

## Hydrochemische Untersuchung von Thermalquellen in den französischen Pyrenäen

Von C. JOB (Innsbruck)\*

In den Pyrenäen gibt es zahlreiche warme Quellen (Fig. 1), die z. T. schon seit der Römerzeit zur Behandlung von Hautleiden und rheumatischen Erkrankungen verwendet werden. Im zentralen Teil des Gebirgszuges mit den Kurorten Luchon, Barèges, St. Sauveur und Cauterets überwiegen stark sulfidhaltige und silikatreiche Thermalwässer (F. CAUJOLLE, 1954). Im östlichen Abschnitt, im Gebiet von Ax und rund um den Mont Canigou in Thuès, Vernet, Molitg und Amélie, entspringen Thermalwässer, die ebenfalls silikatreich sind, aber weniger Sulfide enthalten. Beide Thermengruppen treten in den Randgebieten von Granitintrusionen auf, die in paläozoische Gesteinsschichten eingedrungen sind. Alles vorsilurische Gestein ist, ähnlich wie in den Alpen, granitisiert und zu tiefenmetamorphen Gneisen, Glimmerschiefern und Phylliten umgewandelt (E. KRAUS, 1951). Die Quellaustritte erfolgen teils aus Granitklüften, teils aus Spalten und Bankungsfugen der metamorphen paläozoischen Schichten. Im westlichen Teil der Pyrenäen läßt der Mineralgehalt der Quellen den Einfluß mesozoischer Schichten erkennen, die vom Somport-Paß bis zum Atlantik große Teile der kristallin-paläozoischen Kernzone überdecken. Die hier entspringenden Thermalwässer enthalten mehr Calcium- und Magnesiumsulfat (F. CAUJOLLE, 1956, 1957). Noch deutlicher ist der Einfluß mesozoischer Schichten am Nordrand des Massivs, wo nach M. MESSINI und G. C. DI LOLLO (1957) vorwiegend laue Calcium-Sulfat-Wässer entspringen (St. Christau, Bagnères de Bigorre, Capvern, Barbazan, Encausse, Aulus und Ussat).

Im Sommer 1967 und 1968 wurden von den Thermen in Ax, Molitg, Vernet, Thuès und Amélie Wasserproben für chemische Analysen entnommen\*\*. Über diese Untersuchungen wird im folgenden berichtet. Die Wassertemperatur, der Wasserstoff-Exponent und der Gehalt an zweiwertigem Schwefel wurden an Ort und Stelle bestimmt. Der Transport der Wasserproben für die chemische Untersuchung erfolgte in randvoll gefüllten, dicht verschlossenen Plastikflaschen.

\* Mitteilung des Forschungsinstitutes Gastein Nr. 340, ausgeführt mit Unterstützung des Fonds zur Förderung wissenschaftlicher Forschung, Projekt Nr. 6417/781.

\*\* Den Kurdirektoren der genannten Badeorte möchte ich an dieser Stelle für ihr freundliches Entgegenkommen bestens danken.

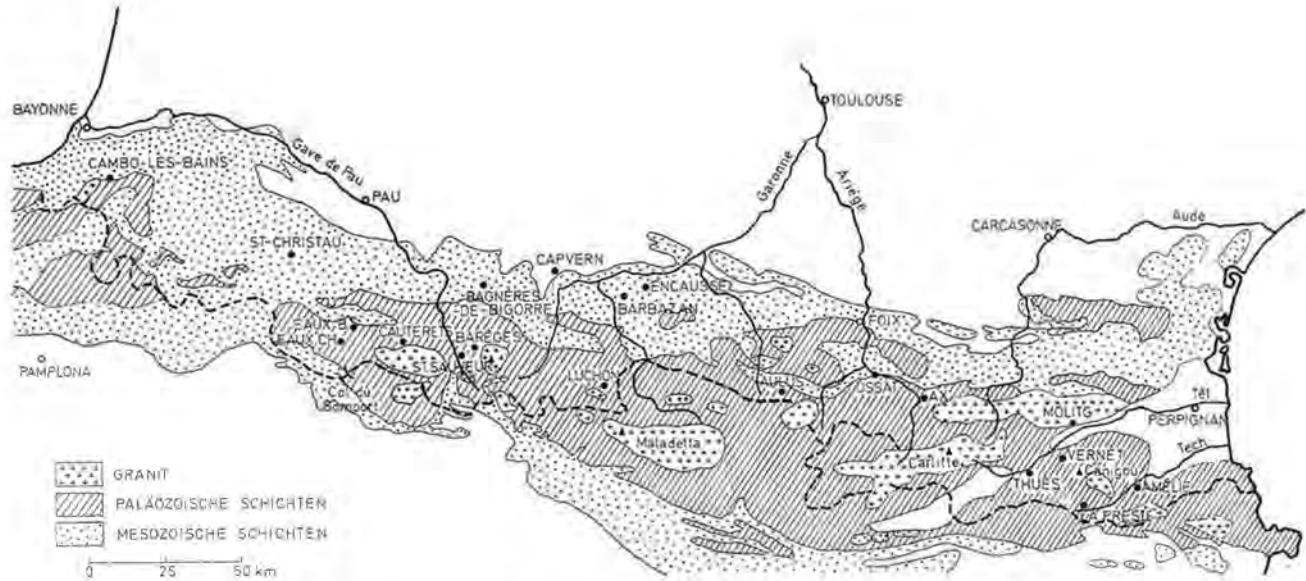


Fig. 1: Geologische Skizze der Pyrenäen mit den wichtigsten französischen Thermalstationen (Punkte), stark vereinfacht nach C. JACOB, 1951. Die heißesten Quellen liegen im kristallin-paläozoischen Gebiet der Zentralachse. Im mesozoischen Gebiet entspringen durchwegs kühlere Quellen. Die gestrichelte Linie zeigt die französisch-spanische Grenze.

Die geologische Skizze und die Tabellen wurden von Frau Helma Stöver angefertigt. Ihr möchte ich an dieser Stelle für die gewissenhafte Ausführung herzlich danken.

# 1. Charakteristik der untersuchten Thermalwässer

Über das Ergebnis der chemischen Analysen informiert Tab. 1. Alle untersuchten Wässer haben Austrittstemperaturen über 20° C und sind daher als Thermalwässer zu bezeichnen. Die Gesamtkonzentration an gelösten ionisierten Stoffen liegt zwischen 240 und 397 mg/l. Die Mineralwassergrenze von 1000 mg/l wird bei weitem nicht erreicht; es sind somit akrotische Thermalwässer. Die Wässer reagieren deutlich alkalisch (pH 8,8 bis 9,4). Auf der Kationenseite treten besonders die Natrium-Ionen mit rd. 91 bis 97 Millival-% hervor (Fig. 2). Den Rest bilden Kalium- und Calcium-Ionen. Magnesium-Ionen fehlen fast ganz. Auf der Anionenseite überwiegen die Hydrogencarbonat- bzw. Carbonationen (bei den Wässern mit höherem pH) mit 45 bis 65 Millival-%. Chloride sind regelmäßig vorhanden (8 bis 17 Millival-%). Der Sulfatgehalt (10 bis 26 Millival-%) ist in den Wässern mit geringer Sulfidkonzentration größer. Diese Korrelation ( $r = 0,8$ ) läßt vermuten, daß die Sulfate erst durch den Luftzutritt in der Austrittszone infolge Oxydation der Sulfide entstehen. Alle Wässer enthalten reichlich Fluorid und Metakieselsäure.

Für die chemische Bezeichnung sind nach geltenden Normen diejenigen Kationen und Anionen maßgebend, die mit mindestens 20 Milli-

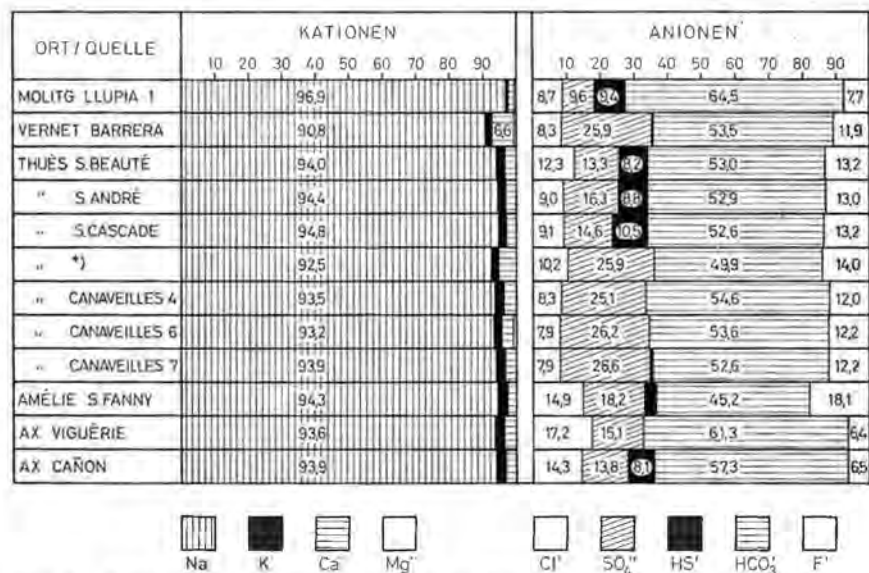


Fig. 2: Relative Konzentrationen der in den Pyrenäen untersuchten Thermalwässer. Thuès\* ist eine unbenannte Quelle auf dem Weg zur S. Cascade.

Tab. 1: *Analysenübersicht: Angegeben sind die Seehöhen (Sh) der Thermalstationen, der Entnahmetag, die Austrittstemperaturen (°C), der pH-Wert bei 20° C, die elektrolytische Leitfähigkeit (µS) bei 20° C und die Konzentrationen der einzelnen Ionen in Mikroval/Liter. S<sub>K</sub> bzw. S<sub>A</sub> sind die Kationen- bzw. Anionen-Summen. Der zweiwertige Schwefel ist als Hydrogensulfid (HS') angegeben. Er wurde bei einigen Quellen jodometrisch im Feld (HS'F) und ca. 1 Monat später im Labor bestimmt (HS'L). HS' bedeutet den durch Wasserstoffperoxyd oxydierbaren zweiwertigen Schwefel. Der meta-Kieselsäure-Gehalt ist in mg/l angegeben.*

Ort/Quelle	Sh	Tag	°C	pH	µS	Na'	K'	Ca''	Mg''	S <sub>K</sub>	Cl'	SO <sub>4</sub> ''	HS'	HCO <sub>3</sub> '	F'	S <sub>A</sub>	HS'(F)	HS'(L)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>
1 Mollitg Llupia 1	500	25. 7. 68	35	9,2	256	3013	25	64	8	3110	273	302	295	2014	242	3126	515	239	42,3
2 Vernet Barrera	650	26. 7. 68 26. 7. 67	54	9,1 9,2	226 230	2439 2426	51 56	177 161	20 0	2687 2643	218 241	683 660	10 0	1414 1410	316 312	2641 2623	255	6	52,8 53,9
3 Thuès S. Beauté	750	27. 7. 68	58	9,3	242	2766	73	104	0	2943	362	391	241	1560	389	2943	545	278	80,6
4 Thuès S. André	750	27. 7. 68	75	9,4	243	2802	72	96	0	2970	265	481	261	1561	384	2952	595	334	70,1
5 Thuès S. Cascade	820	27. 7. 68	78	9,3	245	2790	65	88	0	2943	277	443	317	1591	400	3028		294	75,1
6 Thuès*	780	27. 7. 68	39	9,2	259	2790	72	153	0	3015	297	758	0	1460	410	2925		0	69,0
7 Thuès Canaveilles 4	710	25. 7. 68		9,2	246	2583	74	104	0	2761	232	705	0	1531	337	2805		0	61,5
8 Thuès Canaveilles 6	710	25. 7. 68		9,2	245	2657	75	96	24	2852	224	746	3	1531	347	2851		0	61,5
9 Thuès Canaveilles 7	710	25. 7. 68		9,2	245	2657	75	96	0	2828	224	750	20	1480	342	2816		0	61,5
10 Amélie S. Fanny	320	30. 7. 68	60	9,1	378	4221	136	120	0	4477	675	822	165	2044	821	4527	540	158	85,6
11 Ax Viguérie	720	27. 7. 67	69	8,8	205	2135	62	84	0	2281	386	339		1373	143	2241	360	0	70,6
12 Ax Cañon	720	27. 7. 67	75	8,8	210	2135	66	72	0	2273	333	322	189	1329	152	2325	250	189	72,8

val-<sup>0</sup>/<sub>0</sub> vorkommen. Wässer, die mehr als 1 mg/l (32 Mikroval/l) zweiwertigen Schwefel enthalten, werden als Schwefelwässer bezeichnet.

Die untersuchten Quellen sind daher folgendermaßen zu bezeichnen:

Llupia I (Molitg)	}	Akratische Natrium-Hydrogen-carbonat-Schwefelthermen
S. Beauté, S. André		
S. Cascade (Thuès)		
S. Fanny (Amélie)		
S. Viguérie, S. Cañon (Ax)		
S. Barrera (Vernet)	}	Akratische Natrium-Hydrogen-carbonat-Sulfat-Schwefeltherme*
S. Canaveilles 4, 6, 7 Thuès*		
	}	Akratische Natrium-Hydrogen-carbonat-Sulfat-Thermen

## 2. Vergleich der vorliegenden Analysen mit früheren Untersuchungen

Die chemische Zusammensetzung des Thermalwassers von Molitg wurde seit 1833 mehrmals, zuletzt von H. MONTANER (1953) untersucht. Die Analyse der Barrera-Quelle wurde einem Kurprospekt entnommen. Alle Angaben wurden in Mikroval/l umgerechnet (Tab. 2). Die Übereinstimmung mit den Neuanalysen ist befriedigend. Der starke Fluoridgehalt der Thermen war anscheinend bisher nicht bekannt.

## 3. Die Herkunft des Mineralbestandes

Für die Entstehung und Mineralisierung der Thermalquellen sind anscheinend die Granitintrusionen der Pyrenäen von entscheidender Bedeutung. Im westlichen und zentralen Teil des Gebirgszuges gruppieren sich jedenfalls die warmen Quellen sehr deutlich in der Nachbarschaft von granitischen Aufschüben (Fig. 1). Das versickernde Niederschlagswasser trifft im Bereich der Intrusionen auf Gesteinsmaterial, das nicht nur mechanisch stark zerklüftet, sondern auch von heißen magmatischen Lösungen und Gasen durchsetzt wurde. Neben Wasserdampf drangen bei der Intrusion gasförmige Verbindungen wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd in die Silikatminerale der Deckschichten ein und führten zu einer besonderen von der Umgebung abweichenden chemischen Zusammensetzung der Kluffüllungen.

Über die Ausgangsminerale der Inhaltsstoffe von Tiefenwässern ist noch wenig bekannt. Der Hauptbestandteil der Pyrenäenthermen ist

\* Aufgrund des Schwefelgehaltes im quellfrischen Wasser.

Tab. 2: Vergleich der Analyse der Llupia-Quelle von Molitg bzw. der Barrera-Quelle von Vernet mit älteren Analysen. Die Voranalysen des Thermalwassers von Molitg wurden der Mitteilung von H. MONTANER, die Voranalyse der Barrera-Quelle einem Kurprospekt entnommen. Die Werte wurden auf Mikroval/Liter umgerechnet. Eingeklammerte Werte waren durch korrigierbare Druckfehler entsteht.\*) Sulfatgehalt nach Oxydation der Sulfide mit Wasserstoffperoxyd.

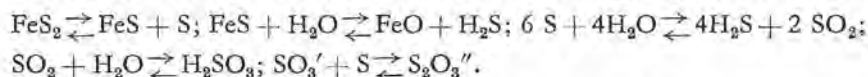
Ort	Quelle	Jahr	Untersucher	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	S <sub>s</sub>	Cl <sup>'</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>''</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>'</sup>	F <sup>'</sup>	S <sub>s</sub>
Molitg	Llupia 1	1833	Anglada	2155	172	65	5	2397	287	538			
		1878	Garrigou	(2769)	105	65	24	2963	361	431			
		1894	Willm	2753	60	(160)	Spur	2973	294	389			
		1952	Montaner	2926	31	125	(16)	3098	395	408	2500		3303
		1968	Job	3013	25	64	8	3110	273	+) 597	2014	242	3126
Vernet	Barrera			2502	95	90	Spur	2687	258	555	1480		2293
	Barrera	1967	Job	2426	56	161	0	2643	241	660	1410	312	2623

Natrium-Hydrogencarbonat bzw. -Carbonat, welches beim Erhitzen unter Abgabe von Kohlendioxyd aus ersterem entsteht.

Natrium-Hydrogencarbonat-Wässer kommen verhältnismäßig häufig in den Sedimenten verschiedener geologischer Formationen vor, in Mitteleuropa z. B. im Untergrund des Mainzer Beckens (H. SCHWILLE, 1953), des Thüringer Beckens (G. HECHT, 1964) und in den tertiären Braunkohlensanden der tieferen Grundwasserstockwerke bei Hamburg (E. LÖHNERT, 1967). Sehr verbreitet sind Natrium-Hydrogencarbonat-Wässer an der Ostküste von Nordamerika (M. D. FORSTER, 1950). In der Umgebung tertiärer Vulkane, z. B. in der Oststeiermark, enthält dieser Wassertyp oft beträchtliche Mengen von freiem Kohlendioxyd. Die Natrium-Hydrogencarbonat-Wässer der Ablagerungsgesteine entstehen in der Regel durch Ionentausch, wenn die gewöhnlichen Calcium-hältigen Oberflächenwässer längere Zeit durch Tonminerale, Glimmer, Natronfeldspäte und ähnliche Minerale fließen (H. SCHWILLE, 1953, 1954). Der Ionentausch kann schon während der Sedimentation oder erst bei späteren Wasserverschiebungen erfolgen. Ob diese Ionentauschvorgänge auch für die Entstehung der thermalen Natrium-Hydrogencarbonat-Wässer kristalliner Gebirge (Pyrenäen, Erzgebirge, Rheinisches Schiefergebirge) eine Rolle spielen, ist nicht bekannt. J. CADISCH (1965) hat dies für die Thermalwässer des Engadiner Fensters angenommen. Auch bei den Thermen von Badgastein ist ein Austausch von Calcium gegen Natrium vermutet worden (C. JOB & J. ZÖTL, 1967).

Sulfathältige Wässer kommen besonders in Triassedimenten mit Gipsablagerungen vor. Diese Wässer enthalten immer reichlich Erdalkalien, besonders Calcium. Im kristallinen Grundgebirge entstehen die Sulfate wohl meist durch die Oxydation sulfidischer Erze, vor allem des weit verbreiteten Pyrit. Fein verteilter Pyrit oxydiert an feuchter Luft und beim Kontakt mit dem lufthältigen Wasser der Oberflächenzone zu Eisensulfaten und freier Schwefelsäure, die von Silikaten neutralisiert wird, wobei Natrium- und Calcium-Ionen als Sulfate in Lösung gehen.

In der sauerstoffarmen Tiefe reagieren alkalische Wässer bei höheren Temperaturen mit Eisensulfiden unter Bildung von Schwefelwasserstoff, schwefeliger Säure und Thiosulfat nach folgenden Gleichungen:



Bei 500° C geht der Zerfall des Pyrits noch ziemlich langsam vor sich, aber schon bei 600° C werden 90% sehr rasch zersetzt. Bei stärkerer Alkalität läßt sich die Zersetzung schon nach halbstündigem Kochen nachweisen. Tab. 3 zeigt das Ergebnis eines solchen Versuches. Ein faustgroßer unverwitterter Pyritkristall aus Gavorrano (Italien) wurde pulverisiert und in Soda- bzw. Natron-alkalischer Lösung gekocht. In der zentrifugierten Lösung wurde der Sulfid- und Sulfatgehalt be-



stimmt. Die gefundenen Mengen sind in mg pro Gramm Pyritpulver angegeben. Der Sulfidgehalt steigt mit zunehmender Alkalität der Lösung. Die Sulfatwerte zeigen, daß das Pyritpulver, welches ca. ein halbes Jahr nach dem Mahlen für diesen Versuch verwendet wurde, infolge Luftyoxydation bereits rd. 2,7% Eisensulfat enthielt.

Tabelle 3

10 g Pyrit + 200 ml	pH	HS <sup>-</sup> mg/g	SO <sub>4</sub> mg/g
0,05 n Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,2	0,18	26,6
0,1 n Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10,5	0,29	28,0
0,1 n NaOH	13,0	1,29	26,0

Sulfide können auch durch bakterielle Reduktion aus Sulfaten entstehen. Diese Bakterien leben anaerob meist in Porenwässern von Sedimentgesteinen mit organischen Beimengungen und tolerieren Drücke bis zu 300 atü und Temperaturen bis zu 140° C (K. H. WALLHÄUSSER, 1965, K. H. WALLHÄUSSER & H. PUCHELT, 1966). Sulfatreduzierende Bakterien lassen sich auf entsprechendem Nährboden kultivieren. Ein solcher Kulturversuch wurde 1968 in Thuès les Bains ausgeführt, verlief jedoch negativ.

Chloridwässer können durch Auslaugung von Sedimenten mit diffusen Salzeinlagerungen oder massiven Salinarkörpern entstehen, welche sich in verschiedenen geologischen Epochen bei der Verdunstung der Meere gebildet haben. Diese Wässer enthalten in der Regel mehr Chlorid- als Natrium-Ionen und unterscheiden sich schon dadurch von den Chlorid-hältigen Wässern der Grundgebirge, deren Herkunft ein noch ungelöstes Problem ist. Ein mögliches Ausgangsmineral könnten Chlorid-hältige Apatite sein.

Fluoride sind in vielen gesteinsbildenden Mineralien enthalten, z. B. in Glimmern, Hornblenden, Turmalinen und Apatiten, vor allem aber in den Mineralien saurer Intrusivgesteine: Granite enthalten mitunter größere Mengen Kryolith (3 NaF · AlF<sub>3</sub>). In Verbindung mit Calcium können Fluoride jedoch auch — z. T. als organogene Rückstände — in Sedimentgesteinen auftreten. Regional erhöhte Fluor-Werte entstehen häufig bei hydrothermalen und pneumatolytischen Vorgängen im Verlauf vulkanischer Tätigkeit (J. VRBA & R. VALLACH, 1966).

Diese Übersicht zeigt, daß das Ausgangsmaterial für die Inhaltsstoffe von Tiefenwässern grundsätzlich in zwei Formen vorkommt; in Sedimentgesteinen als Salzurückstände fossiler Porenwässer, im kristallinen Grundgebirge als hydrothermal und pneumatolytisch entstandene Kluftminerale. Im allgemeinen scheint ein hoher Fluorid- und Kieselsäuregehalt sowie ein Überwiegen der Natrium-Ionen über die Chlorid-Ionen die Herkunft der gelösten Bestandteile aus Kluftminerale anzuzeigen.



## Zusammenfassung

Die chemische Zusammensetzung einiger Thermalwässer aus dem kristallin-paläozoischen Massiv der Pyrenäen zeigt, daß es sich um akratrische Wässer handelt, die vorwiegend Natrium-Hydrogencarbonationen enthalten und verhältnismäßig reich an meta-Kieselsäure und Fluoriden sowie meistens auch an Sulfiden sind. Alle untersuchten Wässer enthalten Chloride und Sulfate. Kalium- und Calcium-Ionen sind nur in geringen Mengen vorhanden. Magnesium fehlt fast ganz.

## Literatur

- CADISCH, I.: Über die Entstehung der Unterengadiner Heilquellen. Gästebblatt Bad Scuol Tarasp-Vulpera Nr. 10 vom 16. 9. 1965.
- CAUJOLLE, F.: Les activités biologiques des eaux minérales de France. La Nature, **82**, 287 und 338 (1954), **84**, 300 (1956). Toulouse Medical, **58**, 321 (1957).
- FORSTER, M. D.: The origin of high sodium bicarbonate waters in the Atlantic and Gulf costal plains. Geochim. et Cosmochim. Acta, **1**, 33 (1950).
- HECHT, G.: Über das Vorkommen Natrium-Hydrogencarbonathaltiger Wässer in Thüringen. Zschr. angewandte Geologie, **10**, 250 (1964).
- JACOB, Ch.: Geologische Karte der Pyrenäen in La France. Geographie et Tourisme, S. 364, Larousse-Paris 1951.
- JOB, C. & J. ZÖTL: Zur Frage der Herkunft des Gasteiner Thermalwassers. Steir. Beiträge zur Hydrogeologie, **21**, 51 (1969).
- KRAUS, E.: Vergleichende Baugeschichte der Gebirge, S. 120. Akademie-Verlag, Berlin 1951.
- LÖHNERT, E.: Grundwassertypen tieferer Stockwerke in Hamburg. Neues Jahrb. für Geol. und Paläont. Abhandl., **129**, 113 (1967).
- MESSINI, M. & G. C. DI LOLLO: Acque minerali del mondo. Società editrice „Universo“, Rom 1957.
- MONTANER, H.: Contributions a l'étude des eaux thermo-minerales des Molitles-Bains. Dissertation: Université de Toulouse No. 293 vom 20. 4. 1953.
- SCHWILLE, F.: Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Wässer im tieferen Untergrund des Mainzer Beckens. Notizblatt hess. L.-Amt Bodenforschung, **81**, 314 (1953).
- SCHWILLE, F.: Ionentausch und Chemismus von Grund- und Mineralwässern. Zeitschr. Deutsche Geolog. Gesellschaft, **106**, 16 (1954).
- VRBA, J. & R. VALLACH: Das Vorkommen und die Genese des Fluors in den Grundwässern der CSSR. Zeitschr. angewandte Geologie, **12**, 575 (1960).
- WALLHÄUSSER, K. H.: Mikrobiologische Untersuchungen über Flutwässer bei der Erdölgewinnung. Erdöl und Kohle, **18**, 357 (1965).
- WALLHÄUSSER, K. H. & H. PUCHELT: Sulfatreduzierende Bakterien in Schwefel- und Grubenwässern Deutschlands und Österreichs. Contr. Mineral. and Petrol., **13**, 12 (1966).

## Summary

In the metamorphic-paleozoic massive of the Pyrenees the waters of various hot springs proved to be of low total mineral content, mainly containing sodium bicarbonate ions, relatively much silicate, fluoride and usually also sulfide. All the waters investigated also contain sulfate and chloride. There was only a small potassium- and calcium-content and no magnesium at all.

Anschrift des Verfassers:

Oberarzt ao. Univ.-Prof. Dr. C. Job, Institut für Balneologie der Universität Innsbruck, Schöpfstraße 41, A-6020 Innsbruck.