine geologische Kartierung im Maßstab 1:10.000 mit einer repräsentativen Probenahme von Gesteinen und Wässern vorgenommen werden. Anschließend war zu überprüfen, welche Mineralphasen in Vulkaniten als F-Träger in Frage kommen. Diese konnten durch Elutionsexperimente der Festgesteine ermittelt werden. Während der Detailkartierung mußte zudem ein besonderes Augenmerk auf Hinweise zu rezenten hydrothermalen Aktivitäten gelegt werden.

Die Löslichkeit von F⁻ in Abhängigkeit von Ca²⁺-, Mg²⁺-Gehalten, pH-Wert und Komplexbildern sollte mit Hilfe der EDV durch den Einsatz geeigneter Computer-Modelle, wie z.B. PHREEQE (PARKHURST et al 1980) und SOLMINEQ.88 (KHARAKA et al. 1988), berechnet und mit den analytisch ermittelten Werten verglichen werden.

2. GEOLOGIE UND GEOCHEMIE DES EINZUGSGEBIETES

2.1 Stratigraphische Abfolge der Gesteine

Als Grundlage für die Beschreibung der Gesteinseinheiten dienen die Angaben der früheren Bearbeiter (KARAMAN 1990; BILGIN et al. 1990), eigene Beobachtungen und geochemische Analysen sowie gesteinsmikroskopische Untersuchungen von 102 Dünnschliffen. Zur Kontrolle der mikroskopischen Untersuchungen wurde eine begrenzte Zahl von röntgendiffraktometrischen Daten herangezogen.

Die beherrschende Erscheinungsform des engeren Arbeitsgebietes ist die pliozäne Kaldera des Gölcük-Kratersees mit der mächtigen, weitverbreiteten Pyroklastischen Serie als jüngste Bildung.

2.1.1 Sedimentserien

2.1.1.1 Kalkserie

Es handelt sich um eine grau anwitternde, im frischen Bruch weiße bis gelblich weiße, durchwegs massige, klotzig geklüftete Kalkabfolge. Sie tritt im Süden und Osten des Arbeitsgebietes als Gipfelbildner mit Höhen bis über 2000 m auf und bildet dort das morphologische Rückgrat der Tauriden mit Mächtigkeiten bis zu 2000 m (ÖZGÜL 1976; POISSON et al. 1984). Im kartierten Bereich um den Gölcük-Krater erscheinen die Kalke nur untergeordnet. Sie dürften hier nur eine Mächtigkeit von 150 bis 200 m erreichen.

Nach regionalgeologischen Arbeiten (z.B. ÖZGÜL 1976; KARAMAN 1990) wird die Serie mit dem Akdag-Kalk verglichen und damit der "Lycian-Nappe" zugeordnet, welche vom Paläozän bis Eozän in das Arbeitsgebiet eingeschoben wurde, also allochthon ist. Dementsprechend überlagert sie die stratigraphisch jüngere Vulkano-Sedimentäre Serie (s.u.).

Die Kalke bilden auch im Kartiergebiet kleinere morphologische Härtlinge, die als Paläorelief für überlagernde Lockersedimente dienen (BERNAU 1990). Nicht selten tauchen in der jungtertiären Pyroklastischen Serie Kalkbruchstücke bis zu einem Durchmesser von 50 cm auf. Im Dünnschliff zeigen die Kalke eine mikritisch-sparitische Struktur. Die mikritischen Kalke bestehen ausschließlich aus Kalzitkristallen, wogegen die sparitischen Kalke Kluftfüllungen von sekundären Quarzen aufweisen.

Die grauen Kalke in der weiteren Umgebung führen Ophalmidiina (Nebulariida), Protopeneroplis striatula (Weynschenk), Trocholina sp., Textulariidae, Miliolidae, Gastropoden, Thaumatopecten pavovesiculifera (Raineri) und Orbitoides (KARAMAN 1990). Aufgrund der o.g. Fossilführung wurden sie in ein Jura-Oberkreide (Maastricht) Alter eingestuft.

2.1.1.2 Vulkano-Sedimentäre Serie

Diese Abfolge stellt zwar nach regionalgeologischen Vergleichen eine stratigraphisch jüngere Einheit dar, aber sie bildet im Arbeitsgebiet die tektonische Unterlage ("Lycian-Nappes") der o.g. Kalkserie. Sie tritt überwiegend in schmalen, mechanisch zerscherten, isolierten Linsen und Schuppen auf. Sie setzt sich aus (i) Ophiolith-Mélange, (ii) Serpentin und (iii) Radiolarit

zusammen. Im Arbeitsgebiet ist sie überwiegend im NW-, SE- sowie im S-Teil vertreten (Anhang I). Die Vulkano-Sedimentäre Serie enthält außerdem Brocken von Duniten, pikritischen Basalten, Blöcke von Kalken und außerdem Gabbros und Diabase in Form von Intrusionen. KARAMAN (1990) stuft sie aufgrund der stratigraphischen Vergleiche mit analogen Serien im Großraum Isparta in das Paläozän ein, da die Ophiolith-Melange überlagernde Kizilkaya-Formation (Paläozän-Eozän) bereits Relikte von diesen ultrabasischen Gesteinen aufweist (LENZE 1991). Die Serpentinite der Vulkano-Sedimentären Serie zeichnen sich schon im Gelände durch ihre auffallend grünen Farben aus. Sie sind stets intensiv zerschert. Im Dünnschliff setzen sich die Serpentinite zu 95 % aus Chrysotil und Lizardit zusammen. Daneben treten Relikte von Enstatit und Olivin sowie Kalzit als Umsetzungsprodukt auf. Akzessorisch sind Chromit, Magnetit und Iddingsit zu beobachten.

Die Radiolarite treten im N von Karagüney Tepe und im N von Kara Tepe in schmalen Zügen mit generellem E-W-Streichen auf. Aufgrund ihrer hohen Verwitterungsresistenz gegenüber der Ophiolith-Melange heben sie sich in Form einer leichten topographischen Erhöhung ab. Durch ihre intensive rote Farbe lassen sie sich im Gelände leicht von den anderen Einheiten abgrenzen. Mikroskopisch führen die Radiolarite zahlreiche Skelette von Radiolarien. Die Klüfte sind mit Kalzit und Quarz gefüllt. Da diese komplexe Serie stets nur rudimentär aufgeschlossen ist, kann ihre Mächtigkeit nicht geschätzt werden.

2.1.1.3 Marine Klastische Serie

In der türkischen Literatur werden faziell und zeitlich analoge Sedimentkomplexe als "Flysch" bezeichnet, so auch von KARAMAN (1990) und BILGIN et al. (1990) für den weiteren Umkreis unseres Arbeitsgebietes. Da diese Abfolge jedoch weder geotektonisch-paläogeographisch noch faziell und zudem mit ihrer geringen Mächtigkeit, nichts mit einem "Flysch" gemein hat, ziehen wir die o.g. neutrale Bezeichnung vor.

Diese Serie ist überwiegend im E und NW des Arbeitsgebietes aufgeschlossen (Anhang I). Sie besteht generell aus einer Wechsellagerung von Sandsteinen, Tongesteinen und Kalken. Die Sandsteine sind grob- bis feinkörnig und zeigen lokal eine sedimentäre Textur. Die Tongesteine enthalten Tonminerale und feinkörnige klastische Feldspate. In diese Serie sind Relikte von Ophiolith-Melange tektonisch eingeschaltet. Im S von Gelincik überlagert die Marine Klastische Serie die Vulkano-Sedimentäre Serie transgressiv. Die eingeschalteten

Kalke führen Nummuliten. Deshalb können sie stratigraphisch in das Eozän eingestuft werden.

Im Diinnschliff besteht diese Serie aus einer detritischen Grundmasse, Serpentin, Sandstein, Feldspat, Quarz und Chert. Die Bindemittel der Komponenten sind sparitische Kalzite. Außerdem enthalten sie - wie unten aufgeführt - Nummuliten und Discocyclus.

Die Marine Klastische Serie weist eine Korrelation mit der Kizilkaya-Formation (KARAMAN 1990) auf. Diese Formation führt nach dem gleichen Autor bentonische Foraminifera, wie z.B. Alveolina (Glomalveolina) sp., Nummulites sp., Assilina sp., Miscellanea cf. primitive Rahaghi, Keramosphaera sp., rotalia sp., Kathina sp., Planorbolina cretae (Marsson), Discocyclus sp., Asterigerina sp., Textulariidae, und planktonische Foraminifera, wie z.B. Globigerina triloculinoides Plummer, Morozovella aragonensis (Nuttall), M. lenticiformis (Subbotina), Acarinina soldadoensis (Brönnimann), A. cf. mekannai (White), A. bullbroki (Bolli), Globorotalia sp., Truncorotaloides SP., Planorotaloides sp., Distichoplax biserialis (Pfender) und Ethelia alba (Pfender). Aufgrund der beschriebenen Fossilführung ist die Serie in das Paläozän-Eozän einzustufen. Im Arbeitsgebiet dürfte die Abfolge kaum eine Mächtigkeit von 50 m überschreiten.

2.1.1.4 Konglomerate

Die Konglomerate treten in Bayramkaya und Kir Tepe im S von Gelincik großräumig auf (Anhang I). Sie setzen sich aus groben Geröllen von Kalksteinen, Serpentin, Gabbros, Diabasen, Radiolariten und sparitischem Kalzit als Bindemittel zusammen. Die Gerölle zeigen z.T. eine rundliche bzw. ellipsoide Form mit Dimensionen von 1 bis 5 cm. Die Gesteine weisen eine Bankung mit Mächtigkeiten von 1-2 m auf (HALICI 1991).

Die Formation ist in Gönen außerhalb des Arbeitsgebietes sehr gut aufgeschlossen (KARAMAN 1990); wir korrelierten sie deshalb mit den Konglomeraten. Sie überlagern im Arbeitsgebiet die Marine Klastische Serie diskordant. Nach KARAMAN (1990) ist sie dem Oligozän-Miozän zuzuordnen. Aufgrund ihrer Korrelation mit den Gönen-Konglomeraten kann für die Serie in unserem Arbeitsgebiet eine durchschnittliche Mächtigkeit von 600 m angenommen werden.

2.1.2 Junge Vulkanite

In Zeitintervallen vom Paläozän bis ins Quartär herrscht in vielen Teilen Mittelanatoliens vulkanische Aktivität (ERCAN 1986). Die Vulkanite vom Gölcük-Gebiet weisen nach LEFEVRE et al. (1983) ein K/Ar-Alter von 4.07 ± 0.20 bis 4.70 ± 0.50 Ma auf. Sie können deshalb dem Pliozän zugeordnet werden. Die z.T. widersprüchlichen Angaben früherer Bearbeiter stimmen mit eigenen Beobachtungen teilweise nicht überein.

Dünnschliffuntersuchungen, Röntgendiffraktometrie-Daten und RFA-Analysen wurden zur Kontrolle der Ergebnisse herangezogen.

Im Zusammenhang mit dem Vulkanismus treten, meist in den Tephriphonolithen und der Pyroklastischen Serie, "Xenolithe" von Gesteinen auf, die extreme F-Gehalte bis 0.7 % aufweisen. Sie bestehen mikroskopisch überwiegend aus Pyroxen mit Einschlüssen von F-Apatit sowie Orthoklas, Plagioklas, Olivin, Nephelin, Magnetit und Ilmenit. Die Herkunft dieser metamorph überprägten Xenolithe ist unsicher. Möglicherweise handelt es sich um Bruchstücke aus der ozeanischen Kruste zur Zeit der Ophiolithen-Aktivität (s.o. Vulkano-Sedimentäre Serie). Als Quelle für die hohen Fluorid-Gehalte im Grundwasser sind diese Pyroklasten wegen ihrer geringen Anteile vernachlässigbar.

Die vulkanische Abfolge wurde aufgrund von 102 Dünnschliffen und über 60 chemischen Gesteinsanalysen petrographisch gegliedert. In Übereinstimmung mit der durch Geländeaufschlüsse belegten zeitlichen Abfolge wird eine magmatische Differentiation vom basischen zum sauren Pol in drei deutlich unterscheidbare Phasen erkennbar.

2.1.2.1 Tephriphonolithe/Phonotephrite

Die Tephriphonolithe sind überwiegend rund um die Kaldera des Gölcük-Sees aufgeschlossen (Anhang I) und repräsentieren die erste vulkanische Phase (ÖZGÜR et al. 1990 und Abb. 4). In anderen Teilen des Arbeitsgebietes werden sie stets von der Pyroklastischen Serie überlagert. Die basischen Vulkanite überlagern lokal Basisagglomerate, die aus dem Material der Magmenkammer und den angrenzenden Gesteinen bestehen. Sie deuten den Anfang der vulkanischen Aktivität an.

Makroskopisch weisen die Tephriphonolithe eine homogene Struktur und eine eher dunkelgraue Farbe auf. Im Dunnschliff zeichnen sie sich neben einer mikrokristallinen Grundmasse durch idiomorphe bis hypidiomorphe Kristalle von Sanidin, Plagioklas, Pyroxen, Hornblende, Augit und Nephelin aus. Akzessorisch sind Apatit und opake Erze zu erkennen. Auffällig sind die Apatit-Inklusionen in Pyroxenen. Ein Glas in der Grundmasse fehlt. Nach Paragenese und Chemismus bestehen fließende Übergänge vom reinen Tephriphonolith zum Phonotephrit, was feldgeologisch nicht erkennbar ist (WOLF 1991).

2.1.2.2 Pyroklastische Serie

Diese Serie überdeckt flächenmäßig gut zwei Drittel des gesamten Arbeitsgebietes (Anhang I). Hierbei handelt es sich um (i) nicht verfestigte Lockertuffe ("friable tuff"), (ii) verschweißte Tuffbänder ("ignimbrite") und (iii) in Lagen angereicherte Bimssteine ("pumice tuff") (Abb.5).

Die Lockertuffe (=Tephra) machen den Hauptteil der ganzen Pyroklastischen Serie aus und setzen sich aus Lapilli und Bomben bzw. Blocken in einer aus Asche bestehenden Grundmasse zusammen. Bomben von Akdag-Kalken, Serpentin- und Radiolaritbrocken und Reste von Tephriphonolithen sowie Pyroxenite (als "Xenolithe") sind in die Lockertuffe eingebettet.

Im Umkreis der Gölcük-Kaldera anstehende Akdag-Kalke sind von der Pyroklastischen Serie stets überlagert. Dies belegt ein ausgeprägtes Paläorelief in der Region zum Zeitpunkt des Ausbruchs der Vulkanite. Die Lagerung der Lockertuffe hat sich der Morphologie des Gebietes eingepaßt. Die sehr flache Lagerung der Lockertuffe am Kraterrand ist auffällig. Dies beweist, daß der quantitativ vorherrschende Tephraausbruch vor dem Einbruch des Kraterkessels stattgefunden haben muß.

Im Dunnschliff führen verfestigte Partien dieser Gesteine (z.B. Ignimbrite) Porphyroklasten von Sanidin, Pyroxen, Oligoklas, Mikroklin, Biotit, Hornblende und Xenolithe von Tephriphonolithen. Akzessorisch treten Apatite sowohl isoliert als auch als Inklusionen in Pyroxenen auf (Abb. 6). Opakerze sind sporadisch zu erkennen. Wichtig ist, daß die Grundmasse zu ca. 90 % aus felsischen Glasanteilen besteht. Dies bestätigen neuerdings auch BILGIN et al. (1990). In einem Dünnschliff der Lockertuffe konnten zudem extrem kleine Kristalle von Fluorit beobachtet werden.

Bimssteine zeichnen sich durch die besonders zähe und gasreiche Lava aus. Sie treten in den Lockertuffen linsen- und lagenweise mit einer durchschnittlichen Mächtigkeit von ca. 10 m auf. Sie sind porös, leicht und grauweiß. Im Arbeitsgebiet lassen sich die Tuffbänder aus der Sicht wirtschaftlicher Aspekte (GEDIKOGLU et al. 1988) in Bimsstein-Linsen, Block-Bimsstein, wirtschaftlich abbauwürdigen Bimsstein und dünne Bimsstein-Linsen unterteilen. Die gleichen Autoren ermittelten außerhalb des Kartiergebietes einen Vorrat von 163 Mt Bimsstein, der lokal auch abgebaut wird.

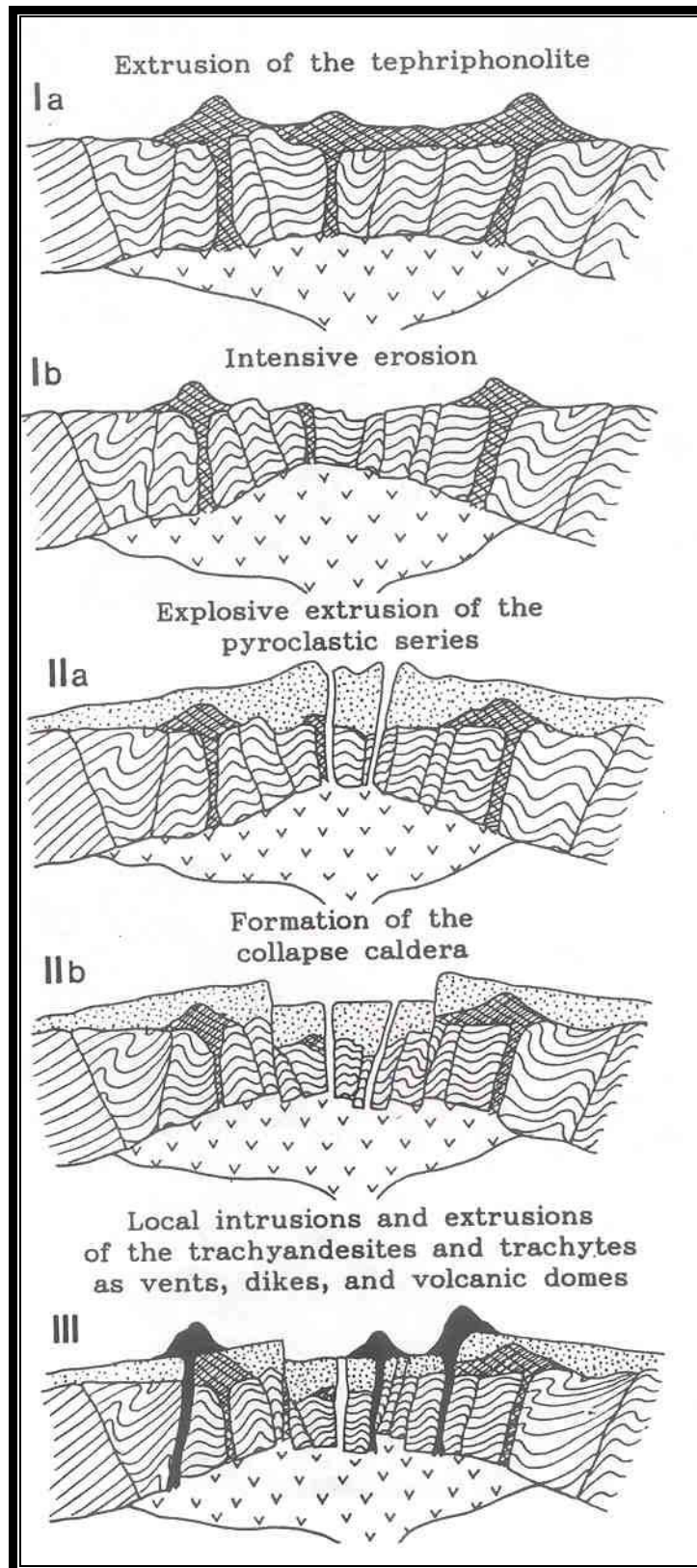


Abb. 4: Schematische Darstellung der Entwicklung des Vulkanismus im Gölçük-Gebiet (ohne Maßstab).



Abb. 5: Pyroklastische Serie aus Lockertuff (L) und Ignimbrit (I) im SW des Arbeitsgebietes.

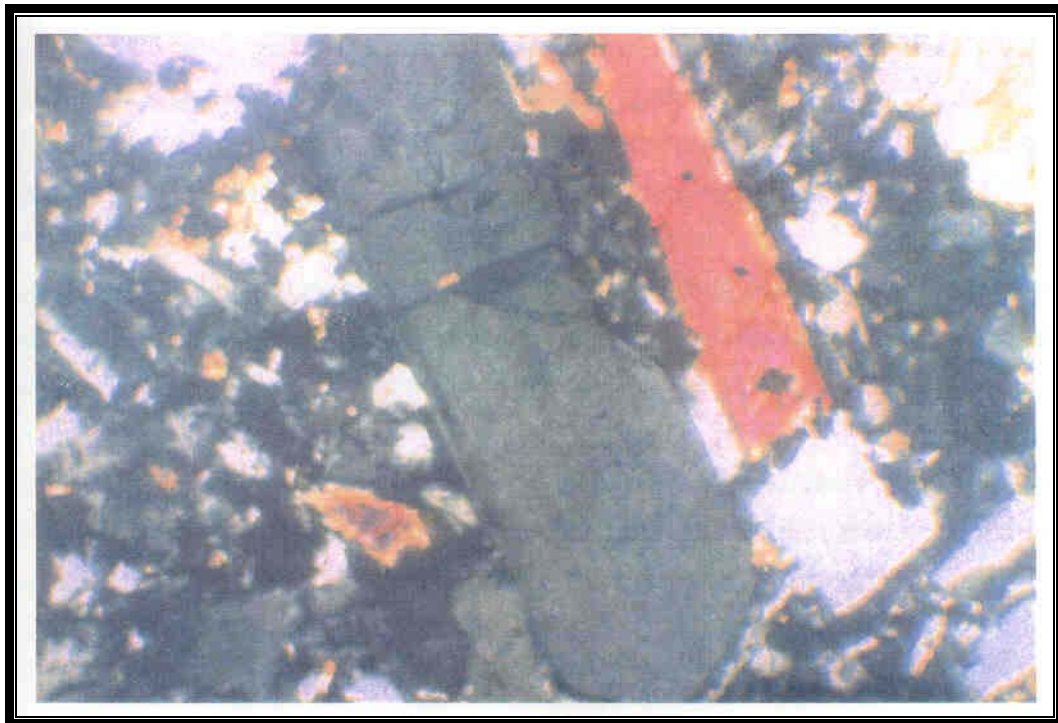


Abb. 6: F-Apatitkristalle als F-Träger in den Tephriphonolithen, +Nic., x200.

Die verfestigten Tuffbänder lassen sich im SW des Gölcük-Kraters durch ihre herausgewitterten, freistehenden Steilstufen leicht erkennen. Sie können dort eine Mächtigkeit bis zu 20m erreichen. Solche verschweißten Tuffbänder können mit Ignimbriten verglichen werden.

Die Bildung der Pyroklastischen Serie kann hier einer zweiten vulkanischen Phase zugeordnet werden (Abb. 4). Sie repräsentiert quantitativ die stärkste vulkanische Phase im Gölcük-Gebiet. Vorab muß eine intensive Erosion stattgefunden haben, die die Extrusionskegel des Tephriphonolithes weitgehend entfernte und im Akdag-Kalk tiefe Schluchten auswusch, die dann durch die Pyroklastische Serie zugeschichtet wurden. Bomben und Lapilli von Tephriphonolithen sind häufig vertreten, wogegen die "jüngeren" Vulkanite (s.u.) fehlen.

Der Einbruch der Kaldera muß in einem zeitlichen Abstand nach Ablagerung der gesamten Pyroklastischen Serie erfolgt sein, wie die zum Kraterinneren hin flach ausstreichenden Tufflagen zeigen. In diesem Zeitraum erfuhren die verschiedenartig ausgebildeten Tuffe auch eine schwache Verfestigung, zumindest in dem Ausmaß, in welchem sie durch den Kratereinbruch keine nennenswerten Verstellungen erfuhren.

2.1.2.3 Trachyandesite

Die Trachyandesite treten im SE und NW des Arbeitsgebietes (Kara Tepe und Hisar Tepe) auf und durchschlagen als Gänge und in bis zu 150 m mächtigen Stocken die Pyroklastische Serie, die Marine Klastische Serie und die Kalksteine (Anhang I). Sie lassen sich im Gelände durch ihre hellgraue Farbe von den jungen Trachyten unterscheiden. Die Gesteine sind relativ verwitterungsresistent; sie werden im angewitterten Zustand dunkelgrau bis rotbraun.

Zusammen mit der jüngsten Phase der Trachyte gehören die Trachyandesite zur dritten Phase des Vulkanismus (Abb. 4). Mengenmäßig sind Gesteine dieser Phase nur untergeordnet vertreten, ihre extrusiven Formen weitgehend abgetragen.

Die Trachyandesite führen mikroskopisch in einer Grundmasse die Porphyroklasten von Pyroxen, Biotit, Hornblend und Sanidin. Die Grundmasse ist extrem feinkörnig und besteht überwiegend aus Sanidin. Akzessorisch sind Apatite und Sphen zu erkennen.

2.12.4 Trachyte

Trachyte treten als jüngste Phase im NE des Gebietes und im Zentrum der Kaldera (Pilav Tepe) auf (Anhang I). Im Vergleich zu den Trachyandesiten zeichnen sie sich im Gelände durch eine hellere Farbe aus. Sie sind gegenüber den vorgenannten Vulkaniten wenig verbreitet. Mikroskopisch weisen diese Gesteine eine porphyrische Textur auf; sie enthalten Phänokristalle aus Sanidin, Biotit und Pyroxen. Die Grundmasse ist xenomorph-hypidiomorph. Akzessorisch treten Apatit und Sphene auf.

2.1.3 Rezente Bildungen

Rezente Lockersedimente sind rund um den Gölcük-Kratersee und in den Flußtälern verbreitet. Die Klasten aus der meist unverfestigten Pyroklastischen Serie und den Sedimentiten wurden erodiert, Im Kaldera-Bereich des Gölcük-Sees abgelagert und bildeten um den See Schwemmkegel. Die Lockersedimente in den Flußtälern setzen sich aus den jeweils anstehenden Gesteinen zusammen.

2.2 Gesteinsgeochemie

2.2.1 Probenahme, Aufbereitung, Aufschluß- und Analysenverfahren

Zur petrochemischen Untersuchung wurden Im Arbeitsgebiet des Gölcük-Sees und seiner Umgebung insgesamt 217 Gesteinsproben entnommen (Anhang I). Die Probenahme erfolgte nach dem Prinzip der Bemusterung, so daß alle Gesteinseinheiten gut repräsentiert sind. Die Proben wurden im Achat-Mahlgefäß mit einer Scheibenschwingmühle am Berliner Institut gemahlen. Da zur Analyse der Gesteinsproben sehr unterschiedliche Analysenverfahren zur Anwendung kamen, mußten unterschiedliche Aufschlußverfahren angewendet werden.

Zur Bestimmung der Haupt- und einiger Spurenelemente (Ba, Sr, V, Rb, Cr, Co, Ni, Zr und Th) wurde am Institut für Chemie - Arbeitsgruppe Archäometrie -, Freie Universität Berlin,

die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) eingesetzt. Zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit der ermittelten Daten wurden 15 Proben mit der gleichen Methode am Institut für Mineralogie der Freien Universität Berlin analysiert.

Die Spurenelemente Cu, Pb, Zn, Cr und Ni wurden mittels der AAS-Geräte Perkin-Elmer Modell 400, 5000 (Flamme) und 3030 (Graphitrohrküvette) am eigenen Institut analysiert. Für die Analysen der Spurenelemente in den Gesteinen erfolgte das übliche Silikataufschlußverfahren, welches seit Jahren routinemäßig angewandt wird. Die internationalen Gesteinsstandards AGV-1, G-2, GSP-1, BCR-1 vom USGS und GM vom ZGI sowie künstliche Standards mit Beigabe der Aufschlußsäure lagen der Erstellung der Eichkurven zugrunde. Die Reproduzierbarkeit der Analysen lag bei $\pm 5\%$.

Zur F-Destillation aus den Gesteinsproben wurde die Apparatur der Fa. Otto Fritz GmbH, Hofheim-Taunus, benutzt. Die gewonnene Lösung wurde mittels einer Ionen-sensitiven Elektrode (Modell/901, ORION RESEARCH) auf F analysiert. Die SEE-Gehalte in den verschiedenen Vulkaniten wurden mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 9\%$ (DULSKI & MÖLLER 1975) unter Benutzung der Standards GSP-1 von USGS Im Hahn-Meitner Institut GmbH, Berlin, mit der INAA analysiert.

2.2.2 Petrochemie der Vulkanite

Das räumlich und zeitlich begrenzte Auftreten der Vulkanite wie auch ihre petrographische Variation ließ von vornherein vermuten, daß es sich um Stadien eines Differentiationsprozesses handelt. Zur genaueren petrochemischen Kennzeichnung der verschiedenen Gesteine wurden einige Haupt- und Nebenelementoxide gegen SiO_2 aufgetragen (Abb. 7 und 8). Vom basischen zum sauren Milieu weisen erwartungsgemäß die Elementoxide TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO und P_2O_5 sowie Ba und Sr gegen SiO_2 eine negative Korrelation auf. Dagegen zeichnen sich die Oxide Al_2O_3 , Na_2O und K_2O gegen SiO_2 durch eine positive Korrelation aus. Dabei ist eine deutliche Gruppierung zu beobachten. Dies bestätigt, daß die vulkanische Tätigkeit offensichtlich auf eine magmatische Differentiation zurückzuführen ist und die zeitliche Reihenfolge Tephriphonolithe, Pyroklastische Serie, Trachyandesite und Trachyte diesem Schema annähernd entspricht. Lediglich die Werte der Pyroklastischen Serie zeigen fallweise eine stärkere Streuung, wie es auch ihrer petrochemischen Mittellage zwischen Trachyandesit und Trachyt entspricht (Abb. 9).

Ein abnormales Verhalten zeigt das Fluor. Entgegen dem üblichen geochemischen Trend einer Anreicherung während der magmatischen Differentiation ist hier eine deutliche Verarmung sichtbar. Auf dieses Phänomen wird auf S.22 näher eingegangen.

Durch die feldgeologischen und mikroskopischen Beobachtungen konnten die vulkanischen Laven und die Pyroklastische Serie schon petrographisch annähernd definiert werden. Da die vulkanischen Laven jedoch aufgrund fast ähnlicher mineralischer Zusammensetzung nur schwer zu unterscheiden sind, wurden sie im Sinne von LE MAITRE (1984) klassifiziert (Abb. 9). In Übereinstimmung mit der mikroskopischen Untersuchung fallen die Werte in der Reihenfolge einer magmatischen Differentiation in die Felder Tephriphonolithe, Trachyandesite und Trachyte. Die Werte der Pyroklastischen Serie fallen nach LE MAITRE (1984) in die Felder zwischen Trachyandesiten und Trachyten (Abb. 9).

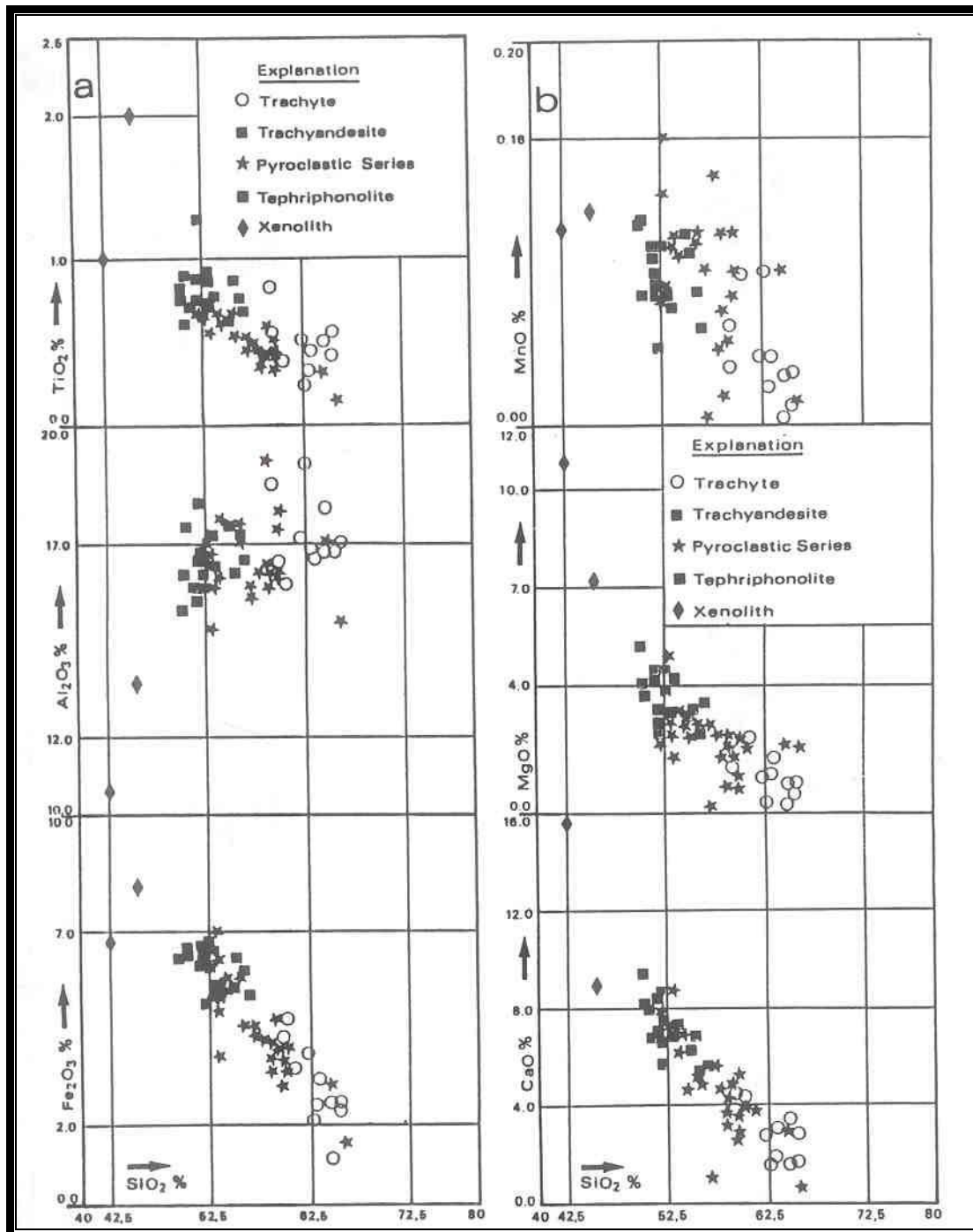


Abb. 7: SiO_2 gegen (a) TiO_2 , Al_2O_3 sowie (b) MnO , MgO und CaO in den verschiedenen Gölçük-Vulkaniten.

Sowohl die vulkanischen Laven als auch die Pyroklastische Serie weisen nach IRVINE & BARAGAR (1971) einen alkalischen Ursprung auf (Abb. 10). Hierdurch können die Vulkanite ebenfalls diskriminiert bzw. klassifiziert werden. Die vulkanischen Laven und die Pyroklastische Serie belegen im Dreieck-Diagramm (Or-Ab-An) ein Na-Feld, das für die Typisierung der Grundwasser eine wichtige Rolle spielt (Abb. 11).

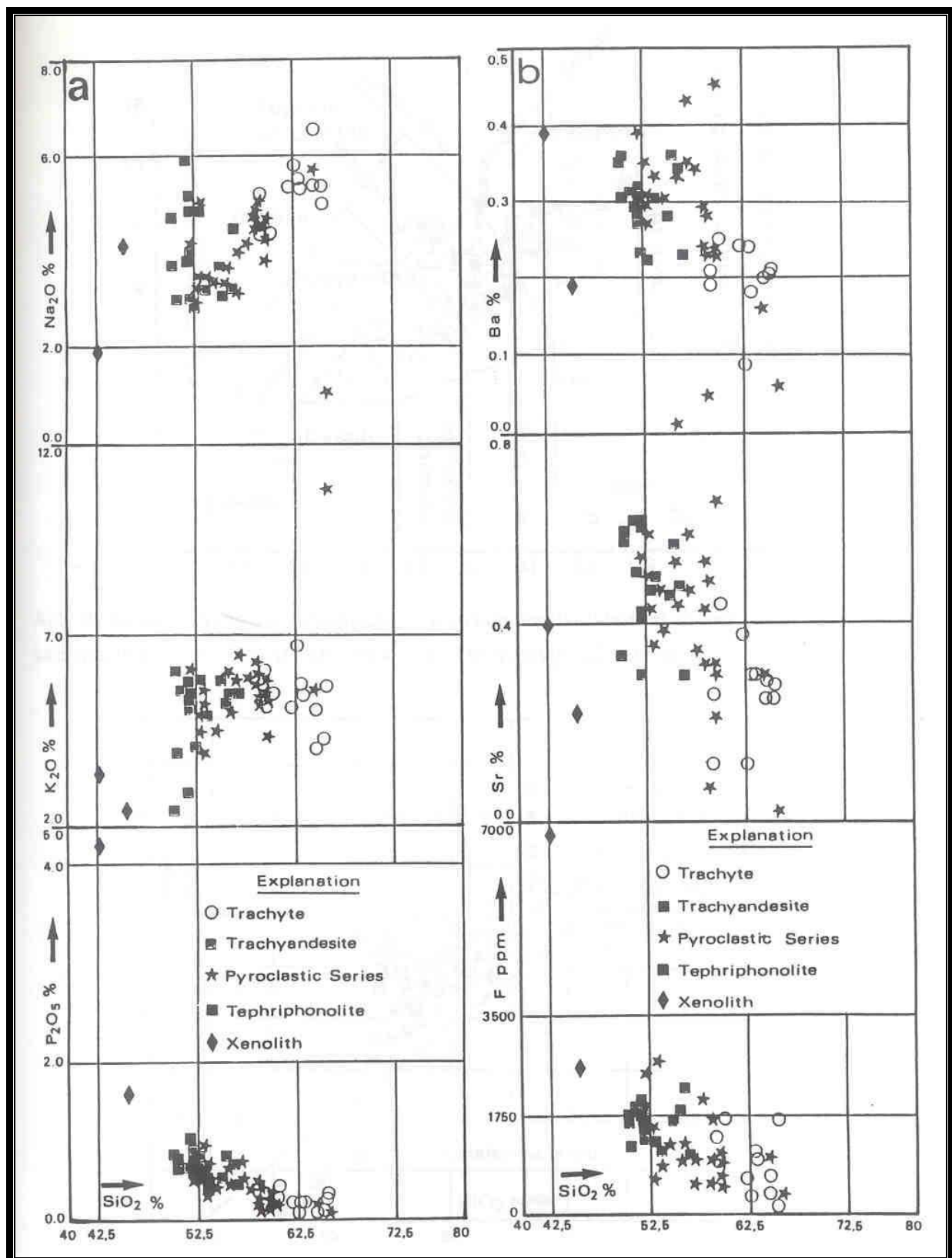


Abb. 8: SiO₂ gegen (a) Na₂O, K₂O und P₂O₅ sowie (b) Ba, Sr und F in den verschiedenen Gölçük-Vulkaniten.

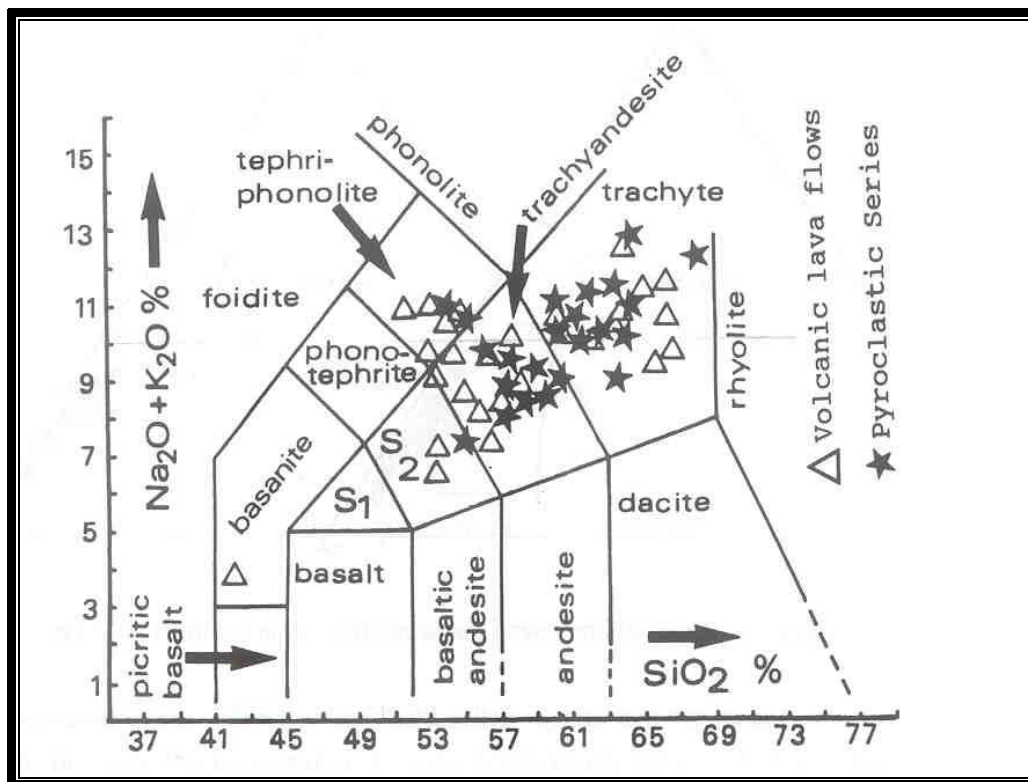


Abb. 9: Klassifizierung der vulkanischen Laven und der Pyroklastischen Serie nach der Klassifikationsschema von LE MAITRE (1984) (S1: Trachybasalt; S2: Shoshonit).

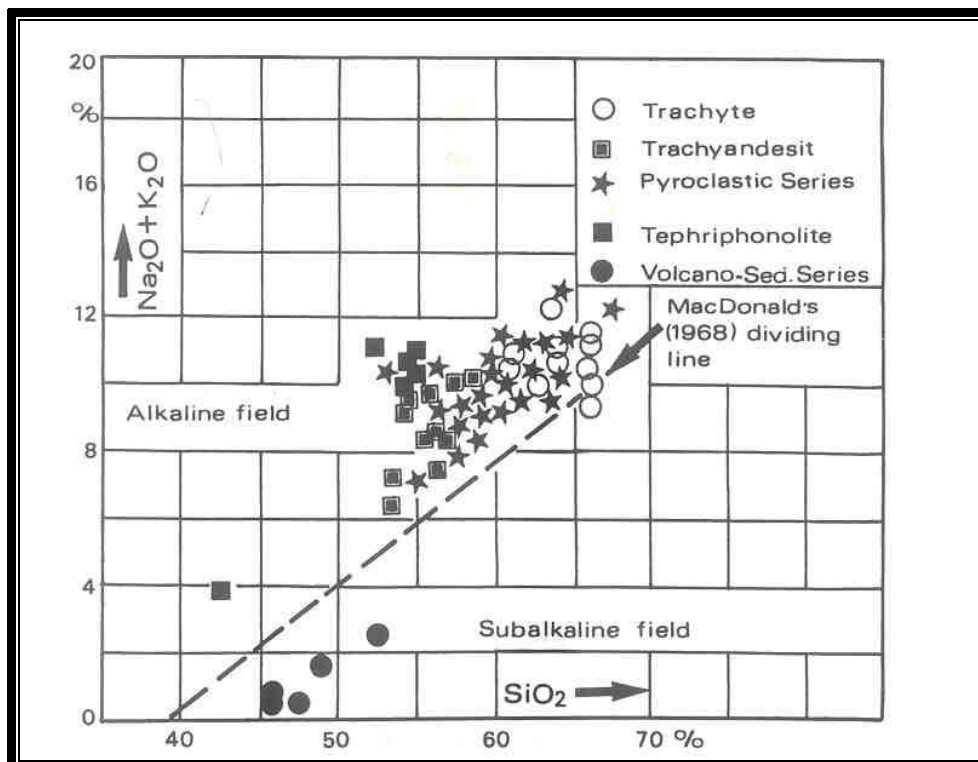


Abb. 10: Alkalischer Ursprung der verschiedenen Gölcük-Vulkanite nach der Klassifikationsschema von IRVINE&BARAGAR (1971).

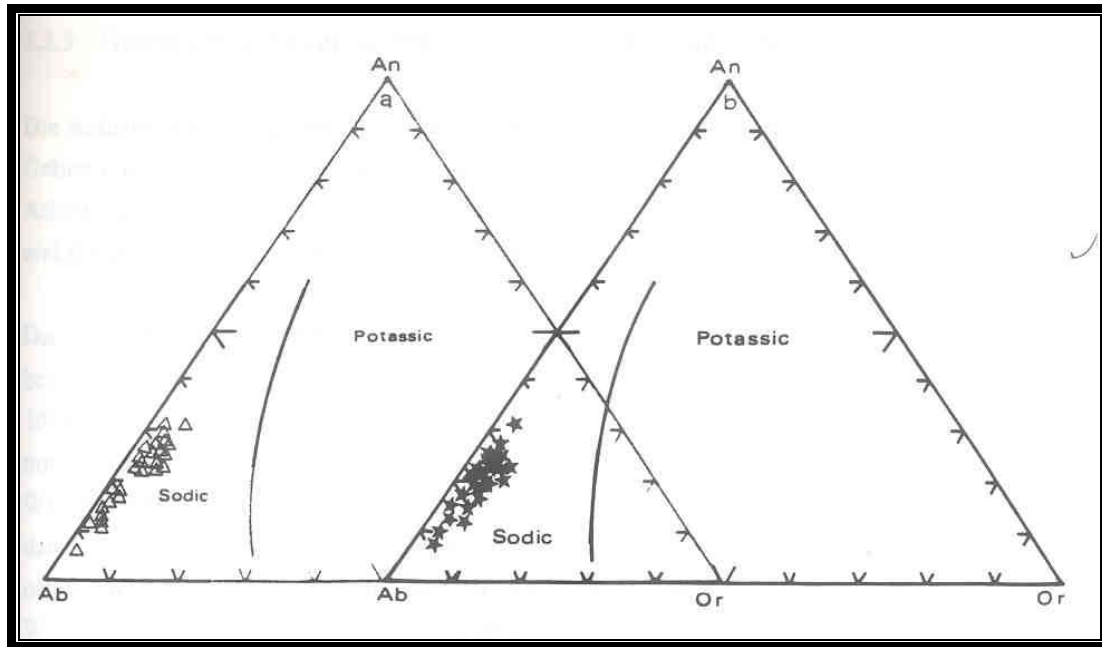


Abb. 11: Na-Vormacht (a) in den vulkanischen Laven und (b) der Pyroklastischen Serie.

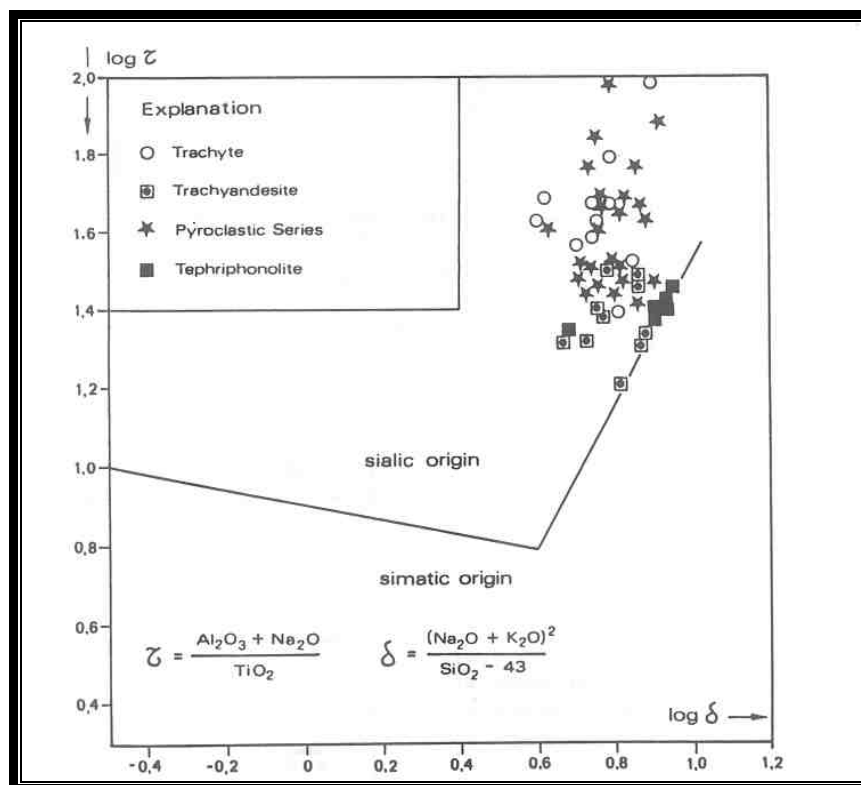


Abb. 12: Sialischer Ursprung der Gölcük-Vulkanite nach der Klassifikationsschema von GOTTINI (1969).

Das Diagram (Abb. 12) nach GOTTINI (1969) belegt darüber hinaus, dass die vulkanischen Gesteine des Arbeitsgebietes auf einen sialischen Ursprung hinweisen, also aus dem kontinentalen Krustenmaterial abgeleitet werden können.

2.2.3 Geochemie der Spurenelemente in Sedimentiten und Vulkaniten

Die statistischen Kenngrößen der Spurenelemente in Sedimentiten und Vulkaniten vom Gölcük-Gebiet und seines weiteren Umkreises sind in Tab. 1a,b dargestellt. Diese Daten stehen mit dem Arbeitsthema zwar nicht im direkten Zusammenhang, seien jedoch der Vollständigkeit halber und für potentielle spätere Bearbeiter aufgeführt.

Die Gehalte von Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn und Pb in den Kalken entsprechen den üblichen Angaben aus der Literatur (CORRENS 1972; SHIRAKI 1972; WEDEPOHL 1972; TUREKIAN 1974). In den Vulkaniten zeigen die Werte von V, Cr, Co, Ni, Cu, Pb, Zn, Rb, Zr, Pb und Th normale Gehalte an (BAYER et al. 1969; HEER & BILLINGS 1972; SHIRAKI 1972; WEDEPOHL 1972; TUREKIAN 1974). Auffällig sind die extrem hohen Sr- und Ba-Gehalte in den Vulkaniten, welche mit den Gehalten von bis 5000 ppm in feldspatreichen Gesteinen des ostafrikanischen Riftingsystems, den alkalireichen Provinzen von Italien und Deutschland, Wyoming und Montana in gutem Einklang stehen (FISCHER et al. 1972; FISCHER & PUCHELT 1972). Die hohen Sr-Gehalte zusammen mit Ba können auf die vorhandenen Mineralphasen (z.B. K-Feldspat) zurückgeführt werden. Deshalb weisen die beiden Elemente mit den Mineralparagenesen eine Korrelation auf (Abb. 13).

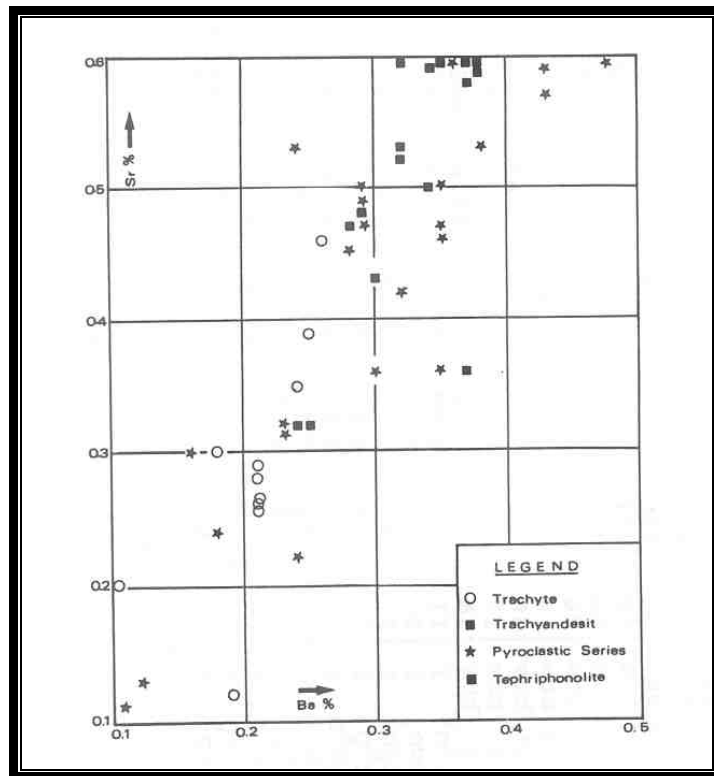


Abb. 13: Korrelation zwischen Ba und Sr in den verschiedenen Gölçük-Vulkaniten.

Tab. 1a: Statistische Kenngrößen der Spurenelemente in Vulkaniten des Gölçük-Gebietes.

Trachyandesite										Trachyte				
	n	range	min	max	$\bar{x}$	δ	m	n	range	min	max	$\bar{x}$	δ	m
SiO ₂ %	11	6.29	50.63	56.92	53.71	2.20	52.73	11	6.35	59.64	65.99	63.17	2.35	63.16
Al ₂ O ₃ %	11	2.72	15.33	18.05	16.62	0.83	16.23	11	2.95	16.05	19.00	17.18	0.92	16.88
Fe ₂ O ₃ %	11	1.35	5.09	6.44	5.93	0.48	5.95	11	3.57	1.16	4.73	2.98	1.02	2.55
MgO %	11	2.72	2.44	5.16	3.70	0.79	3.40	11	2.05	0.34	2.39	1.27	0.70	1.06
CaO %	11	3.90	5.43	9.33	6.97	1.26	6.69	11	2.81	1.65	4.46	2.89	1.04	2.81
Na ₂ O %	11	3.12	2.83	5.95	3.64	0.92	3.17	11	2.13	4.39	6.52	5.29	0.59	5.34
K ₂ O %	11	3.36	2.41	5.77	4.61	1.11	4.88	11	2.63	4.03	6.66	5.32	0.74	5.30
TiO ₂ %	29	1.85	0.40	2.25	0.88	0.40	0.77	29	1.04	0.26	1.30	0.59	0.22	0.53
MnO %	29	0.10	0.01	0.11	0.06	0.03	0.06	29	0.09	0.01	0.10	0.04	0.03	0.04
P ₂ O ₅ %	11	0.43	0.44	0.87	0.68	0.14	0.68	11	0.29	0.06	0.35	0.22	0.09	0.23
F ppm	29	2960	240	3200	1415	699	1358	29	2275	150	2425	993	555	895
V ppm	11	65	106	171	135	20	127	11	50	30	88	58	21	50
Cr ppm	28	398	10	408	98	106	55	29	244	6	250	36	44	25
Co ppm	8	31	9	40	19	9	17	8	48	1	49	15	17	9
Ni ppm	29	182	4	186	46	46	30	29	232	2	234	32	43	22
Cu ppm	29	79	1	80	36	21	35	29	63	4	67	23	15	18
Zn ppm	29	954	42	996	120	171	87	29	98	23	121	66	24	65
Rb ppm	11	134	79	213	130	35	126	11	106	101	207	146	32	138
Sr ppm	11	2800	3000	5800	4427	987	4200	11	3200	1200	4400	2718	944	2600
Zr ppm	11	186	268	454	377	53	360	11	400	220	620	334	107	289
Ba ppm	11	1300	2300	3600	3045	468	3000	11	1600	900	2500	2018	431	2000
Pb ppm	8	429	1	430	49	79	34	11	244	6	250	55	51	32
Th ppm	11	61	35	96	52	16	47	11	65	29	94	50	18	41

Fortsetzung Tabelle 1a

	Tephriphonolite							Pyroclastic series						
%	5	2.69	50.86	53.55	52.30	0.96	52.16	23	13.86	52.54	66.40	57.76	3.63	57.45
SiO ₂	5	1.65	15.56	17.21	16.48	0.63	16.18	23	4.30	14.80	19.10	16.52	0.93	16.23
Al ₂ O ₃	5	1.08	5.56	6.64	6.27	0.41	6.34	23	5.39	1.57	6.96	4.40	1.20	4.15
Fe ₂ O ₃	5	0.98	3.06	4.04	3.39	0.44	3.06	23	4.73	0.15	4.88	2.20	0.96	2.12
MgO	5	1.61	6.71	8.32	7.35	0.78	6.78	23	8.02	0.57	8.59	4.49	1.95	4.50
CaO	5	1.29	3.85	5.14	4.67	0.49	4.73	23	4.56	1.11	5.67	3.97	0.94	3.97
Na ₂ O	5	0.61	5.37	5.98	5.65	0.26	5.41	23	6.92	3.94	10.86	5.58	1.31	5.41
K ₂ O	15	1.17	0.70	1.87	0.91	0.28	0.81	67	1.27	0.05	1.32	0.59	0.20	0.57
TiO ₂	15	0.10	0.06	0.16	0.09	0.03	0.08	67	2.94	0.01	2.94	0.11	0.35	0.07
MnO	5	0.47	0.58	1.05	0.76	0.18	0.67	23	0.70	0.05	0.75	0.39	0.19	0.38
P ₂ O ₅	15	562	1258	1820	1619	157	1635	66	2317	33	2650	1030	484	972
F	5	61	113	174	135	25	116	23	140	20	160	85	40	78
V	15	330	10	340	53	81	25	67	284	6	290	51	43	40
Cr	15	16	10	26	19	8	21	18	66	1	67	24	20	13
Co	4	56	10	66	24	15	18	67	174	4	178	37	36	28
Ni	15	78	20	98	63	21	64	67	296	5	301	46	39	40
Cu	15	70	86	156	106	20	97	67	249	16	265	96	43	83
Zn	15	22	98	120	111	11	99	23	170	94	264	164	35	163
Rb	5	1500	4700	6200	5860	654	6000	23	6400	200	6600	4048	1582	4300
Sr	5	253	382	535	462	70	405	23	524	74	598	384	97	367
Zr	5	800	2800	3600	3380	335	3400	23	4000	500	4500	2830	1000	2900
Ba	15	60	2	62	35	16	29	67	465	5	470	68	70	52
Pb	5	91	6	97	55	33	48	22	79	18	97	62	16	62
Th														

Tab. 1b: Statistische Kenngrößen der Spurenelemente in Sedimentiten des Gölcük-Gebietes.

Marine Klastische Serie								Konglomerate						
	n	range	min	max	$\bar{x}$	δ	m	n	range	min	max	$\bar{x}$	δ	m
F	14	590	55	645	238	148	182	4	139	83	222	151	67	149
Ti	14	8872	120	8992	2356	2539	1798	4	1379	120	1499	719	598	630
Cr	13	148	20	1500	371	461	120	4	10	10	20	15	6	15
Mn	14	1123	39	1162	487	273	485	4	465	46	511	269	193	259
Ni	14	4528	8	4536	734	1174	444	4	16	6	22	17	8	21
Cu	14	32	5	37	19	11	16	4	22	4	26	16	10	18
Zn	14	57	12	69	37	22	33	4	10	10	20	15	4	15
Pb	14	75	1	76	7	20	1	4	1	1	2	1	1	1
Kalksteine								Vulkano-Sedimentäre Serie						
F	15	830	38	868	260	263	143	26	657	38	695	243	178	206
Ti	12	2816	60	2876	524	846	120	26	10130	60	10190	2979	3575	960
V								5	168	10	178	70	64	45
Cr	14	50	10	60	22	15	20	26	2695	5	2700	663	900	220
Mn	15	1588	7	1595	448	509	155	25	1820	8	1828	713	515	682
Co								2	18	100	118	109	13	109
Ni	15	100	2	102	26	30	8	26	4904	10	4914	986	1372	166
Cu	15	36	2	38	10	9	4	26	1009	1	1010	162	194	162
Zn	15	67	2	69	25	23	18	26	136	2	134	61	32	63
Rb								6	49	2	51	19	20	15
Sr	n= Probenzahl $\bar{x}$ = Arithmetischer							6	4700	100	4800	1150	1805	450
Zr	Mittelwert δ = Std. Abw. m=Median							6	63	4	67	33	30	28
Ba								6	300	100	400	217	147	150
Pb	14	8	1	9	3	2	1	25	59	1	60	9	16	3
Th								5	9	1	10	4	3	3

n= Probenzahl $\bar{x}$ = Arithmetischer
Mittelwert δ = Std. Abw. m=Median

2.2.4 Geochemie von Fluor

Die Vulkanite unterscheiden sich generell durch ihre hohen F-Gehalte deutlich von den Sedimentiten (Abb. 14). Die Kalke führen nach KOKUBU (1956) einen F-Mittelwert von 96 ppm, der hier mit dem Medianwert von 100 ppm übereinstimmt. Die Vulkano-Sedimentäre Serie, die sich aus Ophiolith-Melange, Serpentiniten und Radiolariten zusammensetzt, weist einen F-Mittelwert von 200 ppm auf. Über die F-Gehalte dieser Gesteinseinheiten sind in der Literatur keine Vergleichsdaten zu finden.

Marine Klastische Serie und Konglomerate setzen sich generell aus älteren Gesteinen, wie z.B. Kalksteinen und der Vulkano-Sedimentäre Serie, zusammen und weisen unterschiedliche F-Gehalte auf. Die durchschnittlichen F-Werte von 320 ppm (KORITNIG 1951) und 270 ppm (TUREKIAN & WEDEPOHL 1961) in Sandsteinen liegen höher als die Werte des Arbeitsgebietes von 200 ppm. Die Konglomerate sind mit einem F-Mittelwert von 150 ppm und einer Spannweite von 80-220 ppm vertreten; dieses hängt von der unterschiedlichen Zusammensetzung der Komponenten im Probenbereich ab.

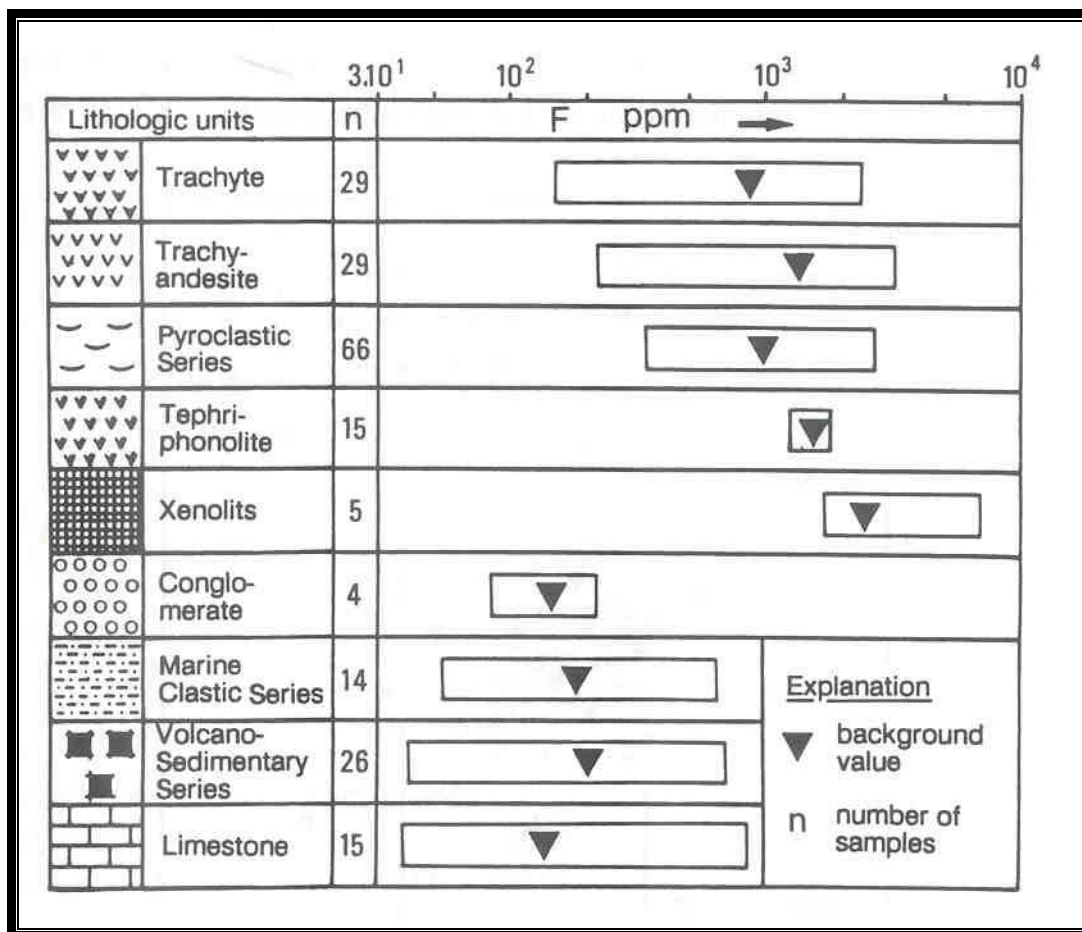


Abb. 14: Spannweiten und Medianwerte von Fluor in Sedimentiten und Vulkaniten des Gölcük-Gebietes.

Die Tephriphonolithe weisen einen F-Medianwert von 1635 ppm auf (Tab. 1) auf, der mit den alkalischen Phonolithen des afrikanischen Rift-Systems (KOKUBU 1956) mit einer Spannweite von 880 bis 1490 ppm generell übereinstimmt. Die basischeren Xenolithe (Pyroxenite) zeigen eine F-Spannweite von 1710 bis 6750 ppm (Medianwert: 2428 ppm). Die höchsten Werte in diesen Gesteinen hängen offensichtlich mit den hohen F-Gehalten einzelner Mineralphasen, wie z.B. F-Apatit, Hornblende, Biotit, Pyroxen, zusammen.

Die Pyroklastische Serie, die einen trachyandesitisch-trachytischen Ursprung zeigt (Abb. 9), ist mit einem F-Medianwert von 972 ppm vertreten. Dieser Medianwert stimmt mit dem F-Mittelwert von 1000 ppm der alkalischen Pyroklastika (KOKUBU 1956) überein. Die Trachyandesite zeichnen sich durch einen F-Medianwert von 1358 ppm aus, der im Vergleich zu den Trachyten mit einem Medianwert von 895 ppm im Zuge der F-Abnahme mit zunehmenden SiO₂-Gehalten als "normal" zu betrachten ist, da die Trachyte nach MACDONALD & KATSURE (1964) einen durchschnittlichen F-Gehalt von 867 ppm aufweisen.

Die F-Gehalte in den alkalischen Vulkaniten des Gölcük-Gebietes lassen eine Abnahme vom basischen zum sauren Milieu erkennen, welche zur magmatischen Differentiation im Widerspruch steht. Diese F-Abnahme könnte auf einen zunehmenden Verlust von F während der Fumarolen-Tätigkeit zurückgeführt werden. Die Vermutung läßt sich durch die Gegenüberstellung von F und P₂Ü₅ (F-Apatit) bestätigen (Abb. 15). Die Abbildung zeigt, daß die F-Gehalte in allen Vulkaniten im großen und ganzen auf die gleichen Mineralphasen zurückgeführt werden können.

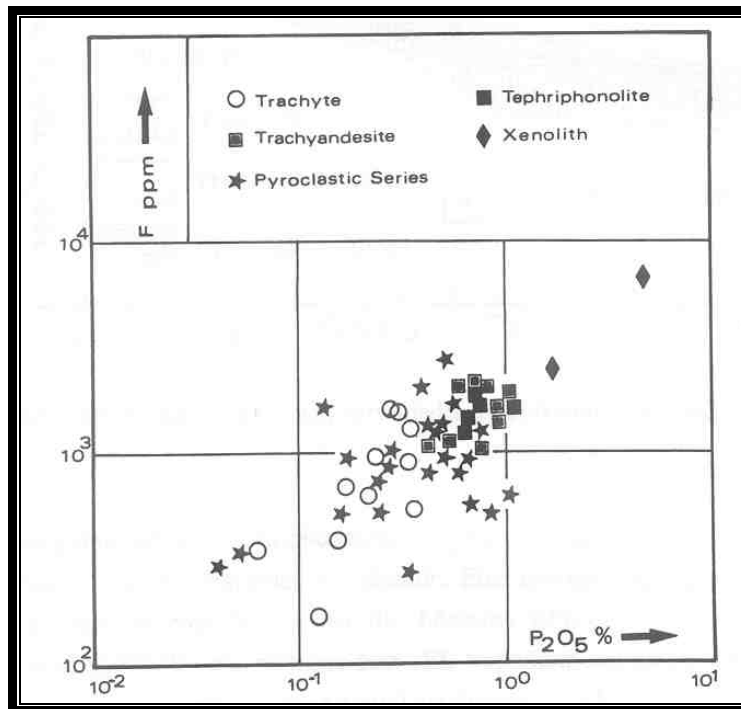


Abb.15: Korrelation von F gegen P_2O_5 (F-Apatit) in den verschiedenen Gölcük-Vulkaniten.

2.2.5 Geochemie der Seltenerd-Elemente

Zur Kontrolle der petrographischen und lithochemischen Ergebnisse wurden insgesamt 24 Proben auf SEE (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb und Lu) analysiert und in Tab. 2 aufgelistet. Das Chondrit-normalisierte SEE-Muster der im Arbeitsgebiet auftretenden Vulkanite ist in Abb. 16 dargestellt. Das Muster ist typisch für Kontinental-Vulkanite und Granite; dies lässt sich durch eine starke Anreicherung der leichten SEE gegenüber den schweren und eine leichte Fraktionierung der schweren SEE erkennen. Außerdem ist keine Eu-Anomalie vorhanden. Daneben sind die generell extrem hohen SEE-Gehalte auffallend, welche auf die Mineralphase F-Apatit zurückgeführt werden können.

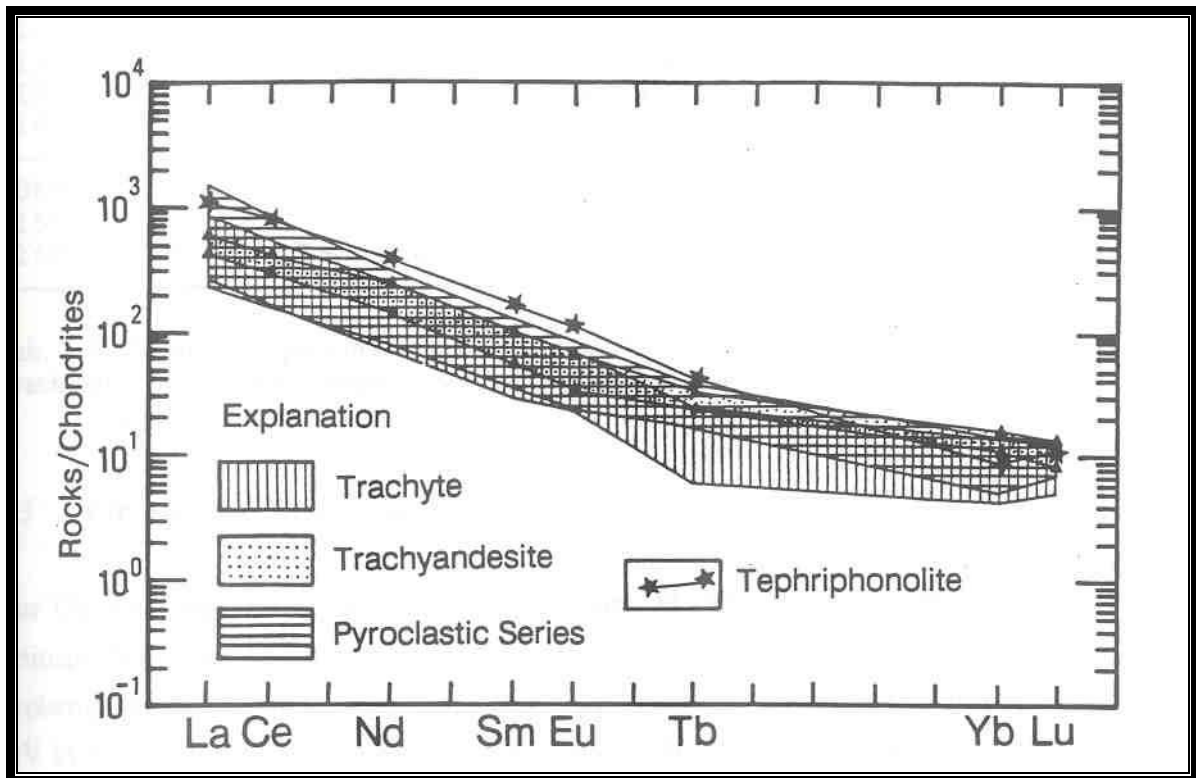


Abb. 16: SEE-Verteilungsmuster in den verschiedenen Vulkaniten des Gölcük-Gebietes.

Das Verteilungsmuster der Tephriphonolithe stimmt mit dem der Pyroklastischen Serie, den Trachyandesiten und den Trachyten gut überein. Eine einzige Tephriphonolith-Probe weist im Vergleich zu den anderen Vulkaniten die höchsten SEE-Gehalte auf. In Anlehnung an CAPALDI et al. (1972) könnte auch aus dem SEE-Verteilungsmuster auf eine Abstammung der Schmelzen aus kontinentalem Krustenmaterial geschlossen werden.

Probe	Petr.	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
009	(10)	88.6	148.0	53.0	7.5	2.0	0.7	1.7	0.3
091	(10)	154.0	288.0	98.0	14.3	3.6	0.9	2.3	0.4
172	(10)	173.0	250.0	81.0	11.2	2.6	1.0	3.0	0.4
175	(10)	108.0	162.0	44.0	5.8	1.9	0.3	1.0	0.2
177	(10)	279.0	444.0	130.0	17.0	4.6	1.1	2.6	0.4
203	(10)	236.0	405.0	160.0	20.8	5.5	1.3	2.6	0.3
206	(10)	274.0	459.0	160.0	19.4	5.2	1.1	3.2	0.4
142	(09)	207.0	352.0	130.0	18.2	4.6	1.4	3.5	0.4
020	(07)	224.0	374.0	120.0	17.4	4.5	1.2	2.7	0.4
022	(07)	168.0	293.0	93.0	11.6	2.6	0.9	3.0	0.4
054	(07)	188.0	306.0	110.0	14.2	3.6	0.9	2.3	0.3
061	(07)	283.0	444.0	130.0	17.7	4.7	1.0	2.6	0.3
064	(07)	184.0	294.0	100.0	14.7	3.9	1.0	1.6	0.3
065	(07)	269.0	384.0	120.0	16.7	4.4	1.2	2.6	0.4
069	(07)	258.0	457.0	190.0	26.3	6.8	1.7	2.2	0.4
078	(07)	478.0	719.0	160.0	17.0	4.5	n.d.	1.1	0.3
124	(07)	261.0	510.0	190.0	27.1	6.8	1.8	3.2	0.4
134	(07)	226.0	376.0	130.0	17.9	4.6	1.4	2.7	0.4
138	(07)	300.0	557.0	180.0	24.5	6.4	1.7	2.9	0.4
152	(07)	259.0	424.0	140.0	19.6	4.9	1.6	2.8	0.4
167	(07)	75.7	133.0	47.0	7.3	1.9	0.8	2.0	0.3
089	(06)	370.0	651.0	250.0	34.7	8.6	2.0	2.3	0.5
150	(06)	205.0	373.0	150.0	22.0	5.6	1.6	2.4	0.3
162	(06)	154.0	258.0	91.0	11.5	2.8	1.2	2.7	0.4

Tab. 2 SEE-Gehalte (ppm) in den Vulkaniten des Gölcük Gebietes. 10: Trachyt; 09: Trachyandesit; 07: Pyroklastische Serie; 06: Tephriphonolith.

2.3 Elution von Gesteinsproben

Zur Überprüfung der Löslichkeit der potentiellen Fluorträger wurden 40 ausgewählte Festgesteinsproben einer Elution unterworfen. Dabei wird das Gemisch aus 10 g feingemahlenem Probengut und 200 ml aqua dest. mit einem pH-Wert von 5.9 und einem Eh-Wert von ca. 320 mV in einer 250 ml Polyäthylenflasche bei einer festgelegten Verdünnung 24 Stunden bei Zimmertemperatur mit einer Schüttelmaschine gerüttelt. Anschließend werden die pH- und Eh-Werte gemessen. Sie erreichen die im Arbeitsgebiet üblichen pH- und Eh-Werte (pH=8-9 und Eh=300 mV). Die P -Gehalte in der Elutionslösung wurden unter Benutzung der üblichen Standards mit einer Ionen-sensitiven Elektrode gemessen. Die Si^{4+} - und Ca^{2+} -Analysen erfolgten mittels AAS, wogegen Na^+ flammenphotometrisch bestimmt werden konnte.

Die Analysen der Elemente F^- , Na^+ , Si^{4+} und Ca^{2+} in der Eluationslösung verschiedener Herkunft der Gesteine sind in Tab. 3 dargestellt. Die statistische Auswertung und das Balkendiagramm (Abb. 17) dieser Elemente zeigen, daß P mit einem Mittelwert von 1.8 ppm und Na^+ mit

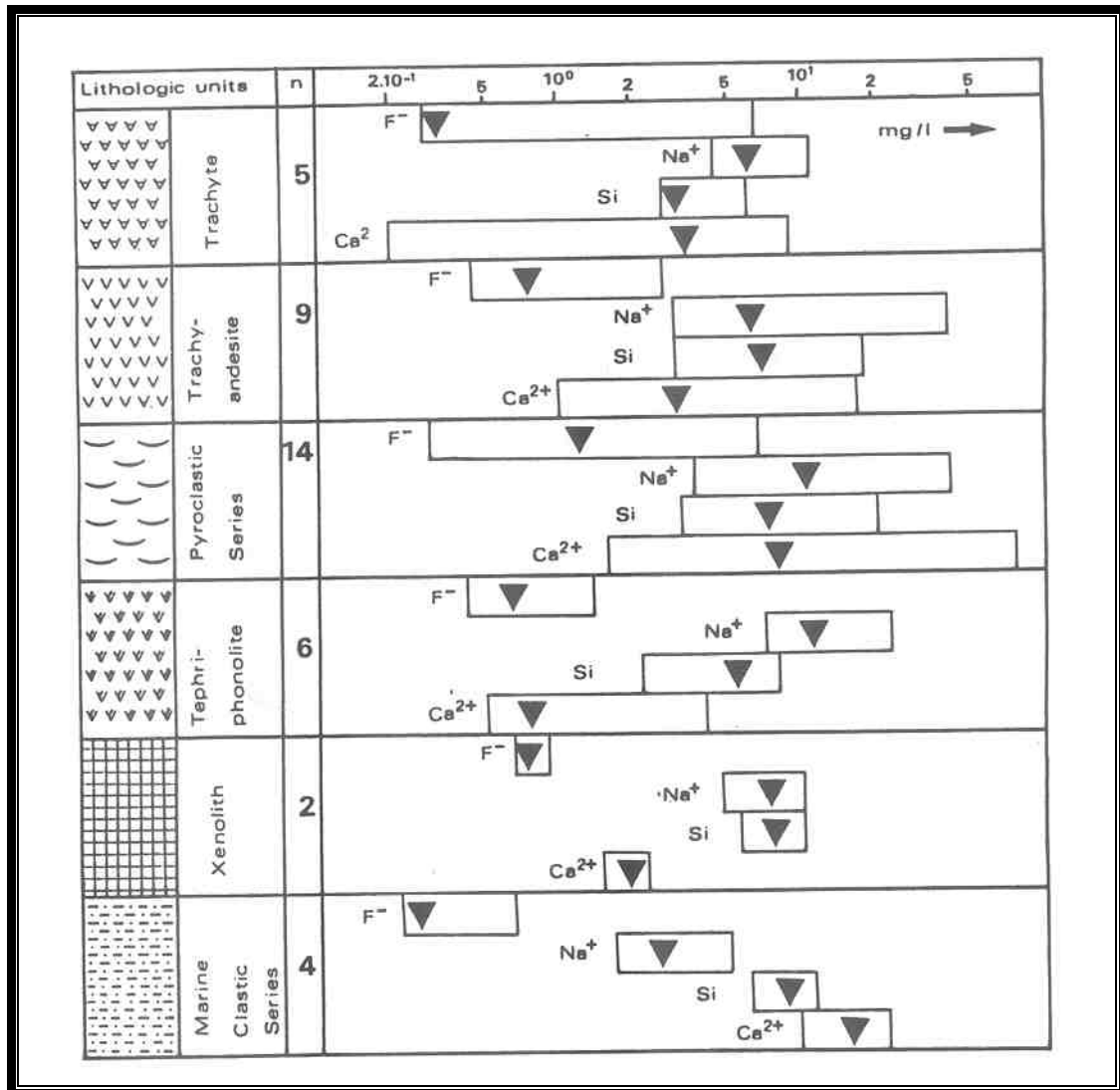


Abb. 17: Spannweiten und Mittelwerte von (g) P, Na^+ , Si^{4+} und Ca^{2+} der eluierten Proben des Gölçük-Gebietes.

einem Mittelwert von 10 ppm in der Pyroklastischen Serie Im Vergleich zu den anderen Gesteinseinheiten höchste Gehalte aufweisen, und das bereits nach 24 Stunden Behandlungsdauer. Wie P und Na^+ sind auch die Elemente Si^{4+} und Ca^{2+} in der Pyroklastischen Serie mit ihren höchsten Mittelwerten vertreten (Tab. 4a). Die

experimentellen Ergebnisse können darauf zurückgeführt werden, daß alle gemessenen Ionen am intensivsten aus der Pyroklastischen Serie ausgelaugt werden und in Lösung gehen.

Lfd.Nr	Probe-Nr.	Petro-graphie	F ⁻	Gehalt (mg/l)		Ca ²⁺
				Na ⁺	Si ²⁺	
1	053	10	0.68	11.0	5.8	5.0
2	093	10	6.56	9.2	2.8	9.1
3	100	10	0.56	6.1	2.7	0.2
4	160	10	0.28	4.3	3.7	3.3
5	173	10	0.29	7.7	5.7	4.3
6	032	09	0.45	7.4	5.7	6.7
7	037	09	2.65	38.8	3.2	1.1
8	085	09	1.51	6.2	7.8	1.2
9	150	09	0.85	8.7	18.1	4.6
10	161	09	0.77	3.0	7.5	3.0
11	162	09	1.07	8.6	6.9	17.1
12	164	09	0.53	4.4	13.1	4.8
13	169	09	0.50	15.1	9.6	2.2
14	212	09	1.46	3.0	4.6	3.9
15	059	07	0.87	12.4	3.2	2.7
16	071	07	1.11	3.6	8.9	20.2
17	086	07	6.60	26.8	4.1	6.8
18	108	07	3.27	6.8	19.9	4.7
19	115	07	2.45	35.6	6.10	73.0
20	123	07	0.48	5.1	8.0	2.2
21	133	07	0.40	10.3	6.3	1.6
22	137	07	3.04	5.7	3.5	12.3
23	138	07	1.38	4.1	7.3	6.3
24	139	07	0.76	10.0	n.b.	8.0
25	152	07	1.30	14.6	12.7	13.4
26	155	07	1.60	12.8	8.5	2.0
27	158	07	0.89	38.8	11.8	27.6
28	167	07	0.29	6.1	12.9	20.9
29	067	06	0.74	11.2	5.7	0.5
30	088	06	0.69	13.2	7.9	0.9
31	089	06	1.36	26.0	5.1	1.0
32	095	06	0.59	8.3	4.4	0.6
33	104	06	0.60	10.7	6.1	0.5
34	127	06	0.43	6.8	2.2	3.9
35	038	XE	0.55	9.6	9.9	2.3
36	052	XE	0.91	4.6	5.3	1.5
37	012	04	0.64	1.8	11.0	22.1
38	013	04	0.23	3.4	8.4	14.0
39	030	04	0.22	1.7	6.0	9.4
40	218	04	0.30	4.9	8.1	17.4

Tab. 3: Eluationswerte von F^- , Na^+ , Si^{4+} und Ca^{2+} in Gesteinen verschiedener Genese des Gölçük-Gebietes. 10:Trachyt; 09:Trachyandesit; 07:Pyroklastische Serie; 06:Tephriphonolith; XE:Xenolith; 04:Marine Klastische Serie.

Die Pyroklastische Serie stellt flächen- und volumenmäßig den größten Anteil Im Arbeitsgebiet dar und scheint die Hauptquelle für die in die Grundwässer gelangten Fluoride zu sein. Diese Beobachtung ist von besonderer Bedeutung. Daraus kann geschlossen werden, daß die Fluoride in Grund- und Seewässern (Gölçük) hauptsächlich aus der Pyroklastischen Serie stammen. Der Grund dafür liegt vermutlich darin, daß die Mineralphasen, hauptsächlich Gesteinsglas, dieser meist unverfestigten und porösen Serie durch migrierendes, reaktionsfähiges Grundwasser am intensivsten angegriffen und abgebaut werden.

Die Abb. 18 weist darauf hin, daß zwischen $F_{\text{Gesteinen}}$ und F_{Eluation} eine tendenzielle Beziehung zu bestehen scheint. Dies bestätigt die Relation zwischen den Mineralphasen in den Vulkaniten als Fluorträger und der gelösten Menge an F-Ionen in den Grundwässern. Ein signifikantes Beispiel stellen die Xenolith-Analysen dar, die trotz hoher F-Gehalte Im Gestein auffallend niedrige Eluationswerte zeigen.

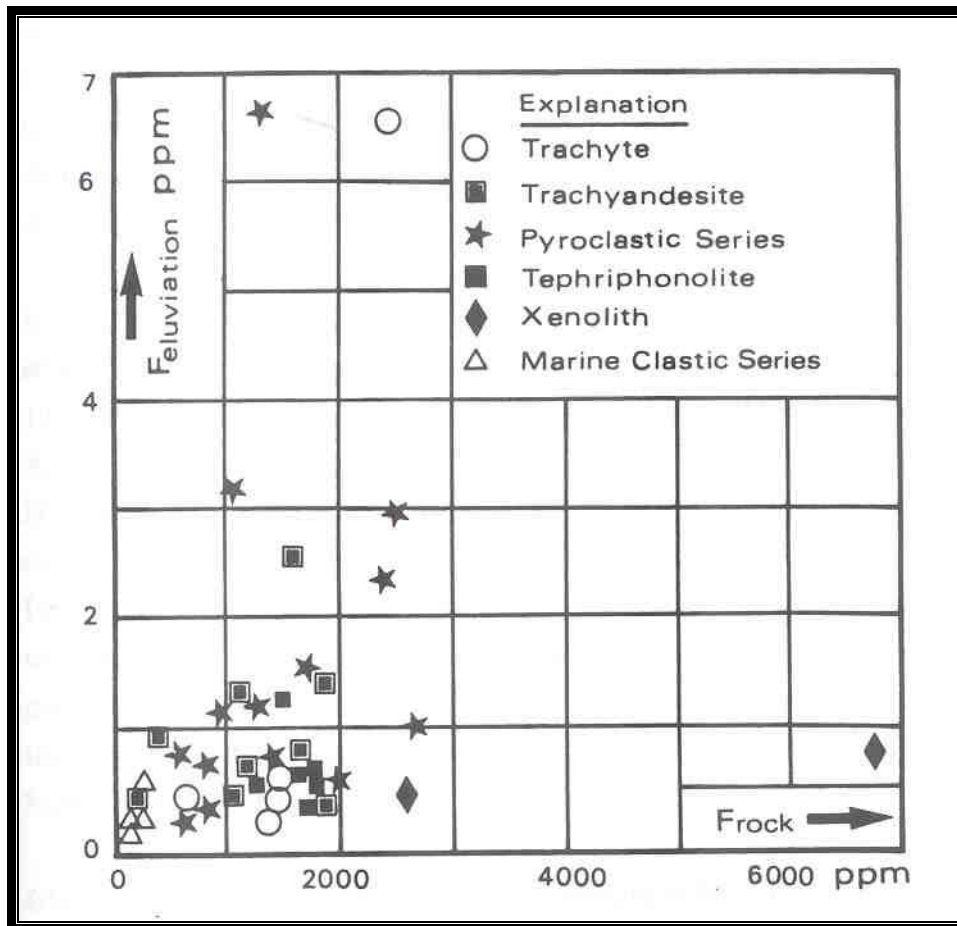


Abb. 18: ,Korrelation von F_{Gestein} und F_{Eluat} .

2.4 Potentielle Fluorträger in den Gesteinen

Neben der Löslichkeit von Fluorit und dem Verdrängen des Hydroxyl-Ions Im F-Apatit können Pyroxene, Amphibole, Biotite und vor allem Glasanteile in der Grundmasse der Vulkanite zum Fluoridgehalt Im Grundwasser beitragen. Darüber hinaus kann Fluorid auch Im Regen gelöst werden und so ins Grundwasser gelangen (z.B. LECKIE & PARKS 1978; FLÜHLER et al. 1982).

Wie im Abschnitt 2.2.4 aus Dünnschliffen beschrieben und statistisch ermittelt wurde, unterscheiden sich die Vulkanite deutlich durch ihre höheren F-Gehalte von den Sedimentiten. Die F-Gehalte in den Vulkaniten variieren zwischen 150 und 6750 ppm und weisen vom Basischen zum Sauren eine deutliche Abnahme auf (Abb. 8). Wie mikroskopisch erkennbar ist, lassen sich in der Reihenfolge ihrer Häufigkeit die Mineralphasen Apatit, Amphibol,

Biotit, Sphen, Py-roxen, Fluorit und Glasanteile als wichtigste Fluorträger bezeichnen. Die F-Apatite treten sowohl isoliert in der Grundmasse der Vulkanite als auch als Inklusionen meist in Pyroxenen auf. Sie vertreten generell F-Gehalte mit einer Spannweite zwischen 1.35 und 2.56 % und einem Mittelwert von 1,99 % (KORITNIG 1974). Dies läßt sich auch für das Arbeitsgebiet bestätigen, da die Apatit-Gehalte mit den F-Werten in den unterschiedlichen Vulkaniten eine positive Korrelation zeigen (Abb. 15). Bekanntlich tritt F-Apatit in allen Gesteinsfazies auf, ist also ein Durchläufer. Allerdings wechseln Form und Chemismus in Abhängigkeit von der Genese. Da es sich im Arbeitsgebiet um alkalische Vulkanite handelt, kann hier von einer magmatischen Genese des F-Apatites ausgegangen werden.

In der magmatischen Kristallisationsfolge erscheint als nächstes die Pyroxenbildung im Anschluß an Olivin. Der Pyroxen kann F-Gehalte zwischen 0.01 und 0.10% aufweisen (KOKUBU 1956; ALLMANN 1974; GREEN 1982). Er ist in den Gölcük-Vulkaniten weit verbreitet. Die Amphibole und Biotite schließen sich in der Reihenfolge der magmatischen Differentiation an. Die Amphibole weisen generell F-Gehalte zwischen 0.01 und 0.53% auf, während Biotite mit einer F-Spannweite von 0.08-1.04% vertreten sind (KORITNIG 1974). Aufgrund ähnlicher Ionenradien kann das F im Kristallgitter der beiden Minerale OH⁻-Ionen ersetzen. Das Aufnahmevermögen von F in die Kristallstruktur der beiden Minerale ist begrenzt, so daß das Restmagma immer noch Fluor trägt. Diese Mineralphasen, nämlich Pyroxene, Amphibole und Biotite, zeigen in vielen Dünnschliffen Verwitterungserscheinungen, die für eine F-Auslaugung eine bedeutende Rolle spielen können.

Glasanteile sind in der Grundmasse der Pyroklastischen Serie erwartungsgemäß weit verbreitet. HF ist in silikatischen Schmelzen leichter löslich als Wasser, welches zu einer Senkung des Schmelzpunktes führt. Im Dünnschliff sind die Glasanteile besonders in der Pyroklastischen Serie in der üblichen Form zu erkennen. Da eine totale Trennung dieser Glasanteile von den übrigen Bestandteilen der Gesteine technisch nicht möglich war, konnten keine speziellen Analysen durchgeführt werden. Nach KORITNIG (1974) können F-Gehalte auch in der Glasmatrix und den Mesostasen von Gesteinen als Ersatz für die Hydroxyl-Ionen eingebaut werden. Bekanntlich stellt die Glasbasis von Vulkaniten eine sehr instabile Komponente dar, die beim Einsetzen von Diagenese und Verwitterungsprozessen meist als erstes abgebaut wird. Dies ist auch in den Dünnschliffen der Pyroklastischen Serie deutlich zu erkennen.

In der Grundmasse der vulkanischen Pyroklastika wurden zudem mikroskopisch auch extrem kleine Fluorit-Kristalle beobachtet, welche als F-Träger in diesen Gesteinen berücksichtigt werden müssen.

3. HYDROGEOLOGIE UND HYDROCHEMIE

3.1 Hydrogeologie des Gölcük-Gebietes und seines weiteren Umkreises

Der Gölcük-See ist das Trinkwasserreservoir für ca. 100.000 Menschen, die rund um die Provinzstadt Isparta leben. Das Wasser wird über eine Pipeline in die 6 km nordöstlich gelegene Stadt Isparta geleitet. Der Kratersee erreicht eine Tiefe von max. 35 m sowie eine Fläche von 800 m² und zeigt eine trichterförmige Geometrie. Somit errechnet sich bei einer durchschnittlichen Tiefe von 25 m ein Volumen von ca. 20.000 m³. Der Gölcük-See bildet das Zentrum eines ungefähr 15 km² umfassenden Einzugsgebietes, dessen Grenze die den Wasserscheiden entsprechenden Höhenzüge darstellt. Der See wirkt somit wie ein Vorfluter, dessen Wasser früher durch den nördlichen Taleinschnitt abfloß. Aufgrund geringer Niederschläge und der vermehrten Wasserentnahmen ist der Wasserspiegel des Sees allein in der Zeit vom Sommer 1988 bis Sommer 1990 um 10 m abgesunken. Die rezente Absenkung des Wasserspiegels muß allein auf die Trinkwasserentnahme zurückgeführt werden. Die Grundwasserneubildungsrate ist zu gering, um das entstandene Wasserdefizit auszugleichen. Darüber hinaus wird das Speichervolumen im See durch die Sedimentation großer Mengen erodierten vulkanischen Lockermaterials verringert. Das Niveau des Sees ist unter das Talniveau des Vorfluters gesunken. Der Abfluß wird somit durch die Wasserentnahme künstlich reguliert.

Das Arbeitsgebiet rund um den Gölcük-Kratersee liegt im Bereich eines semiariden und extrem kontinentalen Klimagebietes. Die Niederschlags-Durchschnittswerte der letzten 51 Jahre betragen nach Angaben der türkischen Wasserwerke (DSI) in Isparta 605 mm, während eine durchschnittliche Temperatur von 12 °C jährlich herrscht. Da jedoch die Sommermonate niederschlagsfrei und sehr warm sind, bleiben in dieser Zeit die meisten Quellen, die den See speisen, trocken. Nur in den Wintermonaten führen über einen oberirdischen Abfluß die Regen- und Schneefälle zur Speisung des Sees und des Grundwassers.

Im Einzugsgebiet tritt als wasserleitendes Gestein vor allem die Pyroklastische Serie auf (Anhang I). Die Pyroklastische Serie mit einer Mächtigkeit von maximal 150 m, einer

annähernd horizontalen Lagerung und einem lockeren Gesteinsverband bildet einen Aquifer mit hoher Permeabilität und Porosität. Dies führt zu hohen Infiltrationsgeschwindigkeiten, die das unvollständig ausgebildete oberirdische Entwässerungssystem innerhalb dieser Formation erklären. Die Tephriphonolithe und Ignimbrite bilden aufgrund ihres dichten Kornverbandes und der geringeren Klüftung Stauer. Somit treten oberhalb dieser Horizonte Quellen auf, die ebenfalls den See versorgen.

Da im Rahmen der Geländearbeiten keine langzeitlichen Abflußmessungen erstellt werden konnten und auch weder vom Wasseramt noch von der Universität in Isparta Daten vorliegen, können über den Grundwasserhaushalt dieser Region keine genaueren Angaben gemacht werden.

Im Vergleich zum Einzugsgebiet Gölcük bildet der weitere Umkreis des Arbeitsgebietes ein of fenes System, wobei die Wässer entweder in der Isparta-Ebene einsickern und damit zurr Grundwasser gelangen oder zum Burdur-See entwässern.

Die Wässer aus dem Umkreis des Einzugsgebietes wurden zu Vergleichszwecken beprobt und analysiert (Abb. 19 und Anhang I). Als wasserleitende Gesteine sind Kalke, Marine Klastische Serie und Pyroklastische Serie vorhanden. Im E des Arbeitsgebietes bildet die stark zerklüftete Marine Klastische Serie den wichtigsten Grundwasserleiter. Sie besteht größtenteils aus karbonatisch gebundenen Sandsteinen, Mergeln und Kalksteinen. Die Vulkano-Sedimentäre Serie im NW des Arbeitsgebietes Gelincik bildet aufgrund ihres dichten Kornverbandes und ihrer gerin geren Klüftung einen Wasserstauer. An diesem Horizont treten Quellen auf. Wie die Vulkano Sedimentäre Serie bilden die Vulkanite (Trachyandesite und Trachyte) außerhalb des Gölcük Gebietes (Kara Tepe und Hisar Tepe) aufgrund ihrer ungünstigen hydraulischen Eigenschafter Stauer.

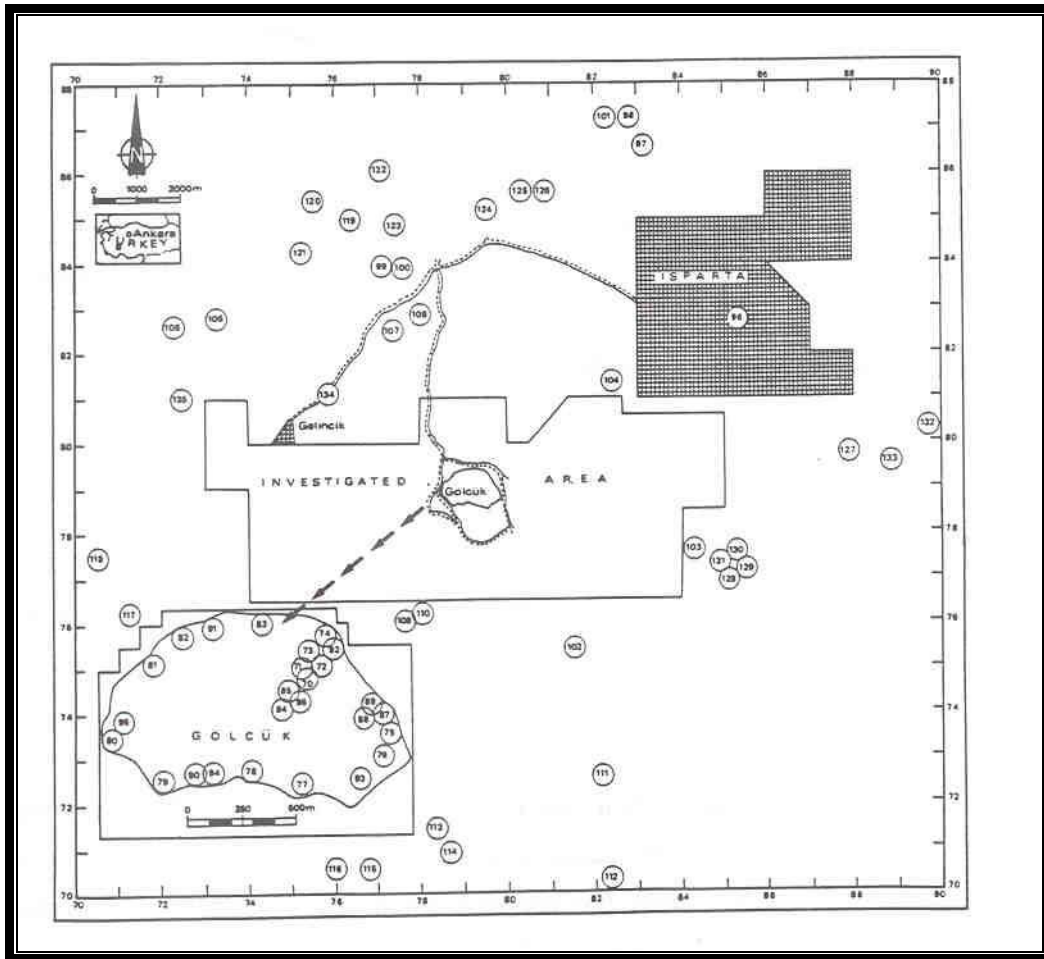


Abb.19:Probenahmepunkte vom Gölçük-See und seines weiteren Unkreises.

Die im Arbeitsgebiet lokalisierten Grundwasseraustritte lassen sich meistens als Schichtquellen typisieren. Die Schüttungen der Quellen weisen Unterschiede bis zu zwei IOer-Potenzen auf. Die höchste Schüttung der Quellen Im Sommer wurde in der Pyroklastischen Serie von bis zu 2.0 l/s gemessen.

3.2 Hydrochemie

3.2.1 Probenahme, Aufbereitung und Analysenverfahren

Zur hydrochemischen Untersuchung wurden im Gölçük-Gebiet und seines weiteren Umkreises insgesamt 135 Wasserproben an den Quellaustritten entnommen. Diese Proben setzen sich wie folgt zusammen: 71 Proben aus dem Einzugsgebiet, 21 Proben aus dem See und 38 Proben aus dem unmittelbaren Umkreis (Abb. 19 und Anhang I). Die Messungen von Temperatur, pH-Wert, Eh-Wert und Leitfähigkeit erfolgten vor Ort. Alkalität, Acidität, Nitrit,

Nitrat und Schwefel wurden mittels Merck-Schneellbestimmungskästen durch Titrationsverfahren im Gelände bestimmt. Die F⁻-Gehalte in Grundwässern wurden mit Hilfe einer Ionen-sensitiven Elektrode im Standort Isparta gemessen. Die Proben wurden mit HCl (für Kationen) und AgI (für Anionen) konserviert und im Berliner Institut analysiert.

Mit AAS wurden Li⁺, Mg²⁺, Si⁴⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ und Sr²⁺ analysiert. Die Messungen der Alkalien (Na⁺ und K⁺) erfolgten mittels der Flammenphotometrie. Die Anionen (Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄²⁻ und NO₃⁻) wurden mit Ionen-Auto-Analyser analysiert. Die F⁻-Gehalte in den Wasserproben wurden ein zweites Mal im Berliner Institut mit einer Ionen-sensitiven Elektrode nach ZIMMER (1976) gemessen.

Statistische Kennzahlen der Wässer nach ihrer Herkunft sind in Tab. 4a und b dargestellt.

3.2.2 Verteilung der Hauptinhaltsstoffe

Die Abb. 20 und 21 zeigen die durchschnittlichen Ionen-Gehalte der verschiedenen Wässer, wobei die Spannweiten der gemessenen Ionenkonzentrationen dokumentiert sind. Die kompletten Analysenergebnisse sind der Urliste im Anhang zu entnehmen.

Eine geringe Gesamtmineralisation ist für alle untersuchten Wässer charakteristisch, welche zwischen 5 und 6 mmol (eq)/l liegt. Zur Typisierung der Wässer wurden die prozentualen Verhältnisse der wichtigsten Kationen und Anionen von Wassertypen in PIPER-Diagrammen dargestellt (Abb. 22). Danach lassen sich folgende Wassertypen unterscheiden: (i) Wässer aus den Kalken, der Volcano-Sedimentären Series, der Marinen Klastischen Serie und den Konglomeraten, (ii) Wasser aus den Vulkaniten und (iii) Wasser aus dem Gölçük-See.

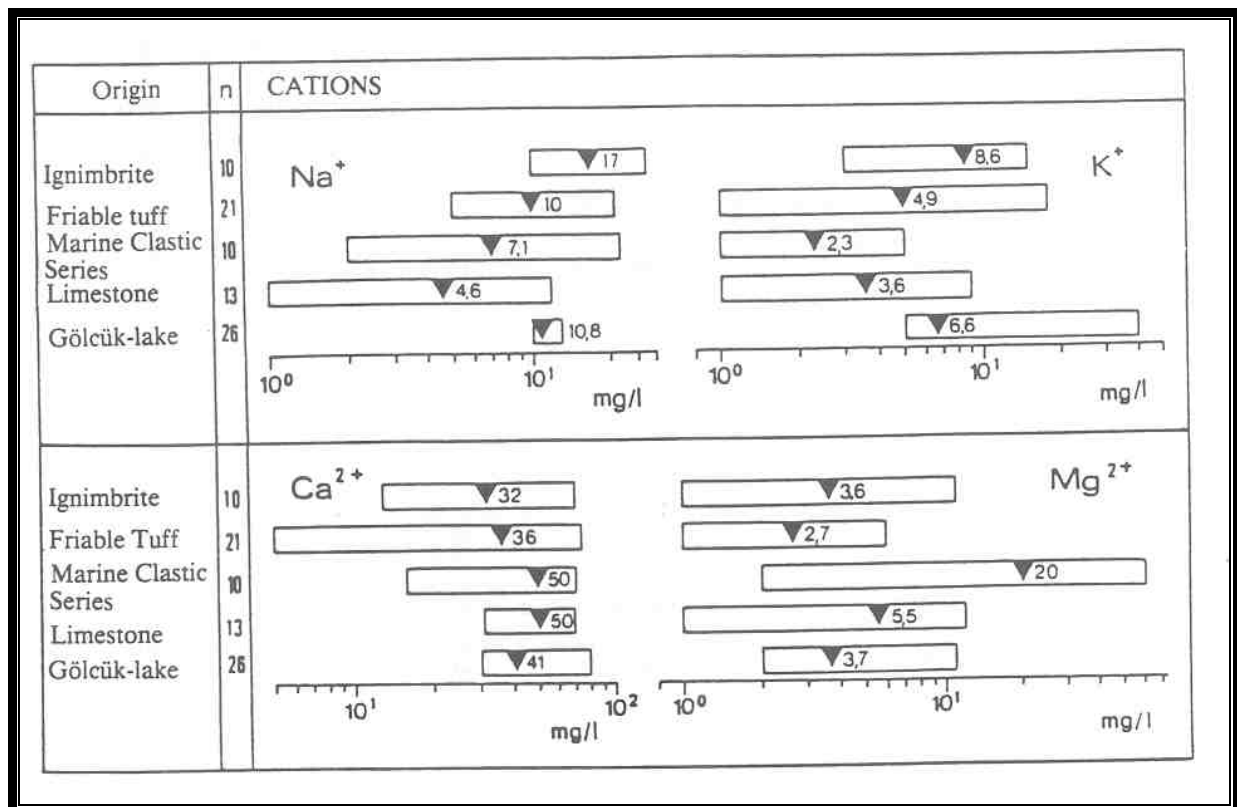


Abb. 20: Spannweiten und Mittelwerte der Kationen für die verschiedenen Wassertypen aus dem Arbeitsgebiet.

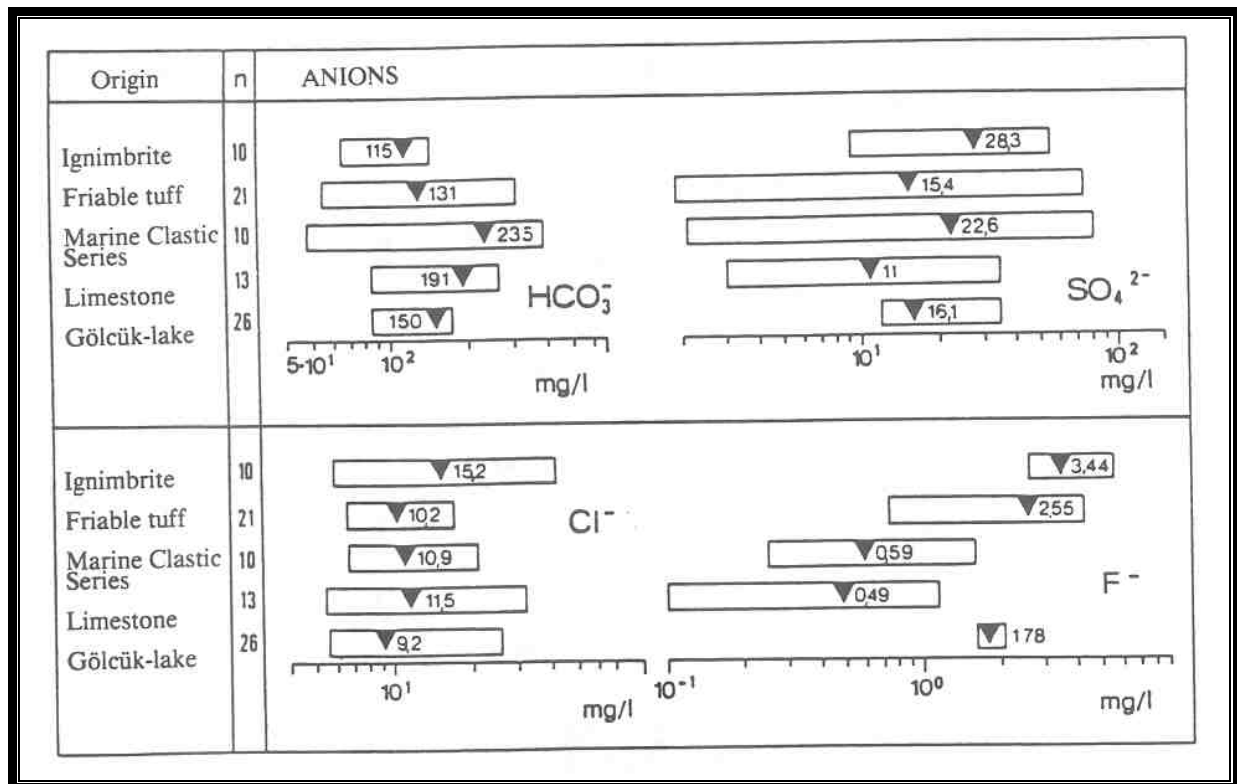


Abb. 21: Spannweiten und Mittelwerte der Anionen für die verschiedenen Wassertypen aus dem Arbeitsgebiet.

Tab. 4a: Statistische Kenngrößen der Parameter in den Wässern der Vulkanite und des Sees.

	Vulkanite						Seewässer					
	n	range	min	max	$\bar{x}$	δ	n	range	min	max	$\bar{x}$	δ
T °C	47	15.3	7.3	22.6	13.0	3.6	26	15.7	6.5	22.2	18.2	5.5
pH	47	3.2	5.3	8.5	7.8	0.6	26	0.2	8.3	8.5	8.4	0.1
Eh mV	47	182.0	180.0	362.0	279.0	44.0	26	142.0	129.0	271.0	192.3	40.5
LF μ S	47	1046.0	110.0	1156.0	307.0	179.0	26	184.0	140.0	324.0	225.6	44.3
Li ⁺	47	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	26	0.02	0.01	0.03	0.01	0.01
Na ⁺	47	26.0	2.0	28.0	11.0	5.4	26	3.0	10.0	13.0	10.1	0.8
Mg ²⁺	47	37.0	1.0	38.0	4.3	5.7	26	9.0	2.0	11.0	3.7	1.8
Si ⁴⁺	9	11.5	15.6	27.1	20.1	4.2	7	48.8	2.1	50.9	21.8	24.0
K ⁺	47	17.0	1.0	18.0	5.7	3.9	26	9.0	5.0	14.0	6.6	1.7
Ca ²⁺	47	66.0	5.0	71.0	35.9	19.1	26	49.0	30.0	79.0	41.0	15.4
Mn ⁺	47	0.6	0.01	0.56	0.08	0.14	26	2.03	0.01	2.04	0.15	0.4
Fe ²⁺	47	0.55	0.05	0.60	0.10	0.11	26	0.05	0.05	0.10	0.06	0.02
Sr ²⁺	47	3.0	1.0	4.0	1.6	0.9	26	3.0	1.0	4.0	2.4	0.8
F ⁻	47	4.99	0.63	5.62	2.52	1.22	26	0.45	1.62	2.07	1.78	0.11
NO ₃ ⁻	47	135.9	0.1	136.0	11.1	21.2	26	4.0	0.2	4.2	0.8	0.9
PO ₄ ³⁻	23	1.1	0.01	1.09	0.19	0.28	9	0.37	0.01	0.37	0.10	0.12
SO ₄ ²⁻	47	73.1	1.2	74.3	18.0	16.3	26	23.2	12.1	35.3	16.0	5.3
Cl ⁻	47	48.3	5.9	54.2	12.8	9.3	26	20.5	5.6	26.1	9.2	4.2
HCO ₃ ⁻	46	341.6	24.4	366.0	141.5	77.2	26	91.5	85.4	176.9	150.4	19.4
CO ₃ ²⁻	8	1.5	0.8	2.3	1.1	0.5	25	1.3	1.2	2.5	1.9	0.4
CO ₂	8	236.1	1.3	237.4	18.0	46.3						

Tab. 4b: Statistische Kenngrößen der Parameter in den Wässern der Sedimentite.

	Marine Klastische Serie						Konglomerate					
	n	range	min	max	$\bar{x}$	δ	n	range	min	max	$\bar{x}$	δ
T °C	5	12.9	10.4	23.3	16.0	5.2	6	4.7	11.6	16.3	13.1	1.8
pH	5	1.4	7.1	8.5	8.0	0.6	6	0.4	7.6	8.0	7.9	0.2
Eh mV	5	126.0	195.0	321.0	244.4	58.3	6	106.0	240.0	346.0	295.8	44.3
LF μ S	5	1041.0	288.0	1329.0	795.6	426.8	6	112.0	232.0	344.0	292.3	46.7
Li ⁺	5	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01	6	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Na ⁺	5	18.0	4.0	22.0	10.8	7.9	6	1.0	2.0	3.0	2.2	0.4
Mg ²⁺	5	50.0	10.0	60.0	29.6	19.4	6	20.0	1.0	21.0	10.7	7.5
Si ⁴⁺							3	8.9	9.5	18.4	13.3	4.6
K ⁺	5	4.0	1.0	5.0	3.0	1.9	6	1.0	1.0	2.0	1.2	0.4
Ca ²⁺	5	50.0	31.0	81.0	56.0	22.4	6	62.0	6.0	68.0	45.8	22.5
Mn ⁺	5	0.01	0.03	0.04	0.04	0.01	6	0.06	0.01	0.07	0.04	0.03
Fe ²⁺	5	0.00	0.05	0.05	0.05	0.00	6	0.00	0.05	0.05	0.05	0.00
Sr ²⁺	5	1.0	1.0	2.0	1.2	0.5	6	0.0	1.0	1.0	1.0	0.00
F ⁻	5	0.37	0.29	0.66	0.40	0.16	6	0.17	0.22	0.39	0.29	0.06
NO ₃ ²⁻	5	2.5	0.2	2.7	0.7	1.1	6	75.3	2.1	77.4	19.5	28.7
SO ₄ ²⁻	5	70.1	10.8	80.9	36.9	28.1	6	22.7	5.3	28.0	9.4	9.1
Cl ⁻	5	12.1	6.7	18.8	9.8	5.2	6	12.8	7.7	20.5	12.9	5.2
HCO ₃ ⁻	5	225.7	170.8	396.5	302.6	106.8	6	85.4	176.9	262.3	222.7	35.9
CO ₂	4	48.0	2.3	50.3	17.1	22.6	6	7.6	3.3	10.9	6.0	3.2

Fortsetzung Tabelle 4b

Kalksteine		Vulkano-Sedimentäre Serie										
T °C	7	14.5	8.0	22.5	13.4	4.6	4	7.4	4.9	12.3	8.5	3.2
pH	7	0.6	7.9	8.5	8.1	0.2	4	1.0	7.5	8.5	7.9	0.4
Eh mV	7	94.0	223.0	317.0	290.0	37.3	4	82.0	199.0	281.0	238.8	44.8
LF µS	7	106.0	161.0	267.0	219.1	38.8	4	55.0	215.0	270.0	241.3	23.9
Li+	7	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	4	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
Na+	7	3.0	1.0	4.0	3.2	1.2	4	15.0	3.9	18.9	8.7	7.1
Mg2+	7	16.0	4.0	20.0	8.4	5.4	4	14.0	12.0	26.0	18.0	6.7
K+	7	4.0	1.0	5.0	2.3	1.5	4	0.6	0.9	1.5	1.2	0.3
Ca2+	7	23.0	36.0	59.0	44.0	9.8	4	19.0	43.0	62.0	51.5	8.7
Mn+	7	0.39	0.03	0.42	0.16	0.15	4	0.02	0.01	0.03	0.02	0.01
Fe2+	7	0.00	0.05	0.05	0.05	0.00	4	0.15	0.05	0.20	0.11	0.06
Sr2+	7	0.00	1.00	1.00	1.00	0.00	4	0.0	1.0	1.0	1.0	0.0
F-	7	0.33	0.17	0.50	0.34	0.13	4	0.04	0.20	0.24	0.22	0.02
NO32-	7	5.9	0.4	6.3	2.4	2.1	4	9.8	0.7	10.5	4.7	4.7
SO42-	7	10.5	3.0	13.5	6.6	3.5	4	44.2	8.2	52.4	22.7	20.6
Cl-	7	20.5	7.1	27.6	12.8	6.9	4	7.2	12.5	19.7	16.2	3.3
HCO3-	7	115.9	134.2	250.1	188.2	42.9	4	61.0	140.3	201.3	170.8	24.9
CO32-	2	0.9	2.9	3.8	3.3	0.6						
CO2	5	1.5	2.4	3.9	3.0	0.8	3	8.8	2.2	11.0	7.2	4.5

Die Wässer der Kalke und der Marinen Klastischen Serie sind normal erdalkalisch und weisen einen Hydrogenkarbonat-Anteil von > 80 % auf. Während bei den Erdalkalien generell die Ca^{2+} -Ionen vorherrschen, weisen die Wässer der Marinen Klastischen Serie deutlich höhere Mg^{2+} -Anteile auf, wobei die Klasten von Serpentin und Amphibolith für die hohen Mg^{2+} -Gehalte verantwortlich sind. Die Gesamtmineralisation liegt bei den Wässern der Marinen Klastischen Serie im Durchschnitt bei 2 mmol (eq)/l höher als bei den anderen Sedimentiten.

Die Wässer der Pyroklastischen Serie zeichnen sich durch erhöhte Alkali-Anteile aus. Die Ursache für diese erhöhten Alkaliantteile ist das Na-betonte Gestein (Abb. 11). Darüber hinaus können die hohen Na-Gehalte auch aus den Austauschprozessen abgeleitet werden, die je nach Einzugsgebiet und Mächtigkeit des Grundwasserleiters zur Änderung des Chemismus beitragen.

Die Seewässer zeigen eher einen den Wässern der Pyroklastischen Serie ähnlichen Chemismus und können allenfalls als Mischwässer zwischen denen der Vulkanite und der Sedimentite bezeichnet werden (Abb. 22). Dabei dominieren jedoch die Wässer der Pyroklastischen Serie, während die Wässer der Kalke einen geringeren Einfluß auf den Chemismus haben. Es handelt sich hierbei um normal erdalkalische Wässer mit erhöhtem Alkalianteil. Der einzige Unterschied liegt an der geringeren Streuung der Seewässer, welcher sich auf die durch Zirkulationsprozesse hervorgerufene Durchmischung zurückführen läßt.

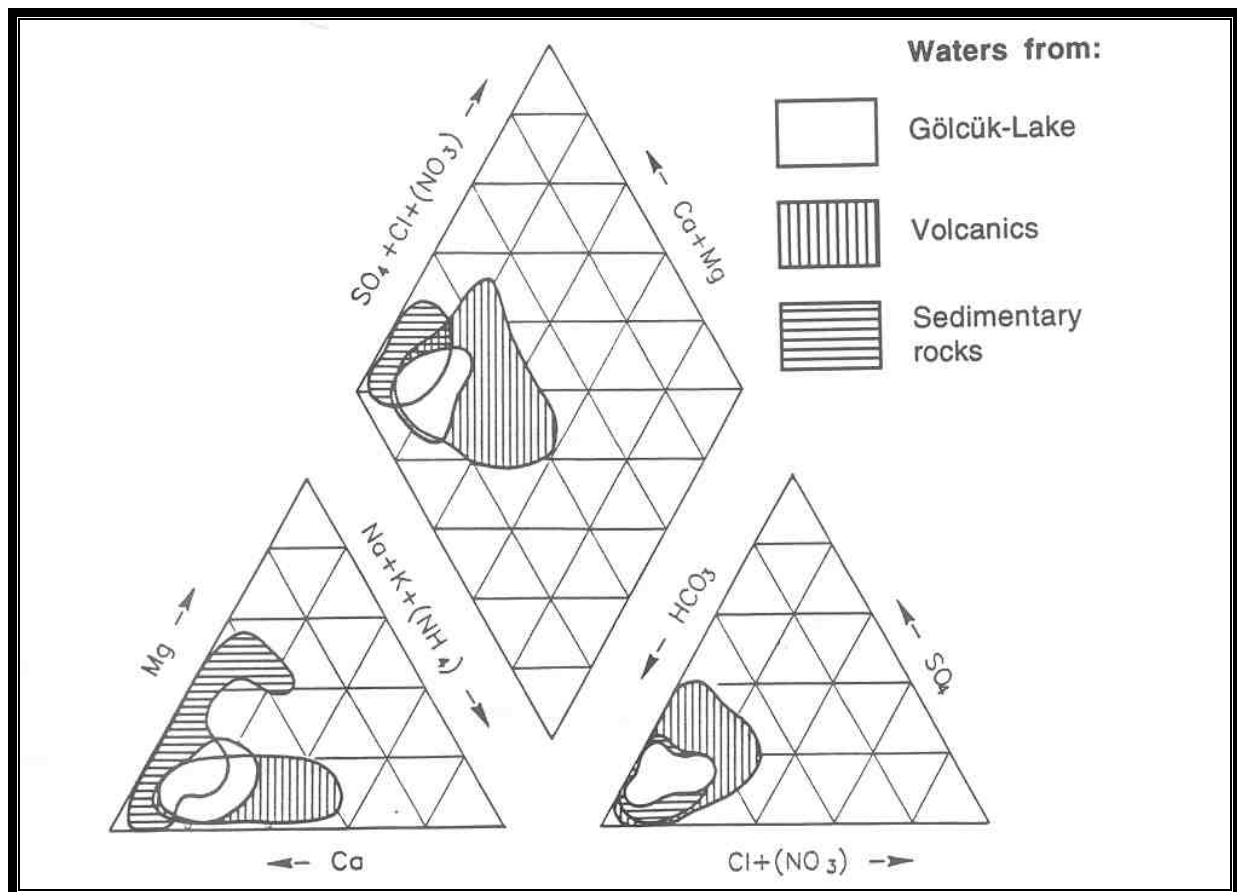


Abb. 22: Wassertypen des Gölçük-Gebietes in PIPER-Diagrammen.

Einen wichtigen Hinweis auf die durch Ionenaustausch veränderten Lösungsinhalte an Kationen in den untersuchten Grundwässern liefert das Äquivalenzverhältnis der Erdalkalien Ca^{2+} und Mg^{2+} gegenüber den HCO_3^- -Konzentrationen. Bei einem Quotienten von <1 kann der Überschuss an HCO_3^- -Ionen den Alkali-Ionen zugerechnet werden (Abb. 23).

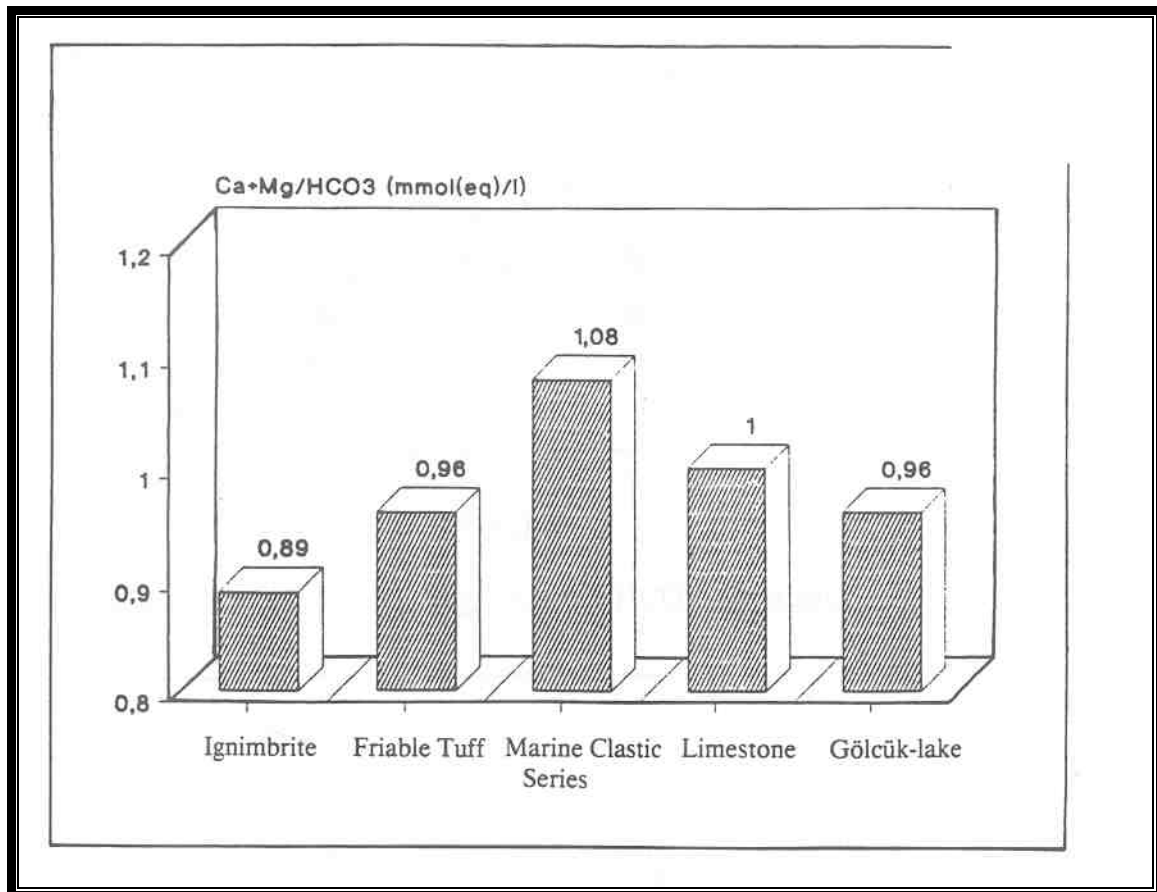


Abb. 23: Äquivalenzverhältnis der Erdalkali-Gehalte Ca^{2+} und Mg^{2+} zu HCO_3^- -Konzentrationen für die verschiedenen Wässer aus dem Arbeitsgebiet.

Die Abb. 24 zeigt dieses Verhältnis für die Wässer des Arbeitsgebietes. Daraus geht hervor, daß die Wässer der Pyroklastischen Serie gegenüber denen der Sedimentite ein Defizit an Erdalkalien verglichen mit Hydrogenkarbonat-Ionen aufweisen. Dieses wird durch die erhöhten Na^+ -Gehalte ausgeglichen. Die Abb. 25 gibt einen Hinweis darauf, daß mit steigendem Defizit in der stöchiometrischen Differenz zwischen $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ und HCO_3^- die $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ -Gehalte zunehmen. Als Austauschere können hierbei Tonminerale (Illit und Montmorillonit) sowie Biotit und Zeolith wirken. Diese nehmen unter gleichen Bedingungen das Ca^{2+} -Ion aufgrund seiner höheren Valenz und des geringeren Ionenradius im diadochen Ersatz gegen Na in ihr Gitter auf. Die natürlichen Gesteinsgläser selbst besitzen trotz ihrer hohen spezifischen Oberfläche keine idealen Austauschereigenschaften.

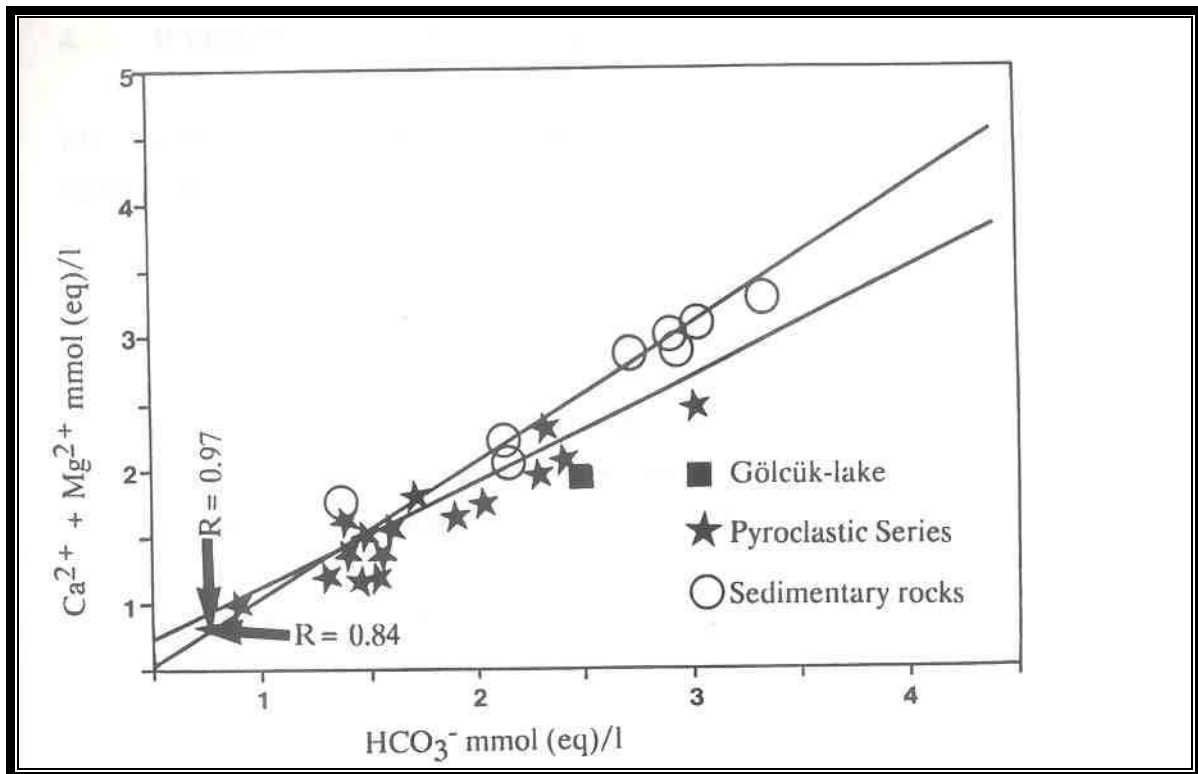


Abb. 24:Kohrrelatio von $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ zu den HCO_3^- -Gehalten.

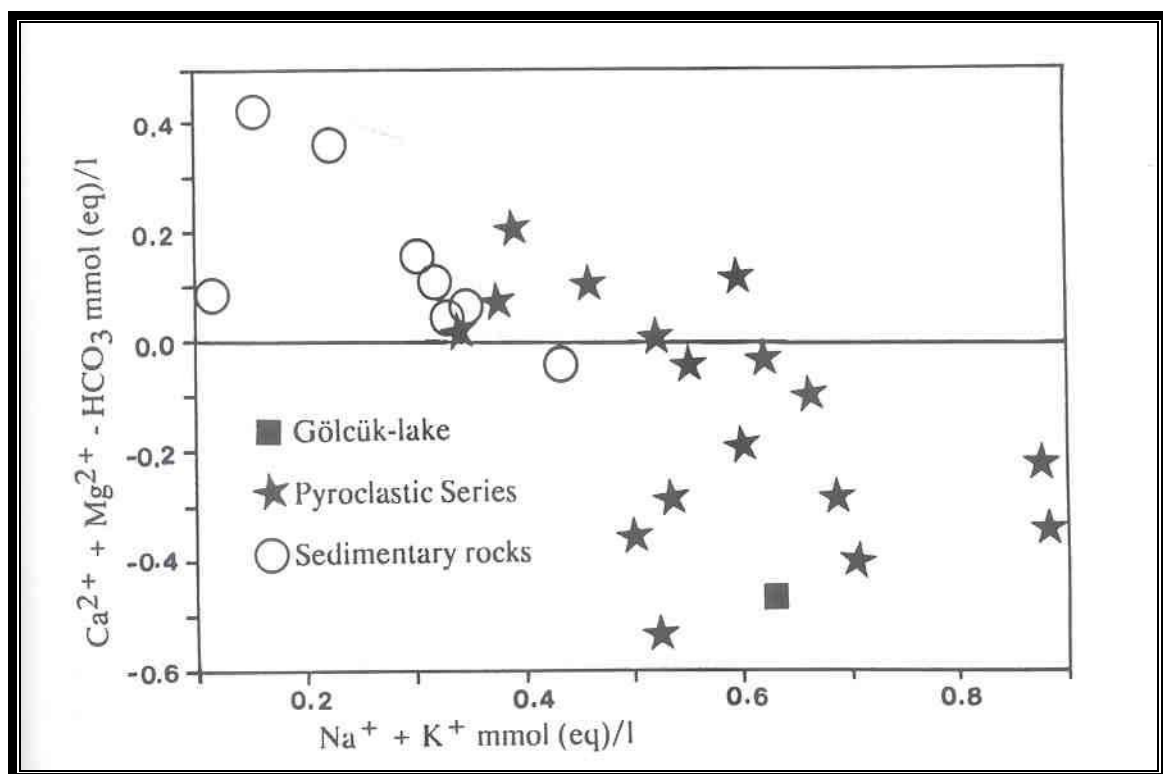


Abb. 25: Korrelatin von $(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$ zu $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^-)$

Hydrogenkarbonat ist in allen Lösungstypen der Hauptanion. SO_4^{2-} und Cl^- Ionen sind in allen Wässern nur mit niedrigen die der Vulkanite einen Na-(Ca)- HCO_3 -Typ aufweisen.

4. HYDROGEOCHEMIE DES FLUORS

Als Ursachen für die hohen F^- -Gehalte in den oberflächennahen Grundwässern des Gölcük-Gebietes können im allgemeinen drei Aspekte in Betracht gezogen werden:

- 1) Hohe F-Gehalte im Gestein: Die hohen F-Gehalte in den Vulkaniten können durch Verwitterung gelöst werden und somit in wässrige Lösungen gehen.
- 2) Hydrothermale Aktivität: Fluorid könnte durch eine ascendente hydrothermale Lösung in oberflächennahe Seen transportiert werden, wie dies bereits in anderen Lokalisationen beobachtet werden konnte, z.B. in Kizildere in W-Anatolien (SIMSEK 1985).
- 3) Begrenzung der F-Konzentrationen durch die Löslichkeit des Fluorits: Die F^- -Gehalte in den Grundwässern werden theoretisch von der Löslichkeit des Fluorits und eventuell des Fluorapatits kontrolliert.

4.1 Verteilung der Fluorid-Gehalte

Die F^- -Gehalte in den Wässern der Vulkanite unterscheiden sich deutlich von denen der Sedimentite (Abb. 26). Fluorid ist in den Vulkanit-Wässern mit einem Medianwert von 2.5 mg/l und einer Spannweite von 0.7-5.6 mg/l vertreten, während dies in den Wässern der Sedimentite immer bei <0.7 mg/l liegt (Abb. 26 und Tab. 4a und b; PEKDEGER et al. 1990, 1992). Anhand der F^- -Gehalte lassen sich die untersuchten Wässer im Gölcük-Gebiet räumlich trennen: (a) fluorid-reiche Wässer im Einzugsgebiet des Gölcük-Kratersees, das aus den Vulkaniten besteht und (b) fluoridarme Wässer im weiteren Umkreis des Einzugsgebietes, das meist Kalke, Vulkano-Sedimentäre Serie und Konglomerate aufweist. Wie im Abschnitt 2.2.4 beschrieben, sind die F-Gehalte in den Vulkaniten des Gölcük-Gebietes deutlich höher als die in den Sedimentiten. Vor allem die Pyroklastische Serie stellt für die erhöhten F^- -Gehalte in den Grundwässern des Einzugsgebietes eine wichtige F-Quelle dar, da diese vulkanischen Gesteine thermodynamisch instabile Gläser enthalten. Diese Gläser können schnell verwittert werden (FLÜHLER et al. 1982; NOBLE et al. 1967). Die Eluationsversuche bestätigten diese Annahme (s. Abschnitt 2.3).

4.2 Fluorid in Thermalwässern

Thermalquellen kommen im Einzugsgebiet nicht vor. Sie treten jedoch sowohl im NW des Gölçük-Gebietes als auch in der weiteren Umgebung des Arbeitsgebietes (Yakaören) auf. Sie weisen extrem hohe Schwefel-Gehalte auf und stehen in einem direkten Zusammenhang mit dem Gölçük-Vulkanismus. Die Annahme, die Solfataren mit den schwefelführenden heißen

Dämpfen seien für die hohen F^- -Gehalte in Grundwässern des Gölçük-Gebietes verantwortlich, ließ sich nicht bestätigen, da selbst die schwefelhaltigen Thermalwasserproben unter der tolerierbaren Grenze $<1 \text{ mg/l } F^-$ -Gehalte lagen.

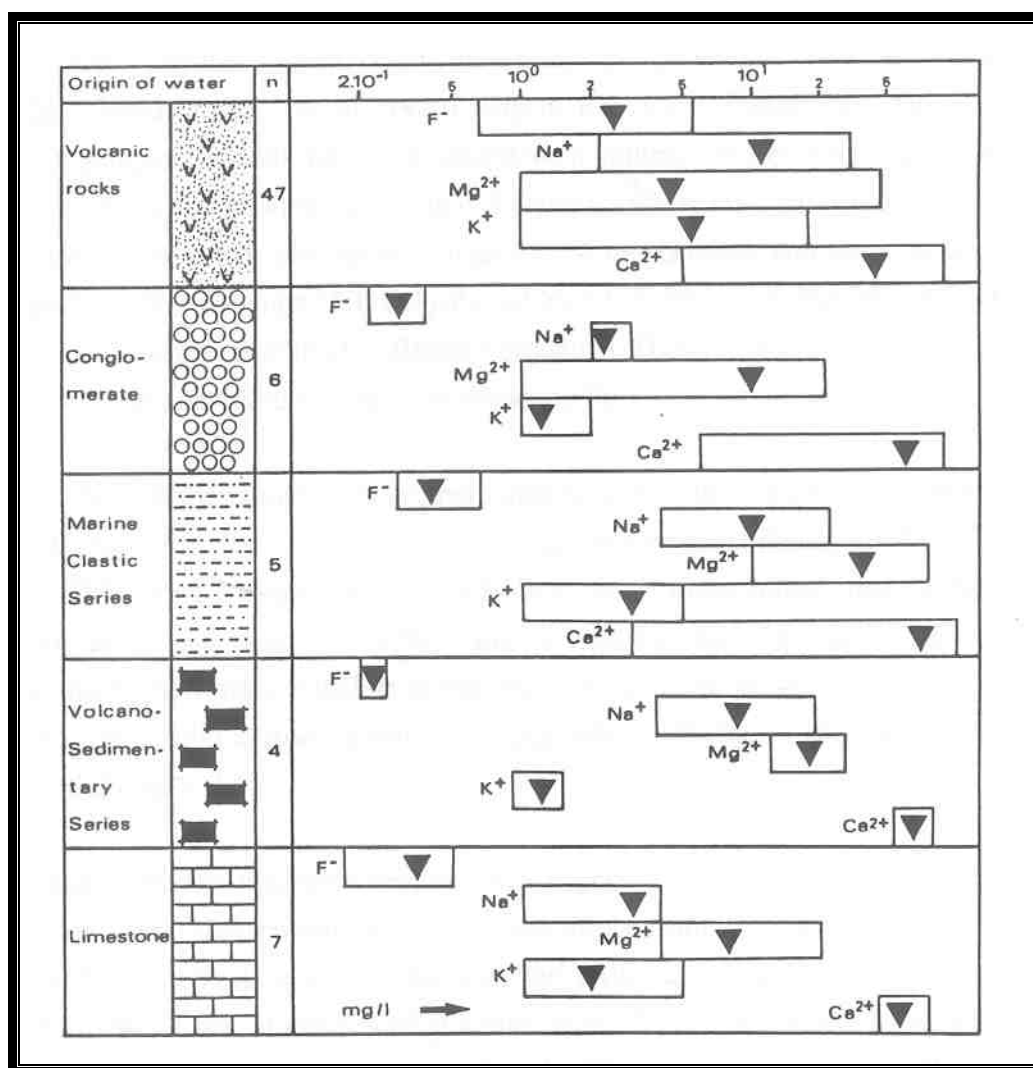


Abb. 26: Spannweiten und Mittelwerte (▼) von F^- in verschiedenen Wässern. Die Gehalte von Kationen Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} sind gegenübergestellt.

4.3 Fluor und Gesteins/Wasser-Wechselwirkungen

Von erhöhten F^- -Gehalten in oberflächennahen Grundwässern wurde wiederholt berichtet (ZHAOLI et al. 1989), insbesondere in Grundwässern arider Gebiete, z.B. in China. Darüber hinaus wurden erhöhte F^- -Gehalte in Aquiferen magmatischer Gesteine gefunden, z.B. in der Schweiz (SCHMASSMANN et al. 1984; MATOUSEK & HOEHN 1986). Sofern ausreichende

Daten vorhanden sind, lassen sich die erhöhten F^- -Gehalte in den Grundwässern auf die niedrigen Ca^{2+} -Konzentrationen zurückführen.

(i) Fluorlöslichkeit

Im Gegensatz zu den anderen Halogeniden ist F^- in wässrigen Systemen nicht mobil und wird von der Löslichkeit des Fluorits (CaF_2), d.h. von Ca^{2+} -Konzentrationen, kontrolliert. Als allgegenwärtiges Element ist Ca^{2+} in den meisten Grundwässern als einer der Hauptinhaltsstoffe vertreten. Die geochemischen Löslichkeitsberechnungen mit dem Computer-Programm PHREEQE (PARKHURST et al. 1980) zeigen, daß Ca^{2+} -Konzentrationen unter Gleichgewichtsbedingungen 100-200 mg/l nicht übersteigen sollten, um den höchstzulässigen Wert von 1.0-1.5 mg/l F^- in der Lösung zu erhalten. Solche Ca^{2+} -Gehalte sind weltweit in den meisten Grundwässern vorhanden. Theoretisch entspricht es der Qualität von einer zum pCO_2 offenen System gelösten Kalzitmenge (3% CO_2 -Partialdruck). Solche CO_2 -Partialdrucke sind im allgemeinen in den meisten fruchtbaren Böden vorhanden. Dadurch kommt es normalerweise nicht zur Überschreitung der Trinkwasserobergrenzwerte für F^- -Gehalte in natürlichen Systemen.

Hohe F^- -Gehalte wurden auch in hydrothermalen Systemen und Salzwässern nachgewiesen. Die hohen F^- -Gehalte in sauren Wässern sind u.a. auf die Komplexbildung mit Mg^{2+} zurückzuführen. Die PHREEQE-Berechnungen (PARKHURST et al. 1980) zeigen, daß die mittlere Zusammensetzung des Ozeanwassers (SMOW) 1 mg/l F^- und 410 mg/l Ca^{2+} aufweist. Gegenüber dem Fluorit ist das Ozeanwasser trotzdem untersättigt ($SI=-1.1$), wobei 48 % von F^- den MgF_2 -Komplex bilden. Die Aktivitätskoeffizienten sind gegenüber Süßwässern ebenfalls wesentlich niedriger ($a_{Ca^{2+}} = 0.25$, $a_{F^-} = 0.61$).

Die F^- -Gehalte in den Wasserproben des Arbeitsgebietes zeigen jedoch eine negative Korrelation zu den Ca^{2+} -Konzentrationen. Die Wasserproben mit erhöhten F^- -Gehalten

(>1.5 mg/l) weisen Ca^{2+} -Konzentrationen von <60 mg/l auf (Abb. 27). Die F^- -Gehalte werden eindeutig von der Löslichkeit des Fluorits (CaF_2) kontrolliert. F^- -Konzentration könnte theoretisch auch von dem schwerlöslichen Fluorapatit $\text{Ca}_5[(\text{F},\text{OH})(\text{PO}_4)_3]$ bestimmt werden. Der Fluorapatit als Hauptträger von F ist jedoch stark übersättigt und scheint das Lösungsgleichgewicht nicht zu kontrollieren. Aufgrund der langsamen Fällungskinetik ist die Ausfällung von Fluorapatit unter den vorgegebenen P-T-Bedingungen nicht wahrscheinlich.

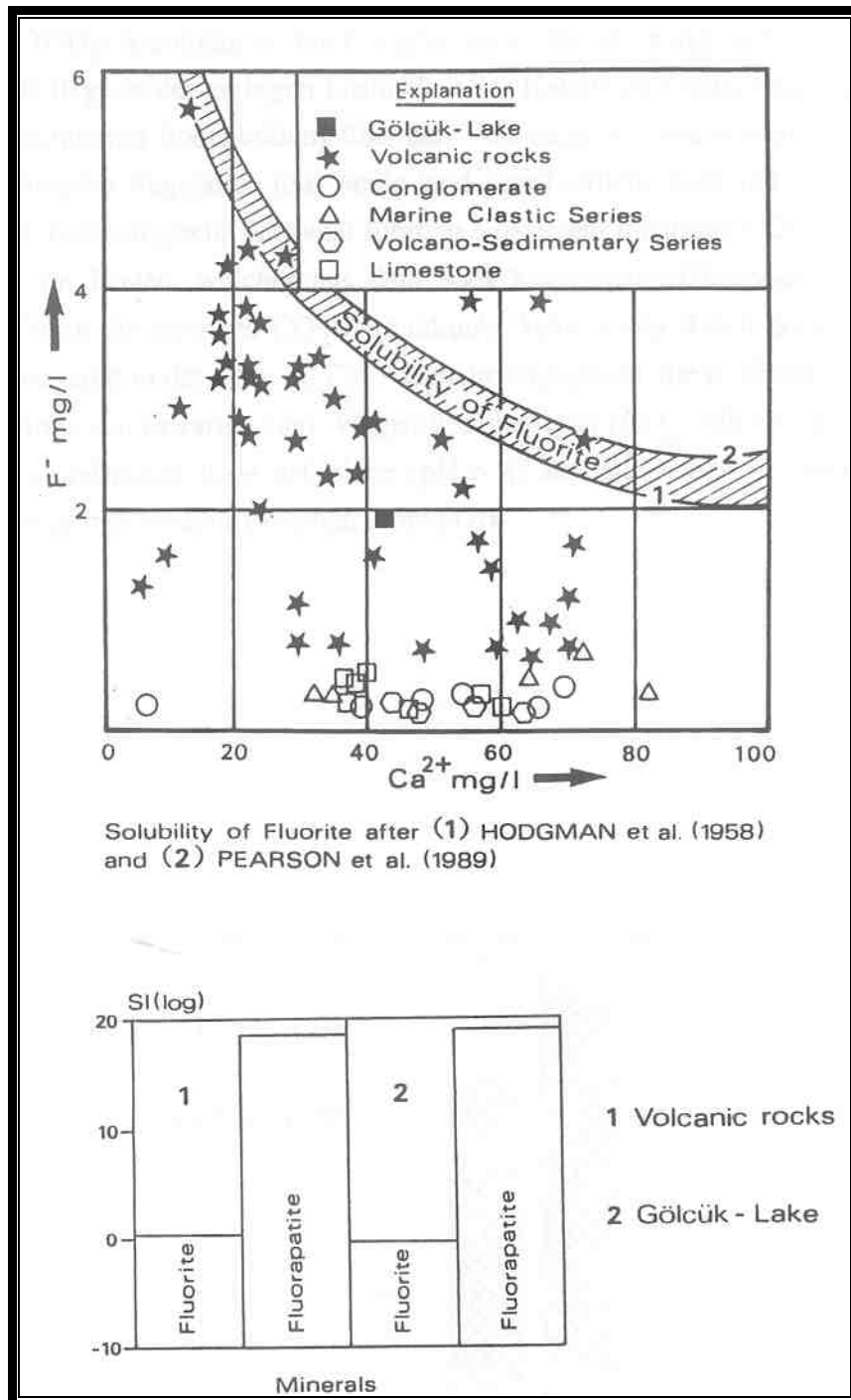


Abb. 27: Negative Korrelation zwischen Ca^{2+} und F^- sowie Löslichkeitskurve von Fluorit (a) und der Sättigungsindexe der Minerale Fluorit und Fluorapatit (b).

(ii) Kalzitlösung

Die niedrigen Ca^{2+} -Gehalte in den Grundwässern können nicht auf die Abwesenheit von Kalzit in den vulkanischen Aquiferen zurückgeführt werden. Vulkanite und Sedimentite weisen Kalzit auf, welcher mikroskopisch beobachtet werden konnte. Darüber hinaus sind die Wässer gegenüber dem Mineral Kalzit gesättigt (Abb. 28). Die Seewässer zeigen aufgrund der sommerlichen

Verhältnisse (CO_2 -Assimilation durch Algen) eine Übersättigung. Der Grund für die geringen Ca^{2+} -Gehalte liegt an der geringen Löslichkeit des Kalzits im vorliegenden System. Es gibt wegen der unfruchtbaren Bodenbildung über den Vulkaniten und der semiariden Klimaverhältnisse eine sehr schwache Vegetation und wenig landwirtschaftliche Aktivität (Abb. 29). Die dadurch minimierte mikrobiologische Aktivität führt zu einem sehr niedrigen CO_2 -Partialdruck ($\text{pCO}_2 = 0.03\text{-}0.1\%$) im Boden, welcher aus dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht errechnet wurde (Abb. 30). Durch die geringen CO_2 -Partialdrucke kann wenig Kalzit gelöst werden (Abb. 28). Zum Vergleich sind in der Abb. 30 Ca^{2+} -Gehalte angegeben, die in einem fruchtbaren vegetationsreichen Boden zu erwarten sind. Wegen des niedrigen pCO_2 während der Kalzit-Dissolution weisen die Grundwässer hohe pH-Werte ($\text{pH} > 8$) auf. Die hohen pH-Werte begünstigen die Anionenaustauschreaktionen zwischen F^- und OH^- .

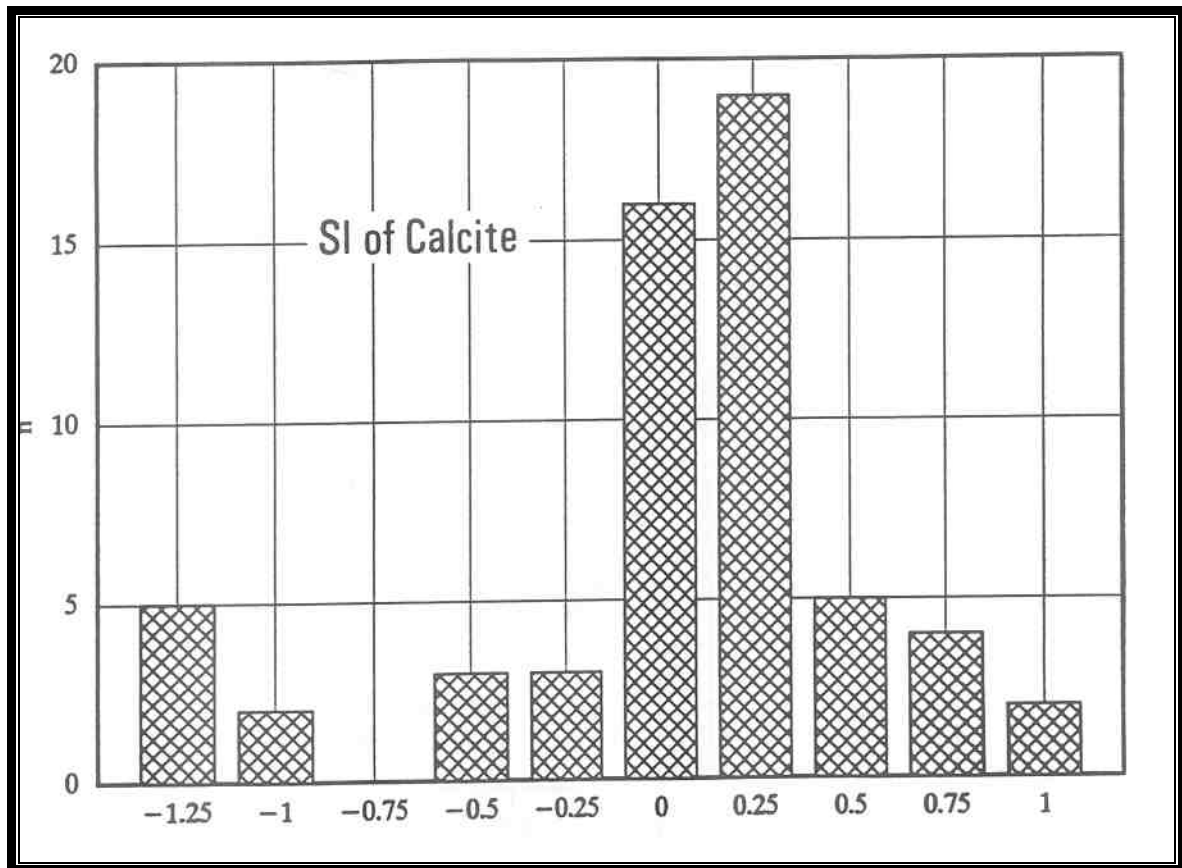


Abb. 28: Histogramm der Sättigungsindexe von Kalzit in verschiedenen Wässern.



Abb. 29: Schwache Vegetation und wenig landwirtschaftliche Aktivität über den Vulkanite.

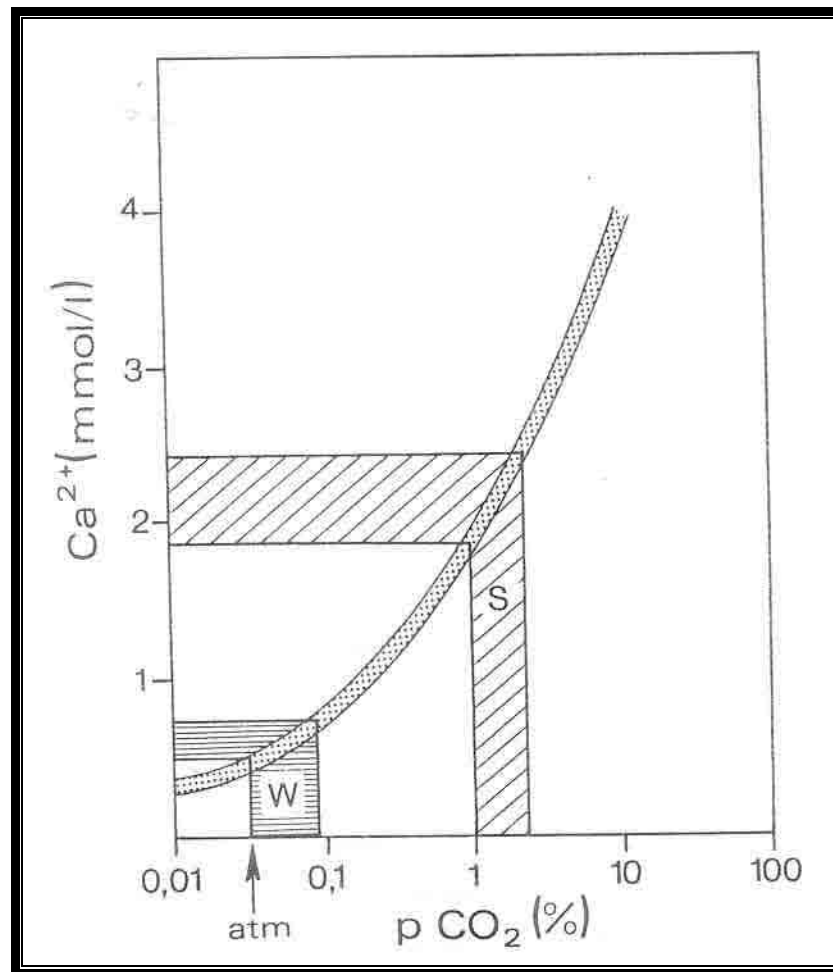
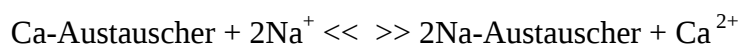


Abb. 30: Ca^{2+} -Konzentrationen im Gleichgewicht mit Kalsit als Funktion von pCO_2 (%).
Spannweiten von pCO_2 in Grundwässern des Einzugsgebietes (W) und in fruchtbaren Böden (S)

(iii) Ionenaustausch

Die Ionenaustauschreaktionen führen direkt oder indirekt zu einer weiteren Erhöhung der F^- -Gehalte. In der gesättigten und ungesättigten Zone können Austauschreaktionen stattfinden, wobei Na^+ aus dem Gestein gegenüber Ca^{2+} in Wässern ausgetauscht wird (s. Abschnitt 3.2.2). Dadurch werden Ca^{2+} -Konzentrationen im Wasser verringert, welche zu einer Erhöhung der F^- -Gehalte führen. Es ergibt sich eine positive Korrelation zwischen Na^+ und F^- in den Wässern (Abb. 3 1), obwohl das Gegenteil in den Gesteinen zu beobachten ist.



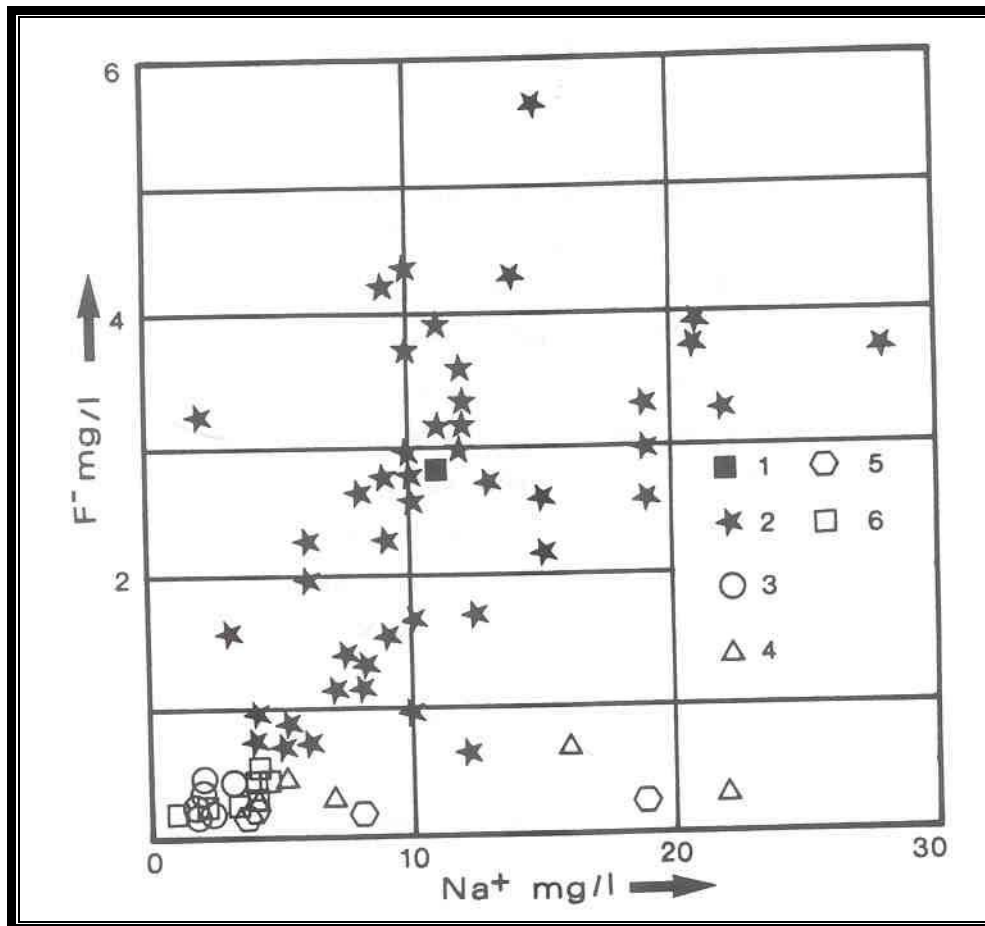


Abb. 31: Positive Korrelation zwischen Na^+ und F^- in verschiedenen Wässern des Gölcük-Gebietes. 1: Seewässer; 2: Vulkanite; 3: Konglomerate; 4: Marine Klastische Serie; 5: Vulkano-Sedimentäre Serie; 6: Kalke.

Darüber hinaus wird durch die Entstehung von Na-HCO_3 -Austausch wässern der pH-Wert erhöht. Die Erhöhung des pH-Wertes führt zu einem Anionenaustausch zwischen F^- - und OH^- -Ionen, deren Ionenradien ähnlich sind. Bei der Kalzitlösung mit sehr geringen CO_2 -Partialdrücken entstehen ebenfalls hohe pH-Werte ($\text{pH} > 8$), so daß die erwähnten Austauschreaktionen noch gefördert werden.

5. SCHLUßFOLGERUNGEN

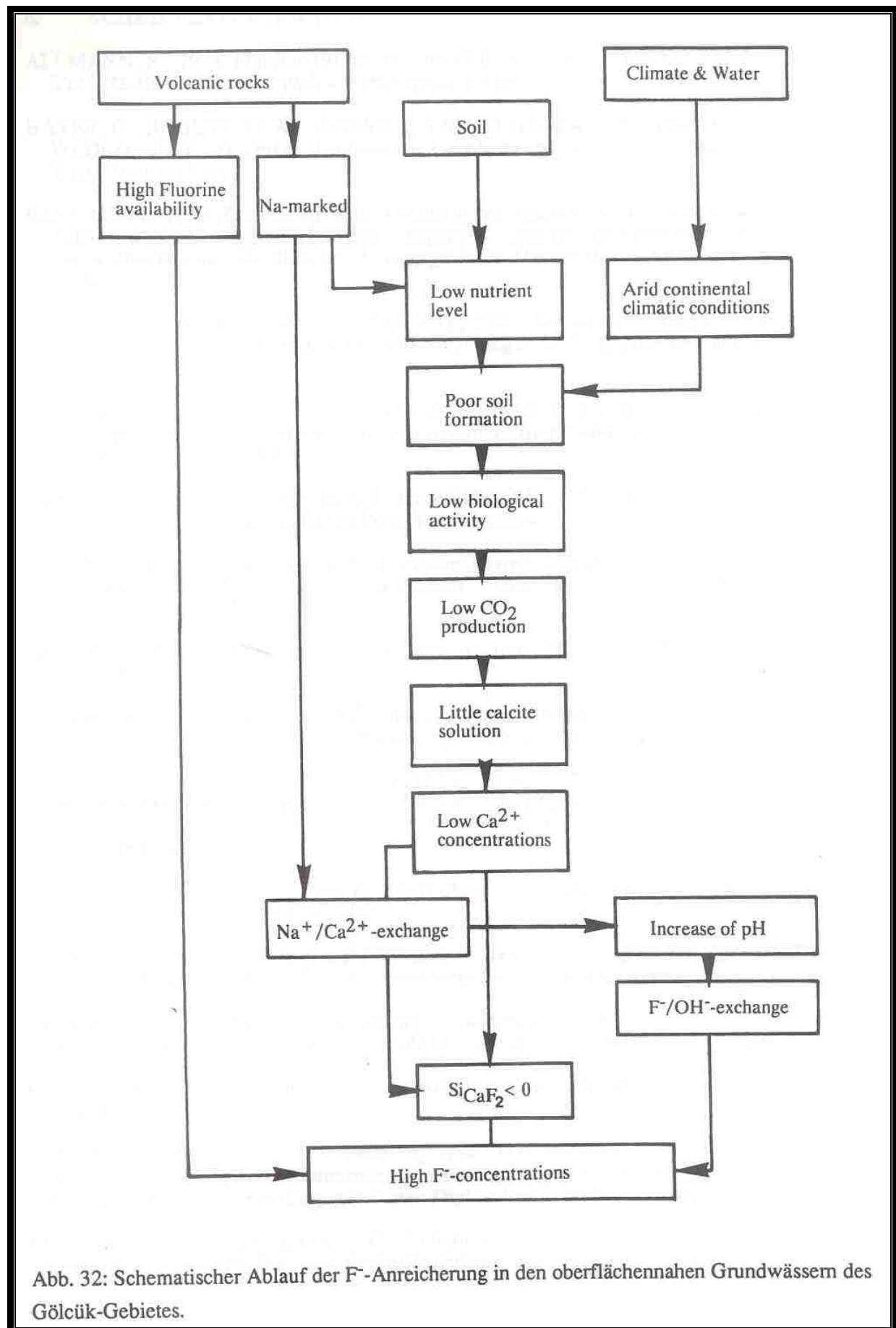
Die Zusammenhänge lassen sich anhand der schematischen Darstellung in Abb. 32 wie folgt erläutern:

Unter den vorherrschenden semiariden und extrem kontinentalen Klimabedingungen führen die nährstoffarmen und Na-betonten vulkanischen Gesteine zu einer geringen Bodenbildung. Durch die besonders hohen Infiltrationsraten (geringes Wasserspeichervermögen) und den geringen Erosionswiderstand entstehen vor allem über der Pyroklastischen Serie keine fruchtbaren Böden. Bei der geringen Vegetationsdecke und der niedrigen mikrobiellen Aktivität bildet sich nur ein geringer CO_2 -Partialdruck in der Bodenluft. Die errechneten CO_2 -Partialdrucke liegen nur knapp über dem atmosphärischen. Dementsprechend kann nur wenig Kalzit gelöst werden, so daß die Ca^{2+} -Konzentrationen im Wasser niedrig sind.

In den Na-betonten Vulkaniten werden durch die Kationenaustauschreaktionen Ca^{2+} gegen Na^+ ausgetauscht. Dadurch werden die Ca^{2+} -Gehalte zusätzlich verringert. Die Konzentration von F^- wird durch die Löslichkeit des Minerals Fluorit (CaF_2) bestimmt. Die niedrigen Ca^{2+} -Konzentrationen führen damit zu hohen F^- -Konzentrationen im Wasser. Die Vulkanite sind fluorreich, so daß Fluor ausreichend aus dem Gestein gelöst werden kann. Die höchsten Freisetzungsraten sind in der Pyroklastischen Serie zu finden. Die Gesteinsgläser in der Pyroklastischen Serie verwittern am schnellsten aufgrund ihrer thermodynamischen Instabilität und ihrer hohen spezifischen Oberfläche. Die F^- -Gehalte werden durch Anionenaustausch von OH^- und F^- zusätzlich erhöht. Die Ursache für die hohen pH-Werte (OH^- -Konzentration) ist in der Kalzitlösung bei niedrigen pCO_2 und durch die Entstehung der Na- HCO_3 -Austauschwässer zu sehen.

Zusammenfassend läßt sich aus diesen Ausführungen ableiten, daß es nicht nur einen Grund für die Ursache der erhöhten F^- -Gehalte in oberflächennahen Grundwässern des Gölcük-Gebietes gibt, sondern daß ein Zusammentreffen einiger ungünstiger natürlicher Faktoren zum Tragen kommt.

Um die Ursachen für die erhöhten F^- -Gehalte in den Grundwässern des Gölcük-Gebietes modellhaft zu untersuchen, erwies sich das Untersuchungsgebiet als besonders geeignet, da die verschiedenen Faktoren modellhaft erfasst werden konnten.



6. SCHRIFTENVERZEICHNIS

ALLMANN, R., 1974, Fluorine (9): in: WEDEPOHL, K.H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/2, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

BAYER, G., ROGERS, J.J.W. , ADAMS, J.A.S., and HAACK, U.K., 1969, Thorium (90): in: WEDEPOHL, K. H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/5, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

BERNAU, M., 1990, Zur Fluorid-Anreicherung in den Wässern des Gölcük-Gebietes/SW-Anatolien und ihre geologischen Rahmenbedingungen - geologische Kartierung und hydrogeologische Bearbeitung des südlichen Einzugsgebietes: Diplom thesis, 48 S., Freie Universität Berlin.

BILGIN, A., KÖSEOĞLU, M., and ÖZKAN, G., 1990, Mineralogy, petrography, and geochemistry of the rocks around Isparta Gölcük area: Doga- Tr. T. Engineering and Environment Sei. 14: 342-361.

CAPALDI, G., GASPARINI, P., MOAURO, A., SALVIA, E., and TRAVAGLIONE, O., 1972, Rare earth abundances in the alkaline volcanic rocks from Campania, South Italy: Earth Planet. Sei. Lett 17: 247-257.

CORRENS, C. W., 1972, Titanium (22): in: WEDEPOHL, K.H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/2, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

DULSKI, P. and MÖLLER, P., 1975, Neutronenaktivierungsspektrometrie und Neutronenaktivierungsanalyse in der geochemischen Analytik: Berlin, Hahn-Meitner-Inst. Kernforsch. Berlin GmbH, rept. HMI-B 117,117p.

ERCAN, T., 1986, Senozoic volcanism in central Anatolia: MTA Bull. 107: 119-140, Ankara (in Türkisch).

FISCHER, K. and PUCHELT, H., 1972, Barium (56): in: WEDEPOHL, K. H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/4, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

FISCHER, K., PETERMAN, Z.E., MASON, B.H., STUEBER, A.M., FAURE, G., WEDEPOHL, K.H., GIESKES, J.M., VEIZER, J., and SIGHINOLFI, G.P., 1972, Strontium (38): in: WEDEPOHL, K. H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/4, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

FLÜHLER, H., POLOMSKI, J., and BLASER, P., 1982, Retention and movement of fluoride in soils: J. Environ. Qual. 11/3: 461-468.

GEDIKOGLU, A., KUSCU, M., and TÜRKER, F., 1988, Economical properties of the Gölcük (Isparta) pumice deposits: J. Isparta Mühendislik Fakültesi 4: 432-449 (in Türkisch).

GREEN, N.L., 1982, Fluorine geochemistry of Quaternary volcanic rocks from Southwestern British Columbia: some petrogenetic Implications: Contrib. Mineral. Petrol. 79: 405-410.

GOTTINI, V., 1969, Serial character of the volcanic rocks of Pantelleria: Bull. Volcanologique 3:818-827.

HALICI, T., 1991, Zur Fluorid-Anreicherung in den Wässern des Gölcük-Gebietes/SW-Anatolien und ihre geologischen Rahmenbedingungen - geologische Kartierung und hydrogeologische Bearbeitung des SW-Einzugsgebietes: Diplom thesis, 99 S., Freie Universität Berlin.

HEIER, K.H. and BILLINGS, G.K., 1972, Rubidium (37): in: WEDEPOHL, K. H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/4, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

HODGMAN, Ch.D., WEAST, R.C., and SELBY, S.M., 1958, Handbook of chemistry and physics: 39. Aufl. 3213 S., Cleveland, Ohio (Chemical Rubber Publ.).

INNOCENTI, F., MAZZUOLI, R., PASQUARE, G., RADICATI DI BROZOLO, F., and VILLARI, L., 1975, The Neogene calcalkaline volcanism of central Anatolia: Geochronological Data on Kayseri-Nigde Area: Geol. Mag. 112 (4): 349-360.

IRVINE, T.N. and BARAGAR, W.R.A., 1971, A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks: Canadian Journal of Earth Sciences 8: 523-548.

KARAMAN, E., 1990. Basic geological features of southern Isparta, SW-Anatolia, Bull. Geol. Soc. Türk. 33, 57-67.

KHARAKA, Y.K., GUNTER, W.D., AGGARWAL, P.K., PERKINS, E.H., and DeBRALL, J.D., 1988, A Computer program for geochemical modeling of water-rock interactions: USGS Water-Resources Inv. Rep. 88-4227, 420p.

KISSEL, C., LAJ, C., MAZAUD, A., POISSON, A., SAVASCIN, Y., SIMEKIS, K., FRAISSINET, C., and MERCIER, J.L., 1989, Paleomagnetic study of the Neogene formations of the Aegean area: in: SENGÖR, A.M.C. (Ed.): Tectonic Evolution of the Tethyan Region: Nato ASI Series, Series C: Mathematical and Physical Sciences 259: 137-157.

KOCYIGIT, A., 1984, Intra plate neotectonic development in southwestern Turkey and adjacent areas: Bull. Geol. Soc. Turk. 27 (1): 1-15 (in Türkisch).

KOKUBU, N., 1956, Fluorine in Rocks: Depart. Geology, Faculty of Science, Kyushu university, Ser. C, Vol. 2, No.3.

KORITNIG, S., 1951, Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors: Geochim. Cosmochim. Acta 1: 89-116.

KORITNIG, S., 1974, Fluorine (9): in: WEDEPOHL, K. H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/2, Berlin/ Heidelberg/New York (Springer Verl.).

LECKIE, J.O. and PARKS, G.A., 1978, Geochemistry and environmental Impact: in: HOWARD, A.D. and REMSON, I. (Ed.): Geology in environmental planning: McGraw-Hill, San Francisco.

LEFEVRE, C., BELLON, M., and POISSON, A., 1983, Presence de Leucitites dans le volcanisme Pliocene de la region d'Isparta , Taurides occidentales, Turquie, C.R.Acad. Sc.Paris, 297,11,367-372.

LE MAITRE, R.W., 1984, A proposal by the IUGS subcommission on the systematics of igneous rocks for a chemical classification of volcanic rocks based on the Total Alkali Silica (TAS) diagram. *Australian Journal of Earth Sciences* 31: 243-255.

LENZE, C., 1991, Zur Fluorid-Anreicherung in den Grundwässern des Gölcük-Gebietes/SW-Anatolien und ihre geologischen Rahmenbedingungen - geologische Kartierung und hydro-geologische Bearbeitung des nordwestlichen Einzugsgebietes: Diplom Thesis, 80 S., Freie Universität Berlin.

MACDONALD, G.A. and KATSURE, T., 1964. Chemical composition of Hawaiian lavas: *J. Petrol.* 5: 82-133.

MATOUSEK, F. and HOEHN, E., 1986, Fluorid in Grundwässern der Mittleren und Oberen Trias im Jura der Nordschweiz: *Eclogae geol. Helv.* 79 (1): 19-32.

NOBLE, D.C., SMITH, V.C., and LEE, C.P., 1967, Loss of Halogens from crystallized and glassy silicic Rocks: *Geochim. Cosmochim. Acta.* 31: 215-223.

ÖZGÜL, N., 1976, Some principal features of Taurides. *Bull. Geol.Soc. Türk.* 19: 65-78.

ÖZGÜL, N., 1984, Stratigraphy and tectonic evolution of the Central Taurides: in: TEKELI, O. and GÖNCÜOĞLU, M.C. (Eds.): *Geology of the Taurus Belt*: p. 77-90.

ÖZGÜR, N., PEKDEGER, A., SCHNEIDER, H-J., and BILGIN, A., 1990, Pliocene Volcanism in the Gölcük Area, Isparta/W-Taurides: in: SAVASCIN, M.Y. and ERONAT, H.H. (eds.): *Proc. Internat. Earth Sei. Congress on Aegean Regions, (1-6 October 1990) Izmir/Turkey, Vol. II*, p. 411-419.

PARKHURST, D.L., TORSTENSON, D.C., and PLUMMER, L.N., 1980, PHREEQE- a Computer program for geochemical calculations: *USGS Water Res. Inv.* 80-96, 210 S., Washington DC.

PEARSON, F.J. Jr., LOLCAMA, J.L., and SCHOLTIS, A., 1989, Chemistry of waters in the Böttstein, Weiach, Riniken, Schafisheim, Kaisen and Leuggem boreholes: A hydrochemically consistent data Set: Technical Report 86-19,102 S., Nagra/Schweiz.

PEKDEGER, A., ÖZGÜR, N., SCHNEIDER, H-J., and BILGIN, A., 1990, High fluorine contents in aqueous Systems of the Gölcük area, Isparta/W-Taurides: in: SAVASCIN, M.Y. and ERONAT, H.H. (eds.): Proc. Internat. Earth Sei. Congress on Aegean Regions, (1-6 October 1990) Izmir/Turkey, Vol. I, S. 160-170.

PEKDEGER, A., ÖZGÜR, N., and SCHNEIDER, H-J., 1992, Hydrogeochemistry of fluorine in shallow aqueous Systems of the Gölcük area, SW Turkey: in: KHARAKA, Y.K. & MAEST, A.S. (eds.): Water-Rock Interaction: Proc. 7th Internat. Symp. on Water-Rock Interaction-WRI-7/ Park City/Utah/USA/13-18 July 1992, S. 821-824.

POISSON, A., AKAY, E., DUMONT, J.F., and UYSAL, S., 1984, The Isparta angle: A Mesozoic paleorift in the Western Taurides : in: TEKELI, O. and GÖNCÜOĞLU, M.C. (Eds.): Geology of the Taurus Belt: p. 11-26.

SCHMASSMANN, HJ., BALDERER, W., KANZ, W., and PEKDEGER, A., 1984, Beschaffenheit der Tiefengrundwässer in der zentralen Nordschweiz und angrenzenden Gebieten: NAGRA NTB 84/21,355 S., Baden, Schweiz.

SHIRAKI, K., 1972, Chromium (24): in: WEDEPOHL, K, H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/3, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

SIMSEK, S., 1985, Geothermal model of Denizli, Sarayköy-Buldan area: Geothermics 14: 393-417.

TUREKIAN, K.K. and WEDEPOHL, K.H., 1961, Distribution of the elements in some major units of the earth crust: Bull. Geol. Soc. Am. 72: 175-192

TUREKIAN, K.K., 1974, Cobalt (27): in: WEDEPOHL, K, H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol.II/3, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

TUREKIAN, K.K., 1974, Nickel (28): in: WEDEPOHL, K, H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/3, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

WEDEPOHL, K.H., 1972, Zinc (30): in: WEDEPOHL, K, H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/3, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

WEDEPOHL, K.H., 1972, Copper (29): in: WEDEPOHL, K, H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/3, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

WEDEPOHL, K.H., 1972, Manganese (25): in: WEDEPOHL, K, H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/3, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

WEDEPOHL, K.H., 1972, Lead (82): in: WEDEPOHL, K, H. (Ed.): Handbook of Geochemistry: Vol. II/5, Berlin/Heidelberg/New York (Springer Verl.).

WOLF, HJ., 1991, Zur Fluorid-Anreicherung in den Wässern des Gölcük-Gebietes/SW-Anatolien und ihre geologischen Rahmenbedingungen: Diplom thesis, 81 S., Freie Universität Berlin.

ZAOLI, S., Mi, Z. & MINGGAO, T., 1989, The Characteristics of Fluorine in Groundwater of North China and the Significance of Fluorite-Water Interaction to Fluorine Transportation: in: MILES, D. L. (Ed.): Water-Rock Interaction, Proceedings of the 6th International Symp. on Water-Rock Interaction/Malvern/3-8 August 1989, p. 801-804.

ZIMMER, E., 1976, Zur Geochemie des Fluors im oberen Wattensteinkalk (alpine Mitteltrias) der Ostalpen: Unpubl. Diplom thesis, 75S., Freie Universität Berlin.

ANHANG

- I. Geologische Karte mit Probeentnahmepunkten der Gesteine und Wässer
- Ila-Vb. Urliste der Analysen von Gesteinsproben

Petrographische Codierungen

11	Gesteine der Umgebung des Arbeitsgebietes
10	Trachyt
09	Trachyandesit
08	Bimsstein
07	Pyroklastische Serie
06	Tephriphonolithe
XE	Xenolith
05	Konglomerat
04	Marine Klastische Serie
03	Radiolarit
02	Vulkano-Sedimentäre Serie
01	Kalkstein

VIa- VIIb. Urliste der Wasseranalysen

Herkunft der Wässer

07	Umgebung des Gölçük-Gebietes
06	Seewässer
05	Vulkanite
04	Konglomerate
03	Marine Klastische Serie
02	Vulkano-Sedimentäre Serie
01	Kalksteine