

## Zur Geochemie der Jodquellen Bad Halls.

Von Annemarie Schmörlzer, Bad Hall.

(Mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen.)

Gedruckt mit Unterstützung der oberösterreichischen Landesregierung über Antrag des Notringes der wissenschaftlichen Verbände Österreichs.

### INHALT:

Einleitung	99
Geologische Grundlagen	100
Geologie der Quellen	100
Jodwasserführung	101
Erschließungsgeschichte der Jodsolequellen Bad Halls	103
Quellschüttung	106
Chemismus	107
1. Gesamtmineralisation der Wässer	107
2. Anionenverhältnis J/Cl	107
3. Bromgehalt	110
4. Anionenverhältnis Cl : HCO <sub>3</sub> : SO <sub>4</sub>	111
5. Kationenverhältnis K : Ca : Mg bzw. (Na + K) : Ca : Mg	112
6. NH <sub>4</sub> -Gehalte	112
Geochemische Natur der Wässer	114
Schrifttum	117

### EINLEITUNG.

Die Jod-Brom-Sole-Wässer nehmen in der Systematik und Geochemie der natürlichen Mineralwässer eine Sonderstellung ein. Ihre Natur als Tiefenstandwässer und die geochemische Verwandtschaft zum Erdöl stellen sie außerhalb des üblichen Systems der Mineralquellen, denen sie nutzungs-mäßig zuzuzählen sind. Schon die Volksmedizin des Mittelalters hat in ihnen wertvolle Heilstoffe gegen entzündliche Erkrankungen, vor allem aber gegen Kröpfe, erkannt. Die in den letzten Jahren in zunehmendem Maße wissen-schaftlich fundierte Balneologie sieht in ihnen ein hochwertiges natürliches Pharmakon, dem bei bädernmäßigem Gebrauch neben einer unspezifischen Allgemeinwirkung ausgeprägte spezifische Heilwirkungen zukommen.

Die Jodquellen Bad Halls bieten als stärkste Jod-Brom-Sole-Quellen des mitteleuropäischen Raumes ein dankbares Studienobjekt zur Lösung der noch offenen Fragen über Vorkommen, Lagerungsverhältnisse und Genesis der Vertreter dieser Type von Mineralwässern.

### Geologische Grundlagen.

Unser heutiges Wissen vom tieferen Untergrund des Gebietes von Bad Hall, insbesondere von den stratigraphischen, paläogeographischen und tektonischen Voraussetzungen der Anreicherung von Jodwässern in dessen Untergrund, baut auf den von K. FRIEDL 1926, R. GRILL 1938 und E. BRAUMULLER 1943/44 durchgeführten geologischen Feldaufnahmen, den mikropaläontologischen Untersuchungen des Sulzbachprofiles von V. PETERS (1936) und den Untersuchungen von H. BURGL (1946) auf. Weitere Unterlagen lieferten die Bohrtätigkeit der Landeskuranstalten Bad Hall, die geophysikalischen Untersuchungen der Seismos und zahlreiche Strukturbohrungen, die von der Rohöl-Gewinnungs-A. G., Wien, in den letzten Jahren im Rahmen eines Forschungsauftrages der Geologischen Bundesanstalt ausgeführt wurden. Die wesentlichsten Ergebnisse der durchgeführten Bohrungen finden sich in den Arbeiten von R. GRILL (1945/1950/1952), E. BRAUMULLER (1947), F. ABERER und W. SCHORS (1951).

### Geologie der Quellen.

Der Raum von Bad Hall — als das bisher bekannte Verbreitungsgebiet der Jodquellen — liegt nahe dem S-Rand des oberösterreichischen Anteiles des subalpinen Molassetroges, dessen Sedimentfülle hier rein marin ausgebildet ist. Ähnlich wie dies von A. BENTZ (1949) für den bayrischen Anteil des Molassetroges angenommen wird, dürfen wir auch hier einen asymmetrischen Bau des Troges mit größter Eintiefung im unmittelbaren Vorland der Alpen erwarten. Ob die marinen Oligozänsedimente im Raume von Bad Hall ebenso unmittelbar dem kristallinen Grundgebirge aufliegen, wie dies von R. GRILL (1945) und H. BURGL (1946) für die Beckenmitte nachgewiesen wurde, ist unbekannt. Die Gesamtmächtigkeit der tertiären Schichtfolge ist nach den geophysikalischen Untersuchungen mit 1800 bis 2000 m anzunehmen. Sie gliedert sich in den liegenden Oligozänschlier, den untermiozänen Unteren und Oberen Haller Schlier und die mittelmiozänen Robulusschichten. Der am Alpenrand gegen die Tagesoberfläche austreichende Oligozänschlier, welcher nach R. GRILL (1952) mit den höheren Teilen der bayrischen Oligozänmolasse zu parallelisieren ist, ist im Raume von Bad Hall relativ sandreich. Er besitzt hier nicht die aus den mittleren und nördlichen Teilen des oberösterreichischen Schlierbeckens bekannte typische fazielle Ausbildung des Oligozänschliers (= dunkler bituminöser Ton), sondern ist in unserem Gebiet als ein dem Miozänschlier außerordentlich ähnlicher grauer Tonmergel entwickelt. Unmittelbar am Alpenrand ist das Oligozän in einem bis 2 km breiten Streifen steil aufgerichtet und verschuppt. In einer scharfen, als Zehrmühlenlinie bezeichneten Störung, grenzt

das subalpine S-fallende Oligozän an das flach nach N einfallende autochthone Oligozän. In verschiedenen Horizonten des Oligozäns, insbesondere in dem verschuppten Oligozän südlich der Zehrmühlenlinie, sind mächtige Schottermassen mit Geröllen zentralalpiner Ursprungs eingeschaltet. Weitere, von den erwähnten Schottern und Konglomeraten streng getrennte klastische Einschüttungen liegen in Form von großblockigen Brekzien mit Geschieben von Oberkreidemergel und eozänen Stockletten des Helvetikums und Oberkreideflysch in einem sandig-mergeligen Bindemittel oligozänen Alters vor. Nach E. BRAUMULLER handelt es sich bei diesen Brekzien anscheinend um sedimentäre Einschüttungen von klastischem Material älterer Formationen, die in Form submariner Schlammströme von einer im S gelegenen Steilküste ins Meer absanken.

Die typische Schlierfazies zeigt graue, sandarme Tonmergel mit meist spärlichen dünnen, sandigen Zwischenlagen. Im Raume S von Bad Hall gehört der Schlier, wie schon erwähnt, zum Oligozän, welcher unter den im unmittelbaren Raum von Bad Hall in den Talhängen anstehenden miozänen Haller Schlier einfällt. Letzterer ist in einen an Mikrofossilien relativ reichen Unteren Haller Schlier und einen mikrofossilarmen Oberen Haller Schlier zu gliedern. Der Obere Haller Schlier leitet über zum hellgrauen, sandig-mergeligen, an mächtigen Sandlagen jedoch armen und an Makro- und Mikrofossilien relativ reichen Robulusschlier.

Der tektonische Bau des Gebietes wird durch die Alpenrandnähe bestimmt. Seine tektonische Hauptlinie ist die bereits erwähnte Zehrmühlenlinie, deren Fortsetzung im Alpenvorland nach E bis gegen Ybbs und nach W bis zum Kremstal verfolgbar ist. Längs dieser „Scheitelzone, einer modifizierten Antiklinalstruktur (BURGL 1946)“ ist das subalpin verfaltete und verschuppte Oligozän an das im N dieser Linie flach gegen N einfallende Oligozän angepreßt worden. Diese Knicklinie wurde von E. BRAUMULLER im Bett des Sulzbaches als eine SSW—ENE-streichende Störung mit auffällig geringer tektonischer Beanspruchung der beiden nach N und S abfallenden Schenkel aufgeschlossen. Sie ist wohl das Ergebnis der letzten alpinen Bewegungen in die am Ende des Oligozäns bzw. im Helvet (savische und steirische Phase nach H. STILLE) auch die Schliersedimente einbezogen wurden.

#### Jodwasserführung.

Die unter 20 bis 70° gegen Süden geneigten, teilweise stark verschuppten und zerklüfteten, inhomogenen Sedimente des subalpinen Oligozäns südlich der Zehrmühlenlinie ergaben bisher kaum irgendwelche Anzeichen einer entsprechenden Jodwasserführung. Lediglich in einer nahe dieser, für die Jodwasserführung wichtigen, Leitlinie des Alpenvorlandes niedergebrachten

Bohrung wurde Jodwasser guter Konzentration angetroffen. Dagegen ist das nördlich davon gegen die Tagesoberfläche ausstreichende, flachgelagerte (Einfallen 3 bis 10°) Oligozän trotz seiner relativ hellen Farbe und seiner Armut an Schwefelkies und bituminösen Anteilen als das Jodwassermuttergestein des Gebietes zu betrachten. Dazu bieten starke fazielle Wechsel, insbesondere reichliche mächtige Sandhorizonte mit abdichtenden tonigen Zwischen- und Decklagen im Verein mit einer im Raum von Bad Hall nachgewiesenen Queraufwölbung vorteilhafte Möglichkeiten für sekundäre Anreicherung der von Erdgas begleiteten Jodsalzwässer. Zahlreiche Brüche schufen voneinander isolierte und gegen Aussüßung abgedichtete Jodwasserfelder, so daß in diesem Bereich bereits in relativ geringer Tiefe hochwertige Jodwässer angetroffen wurden.

Etwa 1600 m nördlich der Zehrmühlenlinie taucht der Oligozänschlier unter den älteren Haller Schlier des Miozäns ein. Seine Basis ist sandig bzw. schotterig entwickelt und als solches ein Auffanghorizont für Jodwasser der Tiefe (Paracelsus-Quelle). Die schwachen Sandlagen der darüberliegenden Schichtpakete des Haller Schliers bilden dagegen keine entsprechenden Speichermöglichkeiten für größere Jodwassermengen. Sie liefern jedoch ebenso wie Zerrklüfte in diesen spröden Mergeln und Bankungsfugen Bewegungsbahnen für Tiefenwässer, sei dies nun Süßwasser oder Jodsole. Daher treten aus diesen Mergeln an vereinzelt Stellen der Talsohle Kluftquellen bis gegen die Tagesoberfläche (Tassilo-Quelle, Gunther-Quelle sowie kleine Quellaustritte, die nach H. WOLF (1869) im Jahre 1869 bei Abteufen seichter Schurfschächte nahe der Furtmühle beobachtet wurden). Auch der erhöhte Jodgehalt der fließenden und stehenden Gewässer des Gebietes steht wahrscheinlich mit Kluftwässern in Zusammenhang.

Das Vorkommen von Jodwässern ist im österreichischen Alpenvorland nicht auf den Raum von Bad Hall beschränkt. Eine Reihe der im vergangenen Jahrhundert in Wels niedergebrachten Erdgasbohrungen lieferten nennenswerte Mengen an Jodsalzwässern ähnlicher Zusammensetzung wie die Wässer Bad Halls. In neuerer Zeit haben die Schürfb Bohrungen Kilb 1 der EPG an der Oligozänbasis und die Bohrungen Loots 2 (Gunskirchen) an der Basis der Ottnanger-Schichten (Helvet) Salzwasser angetroffen.

Die paläogeographischen und stratigraphischen Bedingungen für Bildung, Speicherung und Gewinnung von Jodwässern sind jedoch im Raum von Bad Hall zweifellos besonders günstige. Die bedeutende Mächtigkeit der Oligozänsedimente, die zahlreichen, stockwerksartig übereinander anzutreffenden Sand- und Schotterlagen als Auffang- und Speicherschichten und die an das unmittelbare Vorland der Alpen gebundene Faltungs- und Bruchtektonik mit einer deutlichen Queraufwölbung im Raum von Bad Hall

begründen die Vorrangstellung dieses Raumes als Jodwasserproduktions- und Hoffungsgebiet.

Fig. 1 gibt das von F. ABERER und W. SCHORS ausgewertete Bohrprofil der Tiefbohrung Sulzbach 2 im Raume Bad Hall mit zugeordnetem Bohrfortschritts- und Widerstandsdiagramm. Es soll die Lagerungsverhältnisse des Jodkochsalzwassers in diesem Raum deutlich machen.

Alle wesentlichen Jodwasserbrunnen Bad Halls fördern heute aus sandigen und schotterigen Schichten des Oligozäns. So empfangen die Zehrmühlentiefbohrung und die beiden Bohrungen Sulzbach 1 und 2 Jodwässer guter Konzentration aus mächtigen Sandschichten in Tiefen von weniger als 200 m unter Tagesoberfläche. Die Paracelsus-Quelle in Feyregg, die Tiefbohrungen in Möderndorf und bei der Furtmühle trafen Jodwässer von Lagerstättenkonzentration in einer Wechselfolge von Sanden, Schottern und Mergeln zwischen 168 (Furtmühle) und 423 m unter Tagesoberfläche im Oligozän bzw. an der Miozänbasis an. Nur die Tassilo-Quelle als natürliche Kluftquelle und drei Rohrbrunnen (Schneidergrub, Valerie und Park) erbrachten aus dem Haller Schlier eine wirtschaftlich lohnende Dauerproduktion von Jodwässern; aus den Robulusschichten wurden dagegen keine Jodwasservorkommen erschlossen. Die Mergel des Haller Schliers bilden eine zu gute Abdichtung der Jodwassermutter- und Speichergesteine, so daß auch bei entsprechender Speicherfähigkeit für die Robulusschichten keine große Wahrscheinlichkeit für Jodwasserführung besteht.

#### Erschließungsgeschichte der Jodsolequellen Bad Halls:

Eine der ältesten, vielleicht die älteste bekannte Jodquelle Bad Halls ist die in der Niederung des Ternbaches aus Haller Schlier aufbrechende Gunther-Quelle. Sie ist eine aufsteigende Spaltquelle, die sich in der Erosionsfurche des Ternbaches wahrscheinlich schon in der Frühzeit der Besiedlung des Landes frei aussickernd bemerkbar gemacht hatte. Schon frühzeitig scheint sie durch Schacht- und Stollenbauten gefaßt und zur Salzgewinnung genutzt worden zu sein. Später jedoch geriet sie in Vergessenheit. Erst 1868 wurde sie neu aufgefunden und in einem 17,6 m tiefen Schacht aufgefangen. Dabei traf man eine stockförmige Masse eines festen, fossilreichen Kalkmergels an, der Sprengarbeit mit brisantem Sprengstoff erforderte. In den Arbeitsprotokollen wird davon berichtet, daß eine anfänglich erschlossene gute Quelle nach Durchführung dieser Sprengung wieder versiegte. Bei Vortrieb eines Querschlages gegen Süden wurde ein ausgedehntes altes Stollensystem als Beweis einer lang zurückreichenden Nutzung der Quelle angetroffen. Da es nicht gelang, die starken Süßwasserzutritte zum Schacht abzdämmen, ergab sich schließlich nur ein Jodwasser von einem Gesamtfeststoffgehalt von 2,86 g/l und einem Jodgehalt von

4,44 mg/l. Diese geringe Wirkstoffkonzentration läßt die Quelle unter heutigen Verhältnissen nicht mehr nutzbar erscheinen.

Die Grundlage für die Entwicklung des Marktes Hall zum Kurort bildete die im Tal des Sulzbaches aus einem Kluftsystem des miozänen Haller Schliers natürlich aufbrechende Tassilo-Quelle. Sie war es, die in der Schenkungsurkunde Tassilo III. an das Stift Kremsmünster erwähnt wurde. In den Küchen der einheimischen Bevölkerung wurde ihr Wasser anscheinend durch Jahrhunderte wegen seines Salzgehaltes, später auch wegen seiner kropfheilenden Wirkung verwendet. 1847/48 und weiters 1853/55 vertiefte man den alten Quellschacht bis zu einer Gesamttiefe von rund 15 m. Von seiner Sole wurde ein sternförmiges System von 9 bis 11 m langen Strecken vorgetrieben, die untereinander durch Querstrecken verbunden sind. Dieses Stollensystem und zusätzliche von diesen aus vorgetriebene Bohrungen sollten die zahlreichen, im einzelnen wenig ergiebigen Spaltquellen, zusammenfassen. Die als Jodtrinkwasser verwendete Quelle bricht im Schacht selbst als aufsteigende Spaltquelle auf und wird in einer Nische des Schachtes gesammelt. Ihre Konzentration schwankt je nach Grundwasserstand zwischen 13,6 und 15,0 g/l, ihr Jodgehalt zwischen 26 und 33 mg/l.

Die Leistung und Konzentration der beiden in Quellschächten gefaßten natürlichen Quellen konnte schon in der zweiten Hälfte des vergangenen Jahrhunderts den Jodwasserbedarf des aufstrebenden Kurortes nicht mehr decken. Auf Grund umfangreicher Gutachten und Enqueten von H. WOLF (1874), ED. SUESS (1877), W. SZIGMONDI (1877), D. STUR (1879), G. A. KOCH (1893), FERENCZI (1923), K. FRIEDL (1924—1931) und O. ABEL (1923) wurden von 1893 bis 1928 insgesamt 13 Bohrungen auf Jodwasser niedergebracht. In den ersten Jahrzehnten wurden die Bohrungen trotz G. A. KOCH'S weiträumig gedachtem Bohrprogramm im Bereiche bzw. in nächster Umgebung der etwa 1400 m langen Verbindungslinie zwischen den beiden natürlichen Quellen angeordnet. Dies stützte sich auf die seither nicht bestätigte Annahme einer zwischen der Tassilo- und der Gunther-Quelle verlaufenden Hauptquellenspalte und zeigt, wie stark man dabei in der Vorstellungswelt der allgemeinen Heilquellengeologie gebunden war. Neben geologischen Erwägungen dürften allerdings auch Zweckmäßigkeitsgründe, insbesondere die Nähe der Wasserleitungen und der Reservoirs, für diese Wahl der Bohrpunkte mitbestimmend gewesen sein. Das Hauptbohrfeld der Zeit zwischen 1892 und 1922 war das sogenannte Guntherfeld, in dem 7 Bohrungen von 160 bis 290 m Tiefe auf engem Raum dicht nebeneinander, im Haller Schlier niedergebracht wurden. Die Jodwasserbringung und Gasführung dieser Bohrungen war durchwegs gering, darüber hinaus ergab sich eine gegenseitige Abhängigkeit der einzelnen Gewinnungsstellen. Heute steht im gesamten Feld nur mehr die Valerie-Quelle mit einer geringfügigen Schüttung von 1 m<sup>3</sup> pro

Tag als Trinkquelle in Nutzung, da gerade ihre Aussüßung sie dafür geeignet macht.

1923 setzten Bohrarbeiten in der unmittelbaren Nähe des Kurhauses, im Kurpark und auf der Guntherhöhe ein, darunter die bisher tiefste Jodwasserbohrung Bad Halls, welche 575,6 m unter Tag (= 192,4 m unter N. N.) erreichte. Die bedeutende Anfangsergiebigkeit von 37 m<sup>3</sup> Jodwasser je Tag und 100 m<sup>3</sup> Erdgas pro Tag erweckte übereilte Hoffnungen. Zur Förderung des Wassers wurde eine dreistufige Mammutpumpe eingebaut; jedoch schon kurz nach ihrer Inbetriebnahme sank die Wasserbringung bei annähernd konstant bleibendem Gas-Wasserverhältnis auf etwa 10% des Anfangswertes ab. Anfang der Vierzigerjahre wurde die Förderung aus diesem Grunde eingestellt.

Erst mit der 1941/42 abgestuften Feyregger Tiefbohrung begann — gestützt auf Gutachten von FRIEDL (1924), GRILL und SCHADLER (1939) — die Verwirklichung eines weiträumig geplanten Bohrprogramms, wie es schon 1893 von G. A. KOCH vorgeschlagen worden war. Mit der Tiefbohrung Feyregg, die in 236,8 m Tiefe die Basalschotter des Miozäns und darunter bis 273,0 m nach GRILL (1952) eine teilweise bereits ins Oligozän zu stellende Wechsellagerung von Schottern und Tonmergeln antraf, wurde zum ersten Male eine über Tagesoberfläche frei aufsteigende Quelle aufgeschlossen. Diese Quelle zeigt das typische Verhalten einer nicht artesisch, sondern durch mitgebrachtes Methangas hochgetriebenen Quelle. Durch Einbau verengter Steigrohre gelang es in der Folge das Voreilen der Gasblasen so weit abzubremsen, daß eine annähernd konstante Dauerförderung erreicht wurde.

In Anschluß an diese Bohrung wurde noch 1943 unweit des Rietz-Gutes in Möderndorf, also im Bereiche der Antiklinalzone FRIEDL'S ein Bohrpunkt für eine Aufschlußbohrung fixiert und dort die betriebseigene Bohranlage aufgestellt. Der Krieg verhinderte die Durchführung dieser Bohrung, die daher erst 1948 unter geänderten Voraussetzungen in Angriff genommen wurde. Sie erreichte eine Endtiefe von 423 m und fördert das Jodsolewasser aus einer dünnschichtigen Wechsellagerung von Sand und Tonmergeln des Oligozäns. 1949/50 wurden die von der Rohölgewinnungs-A. G. in Erledigung eines Forschungsauftrages der Geologischen Bundesanstalt niedergebrachten Schurfbohrungen Z 5 und Z 11 für Jodwasserproduktion übernommen. 1952 haben die Landeskuranstalten, im Tal des Sulzbaches, 2 weitere Bohrungen abgestoßen, die nach der geologischen Auswertung von F. ABERER (1953) durchwegs im Oligozän blieben. Beide Bohrungen trafen die wesentlichen Jodwasserhorizonte in Tiefen zwischen 90 und 190 m in Form einer engen Wechsellagerung von Sand, Sandsteinen und Tonmergeln an. Dabei ergab die Bohrung Sulzbach anfangs einen starken Gasausbruch, der nach wenigen

Tagen zum Erliegen kam. Die freie Schüttung beider Quellen war zu gering, so daß eine Spiegelsenkung durch Einbau von Pumpen vorgenommen werden mußte.

### Quellschüttung.

Die Quellen und Bohrbrunnen auf Jodwasser im Raume von Bad Hall zeigen nach hoher Anfangsschüttung einen stetigen Ergiebigkeitsabfall, der asymptotisch einem Schüttungsdauerzustand zustrebt, der z. T. über, z. T. unter der Grenze der wirtschaftlichen Nutzbarkeit des Brunnens liegt. Der zeitliche Verlauf der Schüttungsmenge — die Schüttungscharakteristik — zeigt sich abhängig von Mächtigkeit und Durchlässigkeit der jodwasserführenden Schichten und von der Höhenlage des im Bohrloch durch Abpumpen künstlich gehaltenen Wasserspiegels zur Höhe der produzierenden Schicht. Starkes Absenken des Wasserspiegels im Bohrloch führt zum raschen Ausfließen des wasserführenden Horizonts (siehe Beispiel Möderndorf), während bei frei über Tagesoberfläche ausströmenden Quellen ebenso wie bei geringer Wasserspiegelabsenkung eine lange Dauerförderung erzielt werden kann.

Dieser Verlauf der Schüttungscharakteristik scheint zwangslos durch Annahme eines oder mehrerer in Stockwerken übereinander liegender Jodwasserhorizonte mit begrenztem Lagerstätteninhalt erklärbar.

### Chemismus.

Der chemische Grundtypus der Quellen wird durch die Analyse der Guntherhöhenbohrung, ausgeführt 1940 von der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmitteluntersuchung, wiedergegeben, der eine Analyse des Wassers des Schwarzen Meeres gegenübergestellt ist (Tabelle 1). Der balneologischen Nomenklatur entsprechend, sind die Wässer Bad Halls daher als jodhaltige Natrium-Chloridwasser bzw., soweit der Natrium-Chloridgehalt 15 g/kg übersteigt, als Jodsolewässer zu bezeichnen.

Zum Vergleich mit anderen Wässern ähnlicher Mineralisation, d. h. mit Solequellen, Meerwasser, Jodsolequellen anderer Vorkommen und Olsalzwässern sowie als Unterlage für geochemische Deutung lassen sich folgende Analysenwerte und Verhältniszahlen heranziehen:

1. Gesamtmineralisation der Wässer. Dieselbe schwankt in den derzeit produzierenden Quellen und Brunnen des Raumes von Bad Hall zwischen 13,43 und 23,2 g/l. Diese Konzentration liegt in und unter der Größenordnung der Konzentration von Binnenmeeren und steht damit im Gegensatz zu den an NaCl hochkonzentrierten Olsalzwässern Rumäniens, Bakus, Kaliforniens, Javas usw.

2. Anionenverhältnis J/Cl. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Absolutkonzentrationen des Jods und das Jod-Chlorverhältnis in den

Jodquellen Bad Halls, verglichen mit dem Meerwasser, sonstigen Jodquellen und Olsalzwässern, Fig. 2 liefert die graphische Auswertung dieser Ziffern. Das für den chemischen Grundtypus der Quellen charakteristische Jod-Chlorverhältnis schwankt in den Brunnen des Raumes von Bad Hall zwischen  $3,32 \times 10^{-3}$  und  $4,19 \times 10^{-3}$ , wobei nach Fig. 3 eine gewisse regionale Gruppierung erkennbar ist. So besitzen alle bisher im Bereiche des heute als Hauptquellengebiet betrachteten Sulzbachtales niedergebrachten Bohrungen einschließlich der Paracelsus-Quelle ein Jod-Chlorverhältnis von rund  $3,65 \times 10^{-3}$ . Durchwegs höhere Jod-Chlorwerte wurden dagegen im Ternbachtal angetroffen, mit einem Maximum bei der Furtmühle von  $4,19 \times 10^{-3}$ . Im Südwesten Bad Halls nimmt die Eiselsbergquelle mit einem Jod-Chlorfaktor von  $3,77 \times 10^{-3}$  eine Sonderstellung ein. Eine generelle Gesetzmäßigkeit zwischen dem Jod-Chlorverhältnis und der Tiefenlage des produzierenden Horizonts konnte dagegen bisher nicht festgestellt werden, wengleich in einzelnen Brunnen (Valerie, Schneidergrub) mit Absenken des

Analyse der Guntherhöhenquelle Bad Hall  
in Gegenüberstellung zum Meerwasser.

Kationen	Guntherhöhenquelle		Schwarzes Meer	
	mg/kg	mval/%	mg/kg	mval/%
Kalium (K <sup>+</sup> )	10,40	0,09	212	1,71
Natrium (Na <sup>+</sup> )	6464,	90,64	5562	76,46
Lithium (Li <sup>+</sup> )	2,3	0,11	n. b.	n. b.
Calcium (Ca <sup>++</sup> )	244,5	3,93	257	4,07
Magnesium (Mg <sup>++</sup> )	156,1	4,14	683	17,76
Strontium (Sr <sup>++</sup> )	13,0	0,10	n. b.	n. b.
Eisen (II) (Fe <sup>++</sup> )	6,1	0,07	„	„
Aluminium (Al)	Spuren	Spuren	„	„
Mangan (Mn)	„	„	„	„
Kupfer (Cu)	„	„	„	„
Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	51,6	0,92	„	„
	<u>6948,0</u>	<u>100,00</u>	<u>6714</u>	<u>100,00</u>
Anionen				
Chlor (Cl <sup>-</sup> )				
Brom (Br <sup>-</sup> )	78,2	0,32	34	0,14
Jod (J <sup>-</sup> )	39,0	0,10	0,011—0,070	—
Nitrit (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	0,03	0,0002	—	—
Hydrogencarbonat (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	425,0	2,24	84	0,88
Sulfat (SO <sub>4</sub> <sup>==</sup> )	0,	0,	1365	9,02
	<u>11.246,23</u>	<u>100,00</u>	<u>11548</u>	<u>100,00</u>
Undissoziierte Stoffe				
Kieselsäure(meta) (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	11,6		n. b.	n. b.
Borsäure(meta) (HBO <sub>2</sub> )	168		„	„
	<u>18373,8</u>			
Gasförmige Stoffe				
Freies Kohlendioxyd (CO <sub>2</sub> )	26,0		n. b.	n. b.
Summe	<u>18399,8</u>		<u>18262</u>	

Tab. 2

## Halogengehalte von Heilquellen und Ölsalzwässern

Vorkommen	Konzentration			J/Cl-Verhältnis	J-Anreicherung gegenüber Meerwasser	Br/Cl-Verhältnis	Br-Anreicherung gegenüber Meerwasser
	Cl g/l	J mg/l	Br mg/l				
Meerwasser (Atlantik)	20.048	0.011—0.070	iM: 65.1	iM: $1.2 \times 10^{-6}$		iM: $3 \times 10^{-3}$	
Bad Hall, Tassilo-Quelle	7.964	26.3	71	3.32 $10^{-3}$	2770	8.9 "	3
Valerie- "	7.783	27.9	65	3.58 "	2980	8.4 "	2.8
Sulzbach 1 "	8.265	30.2	79	3.65 "	3040	9.5 "	3.1
" 2 "	8.620	31.4	82	3.65 "	3040	9.5 "	3.1
Zehrmühlen- "	9.049	34.0	89	3.65 "	3040	9.8 "	3.3
Paracelsus- "	12.314	44.5	111.9	3.61 "	3010	9.1 "	3
Eiselberg- "	11.852	44.7	118	3.77 "	3140	10 "	3.3
Furtmühlen- "	13.780	58.3	151	4.22 "	3500	11 "	3.7
Wels, Gindlhumer-Quelle	8.072	28.8	68.8	3.57 "	2970	8.5 "	2.8
Wolfsegger-Bohrung	9.377	34.8	78	3.72 "	3100	8.3 "	2.8
Heilbrunn, Adelheid-Quelle	2.951	23.21	36.8	7.88 "	6570	12.1 "	4
Tölz, Sauerberg- "	67	0.054	—	0.80 "	670		
Seez, Marien- "	1.453	14.84	11.8	10.19 "	8500	8.7 "	2.9
Sulzbrunn, Römer- "	1.290	13.12	—	10.18 "	8500		
Wiess e. Kg-Ludwig- "	5.847	34.64	57.6	5.93 "	4950	9.8 "	3.3
Wilhelmina- "	5.886	34.78	54.2	5.93 "	4950	9.2 "	3
Tölz, Bock-leitenbohrung	6.659	40.00	90.1	6.02 "	5000	13.5 "	4.5
Darkau, Schlesien	15.327	22.4	109.7	1.46 "	1220	7.2 "	2.4
" "	15.190	38.4	102.7	2.53 "	2110	6.8 "	2.3
Zablacz, "	25.780	127.69	142.1	4.96 "	4130	5.5 "	1.8
Rabka, Polen	13.920	38	57.3	2.73 "	2270	4.1 "	1.4
Iwonicz "	5.367	19.19	29.4	3.57 "	2970	5.5 "	1.8
" "	4.981	9.36	16.7	1.88 "	1570	3.4 "	1
Salsomaggiore	114.770	57.4	182	5 $10^{-4}$	417	1.6 "	0.5
Erdölgebiet Niederösterr. Mittel aus 17 Analysen	862—18.425	0.5—45	keine Angaben	2.29 $10^{-3}$	1910		
Erdölgebiet Rumäniens Mittel aus 28 Analysen	59.600	8.22		1.38 $10^{-4}$	115		
Erdölgebiet Javas, Mittelwert	20.320	30—150		8 $10^{-3}$	6670		

durch Abpumpen beliebig einzustellenden Grundwasserspiegels eine Erhöhung des Jod-Chlorverhältnisses festzustellen war.

Die beobachteten Schwankungen im Chemismus der Quelle deuten — da sekundäre Veränderungen der Zusammensetzung nicht anzunehmen sind — auf das Vorhandensein verschiedener, voneinander isolierter Bildungs- und Speicherräume, in denen sich, wenn auch geringfügige Unterschiede im Chemismus ausbilden und erhalten konnten.

Einen im wesentlichen gleichen Chemismus wie die Jodwässer Bad Halls besitzen die Jodwässer des Gebietes von Wels (Jod-Chlorverhältnis  $3,65 \times 10^{-3}$ ), eine Tatsache, die auf eine Gemeinsamkeit des Bildungsraumes hinweisen könnte. Ein Vergleich mit anderen Jodwässern zeigt, daß die Jod-Solewässer Bad Halls im Absolutgehalt (Jodgehalte bis 58,3 mg/l) an der Spitze der Jodquellen Mitteleuropas stehen. Im Jod-Chlorverhältnis liegen sie zwischen den Jodwässern des bayrischen Voralpenlandes (5,93 bis  $10,19 \times 10^{-3}$  mit einem Mittelwert von  $7,71 \times 10^{-3}$ ) und den Jodquellen Polens bzw. den Ulsalzwässern des niederösterreichischen Erdölgebietes (1,79—3,49, Mittel  $2,29 \times 10^{-3}$ ), während die Jod-Sole-Quellen Italiens und Ulsalzwässer Rumäniens wesentlich geringere Verhältniszahlen aufweisen.

Der Jodgehalt dieser Wässer bildet eines ihrer wesentlichen gemeinsamen Kennzeichen und einen der hauptsächlichsten Unterschiede gegenüber dem jodarmen Meerwasser (der Jodgehalt des Meerwassers beträgt nach verschiedenen Autoren 11—70 Mikrogramm/kg bei einem Durchschnittswert von 25 Mikrogramm/kg, wobei die höchsten Jodwerte in abgeschlossenen Meeresteilen hoher Salzkonzentration, z. B. im östlichen Mittelmeer und Toten Meer, ausgewiesen wurden. Dies entspricht einem durchschnittlichen Jod-Chlorverhältnis von  $1,2 \times 10^{-6}$  nach den Daten CLARK's,  $2 \times 10^{-6}$  nach REITH, 1930).

Es ist seit langem bekannt, daß pflanzliche und tierische Organismen des Meeres Jod in beträchtlichem Ausmaß in ihrer lebendigen Substanz zu speichern vermögen. Nach der Geologie des Vorkommens der Jodsolewässer, insbesondere auch auf Grund ihrer häufigen Vergesellschaftung mit Erdöl, werden das Zellwasser und die Abbau-Produkte von Planktonorganismen als die Muttersubstanzen des in diesen Wässern vorhandenen Jods betrachtet. Offen steht lediglich die Frage nach den relativen Mengenanteilen von Wässern organogener Abkunft zu den Wässern mariner bzw. meteorischer Natur. Diese Frage kann bis zu einem gewissen Grade durch Gegenüberstellung des Jodgehaltes des Planktons mit dem Jodgehalt der Jodwässer beantwortet werden, wenngleich jeder dieser Schlüsse angesichts der großen Schwankungsbreiten des Jodgehaltes der Meeresorganismen mit entsprechender Unsicherheit behaftet ist. Nach H. T. CAMERON (1915) schwanken schon die Jodgehalte der Meeresalgen in weiten Grenzen:

Von den Braunalgen erreichen nur die Laminariaceen und ein oder zwei Fucaceen Jodgehalte von 0,1%. Von den Rotalgen erreichen lediglich die Rhodymeniaceen und die Delasseraceen diesen Jodgehalt.

Aus der Bibliographie *Iodine and plant life*, 1950 sind nachstehende Zahlen für den maximalen Jodgehalt von Meeresalgen zu entnehmen:

Art	Gehalt an Wasser + Mineralsubstanz	Gesamt-J-Anteil im % d. Frischpflanze
<i>Fucus</i>	85%	0,012%
<i>Ecklonia</i>	88,75%	0,060%
<i>Phyllophora</i>	85%	0,100%
<i>Laminaria</i>	85%	0,120%

Darüber hinaus liegen Untersuchungen von JAQUES und OSTERHOUT (1938) über die Konzentrationsfähigkeit der Zellflüssigkeit großzelliger meeresbewohnender Algen vor:

Art	molare Jod- konzentration	Jodanreicherung gegen- über dem umspülenden Meerwasser
<i>Valonia macrophysa</i>	$1,1 \times 10^{-5}$ mol/l	40—250fach
<i>Halicystis Osterhouti</i> dagegen	$2-6,55 \times 10^{-4}$	1000—10.000fach
Chlorgehalt in den Zellwässern: <i>Valonia macrophysa</i>		1,1fach

Die Jodgehalte der Jodsolewässer Bad Halls liegen damit im Bereich der für die Zellwässer von Meeresalgen ausgewiesenen absoluten und relativen Jodkonzentrationen. Die für diese Wässer errechnete 3000fache Anreicherung des Jodgehaltes gegenüber dem Meerwasser berechtigt zur Annahme, daß sie zumindest zu einem wesentlichen Teil aus Zellwässern und Abbauprodukten organischen Lebens stammen.

3. Bromgehalt: CLARK (1920) gibt für den Bromgehalt des Meerwassers folgende Zahlen:

Proben	gr Cl/l	gr Br/l	Verhältnis Br/Cl
Mittel aus 77 Proben der Challenger Expedition	20,662	0,0703	$3,4 \times 10^{-3}$
Mittel aus 22 Proben des Atlantik	20,036	0,065	$3,25 \times 10^{-3}$
Ostsee	3,969	0,0094	$2,36 \times 10^{-3}$

Nach EICHLER (1950) ist in der Hydrosphäre ein durchschnittliches Brom-Chlorverhältnis von  $3 \times 10^{-3}$  vorhanden, wobei jeder diese Zahl überschreitende Bromgehalt als spezielle Aufnahme von Brom gewertet werden muß.

Die Jodquellen der europäischen Quellengebiete zeigen laut Tabelle 2 im Vergleich mit dem Meerwasser relative Bromanreicherungen bis zum vierfachen Wert. Da Meeresorganismen, die zur Jodspeicherung befähigt sind, erfahrungsgemäß auch Brom speichern, ist für den erhöhten Bromgehalt der Wasser organische Abkunft anzunehmen.

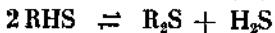
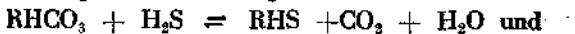
4. Anionenverhältnis  $\text{Cl}:\text{HCO}_3:\text{SO}_4$ . Die Jodwässer des Gebietes von Bad Hall enthalten ebenso wie sonstige Jodwässer und Olsalzwässer keine oder nur untergeordnete Mengen von Sulfaten. Darin liegt einer der wesentlichen Unterschiede dieser Typen von Mineralwässern gegenüber dem Meerwasser.

Die Beobachtung, daß Öl wässer keine Sulfate enthalten, ist nicht neu. Schon 1874 hat EICHLER darauf hingewiesen, daß die mit Erdöl vergesellschafteten Wässer des kaukasischen Ölfeldes frei von Sulfaten sind. Durch spätere Bearbeiter dieses Feldes und anderer Erdölvorkommen wurde diese Beobachtung bestätigt.

In Übereinstimmung mit HOFER (1912) wird heute die Abwesenheit von Sulfaten auf Reduktion derselben durch Kohlenwasserstoffe zurückgeführt, welche bei dieser Umsetzung zu Kohlensäure oxydiert werden. Die Reaktionsweise kann grob schematisiert in nachfolgender Formel zum Ausdruck gebracht werden:



wobei vom Partialdruck des  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  und der Temperatur abhängige Gleichgewichte wie folgt bestehen:



Methan wurde in diese Formel nur als Vereinfachung eingesetzt, obzwar dieses die stabilste Verbindung unter allen Gliedern der Paraffinreihe ist, die ihrerseits wieder als die reaktionsträgsten Kohlenwasserstoffe bekannt sind. Als rein chemischer Vorgang konnte eine Reduktion von Sulfaten durch organische Verbindungen im Laboratorium nur bei hohen Temperaturen und Drucken reproduziert werden. Dagegen haben schon L. MEYER (1864) und noch genauer PLAUCHUD (1877) sowie ETARD und OLIVIER (1882) im vergangenen Jahrhundert darauf hingewiesen, daß Mikroorganismen diese Reaktion bewirken können. Seither haben zahlreiche Beobachter die Abbauvorgänge von Sulfaten durch Mikroorganismen, deren geochemische Rolle außerordentlich bedeutend sein dürfte, näher untersucht. So fand ZELINSKY (1894) im Schlamm des Schwarzen Meeres einige Spezies von anaeroben Bakterien, die einen bedeutenden Sulfat-Sulfid-Stoffwechsel hatten. T. L. GINSBURG-KARAGITSCHewa stellte 1924 in den Lagerstättenwässern der Ölsonden auf Apsheron eine noch lebende Bakterienflora fest, und zwar

sowohl desulfurierende und denitrifizierende als auch eiweißzersetzende Spezies. Ungefähr zu gleicher Zeit machte E. S. BASTIAN in den Ölfeldern von Illinois und Kansas die gleiche Entdeckung. Der hohe Bikarbonat- und Sulfidgehalt vieler Olsalzwässer, das Auftreten von Schwefelwässern in Begleitung von Erdöllagerstätten und die Vergesellschaftung von Erdöl mit Schwefellagerstätten findet darin ihre allgemein anerkannte Deutung.

Den Jodwässern Bad Halls fehlt jeglicher Sulfidgehalt. Da auch der Bikarbonatgehalt relativ gering ist, bildet dies eine weitere Stütze der Annahme einer überwiegend organogenen Abkunft von Zellwässern, sind doch die Zellwandungen für Sulfate schwer bzw. undurchlässig [nach BLINKS (1928) war im Zellsaft einer untersuchten *Valonia macrophysa* keine bzw. nur eine gegenüber dem umgebenden Meerwasser auf  $\frac{1}{600}$  verminderte Sulfatkonzentration nachzuweisen]. Abgesehen davon können auch Fällungsvorgänge für das völlige Fehlen von Sulfiden in diesen Wässern maßgebend gewesen sein.

Der  $\text{HCO}_3$ -Gehalt ist in den Jodwässern des Raumes von Bad Hall auf das 2- bis 10fache des Meerwassers angereichert. Die Quellen Bad Halls gehören damit dem bikarbonatarmen Typus der Jodquellen zu. Wenngleich Fällungsvorgänge der Karbonate nicht ausgeschlossen sind, kann man in diesem geringen Gehalt eine weitere Stützung für die Annahme der Herkunft dieser Wässer aus primär sulfatarmen Zellwässern finden.

5. Kationenverhältnis  $\text{K}:\text{Ca}:\text{Mg}$  bzw.  $(\text{Na} + \text{K}):\text{Ca}:\text{Mg}$ . Nach Tabelle 3 und Dreiecks-Diagrammen, Fig. 4 und 5 zeigen die bekannten Jodquellen und Olsalzwässer im Vergleich zum Meerwasser eine gesetzmäßig scheinende Verschiebung im Kationenverhältnis.

Die Jodquellen Bad Halls sind in Übereinstimmung mit einer Reihe anderer jodhaltiger Natriumchloridwässer von Brack- bis Meerwasserkonzentration im Vergleich zum Meerwasser bei unverändertem Kalziumgehalt an Kalium und Magnesium verarmt. Das Magnesiumdefizit der Quellen stützt auf Grund der bekannten geringen Magnesiumdurchlässigkeit der Zellwandungen die Annahme einer überwiegend biogenen Natur dieser Wässer. Dagegen steht ein Kaliumdefizit zur Kaliumspeicherung der lebendigen Substanz im Gegensatz. Für dieses Defizit mag Kaliumadsorption an Tonen im Verlauf der Migration des Wassers maßgebend gewesen sein.

6.  $\text{NH}_4$ -Gehalte. Die Quellen des Raumes von Bad Hall weisen durchwegs  $\text{NH}_4$ -Gehalte auf, die in der Größenordnung des Jodgehaltes dieser Wässer liegen. ( $\text{NH}_4/\text{J}$ -Verhältnis 0,82 bis 1,32.) Dies bedeutet eine wesentliche  $\text{NH}_4$ -Anreicherung gegenüber dem Meerwasser.

Der  $\text{NH}_4$ -Gehalt des Meerwassers wurde wiederholt untersucht. A. AN-DOYNAND fand im französischen Küstengebiet (1875) einen  $\text{NH}_3$ -Gehalt von 0,16 bis 1,22 mg/l. L. DICULAFAIT ermittelte 1878 in Wässern des

Tab. 3

## Chemische Grundcharakteristik der Jodsolequellen

Vorkommen	Gesamt- feststoffgehalt gr/l	Erdalkali-Alkali- Verhältnis (Ca+Mg) : (Na+K) Zahl Verhältnis- wert zu Meerwass.		Karbonat-Chlor- Verhältnis CO <sub>3</sub> '' bzw. HCO <sub>3</sub> ' : Cl' Zahl Verhältnis- wert zu Meerwasser	
		Zahl	Verhältnis- wert zu Meerwass.	Zahl	Verhältnis- wert zu Meerwasser
<b>Meerwasserdurchschnitt</b> (Mittel aus 77 Challengeranalysen)	33.01—37.37	158 × 10 <sup>-3</sup>		3.75 × 10 <sup>-3</sup>	
<b>Schwarzes Meer</b>	18.26—22.3	163	"	8.3	"
<b>Bad Hall, Tassilo-Quelle</b>	13.63	43.2	" 0.27	35.7	" 9.4
Valerie-	13.36	55.5	" 0.35	45.2	" 12
Zehrmühlen-	15.35	39.5	" 0.25	24.7	" 6.6
Paracelsus-	20.79	52.3	" 0.33	26.2	" 7
Eiselsberg-	20.02	51.7	" 0.33	18.4	" 4.9
Furtmühlen	22.98	70.2	" 0.44	15.9	" 4.2
<b>Wels, Gundlhummer-Quelle</b>	14.12	69.6	" 0.44	67.9	" 18.1
Wolfsegger "	16.30	68.3	" 0.43	62.6	" 16.7
<b>Vergleich:</b> 1) Vorwiegend organogene Jodsolequellen und Ölsalzwässer					
<b>Darkau, Schlesien</b>	25.70	109	" 0.69	21.1	" 5.6
" "	25.06	110	" 0.70	0.7	" 0.19
<b>Rabka, Polen</b>	24.92	21	" 0.13	24.2	" 6.5
<b>Zablaz, Schlesien</b>	42.43	136	" 0.86	6.5	" 1.7
<b>Niederöstr. Ölgebiet:</b>					
Nd. Maustrenk	30.22	99.6	" 0.63	6.2	" 1.7
Rag 38	23.16	28.1	" 0.18	26.3	" 7
Nd. Hohenruppersdorf	25.15	16.7	" 0.11	20.2	" 5.4
<b>Kalifornien, Midway</b>	29.02	57.2	" 0.36	14.9	" 4
" "	44.73	149.3	" 0.94	9.9	" 2.6
2) Gemischt organogene-minerogene Jodsolequellen und Ölsalzwässer					
a) Alkalibikarbonatreiche Wässer					
<b>Wiessee, Kg.-Ludwig-Qu.</b>	13.49	2.0	" 0.013	403	" 107
Wilhemina "	13.46	2.3	" 0.015	403	" 107
<b>Heilbrunn, Adelheid "</b>	6.59	17.9	" 0.113	399	" 106
<b>Iwonicz, Polen</b>	13.52	23.0	" 0.15	504	" 134
<b>Niederöstr. Ölgebiet:</b>					
Gösting 43	17.24	24.8	" 0.16	83	" 23
Gösting 35	20.33	15.2	" 0.10	203	" 54
Rag 24	17.98	17.3	" 0.11	194	" 52
Gaiselberg 19	14.34	22.2	" 0.14	382	" 102
Geiselberg 5	19.73	7.0	" 0.044	340	" 91
b) Hochkonzentrierte Solewässer					
<b>Salsomaggiore</b>	179.66	67.7	" 0.43	1.97	" 0.49
<b>Campina</b>	149.18	76.4	" 0.48	0.55	" 0.15
<b>Chicura</b>	196.39	62.2	" 0.39	0.6	" 0.16
<b>Solontu</b>	120.66	85.2	" 0.54	4.7	" 1.3
<b>Grosny</b>	56.09	55.2	" 0.35	3.37	" 0.9
<b>Baku, Bibi Eibat</b>	74.88—109.46	21.3	" 0.13	3.35	" 0.9
<b>Pennsylvania</b>	122.16—263.64	365	" 2.31		
<b>Ohio, Monroi</b>	141.13	359	" 2.27	0.48	" 0.13
c) Durch süße Grundwässer stark verdünnte Quellen					
<b>Tölz, Sauerberg</b>	0.54	463	" 2.93	4620	" 1230
<b>Seeg, Marienquelle</b>	3.02	167	" 1.06	300	" 80
<b>Sulzbrunn</b>	2.93	253	" 1.60	368	" 98
<b>Ochiuri, Rumänien</b>	14.75	71.9	" 0.45	96.8	" 26
<b>Ceptura, "</b>	5.113	398	" 2.52	102.3	" 27

Roten Meeres und der asiatischen Küstengebiete  $\text{NH}_3$ -Mengen von 0,136 bis 0,340 mg/l. T. SCHLOSING gab 1888  $\text{NH}_3$ -Mengen von 0,4 mg/l an.

In den Jodquellen des Raumes von Bad Hall ist der  $\text{NH}_4$ -Gehalt demgegenüber im Vergleich zum Kochsalzanteil auf das 60- bis 700fache erhöht. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der bevorzugten Adsorption des Ammoniumions an Tonen kann dieser erhöhte Gehalt weiters als Unterstützung der Annahme einer mehr oder weniger rein organischen Abkunft des Wassers gelten.

Auch der erhöhte Gehalt an  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  fügt sich in das Bild der biogenen Bildung des Wassers ein.

Das geochemische Bild des Quellengebietes wäre unvollständig, würde nicht auch der Gehalt an Erdgas erwähnt, der in sämtlichen Quellwässern, allerdings in schwankenden und zumeist geringen Mengenanteilen, vorhanden ist. Die wenigen bisher ausgeführten Analysen zeigen, daß es sich hier um praktisch reines Methangas handelt, dem schwere Kohlenwasserstoffe ebenso wie Helium fehlen. Dieses begleitende Gas hat eine praktische Bedeutung als Auftriebsmittel der Quellen. So fließt die Paracelsus-Quelle durch den Gasauftrieb frei über Tagesoberfläche aus. Bei allen anderen Quellen ist das durch Gasauftrieb gegebene scheinbare piezometrische Niveau negativ, d. h. unter Tagesoberfläche gelegen. Auch durch verschiedene Kunstgriffe, z. B. Abbremsung der Voreilgeschwindigkeit des Gases durch verengte Steigrohre, gelang es nicht, das Wasser bis zur Tagesoberfläche zu heben. Ein Teil der Sonden förderte bei Beginn als Gasgeiser intermittierend, doch sank die Gasbringung zumeist, so daß ein Pumpbetrieb aufgenommen werden mußte.

#### Geochemische Natur der Wässer.

Die Erdölgeologie hat für die als Basiswasser, Zwischenwasser und Hangendwasser des Erdöls sowie als Ulanzeichen größte lagerstättenmäßige und geologische Bedeutung besitzenden Olsalzwässer folgende Bildungshypothesen entwickelt:

1. Nach der durch ROGERS (1919) vertretenen Infiltrationstheorie sind die Olsalzwässer Grundwässer, die ihre Mineralisation durch Auslaugen des Gebirges bzw. im Kontakt mit Erdöl erhielten. Sie erfuhren im Bereiche des Ölvorkommens durch die Tätigkeit der heute noch in den ölführenden Schichten vorhandenen Bakterien einen Austausch von  $\text{SO}_4^{2-}$  gegen  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{HS}^-$ .

2. Nach der Theorie des connate waters (= mitgeborenes Wasser) sind die das Erdöl begleitenden Wässer fossiles Meerwasser, das gemeinsam mit dem organischen Ursprungsmaterial des Erdöls im Untergrund wasser-

dicht abgeschlossen wurde. Es nahm dabei im engen Kontakt mit den einem Bituminisierungsprozeß erliegenden organischen Substanzen die freiwerdenden anorganischen Bestandteile auf und wurde dabei gleichzeitig durch chemische Reaktion oder Mitwirkung von Bakterien unter Austausch von  $\text{SO}_4^{2-}$  gegen  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{HS}^-$  verändert.

3. Nach der Nebenprodukttheorie MRAZEK's (1926) und KREJCI-GRAF's (1930) sind die jodhaltigen Salzwässer und das Erdöl Produkte des chemisch-biologischen Vorgangs einer Zersetzung mariner Lebensreste, wobei die anorganischen Verbindungen im Wasser gelöst von den organischen Anteilen abgetrennt wurden. Da Planktonorganismen einen Wassergehalt von 85 bis mehr als 90% besitzen, überwiegt die Wasserkomponente mengenmäßig über das gebildete Erdöl.

4. Nach H. WIESENER (1953) sind die Lagerstättenwässer als Mischungen von fossilem Meerwasser mit Nebenprodukten der Erdölbildung und Tagwässern zu erklären. Seine Auffassung stützt sich auf die Tatsache, daß frisch sedimentierende Pelits ein Porenvolumen von 50 bis 90% besitzen. Das diesen Porenraum erfüllende, beim Setzungsvorgang ausgepreßt werdende Wasser müsse zwangsmäßig dem biogenen Wasser beigemischt sein.

Übertragung und Anwendung dieser genetischen Theorien und Hypothesen auf die Genesis der balneologisch genutzten Jodwässer, in deren Begleitung bisher noch kein Erdöl angetroffen wurde, bietet keine grundsätzlichen Schwierigkeiten. Die wesentliche Frage geochemischer Natur bildet die Entscheidung, wie weit die Wässer von Meerwasserkonzentration als echte biogene Abbauprodukte zu betrachten sind. Hiefür spricht z. B. für die Quellen Bad Halls ein in der Größenordnung der Zellwässer weitverbreiteter Planktonorganismen liegendes Jod-Chlor-Verhältnis, der Mangel an Sulfaten bzw. Sulfiden, gekoppelt mit geringem Bikarbonatgehalt, und das Defizit an Magnesium.

Die höchstkonzentrierten Mineralwässer des Raumes von Bad Hall (Paracelsus-Quelle, Eiselsberg-Quelle, Furtmühlen-Quelle) sind mit einer Gesamtmineralisation von 20 bis 23,2 g/l bei vorwaltendem Natriumchloridanteil mit der Konzentration des Schwarzen Meeres und wohl auch der Mineralisation jenes Meerarmes vergleichbar, der im mittleren Tertiär vom Alpenvorland Besitz ergriffen hatte. Sie stehen durch ihren hohen Gehalt an Jod, Brom,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  und geringen bzw. fehlenden Kalium-, Magnesium- und Sulfatanteilen, den bikarbonatarmen Typen der Ulsalzwässer nahe. Die vorstehende Auswertung der Analysen scheint in allen Punkten für einen weitgehend biogenen Ursprung im Sinne der Nebenprodukttheorie von MRAZEK und KREJCI-GRAF zu sprechen. Das mengenmäßige Zurücktreten des connate water kann mit großer Sedimentmenge und Sedimenta-

tionsgeschwindigkeit und damit einhergehender rascher Setzung der pelitischen Sedimente in diesem, dem Alpenrand nahen Gebiet gedeutet werden. Muttergestein dieser Wässer ist der Oligozänschlier, wobei eine Migration aus dem ursprünglichen Bildungsraum in sandig-schotterige Auffang- und Speichergesteine des Oligozän- und Miozänschliers erfolgte. Die Parallelität im Chemismus mit den Jodwässern von Wels berechtigt zur Annahme eines gemeinsamen, ausgedehnten Bildungsraumes.

Die Schwankungen in den Analysen der Wässer der verschiedenen Gewinnungsstellen des Gebietes von Bad Hall—Wels zwingen darüber hinaus zur Annahme einer wechselnden sekundären Beimischung von Fremdwässern auf der Lagerstätte bzw. in der Fassungsanlage, so daß die Wässer zumindest teilweise das Ergebnis der Mischung verschiedener Komponente sind, und zwar:

1. Die biogene Komponente, umfassend das Zellwasser bzw. die Abbauprodukte von Planktonorganismen des Meeres. Diese scheint in Bad Halls Wässern höchster Konzentration der Hauptbestandteil zu sein.

2. Die marine Komponente des connate water, d. h. des am Kontakt mit Kohlenwasserstoffen unter Mitwirkung biologischer Prozesse veränderten, miteinsedimentierten Meerwassers. Es scheint nach dem Vorstehenden in den Wässern Bad Halls in wechselnden, durchwegs jedoch geringen Mengen vertreten.

3. Süßes, am Kontakt mit organischen Substanzen verändertes Tiefenstandwasser (nach KREJCI-GRAF als assimiliertes Süßwasser bezeichnet).

4. Süßes, zirkulierendes Grundwasser.

Bei dem geringen Sulfatgehalt des Schlierwassers ist es analytisch nicht möglich, Beimischungen von Tiefenstandwasser und strömendem Grundwasser zu unterscheiden. Gewisse Anhaltspunkte hiezu sind lediglich aus den jahreszeitlichen Schwankungen der Zusammensetzung gewinnbar.

Eine Gegenüberstellung und gleichsinnige Auswertung der Analysen anderer Jodquellen und Olsalzwässer gestattet im Sinne der Tabelle 3 eine Gliederung dieser Wässer wie folgt:

1. Wässer vorwiegend organogener Natur, analog dem Typus Bad Hall.

2. Gemischt organogen-minerogene Jodsolequellen; hiezu gehören:

a) Die alkali-bikarbonatreichen Wässer vom Typus Wiessee. Sie besitzen Verhältniswerte für Jod/Chlor und Brom/Chlor in der Größenordnung der Zellwässer; der hohe Bikarbonatgehalt steht jedoch einer Auffassung als weitgehend organogene Wässer entgegen. Es muß infolgedessen eine zusätzliche Mineralisation, etwa durch Auslaugung von Sulfatgesteinen, angenommen werden, wobei der Sulfatgehalt durch mikrobiologische Vorgänge gegen Bikarbonat- bzw. Karbonation ausgetauscht wurde. Bei Wiessee

macht der hohe Fluorgehalt der Wässer darüber hinaus die Frage einer Beimischung juveniler Komponenten analog dem Vorkommen von Lipik in Jugoslawien diskutabel.

b) Die hochkonzentrierten Solewässer Typus Salsomaggiore. Sie sind charakterisiert durch eine, die Meerwasserkonzentration wesentlich übersteigende Gesamtmineralisation und ein Jodchlorverhältnis, das wesentlich unter den für die ersten beiden Gruppen ermittelten Verhältniswerten liegt. Darüber hinaus zeigen die Kationenverhältnisse Verschiebungen in ähnlicher Weise wie Auslaugungswässer von Salzstöcken. Für eine Reihe dieser Wässer, z. B. der rumänischen Ölsalzwässer, ist eine Auslaugung benachbarter Salzstöcke nachgewiesen. Wo eine solche nicht möglich ist, müßte ein wesentlicher Anteil von unter ariden Klimaten ankonzentriertem connate water angenommen werden.

c) Durch süße Grundwässer stark verdünnte Quellen. Die reichliche Zumischung von Grundwasser an der Lagerstätte oder in der Fassungsanlage erschwert fürs erste die Deutung der genetischen Natur dieser Quellen, doch gestattet zumeist die Größe des Jod-Chlorverhältnisses und eine Gegenüberstellung des Erdalkali-Alkaliverhältnisses zum Karbonat-Chlorverhältnis eine Zuordnung zu einer der vorgenannten Typen.

Für Bad Hall scheint neben den rein quellechemischen Problemen die Ausbildung des charakteristischen Jodmilieus vom geochemischen und auch vom physiologischen Standpunkt von Interesse. Die besonderen Verhältnisse eines dadurch gegebenen charakteristischen Mikroklimas wurden 1930 erstmalig von FELLEBERG untersucht. Die 1949/50 von der Chemischen Abteilung des Paracelsus-Institutes ausgeführten Bestimmungen des Jodgehaltes in fließenden und stehenden Gewässern, in der Atmosphäre, in Niederschlägen und in Lebensmitteln, lieferten einen im Durchschnitt auf das Drei- bis Siebenfache des mitteleuropäischen Durchschnitts erhöhten Jodgehalt dieser Milieukomponenten Bad Halls. Dieses ausgeprägte Jodmilieu ist auf den engen Raum von Bad Hall beschränkt. Nur der Jodgehalt der Quellwässer und Bachwässer gestattet bis zu einem gewissen Grade eine geochemische und lagerstättenmäßige Auswertung. Der Luftjodgehalt der Gegend zeigt sich jedoch abhängig von der Kurmittellabgabe.

(Bei der Schriftleitung eingegangen am 10. November 1953.)

#### Literaturverzeichnis.

- Audouynaud A.: Compt. Rend. Bd. 81 (1875), S. 619, cit. nach Clarke.  
Bentz A.: Bau und Erdölhöflichkeit des Molassetroges von Oberbayern und Oberschwaben. — Erdöl und Kohle, 2 (1949), S. 41.  
Blinks A.: Journ. gen. Physiol., 12 (1928), S. 207, Rona 49, 316, zit. nach Eichler.  
Braunmüller E.: Über die subalpine Molasse und ihre Beziehungen zum Außenrand der Flyschzone zwischen Bad Hall—Scheibbs. — Vortrag vor der Geol. Gesellsch. Wien am 28. März 1947.

- Bürgl H.: Zur Stratigraphie und Tektonik des oberösterreichischen Schliers. — Verh. d. Geol. B.-A. 1946, S. 123—151.
- Die Struktur des Welser Gasfeldes. — Erdöl, 66 (1950), S. 33.
- Die Erdläussichten des oberösterreichischen Schlierbeckens. — BBZ 66 (1950), S. 24.
- Cameron A. T.: Contribution to the biochemistry of iodine. 2. The distribution of iodine in plant and animal tissues. — Journ. Biol. Chem. 23 (1915), S. 1.
- Chilean Iodine Educational Bureau: Iodine and plant life, London 1950.
- Clarke F. W.: The data of geochemistry, 4. Aufl., Washington 1920.
- Eichler: Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Ergänzungswerk 10. Bd. Pharmakologie der anorganischen Anionen, S. 303 ff. (1950).
- Eichler W.: Einige vorläufige Mitteilungen über das Erdöl von Bakn. — Soc. imp. nat. Moscou Bull. Bd. 48 (1874), Nr. 4, zit. nach G. Sherburne Rogers.
- Etard A. u. Olivier L.: De la reduction des sulfates par les êtres vivants. — Compt. Rend. Bd. 95 (1882), S. 864, zit. nach G. Sherburne Rogers.
- Fellenberg Th. v.: Joduntersuchungen in Bad Hall, Oberösterreich. — Festschrift Bad Hall (1935).
- Ginsburg-Karagitschewa T. L.: Die Probleme der Petroleum-Mikrobiologie. Bull. Soc. Natural des Moscou, Sekt. geol. Nouv. ser. T. 41, Moskau und Leningrad (1933).
- Göttinger G.: Neueste Erfahrungen über den oberösterreichischen Schlier unter besonderer Berücksichtigung der beiden 1200 m tiefen Bohrungen bei Braunau a. Inn. — Petroleum, 22 (1926), S. 1.
- Grill R.: Über erdölgeologische Arbeiten in der Molassezone von Österreich. — Jahrb. d. Geol. B.-A. Wien, 94 (1950), 1. Tl.
- Neue Jodwasserbohrungen in Bad Hall. — Verh. d. Geol. B.-A. Wien (1952), Heft 2.
- u. Waldmann L.: Zur Kenntnis des Untergrundes der Molasse in Österreich. — Jahrb. d. Geol. B.-A. (1945), Nr. 1—3.
- Höfer H. v.: Das Erdöl und seine Verwandten. — Braunschweig (1912).
- Das Wasser in den Erdölfeldern. — Petroleum, 18 (1922), Nr. 6.
- Jacques u. Osterhout: Journ. gen. Physiol. 21 (1938), S. 687, Rona 109, S. 214, zit. nach Eichler.
- Krejci-Graf K.: Geochemie der Erdöllagerstätten. — Abh. z. prakt. Geol. u. Bergwirtschaftslehre, Halle/S., Bd. 20 (1936).
- Grundfragen der Erdölgeologie, H. 4, Ferd. Enke, Stuttgart (1930).
- Zur Bildung bituminöser Sedimente. — Sammelwerk Erdölmuttersubstanz, Stuttgart (1951), S. 71.
- Lieb H., Spitzzy H. u. Skrubz H.: Chemische Studien über das Jodmilieu von Bad Hall. — Archiv f. physikal. Therapie, 4. Jg. (1952), Heft 4.
- Meyer L.: Chemische Untersuchungen der Thermen zu Landeck in der Grafschaft Glatz. — Journ. f. prakt. Chemie, 91 (1864), S. 5.
- Mrazek: Vorlesungen über die Lagerstätten des Erdöls. — Petroleum 22 (1926), Nr. 24.
- Palmer Ch.: The geochemical interpretation of water analysis. — Bull. 479, U.S. Geol. Survey (1911).
- California oil field waters. — Econ. Geol. 19 (1924), Nr. 7, S. 623.
- Petters V.: Geologische und mikropaläontologische Untersuchungen der Eurogasco im Schlier Oberösterreichs. — Petroleum 32 (1936), H. 5.
- Plauchud: Recherches sur la formation des eaux sulfureuses naturelles. — Compt. Rend. 84 (1877), S. 235.
- Sur la reduction des sulfates par les sulfonaires et sur la formation des sulfures metalliques naturel. — Compt. Rend., 95 (1882), S. 1363, zit. nach G. Sherburne Rogers.
- Rogers Sherburne G.: The Sunset Midway oil field, California. II. Geochemical relation of the oil, gas and waters. — Washington (1919), Geol. Survey, Prof. Papers, 117.
- Some oil field waters of the Golf Cost. — Bull. amer. Assoc. Petrol. Ges. 3 (1919).
- Sachanow W. u. Lutschinsky J.: Über die Salzwasser, welche das Öl in den Ölfeldern von Grosny begleiten. — Petroleum, 20 (1924), S. 1321.
- Washburne: California oil field waters. — Econ. Geol. 20 (1925), Nr. 6, S. 395.

- Wieseneder H.: Zur Diagenese klastischer Sedimente im Wiener Becken. — *Tschermaks min. u. petr. Mittlg.* 3 (1953), S. 142.
- Wolf H.: Die geologischen Verhältnisse des Badeortes Hall. — *Verh. d. k. k. geol. R.-A.* (1869), S. 169.
- Zolinsky: Sulphidic fermentation in the Black sea. — *Russ. Chem. Soc. Journ.*, Bd. 25 (1894), S. 298, zit. nach G. Sherburne Rogers.

### Text der Abbildungen.

Abb. 1 a und b.

Tiefbohrung Sulzbach 2, niedergebracht 1952 im Raume Bad Halls. Bohrprofil aufgenommen von F. Aberer und W. Schors mit zugeordnetem Bohrfortschritts- (1 a) und Widerstandsdiagramm (1 b) in dem mit Spülung gefüllten Bohrloch. Maxima des Bohrfortschrittes und der elektrischen Leitfähigkeit zeigen Jodwasserhorizonte an. Zwischen 46 und 70 m verursachte ein Süßwasserzutritt ein Maximum an elektrischem Widerstand.

Abb. 2.

Jodchlorverhältnis von Jodsolequellen und Olsalzwässern.

Abb. 3.

Gesamtkonzentration und Jodchlorverhältnis der Jodwasserspender im Raume von Bad Hall.

Abb. 4.

Chemismus der Jodsolewässer: Konzentrationsdreieck der Ionen Kalium, Kalzium, Magnesium.

Abb. 5.

Chemismus der Jodsolewässer: Konzentrationsdreieck von Kalzium, Magnesium und Alkalien.

# BOHRUNG SULZBACHTAL 2 LANDESKURANSTALTEN BAD HALL

Gerät: RAKY-DANUBIA, WIEN  
Rotary-Gerät VIII  
Lage: Katastr. Gemeinde BAD HALL  
Parzelle 384/3

Bohrbeginn: 25. VII. 1952  
Bohrende: 20. VII. 1952  
Endtiefe: 282,00 m  
Seehöhe: 358,00 m (geschätzt)

LEGENDE:  
 Humus  
 Lehmsande  
 Schotter und Konglomerat  
 Sandstein  
 Mergelige Sande  
 Tonmergel  
 Schwach bis stark sandiger Tonmergel

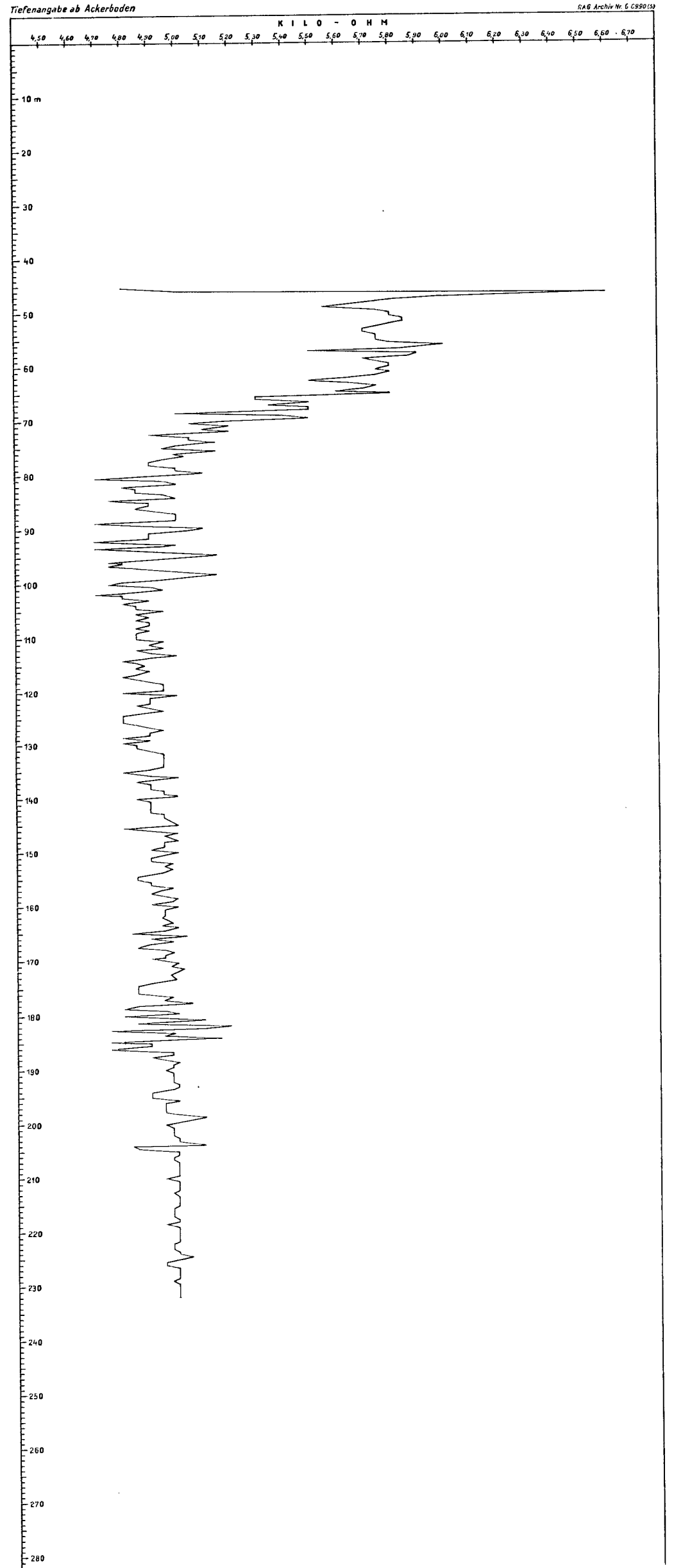
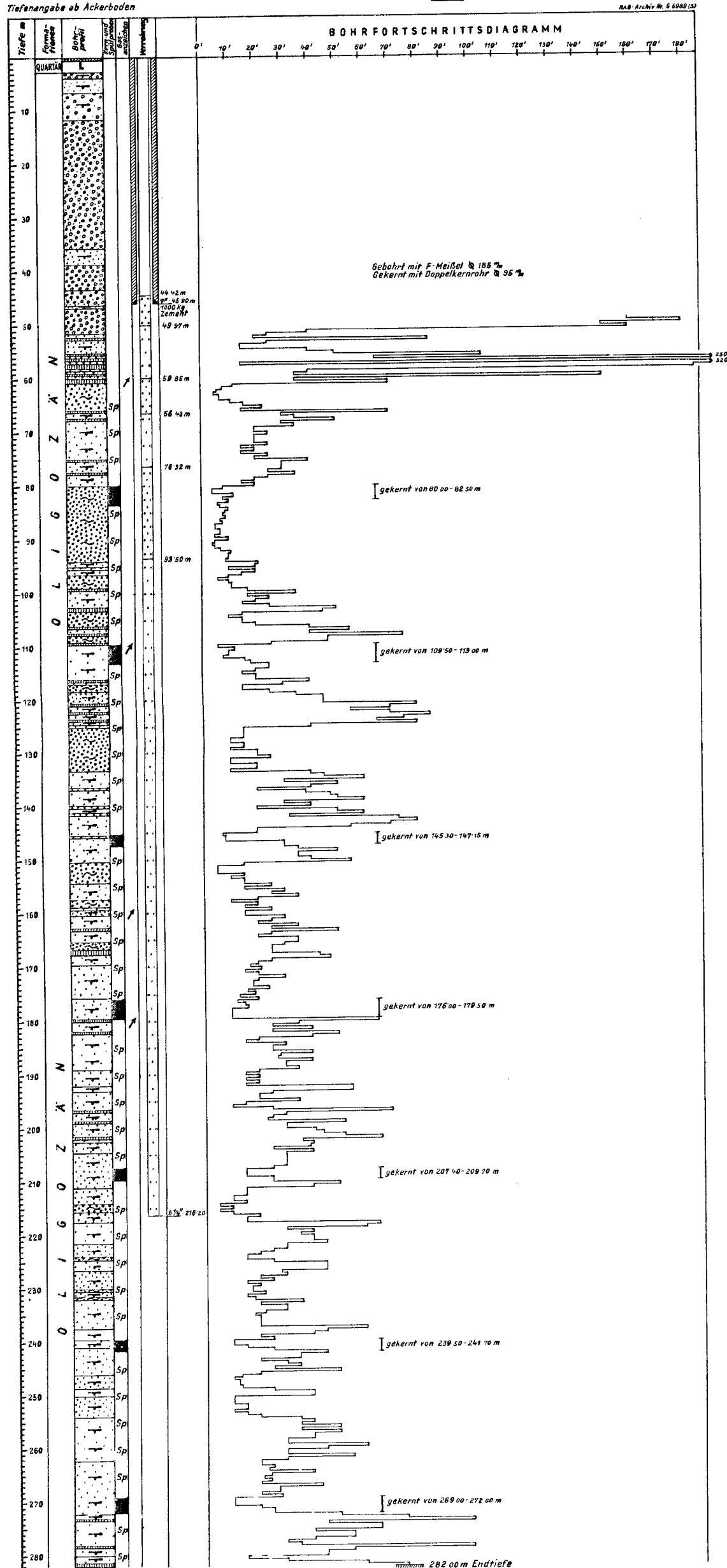
## WIDERSTANDSDIAGRAMM

Aufgenommen am 17. VIII. 52 v. Frau Dr. Ing. A. Schmölzer

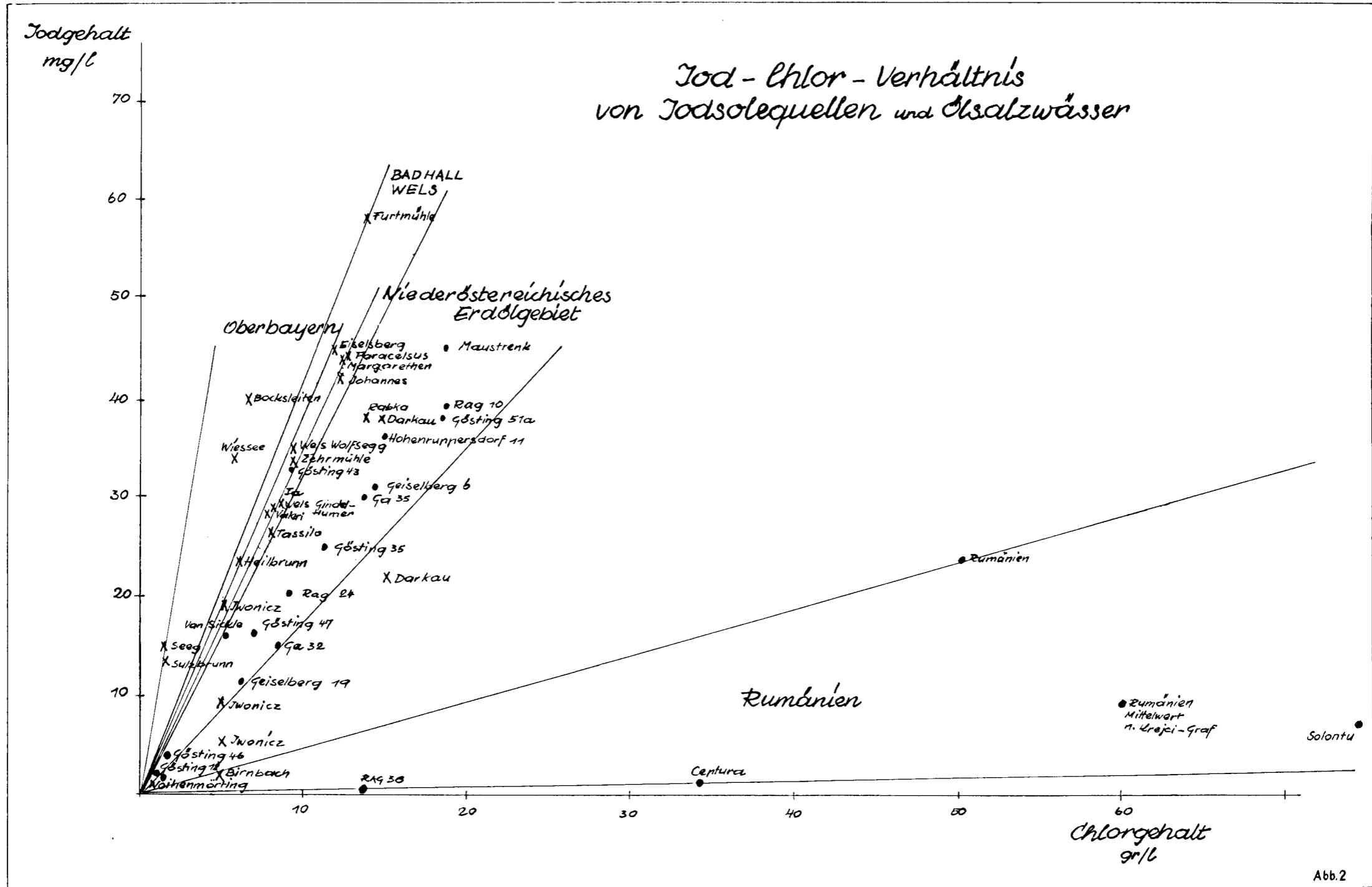
Tiefe der Bohrloches: 241,00 m  
Tiefe des Rohrschuhs: 45,90 m

Verrohrung: 7"  
Spülung: bis 9,00 m (spez. Gew. 1,25)

Gemessene Bohrlänge: 45,90 - 232,00 m  
Messung mit Kupferelektroden, Abstand 50 cm



Geologische Bearbeitung von F. Abarer





# Chemismus der Jodsolewässer

## Mengenverhältnis der Ionen Kalium:Calcium:Magnesium

### Jodquellen

- x unter 20 gr/l
- x über 20 gr/l

### o Solequellen und Solen

### Ölsalzwässer

- unter 20 gr/l Gesamtfeststoffe
- o 20-40 gr/l
- über 40 gr/l
- + Meerwasser

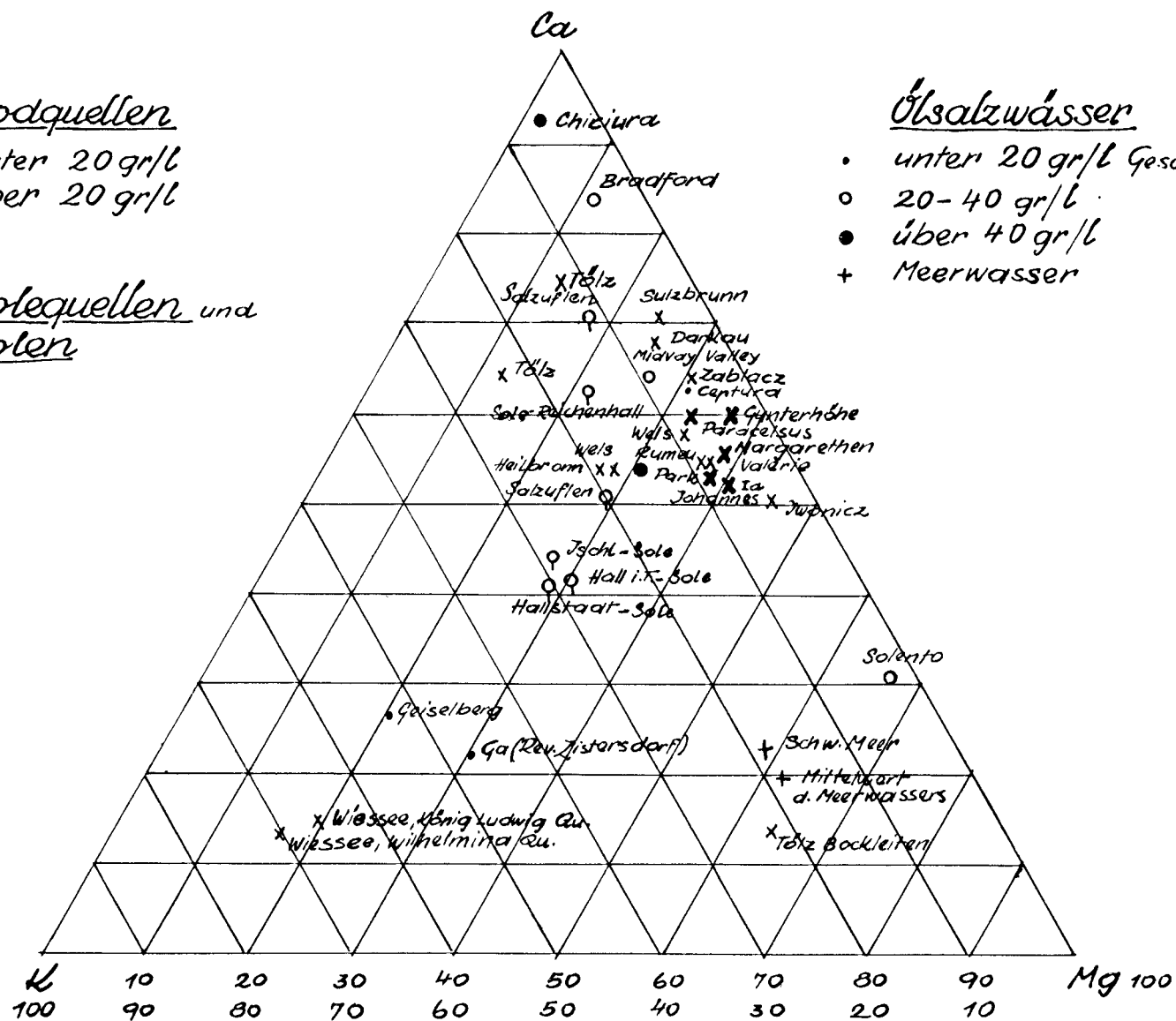


Abb. 4

