

ÜBER DIE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG EINIGER IM KARAWANKEN- TUNNEL ERBOHRTEN WÄSSER

VON

C. v. JOHN.

VORGELEGT IN DER SITZUNG VOM 11. MAI 1905.

Während des Stollenvortriebes in der Südhälfte des Karawankentunnels wurden im Herbste 1904 innerhalb des dritten und im Beginne des vierten Kilometers an mehreren Stellen Wasserzuflüsse erschlossen, welche teils durch einen auffallenden salzigen Geschmack, teils durch Entbindung übelriechender Gase eine abnorme chemische Zusammensetzung verrieten. Die k. k. Tunnelbauabteilung in Birnbaum hat nicht verabsäumt, von diesen Wässern an den hiezu geeigneten Stellen Proben zu entnehmen, welche ich über Anregung des Herrn Bergrates F. Teller einer näheren chemischen Untersuchung unterzogen habe. Es lagen mir im ganzen fünf Proben vor, über deren Herkunft mir Bergrat Teller vornehmlich auf Grund von Beobachtungen des mit der geologischen Aufnahme der Tunnelaufschlüsse betrauten Kommissärs der k. k. Tunnelabteilung, Herrn Ingenieurs Gottfried Köthe, die nachfolgenden Daten zur Verfügung gestellt hat.

»Die mit I bis V numerierten Wasserproben lassen sich zunächst nach der Beschaffenheit des Gesteins, dem sie entnommen wurden, in zwei Gruppen ordnen. Nr. I bis III entstammen dem Schichtenverbande des Obercarbons, welcher in der Südhälfte des Karawankentunnels in einer Ausdehnung von nahezu 2000 *m* durchörtert werden mußte; Nr. IV und V beziehen sich dagegen auf Wasserzuflüsse, welche erst nach Durchquerung dieser mächtigen carbonischen Schichtenserie in den Gips und Anhydrit führenden Schiefern und Kalken der unteren Trias erschlossen worden sind. Nr. I bis III würde man nach dem ersten allgemeinen Eindruck als Kochsalzquellen, Nr. IV bis V als Schwefelwasserstoff führende Gipswässer bezeichnet haben.«

»Die mit Nr. I bezeichnete Wasserprobe wurde im Firststollen, 2565 *m* vom Tunneleingang entfernt, geschöpft. Nachdem sich schon bei Stollenmeter 2545 salzig schmeckende Tropfwässer gezeigt hatten, wurde bei 2562 *m* im Sohlstollen eine Quelle von 0.1 Sekundenliter angefahren, welche als Abdampfdruckstand Salzinkrustationen ergab. Als später der allmählich nachrückende Firststollen bei 2565 *m* anlangte, traten dieselben salzigen Wässer mit einer Ergiebigkeit von 0.5 Sekundenliter zutage, gleichzeitig versiegte aber der Wasseraustritt im Sohlstollen. Zwei Monate nach der Erschließung versiegte auch die Salzquelle im Firststollen, welcher das der Analyse zugrunde liegende Wasser entnommen

wurde. Die Austrittsstelle für Nr. I liegt in stark gefaltetem, druckreichem Gebirge, einem lebhaften Wechsel von Kohlenschiefern und Sandsteinen mit dünnen Zwischenlagen von Kohlenkalk.«

»Nr. II stammt aus einer ebenfalls durch salzigen Geschmack ausgezeichneten Quelle, welche am 15. Juli 1904 im Sohlstollen 2734·5 *m* vom Tunneleingang erschlossen wurde. Der Wasserzufluß ergab anfangs zwei Sekundenliter, versiegte jedoch schon nach zwei Tagen. Mit dem Wasser strömte Methangas aus. Das Ursprungsgebirge bildet wieder die Schiefertone des Obercarbons mit Schnüren und Linsen von bituminösem Kalkstein.«

»Nr. III bezieht sich auf eine Quelle von 0·5 Sekundenliter, welche am 26. September 1904 im Firststollen bei 2805 *m* angefahren wurde. Man befand sich hier nahe der Grenze eines steil aufgerichteten Komplexes von Schiefern und Sandsteinen mit vereinzelt Kalkbänken gegen eine mächtigere Einlagerung von schwarzem Fusulinenkalk. Die Ergiebigkeit der Quelle nahm rasch ab; im Januar 1905 war in der Austrittsregion nur noch Tropfregen bemerkbar. Der Quellaustritt bei 2805 *m* war wieder von Methangasausströmungen begleitet, außerdem machte sich aber hier das erste Mal das Vorhandensein von Schwefelwasserstoff bemerkbar, von welchem Spuren noch beim Öffnen der Flasche mit der betreffenden Wasserprobe beobachtet werden konnten.«

»Die unter Nr. IV und V analysierten Wässer stammen nicht mehr aus carbonischen Schichten, sondern aus dem Gips- und Anhydritgebirge der unteren Trias, in welches der Sohlstollen nach Durchquerung des mächtigen carbonischen Schichtenaufbruches bei Stollenmeter 3008·5 eingetreten ist. Bot bei den bisher besprochenen Wasserzuflüssen im Obercarbon der auffallend salzige Geschmack die Veranlassung, an eine Prüfung ihrer chemischen Zusammensetzung heranzutreten, so waren es hier die reichlichen Exhalationen von Schwefelwasserstoff, welche eine analytische Untersuchung dieser Stollenwässer wünschenswert erscheinen ließen. Bei Stollenmeter 3060 erreichten diese Exhalationen Ende Oktober 1904 ein solches Ausmaß, daß die Belegmannschaft schon nach zweistündiger Schicht von der Arbeitsstelle zurückgezogen werden mußte, da ein längerer Aufenthalt vor Ort die Gesundheit der Arbeiter gefährdet hätte. Das waren natürlich nur vorübergehende Erscheinungen.«

»Die untersuchten Proben stammen von Stollenmeter 3056·5 (Nr. IV) und 3072·3 (Nr. V). Nr. IV und V können aber als Elemente eines Quellgebietes betrachtet werden, da in dem ganzen stark zerklüfteten Terrain von 3036·5 bis 3080·2 *m*, wo der Vortrieb des Sohlstollens vorläufig eingestellt wurde, überall aus Bohrlöchern und Spalten des Gebirges Wasser von gleicher Beschaffenheit zudrang, und zwar in der Weise, daß früher eröffnete Zuflüsse versiegten, sobald ein neuer, tiefer im Berge gelegener Zufluß erschlossen worden war. Die Wassermenge aller Zuflüsse in dieser Stollenstrecke betrug von Ende Oktober bis Anfang Dezember 1904 8 Sekundenliter, bis zum 18. Januar 1905 war diese Ergiebigkeit auf 3·5 Sekundenliter gesunken.«

»Über die Quellen I bis III liegen keine Temperaturmessungen vor; dieselben zeigten keine Abweichung von der Temperatur der übrigen Stollenwässer, beziehungsweise von der Gesteinstemperatur des Ursprungsortes. Die Temperatur der Quellen IV und V wurde dagegen wiederholt gemessen.

Diese Zuflüsse ergaben

| | |
|--|----------|
| bei Stollenmeter 3056·5 (20. Oktober 1904) | 14·8° C. |
| 3060·0 (9. November 1904) | 13·4° C. |
| 3070·0 (3. Dezember 1904) | 13·2° C. |

Da die Gesteinstemperatur im Sohlstollen bei Stollenmeter 3025·5 mit 14° C. bestimmt wurde, so hatten die zuzitenden Wässer anfangs eine höhere Temperatur als das Ursprungsgestein (+ 0·8° C.), sanken aber im Laufe von sechs Wochen um denselben Betrag unter die Gesteinstemperatur hinab, um welchen sie dieselbe Anfangs überragten.«

Ich lasse jetzt die einzelnen Analysen der Wässer folgen, und zwar in der Weise, daß zuerst die direkten Analysenresultate gegeben werden und dann der Versuch gemacht wurde, die einzelnen Bestandteile zu Salzen zu gruppieren.

Nr. I.

Salzquelle (0·5 Sekundenliter) Firststollen bei 2565 *m* vom Tunneleingang.

Die chemische Untersuchung ergab Gramme im Liter:

| | |
|--|--------|
| Kalk | 0·420 |
| Magnesia | 0·321 |
| Kali | 0·888 |
| Natron | 28·893 |
| Kieselsäure (mit Spur Eisenoxyd und Tonerde) | 0·020 |
| Schwefelsäure | 0·148 |
| Gebundene Kohlensäure | 0·078 |
| Chlor | 34·654 |
| Trockenrückstand | 57·634 |

Zu Salzen gruppiert, Gramme im Liter:

| | | |
|--|---|-------------|
| Kohlensaurer Kalk | 0·177 mit 0·099 CaO und 0·078 CO ₂ | |
| Schwefelsaurer Kalk | 0·252 mit 0·104 CaO und 0·148 SO ₃ | |
| Chlorcalcium | 0·430 mit 0·155 Ca (0·217 CaO) und 0·275 Cl | } 34·606 Cl |
| Chlormagnesium | 0·764 mit 0·193 Mg (0·321 MgO) und 0·571 Cl | |
| Chlorkalium | 1·410 mit 0·738 K (0·888 K ₂ O) und 0·672 Cl | |
| Chlornatrium | 54·525 mit 21·437 Na (28·893 Na ₂ O) und 33·088 Cl | |
| Kieselsäure | 0·020 | |
| Summe der fixen Bestandteile | | 57·578. |

Nach dieser Analyse ist dieses Wasser als eine Salzsole zu bezeichnen, da der Gehalt an Chlornatrium über 2⁰/₀ beträgt.

Nr. II.

Wasser bei 2734·5 *m*, Sohlstollenort am 15. Juli 1904, 7 Uhr früh.

Die chemische Untersuchung ergab Gramme im Liter:

| | |
|--|--------|
| Kalk | 0·044 |
| Magnesia | 0·032 |
| Kali | 0·270 |
| Natron | 8·086 |
| Kieselsäure (mit Spur Eisenoxyd und Tonerde) | 0·024 |
| Schwefelsäure | 4·285 |
| Gebundene Kohlensäure | 0·592 |
| Chlor | 4·824 |
| Trockenrückstand | 16·870 |

Zu Salzen gruppiert, Gramme im Liter:

| | | |
|---------------------------------|---|-------------------------|
| Kohlensaurer Kalk | 0·079 mit 0·044 CaO und 0·035 CO ₂ | } 0·592 CO ₂ |
| Kohlensaure Magnesia | 0·067 mit 0·032 MgO und 0·035 CO ₂ | |
| Kohlensaures Natron | 1·258 mit 0·736 Na ₂ O und 0·522 CO ₂ | } 4·285 SO ₃ |
| Kohlensaures Kali | 0·500 mit 0·270 K ₂ O und 0·230 SO ₃ | |
| Schwefelsaures Natron | 7·198 mit 3·143 Na ₂ O und 4·055 SO ₃ | |
| Chlornatrium | 7·938 mit 3·121 Na (4·207 Na ₂ O) und 4·817 Cl. | |
| Kieselsäure | 0·024 | |

Summe der fixen Bestandteile 17·064.

Nach der vorstehenden Analyse kann man das Wasser als ein muriatisches Glaubersalz-
wasser bezeichnen, das durch einen geringen Gehalt an kohlensaurem Natron charakterisiert ist.

Nr. III.

Wasser aus dem Firststollen bei 2805 *m*.

Die chemische Untersuchung ergab Gramme im Liter:

| | |
|--|--------|
| Kalk | 0·026 |
| Magnesia | 0·004 |
| Kali | 0·406 |
| Natron | 5·009 |
| Kieselsäure (mit Spur Eisenoxyd und Tonerde) | 0·062 |
| Schwefelsäure | 0·937 |
| Gebundene Kohlensäure | 1·461 |
| Chlor | 2·832 |
| Trockenrückstand | 10·104 |

Zu Salzen gruppiert, Gramme im Liter:

| | | |
|---------------------------------|---|-------------------------|
| Kohlensaurer Kalk | 0·046 mit 0·026 CaO und 0·020 CO ₂ | } 1·461 CO ₂ |
| Kohlensaure Magnesia | 0·008 mit 0·004 MgO und 0·004 CO ₂ | |
| Kohlensaures Natron | 3·462 mit 0·025 Na ₂ O und 1·437 CO ₂ | |
| Schwefelsaures Kali | 0·752 mit 0·406 K ₂ O und 0·346 SO ₃ | } 0·937 SO ₃ |
| Schwefelsaures Natron | 1·049 mit 0·458 Na ₂ O und 0·591 SO ₃ | |
| Chlornatrium | 4·767 mit 1·874 Na (2·526 Na ₂ O) und 2·893 Cl | |
| Kieselsäure | 0·062 | |

Summe der fixen Bestandteile . 10·146.

Das Wasser kann nach dieser chemischen Analyse als ein muriatischer Sauerling bezeichnet werden, da sowohl der Gehalt an Kochsalz wie an doppelkohlensaurem Natron ziemlich bedeutend ist. Das Wasser enthält ziemlich viel freie Kohlensäure. Mit Säuren versetzt, braust das Wasser deutlich auf.

Nr. IV.

Schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, Sohlstollen bei 3056·5 *m*. Temperatur 14·8° C.

Die chemische Untersuchung ergab Gramme im Liter:

| | |
|--|-------|
| Kalk | 0·710 |
| Magnesia | 0·450 |
| Kali | 0·155 |
| Natron | 1·381 |
| Kieselsäure (mit Spur Eisenoxyd und Tonerde) | 0·006 |
| Schwefelsäure | 3·148 |
| Gebundene Kohlensäure | 0·310 |
| Chlor | 0·047 |
| Trockenrückstand | 6·284 |

Zu Salzen gruppiert, Gramme im Liter:

| | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------|
| Kohlensaurer Kalk | 0·705 mit 0·305 CaO und 0·310 CO ₂ | } 3·148 SO ₃ |
| Schwefelsaurer Kalk | 0·765 mit 0·315 CaO und 0·450 SO ₃ | |
| Schwefelsaure Magnesia | 1·350 mit 0·450 MgO und 0·900 SO ₃ | |
| Schwefelsaures Kali | 0·287 mit 0·155 K ₂ O und 0·132 SO ₃ | |
| Schwefelsaures Natron | 2·957 mit 1·291 Na ₂ O und 1·066 SO ₃ | |
| Chlornatrium . | 0·077 mit 0·030 Na (0·040 Na ₂ O) und 0·047 Cl | |
| Kieselsäure | 0·006 | |
| <hr/> | | |
| Summe der fixen Bestandteile . 6·147. | | |

Abgesehen von dem Schwefelwasserstoff, den das Wasser enthält, welcher nicht bestimmt werden konnte, da mir nur geringe Mengen von Wasser zur Verfügung standen und der Schwefelwasserstoff auch zum größten Teil schon entwichen war, kann man das Wasser in die salinischen Quellen einreihen und zwar am ehesten in die Gruppe der Glaubersalzquellen, wobei jedoch der im Verhältnis bedeutende Gehalt an Bittersalz und Gips hervorzuheben ist.

Nr. V.

Schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, Stollenmeter 3072·3, vom 10. Dezember 1904.

Die chemische Untersuchung ergab Gramme im Liter:

| | |
|--|-------|
| Kalk | 0·690 |
| Magnesia | 0·451 |
| Kali | 0·041 |
| Natron | 1·241 |
| Kieselsäure (mit Spur Eisenoxyd und Tonerde) | 0·007 |
| Schwefelsäure | 2·950 |
| Gebundene Kohlensäure | 0·269 |
| Chlor | 0·031 |
| Trockenrückstand | 5·801 |

Zu Salzen gruppiert, Gramme im Liter:

| | | |
|---------------------------------------|---|-------------------------|
| Kohlensaurer Kalk | 0·611 mit 0·342 CaO und 0·269 CO ₂ | } 2·950 SO ₃ |
| Schwefelsaurer Kalk | 0·845 mit 0·348 CaO und 0·497 SO ₃ | |
| Schwefelsaure Magnesia | 1·353 mit 0·451 MgO und 0·902 SO ₃ | |
| Schwefelsaures Kali | 0·076 mit 0·041 K ₂ O und 0·035 SO ₃ | |
| Schwefelsaures Natron | 2·691 mit 1·175 Na ₂ O und 1·516 SO ₃ | |
| Chlornatrium | 0·051 mit 0·020 Na (0·027 Na ₂ O) und 0·031 Cl. | |
| Kieselsäure | 0·007 | |
| <hr/> | | |
| Summe der fixen Bestandteile . 5·634. | | |

Dieses Wasser ist im ganzen sehr ähnlich dem vorhergehenden und kann also auch als Glaubersalzwasser bezeichnet werden, das ziemlich viel Bittersalz und Gips enthält.

Fassen wir die Resultate dieser chemischen Untersuchungen zusammen, so zeigt sich deutlich, daß die Wässer, die im Obercarbon erbohrt wurden, wesentlich verschieden sind von denen, die aus der unteren Trias stammen.

Die im Obercarbon erbohrten Wässer sind alle verhältnismäßig reich an Chlornatrium, so daß das zuerst angetroffene Wasser direkt als Sole bezeichnet werden kann. Sehr schwankend ist der Gehalt an Schwefelsäure, der zuerst unbedeutend ist, bei dem weiteren Fortschreiten, also tiefer im Tunnel jedoch

viel bedeutender wird, so daß die dort erbohrten Wässer neben Kochsalz ziemlich ansehnliche Mengen von Glaubersalz enthalten.

Auffallend ist auch das Zunehmen des Kohlensäuregehaltes, je tiefer das Wasser im Tunnel erbohrt wurde. Während das zuerst erbohrte Wasser nur auffallend wenig Kohlensäure enthält, nimmt bei den Wässern Nr. II und III der Kohlensäuregehalt konstant zu, so daß neben Kochsalz immer doppeltkohlensaures Natron vorhanden ist.

Das Vorkommen von doppeltkohlensaurem Natron in doch ziemlich beträchtlicher Menge in Wässern, welche schon lange mit den umliegenden Gesteinen in Berührung sind, erscheint chemisch sehr merkwürdig. Es müßte jedenfalls durch Einwirkung dieser kohlensäurereichen Wässer Kalk und Magnesia aus den umliegenden Gesteinen gelöst werden. Es ist schwer, sich die Quelle, aus der die Kohlensäure stammt, anders vorzustellen, als daß aus der Tiefe den Wässern juvenile Kohlensäure zugeführt wird.

Dadurch würde sich auch erklären, warum manche Wässer sehr arm an Kohlensäure, andere jedoch ziemlich reich an derselben sind, je nachdem dieselben mit den Sprüngen zusammenkommen oder nicht, auf denen juvenile Kohlensäure aufsteigt.

Bei den Wässern der unteren Trias, die aus Gips und Anhydrit führenden Schichten besteht, ist natürlich der Gehalt an Schwefelsäure ein ziemlich bedeutender, während der Gehalt an Kohlensäure sehr gering ist.

Die Schwefelsäure ist vornehmlich an Natron, dann der Menge nach in absteigender Linie an Magnesia und Kalk gebunden, so daß stark Bittersalz und Gips führende Glaubersalzwässer resultieren.

Der Gehalt an Schwefelwasserstoffgas erklärt sich wohl durch Reduktion der im Wasser vorhandenen Sulfate durch organische Substanzen.

Die Entstehung aller erbohrten, wie die chemische Analyse zeigt, abnormal zusammengesetzter Wässer muß man sich wohl durch Eindringen atmosphärischen Wassers erklären, das nur sehr langsam zirkulieren konnte oder an manchen Stellen auch stagnierte und so Gelegenheit und Zeit hatte, verschiedene, in den umliegenden Gesteinen vielleicht nur in geringer Menge vorhandene Stoffe (besonders Chlor und Natrium) aufzunehmen und zu konzentrieren, in vielen Fällen unter Mitwirkung von aus der Tiefe stammender juveniler Kohlensäure.

Die Menge dieser im Berginnern gebildeten Wässer, die ihrer chemischen Zusammensetzung nach als Mineralwässer bezeichnet werden müssen, war deshalb auch nie groß, wie dies auch das baldige Versiegen der erbohrten Wässer beweist.

