

ZUR GEOCHEMIE DER HALOGENE IN WÄSSERN DES NEUSIEDLERSEEGBIETES UND ANDERER MINERALI- SIERTER WÄSSER DES BURGENLANDES

(Ein Zwischenbericht)

Von E. S c h r o l l

Bundesversuchs- und Forschungsanstalt Arsenal-Wien

Bei der Analyse von Oberflächen-, Grundwässern und Mineralquellen des Burgenlandes wurde vor allem auch der Erfassung der Halogengehalte und der Klärung ihrer geochemischen Bedeutung Aufmerksamkeit gewidmet. In der vorliegenden, zusammenfassenden Arbeit soll versucht werden, die bisherigen Ergebnisse auszuwerten und nach der derzeitigen Erkenntnis zu deuten.

Allgemein liegen zur Geochemie des Fluors, Chlors, Broms und Jods allerdings nur beschränkte Daten vor. Der geochemische Kreislauf der Halogenide ist in seinen Einzelheiten noch unzureichend bekannt. (FELLENBERG, 1924, 1927; SELIVANOV, 1940; KORITNIG, 1951; BEHNE, 1953; KURODA/SANDELL, 1953; CORRENS, 1956; Chilean Iodine Educational Bureau, 1956, u. a.)

1. Angewandte Analysemethoden.

Zur Analyse der Halogene in Wässern sind folgende Methoden verwendet worden:

- Fluor: Titrimetrisch mit Thoriumnitratlösung nach HClO_4 -Destillation.
- Chlor: a) Titrimetrisch mit Silbernitrat und Kaliumchromat als Indikator (nach MOHR).
b) Nephelometrisch mit AgNO_3 (nach WICKBOLD, 1957) (für kleine Absolutwerte $< 3 \mu\text{g Cl}$).
- Brom: a) Jodometrisch nach Oxydation mit Hypochlorit (für Gehalte zwischen 0,4—15 mg/l Br).
b) Röntgenfluoreszenzanalytisch aus dem alkalisch eingedampften Rückstand (Vergleiche SCHROLL/SKOL/STEPAN, 1963). (Für Proben mit höheren Salzgehalten $> 0,5 \text{ g/l}$).
- Jod: a) Extraktion von J mit CCl_4 nach Oxydation und Titration mit Ag^+ gegen Dithizon (nach KRACHSBERGER), (für mittlere Konzentrationen 10—500 μgJ).

b) Katalytisches Cer(IV)-As(III)-Verfahren mit Ferrointitration (nach COSTACHE/JUNIE, 1961).

Im Folgenden sind in Kürze die ungewöhnlicheren Methoden der Brom- und Jodanalyse beschrieben:

Röntgenfluoreszenzanalytische Bromanalyse:

Die Proben werden alkalisch eingedampft (Hinzufügen von Na_2CO_3), sodaß man wenigstens 2 g Substanz erhält.

Die Röntgenfluoreszenzanregung erfolgt mit einer Mo-Röhre (54 KV, 14 ma). Als Kristall wird LiF verwendet. Es wird die $\text{K}_{1\alpha 1}$ -Linie des Broms, ihr Untergrund und die Röhrenlinie Mo $\text{K}_{1\alpha 1}$ über 15 sec und einer Untersetzung von 32 mit einem Szintillationszähler gemessen ($t = 15$ sec). Die Röhrenlinie dient zur Ermittlung des Massenabsorptionskoeffizienten der Probenmatrix. Aus dem Produkt des Massenabsorptionskoeffizienten mit der untergrundkorrigierten Analyselinienintensität wird eine Eichkurve aufgestellt, die von der bei Wässern stark wechselnden Matrixzusammensetzung bei kleinen Gehalten unabhängig ist.

Jodometrische Bromanalyse:

50—100 ml der neutralen oder schwach alkalischen Wasserprobe werden mit 26 ml einer Phosphat-NaCl-Pufferlösung versetzt. Nach Hinzufügen von 6 ml einer 0,3 bis 0,5 n Hypochloritlösung wird 5—10 min ohne Kochen auf 90° erwärmt. Dann werden 6 ml einer 2 n Ameisensäure dazugegeben, geschüttelt und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nach Zusatz von 1 ml 1 n KJ-Lösung und 10 ml 10 % HCl wird mit 0,005 n Thiosulfatlösung titriert. (Der auf anderem Wege gefundene Jodgehalt ist abzuziehen).

Katalytisches Verfahren mit Ferrointitration:

Zur Bestimmung werden drei 50 ml Kolben verwendet. In den ersten werden 10 ml des zu untersuchenden Wassers eingefüllt (bei Jodgehalten über 15 $\mu\text{g}/\text{l}$ werden nur 5 ml Probe benötigt, es wird mit bidestilliertem Wasser auf 10 ml ergänzt). Der zweite Kolben dient als Blindprobe mit 10 ml bidestilliertem Wasser. Der dritte Kolben nimmt genau 0,5 ml KJ-Lösung (0,1 $\mu\text{g J}/\text{l}$) und 9,5 ml bidest. Wasser auf. Man gibt nun in jeden Kolben 2 ml einer Arsenitlösung (7,42 g As_2O_3 in 400 ml 0,25 n NaOH, neutralisiert mit 70 % H_2SO_4 zusätzlich 108 ml dieser Säure mit Auffüllung mit Wasser auf 1 Liter und Lösung von 0,25g NaCl) und stellt für 15 min in ein Wasserbad (37°) ein, in dem sich ein Vorratsgefäß mit Cer(IV)-Salzlösung (31,6 g $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \times 2\text{H}_2\text{O} + 83,5$ ml konz. H_2SO_4 im Liter) befindet. Man läßt dann in Abständen von 1 min in jeden Kolben genau 1 ml Cer(IV)-Salzlösung einfließen. Nach jeweils genau 20 min Reaktionszeit kommen je 0,1 ml 0,001 n AgNO_3 in jeden Kolben, worauf die Lösungen nacheinander mit frischbereiteter Ferriinlösung (0,139 g $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O} + 0,109$ g o-Phenantrolinhydrochlorid in 200 ml H_2O) bis zur Rotviolett-färbung titriert werden.

Jodbestimmung durch Ag-Titration gegen Dithizon:

Jodide in natürl. Wässern werden mit H_2SO_4 (18n, 0,5 ml) und H_2O_2 (3%, 1 ml) in 5 min zu Jod oxidiert und mit CCl_4 (4×5 ml) extrahiert. Chloride (< 2 %) und Bromide (< 500 ppm) bleiben unverändert.

Die CCl₄-Auszüge werden mit NH₃ (1 Tropfen auf 5 ml, 3^{mal}) ausgeschüttelt, wobei das Jod zu Jodid reduziert wird. Das J⁻ wird mit Ag⁺ gegen Dithizon titriert, wobei fast momentan das schwerlösliche Silberjodid entsteht. Nach Absättigen des freien J⁻ wird das anfangs grüne H₂Dz in das gelbe AgHDz übergeführt. Durch Wahl einer hohen Acidität (1n H₂SO₄) werden Störungen durch die meisten anderen Metalle und das Ausfallen von Ag₂ Dz hintangehalten.

Die angewandten Methoden zur Bestimmung des Brom und Jod wurden miteinander verglichen und eine befriedigende Übereinstimmung erlangt. Kontroll- und Vergleichsanalysen auf Jod wurden dankenswerter Weise von Univ. Prof. SPITZY (Bad Hall/OÖ.) vorgenommen.

Tabelle 1

HALOGENGEHALTE IN WÄSSERN DES NEUSIEDLER SEE-GEBIETES
IM VERGLEICH ZU NATÜRLICHEN WÄSSERN ANDERER HERKUNFT

AR = Abdampfrückstand, — = nicht bestimmt.

Herkunft	AR	F	Cl	Br	J	Cl/F	Cl/Br	Cl/J	Br/J
Meerwasser	—	1,4	19.000	65	0,05	13.570	292,5	386.000	1300
Atmosphärische Niederschläge									
Schnee vom 21. 1. 63									
Wien-Schönbrunn	—	—	3,3	0,11	0,01	—	30	330	11
Schnee vom 19. 1. 63									
Wien-Arsenal-FHKW	—	—	9,2	0,41	0,026	—	22,5	354	16
Regenwasser von den Hawaii-Inseln (DUCE et al., 1963)	—	—	5,2	0,027	0,0053	—	187	999	5
Gewitterregen vom 1. 7. 63, 11.00 Uhr Feistritz am Wechsel	—	—	(0,3)	—	0,0005	—	—	(600)	—
Moskau, Niederschlag mariner Herkunft	—	—	0,5	0,03	0,001	—	17	500	30
Moskau, Niederschlag kontinentaler Herkunft	—	—	0,04	0,002	0,0002	—	20	200	10
Flußwasser									
Jordan bei Jericho (BENTOR, 1961)	—	—	473,5	4,3	—	—	109	—	—
Donau unterhalb der Reichsbrücke am 15. 6. 1963	—	—	12,0	0,098	0,008	—	122	1500	12
Wulka am 9. 1. 63									
Schützen a. Geb.	689	0,096	25,3	0,26	0,006	26	97	4217	47
Saale bei Göschwitz ¹⁾	—	0,26	18,5	0,0106	0,0022	7	1839	8450	5
Flußwasser (nach CORRENS, 1956)	—	0,26	8,3	0,006	0,0018	32	1383	4612	4

Anmerkung: ¹⁾ Nach HEIDE/KAEDING (1954).

Neusiedler See, Rust

11. 10. 62	1671	0,332	206,9	1,08	0,036	622	191,6	5747	30
Balaton, Durchschnitt	—	—	10	—	0,009	—	—	1111	—

Oberflächennahe Untergrundwässer im Pannon des
Neusiedler See-Gebietes

Herkunft	AR	F	Cl	Br	J	Cl/F	Cl/Br	Cl/J	Br/J
Mörbisch Bohrung I („Carolina“)	24359	0,098	6067	21,0	0,361	61900	289	16830	58
Purbach („Purgina“)	25228	0,17	2515,9	0,80	0,067	15150	3145	38500	12
Rust Bohrung I	17884	0,135	4647	12,0	0,93	34400	387	4997	13
Podersdorf Hölle („Sulfina“)	5047	0,50	691	1,53	0,021	1382	452	32800	73

Säuerlinge an Bruchspalten im Pannon des
Neusiedler See-Gebietes

Illmitz, Bartholomeusquelle	2528	0,28	268,5	1,63	0,515	958	165	521	3
Neusiedl, Bezirks- hauptmannschaft	2968	0,21	19,4	(0,03)	0,04	92	(646)	485	(1)
Edmundshof	1375	0,088	203,6	0,32	0,068	2313	636	2994	5

Artesische Quellen und salzige Grundwässer im Seewinkel

Sandeck	573	0,05	9,6	0,02	0,01	192	480	960	2
Brunnen bei Poders- dorf am Seeufer	594	—	21,3	—	—	—	—	—	—
Brunnen am Zicksee	884	0,31	40,8	—	—	—	—	—	—

Schwefelquellen

Schützen am Gebirge (tortonische Ruster Schotter)	1055	0,253	96,5	0,67	0,20	382	144	483	3
Wolfs (Balf),*)	—	0,30	135,0	—	0,61	450	—	205	—
Marienquelle	—	0,30	135,0	—	0,61	450	—	205	—
Wolfs (Balf),*)	—	0,30	135,0	—	0,61	450	—	205	—
Wolfgangquelle	—	0,30	70,0	—	0,10	214	—	700	—

Andere burgenländ. Säuerlinge

a) in tertiären Sedimenten

Deutsch-Kreuz („Juvina“) (Pannon/Torton)	1944	0,061	61,9	0,21	0,026	1015	295	2380	8
Deutsch-Kreuz Esterhazy-Brünnl	1602	0,075	46,7	0,14	0,027	722	337	1730	5

Jormannsdorf, Gemeindequelle (im Pannon)	1272	0,221	95,8	0,38	0,08	437	252	1198	5
Piringsdorf (im Helvet?)									
Oberschützen („Sixtina“), Pannon	3476	0,279	273,0	0,83	0,11	978	336	2480	8
Bad Tatzmannsdorf, Neue Karlquelle	3448	0,136	298,8	1,00	0,208	2196	299	1440	5
Kleinhöflein (Torton)	691	0,095	19,9	0,04	0,026	209	498	766	2
Klostermarienberg (Pannon)	937	0,063	37,4	0,04	0,008	594	985	4875	5
Rauchwarth, Nr. 9 (Pannon)	1347	0,095	131,6	0,53	0,065	1386	248	2025	8
Rauchwarth, Nr. 62 (Pannon)	2736	0,082	481,2	1,24	0,110	5868	386	4375	11

b) im Kristallin und paläozoischen Karbonatgesteinen

Sauerbrunn, Paul- quelle (Grobgnese, Weißschiefer etc.)	1488	0,21	40,8	0,074	0,024	194	551	1700	3
Kobersdorf, Gemeinde- quelle (Kristallin der Rosaliaserie)	1464	0,135	23,1	0,05	0,016	171	462	1444	3
Kobersdorf, Josefinen- quelle (Kristallin)	680	0,10	4,6	0,07	0,012	46	67	387	6
Goberling (Serpentin, Devonkalke)	1047	0,36	21,4	0,021	0,010	60	100	214	2
Rettenbach („Ferro- lina“), Alluvium (Grünschiefer)	1235	0,083	74,7	0,26	0,048	90	29	1557	5
Kalch, Quelle (Grünschiefer)	773	0,11	6,9	(0,03)	0,037	63	(230)	186	(1)
Sulz, Gemeindebrun- nen (Devondolomite)	2819	0,328	482,2	2,65	0,134	1470	182	3598	20
Steingraben (wie oben Sulz*), „Vitaquelle“	2218	0,26	297,2	1,31	0,093	1144	227	3198	14

*) Lt. Analyse der Flaschenetikette

Karstquellen

Edelsthal, „Römer- quelle“ (Trias- u. Liasdolomite)	1065	0,064	8,9	0,03	0,012	139	297	825	3
Leithaprodersdorf (Trias- u Lias- dolomite)	2856	0,937	187,6	0,26	0,107	200	721	1753	2,4

2. Halogengehalte im Neusiedlersee.

Im Vergleich zur Erstanalyse (SCHROLL, 1959¹) haben weitere Ana-

1 Nach Einsatz verbesserter Methoden wurden im Vergleich zu SCHROLL, 1959, in einigen Fällen niedrigere Brom- und vor allem Jodwerte erhalten, sodaß die dort angegebenen Werte zu korrigieren sind.

lysen, abgesehen von einem ursprünglich zu hoch bestimmten Jodwert, nach einem Zeitraum von drei Jahren keine wesentlichen Unterschiede in den Halogenkonzentrationen des Neusiedlerseewassers ergeben.

1959: Abdampfrückstand (110°) 1546,5 mg/l, 0,35 mg/l F,
185 mg/l Cl und 1,5 mg/l Br.

Gegenüber dem normalen Wasser atmosphärischer Niederschläge zeigen die Proportionen der Halogene Cl/Br und Cl/J im Seewasser eine deutliche Vergrößerung, während das Verhältnis Br/J noch eher vergleichbar erscheint (Siehe Tab. I).

Allerdings wurden Gehalte atmosphärischer Niederschläge anderen Orts herangezogen, soweit diese aus der Literatur oder wenigen eigenen Analysen bekannt sind. Leider standen noch keine Regenwasseranalysen aus dem Gebiet des Neusiedlersees selbst zur Verfügung. Die Schnee- und Regenwasserproben aus dem wiener Stadtgebiet besitzen abnormal erhöhte Halogenwerte, welche als Luftverunreinigungen durch Industrie und Hausbrand zu deuten sind. Halogengehalte aus der Gebirgsgegend des Wechselgebietes liegen wesentlich tiefer und entsprechen den im Binnenland zu erwartenden Werten.

Das Wasser der Donau, welches zum Vergleich herangezogen worden ist, und Wasser des Wulkaflusses bei seiner Einmündung in den Neusiedlersee erscheinen noch weitgehend den atmosphärischen Halogenverhältnissen angepaßt. Dies wäre aus den genetischen Beziehungen zwischen Oberflächen und Niederschlagswasser gemäß den Darlegungen von GORHAM, 1961, verständlich und entspricht den geochemischen Vorstellungen, daß ein Großteil der Halogene im Oberflächenwasser aus dem meteorischen Wasserkreislauf stammt.

Jedoch mag die Wulka, welche Abdampfrückstände von 0,4—0,7 g/l aufweist, einen bedeutenderen Salzgehalt aus den pannonischen Sedimenten ihres Einzugsgebietes übernehmen, wie später gezeigt wird. In der Donau dürften auch Abwässer an der Erhöhung der Halogenkonzentration teilhaben. (Bei der angegebenen Probe handelt es sich um Wasserentnahme am Ufer!) Die vergleichsweise angeführten Analysenwerte des

Saalewassers dürften in stärkerem Maße von industriellen Abwässern und Salinenwässern beeinflusst sein, welche die Halogenverhältnisse verzerren.

Das hypothetische Durchschnittsflußwasser nach CORRENS, 1956, zeigt ähnliche Proportionen wie das Saalewasser. Russische Flußwässer enthalten nach SELIVANOV, 1939, 1944, 1946, 0,005—0,14 mg/l Br, stehende Wässer 0,002—0,010 mg/l Br. Diese Werte sind gleichfalls niedriger als die hier angegebenen Werte. Als Begründung kann zunächst nur vermutet werden, daß die Niederschläge auf der russisch-sibirischen Tafel wohl ausgeprägt kontinentalen Charakter aufweisen und daher halogenarm sind. Die Cl/Br-Verhältnisse betragen nach dem gleichen Autor in Flußwässern im Durchschnitt 574 und sind für stehende Wässer etwa um den Faktor zwei niedriger — 941. Ähnlicher sind die Cl/Br-Verhältnisse in der Bromprovinz von Palästina, wie das Beispiel des Jordanwassers zeigt.

Der mittlere Jodgehalt im Süßwasser wird nach HUTCHINSON, 1957, mit 0,002 mg/l angegeben.

Die offenkundige Verarmungstendenz der Oberflächenwässer an Brom und Jod gegenüber dem atmosphärischen Niederschlagswasser, insbesondere stehender Wässer, bedarf noch einer hinreichenden geochemischen Erklärung. Es ist möglich, daß beim Eindampfen im sauren pH-Bereich Brom und Jod als HBr oder HJ oder vielmehr im basischen Milieu nach Oxydation elementare Halogene an die Atmosphäre wieder abgegeben werden.

Möglicherweise werden die beiden Halogene auch stärker sorptiv an tonige Sedimente oder gemäß ihres biophilen Charakters an die organogene Materie gebunden. Andererseits wird der Chloridgehalt solcher Wässer auch dadurch verstärkt, daß das Chlor das mobilste Halogenelement darstellt. Leider liegen über das geochemische Verhalten der Halogene in sedimentären Bildungsbereich noch zu wenig Detailuntersuchungen vor. Die wenigen Daten (CORRENS, 1956) deuten darauf hin, daß Brom in Tongesteinen weniger stark auslaugbar ist als in Karbonatgesteinen, in denen es am stärksten gegenüber Chlor konzentriert zu sein scheint.

Ein starkes Zurücktreten an Brom, das durch stärkeres Überschreiten des marinen Cl/Br-Verhältnisses erkennbar ist, kann auch durch Zutritt mariner Wässer oder von Wässern aus ozeanischen Salzlagerstätten bedingt sein. In den Sedimenten selbst ist das Brom gegenüber Cl eher angereichert; das Cl/Br-Verhältnis liegt im Mittel zwischen 24—300.

Dies zeigten auch die Sedimente des Neusiedlersees.

Wenn man die Wulka allein zur Speisung des Sees — Tatsächlich ist die Wulka nur zu einem Drittel an den zufließenden Oberflächenwässern beteiligt — so erhält man für F, Br und J etwa äquivalente Anreicherungsfaktoren, während das Chlor um mehr als das Doppelte im Seewasser konzentriert erscheint.

Die Zusammensetzung des Wulkawassers kann freilich starken jahreszeitlichen Schwankungen unterworfen sein, wie der Vergleich zweier Analysen beweist, deren Chlorwerte bei Abdampfdruckständen 0,445 und 0,689 g/l 14 und 25 mg/l Cl betragen. Das etwa 400 km² große Einzugsgebiet der Wulka ist im wesentlichen von tertiären Sedimenten des Pannon und Torton bedeckt, welche vor allem bei Oxydation der in den Sedimenten weitverbreiteten Schwefelkiese erhebliche Mengen Sulfat freisetzen und auch sonst einen erheblichen Anteil löslicher Stoffe abgeben. Wie die Analyse von zwei Sedimentproben zeigt (Tab. 3), enthalten sie auch entsprechende Halogenmengen, wobei allerdings offen bleibt, welcher Anteil davon durch Niederschläge bedingt ist und als zyklisch angesprochen werden kann.

Tabelle 2

KONZENTRATION DES WULKAFLUSSWASSER IM VERGLEICH
ZUM WASSER DES NEUSIEDLER SEES

	Wulkafluß (9. 1. 63)	Neusiedlersee	Anreicherungsfaktor
Cl	25,3 (14,2)	206,9 (185)	8,9 × (3,2)
F	0,096 (0,11)	0,332 (0,35)	3,5 × (3,3)
Br	0,26	1,08	4,2 ×
J	0,0106	0,036	3,4 ×

Anmerkung: Eingeklammerte Werte beziehen sich auf eine frühere Analyse des Wulkafußwassers und Neusiedlerseewassers 1959. Vergl. SCHROLL (1959). Die Analyse des Winterwassers der Wulka zeigt eine erhebliche Anreicherung im Salzgehalt, der vor allem auf eine Steigerung der Konzentration an Mg, K, Cl HCO₃ und SO₄ zurückgeht.

Tabelle 3

HALOGENGEHALTE IN TERTIÄREN SEDIMENTEN UND IM SCHLAMM
DES NEUSIEDLERSEES

	F	Cl	Br	J	Cl/F	Cl/Br	Cl/J	Br/J
Mitteltortoner Ziegeleiton von Walbersdorf (Mattersburg)	16	190	13	0,5	12	15	380	26
Lumachelle aus der Ziegelei von Walbersdorf	71	170	10	1	2	17	170	10
Schlamm aus dem Schilf- gürtel bei Mörbisch	21	360	28	0,5	17	13	720	56
Anreicherungsfaktor gegen Wasser des Sees	64×	1,7×	26×	14×				

Bei der Erstellung einer geochemischen Bilanz ist das unterschiedliche Verhalten der Halogene zu berücksichtigen. Die Analyse einer Schlammprobe (Tab. 3) zeigt, daß selbstverständlich das Fluor und die seltenen Ha-

logene Brom und Jod in stärkerem Maße im Schlamm angereichert erscheinen. Der Anteil der Bindung an organische Bestandteile des Schlammes ist nicht bekannt. Wenn man allerdings wieder in Betracht zieht, daß der Schlamm zu einem erheblichen Anteil aus klastischen Feinsedimenten besteht, so wären auch deren ursprüngliche Halogengehalte in Abzug zu bringen.

Eine Bilanzrechnung des Halogenhaushaltes des Neusiedlersees ist jedoch zur Zeit noch nicht möglich, da hiezu noch ein umfangreiches Analysenmaterial, dessen Probenahme systematisch über längere Zeiträume erfolgen müßte, und eine bessere Kenntnis des Wasserhaushaltes des Sees, wie der gesamte Seeinhalt, der Mengenanteil der Oberflächen- und Grundwasserzuflüsse, vorhanden sein müßte. Die Kenntnis der geochemischen Bilanz der Halogene, vor allem des Chlors, würde es dagegen gestatten, die hydrologische Bilanz zu kontrollieren oder rechnerisch zu ergänzen.

Eine gewisse Abschätzung der Größenordnungen, soweit sie zur Zeit möglich sind, ist in Kürze zusammengefaßt:

Der Wasserinhalt des Neusiedlersees wird nach SWAROWSKI (bei SAUERZOPF, 1959) mit $400 \cdot 10^6$ t angegeben. Bei den derzeitigen Wasserständen beträgt er aber nach KOPF (1963) nur die Hälfte ($190 \cdot 10^6$ t). Allerdings wären die in den Schlämmen enthaltenen Wässer und eines gewissen Grenzbereiches im Untergrund unbekanntem Ausmaßes miteinzurechnen. Der jährliche mittlere Niederschlag beträgt etwa 650 mm/a. Die Verdunstung auf der Seefläche ist ein weitgehend unbekannter aber vermutlich entscheidender Faktor; sie dürfte im Mittel 900 mm/a liegen. Unter Verwendung der Mittelwerte müßte der jährliche Wasserhaushalt auf einer Fläche von 350 km^2 theoretisch eine Zufuhr von rund $282 \cdot 10^6$ t voraussetzen, um beim Abfluß von $20 \cdot 10^6$ t eine ausgeglichene Wasserbilanz zu ergeben. Die Zufuhr der Wulka ist jedoch bei einer mittleren Schüttung von $0,6 \text{ m}^3/\text{sec}$ nur mit $19 \cdot 10^6$ t/a, die aller meßbaren oberirdischen Zuflüsse zusammen wahrscheinlich nicht höher als $63 \cdot 10^6$ t anzusetzen. Die Menge der wahrscheinlich überwiegend unterirdisch zuströmenden Wässer ist zur Zeit vollkommen unbekannt. Nach MAIRHOFER (1961) ist aber die Grundwassergeschwindigkeit der seewärts strömenden Grundwässer am Ostufer bedeutend. Sie schwankt zwischen 24 — 336 cm/Tag.

Mit einem aufgerundeten Chloridgehalt von 200 mg/l berechnet sich der Cl-Inhalt des Neusiedlersees maximal mit 38.000 t gelösten Cl. Die oberirdische Zufuhr an gelöstem Chlor (angenommener Mittelwert 20 mg/l) wird mit rund 1200 t/a und die der Niederschläge (angenommen 0,5 mg/l) in der unbedeutenden Menge von rund 91 t/a grob abgeschätzt. Unter Ausschluß der Grundwasserzufuhr, die aus dem Zicklackengebiet durch Auslaugung löslicher Salzhorizonte zweifellos sehr salzhaltig sein kann, müßte demnach der See seinen heutigen Chlorgehalt in rund weniger als 30 Jahren erreichen können, wenn keine Verluste durch oberirdische und unterirdische Abflüsse, Deflation in Trockenperioden, etc. eintreten. (Vergl. auch SCHROLL, 1959). Es wäre auch noch zu erwägen, ob nicht Chlor in oberflächennahen Grundwässern, welche sehr chloridreich sind, während der Trockenperioden infolge der Auswaschung der obersten Bodenschichten gespeichert werden kann. Die Entwässerung des Sees durch den Einserkanal bedingt einen größeren Verlust an Chlorid (4000 t/a), der die jährliche Zufuhr durch Flüsse und Niederschlag übersteigt.

Eine Abschätzung des Seealters auf Grund der Halogengehalte dürfte demnach kaum möglich sein. Der heutige Neusiedlersee ist zweifellos nach-eiszeitlich. Wie auch neuerlich TAUBER, 1963, ausgeführt hat, liegt der See in einem alten Senkungsgebiet, welches schon im Oberpannon von Salzseen und -sümpfen bedeckt gewesen ist.

3. Die mineralisierten Grundwässer des Neusiedler Sees.

Die oberflächennahen Untergrundwässer salinaren Charakters erreichen am Westrand des Neusiedlersees Salzgehalte bis 37 g/l. Diese Untergrundwässer eines oberflächennahen Bereiches zeichnen sich durch hohe Sulfatgehalte aus, die durch Bohrungen bis in eine Tiefe von 150 m bekannt sind. In ihrem unteren Grenzbereich ist die Reduktionsgrenze durch häufiges Auftreten von Pyrit und Siderit in den durchbohrten Sedimentschichten gekennzeichnet. Diese Wässer entsprechen einer „Oxydationszone“ der Wasserlagerstätte der Neusiedlerseesenke.

Alle diese Wässer zeichnen sich durch ein extremes Zurücktreten an F, Br und vor allem an J gegenüber dem Cl aus. Dies kommt auch in den Verhältnissen Cl/F, Cl/Br und Cl/J in Tab. 1 zum Ausdruck. Die Proportion Br/J entspricht aber noch annähernd der der Oberflächenwässer.

Einen Extremfall stellen die Bittersalzwässer im Mittelpannon von Purbach dar, welche nach den Untersuchungen von WIEDEN, 1963, und TAUBER, 1963, auf eine Tiefe von 10 m beschränkt sind, sich durch Niederschlagswasser ergänzen und ihren Stoffbestand den Sedimenten des Mittelpannons entnehmen. Das Sulfat bildet sich bei der Oxydation von Pyrit. Eine nachfolgende Umsetzung mit dem feinkörnigen Dolomit der Sedimente führt zur Bildung von Magnesiumsulfatwasser und zur Ausscheidung von Gips, von dem auch große Gipsrosen gefunden worden sind. Dieser Wassertyp ist am meisten an Br und J verarmt. Dies trifft auch in gewissem Umfange für sulfat-chlorid-bikarbonathaltige Mischwassertypen zu. Dagegen hat die Bohrung Oggau I nach Erreichen einer Bohrungstiefe von 200 m bei einem Chloridgehalt von 1040 mg/l einen Jodgehalt von 0,7 mg/l und die Bohrung Rüst I sogar den höchsten Jodwert des Neusiedler-Seegebietes von 0,9 mg/l J ergeben. Das Jod ist also ein Bestandteil der tieferen Untergrundwässer.

Die oberflächennahen Grundwässer an der Ostseite des Neusiedlersees haben entsprechend dem wechselnden Chemismus der Zickenlackenwässer unterschiedliche Halogengehalte, die von chloridarmen Wässern bis zu hochkonzentrierten Chloridwässern reichen.

In Podersdorf Hölle sind alkalische schwefelwasserstoffhaltige Untergrundwässer erschlossen worden, die ich mit Ausnahme eines höheren Fluorgehaltes unwesentlich in den Cl/Br Verhältnissen von den Sulfat-

wässern unterscheiden. Sie haben sich unter Luftabschluß durch bakterielle Reduktion aus dem Sulfatwassertyp gebildet. Nach TAUBER (1963) ist ihr Salzgehalt einem quartären Vorläufer des Neusiedlersees entnommen.

Tabelle 4

HALOGENGEHALTE WASSERFÜHRENDE SCHICHTEN DER BOHRUNG
MÖRBISCH II

Bohrmeter	Abdampfrückstand*)	SO ₄	F	Cl	F-Gehalt im Gestein in %
m	mg/l		mg/l		
Sumpfb	7164	2148	0,058	1740	0,033
40	15390	4450	0,056	3915	
87,5	9052	2390	0,052	2265	
81	5160	1416	0,028	1467	
89	11395	3475	0,099	1590	
142,5	3441	830	0,026	957	
154	4863	467	0,458	2073	
157,6	4931	407	1,612	2148	0,068
159,7	8660	280	1,405	2659	0,076
167,5	5373	518	1,430	2034	
177,8	9097	168	1,208	2753	
180,6	8221	166	1,411	2828	
185	6783	261	1,180	2773	

*) Das Wasser war nicht immer klar filtrierbar, sodaß die Abdampfrückstände durchwegs bis 10 % über Ionensumme liegen.

Die kohlenstoffführenden Mineralwässer, die an Bruchlinien, Neusiedler Bruch, Bruch Mönchhof-Illmitz-Wolfs (Balf)-Kophaza (Kohlhof)-Deutsch Kreuz, gebunden sind (TAUBER, 1963), entsprechen dem vorwiegend chloridischen Charakter des tieferliegenden Untergrundwasserstockwerks. Die Säuerlinge, auch die des übrigen Burgenlandes sind mit einem pliozänen bis miozänen Vulkanismus in Beziehung zu setzen. TAUBER (1963) vermutet auch verborgene Eruptivkörper im engeren Bereich und verweist auf die interessante Verbindung mit den Kohlenstofflagern von Mihály (Ungarn), die nur 25 km vom SO-Eck des Neusiedlersees entfernt durch Bohrungen aufgeschlossen sind.

Die Säuerlinge sind durch niedrigen Cl/F, Cl/Br, Cl/J und Br/J-Verhältniswert gekennzeichnet. Die Br/J-Werte liegen unter 10 und entsprechen den Verhältnissen magmatischer oder sedimentärer Gesteine. Sie sind aber ärmer an Brom als die atmosphärischen Oberflächenwässer.

Wässer aus dem Bereich der Ruster Schotter, welche alle den granitoiden Bestand des Raabalpenkristallins aufweisen, zeichnen sich durch hohe Fluorgehalte aus. Im chloridischen Tiefenwasser der Bohrung Mörbisch II ist sogar ein extremer Fluorgehalt von 1,6 mg/l festgestellt wor-

den. Der Fluorgehalt nimmt annhernd mit steigendem Cl-Gehalt und abnehmender Sulfatkonzentration zu, wie Tab. 4 zeigt. Er dürfte auch, wie allerdings nur wenige Proben andeuten, in Beziehung zum Fluorgehalt der wasserführenden Sedimente stehen. Der erhöhte Fluorgehalt dürfte durch Austausch von F-(OH) in den reichlich vorhandenen Glimmermineralen zu deuten sein.

Die Halogengehalte anderer burgenländischer Sauerlinge sind ähnlich. Allerdings sind sie im Vergleich ärmer an Jod, wobei aber die Br/J-Verhältnisse dennoch unter 10 bleiben. Die Fluorgehalte zeigen eine deutliche Abhängigkeit vom Nebengestein des Quellgebietes. Die Sauerlinge des tonigen Sedimentbereiches des Pannons sind fluorreicher als die des Tortons, in denen quarzig-klastische Sedimente vorherrschen („Ritzinger Sande“). Höhere Fluorwerte sind ferner in Sauerlingen anzutreffen, die in Devonkalken oder im Kristallin der Rosaliaserie entspringen, dagegen sind die Sauerwässer in den Grünschiefern und Serpentinkomplex der Rechnitzer Schieferinsel arm an Fluor. Chlorreich sind Quellen im Pannon und in Devondolomiten im Gebiet von Sulz, welche sich auch durch höhere Bromwerte auszeichnen.

Karstquellen im Gebiet des Leithagebirges und seiner nördlichen Fortsetzung haben wahrscheinlich gleichfalls, in Abhängigkeit vom Nebengestein, wechselnde Halogengehalte. Die Fluorgehalte überschreiten im Leithakalkgebiet meist nicht 0,1 mg/l. Das Wasser von Leithaprodersdorf, das im Gebiet von triadischen und liassischen Karbonatsedimenten entspringt, ist dagegen fluorreich (0,9 mg/l F). Ob dabei auch Fluor aus dem unterliegenden Kristallin aufgenommen wird, kann zunächst nicht entnommen werden.

Tabelle 5

HALOGENCHARAKTERISTIK BURGENLÄNDISCHER MINERALWÄSSER

	Cl/F	Cl/Br	Cl/J	Br/J	Bemerkung
Neusiedler See	622	192	5747	30	
Sulfatwässer	15150- 61900	289- 3145	4997- 38500	12-58	einschließlich des Bitterwassertyps
Alkalische Sulfidwässer	1382	452	32800	73	
Sauerlinge an Bruch- spalten im N.S.-bereich	92- 2313	165- 646	485- 2994	1-5	
Sauerlinge an Bruch- spalten im Tertiär	209- 2196	241- 498	766- 2480	2-8	
Sauerlinge aus paläoz. Karbonatgestein	1144- 4680	182- 460	3198- 3598	7,5-14	
Sauerlinge aus dem Kristallin	60- 194	29- 551	186- 1700	1-6	
Karstquellen ¹	139- 200	297- 721	825- 1753	2-3	

¹ ohne Großhöflein

HALOGENCHARAKTERISTIK NATÜRLICHER WÄSSER

	Cl/F	Cl/Br	Cl/J	Br/J	Anmerkung
Meerwasser	13.570	292,5	386.000	1300	
<i>Atmosphärisches Wasser</i>					
Niederschläge	—	> 15	> 200	> 1	
Flußwasser	—	> 100	> 1000	> 1	Offt stärkere Cl-Zufuhr
Süßwasserseen		wie oben			Aus Sedimenten und Abwässern
Kontinentale Salzseen	—	> 100	> 1000	> 30	Anreicherung von Cl und Verluste an Br < J
<i>Tiefenwässer (WHITE/HEM/WARING (1963))</i>					
Meteorische Grundwässer		ähnlich den anderen Süßwässern			Zufuhr auslaugbarer Salze aus Nebengesteinen
<i>Connatewässer</i>					
NaCl-Typ	3333	570	500	0,75	Anreicherung an Br, J gegenüber Meerwasser
Na-Ca-Cl-Typ	20000	500	1000	20	
<i>Ölfeldwässer</i>					
NaCl-Typ	5000	333	500	1,5	
Na-Ca-Cl-Typ	50000	200	12500	62,5	
<i>Salinare Wässer</i>					
	1900-	140-	1000-	0,5-	Bis zu Meerwasser- serverhältnissen
	50000	5000	333.000	500	
<i>Vulkanische Wässer</i>					
Geysirwässer	500	570	> 10.000	> 15	Anreicherung an F und Cl
Saurer SO ₄ -Cl-Typ	100	1700	> 10.000	5	
Saurer SO ₄ -Typ	33	250	> 1000	> 4	
<i>Metamorphogene Wässer</i>					
NaHCO ₃ -B-Typ	1000	500	500	1	
<i>Magmatische Gesteine (TUREKIAN/WEDEPOHL (1961))</i>					
Ultrabasite	0,85	85	170	2	
Basite	0,15	17	110	7	
<i>Granite</i>					
Ca-arm	0,25	29	260	9	
Ca-reich	0,24	154	400	3	
<i>Sedimentäre Gesteine</i>					
Tongesteine	0,24	45	82	2	
Sandsteine	0,04	270	6	0,6	
Karbonatgesteine	0,45	24	125	5	
Tiesseetone	16	300	420.000	1400	

Vergleicht man die Halogencharakteristiken des Neusiedler See-Wassers (Tab. 5) mit der anderer natürlicher Wässer (Tab. 6), soweit diese zur Zeit bekannt sind, so scheint das Wasser des Neusiedlersees im Vergleich zu einem seiner Zuflüsse, zu anderen stehenden Wässern (z. B. Plattensee) und atmosphärischen Niederschlagswässern vor allem an Jod verarmt zu sein.

Inwiefern solche Veränderungen auf Verluste an die Atmosphäre, während Trockenperioden, an sedimentär-biogene Ausscheidungen oder Zufuhr chloridischer Tiefenwässer zurückzuführen sind, muß noch weiteren Studien überlassen bleiben.

Die oberflächennahen Untergrundwässer des Seegebietes sind in ein übliches Schema nicht einzuordnen. Sie stellen vermutlich Mischwässer des kontinental-salinaren Connatewasser-Typs des Oberpannons mit Seewässern dar. Sie dürften von der Oxydation der Oberflächensedimente, vor allem während der Trockenperioden des Sees, beeinflußt worden sein.

Die Säuerlinge des Neusiedlerseegebietes nähern sich dem marinen Connatewassertyp. Nach TAUBER (1963) sind sie von brackischen Connatewässern des Unterpannons und des Sarmats abzuleiten.

Der charakteristische Erdölwassertyp ist im Neusiedlerseegebiet bisher nicht angetroffen worden. Die Tiefenwässer der Bohrungen Rust und Oggau kommen ihnen noch am nächsten.

Danksa g u n g :

Herrn Obermuseumsrat Dr. TAUBER (Eisenstadt-Wien) danke ich für die stete Förderung und anregende Diskussionen.

Für die kritische Durchführung der naßchemischen Analysen habe ich vor allem meinem langjährigen Mitarbeiter, Herrn Ing. KRACHSBERGER, zu danken.

Einige Gesteinsproben wurden dankenswerter Weise von Herrn Dr. SCHIFFER (Wien) analysiert.

Die Röntgenfluoreszenzanalysen auf Brom wurden von Frau Dr. STEPAN und Frau SKOL ausgeführt.

LITERATUR:

1. T. F. W. BARTH
On the geochemical cycle of fluorine
Journ. Geol. (Chicago) 55 (1947), 420-426.
2. W. BEHNE
Untersuchungen zur Geochemie des Chlors und Broms
Geochim. Cosmochim. Acta 3 (1953), 186

3. C. CORRENS © Landesmuseum für Burgenland, Austria, download unter www.biologiezentrum.at
The Geochemistry of the Halogens
Physics and Chemistry of the Earth I (London),
(1956), 181-234
4. C. COSTACHE/E. JUNIE
Farmacia (Bucuresti), 9 (1961), 93-101
5. Th. FELLEBERG
Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.
Biochem. Z. 152 (1924), 28.
II. IX. Mitteilung, Biochem. Z. 152 (1924), 116
6. Th. FELLEBERG/G. LUNDE
Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.
X. Beitrag zur Geochemie des Jods. Biochem. Z. 175 (1926), 162
7. Th. FELLEBERG
Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Natur.
XI. Zur Geochemie des Jods. Biochem. Z. 187 (1927), 1
8. E. GORHAM
Factors influencing supply of major ions to inland waters,
with special reference to the atmosphere.
Geol. Soc. Americ. Bull. 72 (1961), 795-840
9. F. HEIDE/J. KAEDING
Der Halogengehalt des Saalewassers.
Naturw. 41 (1954), 256
10. G. E. HUTCHINSON
A Treatise on Limnology Vol. I. New York-London 1957
11. S. KORITNIG
Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors.
Geochim. Cosmochim. Acta 1 (1951), 89
12. P. K. KUORODA/E. B. SANDELL
Chlorine in igneous rocks.
Bull. Geol. Soc. Americ. 64 (1953), 879-896
13. F. SAUERZOPF
Die Oberflächenwässer des Neusiedlerseeraumes.
Wiss. Arbeiten aus dem Bgld. 23 (1959), 40-47
14. E. SCHROLL
¹Zur Geochemie und Genese der Wässer des Neusiedler Seegebietes.
Wiss. Arbeiten aus dem Burgenland 23 (1959), 55-64
15. E. SCHROLL/E. SKOL/E. STEPAN
Anz. Öst. Akad. Wiss. Wien, math. naturw. Kl.
16. L. S. SELIVANOV
Chlorine and bromine in massive crystalline rocks.
C. R. (Doklady) Acad. Sci. 238 (1940), 809
17. L. S. SELIVANOV
Géochimie et biogéochimie du brome dispersé.
Trav. Lab. Biogéochim. URSS 7 (1944), 55-75

18. L. S. SELIVANOV Museum für Burgenland, Austria, download unter www.biologiezentrum.at
Géochimique et biogéochimique du brome dispersé.
Trav. Lab. Biogéochimique URSS 8 (1946), 5-72
19. A. TAUBER
Neusiedlersee-Mineralwässer und Mineralwasserlagerstätte.
Allgem. Landestopogr. des Burgenlandes Bd. 2, Eisenstadt 1963
20. A. TAUBER
Geologische Typologie und Genese der Mineralquellen und Mineralwässer
im Neusiedlersee-Gebiet.
Wiss. Arbeiten aus dem Burgenland, Eisenstadt, 1963
21. V. FRITSCH/A. TAUBER
Die Mineralwässer im Neusiedlerseegebiet.
Wiss. Arbeiten aus dem Burgenland 23 (1959), 34-39
22. P. WIEDEN
Das Bitterwasser von Purbach, *ibid.*
23. A. P. WINOGRADOW
Geochemie seltener und nur in Spuren vorhandener,
chemischer Elemente im Boden.
Berlin 1954
24. D. E. WHITE/J. D. HEM/G. A. WARING
Data of Geochemistry. 6 Auflage, Kap. F: Chemical Composition
of subterraneous waters.
US-Geol. Survey Prof. Paper 440 F, Washington 1963
25. R. WICKBOLD
Bestimmung von Schwefel- und Chlorspuren in organischer Substanz.
Angew. Chemie 69 (1957), 530-533
- Nachtrag:*
26. Y. K. BENTOR
Some geochemical aspects of the Dead Sea on the question of its age.
Geochim. Cosmochim. Acta 25 (1961), 239-260
27. A. DUCE/J. T. WASSON/J. W. WINCHESTER/F. BURNS
Atmospheric iodine, bromine and chlorine.
Journal of Geophys. Research 68 (1963), 3943-3947
28. P. HÖFER
Gesundheits-Ing. (1953)
29. W. KOPF
Wasserwirtschaftliche Probleme des Neusiedler Sees und des Seewinkels.
Öst. Wasserwirtschaft 15 (1963), 190-203
30. K. K. TUREKIAN/K. H. WEDEPOHL
Distribution of the elements in some major units of the earth's crust.
Geol. Soc. Am. Bull. 72 (1961), 175-192

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Wissenschaftliche Arbeiten aus dem Burgenland](#)

Jahr/Year: 1961

Band/Volume: [030](#)

Autor(en)/Author(s): Schroll Erich

Artikel/Article: [Zur Geochemie der Halogene in Wässern des Neusiedlerseegebietes und anderer mineralisierter Wässer des Burgenlandes. 109-124](#)