

Ergebnisse der chemischen Untersuchungen von Solen des Steinkohlenbezirks an der Ruhr

Von W. Käss *), Freiburg i. Br.

Beim Auftreten mehrerer Wasserkörper übereinander, seien es Grund-, Kluft- oder Porenwässer, tritt immer eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes von oben nach unten, oder was gleichbedeutend ist, eine Erniedrigung des Redox-potentials ein. Nur in seltenen Fällen, meist, wenn die natürlichen Verhältnisse durch Eingriff des Menschen gestört werden, kann eine teilweise Umkehrung auftreten.

Einige wenige chemische Untersuchungen von Wässern aus Steinkohleschächten verschiedener Teufen deuten darauf hin, und dies wird auch von anderen Bearbeitern bestätigt, daß im Untergrund des westdeutschen Steinkohlegebietes drei charakteristische Wasserstockwerke zu erkennen sind:

1. Oberes Stockwerk: Sauerstoffreiches Zirkulationswasser mäßiger Mineralisation, durch Niederschläge gespeist.
2. Mittleres Stockwerk: Sulfathaltige Natriumchloridsolen unter 100 g/l Mineralgehalt.
3. Unteres Stockwerk: Sulfatfreie Natriumchloridsolen über 100 g/l Mineralgehalt.

Zunächst wird aus jedem Stockwerk ein Beispiel besprochen; in einem weiteren Abschnitt werden dann die Bestandteile der Wässer miteinander verglichen.

Beispiel 1a (Oberes Stockwerk)

Ort der Probenahme: Quelle unterhalb Wasserwerk Langenberg, Gem. Neviges/Lkr. Düsseldorf-Mettmann.

Geologische Formation: Kohlenkalk (Unterkarbon).

Probenehmer: Dipl.-Geol. LANGGUTH; Tag der Probenahme: 16. Mai 1964.

Analytiker: Dr. Käss.

Temperatur des Wassers bei der Probenahme: 10,3° C; Schüttung: 4 l/s.

Farbe: farblos; Trübung: klar; Geruch: geruchlos; Geschmack: normal.

Dichte (20° C): 1,000; pH-Wert: 7,22.

Abdampfrückstand (180° C): 299 mg/l; Leitfähigkeit (20° C): 493 Mikrosiemens.

Kationen:	mg/l	mval/l	mval-%
Eisen (Fe ⁺⁺)	0,011	0,0004	0,01
Mangan (Mn ⁺⁺)	0	0	0
Calcium (Ca ⁺⁺)	100	5,0000	83,26
Magnesium (Mg ⁺⁺)	8,51	0,70	11,66
Natrium (Na ⁺)	6,21	0,27	4,50
Kalium (K ⁺)	1,37	0,035	0,57
Ammonium (NH ₄ ⁺)	0	0	0

Kationen zusammen: 6,0054 100,00

*) Anschrift des Verfassers: Dipl.-Geologe Dr. W. Käss, Geologisches Landesamt in Baden-Württemberg, Freiburg/Brsg., Albertstraße 5.

Anionen:

Sulfat ($\text{SO}_4^{''}$)	37,45	0,7797	12,87
Chlorid (Cl')	19,20	0,54	8,91
Nitrat (NO_3')	17,98	0,29	4,79
Nitrit (NO_2')	0	0	0
Phosphat (PO_4''')	0,02	0,0006	0,01
Bikarbonat (HCO_3')	271,45	4,45	73,42

Anionen zusammen: 6,0603 100,00

Kieselsäure (SiO_2) 13

Feststoffinhalt 475,401

Weitere Beispiele aus dem oberen Stockwerk:

Nr.	Entnahmestellen	Gem. und Kreis	Geolog. Horizont	Probenahme
1 b	Teichquelle bei Ellsiepen	Mettmann/Düsseldorfer-Mettmann	Flinzschiefer	LANGGUTH (16. Mai 1964)
1 c	Bohrbrunnen Rh. Kalksteinwerke	Wülfrath/Düsseldorf Mettmann	Riffkalk (Devon)	

Sämtliche vorstehend aufgeführte Wässer stammen aus dem Bereich des Velberter Sattels.

Es sei ausdrücklich betont, daß hier nicht eine Beschreibung der Wässer des oberen Stockwerkes versucht werden soll. Dies ist in ausführlicher Weise von den örtlichen Bearbeitern bereits vorgenommen worden [vgl. SEMMLER, KÖTTER, BIRK: Erläuterungen zur hydrologischen Karte des Rhein.-Westfälischen Steinkohlebezirkes 1 : 10 000 (2), außerdem: MICHEL, Untersuchungen über die Tiefenlage der Grenze Süßwasser/Salzwasser im nördlichen Rheinland und anschließenden Teilen Westfalens — 1963 (1)]. Hier sollen lediglich die örtlich wohl verschieden hoch, insgesamt aber nur mäßig mineralisierten Wässer des oberen Stockwerkes in Gegensatz zu den Solen des tieferen Untergrundes gesetzt werden.

Beispiel 2a (Mittleres Stockwerk)

Ort der Probenahme: Pattbergsschächte, Gem. Homberg, Lkr. Moers/Niederrhein.

Geologische Formation: Oberkarbon, Flöz Hermann-Gustav.

Teufe: 625 m unter Gel. = — 501 m NN.

Probenehmer: Dr. DOMBROWSKI; Tag der Probenahme: 13. Dezember 1963.

Analytiker: Dr. Käss.

Temperatur des Wassers bei der Probenahme: 25° C; Schüttung: 0,3 l/s.

Farbe: farblos; Trübung: schwach rötlicher Absatz; Geruch: geruchlos; Geschmack: salzig.

Dichte (20° C): 1,03; pH-Wert: 7,06.

Leitfähigkeit (20° C): 55 900 Mikrosiemens.

Natürliche Radioaktivität, Emanation: 41 pc/l; Radium: 6,5 pc/l.

Kationen:	mg/l	mval/l	mval-%
Eisen ($\text{Fe}^{''}$)	0	0	0
Mangan ($\text{Mn}^{''}$)	1,37	0,05	0,01
Calcium ($\text{Ca}^{''}$)	971,0	48,55	5,80
Strontium ($\text{Sr}^{''}$)	11,0	0,25	0,03
Barium ($\text{Ba}^{''}$)	< 1		
Magnesium ($\text{Mg}^{''}$)	522,9	43	5,12
Natrium ($\text{Na}^{'}$)	17 020	740	88,20
Kalium ($\text{K}^{'}$)	179,9	4,6	0,56
Lithium ($\text{Li}^{'}$)	12,2	1,76	0,21
Ammonium ($\text{NH}_4^{'}$)	10,8	0,6	0,07

Kationen zusammen: 838,81 100,00

Anionen:

Sulfat ($\text{SO}_4^{''}$)	4 888,6	101,78	12,2060
Chlorid (Cl')	25 817,3	727,24	87,2150
Bromid (Br')	52,7	0,66	0,0770
Nitrat (NO_3')	9,61	0,155	0,0190
Nitrit (NO_2')	0,04	0,008	0,0011
Phosphat (PO_4''')	0,05	0,0016	0,0002
Bikarbonat (HCO_3')	244,0	4,00	0,4797

Anionen zusammen: 833,8446 100,0000

Kieselsäure (SiO_2) 12

Feststoffinhalt 49 753,47

Bemerkung: Das ursprünglich in Lösung sich befindliche Eisen war auf dem Weg zur Untersuchung wegen Luftberührung bei der Probenahme vollständig ausgefallen. Ursprünglicher Eisengehalt: 2 mg/l (abgerundet).

Weitere Beispiele aus dem mittleren Stockwerk:

Nr.	Entnahmestellen	Gem. und Kreis	Geolog. Horizont	Teufe u. G.	Probenahme
2 b	Pattbergsschächte	Homburg/Moers	Flöz Herm.-Gustav	620	DOMBROWSKI (13. Dez. 1963)
2 c	Schacht Morgenstern	Ibbenbüren/ Tecklenburg	Westfal C	340	DOMBROWSKI (10. Dez. 1963)

Beispiel 3a (Unteres Stockwerk)

Ort der Probenahme: Schächte Auguste-Viktoria I und II. Sumpfstrecke 5.—7. Sohle,
Gem. Marl-Hüls/Lkr. Recklinghausen.

Geologische Formation: Oberkarbon.

Teufe: 1035 m unter Gel. = — 975,2 m NN.

Kationen:	mg/l	mval/l	mval-%
Eisen ($\text{Fe}^{''}$)	0,45	0,015	0,0005
Mangan ($\text{Mn}^{''}$)	1,33	0,045	0,0015
Calcium ($\text{Ca}^{''}$)	7 331,96	366,6	11,8450
Strontium ($\text{Sr}^{''}$)	563,8	12,87	0,4160
Barium ($\text{Ba}^{''}$)	771,0	11,23	0,3630
Magnesium ($\text{Mg}^{''}$)	851,2	70,0	2,2620
Natrium (Na)	59 800	2 600	83,9980
Kalium (K')	879,8	22,5	0,7270
Lithium (Li')	76,2	10,98	0,3550
Ammonium (NH_4')	18	1,0	0,0320

Kationen zusammen: 3 095,24 100,0000

Anionen:

Sulfat ($\text{SO}_4^{''}$)	< 1		
Chlorid (Cl')	109 112,8	3 073,6	99,89328
Bromid (Br')	137,2	1,72	0,05590
Nitrat (NO_3')	0,99	0,016	0,00050
Nitrit (NO_2')	0	0	0
Phosphat (PO_4''')	0,02	0,0006	0,00002
Bikarbonat (HCO_3')	94,55	1,55	0,05030

Anionen zusammen: 3 076,8866 100,00000

Kieselsäure (SiO_2) 38

Feststoffinhalt 179 677,30

Probenehmer: Dr. DOMBROWSKI; Tag der Probenahme: 12. Dezember 1963.
Analytiker: Dr. Käss.
Temperatur des Wassers bei der Probenahme: 55,1° C; Schüttung: 25 l/s.
Farbe: farblos, Trübung: rostroter Absatz; Geruch: erdig; Geschmack: stark salzig.
Dichte (20° C): 1,12; pH-Wert: 5,85.
Abdampfrückstand (180° C): 187,9 g/l; Leitfähigkeit (20° C): 165 000 Mikrosiemens.
Natürliche Radioaktivität, Emanation: 525 pc/l; Radium: 545 pc/l.
Bemerkung: Der größte Teil des ursprünglich gelösten Eisens war auf dem Weg zur Untersuchung ausgefallen. Im rostroten Absatz fanden sich 23,74 mg Fe als Eisenoxidhydrat (bezogen auf 1 Liter). Gesamteisengehalt: 24,19 mg/l = 0,44 mval/l.

Weitere Wasseruntersuchungen aus dem unteren Stockwerk:

Nr.	Entnahmestelle	Gemarkung	Geolog. Horizont	Teufe
3 b	Zeche „Unser Fritz“, 9. Sohle	Gelsenkirchen	Oberkarbon, Ewald-Hannibal-Sprung	980 m
3 c	Zeche „Unser Fritz“, 9. Sohle	Gelsenkirchen	Oberkarbon, Primus-Sprung, östlich	980 m
3 d	Zeche „Unser Fritz“, 9. Sohle	Gelsenkirchen	Oberkarbon, Primus-Sprung, westlich	980 m

Entnahme 3 b—3 d: DOMBROWSKI, 11. Dezember 1963.

Die Untersuchung der Wässer erfolgte im Geochemischen Laboratorium des Geologischen Landesamtes in Baden-Württemberg/Freiburg, im Breisgau. Zur Bestimmung von Ba, Sr und Br fand die Röntgenfluorimetrie Anwendung, die Alkalien wurden flammenfotometrisch, die übrigen Bestandteile nach den Einheitsverfahren gravimetrisch, titrisch oder kolorimetrisch bestimmt.

Vergleich der einzelnen Bestandteile

a) Lösungsinhalt

Von höheren zu tieferen Stockwerken ist eine gesetzmäßige Zunahme des Lösungsinhaltes zu verzeichnen. Zu einem Vergleich eignen sich am besten die Dichten, die elektrischen Leitfähigkeiten und die Feststoffinhalte (Summe aller analysierten Feststoffanteile).

Probe	Dichte (20° C)		Leitfähigkeit bei 20° C (MS)		Feststoffinhalt (g/l)	
1 a	1,00		493		0,47	
1 b	1,00		544	Mittel:	0,54	Mittel:
1 c	1,00		599	545	0,50	0,51
2 a	1,03		55 900		49,7	
2 b	1,02	Mittel:	34 300	Mittel:	33,1	Mittel:
2 c	1,03	1,03	49 300	46 500	51,3	44,7
3 a	1,12		165 200		179,6	
3 b	1,08	Mittel:	128 500	Mittel:	121,9	Mittel:
3 c	1,09	1,10	140 000	144 200	142,2	148,0
3 d	1,10		143 400		148,3	

Der Abdampfrückstand ist zum Vergleich weniger geeignet, weil bei hohen Salzkonzentrationen immer — auch bei 180° C — Laugeneinschlüsse bleiben,

die das Abdampfgewicht verfälschen. Aus obiger Aufstellung ist zu ersehen, daß die Mineralisation der Wässer von oben nach unten etwa im Verhältnis 1 : 85 : 270 zunimmt.

b) Säuregrad

Probe	pH-Wert		Bikarbonation (mg/l)	
1 a	7,22	Mittel: 7,13	271,5	Mittel: 308,9
1 b	7,08		317,2	
1 c	7,08		237,9	
2 a	7,06	Mittel: 7,03	244,0	Mittel: 384
2 b	7,75		375,1	
2 c	6,28		536,8	
3 a	5,85	Mittel: 6,13	94,5	Mittel: 74
3 b	6,20		82,3	
3 c	6,30		58,0	
3 d	6,05		61,0	

Die regelmäßig beobachtbare Alkalinität bei Wässern, die von organischer Substanz beeinflußt sind (Erdölwässer, Wässer aus Ölschiefern), scheint hier völlig zu fehlen. Man stellt im Gegenteil eine Erhöhung des Säuregrades fest, wenn man von oben nach unten geht. Es ist unwahrscheinlich, daß dies auf Kohlensäure zurückzuführen ist, denn dazu ist die Bikarbonatkonzentration, die sogar von höheren zu tieferen Stockwerken zurückgeht, zu gering. Möglicherweise verursachen Wasserstoffionen, die durch Kationenumtausch aus Tonen freigeworden sind, die leicht saure Reaktion bei den Wässern der tieferen Stockwerke.

c) Schwermetalle Eisen und Mangan

Gemäß der Abnahme des Sauerstoffgehaltes steigen die Konzentrationen von oben nach unten beträchtlich an:

Probe	Eisen (mg/l)		Mangan (mg/l)	
1 a	0,011	Mittel: 0,007	0	Mittel: 1,25
1 b	0,008		0	
1 c	0,003		0	
2 a	rd. 2	Mittel: 1,5	1,37	Mittel: 1,25
2 b	Spur		0,27	
2 c	1,75		2,12	
3 a	24,4	Mittel: 29	0,45	Mittel: 1,4
3 b	31,5		0,29	
3 c	rd. 30		2,74	
3 d	rd. 30		2,09	

In diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, daß aus den Wasserproben, die bei der Entnahme nur kurzfristig mit der Luft in Berührung kamen, der größte Teil des ursprünglich vollständig gelösten Eisens ausgefallen war und sich im rostroten Bodensatz als Eisenoxydhydrat niederschlug. Im Gegensatz dazu war das Mangan höchstens in Spuren ausgefallen, während der allergrößte Teil gelöst blieb. Eisen-II-ionen sind also wesentlich sauerstoffempfindlicher als Mangan-II-ionen.

d) Erdalkalien

Probe	(Calcium mg/l)		Strontium (mg/l)		Barium (mg/l)		Magnesium (mg/l)	
1 a	100,2		0,015		0,021		8,5	
1 b	94,2	Mittel:	0,02	Mittel:	0,033	Mittel:	24,3	Mittel:
1 c	89,2	94,5	0,015	0,017	0,011	0,022	21,9	18,2
2 a	971,0		11,0		< 1		523	
2 b	473,9	Mittel:	7,1	Mittel:	< 1		243	Mittel:
2 c	1984,6	1143,2	19,4	12,5	< 1		486	414
3 a	7331		564		771		851	
3 b	5052	Mittel:	599	Mittel:	1123	Mittel:	1119	Mittel:
3 c	6118	6259	455	544	548	815	1423	1049
3 d	6535		519		818		803	

Die Erdalkaligehalte steigen gesetzmäßig von den oberen zu den unteren Stockwerken. Der Anstieg ist bei denjenigen Erdalkalimetallen am auffälligsten, die schwerlösliche Sulfate bilden (Sr, insbes. Ba). Wie später noch gezeigt werden wird, ist das untere Stockwerk frei von Sulfat, die Erdalkalien müssen hier als Chloride vorliegen, die aber alle leicht löslich sind. Im mittleren Stockwerk ist zwar das Strontium schon nachweisbar (mittlerer Gehalt: 12,5 mg/l), jedoch im unteren ist der durchschnittliche Gehalt auf 544 mg/l angestiegen. Entsprechend der sehr geringen Löslichkeit von Bariumsulfat ist im sulfatführenden mittleren Stockwerk das Barium nicht oder höchstens in Spuren nachweisbar, während im unteren Stockwerk mehr Barium als Strontium enthalten ist.

Zu den Erdalkalien gehört auch das Radium, dessen schwefelsaures Salz RaSO_4 noch schwerer als Bariumsulfat löslich ist. Folgende Zusammenstellung zeigt, daß das Radium fast ebenso sprunghaft wie das Barium zunimmt, wenn man vom mittleren zum unteren Stockwerk kommt:

Probe	Ra (picocurie/l = 10^{-12} g/l)
2 a	6,5
2 c	0,3
3 a	545
3 b	325

Dies (Probe 3 a, 3 b) sind die höchsten Radiumgehalte, die je von mir gemessen wurden; sie sind wesentlich höher als die von Baden-Baden oder Kreuznach. Man darf jedoch die Ra-Aktivität mit der der gasförmigen Emanation nicht

Probe	Ca/Mg-Molverhältnis	
1 a	7,1 : 1	
1 b	2,4 : 1	Mittel:
1 c	2,5 : 1	4,0 : 1
2 a	1,1 : 1	
2 b	1,2 : 1	Mittel:
2 c	2,2 : 1	1,5 : 1
3 a	5,2 : 1	
3 b	2,5 : 1	Mittel:
3 c	2,6 : 1	3,8 : 1
3 d	4,9 : 1	

verwechseln, die weiter unten besprochen wird. Die Aktivität der zwei gemessenen Proben ist zwar nicht groß; bei der nur stichprobenartigen Untersuchung ist es aber durchaus denkbar, daß auch Wässer mit wesentlich höheren Gehalten vorkommen, die dann eine balneologische Bedeutung erlangen können.

Für viele Wässer ist das Calcium-Magnesium-Verhältnis ein kennzeichnender Wert, der sowohl über das Gestein, aus dem die Wässer stammen, als auch über Ionenumtauschvorgänge Aussagen zuläßt.

Es ergibt sich im mittleren Stockwerk eine Unterdrückung des Calciums gegenüber dem Magnesium. Dies ist wohl im wesentlichen auf die im betreffenden Konzentrationsbereich begrenzte Löslichkeit des vorliegenden Calciumsulfates zurückzuführen. Im unteren Stockwerk liegt das Calcium als leicht lösliches Chlorid vor, daher kann dort die Calciumkonzentration wieder ungehindert ansteigen.

e) Alkalien

Auch hier ist bei allen Elementen eine Zunahme von oben nach unten zu verzeichnen:

Probe	Natrium (mg/l)		Kalium (mg/l)		Lithium (mg/l)		Molverhältnis Na : K : Li
1 a	6,2	Mittel: 9,7	1,4	Mittel: 1,5	n. b.	n. b. n. b.	11 : 1
1 b	9,2		1,2		n. b.		
1 c	13,8		1,8		n. b.		
2 a	17 020	Mittel: 14 617	179,9	Mittel: 146,6	12,2	Mittel: 9,8	169 : 1 : 0,37
2 b	11 270		129,0		7,4		
2 c	16 560		140,8		n. b.		
3 a	59 800	Mittel: 48 600	880	Mittel: 733	76,2	Mittel: 56,8	113 : 1 : 0,44
3 b	39 100		567		47,1		
3 c	46 000		743		45,6		
3 d	48 300		762		58,3		

Im mittleren Stockwerk ist die Vorherrschaft des Natriums über die übrigen Alkalimetalle auffallend; ein Hinweis vielleicht darauf, daß hier wohl Natrium z. T. die Stelle des Calciums einnimmt.

f) Sulfat

Dies ist derjenige Bestandteil, der auf Grund seines sehr verschiedenartigen Vorkommens am ehesten zur Unterscheidung der Wasserstockwerke geeignet ist:

Probe	Sulfat (mg/l)	
1 a	37,4	Mittel: 55,6
1 b	42,8	
1 c	87,2	
2 a	4889	Mittel: 4011
2 b	5728	
2 c	1416	
3 a	< 1	
3 b	< 1	
3 c	< 1	
3 d	< 1	

Während im oberen Stockwerk ein ausgewogenes Verhältnis zwischen den Erdalkalien und den Sulfaten herrscht, ist dies im mittleren Stockwerk nicht mehr der Fall:

Probe	Ca + Sr + Mg (mval-%)	Sulfat (mval-%)
2 a	5,80 + 0,03 + 5,12 = 10,95	12,21
2 b	4,40 + 0,03 + 3,71 = 8,14	21,96
2 c	11,49 + 0,05 + 4,63 = 16,17	3,32

Aus der Tabelle ist abzulesen, daß bei Probe 2 a ein geringer, bei 2 b ein überwiegender Teil des Sulfats an Alkalien gebunden ist. Bei der Probe 2 c liegen umgekehrt die Erdalkalien weit über dem Sulfatäquivalent; hier müssen also Erdalkalichloride vorliegen. Vielleicht hat man es im letzteren Fall mit Mischwasser mit dem unteren Stockwerk zu tun, wo die Erdalkalien ausschließlich als Chloride vorkommen.

g) Halogene

Auch diese Bestandteile sind für die einzelnen Stockwerke bezeichnend.

Probe	Chlorid (mg/l)	Chlorid (mval-%)	Bromid (mg/l)	Chlorid Bromid	(Gewichts- verhältnis)
1 a	19,2	8,9	0,014	635 : 1	
1 b	24,1 Mittel:	9,7 Mittel:	0,011 Mittel:	882 : 1	Mittel:
1 c	35,5 26,3	14,6 11,0	0,028 0,018	522 : 1	678 : 1
2 a	25 817	87,2	52,7	490 : 1	
2 b	14 801 Mittel:	76,8 Mittel:	38,5 Mittel:	384 : 1	Mittel:
2 c	30 172 23 598	95,7 86,6	7,5 32,9	4230 : 1	718 : 1
3 a	109 113	99,893	137,2	796 : 1	
3 b	74 100 Mittel:	99,863 Mittel:	120,0 Mittel:	546 : 1	Mittel:
3 c	86 696 90 101	99,903 99,847	113,7 113,6	765 : 1	797 : 1
3 d	90 497	99,917	83,4	1084 : 1	

Von oben nach unten nimmt sowohl der Gehalt als auch der Anteil der Chlorionen am Lösungsinhalt gesetzmäßig zu. Im unteren Stockwerk beträgt ihr Anteil durchschnittlich 99,8% der Anionen und erreicht im Einzelfall 99,92% oder 1238mal mehr als die übrigen Anionen.

Das Verhältnis Chlor zu Brom steigt vom mittleren zum unteren Stockwerk an. Läßt man die etwas aus dem Rahmen fallende Probe 2 c außer Betracht, ist der Anstieg noch beträchtlich größer als der hier errechnete. In allen Fällen liegt jedoch das Chlor-/Bromverhältnis weit über dem im Meerwasser (293 : 1).

Auf die beiden Halogene Jod und Fluor wurde nicht geprüft.

h) Stickstoffverbindungen

Entsprechend dem von oben nach unten zunehmenden Reduktionszustand der Wässer nimmt der Nitratgehalt ab, während der Ammoniakgehalt zunimmt. Einzelwerte aufzuzeigen dürfte sich erübrigen; die eingangs aufgeführten Zusammenstellungen können in dieser Hinsicht als stellvertretend für jedes Stockwerk angesehen werden.

Das von Niederschlagswässern beeinflusste obere Stockwerk ist im allgemeinen frei von Ammoniumionen und enthält regelmäßig über 10 mg/l Nitrat

(NO₃[']). Im mittleren Stockwerk sinkt der Nitratgehalt unter 10 mg/l ab, während gleichzeitig der Ammoniumgehalt auf etwa 10 mg/l angestiegen ist. Das untere Stockwerk enthält weniger als 1 mg/l Nitrat, aber über 10 mg/l Ammonium.

Nitrit tritt nicht oder nur in Spuren unter 0,1 mg/l auf und ist für die Stockwerke und daher auch für den Reduktionszustand der Wässer nicht kennzeichnend.

i) Übrige Bestandteile (Phosphat, Kieselsäure)

Ebenso wie Nitrit tritt auch Phosphat in keinem der Stockwerke auffallend in Erscheinung. Es erreicht Werte von höchstens 0,05 mg/l, bleibt aber meist wesentlich darunter.

Die Kieselsäure (als SiO₂ angegeben) erreicht sowohl im mittleren als auch im unteren Stockwerk mitunter ungewöhnlich hohe Werte (bis 38 mg/l), die fast dem vierfachen des durchschnittlichen Gehaltes von normalen Grundwässern entsprechen.

k) Natürliche Radioaktivität

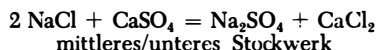
Das Radium wurde schon bei den Erdalkalien (d) besprochen, wo gezeigt wurde, daß es im unteren Stockwerk ungewöhnlich hohe Werte erreicht. Es wäre noch die Emanation anzuführen:

Probe	Em (pc/l)
2 a	41,0
2 c	32,3
3 a	525
3 b	596

Wie beim Radium ist auch bei der Emanation im unteren Stockwerk die höchste Konzentration zu verzeichnen. Obwohl möglicherweise bei der Entnahme geringe Verluste eingetreten sein können, zumal die Löslichkeit dieses Edelgases bei den recht hohen Temperaturen sehr gering ist, ist doch der Emanationsgehalt für ein Tiefenwasser verhältnismäßig niedrig.

Zusammenfassung

Im untersuchten Gebiet des produktiven Karbons sind drei voneinander scharf unterscheidbare Wasserstockwerke mit von oben nach unten zunehmender Salinität und Reduktionsstufe weit verbreitet. Die Grenzlage zwischen dem oberen und mittleren Stockwerk dürfte sich im Mittel bei 200 m u. G. einstellen, die untere Grenzschicht kann nur annäherungsweise bei 700—800 m u. G. angenommen werden. Während die Wässer des Oberen Stockwerkes in erster Linie von der Gesteinsart der durchflossenen Wasserleiter geprägt sind, befinden sich in den tieferen Stockwerken Salzwässer, die wohl ihren Mineralgehalt der Salinarfazies des im Norden liegenden mächtigen Zechsteins verdanken. Neben dem Hauptbestandteil Natriumchlorid stellen sich im mittleren Stockwerk vor allem Alkalisulfate ein, während im unteren Stockwerk nur noch Erdalkalichloride vorkommen. Zur Entstehung dieser Tiefenwässer ist Kationenumtausch nach folgenden Vorgang anzunehmen:



Kationenumtausch kann jedoch nicht ausreichend die völlige Sulfatfreiheit des unteren Stockwerkes erklären. Wahrscheinlich kommen noch Reduktionsvorgänge mit Kohlesubstanz hinzu. Ungeklärt ist noch der Verbleib des reduzierten Sulfat-Schwefels, da weder größere Schwefelwasserstoff- noch Schwefelvorkommen verbreitet sind. Wohl ist aber eine teilweise Bindung von Sulfid an Eisen als Pyrit denkbar. Höchst bemerkenswert ist das sulfatfreie

tiefe Stockwerk, das die selternen Erdalkalien Strontium, Barium und Radium in ungewöhnlichen Mengen zu lösen vermag und daher balneologische Beachtung verdient.

Schriften

- MICHEL, G.: Untersuchungen über die Tiefenlage der Grenze Süßwasser/Salzwasser im nördlichen Rheinland und anschließenden Teilen Westfalens, zugleich ein Beitrag zur Hydrogeologie und Chemie des tiefen Grundwassers. — Köln und Opladen 1963.
- SEMMLER, KÖTTER & BIRK: Erläuterungen zur hydrologischen Karte des Rheinisch-Westfälischen Steinkohlenbezirkes 1 : 10 000.