

V. Aragonit als Quellabsatz des Biliner Sauerbrunn.

Von E. Dittler und J. E. Hibsich.

Im neu errichteten Museum zu Bilin fand sich eine Stufe eines weißen Quellabsatzes vor, die einem Ablaufstollen des Biliner Sauerbrunn im Jahre 1903 entnommen war. Quellabsätze aus diesem Mineralwasser waren bisher nicht allgemein bekannt, deshalb erregte diese Stufe besondere Aufmerksamkeit. Bei genauerer Prüfung erwies sich, daß der Absatz ein Karbonat, und zwar Aragonit ist. Das Wasser der Biliner Quellen besitzt nur eine Temperatur von 10.2°C ; die Bildung von Aragonit in derart kaltem Mineralwasser überrascht beim ersten Anblick, wird aber bei Kenntnis der Mineralstoffe, die in diesem Wasser gelöst sind, verständlich.

Der Quellabsatz ist eine richtige Sinterbildung, aus rein weißen, dünnen, nur 0.5 bis 1 mm starken, parallel gelagerten Platten bestehend, die 1 bis 5 mm voneinander entfernt durch warzenförmige, von Platte zu Platte reichende Kristallgruppen verbunden werden. Die Kristallgruppen sind den Platten aufgewachsen. Die von ziemlich ebenen glatten und parallelen Flächen begrenzten Platten stellen ein körniges Aggregat von Aragonit dar, die ihnen aufgewachsenen Kristallgruppen bestehen aus warzigstengeligen Anhäufungen nicht gut unterscheidbarer Einzelkristalle, deren freie Kristallflächen nicht bestimmbar sind. Allem Anscheine nach bauen steile Pyramiden in wiederholter Verzwilligung diese warzigen Kristallgruppen auf.

Spez. Gewicht bei 16°C : 2.861 (Mittel aus drei Bestimmungen).

Doppelbrechung negativ, sehr stark. $\alpha > 1.52$. $\gamma > 1.65$.

Nach den Mitteilungen der Brunnendirektion von Bilin-Sauerbrunn findet die Bildung des Sinters in allen Leitungsröhren, in denen sich Mineralwässer bewegen, statt, von der Quelle zum Abfallort sowohl, als auch in den Zuleitungen zu den Bädern und in allen Ablaufkanälen. In den glatten Zinn- und Eisenröhren geht der Absatz von Aragonit langsamer vor sich als in den rauen Röhren aus Holz,

Beton oder Ziegelwerk. Diese Röhren können in einigen Jahren gänzlich verlegt sein und müssen deshalb mehreremale im Jahre gereinigt werden.

Ältere Sinterbildungen sind heute bei den Quellen nicht mehr aufzufinden, weil die Quellen im Laufe der Zeiten wiederholt neu gefaßt, ihre Austrittstellen tiefer gelegt und die nächste Umgebung der Quellen abgetragen worden ist.

Vom Aragonitsinter wurde eine größere Menge unter dem Mikroskop ausgelesen und die als rein und homogen erkannten Teile zur chemischen Untersuchung gebracht. Feines Pulver davon mit Wasser befeuchtet, reagiert auf Lakmuspapier schwach alkalisch. In verdünnter Salzsäure löst sich das Mineral unter starker CO_2 -Entwicklung ohne jeden Rückstand. Die salzsaure Lösung wurde etwas eingedampft und mittels Flammenreaktion und Spektroskop die Basen Ca und Sr, dagegen kein Ba nachgewiesen.

Das bei 100° getrocknete Material ergab bei der Analyse¹⁾:

	I	II	III
			Mittel aus I und II.
Na_2O	0·29	0·33	0·31
K_2O	—	—	—
MgO	0·43	0·47	0·45
CaO	54·62	54·78	54·70
FeO	Spur	Spur	Spur
SrO	0·39	0·45	0·42
Al_2O_3 }	0·30	0·38	0·34
Fe_2O_3 }			
CO_2	43·65	43·79	43·72
$\text{H}_2\text{O} + 110^\circ$	0·21	0·27	0·24
	99·89	100·47	100·18

Eine größere Partie (etwa 3 g) wurde auf SiO_2 geprüft. Die Lösung des Minerals in Säure wurde mehreremale zur Trockene eingedampft und der verbleibende Rückstand auf dieses Oxyd geprüft;

¹⁾ Die CO_2 wurde direkt nach der Methode von Fresenius-Classen durch Absorption mit Natronkalk bestimmt. — Das Wasser wurde an 5 g Material im Penfieldrohr ermittelt. — SrO wurde vom CaO als Nitrat mittels Ätheralkohol getrennt.

es ergab sich ein Prozentgehalt von 0.04%. Ungeglüht war die Kieselsäure durch organische Stoffe dunkel gefärbt.

Das Mineral wurde ferner auf Fluor untersucht; nach der neuerdings von W. Partridge¹⁾ angegebenen Methode wurde etwa 1 g der Substanz in einem Reagenzrohr mit 10 cm 25% H₂SO₄ versetzt, diese mit einer Schicht leichtflüssigen Fettes bedeckt und dann das Glas in senkrechter Stellung drei Stunden lang im Wasserbad auf 80° bis 90° erhitzt. Eine Blindprobe mit 10 mg Flußspat zeigt, daß nach dem Reinigen und Trocknen des Rohres ein deutlicher Ätzing an der Berührungszone von Säure und Fett (Paraffin) sichtbar wird. Das Mineral war F—frei.

Wenn von den kleinen als Verunreinigung anzusehenden Mengen Na₂O (als Silikat?), Fe₂O₃ und Al₂O₃ abgesehen wird, ergibt sich für das Mineral folgende Zusammensetzung:

97.63% CaCO ₃		98.45% CaCO ₃
0.94% MgCO ₃	oder auf 100. berechnet:	0.95% MgCO ₃
0.59% SrCO ₃		0.60% SrCO ₃
		100.00

Das spezifische Gewicht wurde an etwa 3 g grobem Mineralpulver nach der von A. L. Day und E. T. Allen²⁾ verbesserten Pyknometermethode (25 cm³) ermittelt und die erhaltenen Werte nach der Schwebemethode (in HgJ₂ · 2 KJ-Lösung) kontrolliert.

Bei 16° C wurden folgende Werte erhalten:

1.	2.	3.	
2.863	2.854	2.867	Mittelwert: 2.861.

Es handelt sich sonach offenbar um Aragonit (D für reinen Aragonit = 2.936). Bestätigt wird dieses Ergebnis durch den positiven Ausfall sowohl der W. Meigen'schen³⁾ als der St. Thugutt'schen⁴⁾ Reaktionen mittels 10% iger Co(NO₃)₂- und 1/100 n. AgNO₃-Lösung.

Die bei diesen Reaktionen angefärbten Pulver wurden unter dem Mikroskope geprüft, dabei wurde die Abwesenheit von Calcit festgestellt. Calcit findet sich aber wohl als Unterlage des Aragonitsinters.

¹⁾ Th. Döring, Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. I. Analytische Chemie (1921).

²⁾ W. F. Hillebrand, Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine. Leipzig (1910).

³⁾ Ber. d. naturw. Ges. Freiburg i. Br. 13, 40 (1902); 15, 55 (1905).

⁴⁾ Chem. Z. B. II, 1084 (1910); C. Doelter, Handbuch d. Min. Chem. I, 112 (1912).

Aragonit war bis jetzt als Absatz des Biliner Sauerbrunn nicht bekannt. Die Ursache der Abscheidung von Aragonit aus dem kalten Biliner Wasser liegt offenkundig in der Zusammensetzung dieses Mineralwassers, das nach allen vorliegenden Analysen neben beträchtlichen Mengen von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ auch ansehnliche Werte von Mg- und Sr-Salzen enthält.

Nach Analysen, die Prof. W. Gintl, Prag, im Jahre 1907/08 ausführte, ist der Biliner Sauerbrunn ein sehr stark alkalischer Säuerling, dessen hoher Gehalt an NaHCO_3 (in 1000 Gewichtsteilen 4·46758 NaHCO_3) ganz besonders bemerkenswert ist. Der Gesamtgehalt an festen Bestandteilen im Liter Wasser beträgt 6·66138 g, an freier Kohlensäure 2·31709 g. In 1 Liter Wasser sind enthalten Millimol:

Kationen:		Anionen:	
K ·	2·2706	Cl'	6·4415
Na ·	75·9032	Br'	0·0028
Li ·	0·5642	J'	0·0001
Ca ·	3·7889	F'	0·0631
Sr ·	0·0130	SO_4''	6·1123
Mg ·	2·0776	HPO_4''	0·0014
Fe ·	0·0286	HAsO_4''	0·0008
Mn ·	0·0011	HCO_3'	71·8462
Al ·	0·0094		

Außer dieser Art der Darstellung der Analysenergebnisse berechnete W. Gintl die Bestandteile auch nach Salzen, die kohlensauen Salze als wasserfreie Bikarbonate.

In 1 Liter Wasser sind enthalten Gramme:

Kaliumchlorid	0·16939 g	Kalziumbikarbonat	0·54092 g
Natriumchlorid	0·24400 „	Magnesiumbikarbonat	0·26667 „
Natriumbromid	0·00030 „	Strontiumbikarbonat	0·00249 „
Natriumjodid	0·00002 „	Ferrobikarbonat	0·00475 „
Natriumsulfat	0·86722 „	Manganobikarbonat	0·00018 „
Natriumbikarbonat	4·46758 „	Aluminiumhydrophosph.	0·00016 „
Lithiumbikarbonat	0·03330 „	Aluminiumsulfat	0·00132 „
Kalziumfluorid	0·00246 „	Kieselsäurehydrat	0·05491 „
Kalziumhydroarsenat	0·00015 „	Metaborsäure	0·00556 „

Summe der Bestandteile des Rückstandes 6·66138 g

Freie Kohlensäure 2·31707 „

Nicht wägbar, aber qualitativ nachweisbar sind noch enthalten: NO_3 , TiO_2 , Cs und Rb. — Die freie Kohlensäure entspricht $1182\cdot54 \text{ cm}^3$ bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Die Quelltemperatur = $10\cdot2^\circ \text{ C}$. — Das spez. Gewicht des Wassers = $1\cdot00635$.

Nach diesen Analysen des Biliner Sauerbrunn sind neben Ca $(\text{HCO}_3)_2$ noch ganz ansehnliche Mengen von Mg- und Sr-Salzen in diesem Wasser enthalten. Diese veranlassen die Ausscheidung des CaCO_3 in der Form von Aragonit nach dem Entweichen der CO_2 aus dem Wasser. Nach H. Leitmeier¹⁾ genügen schon geringe Mengen von MgSO_4 neben $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ im Wasser gelöst, um die Aragonit-ausscheidung zu veranlassen. Die Aragonitbildung beginnt — wie H. Leitmeier experimentell nachwies — schon bei der Anwesenheit von 5 Teilen MgSO_4 auf 100 Teile $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (oder molar $\text{Mg} : \text{Ca} = 0\cdot03 : 1$) bei 10° C . Im Biliner Wasser ist das molekulare Äquivalentverhältnis $\text{Mg} : \text{Ca} = 0\cdot55 : 1$. Diese Mg-Menge übersteigt demnach weit den Schwellenwert für die Aragonitbildung.

Es liegt nahe, die Zusammensetzung des Biliner Wassers mit der anderer Aragonit abscheidender Mineralwässer zu vergleichen. In Betracht kommen die Donatiquelle von Rohitsch-Sauerbrunn (Jugoslavien) und die Quelle von Kovaszna in Siebenbürgen²⁾. Beide Quellen sind reich an freier CO_2 und führen schwefelsaure Magnesia. Dagegen fehlen bei beiden Wässern Angaben über Gehalt oder Nichtgehalt an Sr. Berechnet man nun aus obigen Zahlen des Biliner Wassers das molekulare Äquivalentverhältnis $\text{Sr} : \text{Mg} : \text{Ca}$, so ergeben sich die Werte $\text{Sr} : \text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 160 : 291$ oder wie oben $\text{Mg} : \text{Ca} = 0\cdot55 : 1$. — Vergleicht man diese Werte mit den aus der Rohitscher Donatiquelle errechneten Zahlen $\text{Mg} : \text{Ca} = 13 : 1$, so ergibt sich ein weitaus höherer Gehalt des Rohitscher Wassers an Mg. Trotzdem findet auch in Bilin Aragonit- neben Calcit-Bildung statt. Für die Quelle von Kovaszna errechnet sich dieses Verhältnis gar nur zu $0\cdot16 : 1$, aber auch hier setzt sich noch reichlich Aragonit ab.

Wien, April 1923.

¹⁾ C. Doelter, Handbuch d. Mineralchemie I. 337 (1912).

²⁾ N. Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal. 1910, I. Bd. 49; Beil. Bd. XL, 655 (1916).
— Zeitsch. f. Kristall. u. Min. 47. 1909, 2 u. 104.

Aragonit war bis jetzt als Absatz des Biliner Sauerbrunn nicht bekannt. Die Ursache der Abscheidung von Aragonit aus dem kalten Biliner Wasser liegt offenkundig in der Zusammensetzung dieses Mineralwassers, das nach allen vorliegenden Analysen neben beträchtlichen Mengen von $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ auch ansehnliche Werte von Mg- und Sr-Salzen enthält.

Nach Analysen, die Prof. W. Gintl, Prag, im Jahre 1907/08 ausführte, ist der Biliner Sauerbrunn ein sehr stark alkalischer Säuerling, dessen hoher Gehalt an NaHCO_3 (in 1000 Gewichtsteilen 4·46758 NaHCO_3) ganz besonders bemerkenswert ist. Der Gesamtgehalt an festen Bestandteilen im Liter Wasser beträgt 6·66138 g, an freier Kohlensäure 2·31709 g. In 1 Liter Wasser sind enthalten Millimol:

Kationen:		Anionen:	
K ·	2·2706	Cl'	6·4415
Na ·	75·9032	Br'	0·0028
Li ·	0·5642	J'	0·0001
Ca ··	3·7889	F'	0·0631
Sr ··	0·0130	SO_4''	6·1123
Mg ··	2·0776	HPO_4''	0·0014
Fe ··	0·0286	HAsO_4''	0·0008
Mn ··	0·0011	HCO_3'	71·8462
Al ···	0·0094		

Außer dieser Art der Darstellung der Analysenergebnisse berechnete W. Gintl die Bestandteile auch nach Salzen, die kohlensauen Salze als wasserfreie Bikarbonate.

In 1 Liter Wasser sind enthalten Gramme:

Kaliumchlorid	0·16939 g	Kalziumbikarbonat	0·54092 g
Natriumchlorid	0·24400 „	Magnesiumbikarbonat	0·26667 „
Natriumbromid	0·00030 „	Strontiumbikarbonat	0·00249 „
Natriumjodid	0·00002 „	Ferrobikarbonat	0·00475 „
Natriumsulfat	0·86722 „	Manganobikarbonat	0·00018 „
Natriumbikarbonat	4·46758 „	Aluminiumhydrophosph.	0·00016 „
Lithiumbikarbonat	0·03330 „	Aluminiumsulfat	0·00132 „
Kalziumfluorid	0·00246 „	Kieselsäurehydrat	0·05491 „
Kalziumhydroarsenat	0·00015 „	Metaborsäure	0·00556 „

Summe der Bestandteile des Rückstandes 6·66138 g

Freie Kohlensäure 2·31707 „

Nicht wägbar, aber qualitativ nachweisbar sind noch enthalten: NO_3 , TiO_2 , Cs und Rb. — Die freie Kohlensäure entspricht $1182\cdot54 \text{ cm}^3$ bei 0° und 760 mm Barometerstand.

Die Quelltemperatur = $10\cdot2^\circ \text{ C}$. — Das spez. Gewicht des Wassers = $1\cdot00635$.

Nach diesen Analysen des Biliner Sauerbrunns sind neben Ca $(\text{HCO}_3)_2$ noch ganz ansehnliche Mengen von Mg- und Sr-Salzen in diesem Wasser enthalten. Diese veranlaßten die Ausscheidung des CaCO_3 in der Form von Aragonit nach dem Entweichen der CO_2 aus dem Wasser. Nach H. Leitmeier¹⁾ genügen schon geringe Mengen von MgSO_4 neben $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ im Wasser gelöst, um die Aragonit-ausscheidung zu veranlassen. Die Aragonitbildung beginnt — wie H. Leitmeier experimentell nachwies — schon bei der Anwesenheit von 5 Teilen MgSO_4 auf 100 Teile $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (oder molar $\text{Mg} : \text{Ca} = 0\cdot03 : 1$) bei 10° C . Im Biliner Wasser ist das molekulare Äquivalentverhältnis $\text{Mg} : \text{Ca} = 0\cdot55 : 1$. Diese Mg-Menge übersteigt demnach weit den Schwellenwert für die Aragonitbildung.

Es liegt nahe, die Zusammensetzung des Biliner Wassers mit der anderer Aragonit abscheidender Mineralwässer zu vergleichen. In Betracht kommen die Donatiquelle von Rohitsch-Sauerbrunn (Jugoslavien) und die Quelle von Kovaszna in Siebenbürgen²⁾. Beide Quellen sind reich an freier CO_2 und führen schwefelsaure Magnesia. Dagegen fehlen bei beiden Wässern Angaben über Gehalt oder Nichtgehalt an Sr. Berechnet man nun aus obigen Zahlen des Biliner Wassers das molekulare Äquivalentverhältnis $\text{Sr} : \text{Mg} : \text{Ca}$, so ergeben sich die Werte $\text{Sr} : \text{Mg} : \text{Ca} = 1 : 160 : 291$ oder wie oben $\text{Mg} : \text{Ca} = 0\cdot55 : 1$. — Vergleicht man diese Werte mit den aus der Rohitscher Donatiquelle errechneten Zahlen $\text{Mg} : \text{Ca} = 13 : 1$, so ergibt sich ein weitaus höherer Gehalt des Rohitscher Wassers an Mg. Trotzdem findet auch in Bilin Aragonit- neben Calcit-Bildung statt. Für die Quelle von Kovaszna errechnet sich dieses Verhältnis gar nur zu $0\cdot16 : 1$, aber auch hier setzt sich noch reichlich Aragonit ab.

Wien, April 1923.

¹⁾ C. Doelter, Handbuch d. Mineralchemie I. 337 (1912).

²⁾ N. Jahrb. f. Min. Geol. u. Pal. 1910, I. Bd. 49; Beil. Bd. XL, 655 (1916).
— Zeitsch. f. Kristall. u. Min. 47. 1909, 2 u. 104.