

## **Zur Hydrogeologie der Quellen von Bad Dürkheim**

Von Dr. F. Röhrer,

Prof. für Hydrologie und Geologie an der Universität Heidelberg.

### *1. Allgemeine Vorbetrachtungen.*

Bei der Betrachtung von Mineralquellen sind es im wesentlichen vier Fragen, die einer Lösung und Beantwortung bedürfen. Von ihnen steht als wichtigste an erster Stelle die Frage nach der Herkunft des Wassers. An sie schließt sich dann als ebenso wichtiges Problem die Untersuchung der Herkunft der gelösten Stoffe an. An dritter Stelle drängen sich als erklärungsbedürftig die manchmal recht hohen Temperaturen mancher Mineralwässer auf, und an letzter Stelle folgen dann die weniger sinnfälligen Beziehungen des Mineralwassers zu den nur in geringem Grade mineralisierten Wässern, die allenthalben auftreten und gewöhnlich als Grundwasser bezeichnet werden, und, beim Vorhandensein mehrerer Quellen an einer Lokalität, dann noch die Beziehungen dieser Quellen zueinander.

Bevor wir für den besonderen Fall der Dürkheimer Quellen die Klärung dieser vier Fragen versuchen, seien einige allgemeinere Bemerkungen vorausgeschickt.

Die Mehrzahl der aus der Erdrinde zutage tretenden Quellen bezieht ihr Wasser aus den Niederschlägen. Die als Regen oder Schnee niederfallenden atmosphärischen Wasser dringen zum Teil in den Untergrund ein und legen nach Maßgabe der Durchlässigkeit der Gesteinsschichten und ihrer Lagerungsverhältnisse oft weite unterirdische Wege zurück, ehe sie wieder an die Oberfläche gelangen. Für einige wenige Quellen aber er-

scheint auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften ein anderer Ursprung denkbar, und zwar kommt dafür das durch hohe Temperaturen ausgezeichnete Erdinnere in Frage. Es wird von manchen Geologen als möglich erachtet, daß von dort dauernd Wasserdampf oder auch nur elementarer Wasserstoff zur Erdoberfläche abströmt, der dann, entweder unmittelbar oder erst nach Verbrennen mit dem Sauerstoff der in die Erdkruste eingedrungenen atmosphärischen Luft, in den äußeren, kälteren Teilen der Erdrinde zu Wasser kondensiert wird. Da dieses so entstandene Wasser gewissermaßen neugeboren, also noch jugendlichen Alters ist, hat man es als juveniles Wasser von dem nur bis zu geringen Tiefen in die Erde eingedrungenen Niederschlagswasser, das als v a d o s e s Wasser bezeichnet wird, unterschieden. Ein völlig sicheres Merkzeichen, mit dessen Hilfe man juveniles von vadosem Wasser unterscheiden könnte, ist bis jetzt nicht bekannt geworden. Auch bestehen mit Recht begründete Zweifel an der Bildung größerer Mengen juvenilen Wassers überhaupt.

Wesentlich anders dagegen liegen die Verhältnisse bezüglich der gelösten Stoffe. Auch für sie sind zwei Ursprungsstellen möglich. So können vadose Wässer aus den von ihnen durchflossenen Gesteinsschichten Mineralstoffe in großer Menge herauslösen und dadurch zu Mineralquellen werden: doch können, und dies steht nun außer allem Zweifel, aus dem Magma des Erdinnern auch Mineralstoffe in Dampfform austreten, die dann auf ihrem aufsteigenden Wege mit den vadosen Wässern der höheren Krustenteile zusammentreffen und sie in Mineralwässer verwandeln. Hier sind nun die verwickeltsten Vorgänge möglich. Es können zum Beispiel bereits mit gelösten Stoffen beladene Wässer vadosen Ursprungs mit juvenilen Mineraldämpfen zusammentreffen und eine Erhöhung und Veränderung ihres Salzgehaltes erfahren, der dann teils vados, teils juvenil ist, während das Wasser nur vados ist. Es möge dieses Beispiel genügen, um erkennen zu lassen, wie verwickelt die Verhältnisse liegen können.

Als Quelle für die Temperatur der wärmeren Mineralwässer, der sogenannten Thermen, kommt nur das Erdinnere in Betracht. In Bergwerken und Tiefbohrungen konnte festgestellt werden, daß mit dem Eindringen in die Tiefe im allgemeinen auf je 100 Meter Tiefergehen eine Temperaturzunahme von 3° C erfolgt. Dringen also vadose Wässer genügend tief in die Erde ein und gelangen dann auf bequemen Wegen, etwa klawendenden Spalten, rasch zur Oberfläche zurück, so bringen sie diese höheren Temperaturen mit herauf und erscheinen uns als warme Quellen. Enthalten solche Wässer irgendwelche juvenilen Bestandteile, so können die höheren Wärmegrade auch von ihnen herkommen, da sie ihrem Ursprungsort entsprechend häufig noch erhebliche Temperaturen besitzen werden.

Auf die Beziehungen des Grundwassers zu den Mineralquellen kann hier nur kurz eingegangen werden. Es ist selbstverständlich, daß beim Aufdringen der Mineralwässer mit den in nur geringer Tiefe zirkulierenden Grundwässern Mischungen in allen Verhältnissen eintreten können. Es ist dann meist Aufgabe einer sachgemäßen Erschließung und Fassung, diese verdünnenden Zuflüsse abzusperren. Wir kennen aber auch Fälle, wo die Quelle selbst sich geschlossene Kanäle geschaffen hat, in denen sie un-

beeinflußt von den Grundwässern die Oberfläche erreicht. Die Voraussetzung für einen derartigen selbsttätigen Abschluß ist ein hoher Gehalt der Quelle an solchen Stoffen, die mit abnehmender Temperatur, also im Bereich des abkühlenden Grundwassers, sich aus dem Mineralwasser ab scheiden und so allmählich eine Abdichtung um den aufsteigenden Strom des Mineralwassers schaffen.

## *II. Die Dürkheimer Mineralquellen im besonderen.*

Das Zutagetreten von salzhaltigen Wässern in der Umgebung von Dürkheim ist schon seit undenklichen Zeiten bekannt. Zuerst erwähnt werden die Quellen im Jahre 1136 im Zusammenhange mit einem längst wieder verschwundenen Nonnenkloster Schönfeld, das eine Gründung des Klosters Limburg war, dessen Ruinen Dürkheim heute noch überragen. Die Versuche, die Quellen zur Salzgewinnung zu verwerten, haben frühzeitig begonnen, führten aber erst im Anfang des 18. Jahrhunderts (etwa 1716) zu einem Erfolge. Ursache hierfür war der für einen Salinenbetrieb etwas zu geringe Salzgehalt und sein immer wieder nach Neuerschließungen zu beobachtenden Rückgang im Laufe der Zeit. Immerhin haben tatkräftige und sachkundige Leiter der Saline, so vor allem der als Bergmann und Geologe wohlbekannte Freiherr J. F. v. B e u s t in den Jahren nach 1736, die aufgewandten Gelder nicht nur wieder herausgewirtschaftet, sondern sogar noch Überschüsse erzielt. Durch den Vertrag vom 14. April 1816 kam die gesamte Pfalz und damit Dürkheim und seine Quellen zu Bayern. Die daran sich anschließende Verwaltungsperiode scheint für die Saline Dürkheim nicht sonderlich erfolgreich gewesen zu sein, denn im Jahre 1844 wurde mit knapper Not die Einstellung des Salinenbetriebes vermieden. Von der Auflassung wurde nur deshalb abgesehen, weil, schon in dem Jahre 1829 beginnend, Bestrebungen zunächst von privater, dann aber auch von kommunaler Seite auftraten, die Solquellen zu Heilzwecken zu verwenden, die gerade um die Mitte der vierziger Jahre des vorigen Jahrhunderts Erfolg zu haben schienen. Da damit die Hauptgefahr für das Solbad beseitigt war, konnten die Pläne der Stadt kräftig gefördert und mit der Einweihung des neuen Solbades am 4. April 1847 zum Abschluß gebracht werden.

Inzwischen setzte die Salinenverwaltung ihre Bemühungen, mehr und reichere Sole zu erschließen, fort und kam, nach einigen vergeblichen Versuchen, durch Ausräumung der alten Fassungen dieses Ziel zu erreichen, zu einer Neubohrung, die unter dem Namen Bohrarbeit Nr. XII in den Jahren 1856 bis 1859 ausgeführt wurde. Heute wird diese Bohrung als „Maxquelle“ bezeichnet.

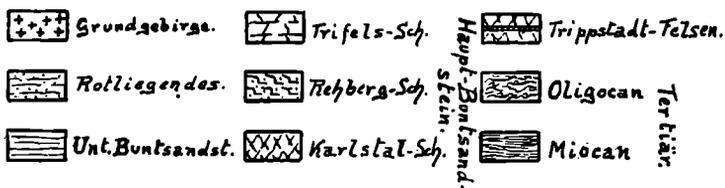
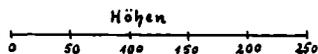
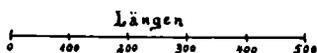
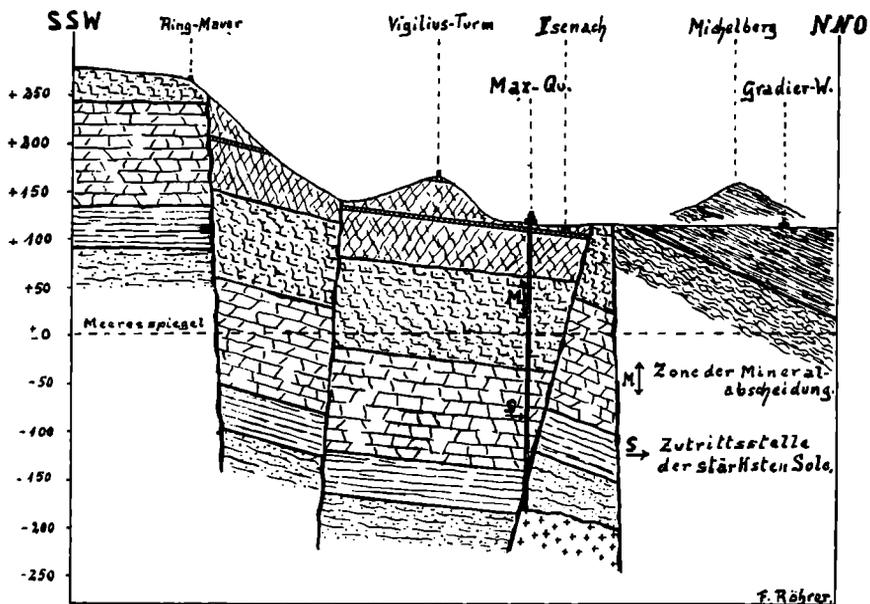
Aus der weiteren Geschichte der Dürkheimer Quellen ist noch zu erwähnen, daß im Jahre 1860 B u n s e n und K i r c h h o f f mit ihrer gerade eben geschaffenen Spektralanalyse in der Mutterlauge der Saline die beiden Alkalimetalle Caesium und Rubidium entdeckten. Von weittragendster Bedeutung aber war die Auffindung von Arsen in diesen Wässern durch E b l e r (1906), das zusammen mit den sonstigen, recht eigenartigen chemischen Verhältnissen die oft erstaunlichen Heilwirkungen bedingt.

In der Umgebung von Bad Dürkheim treten insgesamt fünf Mineral-

quellen zutage, von denen heute nur drei benutzt werden, und zwar die Maxquelle zu Trink- und Bädokuren, der Ludwigsbrunnen nur zu Trink- und der Altbrunnen nur zu Bädokuren. Von den nicht benutzten Quellen ist die Vigiliusquelle am wichtigsten.

Geologisch betrachtet beruht dieses Aufsteigen von Mineralwässern auf dem Vorhandensein tiefgreifender Spalten, sogenannter Verwerfungen, in unsere Gegend. Dürkheim verdankt seine landschaftlich schöne Lage und sein mildes Klima dem Gegensatz zwischen Gebirge und Ebene zwischen Pfälzerwald und Oberrheinebene. Diese Ebene ist jene langgestreckte Senke, die sich auf 300 Kilometer Entfernung von Basel bis Mainz erstreckt und von Vogesen und Pfälzerwald einerseits und Schwarzwald und Odenwald andererseits begrenzt wird. Sie verdankt ihre Entstehung sehr mannigfaltigen Bewegungen von Teilen der Erdkruste gegeneinander, die zusammen mit der aufschüttenden Tätigkeit des Rheines und seiner Nebenflüsse jenen landschaftlichen Gegensatz geschaffen haben. An dem Fuße der Randgebirge, also hier des Pfälzerwaldes, verlaufen nun besonders tiefgreifende Spalten, die von ausgedehnten Zonen zerquetschten Gesteins begleitet sind und deshalb für Wässer bequeme Wege zur Oberfläche darbieten. Bei Dürkheim trifft zudem noch auf diese Haupttrandspalte des Gebirges eine kleinere, nicht so bedeutende Verwerfungsspalte, die durch das Isenachtal aus der Gegend von Grethen herkommend, in nordöstlicher Richtung durch Dürkheim hindurchzieht. An ihr sind die beiden Gebirgstelle so verstellt worden, daß der nordwestlich von ihr liegende tiefer steht als der Gebirgstheil im Südosten von ihr. Dieser nordwestliche Bruchflügel hat nun eine besonders starke Zertrümmerung bei den gebirgsbildenden Bewegungen erfahren, so daß in ihm die Mineralwässer zur Oberfläche emporsteigen können. Diese Verhältnisse wurden besonders dadurch dargetan, daß überall, wo die Solquellen angeschnitten wurden, zerklüftetes Gestein zu beobachten war. Auch haben die bei der Erbohrung der Maxquelle beobachteten geologisch-hydrologischen Verhältnisse die aus der oberflächlichen Verteilung der Gesteine und Quellaustrittspunkte zu ziehenden Schlüsse bestätigt. Es zeigten sich nämlich hier unter 7 Meter Sanden und Kiesen der Isenach bis zu einer Tiefe von 260 Metern dieselben Sandsteinschichten in derselben Reihenfolge, wie sie in der Umgebung von Dürkheim zu beobachten sind und die dem mittleren Buntsandstein angehören. (Vergleiche hierzu den geologischen Querschnitt.) Die nächsten 7 Meter durchfahrenen Gesteins sind nun bezüglich ihrer Stellung in der geologischen Schichtenfolge unsicher; darunter aber folgen Gesteine des Rotliegenden, und bei 293,8 Meter wurde das Grundgebirge, hier ein dem Melaphyr ähnliches Gestein, erreicht. Unter Zugrundelegung der Mächtigkeiten der Gesteinsschichten in der Umgebung von Dürkheim hätte man das Grundgebirge aber erst in einer Tiefe von 310 bis 320 Metern erreichen dürfen. Außerdem fehlt in der Bohrung der untere Buntsandstein, der bei etwa 260 Meter Tiefe beginnen müßte. Diese beiden Unstimmigkeiten, das Fehlen des unteren Buntsandsteins und die zu hohe Lage des Grundgebirges zeigen, daß in etwa 260 Meter Tiefe das Bohrloch die im Isenachtal verlaufende Verwerfung durchstoßen hatte und in den südöstlich der Verwerfung liegenden, höherstehenden Gebirgstheil eingedrungen war.

# Geologischer Querschnitt durch das Quellgebiet von Dürkheim.



Auch die hydrologischen Verhältnisse ergeben einen Hinweis auf eine Störung in dieser Tiefe. Es zeigten sich nämlich bis zu 56 Meter zunächst nur gewöhnliche, nicht mineralisierte Wässer. Dann trat Sole auf, und zwar mit um so höheren Salzgehalt, je tiefer man kam. Zunächst ergab die Untersuchung nur 0,6 Prozent Salz, bei 103 Meter betrug der Gehalt schon 1,44 Prozent, bei 153 Meter 1,84 Prozent und bei 203 Meter wird der stärkste Zufluß von 2,23 Prozent Gehalt und 18,5° C bei einer Ergiebigkeit von 80 Liter in der Minute erreicht. Hier erwähnt das Bohrregister eine besonders starke Zerklüftung des Gesteins. Dann hören die Solezuflüsse auf, und erst bei 266 Meter beginnen neue Wasserzuflüsse, die bei 280 Meter besonders stark sind. Es handelt sich aber hier um solefreie Wässer, die

allerdings einen hohen Gehalt an Kohlensäure aufweisen, also um sogenannte Säuerlinge. Ihre Temperatur (bei 291 Meter 23,5° C) ist höher als der Tiefe entspricht, nach der hier nur 18 bis 19° C zu erwarten wären. Wir können daraus die Tatsache einer stärkeren als normalen Durchwärmung des Untergrundes von Dürkheim erkennen. Besonders wichtig aber ist die Erkenntnis, daß die hydrologischen Verhältnisse fast noch deutlicher als die geologischen Befunde zeigen, daß in 260 Meter Tiefe die Grenzscheide zwischen zwei Gebirgstteilen durchfahren wurde, die sich hinsichtlich ihrer Mineralwasserführung scharf unterscheiden, nämlich stark mineralisierte Wässer mit reichlichem Kochsalzgehalt im tieferliegenden nordwestlichen Bruchflügel und im wesentlichen nur Kohlensäure führende Wässer im höherstehenden südöstlichen Gebirgstteil.

Da bei den Bohrarbeiten der Zweck verfolgt wurde, reichere Solezuflüsse anzuschneiden, wurde das Bohrloch bis auf etwa 200 Meter unter Tag wieder zubetoniert, so daß nur die Wässer von dieser Tiefe an aufwärts freien Ausfluß hatten. Einige Zeit nach diesen Arbeiten zeigten sich noch Schwankungen in Gehalt, Schüttung und Temperatur. Dann trat aber eine vollkommene Konstanz der Verhältnisse ein, und zwar betrug die Schüttung 70 Liter pro Minute bei einer Temperatur von 19,5° C und einem Gehalt von 1,67 Prozent an gelösten Stoffen.

Die erste eingehende chemische Untersuchung der Quellen insbesondere der Maxquelle erfolgte im Jahre 1860 durch *Bun sen*. Das Wasser der Maxquelle ergab damals einen Gehalt von 16,67 Gramm gelöster Substanzen im Kilogramm, dazu 1,65 Gramm Gase (Kohlensäure und Stickstoff), im ganzen also 18,32 Gramm Gesamtsubstanz pro Kilogramm Wasser. Das „Deutsche Bäderbuch“ bezeichnete auf Grund des hohen Gehaltes an Chlor und Natrium neben erheblichen Mengen an Calcium und freier Kohlensäure die Maxquelle als erdmuriatischen Säuerling. Diese Analyse war aber insofern unvollständig, als *Bun sen* es unterlassen hatte, auf Arsen zu prüfen, da er von der Ansicht ausging, daß Arsen in den natürlichen Mineralwässern nicht vorkomme. Die Entdeckung dieses heute wichtigsten Bestandteiles der Maxquelle erfolgte im Jahre 1906 durch *Eb ler*, und zwar fand er das Arsen zunächst in den festen Abscheidungen der Quellwässer, den sogenannten Quellsedimenten, die 10,7 Prozent Arsentrioxyd enthalten. Die daraufhin vorgenommene Untersuchung des Quellwassers ergab als Mittel aus mehreren Proben 17,4 Milligramm Arsentrioxyd pro Liter. Dieser Arsengehalt zeigt eine bemerkenswerte Konstanz. Eine von *Rupp* in Karlsruhe 1907/08 ausgeführte Untersuchung fand 17,35 Milligramm, und die von *Hintz* in Wiesbaden ausgeführte letzte Analyse vom Jahre 1911 wieder 17,4 Milligramm Arsentrioxyd pro Kilogramm Wasser. Da auf diesem Bestandteil im wesentlichen die vorzüglichen Heilerfolge beruhen, so muß die Maxquelle jetzt als Arsenquelle bezeichnet werden. Die übrigen chemischen Eigenschaften ihres Wassers können aus der am Ende dieses Aufsatzes befindlichen Analysentabelle entnommen werden.

An derselben Stelle findet sich auch die Zusammensetzung der Wässer des Ludwigsbrunnens und des Vigiliusbrunnens. Es muß dazu bemerkt werden, daß die Analyse des Vigiliusbrunnens aus dem Jahre 1847 stammt

und deshalb kein Arsen angegeben ist. Eine von H i n t z inzwischen ausgeführte Untersuchung ergab aber 10,97 mg  $\text{As}_2\text{O}_3$  pro Kilogramm Wasser, ein Ergebnis, das nicht weiter überraschend ist, da der Vigiliusbrunnen, ähnlich wie die Maxquelle, in größerer Tiefe erbohrt wurde<sup>1)</sup>. Das Bohrloch ist 238 m tief, und der Solezufluß erfolgt in etwa 175 m Tiefe. Es zeigt deshalb der Vigiliusbrunnen auch von den drei genannten Brunnen den zweithöchsten Gehalt an gelösten Stoffen, vor allen Dingen erheblich mehr als der Ludwigsbrunnen, der nur eine Tiefe von wenig mehr als 9 m hat.

Von den übrigen Eigenschaften der Dürkheimer Quellwässer dürfte in erster Linie noch die Radioaktivität interessieren. Sie ist für die Maxquelle von E b l e r, und neuerdings von A u g. B e c k e r, für den Ludwigsbrunnen von L. und R. F r e s e n i u s untersucht worden. Nach den Bestimmungen von B e c k e r ist im Wasser der Maxquelle eine Radiummenge von  $0,78 \times 10^{-7}$  mg im Kilogramm enthalten. Daneben tritt natürlich auch das Zerfallsprodukt des Radiums, die sogen. Emanation, auf. Als Maßstab für ihre Menge wird gewöhnlich die Menge Radium angegeben, die dieselben Energiemengen aussendet. Dieses Äquivalent beträgt für die Maxquelle  $6,86 \times 10^{-7}$  mg.

Für den Ludwigsbrunnen haben L. und R. F r e s e n i u s die Stärke des durch einen Liter Wasser erzeugten Sättigungsstroms zu 2,5 Macheinheiten bestimmt. Vier Tage nach Entnahme betrug er immer noch 1,09 Macheinheiten.

Wie bei anderen Mineralquellen, so zeigen auch das Quellgas und die Quellsedimente starke Radioaktivität. Nach den Untersuchungen von E b l e r ist das Quellgas der Maxquelle 3,2 mal wirksamer als das Wasser. Für den Ludwigsbrunnen sind mir derartige Zahlen nicht bekanntgeworden.

Nach der Feststellung dieser hydrologischen und chemisch-physikalischen Verhältnisse der Dürkheimer Quellen treten nunmehr die Fragen nach ihrer Entstehung an uns heran. Wir gehen bei ihrer Beantwortung am besten von dem Bestand der gelösten Stoffen aus.

Zweifellos ist das Arsen in den von uns betrachteten Wässern der Bestandteil, der zunächst unsere Aufmerksamkeit verdient. Arsen ist in Mineralwässern nicht gerade häufig, vor allem nicht in der Menge, in der es in Dürkheim auftritt. Auf dem europäischen Kontinent gibt es nur noch eine Quelle, die einen höheren Arsengehalt aufweist als die Maxquelle, das ist die Quelle von Roncegno in Südtirol mit 42,6 mg Arsen trioxyd im Liter Wasser. Diese Zahlen besagen zunächst wegen ihrer Kleinheit noch nicht viel für unsere Vorstellung. E b l e r hat aber aus den von ihm gefundenen Zahlen berechnet, daß die Maxquelle allein jeden Tag 2 kg Arsenik zutage fördert und daß auf diese Weise in den ersten 50 Jahren nach ihrer Erbohrung etwa 730 Zentner dieses Stoffes in den Quellsedimenten zur Ablagerung kamen. Dabei geben diese Zahlen noch nicht einmal die Gesamtmenge, der von den Dürkheimer Quellen im ganzen geförderten Arsenikmenge, da ja auch die anderen Quellen diesen Stoff enthalten.

Im Hinblick auf die allgemeinen Ausführungen auf den ersten Seiten

<sup>1)</sup> Der Altbrunnen hat sogar noch etwas mehr Arsen, nämlich 11,10 Milligramm  $\text{As}_2\text{O}_3$  pro Kilogramm Wasser.

# Die chemische Zusammensetzung des Wassers der

## Ionentabelle

Analytiker	Maxquelle	Ludwigsbrunnen	Vigiliusquelle
	E. Hintz	L. Fresenius und R. Fresenius	E. Herberger
Jahr der Untersuchung	1911	1926	1847
Temperatur	18° C	14,6° C	18,8° C <sup>1)</sup>
In 1 kg des Mineralwassers sind enthalten Gramm:			
Kationen.			
Kalium-Ion (K <sup>+</sup> )	0,5518	0,03554	0,04643
Natrium-Ion (Na <sup>+</sup> )	5,107	2,713	4,055
Lithium-Ion (Li <sup>+</sup> )	0,02334	0,000080	—
Rubidium-Ion (Rb <sup>+</sup> )	0,00015 <sup>2)</sup>	—	—
Caesium-Ion (Cs <sup>+</sup> )	0,00013 <sup>2)</sup>	—	—
Ammonium-Ion (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	0,000490	0,01950	—
Calcium-Ion (Ca <sup>++</sup> )	1,087	0,4941	0,7226
Strontium-Ion (Sr <sup>++</sup> )	0,05109	0,005383	—
Barium-Ion (Ba <sup>++</sup> )	—	0,001026	—
Magnesium-Ion (Mg <sup>++</sup> )	0,08279	0,07174	0,1274
Ferro-Ion (Fe <sup>++</sup> )	0,002538	0,003811	0,00591
Mangan-Ion (Mn <sup>++</sup> )	0,001545	0,000895	0,00026
Aluminium-Ion (Al <sup>+++</sup> )	—	—	0,00114
Anionen.			
Nitrat-Ion (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,03353	—	—
Chlor-Ion (Cl <sup>-</sup> )	10,48	5,309	7,797
Brom-Ion (Br <sup>-</sup> )	0,01979	0,003750	0,0195
Jod-Ion (J <sup>-</sup> )	0,000236	0,000191	0,00212
Sulfat-Ion (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	0,05728	0,03721	0,01547
Hydrophosphat-Ion (HPO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	0,000066	0,000340	0,00077
Hydroarsenat-Ion (HASO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	—	0,000520	—
Hydrocarbonat-Ion (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	0,261	0,016	0,209
<hr/>			
	17,76	8,712	13,003
Borsäure (meta) (HBO <sub>2</sub> )	0,02651	0,007273	—
Arsenige Säure (meta) (HASO <sub>2</sub> )	0,02136	0,001134	—
Kieselsäure (meta) (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	0,01543	0,01374	0,0138
Organische Substanzen	—	—	0,00040
<hr/>			
	17,82	8,734	13,017
Freies Kohlendioxyd (CO <sub>2</sub> )	0,304	0,338	0,338
<hr/>			
	18,13	9,072	13,355

<sup>1)</sup> Nach einer Messung vom 24. September 1850.

<sup>2)</sup> Rubidium und Caesium wurden nicht neu bestimmt. Die Zahlen sind der

# drei wichtigsten Quellen von Bad Dürkheim

Salztabelle

Analytiker	Maxquelle	Ludwigsbrunnen	Vigiliusquelle
	E. Hintz	L. Fresenius und R. Fresenius	Z. Herberger
Jahr der Untersuchung	1911	1926	1847
Temperatur	18° C	14,6° C	18,8° C
Das Mineralwasser gleicht in Beziehung auf die quantitativ bestimmten Bestandteile einer Lösung, die in 1 kg enthält Gramm:			
Kaliumnitrat (KNO <sub>3</sub> )	0,05468	—	—
Kaliumchlorid (KCl)	1,012	0,06777	0,08848
Natriumchlorid (Na Cl)	12,97	6,893	10,28
Natriumbromid (Na Br)	0,02549	0,004830	0,0251
Natriumjodid (Na J)	0,000279	0,000225	0,00250
Lithiumchlorid (Li Cl)	0,1416	0,000486	—
Rubidiumchlorid (Rb Cl)	0,00021	—	—
Caesiumchlorid (Cs Cl)	0,00017	—	—
Ammoniumchlorid (HN <sub>3</sub> Cl)	0,001453	0,05783	—
Calciumchlorid (Ca Cl <sub>2</sub> )	3,009	1,368	2,000
Calciumhydrophosphat (Ca HPO <sub>4</sub> )	0,000093	0,000481	—
Calciumhydroarsenat (Ca HAs O <sub>4</sub> )	—	0,000669	—
Strontiumsulfat (Sr SO <sub>4</sub> )	—	0,0046	—
Strontiumhydrocarbonat [Sr(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,1222	0,0084	—
Bariumhydrocarbonat [Ba(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	—	0,001936	—
Magnesiumchlorid (Mg Cl <sub>2</sub> )	0,126	0,246	0,3353
Magnesiumsulfat (Mg SO <sub>4</sub> )	0,07178	0,044	0,01273
Magnesiumhydrocarbonat [Mg(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,217	—	0,2343
Ferohydrocarbonat [Fe(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,008084	0,01214	0,0188
Manganohydrocarbonat [Mn(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	0,004976	0,002883	0,00082
Aluminiumhydrophosphat [Al <sub>2</sub> (HPO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	—	—	0,00091
Aluminiumsulfat [Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]	—	—	0,00631
Borsäure (meta) (HBO <sub>2</sub> )	0,02651	0,007273	—
Arsenige Säure (meta) (HAsO <sub>2</sub> )	0,02136	0,001134	—
Kieselsäure (meta) (H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> )	0,01543	0,01374	0,0138
Organische Substanzen	—	—	0,00040
Freies Kohlendioxyd (CO <sub>2</sub> )	17,83	8,735	13,02
	0,304	0,338	0,338
	18,13	9,073	13,36

Analyse von R. Bunsen entnommen („Deutsches Bäderbuch“, S. 147).

dieser Abhandlung taucht nunmehr die Frage auf, ob dieser Arsengehalt juvenilen oder vadosen Ursprungs ist. Arsen tritt in der Erdrinde in Form einiger weniger Mineralien auf. In erster Linie sind hier das gediegene Arsen zu nennen, das in der Mineralogie mit dem Namen Scherbenkobalt bezeichnet wird, dann folgen die beiden Realgar und Auripigment benannten Sulfide, und schließlich die große Gruppe der Verbindungen mit verschiedenen Metallen und Schwefel und Antimon, die der Gruppe der sogen. Kiese und Fahlerze angehören. Während nun Scherbenkobalt und die Sulfide recht selten sind, finden sich die arsenhaltigen Kiese und Fahlerze auf Erzgängen und anderen Lagerstätten häufiger. Aus solchen Mineralien können sich nun bei Zersetzung unter dem Einfluß der Atmosphärien zweifellos arsenhaltige Wässer bilden. Solchen, also vadosen Ursprungs, sind, wie ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Geheimrat Salomon-Calvi in Heidelberg verdanke, die Wässer von Roncegno<sup>2)</sup>. In der näheren und weiteren Umgebung von Dürkheim fehlen aber alle Vorkommen von Arsenmineralien, die als Ursprungsstelle in Betracht kommen könnten. Wohl hat man auf den Quellspalten der Maxquelle und auch an anderen Stellen auf Spalten geringe Mengen von Realgar und arsenhaltiger Kiese beobachtet; aber einmal sind diese Spuren längst nicht ausreichend, um daraus die oben mitgeteilten erheblichen Mengen Arsenik zu erklären, die von der Maxquelle allein gefördert werden, und dann handelt es sich hier um Arsenmineralien, die von den Quellwässern abgesetzt wurden und nicht um primäre Arsenlagerstätten, aus denen die Quellen ihren Arsengehalt beziehen.

Aber auch die sonstige chemische Zusammensetzung des Dürkheimer Wassers entspricht keineswegs einer vadosen Quelle solchen Ursprungs. Bei der Zersetzung von Arsenmineralien — es kommen eigentlich nur die Lagerstätten von arsenhaltigen Metallverbindungen in Betracht — entstehen, wie das in Roncegno der Fall ist, teils aus den Arsenmineralien selbst, teils aus ihren Begleitmineralien stets erhebliche Mengen von löslichen Eisenverbindungen, besonders von Eisensulfat<sup>3)</sup>. Gerade unter den stärkeren Arsenquellen (mit mehr als 1 mg Arsen trioxyd im Liter) herrschen die Eisensulfatquellen. Unter den zehn Quellen dieser Art, die Europa besitzt, befinden sich sechs Eisensulfatwässer. In der Maxquelle treten aber gerade diese Stoffe beträchtlich zurück; es sind eigentlich nur Spuren von ihnen vorhanden, so daß wir zu dem Schluß kommen, daß für das Arsen der vadosen Ursprung abgelehnt werden muß. Alles deutet vielmehr darauf hin, daß dieser Stoff unmittelbar den Exhalationen des Erdinnern entstammt.

Zu demselben Schluß gelangen wir bezüglich eines zweiten Bestandteiles, nämlich der Kohlensäure. Gerade die Umgebung von Dürkheim

<sup>2)</sup> Auch die aus alten Alaunschieferbauten, den sogenannten Feengrotten, bei Saalfeld in Thüringen zutage tretenden und zu Heilzwecken verwendeten Wasser (maximal 3,90 Milligramm  $As_2 O_3$  pro Liter) sind vadosen Ursprungs und durch Auslaugung der verwitternden Schiefer entstanden.

<sup>3)</sup> Die Saalfelder Quellen enthalten im Minimum 20,0, im Maximum 1340,3 Milligramm Eisen und im Minimum 20,8, im Maximum 4650,2 Milligramm Schwefelsäure ( $SO_4$ ) pro Liter.

zeigt in großartiger Weise Erscheinungen, die auf das massenhafte Empordringen von Kohlensäure in dieser Gegend hinweisen. Längs der Verwerfungszüge ist der sonst rote Sandstein in weitgehender Weise gebleicht, Vorgänge und Erscheinungen, deren Umfang sich nur auf der Einwirkung warmer, kohlensäurereicher Wässer erklären läßt. Zudem hat, wie bereits mitgeteilt wurde, die Bohrung der Maxquelle mit 293 m bereits das Grundgebirge erreicht, so daß an eine Entgasung tiefliegender Sedimente (etwa Kalkstein) nicht gedacht werden kann. Auch hier bleibt nur übrig, die Kohlensäure als juvenil zu betrachten, eine Folgerung, die durch Zeugnisse junger vulkanischer Tätigkeit bestens gestützt wird. Nur etwa 9 km südlich von Dürkheim, am Pechsteinkopf bei Forst, ist im Tertiär Basalt emporgedrungen.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse bezüglich der anderen gelösten Stoffe. Betrachten wir die Ionentabelle am Schluß dieser Arbeit, so erkennen wir, daß unter den Kationen Natrium an erster Stelle steht, dann folgt Calcium, dann Kalium und in weitem Abstand das Magnesium. Unter den Anionen herrscht das Chlor weit über alle anderen vor, das Hydrokarbonation, das dann folgt macht nur etwa den fünfzigsten Teil und das Sulfation sogar nur noch den zweihundertsten Teil des Chlors aus. Aus diesem Grunde herrschen in der Salztabelle die Chloride der genannten Metalle über alle anderen Bestandteile vor. An erster Stelle steht das Chlornatrium mit fast 13 g pro Liter Wasser. Bei dem reichlichen Auftreten von Steinsalz im Untergrund denkt man wohl zunächst an Steinsalzlager, durch deren Auslaugung die Sole entstanden sein könnte. In der Tat sind auch die meisten Solquellen Deutschlands auf solche Vorkommen zurückgeführt worden. Nun sind bei uns eine ganze Anzahl geologischer Formationsglieder durch das massenhafte Auftreten von Salz ausgezeichnet. In Mitteldeutschland liegen im Zechstein große Massen von Steinsalz mit beträchtlichen Einlagerungen von Kalisalzen zusammen. In der Pfalz wie in ganz Süddeutschland sind aber von dem ganzen Zechstein überhaupt nur noch Spuren vorhanden, von Salzen ist keine Rede mehr. Ebenso ist nur in Mittel- und Norddeutschland der obere Buntsandstein salzführend. Dagegen sind bei uns vor allem der mittlere Muschelkalk und der Keuper, letzterer besonders in Lothringen, sowie das Tertiär des Oberrheingrabens durch Salzführung ausgezeichnet<sup>4)</sup>. Von erheblicher Bedeutung für unsere Probleme ist dabei der Umstand, daß im Gegensatz zu den mittel- und norddeutschen Kalilagern, den Kalisalzen des Oberrheingrabens das Magnesium fehlt. Ziehen wir bei Beurteilung der Frage, welches der angeführten Salzvorkommen als Ursprungsstelle der Dürkheimer Solen in Betracht kommt, den verhältnismäßig beträchtlichen Kaligehalt bei starkem Zurücktreten des Magnesiums in Betracht, so wird deshalb unser Blick ohne weiteres auf die im Oberrheingraben liegenden Salzvorkommen gelenkt. In dieser Bruchzone sind außerdem auch alle Bedingungen für einen tiefen Verfall der vadosen Lösungen gegeben. Als Stütze dieser Ansicht mag angeführt werden, daß Dürkheim gegenüber am Odenwaldrande jenseits der Rheinebene von Salomon-Calvi die Heidelberger Radium-

---

<sup>4)</sup> Dabei fehlt dem Muschelkalk das Kali, das das Keupersalz nur in Spuren, das Tertiär des Rheingrabens aber in beträchtlicher Menge führt.

Solquelle erhohrt wurde. Auch hier treten die Hauptbestandteile unter den gelösten Stoffen ihrer Menge nach in derselben Reihenfolge wie in der Maxquelle auf. Auch dort tritt das Sulfation nicht hervor, ja es fehlt sogar ganz, und das Magnesiumion ist ebenfalls nur sehr untergeordnet vorhanden. Aus all dem würde sich für die Bildung der Dürkheimer Quellen folgendes Bild entwerfen lassen.

In die nordwestlich der Isenachverwerfung gelegene Zerrüttungszone des Gebirges treten von der Ebene her vadose Salzlösungen ein, die von dort vorwiegend Chloride der Alkali- und Erdalkalimetalle mitbringen. Sie treffen hier auf Stoffe juvenilen Ursprungs, die auch unter Benutzung dieser Zerrüttungszone aus demselben Magma, dem auch der Basalt von Forst entstammt, aufsteigen, und die im wesentlichen das Arsen und die Kohlensäure enthalten. Aus der Mischung beider entstehen die Dürkheimer Quellwässer. Die wohl im wesentlichen gasförmigen juvenilen Stoffe erteilen ihnen auch den Auftrieb bis zur Oberfläche. Wir kommen also zu einer ähnlichen Erklärung der Entstehungsweise, wie sie Salomon-Calvi für die Heidelberger Therme gegeben hat. Auch dort sollen sich Solezuflüsse aus dem Untergrund der Ebene auf den Randspalten des Gebirges mit radiumhaltigen Wässern aus dem Granit des Odenwaldes mischen. Es möge noch erwähnt werden, daß auch unsere Kenntnisse vom Alter der Quellbildung diese Ansichten von der Entstehung stützen. Wenn wir, wie das geschehen ist, die Entfärbung des Buntsandsteins auf das Aufdringen von kohlen säurehaltigen Thermalwässern zurückführen, und wenn wir weiter bedenken, daß diese entfärbten Sandsteine in den Küstenkonglomeraten des Oligocänmeeres bei Dürkheim auftreten, so ergibt sich, daß schon im Oligocän bei Dürkheim Mineralquellen zutage getreten sein müssen. Im Oligocän vollzog sich aber auch im wesentlichen die Anlage des Oberrheingrabens. Damals entstanden die Verwerfungen und Zerrüttungszonen, auf denen heute noch die Quellwässer zutage treten. Daß auch zu jener Zeit der Basalt von Forst empordrang, wird durch das spärliche Auftreten von Geröllen in diesen Küstenkonglomeraten dargetan.

Zum Schluß nur noch einige Worte über die Beziehungen der Mineralwässer zueinander und zum Grundwasser. Wie nicht anders bei der großen Rolle der Zerklüftung des Gesteins für die Quellbildung zu erwarten ist, hängen die Quellen unter sich zusammen. Bei den immer wieder vorgenommenen Arbeiten zur Vertiefung der alten Salinenbrunnen zwecks Verbesserung der Solezuflüsse haben sich diese Verhältnisse immer wieder gezeigt. Besonders deutlich aber traten sie bei der Erbohrung der Maxquelle hervor. Von den damals bestehenden acht Brunnen blieb der im Keller des Fitz'schen Hauses zutage tretende und zum Kurgarten abgeleitete Kurbrunnen aus. Die Arbeiten an den alten Salinenbrunnen ergaben auch zweifelfrei die Zusammenhänge mit den Oberflächen- und Grundwässern. Diese Arbeiten waren ja im Grunde nichts anderes als die Versuche, diese verdünnenden Zuflüsse abzdämmen und dadurch die Konzentration der Sole zu erhöhen, wenn auch auf Kosten der Menge. Dasselbe Bild erhalten wir, wenn wir den Einfluß trockener Jahre betrachten. So beeinflusste der trockene Sommer 1882 den sogenannten Engelsbrunnen

in der Weise, daß weniger, dafür aber reichere Sole geschüttet wurde. Der Einfluß der Grundwässer nimmt mit der Tiefe ab. Die beiden tiefsten Brunnen, die Maxquelle und der Vigiliusbrunnen, bringen die Wässer mit dem höchsten Gehalt an gelösten Stoffen. Es beruht das zweifellos darauf, daß die Mineralwässer an den Stellen, wo sie mit den Grundwässern in Berührung kamen, durch Abscheidung von Mineralstoffen natürliche Abdichtungen gegen den Einbruch dieser Wässer geschaffen haben. An der Maxquelle liegt diese Abdichtungszone zwischen 57 und 97 m Tiefe. Hier wurden bei der Bohrung Abscheidungen von Kieselsäure, Schwerspat und Realgar beobachtet. (Siehe den geologischen Querschnitt.) Bei der von 1830 bis 1833 niedergebrachten Bohrung des Vigiliusbrunnens hat man wohl auf derartige Dinge nicht geachtet, wenigstens meldet das Bohrregister nichts davon.

Wir sind am Ende unserer Betrachtung. Überraschend ergibt sich, daß dieselben Vorgänge, die an der Oberfläche das anziehende Landschaftsbild der Dürkheimer Gegend geschaffen haben, die die Ursache für den waldigen Gebirgshang und die sonnigen Rebenhügel sind, auch für diese einzigartigen Heilwässer den Weg zur Oberfläche geschaffen haben. Verschwenderisch hat hier die Natur ihre Gaben verschenkt.

#### Literatur.

Ebler, E.: Der Arsengehalt der Maxquelle in Bad Dürkheim. Verhandl. d. naturhist.-mediz. Ver. Heidelberg. N. F. Bd. 8, S. 435. — Derselbe: Die chemischen Verhältnisse d. Maxquelle zu Bad Dürkheim a. d. Hardt. Berichte über d. Vers. d. Oberrhein. geolog. Ver. 1910. I. Teil. S. 25. — Ebler und Fellner: Zur Kenntnis der Radioaktivität der Mineralquellen. Zeitschr. f. anorgan. Chemie. Bd. 72. 1911. S. 233. — Fresenius, L. und R.: Chemische und physikalisch-chemische Untersuchung des Ludwigsbrunnens zu Bad Dürkheim. Wiesbaden 1927. — Gäbert, C.: Die Saalfelder Heilquellen. Beiträge zur Geologie von Thüringen. Bd. 2. 1929. S. 145—160. — Häberle, D.: Die Mineralquellen der Rheinpfalz etc. Verlag Kaiser. Kaiserslautern 1912. — Hintz, E.: Analyse der Maxquelle in Bad Dürkheim. C. W. Kreidels Verlag, Wiesbaden 1915. — Derselbe: Über den Arsengehalt der Maxquelle in Bad Dürkheim a. d. H. Zeitschr. f. Balneologie etc. 3. Bd. Nr. 21. — Kessler, P.: Die Beziehungen von Erzgängen, Tektonik, Vulkanismus und Schwere zu den bekannten Heilbädern in Südwestdeutschland. Zeitschr. f. praktische Geologie. 35. Jahrg. 1927. Hft. 3 und 4. — Derselbe: Erze, Baryt, Bleichung und Verrieselung im südwestdeutschen Buntsandstein. Festschr. z. 55. Tagung d. Oberrhein. geolog. Ver. zu Saarbrücken. 1927. S. 92—142. — Laspeyres, H.: Kreuznach und Dürkheim a. H. Zeitschrift d. Deutschen geolog. Gesellsch. Bd. 19. 1867. Abh. S. 803—930 und Bd. 20. 1868. S. 153—204. — Laubmann, H.: Dürkheim mit seiner Umgebung. 25.—27. Jahresbericht der Pollichia. Dürkheim 1868. S. 72—158. — Ott, H.: Über den Ursprung der Dürkheimer Soolquellen. Jahresbericht d. Pollichia. 1884. — Reis, O.: M. Geolog. Spaziergang v. Dürkheim nach der Limburg und zurück nach Seebach. Berichte über die Versammlung d. Oberrhein. geolog. Ver. 1910. II. Teil, S. 12. — Derselbe: Geologische Orientierung über die Maxquelle etc. Ebenda, S. 32. — Derselbe: Geologische Studien a. d. Umgebung v. Bad Dürkheim. Geognost. Jahreshfte. 1915. — Derselbe: Erläuterungen zu Blatt Donnersberg 1:100 000. Geognost. Jahreshfte Bd. 30. 1921. S. 306. — Rust: Kurze geologische und geognostische Notizen über das neue Bohrloch bei Dürkheim etc. Jahresber. d. Pollichia, 1861. — Salo-

mon, W.: Die Erbohrung der Heidelberger Radium-Sol-Therme und ihre geologischen Verhältnisse. Abhandl. d. Heidelberger Akademie d. Wissensch. math.-naturw. Klasse. 14. Abhandl. 1927. — Wagner, W.: Die Lagerungsverhältnisse am Westufer des Mainzer Beckens bei Kreuznach und die Kochsalzquellen von Bad Kreuznach und Münster am Stein. Notizblatt d. Ver. f. Erdkunde und d. hessischen geolog. Landesanst. f. 1923. 5. Folge. Heft 6. — Derselbe; Woher stammt die Sole der Nahetalbäder Kreuznach und Münster am Stein? Zeitschrift f. Wissenschaftl. Bäderkunde, 1927. Heft 11.

DRUCK VON  
A SEYDEL & CIE. AKTIENGESELLSCHAFT  
BERLIN SW 61.