



universität
wien

BACHELORARBEIT

Titel der Bachelorarbeit

Hydrogeologisch-hydrochemische Charakterisierung von Mineral- und Heilwässern in Vorarlberg

Verfasser:

Alexander Michlits

angestrebter akademischer Grad

Bachelor of Science (BSc)

Wien, September 2016

Studienkennzahl lt. Studienblatt: A 033 615

Studienrichtung lt. Studienblatt: Erdwissenschaften

Beurteilerin / Beurteiler: Univ.-Prof. Dr. Michael Wagreich

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	4
1. Einleitung.....	4
1.1. Aufgabenstellung.....	4
1.2. Definition des Begriffes „Heilwasser“.....	5
1.3. Gesetzliche Bestimmungen.....	6
1.4. Auswahl der beprobten Quellen	7
1.5. Bisherige Erkenntnisse zu den historischen Heilquellen von Vorarlberg.....	8
1.6. Lage der ausgewählten Quellen und deren geologisches Setting.....	9
1.6.1. Helvetikum.....	10
1.6.2. Kalkalpin.....	11
2. Methodik.....	14
2.1. Feldparameter (In-situ-Parameter).....	14
2.1.1. Wasser-Temperatur.....	14
2.1.2. Schüttung.....	14
2.1.3. pH-Wert.....	14
2.1.4. Elektrische Leitfähigkeit.....	14
2.1.5. Sauerstoffgehalt.....	15
2.1.6. Redoxpotential.....	15
2.2. Auswertung der Feldparameter.....	15
2.3. Titration der Säurekapazität (Bestimmung des Hydrogencarbonats).....	16
2.4. Laboranalytik.....	17
2.4.1. Ionenchromatographie (IC).....	17
2.4.2. Massenspektrometrie (ICP-MS).....	18
3. Allgemeine Interpretation von hydrochemischen Analysen.....	19
3.1. Inhaltsstoffe des Wassers.....	19

3.2. Ionenbilanz und Äquivalentanteile.....	20
3.3. Klassifikation und Darstellungsmöglichkeiten von hydrochemischen Daten.....	20
3.4. Hydrochemische Gegenüberstellung der Quellen.....	21
4. Ergebnisse und Interpretation.....	23
4.1. Einzelne Quellen im Detail.....	23
4.1.1. Hohenems – Bad Schwefel	23
4.1.2. Schröcken – Schwefelquelle.....	25
4.1.3. Sonntag bei Buchboden – Schwefelquelle	27
4.1.4. Bad Rotenbrunnen – Badequelle.....	29
4.2. Zusammenfassung der Ergebnisse.....	31
5. Conclusio.....	33
6. Ausblick.....	33
7. Danksagung.....	33
8. Literaturverzeichnis.....	34
9. Tabellenverzeichnis.....	37
10. Abbildungsverzeichnis.....	38

Zusammenfassung

Gegenstand der Arbeit war die Bestimmung und Beschreibung von ausgewählten Mineral- und Heilwässern in Vorarlberg.

Insgesamt wurden im Rahmen eines Projektes 14 Quellen in Vorarlberg analysiert, wobei im Zuge der Bachelorarbeit vier ausgewählte Quellen näher beschrieben wurden:

Hohenems, Bad Rotenbrunnen, Sonntag bei Buchboden, Schröcken

Die Schwefelquelle von Hohenems liegt als einzige der ausgewählten Quellen in der geologischen Zone des Helvetikums. Die anderen 3 Probenahmestandorte liegen im Kalkalpin.

Die Wässer der Schwefelquelle von Hohenems zeichnen sich durch geringere Leitfähigkeit (etwa 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und Ionengehalt, geringe Strontium-Werte und höhere Fluorid-Werte aus. Die Wässer aus den Kalkalpen zeigen dagegen sulfatischen Charakter, höhere Leitfähigkeiten (von 900 bis 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$), meist höhere Strontium-Gehalte und geringere Fluorid-Gehalte.

1. Einleitung

Im Rahmen eines Projektes der Geologischen Bundesanstalt (GBA) sollen Mineral- und Heilwässer in Österreich beschrieben werden. Dazu führt die Geologische Bundesanstalt für das Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (BfLUW) eine umfassende landesweite Erhebung der Heil- und Mineralwässer durch. Das Ziel dieser Studie ist die Erstellung einer Übersichtskarte im Maßstab 1:500 000 mit einem gleichnamigen Erläuterungsband, der 2018 veröffentlicht werden soll.

Im Bundesland Vorarlberg wurden seit vielen Jahrzehnten historisch bekannte Vorkommen nicht hydrochemisch analysiert. Teilweise liegen überhaupt keine Analysen vor.

1.1. Aufgabenstellung

Die Messreihenbeprobung für die Bachelorarbeit erfolgte vom 04.07 bis 08.07.2016 und es wurden insgesamt 14 ehemalige Heilwässer in Vorarlberg beprobt. Für die Bachelorarbeit werden 4 ausgewählte Wasserproben gegenübergestellt und charakterisiert, die einen unterschiedlichen geologischen Hintergrund aufweisen. Die Analyse der genommenen Proben wurde an der GBA Fachabteilung Geochemie unter der Leitung von Dr. Gerhard Hobiger durchgeführt.

Die Ergebnisse sollen in Bezug auf den geologischen Untergrund ausgewertet werden, wobei jeweils die geologische Situation beschrieben und signifikante Lösungsinhalte in Bezug auf ihre Herkunft erklärt werden. Schließlich sollen die Daten durch hydrochemische Programme modelliert und interpretiert werden.

1.2. Definition des Begriffs „Heilwasser“

Die Begriffe Heilwasser- bzw. Mineralwasser haben sich mit der Zeit gewandelt.

Einfach ausgedrückt ist Heil- bzw. Mineralwasser ein Wasser mit einem höheren Gehalt an gelösten festen Stoffen als normales Trinkwasser.

Im Amtlichen Österreichischen Bäderbuch von 1959 werden Heilwässer als Quellen definiert, die entsprechend ihren Inhaltsstoffen oder entsprechend ihrer Temperatur bestimmte Heilwirkungen ausüben und als solche behördlich anerkannt sind (Vgl. SCHEMINZKY 1959, Seite 13).

Nach den Heilvorkommen- und Kurortegesetzen der Bundesländer (außer in Vorarlberg, da gibt es kein entsprechendes Gesetz) sind Heilquellen als Quellen definiert, deren Wasser aufgrund besonderer Eigenschaften und ohne Veränderung ihrer natürlichen Zusammensetzung eine wissenschaftlich anerkannte Heilwirkung ausüben oder erwarten lassen (Vgl. Kap. 1.3. Heilvorkommen- und Kurortegesetz für Tirol).

Eine Quelle ist als Heilquelle anzuerkennen, wenn nachgewiesen wird, dass sie eine hinreichende Ergiebigkeit besitzt und eine bestimmte Beschaffenheit oder Inhaltsstoffe aufweist. Beispielsweise einen Mindestgehalt von 1 Gramm gelöster fester Stoffe pro Kilogramm Wasser oder eine gleichbleibende Temperatur von mindestens 20°C am Quellaustritt.

Die von der EU-Richtlinie 80/777 EWG geforderten Neuerung in der Mineralwasserverordnung ist die Abschaffung der Mindestgrenze von 1 Gramm pro Kilogramm gelöster fester Stoffe. Seither wird nur noch unterschieden zwischen Mineralwasser mit sehr geringem Gehalt (<50 mg/l) oder mit hohem Gehalt (>1500 mg/l) an Mineralien. Auch der Begriff Säuerling (d.h. Wässer, die das natürliche, aus dem Erdinneren stammende Kohlendioxid enthalten) ist nun ab einem Gehalt von 250 mg/l zugelassen (Vgl. ZETINIGG, 2006).

Durch die EU-Richtlinie 2003/40/EG vom 16.5.2003 musste eine weitere Änderung der „Mineral- und Quellwasserverordnung“ mit der Novelle BGBl. II Nr. 500/2004 erfolgen. Mit dieser Verordnung wird die neue „Trinkwasserverordnung“ BGBl. II Nr. 304/2001 für „natürliches Quellwasser“ und eine Tabelle mit Grenzwerten für natürlich vorkommende Bestandteile „natürlicher Mineralwässer“ verbindlich erklärt (Vgl. ZETINIGG, 2006).

Der Anerkennung einer Quelle als Heilquelle muss einer umfangreichen Untersuchung vorhergehen (Große Heilwasseranalyse), muss mindestens alle 20 Jahre wiederholt und dazwischen alle 5 Jahre einer Kontrollanalyse unterzogen werden.

Die An- und Aberkennung einer Quelle als Heilquelle muss im jeweiligen Landesgesetzblatt der Bundesländer veröffentlicht werden (ris.bka.gv.at).

1.3. Gesetzliche Bestimmungen

Es gibt eine Reihe von gesetzlichen Bestimmungen für den Umgang mit Wasser. Die wichtigsten Bestimmungen werden im Folgenden kurz beschrieben.

Für das Bundesland Vorarlberg gibt es keine landesgesetzliche Regelung der Heilvorkommen und Kurorte (Heilvorkommen- und Kurortegesetz¹). Alle anderen österreichischen Bundesländer haben jeweils ihr eigenes Gesetz über natürliche Heilvorkommen und Kurorte.

Die Verordnung des Bundesministers für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch. StF: BGBl. II Nr. 304/2001, regelt die Anforderungen an die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung²). Darin findet sich auch die Grenzwerttabelle.

Die Mineralwasser- und Quellwasserverordnung³, BGBl. II Nr. 309/1999 idgF ist die Rechtsgrundlage für die Anerkennung von natürlichen Mineralwässern und regelt die Herkunft, Gewinnung, Qualität und den Umgang mit „natürlichem Mineral- und Quellwasser“ bis zur Abgabe an den Endverbraucher, wobei für die Qualität des Quellwassers die Trinkwasserverordnung bestimmend ist.

Zuletzt soll noch das Lebensmittelbuch (Codex) erwähnt werden. Der weltweite Codex Alimentarius⁴ ist ein 1961 von der Lebensmittel- und Landwirtschaftsorganisation der Vereinten Nationen (FAO) und der Weltgesundheitsorganisation (WHO) eingerichtetes Gremium für die Erarbeitung von weltweit gültigen Standards für Lebensmittel und Trinkwasser. Für den Umgang mit Wasser sind vor allem die Kapiteln 1 und 17 von Bedeutung. Der Codex ist jedoch rechtlich nicht verbindlich.

¹ Heilvorkommen- und Kurortegesetz: Gesamte Rechtsvorschrift für Tiroler Heilvorkommen- und Kurortegesetz 2004
<https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=LrT&Gesetzesnummer=20000191>;
Abgerufen am 12.08.2016

² Trinkwasserverordnung: Gesamte Rechtsvorschrift für Trinkwasserverordnung;
<https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20001483>; Abgerufen am 12.08.2016

³ Mineralwasser- und Quellwasserverordnung: Gesamte Rechtsvorschrift für Mineralwasser- und Quellwasserverordnung;
<https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20000003&ShowPrintPreview=True>; Abgerufen am 12.08.2016

⁴ Codex Alimentarius (Lebensmittelbuch);
<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/en/>; Abgerufen am 12.08.2016

1.4. Auswahl der beprobten Quellen

Von den insgesamt 14 Proben die im Rahmen des Projektes beprobt wurden, sind 4 Proben von größerer Bedeutung, da sie erhöhte Wasserinhaltsstoffe aufweisen bzw. besondere Neben- oder Spurenstoffe enthalten.

Bei der Eisenquelle Andelsbuch handelt es sich um Moorwasser, dementsprechend hoch der Eisen-Gehalt mit 5,6 mg/l. Bei der Mineralquelle Hirschegg bei Mittelberg im Kleinen Walsertal handelt es sich ebenfalls um eine Mineralquelle. Diese beiden Quellen werden für diese Arbeit nicht weiter berücksichtigt.

Bei den restlichen 8 Quellen handelt es sich um einfache, kalte (akratische) Quellen mit einem niedrigen Gesamt-Ionengehalt mit teilweise deutlich weniger als 500 mg/l und einer meist geringeren Leitfähigkeit unter 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Diese Quellen könnten eventuell als normales Trinkwasser (ohne erhöhte Mineralisation) angesehen werden. Auch die akratischen Quellen werden für diese Arbeit nicht weiter behandelt.

Die vier ausgewählten Quellen mit erhöhter Mineralisation bzw. besonderen Inhaltsstoffen mit Probenahmedatum und Koordinaten im Lambert Austria System werden in Tabelle 1 dargestellt.

Bezeichnung	Datum	Koord X	Koord Y	System
Hohenems, Bad Schwefel	06.07.2016	123746	389719	Austria Lambert
Schröcken, Schwefelquelle	07.07.2016	154076	378555	Austria Lambert
Sonntag, Schwefelbad Buchboden	05.07.2016	143618	376808	Austria Lambert
Bad Rotenbrunnen, Badequelle	05.07.2016	146212	376450	Austria Lambert

Tabelle 1: Die ausgewählten Quellen

1.5. Bisherige Erkenntnisse zu den historischen Heilquellen von Vorarlberg

Für Vorarlberg gibt es kein Heilvorkommen- und Kurortegesetz. Die Auswahl der Vorkommen erfolgte auf Basis von Literaturrecherche und der Unterstützung der Landesregierung Vorarlberg. Zwei Publikationen wurden herangezogen um einen Überblick von Hohenems und Bad Rotenbrunnen über frühere Untersuchungen zu bekommen. Zu den beiden anderen Quellen sind keine früheren Publikationen bekannt.

- CONRAD, V., K. DIEM, J. KNETT, H.H. MEYER & S. STOCKMAYER (1928): Österreichisches Bäderbuch. Offizielles Handbuch der Mineralquellen, Kurorte und Kuranstalten Österreichs.- 330 S., Wien
- SCHEMINZKY, F. & WEIS. W. (1959): Amtliches Österreichisches Bäderbuch. – 272 S., Wien.

Hohenems

Analyse	Conrad 1928	Scheminzky 1959
Probenahme	1872	1958
Wassertemp. [°C]	18	15,6
Schüttung [l/s]	0,25	0,4
Kationen	mg/l	mg/l
Calcium	41,25	63,39
Magnesium	12,67	17,65
Natrium	29,99	25,49
Kalium	1,5	2,3
Aluminium	2,65	n.b.
Anionen	mg/l	mg/l
Hydrogencarbonat	260,5	318,7
Sulfat	7,2	10,66
Chlorid	0,3	9,32
Hydrosulfid	9,92	1,85
Summe	372	465

Bad Rotenbrunnen

Analyse	Conrad 1928	Scheminzky 1959
Probenahme	1865	1959
Wassertemp. [°C]	n.b.	11,9
Schüttung [l/s]	n.b.	1
Kationen	mg/l	mg/l
Calcium	320,6	282
Magnesium	74,23	76
Natrium	3,86	5
Kalium	1,16	1
Eisen (Fe 2+)	0,622	n.b.
Aluminium	0,932	n.b.
Anionen	mg/l	mg/l
Hydrogencarbonat	111	187
Sulfat	982	840
Chlorid	n.b.	5
Summe	1497	1396

Tabelle 2: Bisherige Erkenntnisse

1.6. Lage der ausgewählten Quellen und deren geologisches Setting

Geologisch gesehen liegt Vorarlberg an der Grenze zwischen den Ost- und Westalpen. Es tauchen Teile der Westalpen tektonisch unter die Ostalpen ab. Die Naht verläuft quer durch Vorarlberg, entsprechend komplex der geologische Aufbau.

Im Norden des Landes liegen Zonen in der Fortsetzung der Westalpen mit der Molassezone, der Flyschzone, dem Helvetikum und dem Penninikum. Im Süden die ostalpinen Einheiten mit dem Bajuvarikum der Nördlichen Kalkalpen, die Grauwackenzone und dem Silvrettakristallin (Vgl. Friebe 2007, Seite 9).

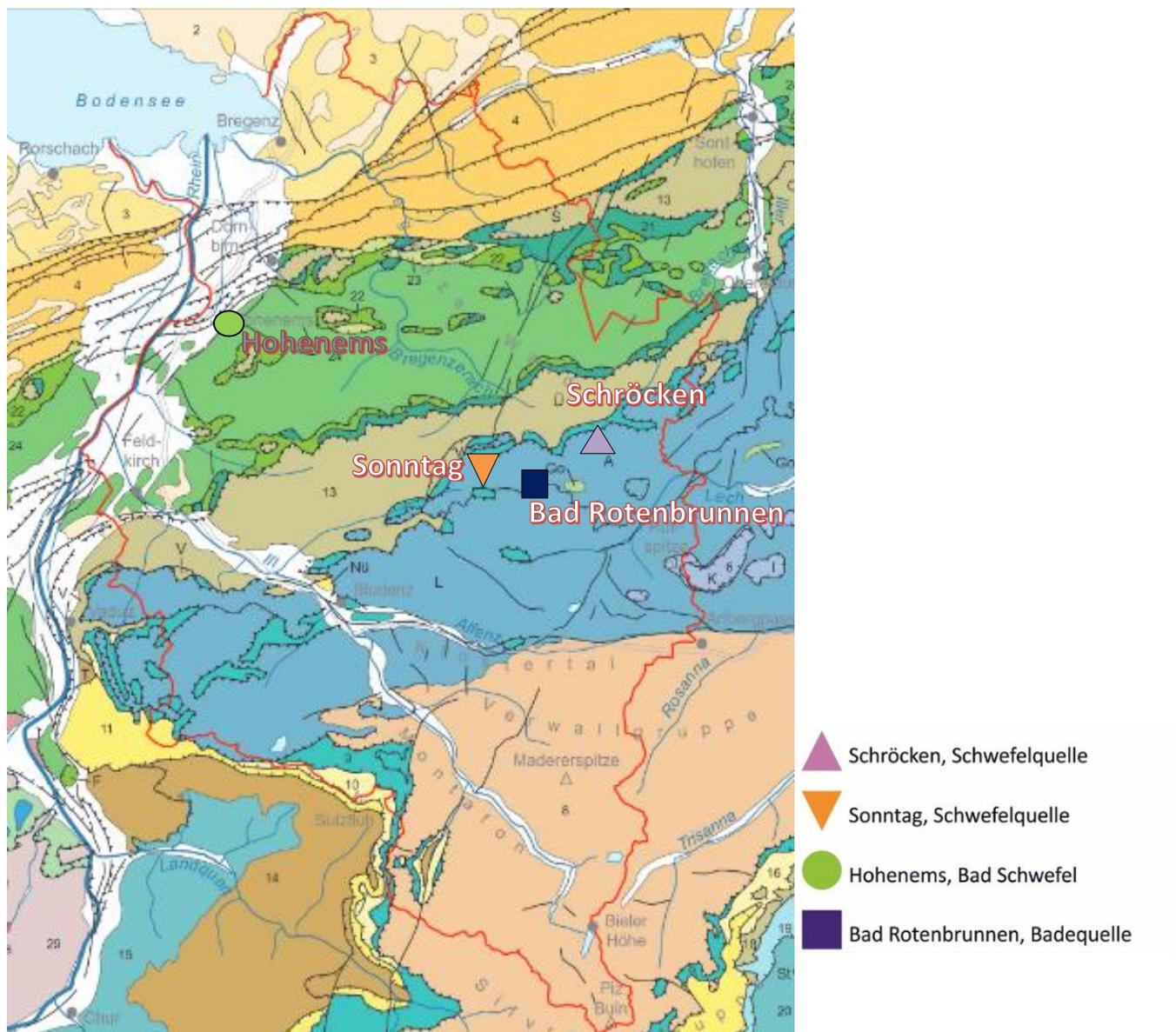


Abb. 1: Geologische Übersicht und die Lage der ausgewählten Quellen.
Kartengrundlage: FRIEBE, G. J. (2007): Vorarlberg. Geologie der österreichischen Bundesländer, Seite 10. Bearbeitet von A. Michlits, Sept. 2016.

1.6.1. Helvetikum

Die tektonische Einheit des Helvetikums prägt die Landschaft des mittleren Bregenzerwaldes, wird vom tief ausgeschürften Rheintal unterbrochen und setzt sich in der Schweiz im markanten Säntis-Altman-Stock fort. Das Alter der Sedimente reicht vom mittleren Jura bis ins Eozän. (Vgl. FRIEBE 2007, Seite 67).

Die helvetische Zone gibt einen Einblick in den südlichen europäischen Schelf und Kontinentalhang zu jener Zeit, als der Urkontinent Pangäa zerbrach, sich der Atlantische Ozean bildete und Europa und Afrika auseinander zu driften begannen. Der dabei entstandene Raum wird als "Penninischer Ozean" bezeichnet (Rocky Austria 2002, Seite 17).

Das Helvetikum ist wie die Kalkalpen und der Flysch allochthon, d.h. in Deckeneinheiten aufgelöst. Das Vorarlberger Helvetikum gehört der Säntisdecke an. (GOLDBRUNNER 1993, Seite 111).

Vorherrschende Gesteine sind Kalke und Mergel des Malms (Weißer Jura, in Vorarlberg nur im Untergrund) und der Kreide. Untergeordnet kommen Sandsteine vor, deren Mineralbestand auf stark verminderte Ablagerungsraten hinweist. Die tektonisch eigenständige Liebensteiner Decke (Liebensteiner Schuppenzone) repräsentiert die südlichsten und damit landfernsten Ablagerungsräume des Helvetikums. (Vgl. FRIEBE 2007).

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Art der Heilquellen aus dem Helvetikum ist der Gesteinsbestand der einzelnen Schichtglieder. Da es sich hierbei ausschließlich um Eisen- oder Schwefelquellen handelt, ist die Herkunft dieser Ionen von besonderem Interesse. (GOLDBRUNNER 1993, Seite 113).

Die Schwefelquelle von Hohenems liegt als einzige der ausgewählten Quellen in der geologischen Zone des Helvetikums. Die anderen 3 Probenahmestandorte liegen im Kalkalpin (siehe Abb. 1 und Abb. 2). Eine Sulfid-Bestimmung wurde leider aufgrund eines technischen Defekts des Photometers nicht durchgeführt.

1.6.2. Kalkalpin

Die Nördlichen Kalkalpen bilden eine 40–50 km breite und rund 500 km lange geologische Einheit der Ostalpen, die vom Wiener Becken im Osten bis zum erosiven Westrand im Rätikon verfolgt werden kann. Sie besteht hauptsächlich aus Karbonatgesteinen der Trias und des Juras, die bei der alpinen Gebirgsbildung von ihrer ursprünglichen stratigraphischen Unterlage abgeschert wurden (Vgl. FRIEBE 2007, Seite 41).

Wir unterscheiden drei große kalkalpine Deckensysteme: Das nördlichste Element bilden die Bajuvarischen Decken, die einen mehr oder minder intensiven internen Faltenbau besitzen. Sie nehmen in Vorarlberg eine breite Zone ein, liegen dann östlich des Inn zu einem meist schmalen Streifen zusammengepresst am Kalkalpennordrand und nehmen erst in den niederösterreichischen Voralpen wieder an Breite zu. Die südlich daran anschließenden und darauf aufgeschobenen Tirolischen Decken zeigen einen eher flachwellig gefalteten Internbau. Sie dienen ihrerseits wieder als Unterlage für die Juvavischen Decken (Juvavum = lat. Name für Salzburg), die das oberste Stockwerk des kalkalpinen Deckenstapels bilden (Vgl. Rocky Austria 2002, Seite 20/21).

Im Westabschnitt der Nördlichen Kalkalpen werden drei große tektonische Einheiten, die Allgäu-, Lechtal- und Inntal- Decke unterschieden (Vgl. FRIEBE 2007, Seite 41). Die Probenahmestandorte im Kalkalpin liegen alle in der Allgäu-Decke bzw. nahe an der Nordgrenze zur Lechtal-Decke.

Der Vorarlberger Anteil der Nördlichen Kalkalpen enthält alle typischen Schichtglieder vom oberen Perm bis in die Oberkreide. Sie sind hier in der sogenannten Hauptdolomitfazies ausgebildet. Die Besonderheit des nur für Vorarlberg zutreffenden Unterfazies-Begriffes "Vorarlberger Fazies", liegt in der Ausbildung der Arlbergschichten im Ladinium. Die Sedimente reflektieren die wechselhafte Entwicklung der Tethys mit vor allem Flachwasserbildungen in der Trias und ausgeprägten Schwellen bzw. Beckenbereichen im Jura und in der Kreide. Hauptfelsbildner ist der namengebende Hauptdolomit des Norium. (Vgl. GOLDBRUNNER 1993, Seite 111).

Die Schwefelquelle von Schröcken liegt, wie auch die Schwefelquelle Buchboden bei Sonntag und die Eisenquelle von Bad Rotenbrunnen (Siehe Abb. 1 und 2) im Bajuvarikum der Nördlichen Kalkalpen. Beim Quellaustritt in Schröcken sind dunkler Fleckenmergel und Fleckenkalk der Allgäu-Formation aus dem Unter- bis Mitteljura anstehend.

Die Schwefelquelle Buchboden bei Sonntag entspringt aus einer Felsspalte der Allgäu-Formation auf der Südseite des Tales. Mergel und Kalke aus dem Mesozoikum sind charakteristisch für diesen Standort.

Die Eisenquelle von Bad Rotenbrunnen liegt in einem Seitental des Großen Walsertals. Die Quelle tritt im Geröll wenige Meter über dem Bachniveau zu Tage.

Allgäu-Formation

Die Allgäu-Formation (JACOBSHAGEN 1965) besteht aus einer Wechsellagerung von grauen Mergeln und tonigen Kalken, in die in wechselndem Umfang Bänke von Echinodermen-Spatkalken, Kieselkalken und Hornsteinen eingeschlossen sind. Die charakteristischen dunklen Flecken stammen von häufigen Fressbauten (hauptsächlich *Chondrites sp.*), die einen tieferen Ablagerungsraum in schlecht durchlüfteten Meeresbecken belegen. Dort lebten auch die relativ häufigen Ammoniten und Belemniten; die seltenen Muscheln und Crinoiden sind wohl von Schwellenzonen eingespült worden. Die Echinodermen-Spatkalke und Kieselkalke mit umkristallisierten Kieselschwammnadeln wurden als Trübebezüge (Turbidite) von den Schwellenrändern umgelagert. (Vgl. FRIEBE 2007, Seite 42)

Die Tabelle 3 gibt einen Überblick zur geologischen Situation der ausgewählten Quellen.

Datum der Probenahme	06.07.2016	07.07.2016	05.07.2016	05.07.2016
Bezeichnung	Schwefelquelle Hohenems	Schwefelquelle Schröcken	Schwefelbad Sonntag	Bad Rotenbrunnen
Geolog. Zuordnung	Helvetikum / Säntis-Decke	Bajuvarikum / Allgäu-Decke	Bajuvarikum / Allgäu-Decke	Bajuvarikum / Lechtal-Decke
Stratigraphie	Mesozoikum	Mesozoikum	Mesozoikum	Mesozoikum
Lithologie	Seewer-Kalk mit Grünsandstein und Gaultsandstein	Mergel, Kalk	Mergel, toniger Kalk; Fleckenmergel	Hauptdolomit Raibler-Schichten?

Tabelle 3: Geologische Zuordnung der ausgewählten Quellen

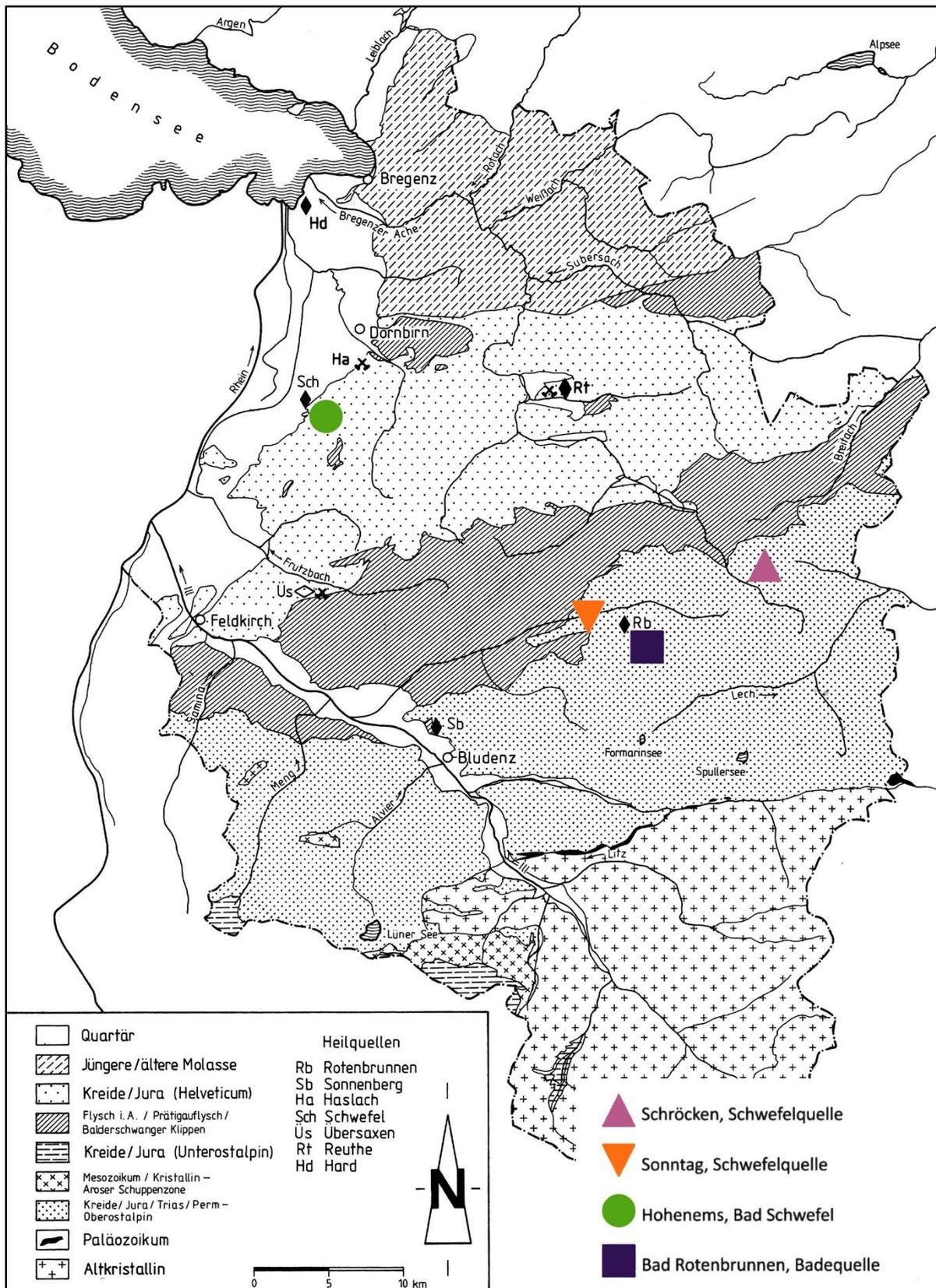


Abb. 2: Geologisch-stratigraphische Übersicht und die Lage der ausgewählten Quellen. Kartengrundlage: GOLDBRUNNER, J.E. & ZÖTL, J. (1993): Die Mineral- und Heilwässer Österreichs. Seite 112. Bearbeitet von A.Michlits, Sept. 2016. Rb = Bad Rotenbrunnen; Sch = Hohenems

2. Methodik

2.1. Feldparameter (In-situ-Parameter)

Für die Beschreibung einer Wasserprobe werden physikalische und chemische Summenparameter herangezogen, die unmittelbar im Gelände (Feld) genommen werden sollten. Darunter die Temperatur und Schüttung des Wassers, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit (LF), Sauerstoffgehalt und das Redoxpotential.

2.1.1. Wasser-Temperatur

Die Temperatur ist eine Eigenschaft, mit der sich der thermische Zustand eines Systems beschreiben lässt. Die Messung der Temperatur ist deshalb wichtig, weil sie Auswirkungen auf biologische Prozesse, pH-Wert, Redox und elektrischer Leitfähigkeit hat.

Es wird die Temperatur mittels eines digitalen Thermometers gemessen und in Grad Celsius angegeben.

2.1.2. Schüttung

Die Schüttung wird mit einem Messbecher und Stoppuhr bestimmt. Die gemessenen Werte werden in Liter pro Sekunde (l/s) angegeben.

2.1.3. pH-Wert

Definitionsgemäß ist der pH-Wert der negativ dekadische Logarithmus der Wasserstoffionenaktivität und somit das Maß für die saure, neutrale oder alkalische Eigenschaft eines Wassers. Er hat für alle biologischen und chemischen Vorgänge eine große Bedeutung.

Mittels pH-Meter wird die pH-Elektrode in die Wasserprobe getaucht, etwas geschwenkt und der pH-Wert vom Gerät abgelesen.

2.1.4. Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für die Gesamtheit, der in einer Probe gelösten Ionen und daher ein Hinweis auf den Mineralisationsgrad des Wassers. Über den Wert der elektrischen Leitfähigkeit lassen sich Aussagen über die Gesamtmineralisation des Wassers treffen. Mit der Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann bereits vor Ort eingeschätzt werden, ob es sich um eine einfache kalte Quelle oder ob es sich um ein höher mineralisiertes Wasser handelt und somit für Trink- oder Heilzwecke eingesetzt werden kann.

Da die elektrische Leitfähigkeit stark Temperatur abhängig ist, werden die Messungen auf 25°C bezogen, damit sie untereinander vergleichbar sind. Gemessen wird die elektrische Leitfähigkeit in $\mu\text{S}/\text{cm}$.

2.1.5. Sauerstoffgehalt

Die Bestimmung von Sauerstoff (O₂) erfolgte durch die elektrometrische Bestimmung mittels O₂-Elektrode.

Die Sauerstoffsonde wurde in die zu untersuchende Wasserprobe eingetaucht, leicht geschwenkt und der Wert mit Sauerstoffsättigung in mg/l und der Prozentwert notiert.

2.1.6. Redoxpotential

Das Redoxpotential beschreibt das Konzentrationsverhältnis von oxidierten und reduzierten Stoffen und somit die elektrochemischen Bedingungen im Wasser.

Hohes Potential herrscht im sauerstoffreichen Milieu, denn hier liegen viele oxidierende Verbindungen vor. Niedriges Potential weist auf Sauerstoffmangel hin, verbunden mit dem Auftreten reduzierender Verbindungen mit Fe, Mn und organischen Substanzen.

Die Redox-Elektrode wurde in die zu untersuchende Wasserprobe getaucht und der Wert abgelesen.

2.2. Auswertung der Feldparameter

Tabelle 4 gibt die vor Ort gemessenen Parameter wider.

Bezeichnung	Datum	LF (µS/cm)	T (°C)	pH	Schüttung (l/s)	Eh (mV)	O ₂ (mg/l)	O ₂ (%)
Hohenems Schwefelquelle	06.07.2016	522	17,2	7,3	0,15	-326	0,3	2,1
Schröcken, Schwefelquelle	07.07.2016	1168	9,1	7,4	0,04	-315	1,3	13,5
Sonntag, Schwefelbad Buchboden	05.07.2016	1301	11,1	8,1	0,20	-303	12,5	n.b.
Bad Rotenbrunnen, Eisenquelle	05.07.2016	1650	12,5	7,3	0,20	49	2,8	30,1

Tabelle 4: Auswertung der Feldparameter

2.3. Titration der Säurekapazität (Bestimmung des Hydrogencarbonats)

Wesentliche geohydrochemische Eigenschaften eines natürlichen Wassers werden durch seine Gehalte an Hydrogencarbonat und freier Kohlesäure bestimmt, die beide nach dem Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht voneinander abhängen. Um diesen Komplex chemisch zu erfassen, wird das Aufnahmevermögen (Kapazität) für Säuren oder Basen durch Titrations bis zu festgelegten pH-Werten bestimmt.

Die Säurekapazität bis pH 4,3 stellt die Säuremenge dar, die bis zum Umschlagpunkt des Indikators Methylorange (pH = 4,3) verbraucht wird (Vgl. HÖLTING 2005, Seite 184).

Folgende Formel wurde für die Berechnung des HCO₃ in mg/l herangezogen:

$$\text{HCO}_3 \text{ (mg/l)} = \text{HCl Zugabe (ml)} * \text{HCl Mol (0,05 molar)} / \text{Zugabe Probe (ml)} * \text{Molmasse HCO}_3 * 1000$$

Bezeichnung	1 Zugabe HCl (ml)	2 Zugabe HCl (ml)	3 Zugabe HCl (ml)	Mittel HCl(ml)	HCl Mol	Zugabe Probe(ml)	Molmasse HCO ₃ -	HCO ₃ - (mg/l)
Hohenems Schwefelquelle	5,5	5,4	5,5	5,5	0,1	50,0	61,0	333,4
Schröcken, Schwefelquelle	4,5	4,5	4,5	4,5	0,1	50,0	61,0	271,5
Sonntag, Schwefelbad Buchboden	5,5	5,5	5,6	5,5	0,1	50,0	61,0	336,8
Bad Rotenbrunnen, Eisenquelle	3,1	3,1	3,2	3,1	0,1	50,0	61,0	189,2

Tabelle 5: Titrations-Daten. Die Spalte ganz rechts zeigt den errechneten Wert des Hydrogencarbonats in mg/l.

Die Abbildung 3 stellt die Gesamtmineralisation in mg/l der Quellen dem Hydrogencarbonat in mg/l gegenüber.

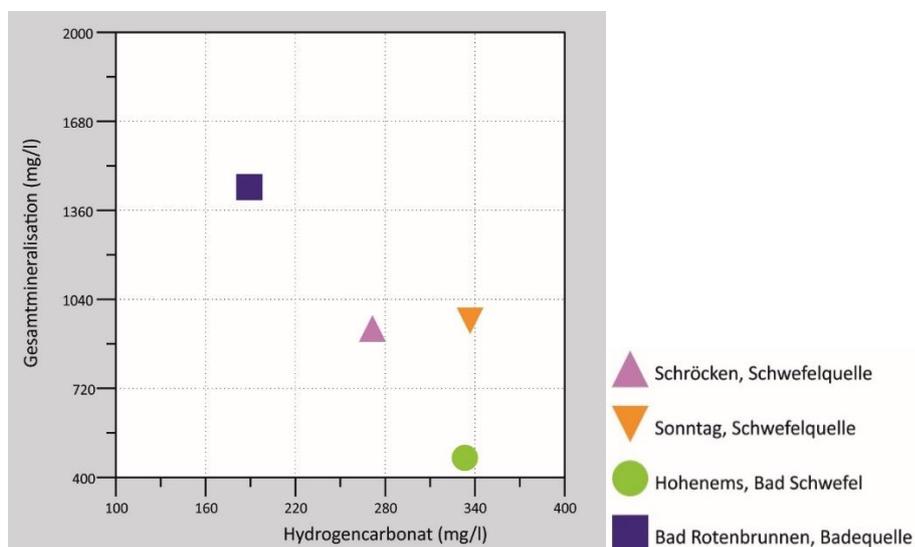


Abb. 3: Gesamtmineralisation und Hydrogencarbonat in mg/l gegenübergestellt.

2.4. Laboranalytik

2.4.1. Ionenchromatographie (IC)

Die Ionenchromatographie ist ein chromatographisches Trennverfahren, das zur Bestimmung der Anionen im Wasser (Fluorid, Chlorid, Nitrat, Sulfat) verwendet wird.

Bezeichnung	F [mg/l]	Cl [mg/l]	NO ₃ [mg/l]	SO ₄ [mg/l]
Hohenems Schwefelquelle	2,62	6,8	<0,50	13,2
Schröcken, Schwefelquelle	1,76	23,2	<0,50	392,2
Sonntag, Schwefelbad Buchboden	1,85	85,8	<0,50	263,3
Bad Rotenbrunnen, Eisenquelle	1,41	<0,50	<0,50	873,7

Tabelle 6: IC Daten (Auswahl)



Abb. 4: Das zur Messung verwendete Ionenaustauschchromatographie-System Dionex, ICS-2000, Ion-Chromatography-System. 25.7.2016; Foto: A. Michlits.

2.4.2. Massenspektrometrie (ICP-MS)

Die Probe wird in einer 5000-6000°C heißen Plasmafackel ionisiert und dann im Massenspektrometer analysiert (MARKL 2008, Seite 210).

Die ICP-MS findet vor allem zur Bestimmung der Kationen und in der Spurenanalytik ihren Einsatz.

Bezeichnung	Ca [mg/l]	Mg [mg/l]	Na [mg/l]	K [mg/l]	Sr [mg/l]	Fe [µg/l]	Al [µg/l]	As [µg/l]	Se [µg/l]
Hohenems	56,8	21,5	31,8	1,0	2,012	15	26,9	<0,1	4,9
Schröcken	132,3	54,7	49,8	3,6	4,378	20,2	20,4	0,6	22,8
Sonntag	68,6	18,7	183,5	4,6	1,949	37,5	67,1	4,5	4,8
Bad Rothenbrunn	288,3	78,9	3,2	0,6	8,939	423	103,8	3,0	<0,1

Tabelle 7: ICP-MS Daten (Auswahl)



Abb. 5: Das zur Messung verwendete ICP-MS-System Agilent Technologies, ICP-MS-7500-Series. 25.7.2016; Foto: A. Michlits.

3. Allgemeine Interpretation von hydrochemischen Analysen

3.1. Inhaltsstoffe des Wassers

Den Wasserinhaltsstoffen kommt eine besondere Bedeutung der Qualität eines Wassers zu. Die gelösten Bestandteile, ob Kationen oder Anionen, sind Teile des geochemischen Stoffkreislaufes, der ausgehend vom Stoffbestand der magmatischen Gesteine über die Verwitterung, die Bildung der Sedimentgesteine, die Zusammensetzung der terrestrischen Gewässer bis zur Ausbildung des Meerwassers reicht (MATTHESS, 1994).

Dabei sind vor allem die Lösungs-, Zersetzungs-, Hydratations- und Ionenaustauschvorgänge und die daraus resultierende Beweglichkeit von Elementen wichtig. Der pH-Wert und das Redoxpotential stellen hauptsächlich die relevanten Parameter zur Auflösung von Gesteinen und zum Ausfällen gelöster Bestandteile aus der Lösung dar. (Vgl. Kap.2.1.3. pH-Wert und 2.1.6. Redoxpotential)

Ein Überblick der wichtigsten Haupt-, Spuren- und Nebenbestandteile im Wasser wird in Tabelle 8 dargestellt.

Hauptbestandteile	Spuren- und Nebenbestandteile
Calcium	Lithium
Magnesium	Eisen
Natrium	Mangan
Kalium	Strontium
Chlorid	Selen
Bikarbonat	Bromid
Sulfat	Jod
Ammonium	Fluorid
Nitrat	Arsen
Nitrit	Uran

Tabelle 8: Übersicht der Wasserinhaltsstoffe (Auswahl)

Die häufigsten Kationen in der Hydrochemie sind Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium. Aber auch Ammonium, Nitrat und Nitrit sind von größerer Bedeutung. Zu den wichtigsten Spuren- und Nebenbestandteile der Kationen gehören Eisen, Lithium, Mangan, Strontium aber auch Selen, Uran, Rubidium

Zu den häufigsten Anionen zählen das Chlorid, das Hydrogenkarbonat und das Sulfat. Die Spuren- und Nebenbestandteile Bromid, Fluorid und Jodid sind für Mineralwasseranalysen ebenfalls wichtig.

Ausführliche Erläuterungen zu den Wasserinhaltsstoffen bei MATTHES 1994, ab Seite 293.

3.2. Ionenbilanz und Äquivalentanteile

Die Ionenbilanz ist eine rechnerische Summenbestimmung. Alle Ionen der Hauptbestandteile werden umgerechnet in Kationen- bzw. Anionen-Äquivalent-Anteile. Die Summe der positiven Ladungen sollte dabei näherungsweise der Summe der negativen Ladungen entsprechen, da Wasser elektrisch neutral ist.

$$\text{Ionenbilanzfehler} = (\text{Summe Kat} - \text{Summe An} / \text{Summe Kat} + \text{Summe An}) * 100$$

Die Ionenbilanz dient der Überprüfung der Messergebnisse. Ionenbilanzfehler bis 5% werden in der Regel als tolerabel angesehen.

Die Ionenbilanz in Tabellenform und die Äquivalentanteile im Tortendiagramm werden in Kap. 4.1. Einzelnen Quellen im Detail für jede Probenahme angegeben.

3.3. Klassifikation und Darstellungsmöglichkeiten von hydrochemischen Daten

Für die Darstellung von hydrochemischen Daten gibt es mehrere Möglichkeiten. Für diese Arbeit wurde das Piperdiagramm verwendet (Siehe Abb. 6).

Für die Darstellung wurde das hydrochemische Programm „AquaChem“ benutzt.

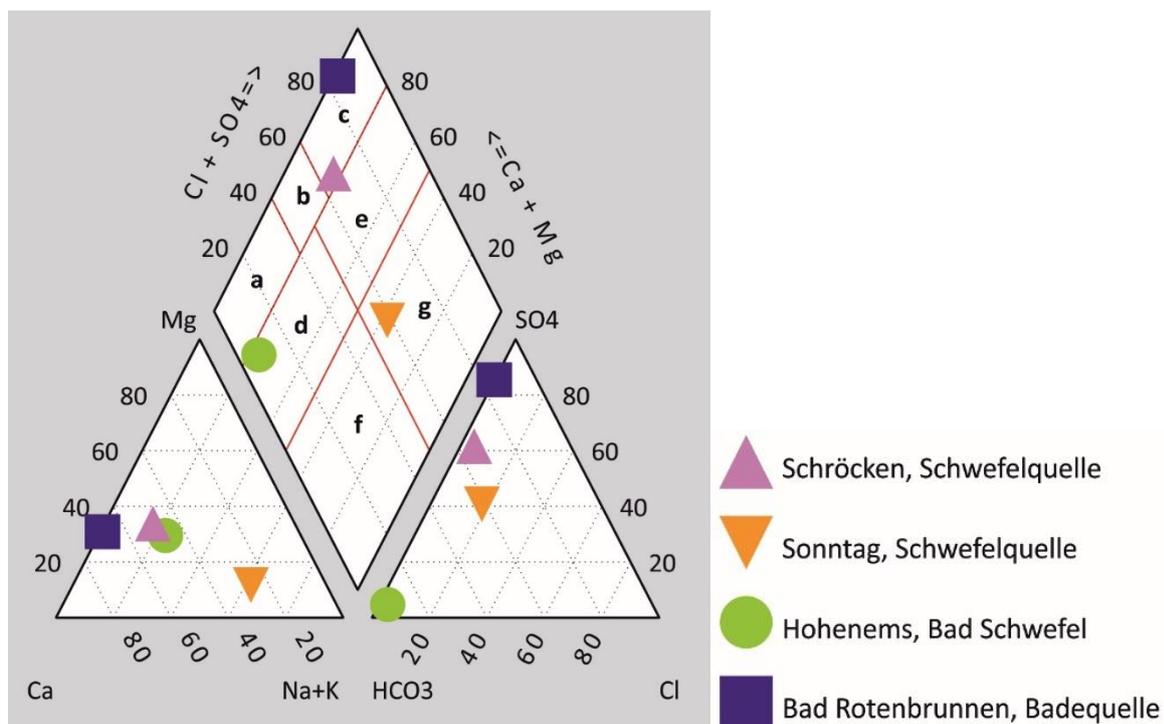
Das Piperdiagramm zeigt, welchem Wassertyp die Proben zuzuordnen sind. Um konkrete Aussagen treffen zu können, müssen die Wasserproben neben der Zuordnung des Wassertyps, auch der geologischen Lage zugeordnet werden.

3.4. Hydrochemische Gegenüberstellung der Quellen

Datum der Probenahme	06.07.2016	07.07.2016	05.07.2016	05.07.2016
Bezeichnung	Schwefelquelle Hohenems	Schwefelquelle Schröcken	Schwefelbad Sonntag	Bad Rotenbrunnen
Geolog. Zuordnung	Helvetikum / Säntis-Decke	Bajuvarikum / Allgäu-Decke	Bajuvarikum / Allgäu-Decke	Bajuvarikum / Lechtal-Decke
Stratigraphie	Mesozoikum	Mesozoikum	Mesozoikum	Mesozoikum
Lithologie	Seewer-Kalk mit Grünsandstein und Gaultsandstein	Mergel, Kalke	Mergel, toniger Kalk; Fleckenmergel	Hauptdolomit Raibler-Schichten?
Wassertypus	Ca-Mg-Na-HCO ₃	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄	Ca-Mg-SO ₄
Ges. Ionengehalt [mg/l]	469	934	965	1.445

Tabelle 9: Übersicht der beprobten Quellen

Piper Plot



Erdalkalische Wässer

- a) überwiegend hydrogencarbonatisch.
- b) hydrogencarbonatisch-sulfatisch.
- c) überwiegend sulfatisch.

Erdalkalische Wässer mit höherem Alkaligehalt

- d) überwiegend hydrogencarbonatisch.
- e) überwiegend sulfatisch / chloridisch.

Alkalische Wässer

- f) überwiegend (hydrogen-) carbonatisch.
- g) überwiegend sulfatisch-chloridisch/ chloridisch.

Abb. 6: Piperdiagramm der Mineralwässer in meq/l und Klassifizierung der Wässer nach Furtak und Langguth (1976)

Das Piperdiagramm gibt die graphische Darstellung der hydrochemischen Situation wider.

Mithilfe dieser Abbildung (Abb. 6) kann gezeigt werden, dass es zwischen den Wässern hydrochemische Unterschiede gibt.

Das Piperdiagramm (Abb. 6) und die Klassifizierung der Wässer nach Furtak und Langguth (1976) sowie Tabelle 9 zeigen welchem Wassertyp die Wasserproben zuzuordnen sind:

- Die Quelle in Hohenems (Helvetikum) kann als überwiegend hydrogencarbonatisch charakterisiert werden. Das Wasser ist vom Typ Ca-Mg-Na-HCO₃.
- Die Schwefelquelle in Schröcken kann als ein sulfatisches bzw. hydrogencarbonatisch-sulfatisches Wasser vom Typ Ca-Mg-SO₄-HCO₃ bezeichnet werden.
- Die Schwefelquelle in Sonntag ist ein überwiegend sulfatisch-chloridisches, alkalisches Wasser vom Typ Na-Ca-HCO₃-SO₄.
- Die Quelle in Bad Rotenbrunnen kann als überwiegend sulfatische Quelle aufgefasst werden. Es handelt sich um den Wassertyp Ca-Mg-SO₄ und weist die höchste Gesamtmineralisation der Messreihe auf.

4. Ergebnisse und Interpretation

4.1. Einzelne Quellen im Detail

4.1.1. Hohenems – Bad Schwefel



Abb. 7: Hohenems – Bad Schwefel. 06.07.2016. Foto: G.Hobiger.

Erste Hinweise über das ehemalige Schwefelbad stammen aus dem Jahr 1430. Um 1841 bestand ein Gasthaus mit einem daran anschließenden Badetrakt. In dieser Zeit wurde das Schwefelwasser erwärmt und anschließend für die Befüllung von Wannenbädern verwendet. Aus dem Jahr 1926 ist eine Modernisierung des Bades dokumentiert. (VOGT, 2001).

Die Schwefelquelle von Hohenems liegt im Helvetikum. Die subthermal temperierte Schwefelquelle befindet sich etwa 2 km nordöstlich von Hohenems in unmittelbarer Nähe zur Straße (L 190).

Die Quelle entspringt an der Grenze des Abtauchens der helvetischen Decken unter die Verlandungssedimente des Rheintales. Sie tritt aus Kalken aus, die der Seewen-Formation (Säntis-Decke) zuzuordnen sind (CZURDA, 1993c).

Sie weist eine akrotische Mineralisation und einen Ca-Mg-HCO₃-Typ auf. Frühere Messungen von ZÖTL & GOLDBRUNNER (1993) zeigen einen Sulfidgehalt von 10,66 mg/l und führen die Mineralisierung auf Pyrit (FeS₂) führenden Seewerkalk und Gault-Sandstein zurück.

Das Wasser vom Typ Ca-Mg-Na-HCO₃ weist einen Gesamt-Ionengehalt von 469 mg/l auf.

Das Redoxpotential weist mit einem Wert von -326 mV auf stark reduzierende Bedingungen hin. Die Leitfähigkeit mit dem gemessenen Wert von 522 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ist eher im unteren Bereich, im Vergleich zu den anderen Messungen, einzuordnen und weist einen niedrigeren Mineralisationsgrad des Wassers auf.

Die Quelle wurde im Jahr 1990 durch den Ausbau eines Parkplatzes verschüttet (CZURDA, 1993c). Heute ist die nicht genutzte Quelle allerdings wieder zugänglich.

Äquivalentanteile							
Kationen			Anionen				
Ion	Messwert			Ion	Messwert		
	mg/l	meq/l	eq%		mg/l	meq/l	eq%
Ca ²⁺	56,77	2,83	46,74	HCO ₃ ⁻	333,36	5,46	90,0
Mg ²⁺	21,45	1,77	29,13	Cl ⁻	6,77	0,19	3,1
Na ⁺	31,84	1,39	22,85	SO ₄ ²⁻	13,23	0,28	4,5
K ⁺	0,99	0,03	0,42	NO ₃ ⁻	<0,50	0,00	0,0
Sr ²⁺	2,01	0,05	0,76	NO ₂ ⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Ba ²⁺	0,097	0,00	0,0	o- PO ₄ ³⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Li ⁺	0,029	0,00	0,07	S ²⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Rb ⁺	0,001	0,00	0,00	F ⁻	2,62	0,14	2,3
Cs ⁺	< 0,0001	0,00	0,00	Σ	355,97	6,1	100,0
NH ₄ ⁺	n.b.	n.b.	n.b.				
Fe ²⁺	0,015	0,00	0,0				
Mn ²⁺	0,0031	0,00	0,0				
Σ	113,22	6,1	100,0				

Tabelle 10: Äquivalentanteile und Ionenbilanz, Hohenems

Ionenbilanz			
Σ Kationen (meq/l)	6,06	-0,1	%
Σ Anionen (meq/l)	6,07		

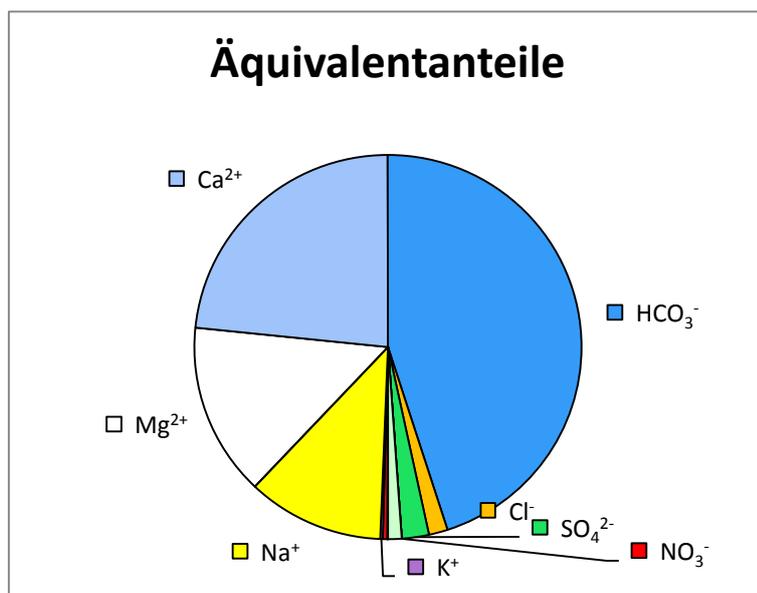


Abb. 8: Äquivalentanteile Hohenems

4.1.2. Schröcken – Schwefelquelle



Abb. 9: Schwefelquelle von Schröcken. 07.07.2016. Foto: G.Hobiger.

Die Schwefelquelle von Schröcken liegt in der Allgäu-Decke, einer Teildecke der Nördlichen Kalkalpen. Beim Quellaustritt sind dunkler Fleckenmergel und Fleckenkalk der Allgäu-Formation anstehend.

Das Redoxpotential weist mit einem Wert von -315 mV ebenfalls auf stark reduzierende Bedingungen hin. Die Leitfähigkeit mit 1168 $\mu\text{S}/\text{cm}$ weist auf einen hohen Mineralisationsgrad des Wassers hin.

Das Wasser vom Typ Ca-Mg-SO₄-HCO₃ weist einen Gesamt-Ionengehalt von 934 mg/l auf.

Der Sulfatgehalt mit $392,23$ mg/l entspricht $61,1$ eq.%. Dies könnte auf einen Kontakt zu Gipsen deuten.

Ein erhöhter Gehalt an Strontium mit $4,3$ mg/l, Fluorid mit $1,76$ mg/l und Selen mit einer Konzentration von $22,8$ $\mu\text{g}/\text{l}$ sind erwähnenswert.

Ein hoher Gehalt von Sulfid ist aufgrund des intensiven Geruchs und der milchigen Farbe anzunehmen, wurde jedoch vor Ort aufgrund eines technischen Defektes des Photometers leider nicht gemessen.

Äquivalentanteile							
Kationen				Anionen			
Ion	Messwert			Ion	Messwert		
	mg/l	meq/l	eq%		mg/l	meq/l	eq%
Ca ²⁺	132,32	6,60	48,97	HCO ₃ ⁻	271,52	4,45	33,3
Mg ²⁺	54,74	4,50	33,40	Cl ⁻	23,19	0,65	4,9
Na ⁺	49,78	2,17	16,06	SO ₄ ²⁻	392,23	8,17	61,1
K ⁺	3,55	0,09	0,67	NO ₃ ⁻	<0,50	0,00	0,0
Sr ²⁺	4,38	0,10	0,74	NO ₂ ⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Ba ²⁺	0,030	0,00	0,0	o-PO ₄ ³⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Li ⁺	0,130	0,02	0,14	S ²⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Rb ⁺	0,002	0,00	0,00	F ⁻	1,76	0,09	0,7
Cs ⁺	< 0,0001	0,00	0,00	Σ	688,70	13,4	100,0
NH ₄ ⁺	n.b.	n.b.	n.b.				
Fe ²⁺	0,020	0,00	0,0				
Mn ²⁺	0,0089	0,00	0,0				
Σ	244,95	13,5	100,0				

Tabelle 11: Äquivalentanteile und Ionenbilanz, Schröcken

Ionenbilanz			
Σ Kationen (meq/l)	13,48	0,9	%
Σ Anionen (meq/l)	13,36		

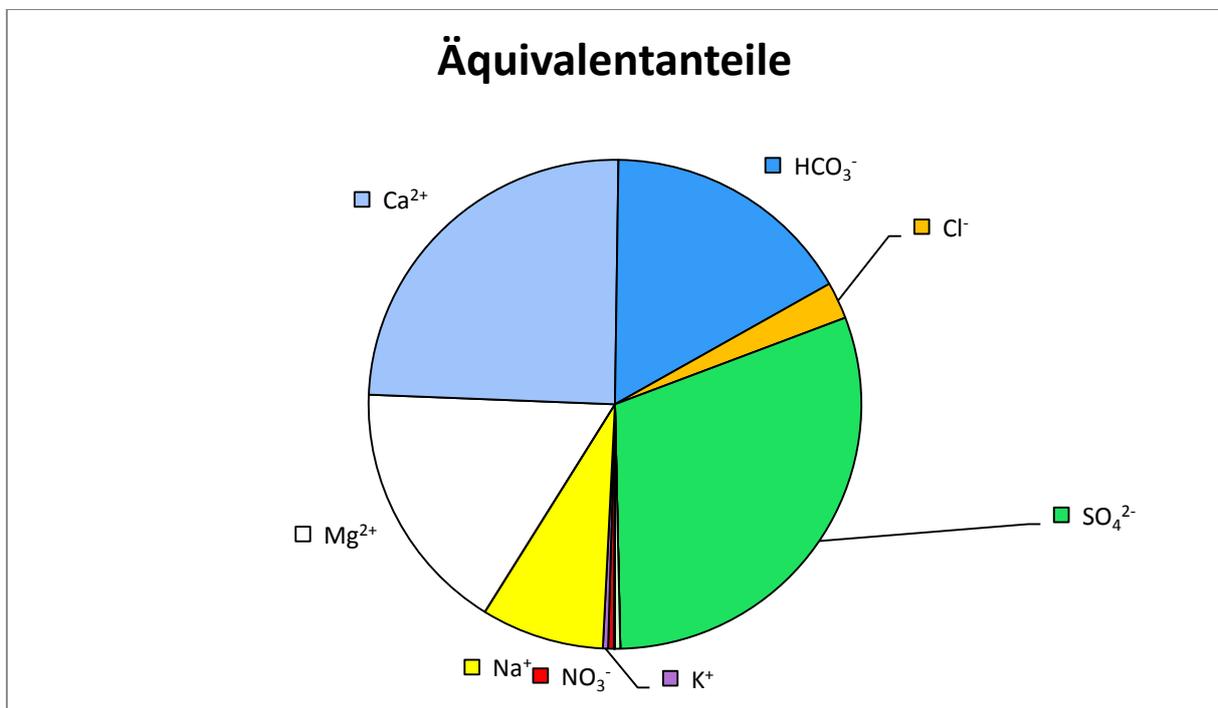


Abb. 10: Äquivalentanteile Schröcken

4.1.3. Sonntag – Schwefelquelle, Buchboden



Abb. 11: Sonntag – Schwefelquelle, Buchboden. Der sogenannte Lutzschwefelbrunnen kann von der Öffentlichkeit zum Baden genutzt werden. 05.07.2016. Foto: G.Hobiger.

Die Schwefelquelle Buchboden bei Sonntag in 920 m Seehöhe entspringt aus einer Felsspalte der Allgäu-Formation auf der Südseite des Tales. Sie gilt als eine der stärksten Schwefelquellen Österreichs.

Das Redoxpotential zeigt mit einem Wert von -303 mV stark reduzierende Bedingungen. Auch die Leitfähigkeit von 1301 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und der pH-Wert von 8,13 zeigen erhöhte Werte.

Äquivalentanteile							
Kationen				Anionen			
Ion	Messwert			Ion	Messwert		
	mg/l	meq/l	eq%		mg/l	meq/l	eq%
Ca ²⁺	68,60	3,42	26,04	HCO ₃ ⁻	336,81	5,52	40,8
Mg ²⁺	18,73	1,54	11,72	Cl ⁻	85,76	2,42	17,9
Na ⁺	183,49	7,98	60,71	SO ₄ ²⁻	263,27	5,48	40,5
K ⁺	4,60	0,12	0,90	NO ₃ ⁻	<0,50	0,00	0,0
Sr ²⁺	1,95	0,04	0,34	NO ₂ ⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Ba ²⁺	0,037	0,00	0,0	O-PO ₄ ³⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Li ⁺	0,246	0,04	0,27	S ²⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Rb ⁺	0,003	0,00	0,00	F ⁻	1,85	0,10	0,7
Cs ⁺	< 0,0001	0,00	0,00	Σ	687,69	13,5	100,0
NH ₄ ⁺	n.b.	n.b.	n.b.				
Fe ²⁺	0,037	0,00	0,0				
Mn ²⁺	0,0161	0,00	0,0				
Σ	277,71	13,1	100,0				

Tabelle 12: Äquivalentanteile und Ionenbilanz, Sonntag bei Buchboden

Ionenbilanz			
Σ Kationen (meq/l)	13,15	-2,8	%
Σ Anionen (meq/l)	13,52		

Das Wasser vom Typ Na-Ca-HCO₃-SO₄ weist einen Gesamt-Ionengehalt von 965 mg/l auf.

Natrium mit 183,5 mg/l entspricht 60,7 eq.%. Chlorid mit 85,76 mg/l entspricht 17,9 eq.% und ist somit deutlich weniger vorhanden. Daher kann hier nicht von einem salinarem Wasser ausgegangen werden.

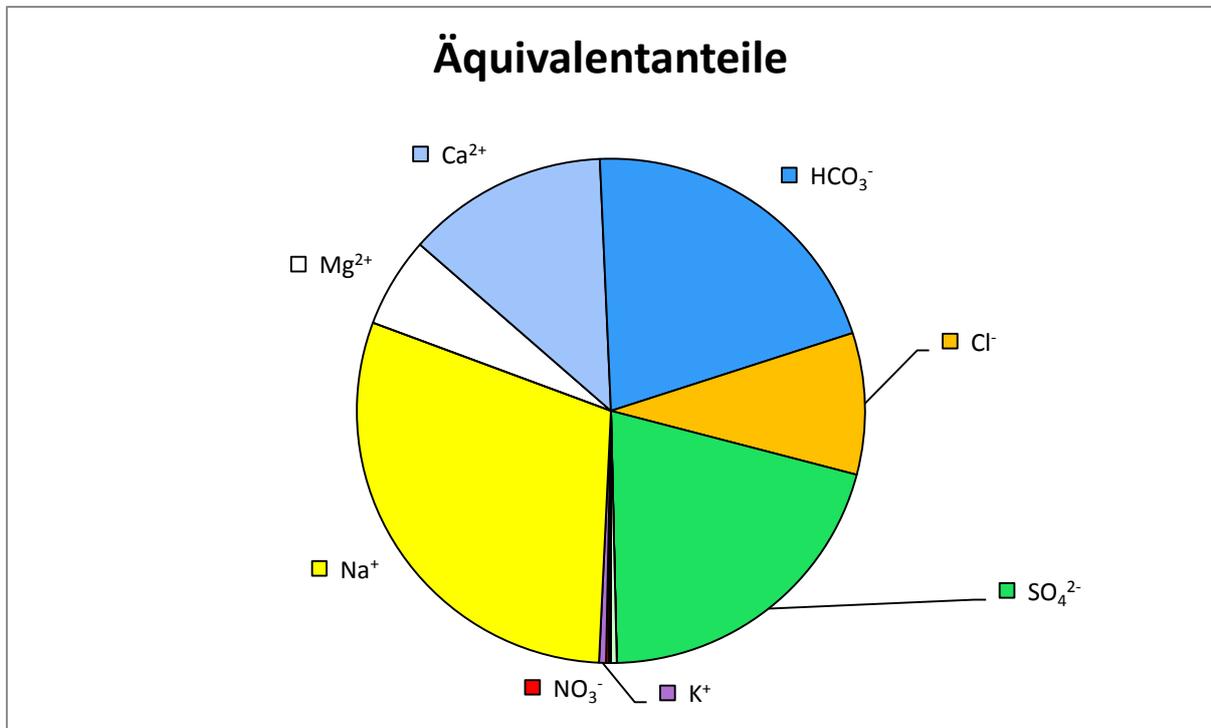


Abb. 12: Äquivalentanteile Sonntag

4.1.4. Bad Rotenbrunnen – Badequelle



Abb. 13: Der Austritt der Quelle in Bad Rothenbrunnen. Charakteristisch die rötliche Farbe. 05.07.2016. Foto: G.Hobiger.

Die Eisenquelle von Bad Rotenbrunnen befindet sich im Bajuvarikum der Nördlichen Kalkalpen und liegt in einem Seitental des Großen Walsertals. Die Quelle tritt im Geröll wenige Meter über dem Bachniveau zu Tage und zeigt aufgrund seines Eisengehalts rote Ausfällungen. Der zweiwertige Eisengehalt beträgt beim Austritt trotz der intensiven Ausfällungen nur 0,42 mg/l.

Das Redoxpotential liegt mit 49 mV im positiven Bereich, eine Sauerstoffaufnahme im Geröll vor dem Austritt ist anzunehmen.

Beim Wasser vom Typ Ca-Mg-SO₄ wurde ein Gesamt-Ionengehalt von 1445 mg/l gemessen. Frühere Messungen ergaben ähnliche Werte.

Der hohe Sulfatgehalt deutet auf einen Kontakt zu Gipsen hin. So vermuten ZÖTL & GOLDBRUNNER (1993) die gipsführende Raibler-Schichten (Raibl-Formation, Karnium) im Untergrund. Der auffallend hohe Strontiumgehalt von 8,9 mg/l hängt wohl mit den gipsführenden Raibler Schichten zusammen. Das gleiche gilt für den hohen Fluorgehalt. (Vgl. GOLDBRUNNER, 1993, Seite 114).

Anmerkung: Der Quellaustritt von Bad Rotenbrunnen wurde im September 2016 nach einem Murenabgang verschüttet und ist momentan nicht frei zugänglich.

Äquivalentanteile							
Kationen				Anionen			
Ion	Messwert			Ion	Messwert		
	mg/l	meq/l	eq%		mg/l	meq/l	eq%
Ca ²⁺	288,28	14,39	67,69	HCO ₃ ⁻	189,15	3,10	14,5
Mg ²⁺	78,90	6,49	30,55	Cl ⁻	<0,50	0,00	0,0
Na ⁺	3,19	0,14	0,65	SO ₄ ²⁻	873,65	18,19	85,1
K ⁺	0,62	0,02	0,07	NO ₃ ⁻	<0,50	0,00	0,0
Sr ²⁺	8,94	0,20	0,96	NO ₂ ⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Ba ²⁺	0,014	0,00	0,0	o-PO ₄ ³⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Li ⁺	0,009	0,00	0,01	S ²⁻	n.b.	n.b.	n.b.
Rb ⁺	0,001	0,00	0,00	F ⁻	1,41	0,07	0,3
Cs ⁺	< 0,0001	0,00	0,00	Σ	1064,21	21,4	100,0
NH ₄ ⁺	n.b.	n.b.	n.b.				
Fe ²⁺	0,423	0,02	0,1				
Mn ²⁺	0,0071	0,00	0,0				
Σ	380,39	21,3	100,0				

Ionenbilanz			
Σ Kationen (meq/l)	21,25	-0,5	%
Σ Anionen (meq/l)	21,36		

Tabelle 13: Äquivalentanteile und Ionenbilanz, Bad Rothenbrunnen

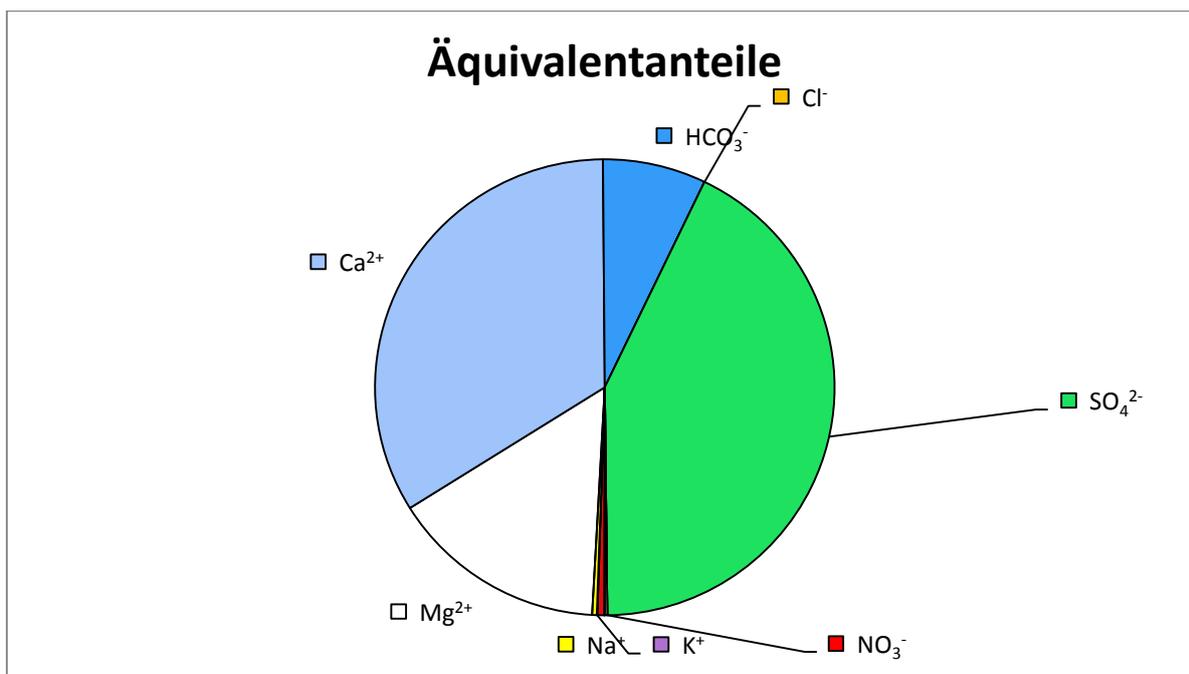


Abb. 14: Äquivalentanteile Bad Rothenbrunnen

4.2. Zusammenstellung der Ergebnisse

Datum der Probenahme	06.07.2016	07.07.2016	05.07.2016	05.07.2016
Bezeichnung	Schwefelquelle Hohenems	Schwefelquelle Schröcken	Schwefelbad Sonntag	Bad Rotenbrunnen
Geolog. Zuordnung	Helvetikum / Säntis-Decke	Bajuvarikum / Allgäu-Decke	Bajuvarikum / Allgäu-Decke	Bajuvarikum / Lechtal-Decke
Stratigraphie	Mesozoikum	Mesozoikum	Mesozoikum	Mesozoikum
Lithologie	Seewer-Kalk mit Grünsandstein und Gaultsandstein	Mergel, Kalke	Mergel, toniger Kalk; Fleckenmergel	Hauptdolomit Raibler-Schichten?
Wassertypus	Ca-Mg-Na-HCO ₃	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄	Ca-Mg-SO ₄
Quellentyp	gefasste Quelle	gefasste Quelle	gefasste Quelle	gefasste Quelle
Ges. Ionengehalt [mg/l]	469	934	965	1.445
Schüttung [l/s]	0,2	0,04	0,2	0,2
Temperatur [°C]	17,2	9,1	11,1	12,5
LF [µS/cm]	522	1.168	1.301	1.650
pH	7,34	7,35	8,13	7,29
Redoxpotential [mV]	-326	-315	-303	49
O ₂ [mg/l]	0,3	1,25	12,5	2,8
O ₂ (%)	2,1	13,5	n.b.	30,1
GH [°dH]	12,9	31,1	13,9	58,5
KH [°dH]	15,3	12,5	15,5	8,7

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse 1

Datum der Probenahme	06.07.2016	07.07.2016	05.07.2016	05.07.2016
Bezeichnung	Schwefelquelle Hohenems	Schwefelquelle Schröcken	Schwefelbad Sonntag	Bad Rotenbrunnen
Wassertypus	Ca-Mg-Na-HCO ₃	Ca-Mg-SO ₄ -HCO ₃	Na-Ca-HCO ₃ -SO ₄	Ca-Mg-SO ₄
Ges. Ionengehalt [mg/l]	469	934	965	1.445
Kationen				
Ca [mg/l]	56,8	132,3	68,6	288,3
Mg [mg/l]	21,5	54,7	18,7	78,9
Na [mg/l]	31,8	49,8	183,5	3,2
K [mg/l]	1,0	3,6	4,6	0,6
Al [mg/l]	0,0269	0,0204	0,0671	0,1038
As [mg/l]	< 0,0001	0,0006	0,0045	0,003
Ba [mg/l]	0,0969	0,0296	0,0371	0,014
Cd [mg/l]	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Co [mg/l]	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	0,0003
Cr [mg/l]	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003
Cs [mg/l]	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Cu [mg/l]	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Fe 2+ [mg/l]	0,015	0,02	0,037	0,423
Li [mg/l]	0,029	0,13	0,2455	0,009
Mn [mg/l]	0,0031	0,0089	0,0161	0,0071
Mo [mg/l]	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001
Ni [mg/l]	0,0001	0,0002	0,0002	0,001
Pb [mg/l]	< 0,0001	0,0001	0,0001	0,0008
Rb [mg/l]	0,0011	0,0024	0,0032	0,0005
Se [mg/l]	0,0049	0,0228	0,0048	< 0,0001
Sr [mg/l]	2,0117	4,3776	1,9491	8,939
U [mg/l]	< 0,0001	0,0001	0,0001	0,0009
V [mg/l]	< 0,0001	< 0,0001	0,0001	0,0002
Zn [mg/l]	0,0016	0,0025	0,0018	0,0027
Anionen				
HCO ₃ [mg/l]	333,36	271,5	336,8	189,15
Cl [mg/l]	6,8	23,2	85,8	< 0,50
SO ₄ [mg/l]	13,2	392,2	263,3	873,7
F [mg/l]	2,62	1,76	1,85	1,41
NO ₃ [mg/l]	< 0,50	< 0,50	< 0,50	< 0,50

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse 2

5. Conclusio

Gegenstand der Arbeit war die Bestimmung und Beschreibung von ausgewählten Mineral- und Heilwässern in Vorarlberg. Die vier in dieser Arbeit näher beschriebenen Quellen in Vorarlberg waren von besonderer Bedeutung und können als Grundlage für weitere Untersuchungen angesehen werden.

Die Schwefelquelle von Hohenems liegt als einzige der ausgewählten Quellen in der geologischen Zone des Helvetikums. Die anderen 3 Probenahmestandorte liegen im Bereich der Nördlichen Kalkalpen. Frühere Messungen in Hohenems und Bad Rotenbrunnen sind den aktuellen Messungen ähnlich. Zu Schröcken und Sonntag liegen keine früheren Publikationen vor.

Das Wasser der Schwefelquelle von Hohenems im Helvetikum zeichnet sich durch geringere Leitfähigkeit (etwa 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und Ionengehalt ($<500 \text{ mg}/\text{l}$), geringe Strontium-Werte und höhere Fluorid-Werte aus. Die Wässer aus den Kalkalpen zeigen dagegen sulfatischen Charakter, höhere Leitfähigkeit (von 900 bis 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$), meist höhere Strontium-Gehalte und geringere Fluorid-Gehalte.

Die Quelle in Hohenems im Helvetikum kann als überwiegend hydrogencarbonatisch mit niedrigerer Leitfähigkeit von den Quellen im Kalkalpin als überwiegend sulfatisch mit deutlich höheren Leitfähigkeiten unterschieden werden.

6. Ausblick

Fragestellungen, die Gegenstand zukünftiger und teils laufender Untersuchungen an ausgewählten Heilvorkommen in Vorarlberg an der Geologischen Bundesanstalt sind die Ultraspurenanalyse, Sulfid-Bestimmung, Deuterium, Schwefel-34 und Sauerstoff-18.

Die Ultraspurenanalyse und die Sulfid-Bestimmung werden derzeit an der Geologischen Bundesanstalt in Zusammenarbeit mit dem Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Lebensministerium) und der Universität für Bodenkultur in Wien durchgeführt.

7. Danksagung

Vielen Dank für die freundliche Unterstützung:

Prof. Dr. Michael Wagreich

Daniel Elster, MMSc

Dr. Gerhard Hobiger

Mag. Rudolf Berka

Dr. Gerhard Schubert

8. Literaturverzeichnis

CONRAD, V., K. DIEM, J. KNETT, H.H. MEYER & S. STOCKMAYER (1928): Österreichisches Bäderbuch. Offizielles Handbuch der Mineralquellen, Kurorte und Kuranstalten Österreichs.- 330 S., 1 Kte., Volksgesundheitsanstalt im Bundesministerium für soziale Verwaltung, Wien (Österreichische Staatsdruckerei).

CZURDA, K. (1993c): Die Heilwässer Vorarlbergs. - In: ZÖTL, J. & GOLDBRUNNER, J.E. (1993): Die Mineral- und Heilwässer Österreichs: Geologische Grundlagen und Spurenelemente, Wien (Springer)

FRIEBE, G. J. (2007): Vorarlberg. Geologie der österreichischen Bundesländer. Wien, 2007.

FURTAK & LANGGUTH (1976):

GOLDBRUNNER, J.E. & ZÖTL, J. & (1993): Die Mineral- und Heilwässer Österreichs. Geologische Grundlagen und Spurenelemente. – 324 S., Wien.

HÖLTING, B. (2005): Hydrogeologie. – 326 S., Spektrum Akademischer Verlag, München.

JACOBESHAGEN, V. (1965): Die Allgäu-Schichten (Jura-Fleckenmergel) zwischen Wettersteingebirge und Rhein. Jb. Geol. B. A., Band 108, S. 1 – 114, Wien.

MARKL, G. (2008): Minerale und Gesteine. – 610 S., Spektrum Akademischer Verlag.

MATTHES, G. (1994): Die Beschaffenheit des Grundwassers. – Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 2. 3. Auflage, Gebrüder Bornträger Berlin-Stuttgart.

SCHEMINZKY, F. & W. WEISS (1959): Amtliches Österreichisches Bäderbuch. Bundesministerium für soziale Verwaltung – 272 S., Wien.

SCHUSTER, R., DAURER, A., KRENMAYR, H.G., LINNER, M., MANDL, G.W., PESTAL, G. & REITNER, J.M. (2015): Rocky Austria: Geologie von Österreich - kurz und bunt. - 4. Auflage, 80 S., Geologische Bundesanstalt, Wien.

VOGT, W. (2001): Alte Heilbäder in Vorarlberg. – 121 S., Feldkirch.

ZETINIGG, H. (1993): Die Mineral- und Thermalquellen der Steiermark. – 367 S., Steiermärkisches Landesmuseum Joanneum, Graz.

ZETINIGG, H. (2006): Was ist Mineralwasser? Von der Wandlung eines Begriffes. – IN: Wasserland Steiermark 1-2006, Graz.

Weiterführende Literatur

APPELO, C. A. J. & POSTMA, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution (2nd edition). Amsterdam: A. A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands a member of Taylor & Francis Group plc.

BM FÜR GESUNDHEIT UND UMWELTSCHUTZ (1975, Hrsg.): Österreichisches Heilbäder- und Kurortebuch. – Wien (Bohmann Verlag).

CARLÈ, W.: Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa. - XXIV, 643 S., 14 Abb., 15 Karten in bes. Mappe, Wiss. Verl. Ges.m.b.H., Stuttgart 1975.

COLINS, E., NIEDERBACHER, P. & SAUER, R. (1990): Kohlenwasserstoffexploration in Vorarlberg. Ergebnisse der Bohrung Vorarlberger-Au 1 - Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft, 82, 91-104, Wien.

DEETJEN, P., R. GÜNTHER & W. MARKTL (1985): Handbuch der natürlichen Heilmittel Österreichs. - 224 S., Abb., Tab., BMf. Gesundheit und Umweltschutz, Wien (Bohmann Verlag).

KAHLER, F. (1978): Die natürlichen Heilvorkommen Kärntens. Raumordnung in Kärnten, 10, Klagenfurt.

KUNTSCHEK, H. (1986): Höhlen, Bergwerke, Heilquellen in Tirol und Vorarlberg. - Berwang (Steiger Verlag).

KÜPPER H. & WIESSBÖCK I. (1966): Erläuterungen und Index zur Übersichtskarte der Mineral- und Heilquellen in Österreich, 1 : 500.000, 101 S., 1 Karte, Geol. Bds.-Anst. u. österr. Ges. f. Raumforschung und Raumplanung, Wien.

LORENZ Reinhold (1953): Der Österreichische Heilquellenkataster. Kurzgefaßte Übersicht. 48 Seiten, Brüder Hollinek, Wien.

MARKTL, W.: Mineralwässer und Heilwässer in Österreich. - Österr. Wasserwirtschaft, Jg. 38, H. 3/4, 75-79, Wien 1986.

MICHEL, G. (1997): Mineral- und Thermalwässer – Allgemeine Balneologie. –Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 7., Gebrüder Bornträger Berlin-Stuttgart, 1997.

OBERHAUSER, R. (1998): Erläuterungen zur geologisch-tektonischen Übersichtskarte von Vorarlberg 1:200 000. Wien, 1998.

WIESSBÖCK, I. (1966): Übersichtskarte der Mineral- und Heilquellen in Österreich, 1 : 500.000. - Geol. B.-A., Wien.

WISOTZKY, F. (2011): Angewandte Grundwasserschemie, Hydrogeologie und hydrochemische Modellierung. - 449 S., Berlin (Springer).

Aktuelle GBA-Publikationen zum Thema

BERKA, R., KATZLBERGER, C., PHILIPPITSCH, R., SCHUBERT, G., KORNER, M., LANDSTETTER, C., MOTSCHKA, K., PIRKL, H., GRATH, J.; DRAXLER, A. & HÖRHAN, T. (2014): Erläuterungen zur Geologischen Themenkarte Radionuklide in Grundwässern, Gesteinen und Bachsedimenten Österreichs 1:500.000. - 109 S., Geologische Bundesanstalt, Wien.

ELSTER, D., GOLDBRUNNER, J., WESSELY, G., NIEDERBACHER, P., SCHUBERT, G., BERKA, R., PHILIPPITSCH, R. & HÖRHAN, T. (2016): Erläuterungen zur Geologischen Themenkarte Thermalwässer in Österreich 1:500.000. - 296 S., Geologische Bundesanstalt, Wien, 2016.

SCHUBERT, G. (Red.): Trinkbare Tiefengrundwässer in Österreich. - Abhandlungen der Geologischen Bundesanstalt, 64, 71-141, Wien, 2015.

9. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Die ausgewählten Quellen

Tabelle 2: Bisherige Erkenntnisse und Grenzwerte nach der Trinkwasserverordnung (TWV)

Tabelle 3: Geologische Zuordnung der ausgewählten Quellen

Tabelle 4: Auswertung der Feldparameter

Tabelle 5: Titrations-Daten. Die Spalte ganz rechts zeigt den errechneten Wert des Hydrogencarbonats in mg/l.

Tabelle 6: IC Daten

Tabelle 7: ICP-MS Daten (Auswahl)

Tabelle 8: Übersicht der Wasserinhaltsstoffe

Tabelle 9: Übersicht der beprobten Quellen

Tabelle 10: Äquivalentanteile und Ionenbilanz: Hohenems

Tabelle 11: Äquivalentanteile und Ionenbilanz: Schröcken

Tabelle 12: Äquivalentanteile und Ionenbilanz: Sonntag, Buchboden

Tabelle 13: Äquivalentanteile und Ionenbilanz: Bad Rothenbrunnen

Tabelle 14: Zusammenfassung der Ergebnisse 1

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse 2

10. Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Geologische Übersicht und die Lage der ausgewählten Quellen.
Kartengrundlage: FRIEBE, G. J. (2007): Vorarlberg. Geologie der österreichischen Bundesländer. Seite 10. Bearbeitet von A.Michlits, Sept. 2016.

Abb. 2: Geologisch-stratigraphische Übersicht und die Lage der ausgewählten Quellen.
Kartengrundlage: GOLDBRUNNER, J.E. & ZÖTL, J. (1993): Die Mineral- und Heilwässer Österreichs. Seite 112. Bearbeitet von A.Michlits, Sept. 2016.

Abb. 3: Gesamtmineralisation und Hydrogencarbonat in mg/l gegenübergestellt.

Abb. 4: Das zur Messung verwendete Ionenaustauschchromatographie-System Dionex, ICS-2000, Ion-Chromatography-System. 25.7.2016; Foto: A. Michlits.

Abb. 5: Das zur Messung verwendete ICP-MS-System Agilent Technologies, ICP-MS-7500-Series. 25.7.2016; Foto: A. Michlits.

Abb. 6: Piperdiagramm der Mineralwässer in meq/l und Klassifizierung der Wässer nach Furtak und Langguth (1976)

Abb. 7: Hohenems – Bad Schwefel. 06.07.2016. Foto: G.Hobiger.

Abb. 8: Äquivalentanteile Hohenems

Abb. 9: Schwefelquelle von Schröcken. 07.07.2016. Foto: G.Hobiger.

Abb. 10: Äquivalentanteile Schröcken

Abb. 11: Sonntag – Schwefelquelle, Buchboden. Der sogenannte Lutzschwefelbrunnen kann von der Öffentlichkeit zum Baden genutzt werden. 05.07.2016. Foto: G.Hobiger.

Abb. 12: Äquivalentanteile Sonntag

Abb. 13: Der Austritt der Quelle in Bad Rotenbrunnen. Charakteristisch die rötliche Farbe. 05.07.2016. Foto: G.Hobiger.

Abb. 14: Äquivalentanteile Bad Rotenbrunnen