



**Reaktionsmodell zur zyklischen Abscheidung von Calcit versus  
Aragonit im Erzberg (Austria) - Mikrostrukturelle Sequenzen,  
Bildungsmechanismen, Element- und Isotopensignaturen**

**Masterarbeit**

**von**

**Jennifer Pöttler, BSc.**

Vorgelegt zur Erlangung des  
akademischen Grades eines Masters of Science  
der Studienrichtung Erdwissenschaften

Betreuer

Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Min. Martin Dietzel

Graz, im Juni 2020

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst habe, dass ich keine anderen als die angegebenen Quellen/Ressourcen verwendet habe, und die den benutzten Quellen wörtliche und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument, ist identisch mit der vorliegenden Masterarbeit.

Juni 2020, Graz

Jennifer Pöttler

## Danksagung

Ich möchte mich ganz besonders bei meinem Betreuer, Herrn Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Min. Martin Dietzel bedanken, der stets bemüht war und mich mit hilfreichen Anregungen bei der Erstellung meiner Masterarbeit unterstützt hat.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Betreuerin, Frau MSc. Stefanie Eichinger bedanken, die stets für mich ansprechbar war und mit sehr viel Engagement, Verständnis, konstruktiver Kritik und Geduld meine Arbeit betreute.

Frau Ass. Prof. Dipl.-Geol. Dr.phil.-nat. Dorothee Hippler danke ich für ihre Unterstützung bei der Sr-Isotopenmessungen und für ihre hilfreichen Anregungen bei dieser Arbeit. Judith Jernej, Sylvia Perchthold, Andrea Wolf und Maria Hierz möchte ich für ihre Unterstützung im Labor danken. Für die Messung der stabile Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen möchte ich der JR-AquaConSol GmbH, Graz danken. Ich danke Herrn Ass. Prof. Dr. phil. Karl Ettinger für die Unterstützung bei der EMPA-Analyse. Frau Dr.rer.nat. B.Sc. M.Sc. Jessica Stammaier möchte ich für die Messung der Mg-Isotopen danken. Ich möchte mich des Weiteren auch bei Herrn Priv.-Doz. Mag.phil. Mag.rer.nat. Dr.rer.nat. Ronny Boch für seine Hilfe bei der Feldarbeit bedanken.

Einen ganz besonderen Dank für seine Bemühungen während meiner Studienzeit an der TU Graz gebührt auch dem Studien-Dekan der angewandten Geowissenschaften (TU, Graz) Herrn Ao. Univ.-Prof. Dr.phil. Dietmar Klammer.

Ein besonderer Dank auch an meine Studienkollegin Frau MSc. Sabrina Woschitz, die mir während der gesamten Studienzeit eine sehr gute Freundin und wertvolle Stütze war.

Großer Dank gebührt auch meinen Freunden, Manuela Hofstadler und Karina Sikora, die mich während meiner gesamten Studienzeit mit motivierenden, aufbauenden Worten bestärkt haben.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern, Renate und Johannes Pöttler bedanken, die mir mit sehr viel Geduld und Verständnis immer zur Seite stehen.

## Abstract

The well-known Erzberg in Styria (Austria) represents the largest siderite ( $FeCO_3$ ) deposit in the world. This ore deposit consists of various carbonate minerals with prominent secondary  $CaCO_3$ -precipitates, where the control of calcite versus aragonite competing sequences is still debated. Therefore, the formation of  $CaCO_3$ -deposits from geogenous mountain water was investigated on-site in a tunnel excavation as a natural laboratory. This „experimental lab“ within the mountain is an unique option to investigate the microstructural-mineralogical evolution and element-isotope distributions for ongoing carbonate mineral formation, e.g. simulating vein fillings. The aim of this study was to characterize and analyse the composition of the  $CaCO_3$ -precipitates and the precipitating aqueous solutions in order to gain a better understanding of the different reaction kinetics and formation mechanisms.

The chemical and isotope composition ( $\delta^2H$  (VSMOW) = -76.7 to -73.6 ‰,  $\delta^{18}O$  (VSMOW) = -10.70 to -11.20 ‰,  $^{87}Sr/^{86}Sr$  = 0.71259 to 0.73530) of the precipitating solutions clearly indicate their local meteoritic origin and trace the local ore deposit as catchment area.

Accordingly, secondary  $CaCO_3$  formation is caused by the dissolution of the carbonate-rich host rock and is mainly influenced by  $CO_2$  degassing, which induces elevated supersaturation indices for both  $CaCO_3$  polymorphs (e.g.  $SI_{calcite} > 1$ ). The stable carbon isotope fractionation between the precipitate and the DIC of the precipitating solution with  $3 ‰ \leq \Delta^{13}C_{Solid-Fluid} \leq 6$  confirms  $CO_2$  degassing as one reason for the precipitation of  $CaCO_3$  polymorphs. Oxygen isotope fractionation between precipitated  $CaCO_3$  polymorphs and water records an almost constant temperature between 5 and 6 °C during the precipitation of  $CaCO_3$ , which reflects the temperature range of an alpine high mountain site and to some extent the ventilation in the tunnel excavation. Low-Mg-calcite ( $\leq 4$  % mol  $MgCO_3$ ) precipitates show dendritic growth, characteristic for high  $CaCO_3$  precipitation rates. The apparent distribution coefficient of Mg/Ca between calcite and precipitating solution ( $\text{Log}D_{Mg} = -1.67$  to  $-1.48$ ) reflects also high precipitation rates. Microstructural sequences of calcite versus aragonite are induced by a cyclic progress of prior  $CaCO_3$  precipitation (PCP), e.g. caused by seasonal water flow and variable  $CO_2$  degassing rates. PCP yields to an increase of the aqueous Mg/Ca ratio. Consequently, ongoing low-Mg-calcite precipitates exhibit prismatic-trigonal growth structures. At a molar Mg/Ca ratio of above 1 calcite formation is inhibited by  $Mg^{2+}$  ions and aragonite is formed. In the present sequence, strong evidence was found to even dissolve low-

Mg-calcite to crystallize aragonite, which is a rarely documented phenomenon. A conceptual reaction model for the cyclic precipitation of calcite versus aragonite is developed and discussed in the scope of controlling the formation mechanisms of calcite - aragonite competing sequences and their potential use as an archive for environmental changes and fracture development.

## Kurzfassung

Der bekannte Erzberg in der Steiermark (Österreich) stellt die größte Siderit-Lagerstätte ( $\text{FeCO}_3$ ) der Welt dar. Diese Erzlagerstätte besteht aus verschiedenen Karbonatmineralen mit markanten sekundären  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen, wobei die kontrollierenden Mechanismen, welche die konkurrierende Bildung von Calcit und Aragonit beeinflussen, noch umstritten sind. Aus diesem Grund wurde die Bildung von  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen aus geogenem Bergwasser vor Ort in einem Tunnelstollen als „natürliches Labor“ untersucht. Dieses "Versuchslabor" innerhalb des Berges stellt eine einzigartige Möglichkeit dar, die mikrostrukturell-mineralogischen Entwicklungen und die Element-Isotopenverteilungen für die fortlaufende Karbonatmineral-Bildung zu untersuchen, z.B. für die Simulation von Kluffüllungen. Ziel dieser Studie war es, die Zusammensetzung der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen und der diesbezüglichen wässrigen Lösung zu analysieren und zu charakterisieren, um ein besseres Verständnis der verschiedenen Reaktionskinetiken und Bildungsmechanismen zu erhalten.

Die chemische und die Isotopenzusammensetzung ( $\delta^2\text{H}(\text{VSMOW}) = -76,7$  bis  $-73,6$  ‰,  $\delta^{18}\text{O}(\text{VSMOW}) = -10,70$  bis  $-11,20$  ‰,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,71259$  bis  $0,73530$ ) der Lösungen weisen deutlich auf ihren lokalen meteoritischen Ursprung hin und zudem auf die Erzlagerstätte als Herkunfts- bzw. Einzugsgebiet. Dementsprechend wird die sekundäre  $\text{CaCO}_3$ -Bildung durch die Auflösung des karbonatreichen Wirtsgesteins verursacht und hauptsächlich durch die  $\text{CO}_2$ -Entgasung beeinflusst, welche für beide  $\text{CaCO}_3$ -Polymorphe erhöhte Übersättigungsindizes induziert (z.B.  $\text{SI}_{\text{Calcit}} > 1$ ). Des Weiteren deutet auch die Fraktionierung der stabilen Kohlenstoffisotope zwischen dem Präzipitat und dem gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC) der Lösung mit  $3 \text{ ‰} \leq \Delta^{13}\text{C}_{\text{Fest-Lösung}} \leq 6 \text{ ‰}$  auf die  $\text{CO}_2$ -Entgasung als treibenden Faktor für die Ausfällungen von  $\text{CaCO}_3$  hin. Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen den ausgefällten  $\text{CaCO}_3$ -Polymorphen und dem Wasser deutet auf eine nahezu konstante Temperatur zwischen  $5$  und  $6$  °C während der  $\text{CaCO}_3$ -Bildung hin, welches die alpine Hochgebirgssituation und Belüftungsvorgaben im Tunnelstollen widerspiegelt. Ausfällungen mit Niedrig-Mg-Calcit-Gehalt ( $\leq 4$  % mol  $\text{MgCO}_3$ ) zeigen ein dendritisches Wachstum, welches für hohe  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungsraten charakteristisch ist. Der ermittelte Verteilungskoeffizient von Mg/Ca zwischen Calcit und der reaktiven Lösung ( $\text{Log}D_{\text{Mg}} = -1.67$  bis  $-1.48$ ) spiegelt ebenfalls hohe Abscheidungsraten wieder. Mikrostrukturelle Sequenzen von Calcit gegenüber Aragonit werden durch den

zyklischen Fortschritt der vorhergegangenen  $CaCO_3$ -Bildung (PCP) induziert, z.B. durch saisonalen Wasserfluss und dadurch variable  $CO_2$ -Entgasungsraten. PCP führt zu einer Erhöhung des Mg/Ca-Verhältnisses in den Lösungen, wodurch die gebildenden Niedrig-Mg-Calcit-Präzipitate prismatisch-trigonale Wachstumsstrukturen aufweisen. Des Weiteren wird die Calcit-Bildung bei molaren Mg/Ca-Verhältnissen von etwa 1 durch  $Mg^{2+}$ -Ionen gehemmt und Aragonit gebildet. In der vorliegenden Sequenz finden sich jedoch auch starke Hinweise darauf, dass sich Niedrig-Mg-Calcit auflöst, um Aragonit zu kristallisieren; ein selten dokumentiertes Phänomen. Es wurde ein konzeptionelles Reaktionsmodell für die zyklische Ausfällung von Calcit gegenüber Aragonit entwickelt. Die unterschiedlichen Bildungsmechanismen von Calcit gegenüber Aragonit und ihrer möglichen Nutzung als Archiv für Umweltveränderungen und für die Rekonstruktion der Entwicklung von Bruchtektonik werden diskutiert.

## Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung .....	10
2. Grundlagen.....	12
2.1 Entstehung von Kalzium-Karbonat in aquatischen Umfeldern.....	12
2.2 Element- und Isotopenfraktionierung bei der Abscheidung von Karbonaten.....	15
2.3 Kalzium-Karbonat-Bildung in unterirdischen Hohlräumen.....	17
3. Untersuchungsgebiet.....	18
4 Methodik .....	21
4.1 Probennahme und -auswahl für Analysen.....	21
4.2 Feststoffanalyse .....	22
4.3 Wasseranalyse .....	24
5. Ergebnisse .....	26
5.1 Feststoffproben .....	26
5.1.1 Makroskopische Charakterisierung der $CaCO_3$ -Ausfällungen .....	26
5.1.2 Mineralogische Zusammensetzung der Abscheidungen.....	29
5.1.3 Petrografische Charakterisierung ausgewählter $CaCO_3$ -Ausfällungen .....	31
5.1.4 Geochemische Charakterisierung der $CaCO_3$ -Proben .....	34
5.1.5 Verteilung der Isotope in den $CaCO_3$ -Ausfällungen .....	41
5.2 Zusammensetzung der wässrigen Lösungen.....	43
5.2.1 Hydrochemische Zusammensetzung der Wässer .....	43
5.2.2 Hydrogeochemische Modellierung.....	47
5.2.3 Isotopen-Zusammensetzung der Wässer.....	48
6. Diskussion.....	52
6.1 Herkunft der Wässer .....	52
6.2 Mikrostruktureller Aufbau und Typisierung der $CaCO_3$ -Ausfällungen .....	55
6.3 Entstehung der $CaCO_3$ -Ausfällungen - (Hydro)geochemische Proxies .....	57
6.4 Abscheidungsbedingungen - Fraktionierung von stabilen Isotopen.....	64

7 Konzeptionelles Model zur konkurrierenden Abscheidung von Calcit gegenüber Aragonit	72
8 Zusammenfassung und Ausblick.....	77
Literaturverzeichnis .....	79
Anhang.....	94

# 1. Einleitung

Der steirische Erzberg in Eisenerz gehört aufgrund seiner historischen, wirtschaftlichen und wissenschaftlichen Bedeutung zu einer der bedeutendsten geologischen Standorte Österreichs. So stellt beispielsweise das Eisenerzvorkommen am Erzberg die weltweit größte Siderit-Lagerstätte ( $\text{FeCO}_3$ ) dar (z.B. Boch et al., 2019). Neben dem Vorkommen der Eisenkarbonatminerale Ankerit ( $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+})(\text{CO}_3)_2$ ) und Siderit ( $\text{Fe}^{2+}(\text{CO}_3)$ ) als lokale Karbonat-Wirtsgesteine mit variablen Zusammensetzungen und Alterationserscheinungen sind in der geologischen Zusammensetzung des Erzberges auch prominente sekundäre  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen (Aragonit und Calcit) innerhalb der Eisenerzkarbonatabfolgen zu finden. Abgesehen von Siderit und Ankerit waren diese Vorkommen Gegenstand einer frühen wissenschaftlichen Diskussion (Hatle, 1892, Angel, 1939). Letztere Arbeiten untersuchten das Verhältnis von Aragonit und Calcit sowie die Möglichkeit der Entstehung eines regelmäßigen jährlichen Laminierungsmusters. Diese sogenannte Erzbergite (abwechselnde laminierte Sequenzen von Aragonit und Calcit) verfüllen vertikale Bruchsysteme mit unterschiedlichen Breiten- und Längenausbreitung und sind in unterschiedlichen geowissenschaftlichen Studien untersucht worden (z.B. Hatle, 1892, Angel, 1939, Boch et al., 2019).

So untersucht die Arbeit von Boch et al. (2019) die Bildung von jungem authigenen Kalzium-Karbonat in (aktiven) Verwerfungszonen am Erzberg. Diese Gangausfällungen wurden zwischen  $285,1 \pm 3,9$  bis  $1,03 \pm 0,04$  tausend Jahren vor heute, bei Umgebungstemperaturen zwischen 0 und 10 °C gebildet. Dies deutet auf geologische junge bis rezente tektonische Prozesse bzw. Bruchzonen hin. Die mineralogischen Untersuchungen im Rahmen der Arbeit von Zünterl (2019) brachten neben den neuen Erkenntnissen zu den calcitisch-aragonitischen Erzbergiten außerdem Hinweise über das potentielle Vorkommen von Dolomit, der bisher nur selten in meteorisch-aquatischen Systemen beschrieben wurde. Die in weiterer Folge durchgeführten Untersuchungen umfassten mineralogische, mikrostrukturelle, isotopische und geochemische Untersuchungen an Karbonat-Gang-Ablagerungen am Erzberg (Zünterl, 2019, Baldermann et al, 2020, submitted). Es wurde ein konzeptionelles Modell entwickelt, um die Entstehung der vorgefundenen authigenen Dolomite im Erzberg als kontinentale Niedertemperaturbildung darzustellen. Obwohl Studien zur Zusammensetzung und Entstehung von Erzbergit vorliegen (siehe oben), fokussieren sich diese Arbeiten auf die Untersuchung des Festkörpers und auf die rezenten Bildungsbedingungen. Die kombinierte Betrachtung der abscheidenden Lösung und der sich bildenden Festphasen ist bisher nicht

erfolgt. Letzterer Ansatz wurde in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen, um die Mechanismen und Prozesse in einer on-site Studie zu verifizieren und quantifizieren zu können.

In der folgenden Studie wird die Bildung von Karbonatmineral-Ausfällungen aus einem geogenen Bergwasser am Standort Erzberg als Naturlabor in einem aktiven Höhlen- bzw. Hohlraumsystem entsprechenden Stollensystems untersucht. Im oberen nordwestlichen Bereich des Terrassenabbaus am Erzberg befindet sich diesbezüglich das sogenannte Zentrum am Berg (ZAB; [www.zab.at](http://www.zab.at)), zu dem auch ein historisches Stollensystem gehört. Dieses Stollensystem war in Bezug auf die Fragestellung der rezenten Neubildung von Karbonatmineralen nahezu unerforscht, obwohl hier analoge Umgebungsbedingungen, in welchem sich z.B. Sinterbecken unterschiedlichster Größe, Tropfsteine (Stalagmite und Stalagmite), sowie Erzbergite bilden, vorliegen. Grundsätzlich wird die sekundäre Karbonatmineral-Bildung in derartigen Systemen durch einzelne Parameter z.B. Art und Menge der Vegetation an der Erdoberfläche, biologische Bodenaktivitäten, Zusammensetzung der Bodenluft, Wasser- / Gesteins-Wechselwirkungen, mikrobiellen Abbau organischer Substanzen in der vadosen-Zone, CO<sub>2</sub> Belüftung in Höhlen, der vorherigen Ausfällung von Calcit (PCP – *prior CaCO<sub>3</sub> precipitation*) beeinflusst (vgl. Fairchild et al., 2006, Noronha et al., 2015, Matthey et al., 2016). Ein wissenschaftlicher Ansatz, um die Neubildung von diesen Ausfällungen in unterirdischen Höhlen- bzw. Hohlraumsystemen besser zu verstehen, ist die Untersuchung von rezenten aktiven Karbonat-Bildungen in derartigen Systemen (z.B. Matthey et al., 2008, 2016, Sherwin & Baldini, 2011, Partin et al., 2012).

In derartigen karbonatabscheidenden Systemen kontrollieren somit als on-site Parameter neben der Temperatur insbesondere der pH- Wert, die Alkalinität, die Gehalte an Ca und Mg Ionen, sowie das Mg/Ca-Verhältnis in der Lösung die Abscheidung individueller Karbonatminerale und sind somit z.B. ausschlaggebend für die Bildung von Calcit gegenüber Aragonit. Magnesium kann z.B. die Bildung von Calcit verhindern bzw. verzögern und somit die Bildung von Aragonit fördern (Riechelmann et al., 2014, Rossi & Lozano, 2016, Purgstaller et al., 2017). So werden diesbezüglich molare Mg/Ca-Verhältnisse von 1 bis 3 in der abscheidenden Lösung als Schwellenwerte für die bevorzugte Bildung von Aragonit gegenüber Calcit bei niedrigen Temperaturen von ca. 3 bis 20 °C angegeben (Frisia et al., 2002, Dietzel et al., 2004, Rossi & Lozano, 2016, Spötl et al., 2016, Jones, 2017).

Das Stollensystem am Erzberg stellt ein „natürliches experimentelles Labor im Berg“ und eine einzigartige Lokation dar, um mikrostrukturelle, mineralogische und geochemische Entwicklungen, sowie die Verteilung von Elementen und Isotopen für die fortlaufende

Karbonatmineral-Sinterbildung zu untersuchen. Ziel dieser Arbeit ist es, die Zusammensetzung der Ausfällungen und der dazugehörigen wässrigen Lösung zu analysieren, zu charakterisieren und zu bewerten, um ein besseres Verständnis der unterschiedlichen Bildungsmechanismen, sowie der Abscheidungskinetik zu erhalten. Hierfür wurden Feststoffproben und dazugehörige Wasserproben aus verschiedenen Abschnitten dieses „experimentellen Labors im Berg“ entnommen. Analysen der Feststoffe und der dazugehörenden Lösungen umfassten chemische, mineralogische und mikrostrukturelle Untersuchungen, sowie die Verteilung von Isotopen der Elemente H, O, C, Sr und Mg. Das finale Ziel dieser Arbeit ist die Erstellung eines konzeptionellen Modells, um die zyklische und konkurrierende Bildung von Calcit (Cc) zu Aragonit (Ar) und vice versa, sowie potentielle sekundäre Umwandlungserscheinungen zu rekonstruieren. Der hier verwendete Multi-Proxy-Ansatz wird auf seine Eignung als Archiv für die (Paläo-) Rekonstruktion der Umweltbedingungen der Bildung von Karbonatmineralien in derartigen Tieftemperatur-Regimen und für die Rekonstruktion der Entwicklung der Bruchtektonik diskutiert.

## **2. Grundlagen**

### **2.1 Entstehung von Kalzium-Karbonat in aquatischen Umfeldern**

Die Bildung von Kalzium-Karbonat ( $CaCO_3$ ) durch Ausfällung aus wässrigen Lösungen ist in natürlichen und künstlichen Umfeldern weit verbreitet (z.B. Purgstaller, 2017). So stellen Kalksteine etwa einen Anteil von 10-15 % der Sedimentgesteine an der Erdoberfläche da, wobei das enthaltene  $CaCO_3$  hauptsächlich biologischer Herkunft ist (Dietzel, 2011). Zahlreiche Meeresorganismen (z. B. Korallen, Echinodermen, Muscheln und kalkhaltiges Plankton) scheiden  $CaCO_3$  für ihre Skelette, Schalen und Stacheln aus (Morse und MacKenzie, 1990). Umgebungen, in denen  $CaCO_3$  abiotisch ausfällt, umfassen z.B. marine evaporitische Umgebung und kontinentale Ablagerungen, alkalischer Seen, Kalktuffe, Travertine und Speläotheme (Morse und MacKenzie, 1990; Flügel, 2010). Kalzium-Karbonat kommt in sechs verschiedenen Formen vor: drei wasserfreie kristalline Modifikationen (Calcit, Aragonit und Vaterit), zwei wasserhaltige kristalline Formen (Monohydrocalcit ( $CaCO_3 \cdot H_2O$ ) und Ikait ( $CaCO_3 \cdot 6H_2O$ )) und amorphes Kalzium-Karbonat (ACC). In

biotischen und abiotischen Fällungsumgebungen sind Calcit und Aragonit die häufigsten und am weitesten verbreiteten Formen von  $CaCO_3$  (Morse und Mackenzie, 1990).

Trotz der Tatsache, dass Calcit unter Umgebungsbedingungen die weniger lösliche  $CaCO_3$ -Modifikation ist, wird Calcit nicht notwendigerweise aus einer übersättigten wässrigen Lösung gebildet (Abb. 1; Plummer und Busenberg 1982). Das Bildungsverhalten von  $CaCO_3$  wird durch verschiedene physikalisch-chemische Parameter wie Temperatur (Fyfe und Bischoff, 1965), pH (Han et al., 2006), das Vorhandensein organischer Moleküle (Kitano, 1965, Niedermayr et al., 2013) oder Fremdionen/-moleküle, wie etwa Magnesium und Phosphat, beeinflusst (Lippmann, 1973, Reddy, 1977). Beispielsweise zeigen viele Studien, dass hohe molare Mg/Ca-Verhältnisse in der Lösung die Bildung und das Wachstum von Calcit hemmen und es somit z.B. durch das Erreichen erhöhter Übersättigungen zur Ausfällung von Aragonit führen kann (Lippmann 1973, Berner 1975, Fernández-Díaz et al., 1996, De Choudens-Sanchez und Gonzalez 2009). In der Kristallstruktur von Calcit kann  $Ca^{2+}$  durch  $Mg^{2+}$  substituiert werden (isomorpher Ersatz), wohingegen  $Mg^{2+}$  nicht in die Kristallstruktur von Aragonit eingebaut wird (Purgstaller, 2017). Die Dehydratisierung von Ionen an den Gitterwachstumsstellen ist einer der wichtigsten geschwindigkeitskontrollierenden Prozesse bei der Kristallbildung (Nielsen, 1984). In diesem Zusammenhang wurde gezeigt, dass der Austausch von  $Mg^{2+}$  bezüglich seiner Hydrathülle und der wässrigen Lösung fünf Größenordnungen langsamer ist als der für  $Ca^{2+}$  (Bleuzen et al., 1997). Die Adsorption von  $Mg^{2+}$ -Ionen an Calcitwachstumsstellen hemmt somit deren schrittweises Fortschreiten (Astilleros et al., 2010) und kann somit die Wachstumsrate von Calcit verlangsamen (Reddy und Wang, 1980, Mavromatis et al., 2013). Darüber hinaus wurde in früheren Arbeiten dokumentiert, dass Calcit durch die Aufnahme von Mg in seiner Struktur thermodynamisch destabilisiert wird (Abb. 1 rechtes Bild). Hierbei ist zu beachten, dass Calcit in Niedrig- ( $\leq 4$  Mol-% Mg) und Hoch-Mg-Calcit ( $> 4$  Mol-% Mg) unterteilt wird (Flügel, 2004). Im Labor ist die Ausfällung von thermodynamisch metastabilen Hoch-Mg-Calciten unter Umgebungsbedingungen lange Zeit kaum verstanden (Goldsmith et al., 1961). Es konnten jedoch in jüngeren Arbeiten bei biotischen und abiotischen Abscheidungsbedingungen Calcite mit Mg-Gehalten von bis zu 44 Mol-% gebildet werden (Schmidt et al., 2005, Bentov und Erez, 2005, Gayathri et al., 2007). Die Bildung von kristallinem  $CaCO_3$  (z.B. Calcit und Aragonit) über eine amorphe Kalzium-Karbonat Vorstufe (ACC, Abb. 1 unteres Bild) stellt einen weiteren Pfad für die Bildung von Kalzium-Karbonatmineralen in biotischen und abiotischen Fällungsumgebungen dar. In vielen Literaturen wird beschrieben, dass viele Organismengruppen amorphe Vorläuferstrategien bei

der Biomineralisation anwenden (z.B. Addadi et al., 2003, Politi et al., 2008, Immenhauser et al., 2010). Es heisst, dass karbonatabsondernde Organismen ACC in Vesikeln akkumulieren, wo Additive (z.B. organische Moleküle und Mg-Ionen) die Ablagerung von kristallinem  $\text{CaCO}_3$  hemmen (Weiner und Dove, 2003, Weiner und Addadi, 2011). Die amorphe Vorläuferphase kann über längere Zeiträume gelagert werden oder wird direkt zum Ort der Kristallisation transportiert, wo die Umwandlung zu Calcit und/oder Aragonit stattfindet (Beniash et al., 1997, Weiner und Addadi, 2011). Das Vorkommen von ACC wurde in einer Vielzahl von Organismen dokumentiert, wie z.B. in Muscheln (Jacob et al., 2011), Seeigeln (Politi et al., 2008), Brachiopoden (Griesshaber et al., 2009), Schwämmen (Sethmann et al., 2006), Krustentieren (Tao et al., 2009), Süßwasserschnecken (Khairoun et al., 2002) und Ascidien (Aizenberg et al., 2002). Darüber hinaus wurden amorphe Karbonatphasen in Mikrodomänen moderner Mikrobialite in Seen (Benzerara et al., 2006) und in Biofilmen gefunden, die sich in heißen Quellen bilden (Jones und Peng, 2012), wo hohe lokale Übersättigungsgrade in Bezug auf Karbonatmineralen z.B. durch mikrobiellen Metabolismus induziert werden (Dupraz et al., 2009).

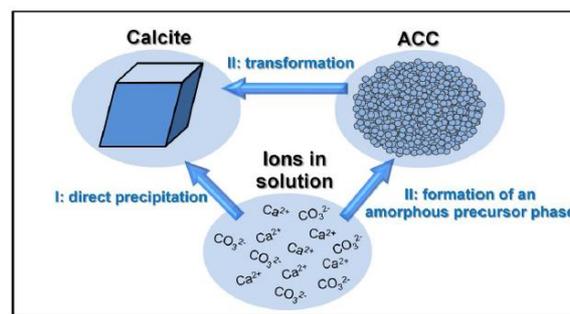
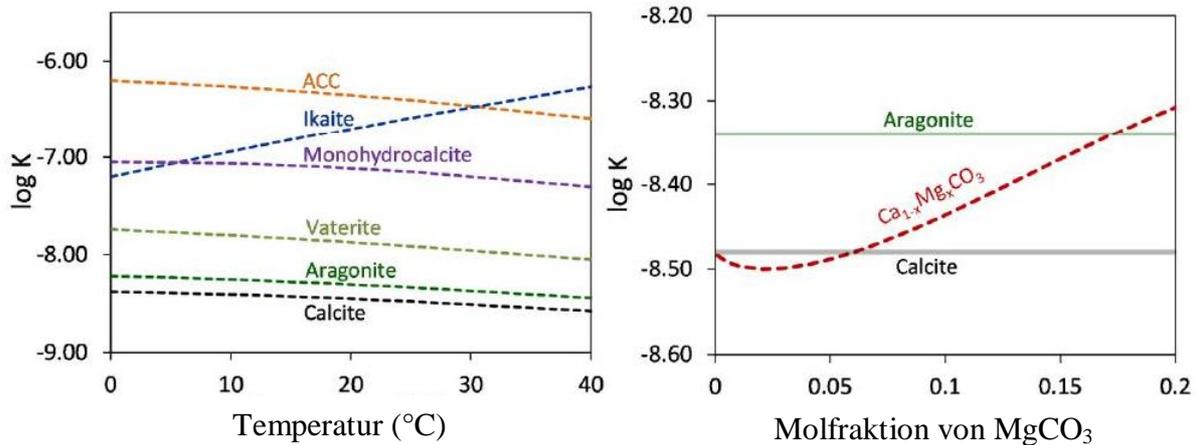


Abbildung 1: Linkes Bild: Temperaturabhängigkeit des Löslichkeits-Produktes ( $K = ([A] \times [B]) / [A][B]$ ); A,B = Konzentration) für Calcit, Aragonit und Vaterit (Plummer und Busenberg, 1982), sowie für Monohydrocalcit (Kralj und Brecevic, 1995), Ikaite (Bischoff et al., 1993) und amorphes Kalzium-Karbonat (ACC, Brecevic und Nielsen, 1989). Rechtes Bild: Löslichkeit von Mg- Calcit als Funktion der MgCO<sub>3</sub>-Molfraktion (Busenberg und Plummer, 1989). Unteres Bild: Bildung von kristallinem Kalzium-Karbonat (z.B. Calcit direkt aus der flüssigen Phase (I) oder durch die Bildung einer Vorstufe von amorphem Kalzium-Karbonat (ACC) (II) (Bildquelle: Purgstaller 2017)

## 2.2 Element- und Isotopenfraktionierung bei der Abscheidung von Karbonaten

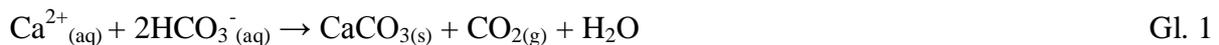
Karbonatminerale erfassen die Element- und Isotopensignale der wässrigen Umgebung zum Zeitpunkt ihrer Entstehung und haben das Potenzial als Archiv für die Rekonstruktion der Umwelt/Klimabedingungen der Erde bzw. ihres Entstehungsumfeldes in der geologischen Vergangenheit zu dienen (z.B. Elderfield and Ganssen, 2000, Ripperdan, 2001, Gussone et al., 2004, Farkas et al., 2007, Pokrovsky et al., 2011). In terrestrischen Systemen werden deshalb anorganische CaCO<sub>3</sub>-Ablagerungen in Höhlen (Speläotheme) schon relativ lange als Archive früherer Klimavariabilitäten verwendet (z.B. Riechelmann et al., 2011, Moseley et al., 2016).

Im Kristallgitter der  $CaCO_3$ -Minerale kann  $Ca^{2+}$  durch andere Kationen wie  $Sr^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  ersetzt werden (Lorens, 1981, Mucci und Morse, 1983, Tesoriero und Pankow, 1996, Dietzel et al., 2004, Lakshatanov und Stipp, 2007, von Allmen et al., 2010). Geochemische Proxys, die in der Karbonat-Archivforschung verwendet werden, umfassen Elementverhältnisse wie Sr/Ca, Mg/Ca, Ba/Ca und B/Ca (Lea und Boyle 1989, Beck et al., 1992, Yan et al., 2013) und traditionelle stabile Isotope ( $\delta^{13/12}C$ ,  $\delta^{18/16}O$  und  $\delta^{34/32}S$ ; letzteres als Karbonat Associated Sulfate, CAS; Kampschulte und Strauss, 2004, Gussone et al., 2004, McDermott, 2004, Moseley et al., 2016). Aufgrund von Fortschritten in den analytischen Messverfahren (z.B. MC-ICP-MS) werden immer neue Isotopensysteme (nicht traditionelle Isotope) untersucht, wie z. B.  $\delta^{44/40}Ca$ ,  $\delta^{26/24}Mg$ ,  $\delta^{11/10}B$  und  $\delta^{88/86}Sr$  (Hippler et al., 2006, Fantle und DePaolo 2006, Immenhauser et al., 2010, Prokrovsky et al., 2011, Foster et al., 2012) und clumped Isotopes ( $\Delta_{47}$ ; Tripathi et al., 2015, Tang et al., 2014), um relevante Informationen über vergangene Umweltbedingungen bereitzustellen.

Ein detailliertes Verständnis des Reaktionsmechanismus bzw. des Verteilungsverhaltens von Elementen und Isotopen während der  $CaCO_3$ -Bildung ist für die Interpretation der chemischen und isotopischen Signaturen natürlicher Proben sehr wichtig. Zahlreiche experimentelle Studien haben gezeigt, dass die Fraktionierung von Elementen und Isotopen während der  $CaCO_3$ -Bildung von vielen Parametern, wie etwa der Mineralstruktur, Temperatur, pH-Wert, Ausfällungsrate, sowie Zusammensetzung der wässrigen Lösung abhängt (Morse und Bender, 1990, Tang et al., 2008, Mavromatis et al., 2013; Föger et al., 2019). Darüber hinaus ist bekannt, dass mineralogische und chemische Eigenschaften von primären Karbonaten durch diagenetische Veränderung überprägt werden können (Immenhauser et al., 2010, Mavromatis et al., 2016b). In sedimentären Umgebungen können Karbonate mit verschiedenen Fluiden oder Wässern in Kontakt sein, wie z.B. Sedimentporenwasser und meteorisches Wasser. Relativ neue experimentelle Studien hierzu zeigen, dass nach Erreichen eines chemischen Gleichgewichts zwischen wässriger Lösung und Feststoff aufgrund einer dynamischen Auflösung/Wiederausfällung an den mineralischen Oberflächenschichten immer noch ein Isotopenaustausch zwischen Feststoff und gleichzeitig vorhandener Flüssigkeit stattfinden kann (Mavromatis et al., 2016b), was die Anwendung und Interpretation von Karbonat-Archiven erschweren kann.

## 2.3 Kalzium-Karbonat-Bildung in unterirdischen Hohlräumen

Es gibt vielfältige Mechanismen, die zur Entstehung von Karbonat-Ausfällungen in unterirdischen Hohlräumen, wie Tunnel und Höhlen, führen können. Neben der Mischung von unterschiedlich zusammengesetzten Wässern, ist insbesondere der Austausch von gasförmigen Komponenten zwischen dem Wasser und einer Atmosphäre relevant. Für letzteren Aspekt können zwei Bildungsmechanismen für Kalzium-Karbonat unterschieden werden: zum einen durch die Entgasung von  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre und zum anderen durch die Absorption von  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre in die wässrige Lösung. Weist das Wasser einen höheren  $\text{CO}_2$  Partialdruck ( $p\text{CO}_2$ ) als die Atmosphäre auf, kommt es zur  $\text{CO}_2$  Entgasung. Die Entgasung von  $\text{CO}_2$  aus dem Wasser in die Atmosphäre erhöht den pH-Wert (Wisotzky, 2011, Rinder et al. 2013). Abbildung 2 zeigt, dass sich bei pH-Wert Zunahme das Gleichgewicht der Gleichung (Gl. 1) von  $\text{CO}_2$  über  $\text{HCO}_3^-$  zu  $\text{CO}_3^{2-}$  verschiebt und es somit gemäß Gleichung



zur Abscheidung von  $\text{CaCO}_3$  kommen kann.

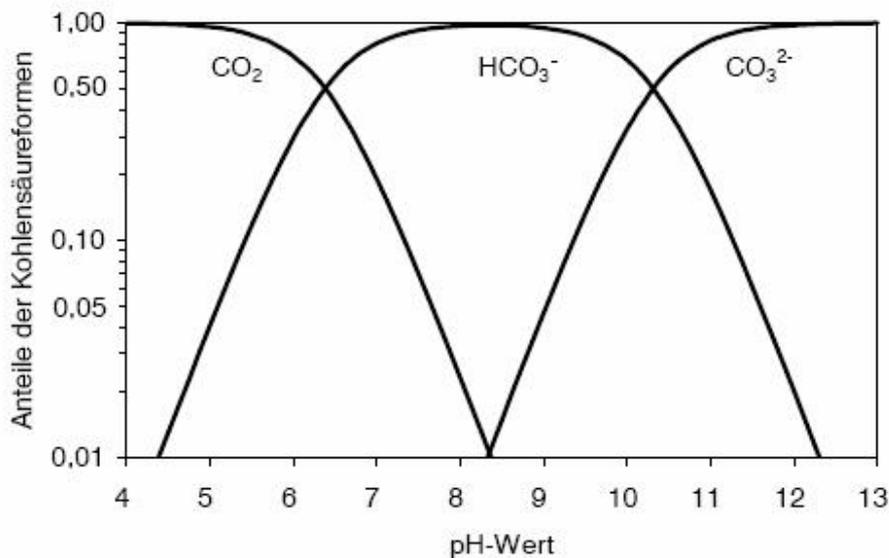


Abbildung 2: Durch die Zunahme des pH-Wertes verschiebt sich das Gleichgewicht von  $\text{CO}_2$  über  $\text{HCO}_3^-$  nach  $\text{CO}_3^{2-}$ , welches zur Karbonat-Ausfällungen in Höhlen und Tunneln führen kann (Wisotzky, 2011)

Der zweite Mechanismus ist die Absorption von  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre des Hohlraumsystems in die wässrige Lösung. Dies erfolgt, wenn das Wasser einen niedrigeren  $\text{CO}_2$  Partialdruck als seine Umgebungsatmosphäre aufweist. Bei erhöhtem pH-Wert und einer genügend hohen Ca-Konzentration, beispielsweise durch eine intensive Beton-Wasser Interaktion, kann es über diesen Reaktionspfad zur Karbonat-Ausfällung kommen (Rinder et al. 2013).

### **3. Untersuchungsgebiet**

Der Erzberg befindet sich in Eisenerz in der Steiermark (Österreich) und ist Teil der Norischen Decke des Oberostalpinen Deckensystems innerhalb der Grauwackenzone, welche die Basis der nördlichen Kalkalpen bildet (Schönlaub 1980, Schmied et al. 2004; Abb.3). Der Erzberg ist durch eine tektonische Vervielfältigung der paläozoischen Karbonat-Gesteine gekennzeichnet (Abb. 3). Das späte Ordovizium, dargestellt durch den grünlich gefärbten Blasseneck Porphyroid (vulkanisches Ergussgestein), wird von etwa 230 m mächtigen silurischen und devonischen Sequenzen aus marinem Kalkstein überlagert. Nach einer Erosionslücke (Hiatus) im Karbon wurden dünne Schichten von Kalksteinbrekzien und Quarzitschiefern („Eisenerz-Formation“) im unteren Perm abgelagert. Die mittel- bis oberpermische Präbichl-Formation (auch Red Beds genannt, z. B. bestehend aus Sandsteinen, Schieferen und Konglomeraten) und die untere Werfen-Formation (z. B. Kalkstein- und Schieferbrekzie) überlagern die duplizierten silurischen und devonischen Sequenzen, in welchen das Eisenerz eingeschlossen ist (Schönlaub 1982, Schmid et al., 2004). In den letzten Jahrzehnten wurden zwei verschiedene genetische Modelle entwickelt, um den Ursprung der Erzberg-Eisenerzlagerstätte zu erklären: (A) metasomatischer epigenetischer Ursprung, bei dem reduzierende, Fe-reiche hydrothermale Lösungen/Fluide die devonischen Kalke und die permischen Karbonat-Konglomerate infiltriert haben, was zu Sideritmineralisierungen führte (z.B. (Meixner, 1970, Spindler, 1992, Belocky, 1992, Prochaska, 1997, Schulz et al, 1997, Prochaska, 2012, Prochaska, 2016; ). (B) primär syngenetischen Ursprungs, wobei das Eisenerz durch syngenetische, vulkanogene Prozesse gebildet wurde (Schoupe, 1854, Vacek, 1900, Beran und Thalmann, 1977).

Am Erzberg konnten zwei Hauptstadien tektonischer Aktivität identifiziert werden. Zum einen die metamorphe Überprägung während der variszischen Gebirgsbildung, die bis in die untere Grünschiefer-Fazies reichte, und zum anderen eine tektonische Stapelung der meist

devonischen Gesteine aufgrund der Entwicklung der „Alpine Thrust Fold“ in der Kreidezeit. Während der alpinen tektonischen synklinalen Deformation und der späteren gravitationsbedingten Massenbewegung entstanden viele (junge) Verwerfungen, die in NNO-Richtung durch den Erzberg verlaufen. Die anschließende Dehnungstektonik führte zur Entwicklung weiterer Störungssysteme (Gefälle: 20-30 ° E), einschließlich des sogenannten Christoph-Hauptverwurfs, eines steilen SE-orientierten Verwurfs und des Vordernberger Hauptverwurfs mit einem steilen NNE-Einbruch (Schönlaub, 1980, Prochaska, 2012).

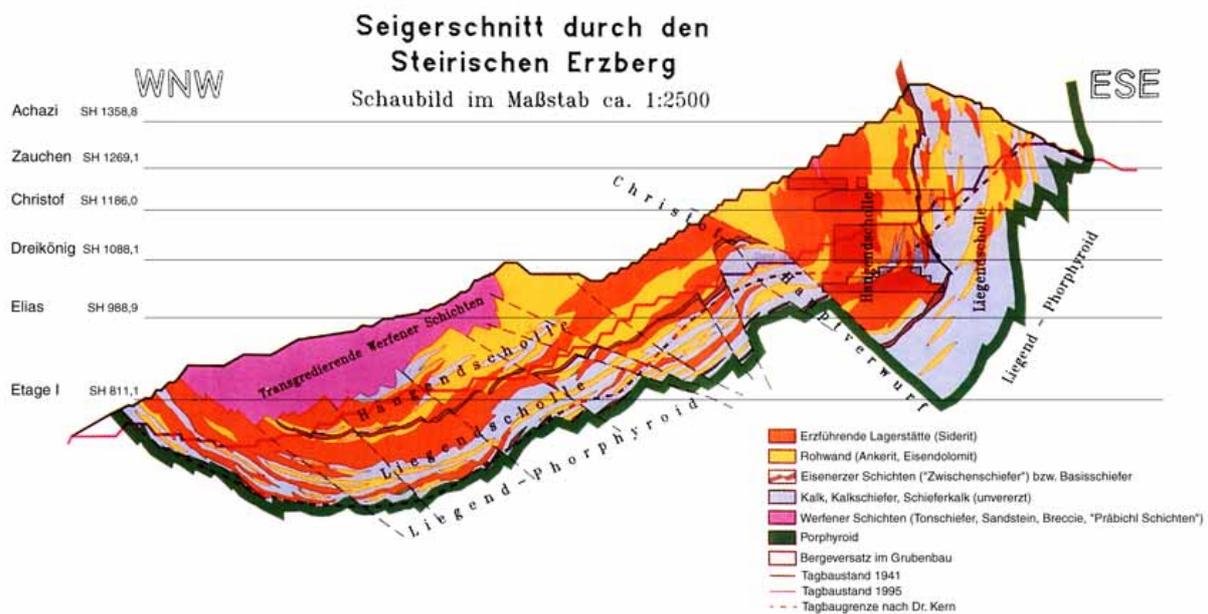


Abbildung 3: Geologischer Querschnitt durch den steirischen Erzberg mit Kennzeichnung der Liegend- und Hangendschollen und den Störungszonen. Der Erzberg besteht lithostratigraphisch aus drei Einheiten. Die unterste Einheit ist der Porphyroid (grün), darüber befindet sich der sogenannte „Sauberge Kalk“. Darin sind die Erzkörper eingelagert, welche meist stockartig oder stratiform auftreten. Die oberste Einheit bilden die Werfener Schichten (violett). (Bildquelle: Abenteuer Erzberg, Geologie)

Das untersuchte Stollensystem befindet sich im sogenannten Zentrum am Berg (ZAB) und liegt im oberen nordwestlichen Bereich des Terrassenabbaus. Es handelt sich dabei um ein ca. 100 Jahre altes, von Menschenhand gemachtes Stollensystem, in welchem sich Tropfsteine (Stalagmite und Stalagmite) und Sinterbecken bilden und das von den Umgebungsbedingungen her sich analog zu einem aktiven  $\text{CaCO}_3$  abscheidenden Höhlensystems verhält. Der Stollen liegt auf ca. 1100 m über dem Meeresspiegel und ist knapp 1000 m lang (Abb.4).

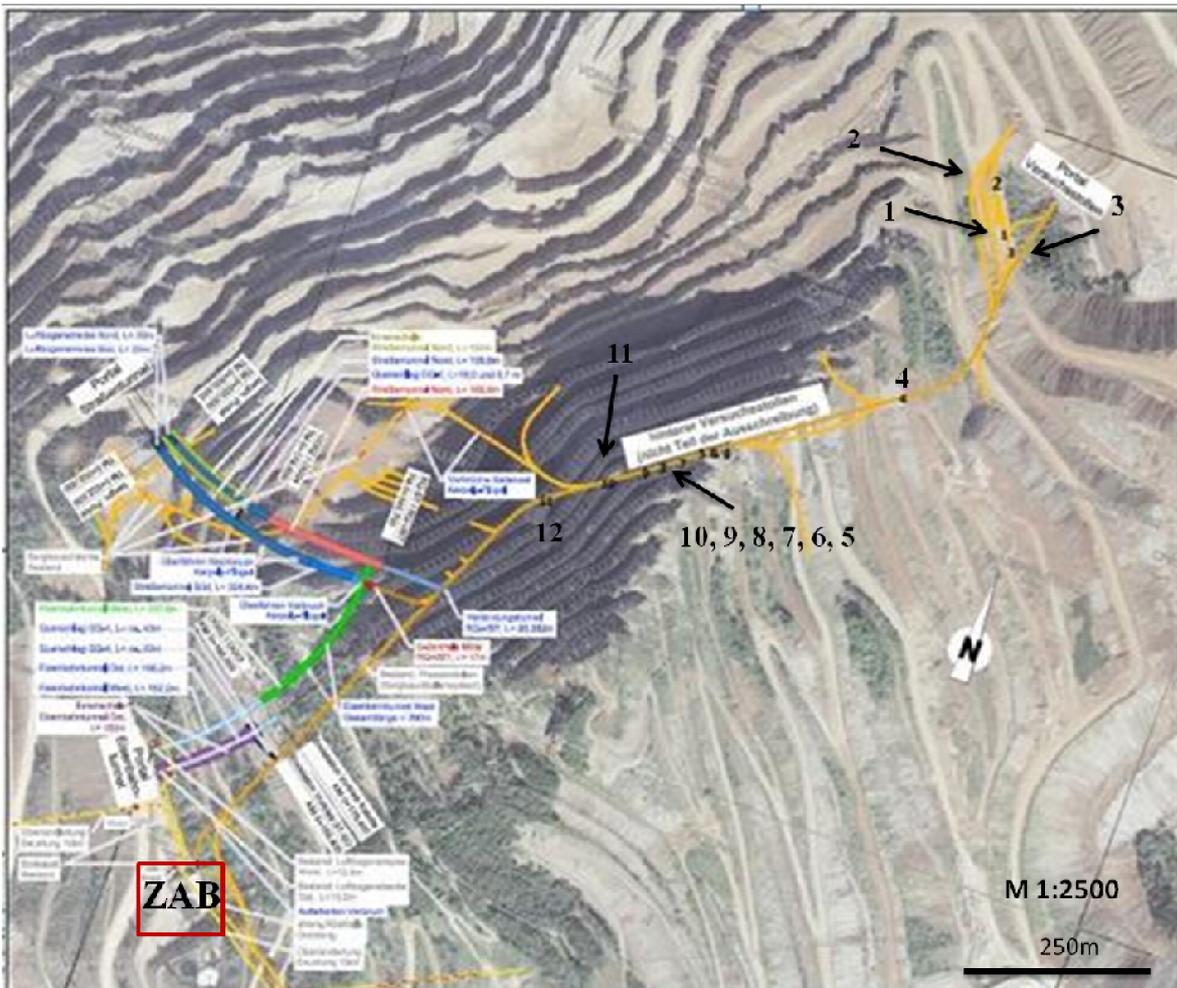
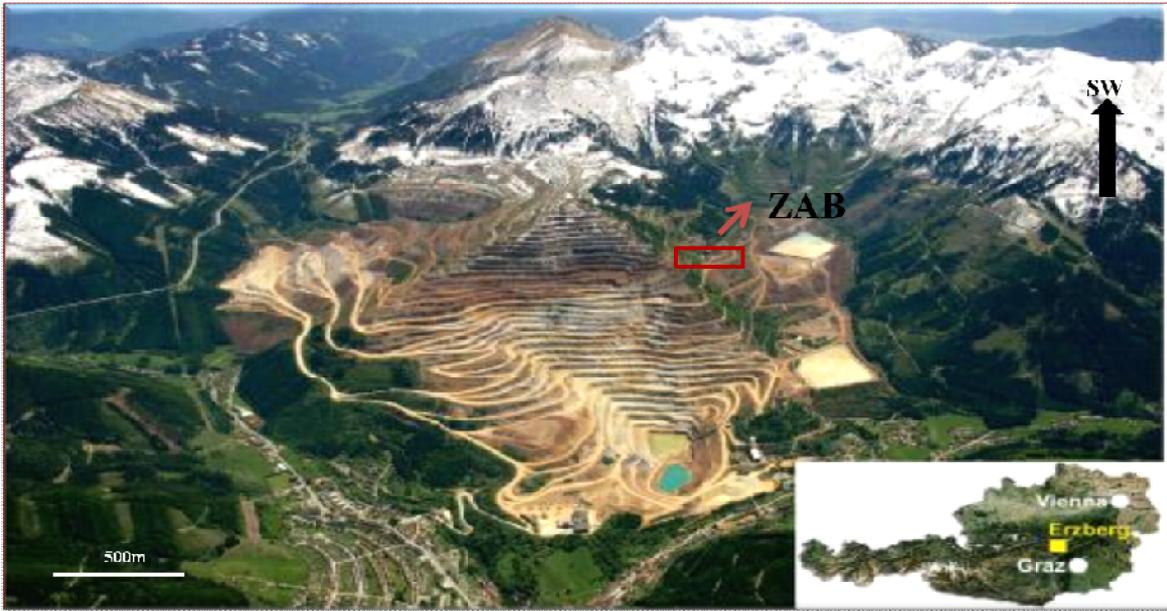


Abbildung 4: Oberes Bild: Lagekarte des Eisenerzvorkommens Erzberg (Steiermark, Österreich) mit dem Ausgangsort Zentrum am Berg (ZAB) (Fotoquelle: Bavaria Luftbild Verlags GmbH). Unteres Bild: Topografische Karte von der Untertage-Forschungsanlage „Zentrum am Berg“ (ZAB). Die gelbe Linie zeigt den Hauptverlauf und Seitenstränge des untersuchten Stollens, „hinterer Versuchsstollen“. Die schwarzen Zahlen stellen die Probenahmestellen, die der Probenbeschriftung entsprechen, dar. (Planersteller: Laabmayr)

## 4 Methodik

### 4.1 Probennahme und -auswahl für Analysen

Aus einem aufgelassenen Stollen im nordwestlichen Teil des Erzberges, dem sogenannten „hinteren Versuchstollen“, wurden entlang des Stollenhauptverlaufs und in Seitenstollen kurz hinter dem Portalbereich eine Reihe von Wasser und Feststoffproben entnommen (Abb.4). Im Stollen sind bis zu mehreren Metern breite und hohe  $CaCO_3$ -Ablagerungen an den Wänden mit tropfendem bis fließendem Wasser, sowie zahlreiche Sinterbecken lokalisiert (Abb.5). Es wurde an elf verschiedenen Stellen Wasser und/oder Feststoff beprobt. Wasser- (Tropfwasser und Wasser von Sinterbecken) und Feststoffproben (Tropfsteine und  $CaCO_3$ -Ablagerungen in Sinterbecken) wurden an denselben Stellen entnommen, um die Zusammensetzung der  $CaCO_3$ -Ausfällungen und der dazugehörigen wässrigen Lösung zu analysieren und zu charakterisieren, und um die unterschiedlichen Bildungsmechanismen und die Fällungskinetik zu evaluieren. Deshalb liegt der Fokus in der Diskussion auf jenen Proben von denen Feststoff und Lösung vorhanden sind (Erz5, Erz6, Erz7, Erz8, Erz9, Erz11). Für diese Studie fanden zwei Probenahmen - im März und November 2019 - statt. Wasserproben wurden sowohl im März und November genommen, während Feststoffproben nur im März entnommen wurden. An den Wässern wurden folgende Untersuchungen durchgeführt: Alkalinität (angegeben als  $HCO_3^-$ ), pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, Ionenchromatographie (IC), Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES),  $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Isotopenverhältnis,  $^{25}Mg/^{26}Mg$ -Isotopenverhältnis (nur für März Wasser vorhanden) und ferner hydrochemische Modellierungen. An den November Wässern wurde zusätzlich Isotopenanalysen von  $\delta^{13}C_{Lösung}$ ,  $\delta^{18}O$  und  $\delta^2H$  an ausgewählten Proben durchgeführt. Weiteres wurden an ausgewählten Feststoffen (signifikanter Gehalt an Aragonit und Calcit )  $\delta^{13}C_{PDB}$ ,  $\delta^{18}O$ ,  $^{87}Sr/^{86}Sr$ ,  $\delta^{25}Mg$  und  $\delta^{26}Mg$  Isotopenverhältnisse analysiert. Zusätzlich wurden Mikrosondenanalysen an Probe Erz11 durchgeführt.

## 4.2 Feststoffanalyse

Für die morphologisch-petrographische Analysen der  $CaCO_3$ -Proben wurden kleine Stücke der Proben (max. 5 mm groß) mit Gold/Palladium beschichtet und mit dem Rasterelektronenmikroskop (SEM) von Zeiss DSM 982 Gemini bei einer Beschleunigungsspannung von 2kV mit hoher räumlicher Auflösung (30-500  $\mu\text{m}$ ) mittels Sekundärelektronen abgebildet und analysiert. Dünnschliffe ( $\sim 50 \mu\text{m}$ ) der  $CaCO_3$ -Proben wurden angefertigt und mittels Durchlichtmikroskopie (Leica DMLP Polarisationsmikroskop) in Verbindung mit einer Olympus DP26 Kamera und der Software StreamMotion analysiert.

Mineralogische Analysen der Feststoffe wurden mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) unter Verwendung eines PANalytical X'Pert PRO Diffraktometers mit einer Co-Ka Strahlungsquelle (40mA, 40kV) und einem  $2\theta$  Bereich von  $4^\circ - 85^\circ$  durchgeführt. Die Mineralphasen wurden mit der Rietveld Verfeinerung quantifiziert unter Verwendung der PANalytical X'Pert High Score Plus Software (Version 3.0.4 mit der PDF-4 Datenbank).

Mikrostrukturelle Analysen sowie räumlich hochauflösende Haupt- und Nebenelementverteilungen wurden mit einer Elektronenmikrosonde (EPMA, JEOL JXA-8530 F ausgerüstet mit 5 WDX Spektrometer und EDX Spektrometer) anhand von wellenlängendispersiven (WDS) und energiedispersiven (EDS) Elementverteilungsanalysen an einem polierten Dünnschliff der Probe Erz 11 durchgeführt. Elementverteilungsmuster von Ca, Mg, Fe, Sr und Ba erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV, mit einer Verweilzeit von 600 ms und 20 ms und einer räumlichen Auflösung von  $270 \times 200$  und  $800 \times 800$ . Weiteres wurden Punkt- und Serienmessungen sowie ein Linienprofil an ausgewählten Calcit- und Aragonitkristallen der Probe Erz11 durchgeführt. Die Serienmessung (SM) hat eine Schrittweite von  $7,5 \mu\text{m}$  ( $60 \mu\text{m}$  gesamt Länge) und einen Strahldurchmesser von  $3 \mu\text{m}$ . Das Linienprofil beinhaltet 100 Messpunkte mit einer Schrittweite von  $0,50 \mu\text{m}$  und einer gesamten Länge von  $49,50 \mu\text{m}$ .

Die chemische Zusammensetzung der säurelöslichen Bestandteile der jeweiligen Feststoffe wurde mittels induktiv gekoppelter optischer Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES; Perkin Elmer Optima 8300) mit einer analytischen Unsicherheit von  $\pm 5 \%$  durchgeführt. Für die Messung wurden 25 g der pulverisierten Probe mit 6 % iger suprapurer  $HNO_3$  aufgelöst und auf 50 ml aufgefüllt und über Nacht geschüttelt. Unlösliche Rückstände wurden

anschließend durch Filtration mittels einem 0,45 µm Zellulose-Acetat-Filter entfernt. Zur Kontrolle der Datenquelle wurde der NIST 1640a-Standard mitgemessen.

Die Sauerstoff- ( $\delta^{18}\text{O}$ ) und Kohlenstoffisotopen-Zusammensetzungen ( $\delta^{13}\text{C}$ ) des  $\text{CaCO}_3$ -Feststoffs sind mit einem MAT253 Massenspektrometer (Thermo Fisher Scientific) ausgestattet mit einem ConFloIV und einer GasBenchII im IGGR Budapest (Ungarn) gemessen worden. Die Probenvials wurden zuerst mit He gespült, um die umgebene Atmosphäre zu entfernen. Anschließend sind die Proben mit wasserfreier Phosphorsäure versetzt worden. Die Reaktion findet bei 70°C im Autosampler Heizblock statt. Die Korrektur der Ergebnisse erfolgt über eine Zwei-Punkte-Kalibration mit den zertifizierten Standards IAEA-603 und NBS18 (IAEA). Die Reproduzierbarkeit wird mit den zwei internen Standards ACROS und CCa durchgeführt. Der analytische Messfehler beträgt 0,1 ‰ für  $\delta^{13}\text{C}$  und 0,08 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$ . Die Ergebnisse der Isotopenmessungen werden in der delta Notation in Promille (‰) in Bezug auf den „Vienna Standard Pee Dee Belemnite“ (VPDB) angegeben.

Die Bestimmung der stabilen Magnesiumisotope ( $\delta^{26}\text{Mg}$ ) und der radiogenen Strontium Isotopenverhältnisse ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) von ausgewählten Proben (in denen Ar und Cc vorkommen) wurden im NAWI Zentrallabor für Wasser, Gesteine und Minerale an der TU Graz durchgeführt. Die Messung der Mg-Isotopen erfolgte mit hochauflösender Multikollektor-Massenspektroskopie mit induktivgekoppeltem Plasma (HR-MC-ICP-MS, Nu Plasma II, Nu Instruments, Wexham, Großbritannien) das mit 16 Faraday-Detektoren mit  $10^{11}\Omega$  Widerständen ausgestattet ist (Stammeirer et al., 2018). Die Mg-Isotopie wird in der  $\delta$ -Notation ( $\delta^{25}\text{Mg}$  und  $\delta^{26}\text{Mg}$ ) als relative Abweichung zum Referenzmaterial DSM3 in ‰ angegeben. Ein  $\delta$ -Wert entspricht dabei zwei bis drei Wiederholungsmessungen, mit einer analytischen Unsicherheit auf  $\delta^{25}\text{Mg}$  und  $\delta^{26}\text{Mg}$  von  $\pm 0,1$  ‰ (2 SD). Die Strontium-Isotopenverhältnisse wurden ebenfalls mit der Nu Plasma II (siehe oben) bestimmt. Für die Analyse des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis wurden drei Referenzmaterialien (NIST SRM 987, JLs-1; Meerwasser) mehrfach innerhalb einer Messreihe gemessen. Die analytische Messunsicherheit beträgt  $\pm 0,00002$  (2 SD).

### 4.3 Wasseranalyse

Wasserproben wurden im März und im November 2019 vor Ort an elf verschiedenen Positionen im Stollen (Abb. 4) entnommen und für weitere Laboranalysen aufbereitet. Ergänzend zur Probennahme wurden auch in-situ Messungen vor Ort wie die Wassertemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ), elektrische Leitfähigkeit (EC;  $\mu\text{S cm}^{-1}$ ; referenziert auf  $25^{\circ}\text{C}$ ) und der pH-Wert unter Verwendung eines WTW pH/cond 3320 Handkombiinstrumentes mit einer WTW SenTix 41 Sonde (für die pH-Messung) und einer TetraCon325 Elektrode (für die EC-Messung) durchgeführt. Für die pH-Kalibrierung wurden Standardpufferlösungen von pH 4, 7 und 10 (Merck) mit einer Messunsicherheit von  $\pm 0,05$  pH-Einheiten verwendet.

Für die weiterführenden chemischen Analysen wurden die entnommenen wässrigen Lösungen unmittelbar nach der Probenahme durch einen  $0,45\ \mu\text{m}$ -Zellulose-Acetat-Filter filtriert. Die Lösungen wurden in gasdichte Borosilikatglasgefäße (0,25 l) für die Titration (Alkalinität) und Hauptelementanalysen, sowie in PE-Gefäße (0,05 l), die mit 1 ml suprapurer  $\text{HNO}_3$  (69%) für die Neben- und Spurenelementanalyse vorbereitet waren, gefüllt.

Die Alkalinität (angegeben als  $\text{HCO}_3^-$ ) wurde im Labor mit einem Schott Titro Line alpha plus Titrator unter Verwendung einer 0,02 M HCl-Lösung gemessen (Messunsicherheit von  $\pm 2\%$ ). Die Konzentration der Hauptkationen ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) und Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) wurde mittels Ionenchromatographie (Dionex ICS- 3000 mit einem KOH-Eluentengenerator-Modul) mit einem analytischen Messfehler von  $< 3\%$  bestimmt. Die Messung der Neben- und Spurenelemente wurde mit einer Perkin Elmer Optima 8300 DV ICP-OES (Optische Emissionsspektrometrie; Analysefehler  $< 5\%$ ) durchgeführt. Zur Kontrolle der Datenquelle wurde der NIST 1640a-Standard mitgemessen.

Analysen der stabilen Isotope der wässrigen Lösungen umfassten die Wasserstoff- ( $\delta^2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$ ) und Sauerstoffisotopenzusammensetzung ( $\delta^{18}\text{O}$ ), sowie die Kohlenstoffisotopie des gelösten anorganischen Kohlenstoffs ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$ ). Alle diese Analysen wurden im Isotopenlabor der JR AquaConSol in Graz durchgeführt. Die  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenzusammensetzung der Wässer wurde mittels „wavelength-scanned cavity ring-down“ Spektroskopie (WS CRDS) unter Verwendung eines L2120-I-Systems (Picarro) analysiert. Die Ergebnisse der Isotopenmessungen werden in der delta Notation in Promill (‰) in Bezug auf den „Vienna Standard Mean Oceane Water“ (VSMOW) als Referenzmaterial angegeben. Die analytische Messunsicherheit beträgt dabei jeweils 0,8 ‰ für  $\delta^2\text{H}$  und 0,08 ‰ für  $\delta^{18}\text{O}$  (vgl. Boch et al.,

2019). Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$  Analysen wurden nach dem Probenahme-Verfahren und dem Messprotokoll nach Spötl (2005) ermittelt. Dazu wurden Wasserproben mittels einem „continuous-flow Massenspektrometer (Finnigan DeltaplusXP; Thermo Fisher Scientific) gekoppelt an ein Gasbench-II-Gerät (Thermo Fisher Scientific) analysiert. Der analytische Messfehler beträgt 0,1 ‰. Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$  Werte werden auf „Vienna Pee Dee Belemnit“ (VPDB) bezogen.

Weiteres wurden Sr- und Mg-Isotopenanalysen ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  und  $\delta^{26}\text{Mg}$ ) der Wasserproben analog zu den oben beschriebenen Feststoffproben durchgeführt. Die Messung der Isotopie erfolgte mit hochauflösender Multikollektor-Massenspektroskopie. Hierfür wurden 15 ml bis 30 ml Probe eingedampft und anschliessend das Sr bzw. Mg analog zu den Feststoffen abgetrennt.

Die hydrochemische Modellierung basierend auf den gemessenen Wasserparametern und Elementkonzentrationen wurde unter Verwendung der Datenbank PHREEQC-Interactive (Version 3.4.0-12927; Datenbank phreeqc.dat; Parkhurst und Appelo, 2013) durchgeführt. Dies umfasste die Berechnung von Ionenbilanzfehlern, Ionenstärken, dem Sättigungsindex für die Mineralphasen Aragonit, Calcit,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  und Strontianit (SI-Werte definiert als Ionenaktivitätsprodukt gegenüber Löslichkeitsprodukt auf einer logarithmischen Skala, d.h.  $\text{SI} = \log [\text{IAP} / \text{K}_{\text{sp}}]$ ), sowie die  $\text{CO}_2$ -Partialdrücke ( $P_{\text{CO}_2}$  in atm.) der wässrigen Lösungen. Der SI-Wert gibt an, ob eine Phase über- oder untersättigt an dem entsprechenden Mineral ist. Wenn der Wert negativ ist (unter 0), ist die Phase untergesättigt und löst sich auf. Ist der Wert jedoch positiv (größer als 0), dann ist die Substanz übersättigt und es kann zur Ausfällung kommen. Der berechnete interne Partialdruck von  $\text{CO}_2$  ( $p_{\text{CO}_2}$  in atm) gibt den Wert an, mit dem sich die Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht befände. Der Ionenbilanzfehler, zeigt an, ob die Analysen/Berechnungen stimmig sind in Bezug auf die Elektroneutralität eines wässrigen Mediums (Grenzwert liegt bei <5%).

## 5. Ergebnisse

### 5.1 Feststoffproben

#### 5.1.1 Makroskopische Charakterisierung der $CaCO_3$ -Ausfällungen

Alle entnommenen  $CaCO_3$ -Ausfällungen zeigen ein individuelles Erscheinungsbild in Bezug auf ihre Farbgebung, Materialkonsistenz, Schichtung und Textur, obwohl alle untersuchten Feststoffe aus demselben Stollensystem stammen. Die Probensammlung der Feststoffe besteht aus weißrötlichen über weißgräuliche bis rein weiße Calcit- und Aragonit-Ausfällungen (Abb. 5). Allgemein reicht die Textur aller vorliegenden Proben von sehr bröselig über porös bis hin zu kompakt. Tabelle 1 zeigt die makroskopische Beschreibung aller entnommenen Proben (Erz2 bis Erz11), die entlang des Stollens beginnend vom NNW-lichen Ende bis zum SW-lichen Ende gesammelt wurden (Abb. 4). Die Feststoffe werden anhand ihrer internen Struktur und/oder Färbung wie folgt beschrieben. Erz2 ist ein Schlamm. Bei Erz3 handelt es sich um einen Stalagmit der aufgrund seiner Größe und Färbung in 3 Schichten (a, b, c) unterteilt wird. Erz5 besteht aus zwei Proben (5.1, 5.2), die aber von derselben Beprobungsstelle (Sinterbecken) stammen. Erz5.1 ist in zwei Schichten (a, b) unterteilt. Erz6 ist eine Probe (Sinterbecken), die aufgrund der Färbung und Struktur in drei Schichten (a, b, c) unterteilt wird. Bei Erz7 handelt es sich um ein Probenstück (Probe aus Tropfwasser, kein Stalagmit). Erz8 besteht aus einer Probe (Sinterbecken), die aufgrund der Färbung und Struktur in zwei Schichten (a, b) unterteilt wird. Bei Erz9 handelt es sich um zwei Proben (9.1, 9.2) von derselben Beprobungsstelle (Sinterbecken). Erz9.1 wird aufgrund seiner Struktur in zwei Schichten (a, b) unterteilt. Erz11 ist eine Probe die in zwei Schichten (a, b) unterteilt wird. Tabelle 1 und Abbildung 5 geben einen Überblick über die gesammelten Feststoffproben.

<b>Probenbezeichnung</b>	<b>Unterteilungen</b>	<b>Farbe</b>	<b>Textur</b>	<b>Beschreibung</b>
<b>Erz2</b>		rötlich-braun	porös, brüchig	Schlamm der getrocknet wurde, von Tunnelwand mit Spachtel entnommen
<b>Erz3</b>		rötlich, gelblich- grünlich	Sehr massiv und kompakt, tlw. bröselig	An der Unterseite unterschiedliche Schichten erkennbar; keine Kristalle erkennbar. Der Stalagmit wird unterteilt in:  a: oberer Bereich  b: mittlerer Bereich  c: unterer Bereich
<b>Erz5</b>	<b>Erz5.2</b>	weiß-grau	sehr kompakt	Aus einem Sinterbecken. Die Probe weist eine gräuliche Schicht (a), eingeschlossen von einer weißen Schicht (b) auf; keine Kristalle erkennbar
	<b>Erz5.1</b>	weiß	sehr bröselig	Aus einem Sinterbecken. Weiße Kristalle erkennbar; Kristalle wachsen auf einer kompakten Schicht (Probe links im Bild; Abb.4)
<b>Erz6</b>		weiß/rötlich	kompakt- bröselig	Aus einem Sinterbecken. Die Probe ist unterteilt in:  a: bröseliger oberer Bereich, fächerartig, Kristalle erkennbar, weiß.  b: rötliche, mittlere Schicht, bröselig, Kristalle erkennbar.  c: kompakte, weiße Schicht, keine Kristalle erkennbar
<b>Erz7</b>		weiß/rötlich	kompakt	Probe aus Tropfwasser ausgeschieden. Kompakte, glatte Oberfläche, keine Kristalle erkennbar
<b>Erz8</b>		rötlich	porös- bröselig	Aus einem Sinterbecken. Die Probe wird in a und b unterteilt.  a: oberer Bereich der Probe; fächerartig aufgebaut, keine Kristalle erkennbar.  b: Kristalle im mittleren Bereich der Probe

<b>Erz9</b>	<b>Erz9.1</b>	weiß/rötlich	bröselig-kompakt	Aus einem Sinterbecken. Die Probe wird unterteilt in: a: weiße, bröselige Kristalle b: untere Schicht – weiß, kompakt, keine Kristalle erkennbar
	<b>Erz9.2</b>	rötlich	bröselig	Rötliche bröselige Kristalle (linke Probe; Abb.5)
<b>Erz11</b>		weiß/beige	kompakt - porös	Aus einem Sinterbecken. Die Probe wird in a und b unterteilt. A: untere, sehr weiße, poröse Schicht B: obere kompakte schicht mit kugelartigen, beigen und tlw. hohlen Kristallen,

Tabelle 1: Makroskopische Charakterisierung der einzelnen Feststoffproben.

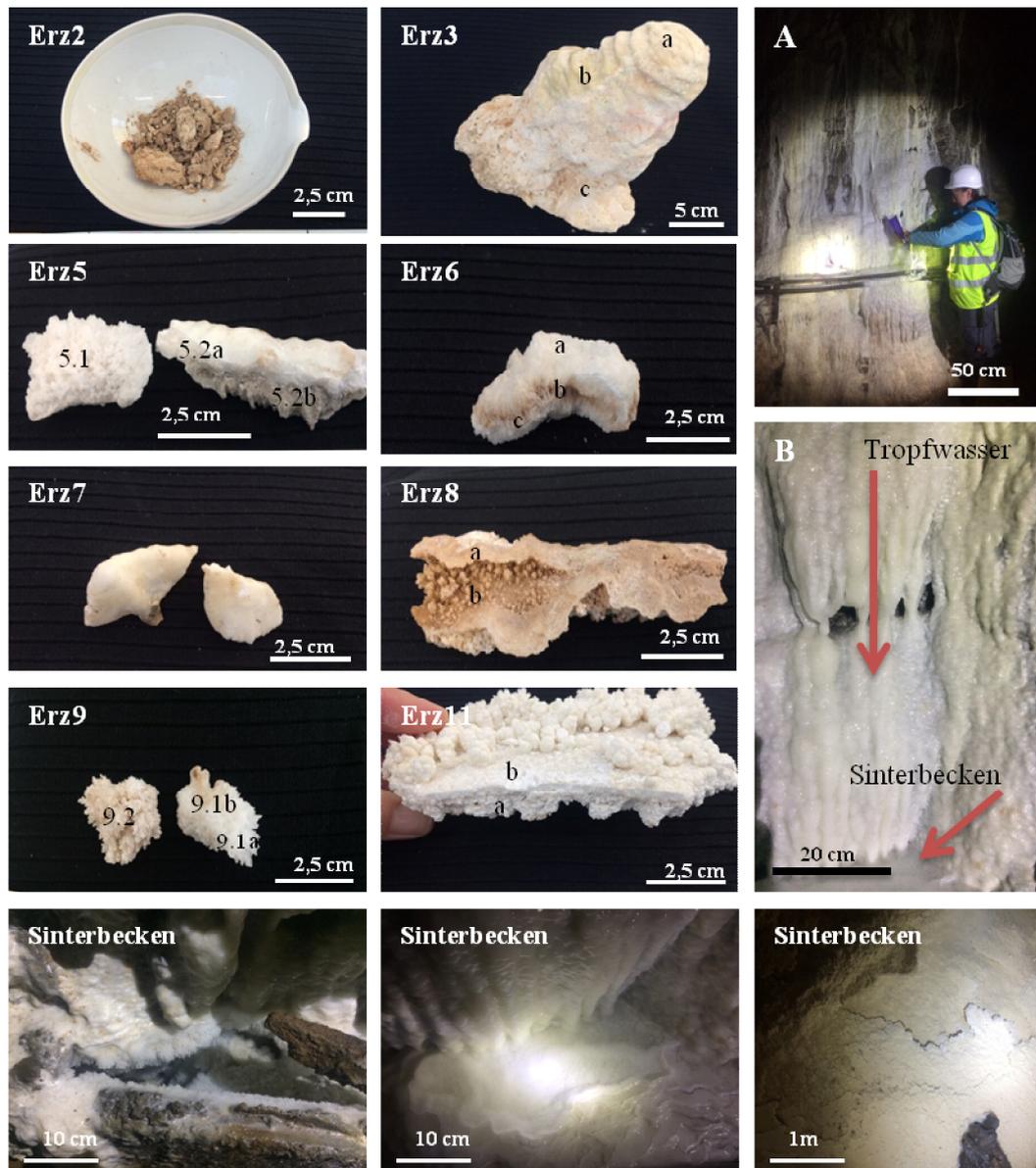


Abbildung 5: Übersicht über die analysierten  $CaCO_3$ -Ablagerungen vom „Versuchsstollen“ am Erzberg. Die Bilder A und B zeigen typische tapetenartige  $CaCO_3$ -Ablagerungsvorkommen im Stollen. Die Sinterbecken kommen im Versuchsstollen in unterschiedlichen Größen und Formen vor. Dazugehörige Wasserproben wurden von Tropfwasser und aus entsprechenden Sinterbecken entnommen.

### 5.1.2 Mineralogische Zusammensetzung der Abscheidungen

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Feststoffe mittels XRD-Analyse. Die meisten der analysierten Proben bestehen aus den beiden  $CaCO_3$ -Polymorphen Calcit (Cc) und Aragonit (Ar), wobei die meisten Feststoffe die Dominanz eines Niedrig-Mg-Calcits ( $\leq 4$  mol%  $MgCO_3$ ) aufweisen. Manche  $CaCO_3$ -Ausfällungen bestehen nahezu ausschließlich aus Calcit (Erz3, Erz5.1, Erz6, Erz9.1), während

einige weitere auch einen geringen Anteil an Aragonit beinhalten (< 2 Gew. %; Erz7, Erz9.1b). Die Proben Erz8.1a, Erz8.1b, Erz5.2a und Erz5.2b weisen einen höheren Aragonit-Anteil, als die genannten Proben zuvor, auf (17 Gew. % bis 28 Gew. %). Einzig die Proben Erz11 (Erz11a & Erz11b) bestehen hauptsächlich aus Aragonit (79 Gew. % und 96 Gew. %) mit einem entsprechenden geringeren Anteil an Calcit (21 Gew. % und 4 Gew. %). In den vorliegenden  $CaCO_3$ -Ausfällungen kann Aragonit von Calcit makroskopisch nicht unterschieden werden. Jedoch weisen die  $CaCO_3$ -Ausfällungen mit einem höheren Calcit-Anteil teilweise eine kompaktere Textur auf. Einige der  $CaCO_3$ -Ausfällungen enthalten zudem einen geringen Anteil detritärer Phasen (max. 2 Gew. %), wie Quarz und Glimmer.

Am auffälligsten und interessantesten ist jedoch die Ausfällung Erz11, da der Aragonit-Anteil dieser Probe mit der Wachstumsrichtung anzusteigen scheint. Der untere Bereich Erz11a weist noch einen vergleichsweise höheren Calcit-Anteil (21 Gew. %) und einen niedrigeren Aragonit-Anteil (79 Gew. %) auf, während der obere Bereich Erz11b einen deutlichen Anstieg im Aragonit-Anteil zeigt (Aragonit 96 Gew. %). Der  $MgCO_3$  Anteil der  $CaCO_3$ -Ausfällungen liegt zwischen 0,3 - 3,5 mol% und ist somit in allen Proben  $\leq 4$  mol % was einem Niedrig-Mg-Calcit entspricht.

Feststoffe Erzberg	Calcit Gew. %	Aragonit Gew. %	detritäre Phasen Gew. %	$MgCO_3$ mol %
Erz3a	100	-	-	-
Erz3b	100	-	-	-
Erz3c	100	-	-	-
Erz5.1	99	-	1	1,8
Erz5.2a	80	19	1	1,8
Erz5.2b	71	28	2	1,4
Erz6a	99	-	1	2,2
Erz6b	99	-	1	2,7
Erz6c	99	-	1	2,2
Erz7	97	2	2	2,4
Erz8.1a	82	17	2	1,8
Erz8.1b	72	28	1	2,4
Erz9.1a	99	-	1	1,4
Erz9.1b	99	1	-	2,0
Erz9.2	93	7	1	2,9
Erz11a	21	79	-	3,5
Erz11b	4	96	-	2,1

Tabelle 2: Überblick über die mineralogische Zusammensetzung der untersuchten Proben mittels XRD-Analysen. Detritische Bestandteile stellen suspensiv oder atmosphärisch eingetragene Minerale, wie etwa Quarz und Muskovit dar. Der  $MgCO_3$  mol % Gehalt von 1,4 bis 3,5 mol % bezieht sich auf Niedrig-Mg-Calcite, wobei der Aragonit-Anteil für Berechnungen herausgerechnet wurde.

### 5.1.3 Petrografische Charakterisierung ausgewählter $CaCO_3$ -Ausfällungen

$CaCO_3$ -Ausfällungen, die aus den beiden  $CaCO_3$  Modifikationen Calcit und Aragonit bestehen, wie Erz11a, Erz11b, Erz5.1, Erz5.2, Erz8.1a, Erz8.1b, Erz9.1, Erz9.2, Erz7.1, wurden einer detaillierten petrographischen Charakterisierung mittels Lichtmikroskop und Rasterelektronenmikroskopie (REM) unterzogen, um Unterschiede im morphologisch-strukturellen Auftreten von Calcit und Aragonit im Hinblick auf deren Bildungsbedingungen zu analysieren. Die Abbildungen 6 und 7 geben einen Überblick über die mittels Lichtmikroskopie und REM untersuchten  $CaCO_3$ -Ausfällungen.

An Erz8 (als Ganzes) sowie Erz5.1 sind bereits im Durchlichtmikroskop interessante Wachstumsmuster der  $CaCO_3$ -Polymorphe zu erkennen (Abb. 6). Auch im Lichtmikroskop wird deutlich, dass Calcit das dominant auftretende  $CaCO_3$ -Mineral in den meisten  $CaCO_3$ -Ausfällungen ist. Aragonit tritt hingegen meistens gebündelt in Hohlräumen auf oder z.B. in Form von Aufwachsungen direkt auf der Calcitoberfläche. Unter dem Durchlichtmikroskop sind die Aragonit-Kristalle durch strahlige, nadelförmige Bündel charakterisiert.

In den REM-Aufnahmen erscheinen diese Aragonit-Kristalle als längliche, relativ flache, viereckige Prismen (Abb.7a, c, g). Gebündeltes Auftreten scheint ein charakteristisches Merkmal dieser Aragonit-Kristalle zu sein. Jeder einzelne flache Strang entspricht einem Aragonit-Kristall, der von einem gemeinsamen Nukleationspunkt nach außen gewachsen ist. In Erz11 ist Aragonit die dominante Mineralphase. In Erz11a können einzelne Aragonit-Kristalle gut erkannt werden, die büschelweise auf der Calcit-Oberfläche (Abb.7a,b) oder wurzelartig aus Spalten im Calcit (Abb.8) wachsen. Die Aragonit-Kristalle dieser Probe sind bis zu 70  $\mu\text{m}$  lang und ca. 3  $\mu\text{m}$  breit. Erz11b weist laut den XRD-Ergebnissen einen viel höheren Aragonit-Anteil auf als Erz11a. Die REM-Aufnahme (Fig. 7b) zeigt außerdem, dass der Calcit nahezu gänzlich vom Aragonit überwachsen ist.

Die Calcit-Kristalle erscheinen im Dünnschliff meist als dendritische Kristalle. Sie weisen keine einheitliche Gesamtorientierung auf und zeigen alle bei 90° eine Totalauslöschung des gekreuzt-polarisierten Lichtes. Auch die REM- Aufnahmen zeigen Calcit-Kristalle mit einer dendritischen Morphologie (Abb.7d, h, j). Sie weisen teilweise eng beieinander liegende, dreidimensionale, dendritische Kristalle auf, die von einem Nukleationspunkt aus nach außen und oben wachsen (Abb.7d, h, j orange Markierungen). Sie haben eine gleichmäßige Symmetrie auf beiden Seiten und teilweise scharfe Kanten. Die Calcit-Kristalle in Erz5.1

wachsen mit einem Winkel zueinander von ca.  $90^\circ$ , Erz7 von  $55^\circ$  und Erz9.1 mit einem Winkel zueinander von ca.  $130^\circ$  (orange Markierung). Bei Probe 9.1 nimmt die Dicke der Stufen nach außen hin ab (Abb.7h roter Pfeil). Des Weiteren weisen die beobachteten Calcit-Dendrite eine V-Struktur und eine relativ glatte Kristalloberfläche auf. Nur die Probe Erz11 (Abb. 7a & Abb. 9), teilweise auch Erz8 (Abb.7d) und Erz9.2 (Abb.6i) weisen prismatisch-trigonale Strukturen der Calcit-Kristalle auf. Die Calcite in Erz8 (Abb.6d) werden in Richtung Aragonit immer kleiner und prismatisch-trigonaler (bzw. mosaikähnlicher) bis Aragonit fächerartig aus den Calcit Zwischenräumen wächst.

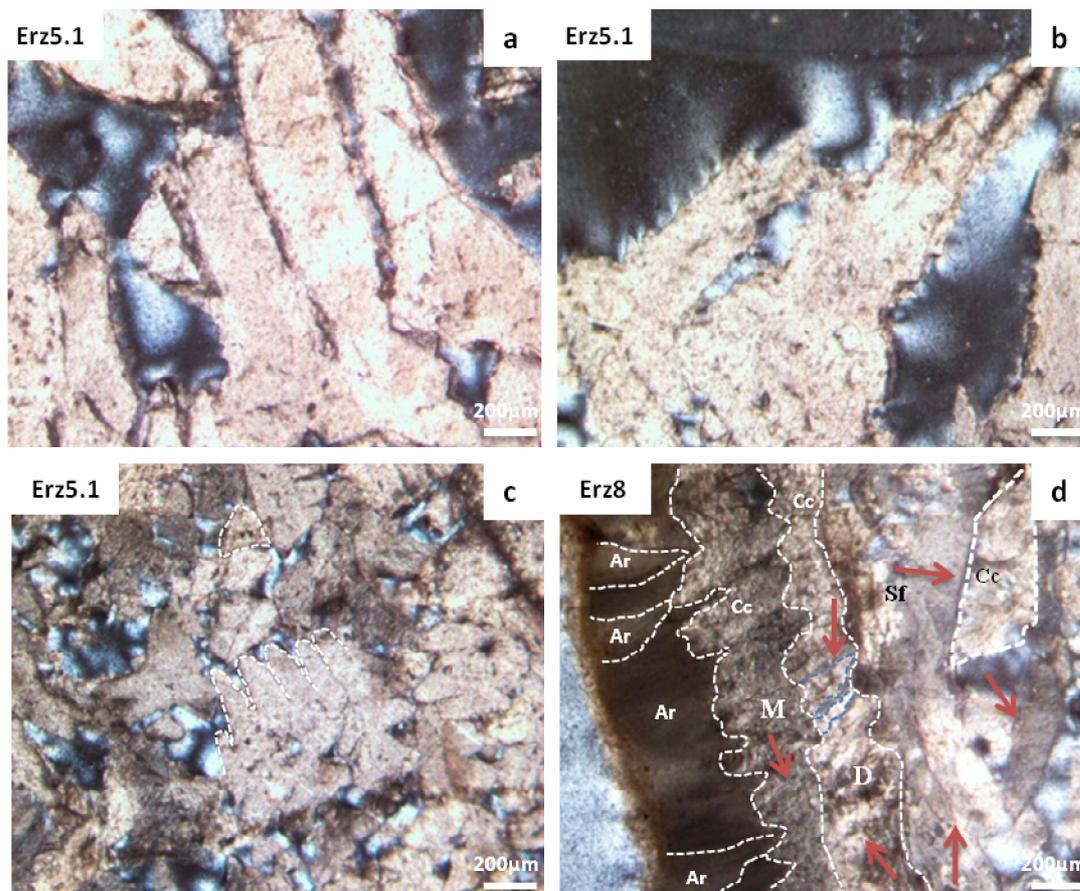
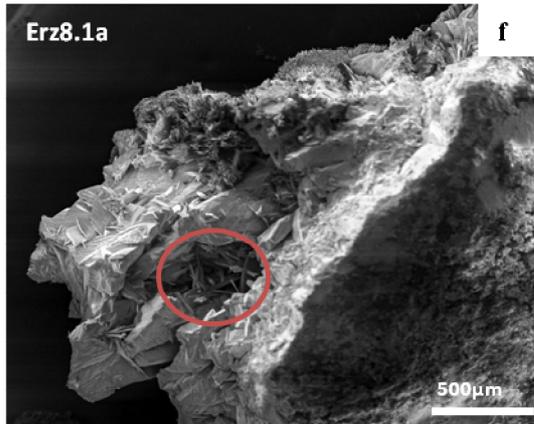
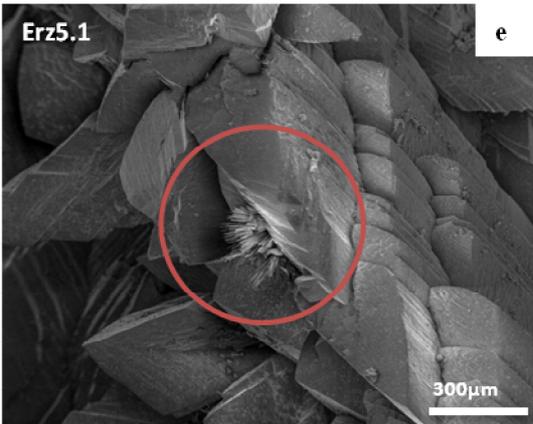
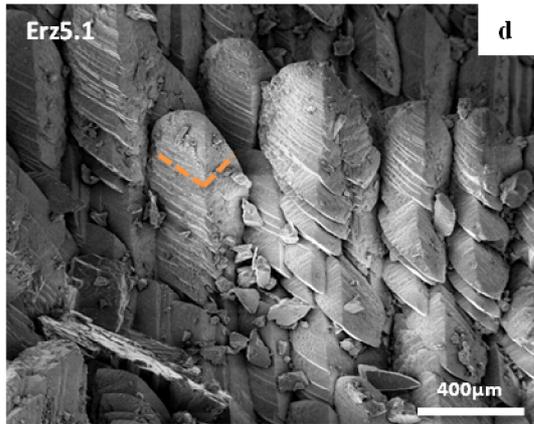
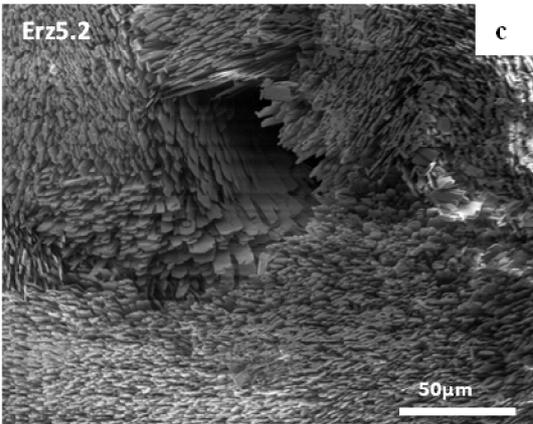
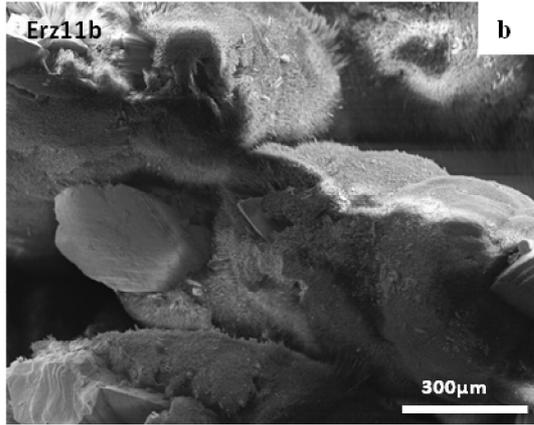
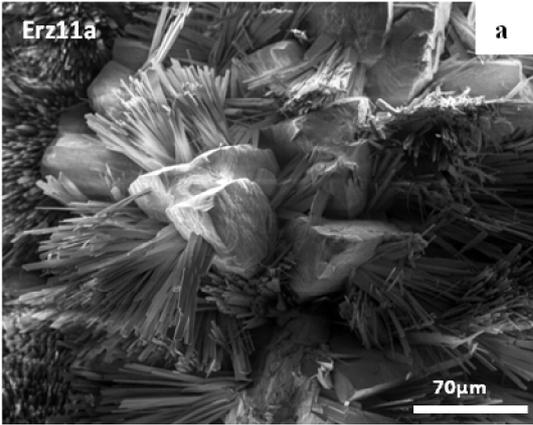


Abbildung 6: Durchlichtmikroskop Aufnahmen ausgewählter  $CaCO_3$ -Proben. (a, b) Die Dünnschliffbilder der Probe Erz5.1 zeigen ein dendritisches Wachstum der Calcit-Kristalle. (c) Die weiße Markierung in Bild c zeigt eine prismatisch-trigonale Struktur und kolumnare Strukturen von Calcit- Kristallen. (d) Die Struktur der Calcite in Erz8 ändern sich von rechts nach links von säulenförmig (Sf) zu dendritischen (D) und weiter zu kleinen prismatisch-trigonalen (mosaikähnlichen; M) Calcit-Kristallen bis es schließlich zur Bildung von Aragonit kommt. (d) Aragonit wächst fächerförmig aus den Spalten zwischen den Calciten.



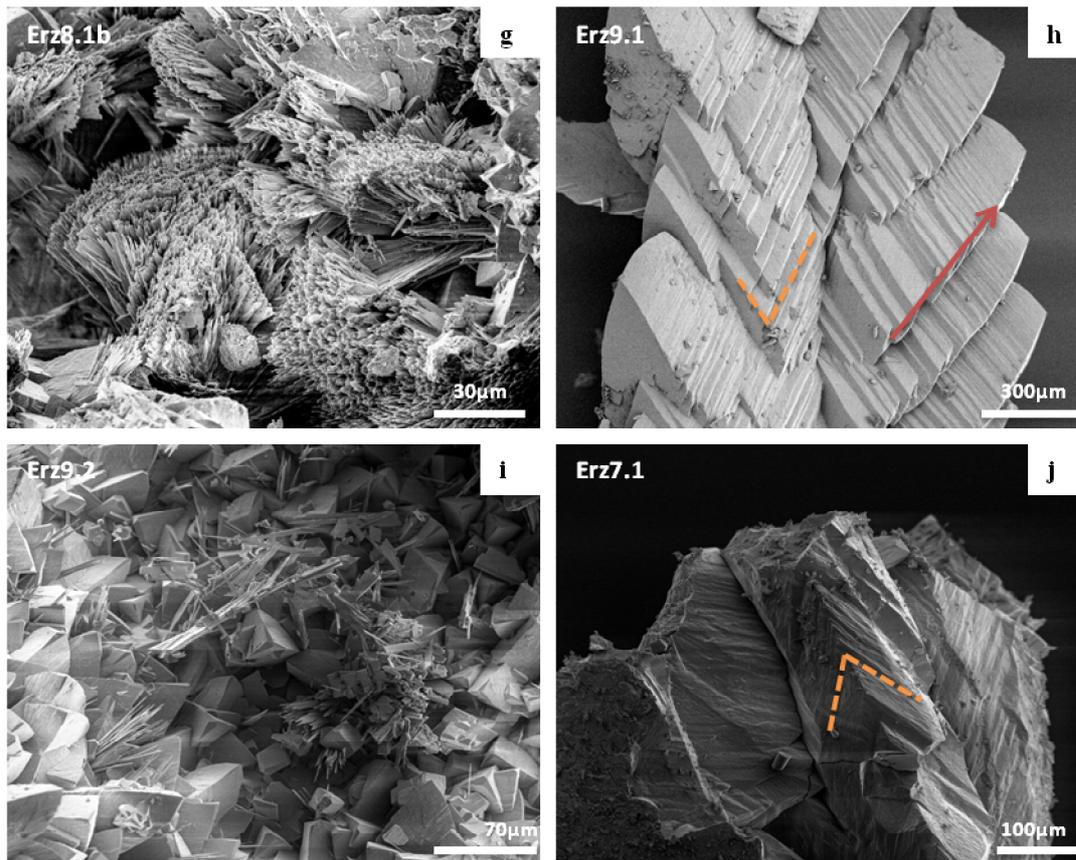


Abbildung 7: REM- Aufnahmen ausgewählter  $CaCO_3$ -Proben. Längliche, flache und prismenförmige Aragonit-Kristalle, die in Bündeln auftreten (a, b, c, f, g). Die roten eingekreisten Bereiche (e, f) zeigen Bündel von Aragonit-Kristallen, die in Hohlräumen zwischen den Calcit-Kristallen wachsen (Erz5.1, Erz8.1a). Calcit-Kristalle, die stufenartig in Form von teilweise eng beieinanderliegenden, v-förmigen, dreidimensionalen Dendriten wachsen (d, h, j orange Markierungen).

#### 5.1.4 Geochemische Charakterisierung der $CaCO_3$ -Proben

Erz 11 weist, wie bereits zuvor erwähnt, eine interessante Zunahme des Aragonit-Gehalts mit der Wachstumsrichtung auf. Aus diesem Grund wurde eine detaillierte geochemische Untersuchung von dem Übergang Calcit zu Aragonit an dieser Probe anhand eines polierten Dünnschliffes in Form von Mikrosondenanalysen (EMPA) durchgeführt. Die Mikrosondenaufnahmen bestätigen und ergänzen die in Kapitel 5.1.3 beobachteten Wachstumsformen von Calcit und Aragonit in Erz11. In Abbildung 8 (a, b) ist zu erkennen, wie die Aragonite aus (Lösungs)Spalten und Zwischenräumen der Calcite wachsen. Einige Calcite zeigen im kombinierten Sekundär-Rückstreuungsbild (COMPO) eine randliche Zonierung, welche anhand von Punkt- und Serienanalysen untersucht wurde. Abbildung 9a gibt einen Überblick des analysierten Bereiches, während Abbildungen 9b und 9c eine vergrößerte Darstellung von Bild 9a darstellen. Die Messpunkte der Serienmessung (SM) 1 und 7 liegen in der weißen Zonierung des Calcits, während sich die Messpunkte SM 8 und

SM 9 schon im Aragonit befinden. Abbildung 9b zeigt neben der Serienmessung noch drei ergänzenden Punktanalysen (MP 3, 4, 5), wobei MP3 im Calcit und MP 4 und MP 5 im Aragonit liegen. Die Serienanalyse (SM; 9 Messpunkte entlang der roten Linie; Abb.9b, c) des Calcits zeigt im helleren Randbereich (SM 1 und SM 7) einen erhöhten Mg- und Sr-Gehalt. Der Sr- und der Mg-Gehalt nimmt in Richtung des Aragonits zu. Im Aragonit ist kein Mg mehr nachweisbar. Der Sr-Gehalt ist hier dagegen am höchsten (813 mg/kg). Der Ca-Gehalt liegt zwischen 38,40– 41,46 Gew. %. Die Punktanalysen des anschließenden Aragonits (MP 3 & MP 5) zeigen große Unterschiede im Sr-Gehalt von 704 mg/kg für MP3 und 276 mg/kg für MP5. Auffällig ist, dass der Messpunkt MP5 einen Mg-Gehalt von 0,08 Gew. % aufweist. Gemessen wurde die Aragonit-Verzweigung über dem Messpunkt MP5. Der Fe und Ba-Gehalt variiert im Bereich des Calcit zwischen 38 und 419 (für Fe) und zwischen 20 und 453 (für Ba).

Die Elementverteilungsmuster (Abb. 10 & 11) zeigen die Verteilung der Elemente Ca, Mg, Sr, Ba und Fe zwischen Aragonit und Calcit an zwei ausgewählten Stellen der Probe Erz11. Je weiter die Farbcodierung von blau über grün und gelb in Richtung rot geht desto höher ist die jeweilige Elementkonzentration. Anhand des Mg-Verteilungsbildes lässt sich der Aragonit sehr gut vom Calcit unterscheiden. Auffällig ist, dass der Mg-Gehalt an den Kristallrändern des Calcits (Übergang von Calcit zu Aragonit) tendenziell erhöht ist (Abb.10 und 11, rote Markierungen bzw. roter Pfeil). In Abb. 11 nimmt die Mg-Konzentration zum rechten Rand hin leicht zu. Weiteres zeigt Abb. 10 einen relativ großen Unterschied im Sr-Gehalt zwischen Aragonit und Calcit. Der Sr-Gehalt ist im Aragonit viel höher als im Calcit. Im zweiten Elementverteilungsmuster (Abb. 11) zeigt sich kein Unterschied im Sr-Gehalt zwischen den beiden Polymorphen. Auch Ba und Fe zeigen keine Unterschiede.

Das Linienprofil in Abb. 12 zeigt, wie sich die Mg- und Sr- Konzentration zwischen Aragonit und Calcit ändert. Der Mg-Gehalt ist im Calcit relativ schwankend und nimmt vor dem Übergang zu Aragonit tendenziell zu und sinkt dann rapide ab. Der Sr-Gehalt scheint entlang des Profils (Cc-Ar) leicht zu zunehmen.

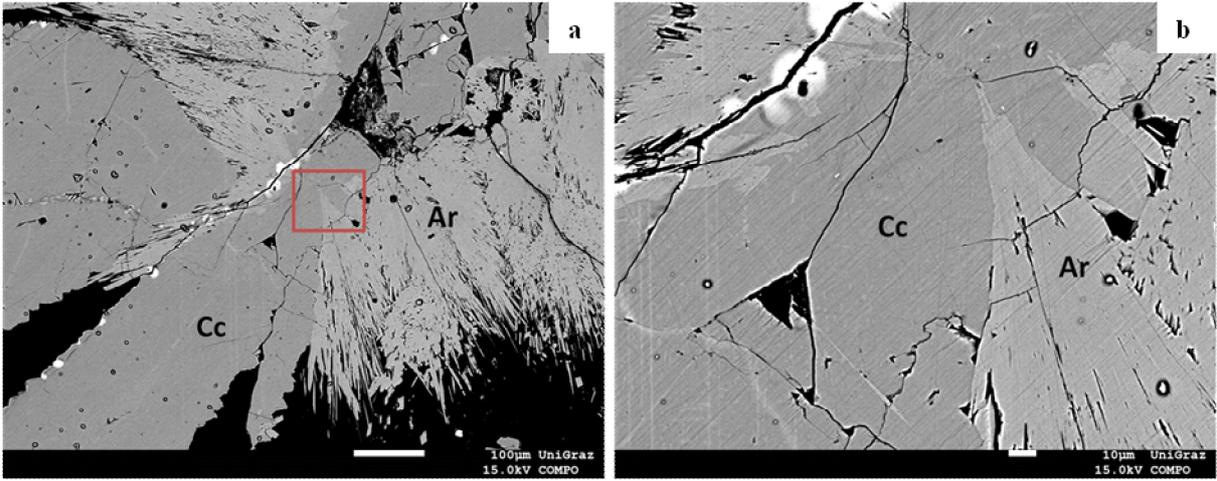
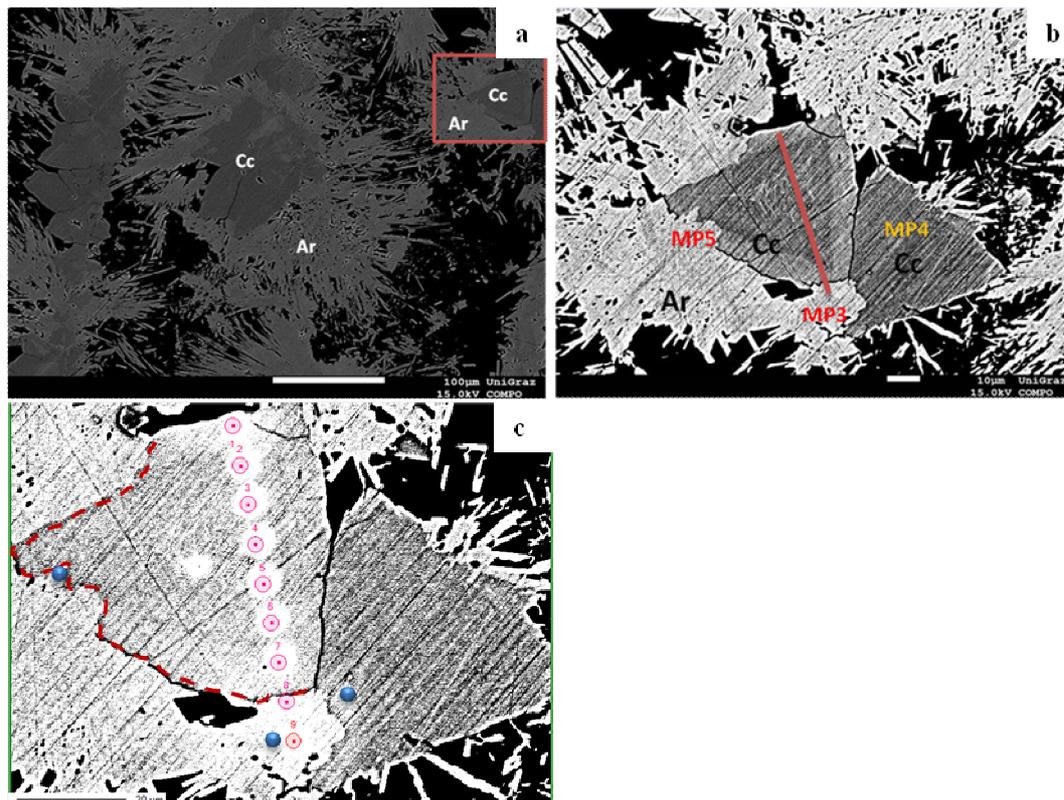


Abbildung 8: Aragonit-Kristalle (Ar) wachsen bündelförmig aus dem Calcit (Cc). Bild b ist die Vergrößerung des ausgewählten Bereiches in Bild a.



	Sr mg/kg	Mg Gew. %	Fe mg/kg	Ba mg/kg	Ca Gew. %	MgCO <sub>3</sub> mol %
SM						
1	326	0,94	-	20	39,32	3,81
2	134	0,96	38	453	39,29	3,86
3	175	0,77	344	336	39,25	3,14
4	180	0,88	152	-	39,45	3,57
5	401	0,94	-	-	39,12	3,80
6	377	0,97	-	37	39,08	3,92
7	461	1,16	-	112	38,40	4,76
8		0,19	419	-	39,49	0,77
9	813		-	-	41,46	-
MP						
3	704		38	47	39,69	-
4		0,96	-	-	37,76	4,05
5	276	0,08	-	-	38,59	0,35

Abbildung 9: b Calcit mit einer randlichen Zonierung, welche anhand von Punkt- und Serienanalysen untersucht wurde. Der Calcit weist im helleren Randbereich tendenziell einen erhöhten Mg- und Sr-Gehalt auf (Bild b, rote Linie). Der Sr-Gehalt nimmt in Richtung des Aragonits zu. Der Ca-Gehalt ist in Aragonit am höchsten. Punktanalysen des daneben liegenden Aragonits (Bild b, c, MP3 und MP5, blaue Markierung in c) zeigen einen Sr-Gehalt von 704 mg/kg für MP3 und 276 mg/kg für MP5. Auffällig ist, dass der Messpunkt MP5 einen Mg-Gehalt von 0,08 Gew. % aufweist. Gemessen wurde die Aragonit-Verzweigung über dem Messpunkt MP5 (Bild c, blaue Markierung). Der Fe und Ba Gehalt ist im Bereich des Calcits höher als im Aragonit. Die rote Markierung in Bild c zeigt das Überwachsen/Auflösen von Calcit durch Aragonit. Der Messpunkt MP3 (Bild b und c), liegt neben dem MP 9 der Serienmessung (b).

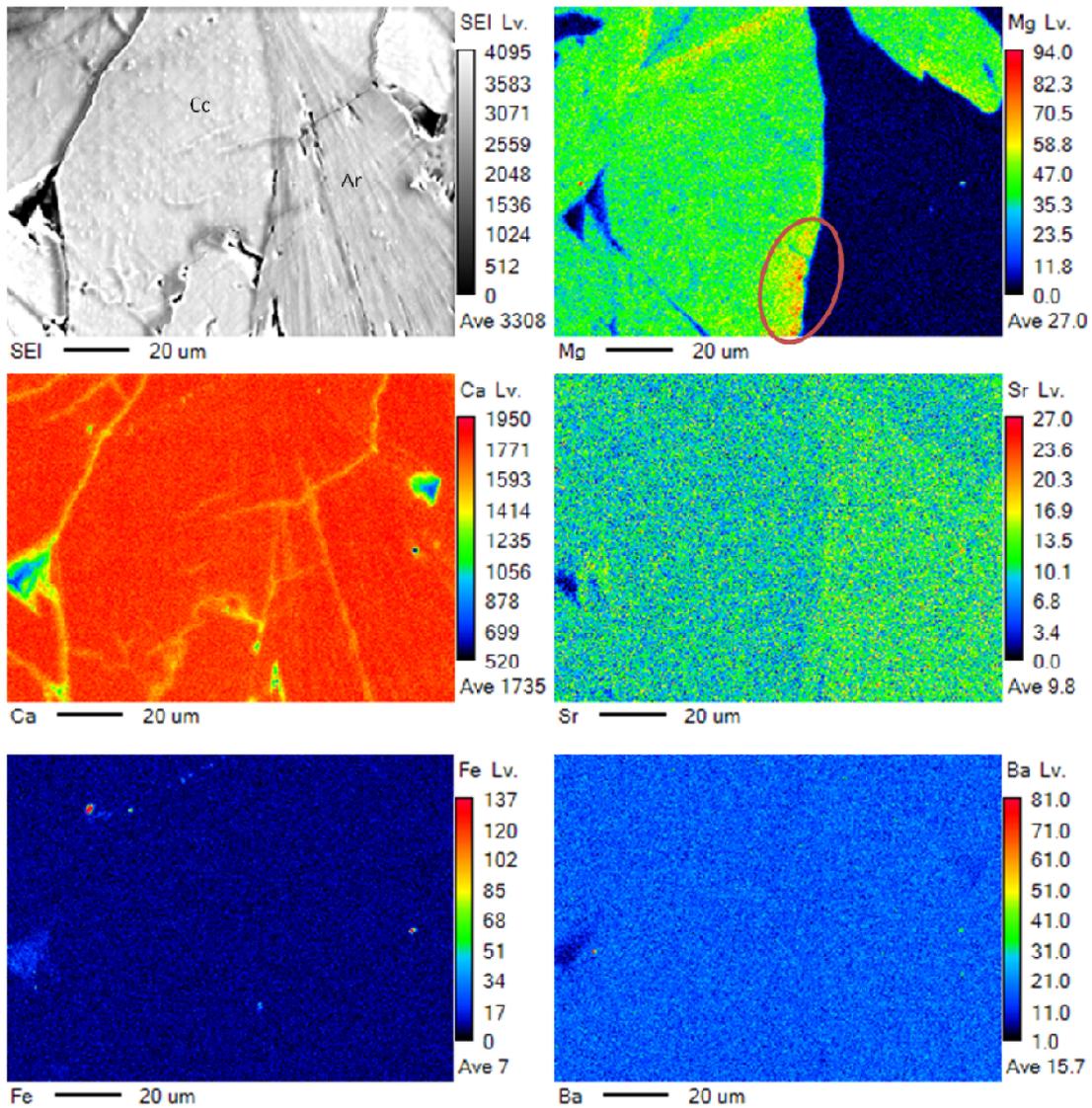


Abbildung 10: Elementverteilungsmuster des ausgewählten Bereiches (Abb. 8) der Probe Erz11. Das Mg-Verteilungsbild zeigt stellenweise erhöhte Mg-Konzentrationen im Randbereich von Calcit zu Aragonit. Die Sr-Konzentration ist im Aragonit deutlich höher als im Calcit. Ca zeigt eine relativ gleichmässige Verteilung und - Fe und Ba Gehalte liegen im Bereich der Nachweisgrenze.

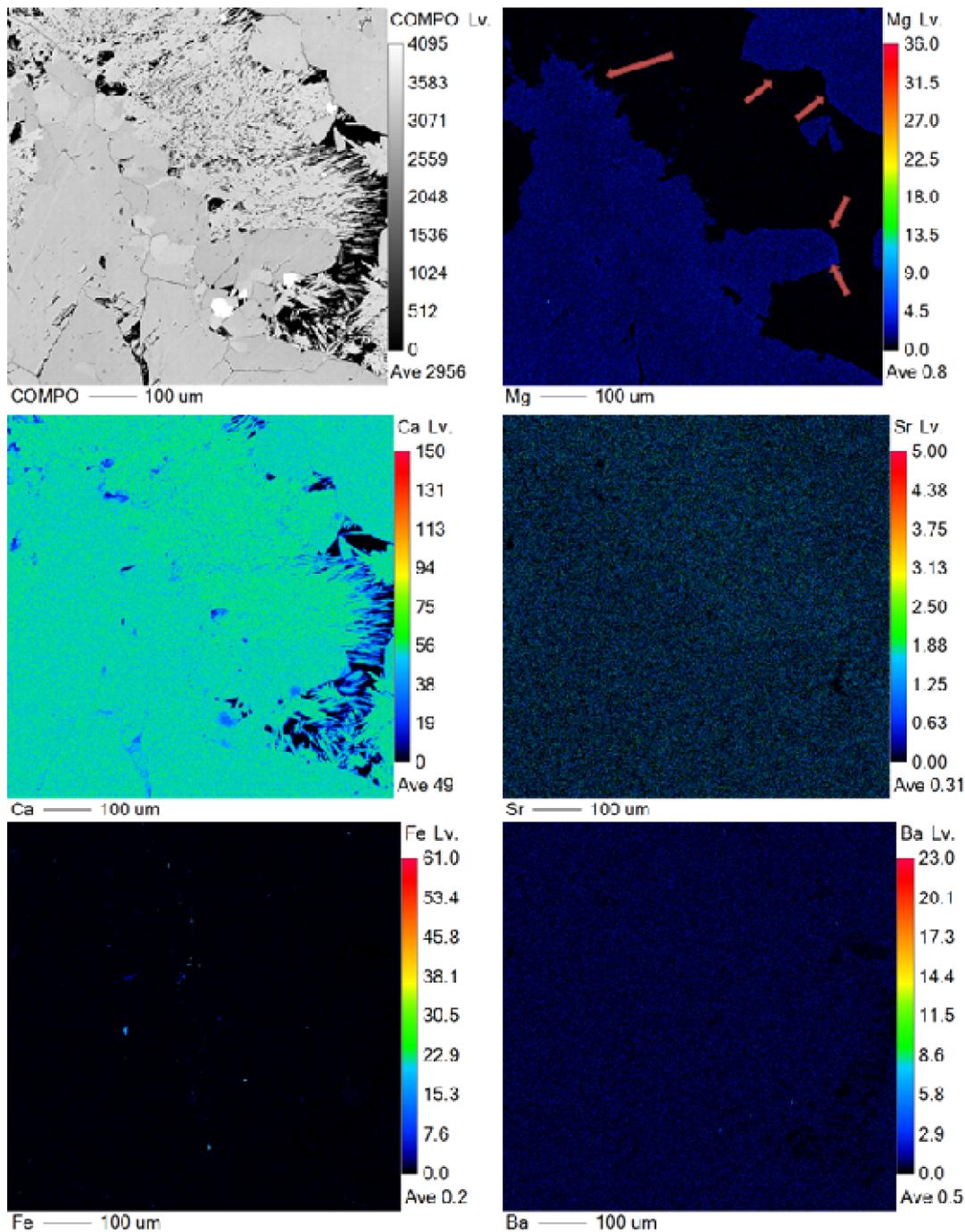


Abbildung 11: Elementverteilungsmuster eines ausgewählten Bereiches der Probe Erz11. Das Mg-Verteilungsbild zeigt eine leichte Zunahme der Mg-Konzentration zum rechten Rand hin. Weiteres sind tendenziell erhöhte Mg-Konzentrationen im Randbereich von Calcit zu Aragonit zu erkennen (rote Pfeile).

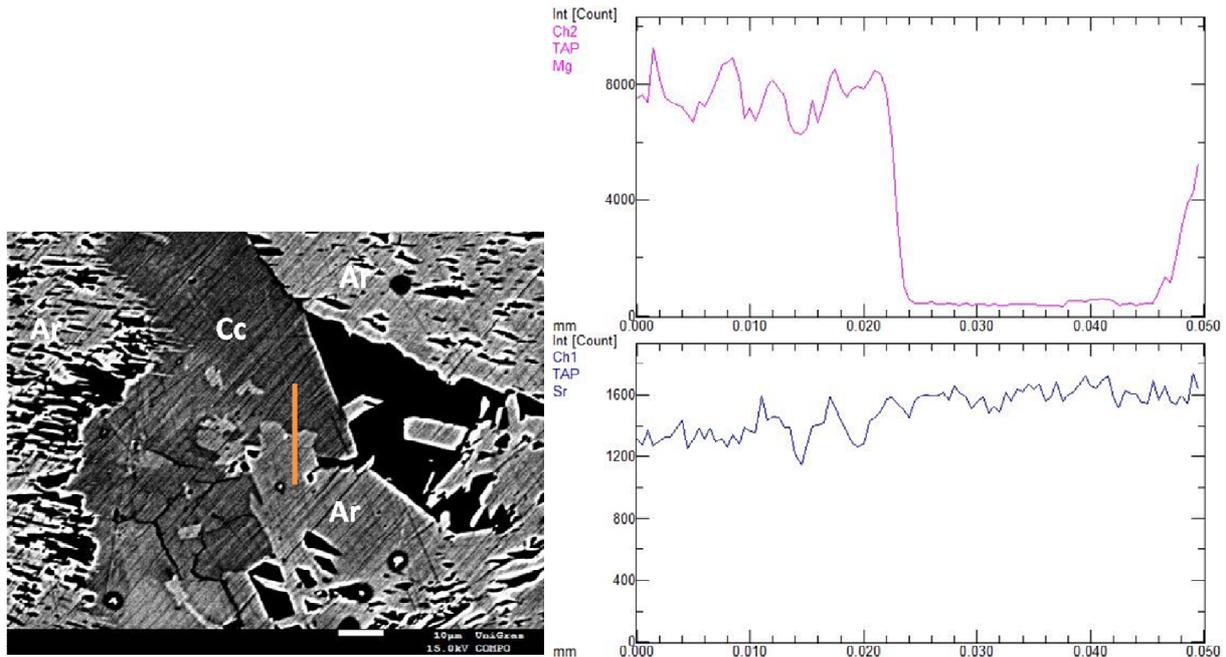


Abbildung 12: Linienprofil Messung über den Kristallkontakt von Cc zu Ar mit 100 Messpunkte, einer Schrittweite von  $0.50\ \mu\text{m}$  und einer gesamten Länge von  $49.50\ \mu\text{m}$ . Der Mg-Gehalt im Calcit ist schwankend und hat vor dem Übergang zu Aragonit ein lokales Maximum und sinkt dann rapide ab. Der Sr-Gehalt scheint entlang des Profils (Cc-Ar) mit einer geringen Schwankung leicht zu zunehmen.

Die Elementkonzentrationen der einzelnen  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen wurden außerdem anhand der chemischen Analyse mittels Säureaufschluss und nachfolgender ICP-OES Messung im Bulk bestimmt (Tab. 3). Die Mg-Konzentrationen der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen variieren zwischen 0,05 Gew. % und 0,74 Gew. % (Mittelwert: 0,42 Gew. %; relativer Messfehler  $\pm 0,02$  Gew. %). Die gemessenen Ca-Konzentrationen variieren zwischen 37 Gew. % und 40 Gew. % (Mittelwert: 38 Gew. %, Messfehler  $\pm 1$  Gew. %). Der Sr- und Fe-Gehalt unterscheidet sich deutlich in den einzelnen  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen. Die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen (Erz8.1a, Erz8.1b und Erz6b), die bei der visuellen Analyse als rötlich beschrieben wurden, zeigen, wie vermutet, eine höhere Fe-Konzentration (2465 mg/kg, 400 mg/kg, 1155 mg/kg, Messfehler  $< 5\%$ ) als andere. Die Fe-Konzentrationen korrelieren dabei mit den Mn Konzentrationen. Diese liegen zwischen 9 mg/kg und 2465 mg/kg. Der Sr-Gehalt in den  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen liegt zwischen 79 mg/kg und 3227 mg/kg (Mittelwert: 593 mg/kg, Messfehler  $\pm 27$  mg/kg). Auffällig ist, dass der Sr-Gehalt in Erz3a, b, c am höchsten ist, obwohl diese Probe aus Calcit besteht. Ein Vergleich der Proben Erz11a und Erz11b mit den restlichen  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen, Erz3a,b und c ausgenommen, weisen den höchsten Sr-Gehalt auf (357 mg/kg, Messfehler  $\pm 18$  mg/kg). Das Mg/Ca-Verhältnis der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen weist Werte zwischen 0,0005 - 0,0174 auf. Erz11a zeigt anhand der XRD-Ergebnisse den höchsten Anteil an Aragonit und laut ICP-OES das geringste Mg/Ca-Verhältnis im Feststoff,

welches für Aragonit typisch ist. Eine Tabelle mit den gesamten Analyse-Ergebnissen befindet sich im Anhang (Tab. 17).

Feststoffe Erzberg	Ca	Mg	Na	Sr	Fe	Mn	Ba	Mg/Ca
	Gew. %	Gew. %	Gew. %	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	
Erz3a	39	0,05	0,089	2160	36	5	398	0,0014
Erz3b	38	0,06	0,080	3227	47	14	457	0,0016
Erz3c	38	0,13	0,078	1980	106	11	353	0,0034
Erz5.1	37	0,53	0,077	79	9	1	16	0,0144
Erz5.2a	33	0,47	0,073	355	359	337	77	0,0140
Erz5.2b	37	0,39	0,070	303	11	3	31	0,0104
Erz6a	37	0,48	0,072	105	95	13	21	0,0131
Erz6b	37	0,59	0,065	88	1155	133	18	0,0161
Erz6c	41	0,61	0,051	90	61	8	18	0,0150
Erz7	38	0,51	0,052	100	48	7	12	0,0132
Erz8.1a	39	0,58	0,047	234	2465	311	15	0,0150
Erz8.1b	38	0,54	0,046	291	400	50	14	0,0142
Erz9.1a	40	0,68	0,052	99	38	5	9	0,0170
Erz9.1b	38	0,61	0,043	84	367	52	11	0,0162
Erz9.2	43	0,74	0,031	166	162	19	5	0,0174
Erz11a	40	0,16	0,044	357	30	15	68	0,0041
Erz11b	40	0,02	0,046	357	12	3	65	0,0005

Tabelle 3: Auszug aus der chemischen Analyse der Feststoffe: Die Konzentrationswerte werden für die aufgeführten Elemente in Gew. % (Mg, Ca, Na) bzw. in mg/kg (Fe, Sr, Mn, Ba) angegeben. Der max. Wert für Ca ist 40 Gew. %, die Überschreitung dieses Wertes bei Probe Erz9.2 und Erz6c liegen im Rahmen des Messfehlers. Anhand des Mg/Ca-Verhältnis können die Proben mit einem hohen Anteil an Calcit von den Proben mit höheren Anteilen an Aragonit unterschieden werden. So weist z.B. Probe Erz11b mit einem relativ hohen Aragonit-Gehalt ein geringes Mg/Ca-Verhältnis auf.

### 5.1.5 Verteilung der Isotope in den $CaCO_3$ -Ausfällungen

Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Kohlenstoff- ( $\delta^{13}C$ ) und Sauerstoffisotopen ( $\delta^{18}O$ ) der  $CaCO_3$ -Ausfällungen. Die  $\delta^{13}C$ -Werte der untersuchten  $CaCO_3$ -Ausfällungen liegen zwischen 1,23 und 4,27 ‰ (VPDB). Die  $\delta^{13}C$  Werte in den Proben Erz11a und Erz11b sind am geringsten und in Erz8.1b am höchsten. Die  $\delta^{18}O$  Werte liegen zwischen -7,24 und -8,09 ‰ (VPDB) und sind in Erz5.2a am höchsten.

Probe Name	$\delta^{13}\text{C}$ [‰, VPDB]	$\pm$ SD	$\delta^{18}\text{O}$ [‰, VPDB]	$\pm$ SD
Erz5.2a	4,21	0,03	-8,09	0,03
Erz5.2b	3,82	0,01	-7,40	0,04
Erz8.1a	3,86	0,01	-7,43	0,02
Erz8.1b	4,27	0,01	-7,24	0,04
Erz11a	1,23	0,02	-7,52	0,03
Erz11b	1,25	0,01	-7,56	0,03

Tabelle 4: Die  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenzusammensetzung (in ‰ VPDB) ausgewählter  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen. SD: Standardabweichung.

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die  $\delta^{26}\text{Mg}$ - (und  $\delta^{25}\text{Mg}$ ) Werte von ausgewählten  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen. Die  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte der untersuchten  $\text{CaCO}_3$ -Proben liegen zwischen -1,74 und -4,25 ‰ (DSM3). Die  $\delta^{25}\text{Mg}$ -Werte der untersuchten  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen liegen zwischen -0,90 und -2,30 ‰ (DSM3). Das Referenzmaterialien JDo-1 ergab einen Wert von -1,22 ‰ für  $\delta^{25}\text{Mg}$  und -2,38 ‰ für  $\delta^{26}\text{Mg}$ .

Probe	$\delta^{25}\text{Mg}$		$\delta^{26}\text{Mg}$		N
	[‰, DSM3]	$\pm$ 2 SD	[‰, DSM3]	$\pm$ 2 SD	
Erz 3c	-0,90	0,11	-1,74	0,08	2
Erz 5.1a	-1,82	0,18	-3,38	0,15	3
Erz 5.2a	-2,17	0,03	-4,11	0,06	3
Erz 5.2b	-1,91	0,08	-3,75	0,13	3
Erz 6.1a	-1,88	0,06	-3,59	0,11	3
Erz 6.1b	-1,87	0,12	-3,59	0,00	2
Erz 6.1c	-1,91	0,05	-3,77	0,13	3
Erz 8.1a	-1,88	0,14	-3,43	0,22	2
Erz 8.1b	-1,76	0,04	-3,37	0,10	3
Erz 9.1a	-1,82	0,08	-3,53	0,16	3
Erz 9.1b	-1,95	0,14	-3,73	0,11	3
Erz 9.2a	-2,30	0,12	-4,25	0,09	3
Erz 11a	-2,00	0,03	-3,71	0,07	3

Tabelle 5:  $\delta^{25}\text{Mg}$  - und  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotopenwerte für die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen. N gibt die Anzahl der Messungen an. SD: Standardabweichung.

Tabelle 6 gibt einen Überblick über die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte ausgewählter  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen. Die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte liegen zwischen 0,70888 und 0,71631, wobei für Probe Erz3a der geringste Wert und für Probe Erz11b der höchste Wert gemessen wurde. Die Referenzmaterialien NIST SRM 987, JLS-1 und Meerwasser (Kieler Förde) ergaben jeweils  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte von 0,71022, 0,70782 und 0,70914.

Name	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 1 \text{ SE}$	N
Erz 3a	0,70888	0,00001	1
Erz 5.1	0,71500	0,00001	1
Erz 5.2b	0,71501	0,00002	1
Erz 6c	0,71505	0,00001	1
Erz-7	0,71477	0,00001	1
Erz 8.1a	0,71452	0,00002	1
Erz 9.1a	0,71417	0,00001	1
Erz 11b	0,71631	0,00001	1

Tabelle 6:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenwerte für ausgewählten  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen. N gibt die Anzahl der Messungen an.

## 5.2 Zusammensetzung der wässrigen Lösungen

### 5.2.1 Hydrochemische Zusammensetzung der Wässer

Abbildung 13 gibt einen ersten Überblick über die Zusammensetzung der untersuchten Wässer (Mittelwert von März und November) des Versuchstollens. Der Triplot von  $\text{Cl}^*100$ ,  $\text{SO}_4$  und  $\text{HCO}_3$  zeigt für alle Wässer eine ähnliche Zusammensetzung, nur Erz1 und Erz4 zeigen einen höheren Anteil an Cl. Der Triplot von Mg, Ca und  $\text{Sr}^*100$  zeigt eine Gruppe von Wässern mit etwas höherem Ca-Gehalt (Gruppe 1; Erz5,6,7,9) und einer Gruppe mit geringerem Ca-Gehalt bzw. höherem Mg-Gehalt (Gruppe 2; Erz1,8,10,11). Die Zusammensetzung der Probe Erz4 weicht geringfügig von der Zusammensetzung dieser beiden Gruppen ab.

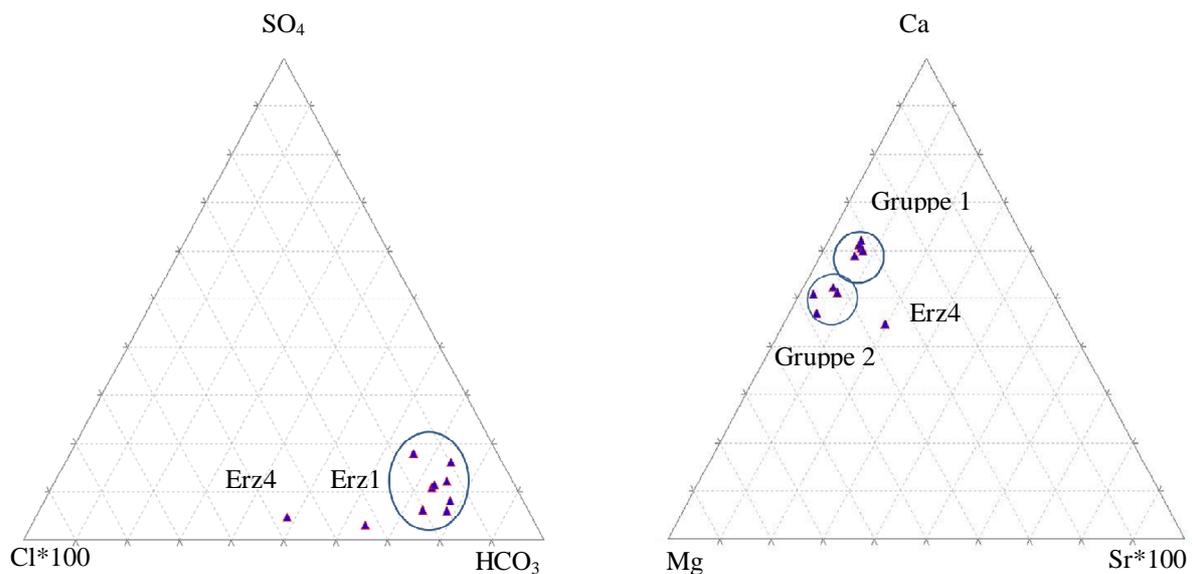


Abbildung 13: Triplot (Cl\*100, SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub>) zeigt für alle beprobten Wässer (Mittelwert aus März und November 2019) eine ähnliche Zusammensetzung, nur Erz1 und Erz4 weichen etwas von den anderen Proben ab. (b) Triplot (Mg, Ca, Sr\*100) deutet darauf hin, dass sich die Wasserproben in zwei Gruppen einteilen lassen. Wasserprobe Erz4 passt in keine dieser beiden Gruppen.

Die Tabellen 7 und 8 fassen die Ergebnisse für die wichtigsten Wasserparameter und Elementkonzentrationen zusammen. Tabelle 7 zeigt die Zusammensetzung der Wässer, die im März 2019 entnommen wurden. Der pH-Wert liegt zwischen 7,4 und 8,5 (Mittelwert:  $7,95 \pm 0,05$ ). Die Alkalinität (angegeben als HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und die elektrische Leitfähigkeit (EC) variieren zwischen 182 mg/l und 767 mg/l (Mittelwert:  $478 \text{ mg/l} \pm 2 \%$ ) bzw. 318  $\mu\text{S/cm}$  und 1265  $\mu\text{S/cm}$  (Mittelwert:  $803 \mu\text{S/cm}$ ). Die Mg-Konzentrationen der Wässer liegen zwischen 21 mg/l und 91 mg/l (Mittelwert: 61 mg/l). Die Ca-Konzentrationen liegen zwischen 26 mg/l und 162 mg/l (Mittelwert: 94 mg/l). Mit zunehmenden Ca-Konzentrationen nehmen die Mg- und SO<sub>4</sub>-Konzentration (8 mg/l - 144 mg/l, Mittelwert: 74 mg/l) der Wässer zu. Die Sr-Konzentrationen liegen zwischen 29  $\mu\text{g/l}$  und 201  $\mu\text{g/l}$  (Mittelwert:  $116 \mu\text{g/l}$ ) und sind bei hohen Ca-Konzentrationen ebenfalls erhöht. Das molare Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>-Verhältnis variiert zwischen 0,89 und 1,68 (Messfehler <3%). Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der im November 2019 entnommenen Wässer. Die gemessenen Temperaturen der einzelnen Wässer scheinen über das Jahr verteilt relativ konstant zu sein (5-6°C). Die pH-Werte der Wässer im November liegen zwischen 8,01 – 8,3 (Mittelwert:  $8,17 \pm 0,05$ ). Die Ca-Konzentration ist bei Probe Erz5 im März 149 mg/l und im November 161 mg/l. In allen anderen Proben sind die Ca-Konzentrationen im November geringer als im März. Das gleiche gilt für die Mg-Konzentrationen. Allgemein liegt die Ca-Konzentration der Wässer vom November zwischen

87 mg/l und 161 mg/l (Mittelwert: 136 mg/l). Die Mg-Konzentrationen liegen zwischen 76 mg/l und 86 mg/l (Mittelwert: 82 mg/l). Nur in der Probe Erz11 ist die Mg-Konzentration nahezu konstant (84 mg/l). Tabelle 9 zeigt für die Probestellen, die sowohl im März als auch im November beprobt werden konnten, eine Gegenüberstellung der Mittelwerte verschiedener Parameter von fünf beprobten Wässern (Erz5,6,7,9,11). Es fällt auf, dass die Mittelwerte der Wässer von März und November in ihrer Hauptanionen- und -kationenzusammensetzung, als auch im Mg/Ca Verhältnis, keine signifikanten saisonalen Unterschiede zeigen. Nur die gemittelten pH- und pCO<sub>2</sub>-Werte weisen leichte, saisonale Unterschiede auf. Eine Gesamttabelle mit den Konzentrationen der gelösten Inhaltstoffe befindet sich im Anhang (Tab. 21 und 24 im Anhang).

Proben (März 2019)	Typ	Temp.	EC	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Ca <sup>2+</sup>
		°C	µS/cm		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	(molar)
Erz1	T	6	372	8,02	191	26	21	8	29	1,36
Erz4	T	6	500	8,10	294	45	36	27	201	1,32
Erz5	B	6	1265	7,84	718	149	80	104	177	0,89
Erz6	B	6	1220	7,95	767	155	91	115	175	0,97
Erz7	T	6	1226	7,87	767	162	87	121	166	0,89
Erz8	B	6	961	8,50	510	86	88	137	96	1,68
Erz9	B	6	1136	7,77	671	154	79	144	158	0,85
Erz10	B	6	318	8,02	182	28	23	18	42	1,35
Erz11	B	6	944	7,97	643	91	84	47	52	1,50
Erz12	T	6	420	7,40	246	46	25	20	64	0,90

Tabelle 7: Die wichtigsten Wasserparameter und Elementkonzentrationen der Erzbergwässer vom März 2019. Die Konzentrationen werden für die folgenden Elemente angegeben: Ca, Mg, SO<sub>4</sub> und Sr sowie die molaren Mg/Ca-Verhältnisse (T Tropfwasser, B Wasser aus Sinterbecken).

Proben (Nov. 2019)	Typ	Temp.	EC	pH	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Ca <sup>2+</sup>
		°C	µS/cm		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	(molar)
Erz5	B	5	1250	8,14	791	161	83	106	171	0,86
Erz6	B	5	1160	8,31	735	141	86	106	172	1,00
Erz7	T	5	1192	8,20	735	153	80	114	164	0,87
Erz9	B	5	1094	8,01	615	138	76	140	163	0,91
Erz11	B	6	970	8,21	645	87	84	50	50	1,59

Tabelle 8: Die wichtigsten Wasserparameter und Elementkonzentrationen der Erzbergwässer vom November 2019. Die Konzentrationen werden für die folgenden Elemente angegeben: Ca, Mg, SO<sub>4</sub> und Sr sowie die molaren Mg/Ca-Verhältnisse (T Tropfwasser, B Wasser aus Sinterbecken).

	Temp.	pCO <sub>2</sub>	EC	ph	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup> /Ca <sup>2+</sup>
	°C	atm	µS/cm		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	(molar)
Proben März	5	-2,18	1158	7,88	713	142	84	106	146	1,02
Proben November	5	-2,49	1133	8,17	704	136	82	103	144	1,04

Tabelle 9: Vergleich der Mittelwerte für verschiedene Parameter der März und November Wässer (Erz5,6,7,9,11). Die Zusammensetzung der Wässer zeigt keinen signifikanten saisonalen Unterschied, außer für den pH- und pCO<sub>2</sub>-Wert.

Anhand der Ergebnisse der EMPA-Serienmessung (Abb. 9, Messpunkte SM 1-9) der CaCO<sub>3</sub>-Ausfällung Erz11 und der dazugehörigen Ausfällungslösung Erz11 wurde der Verteilungskoeffizient für Mg und Sr im ausgefällten CaCO<sub>3</sub> (Mg und Sr nur im Calcit, daher nur für SM 1-7) wie folgt berechnet:

$$D_{\text{Mg}} = (\text{Mg/Ca})_{\text{Fest}} / (\text{Mg/Ca})_{\text{Lösung}} \quad \text{Gl. 2}$$

$$D_{\text{Sr}} = (\text{Sr/Ca})_{\text{Fest}} / (\text{Sr/Ca})_{\text{Lösung}} \quad \text{Gl. 3}$$

Aus den Ergebnissen (Tab. 10) wird deutlich, dass der Verteilungskoeffizient von Mg zwischen Festkörper und Lösung in der weißen Zonierung nahe an Aragonit am höchsten ist (0,033, Messpunkt SM 7). Der Verteilungskoeffizient von Sr ( $D_{\text{Sr}}$  in mM) nimmt ebenso in Richtung der weißen Zonierung zu. Innerhalb der weißen Zonierung des Calcits ist der Sr-Gehalt im Calcit am höchsten mit einem Wert von 2,10 (Messpunkt SM 7). Weiteres wurden die Ausfällungsraten für Mg (berechnet aus  $\text{Log}(D_{\text{Mg}}) = 0,4048 (\pm 0,0500) \times \text{logR} + 1,4075 (\pm 0,3809)$ ); (Mavromatis et al. 2013; Goetschl et al. 2019) berechnet und ebenfalls in Tabelle 10 dargestellt. Die Ausfällungsraten von Calcit bzgl. des Einbaus von Sr wurden nicht ermittelt, da die kalkulierten  $D_{\text{Sr}}$  Werte  $> 1$  auf zusätzliche Sr Herkunft/Quelle, wie z.B. geringe SrCO<sub>3</sub>-Gehalte (Strontianite) oder Sr Relikte aus einer primären Aragonit-Bildung hindeuten, und daher nicht auf eine *reine* Calcit-Bildung bezogen werden können. Dies bedarf weiterer Untersuchungen über diese Arbeit hinaus.

MP	März 2019		Nov. 2019		logD <sub>Mg</sub>	LogR <sub>Mg</sub> [mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ]
	D <sub>Mg</sub>	D <sub>Sr</sub>	D <sub>Mg</sub>	D <sub>Sr</sub>		
SM						
1	0,026	1,45	0,026	1,45	-1,58	-7,39
2	0,026	0,60	0,027	0,59	-1,58	-7,39
3	0,021	0,78	0,021	0,77	-1,67	-7,61
4	0,024	0,80	0,024	0,79	-1,61	-7,46
5	0,026	1,79	0,026	1,79	-1,59	-7,40
6	0,027	1,69	0,027	1,69	-1,57	-7,36
7	0,033	2,10	0,035	2,10	-1,48	-7,14

Tabelle 10: Verteilungskoeffizienten für Mg und Sr und Ausfällungsraten (LogR) für Mg aus der Serienmessung des Calcits (SM 1-7) von Feststoff Erz11 (vgl. Abb.9).

## 5.2.2 Hydrogeochemische Modellierung

Die nachfolgenden Tabellen 11 und 12 beinhalten die Ergebnisse der hydrochemischen Modellierung mittels dem Computerprogramm PhreeqC der Wässer vom März und November 2019. Der Ionenbilanzfehler ist für die meisten Berechnungen <5 %. Der Sättigungsindex (SI) zeigt, dass alle Wässer (außer Erz12) an Calcit übersättigt sind. Weiteres zeigen alle Wässer außer Erz1,10 und 12 eine Übersättigung an Aragonit. FeOOH und Fe(OH)<sub>3</sub> sind in alle Proben außer Erz9 übersättigt. Strontianit ist in allen Proben < -1 und somit untersättigt. Der berechnete interne pCO<sub>2</sub>- Wert der Wässer ist für alle höher als der erdatmosphärische pCO<sub>2</sub>- Wert (10<sup>-3,45</sup> atm). Dies bedeutet, dass CO<sub>2</sub> aus den Wässern entgast. Ein Vergleich der März Wässer mit den November Wässer zeigt eine geringe, aber relativ hohe pCO<sub>2</sub> Variabilität. Der pCO<sub>2</sub>- Wert der März Wässer (Mittelwert: 10<sup>-2,18</sup> atm) ist höher als jener der Wässer vom November (Mittelwert: 10<sup>-2,49</sup> atm), welcher näher am erdatmosphärischen pCO<sub>2</sub> liegen. Der Sättigungsindex von den März Wässern von Calcit (SI Mittelwert: 1) und Aragonit (SI Mittelwert: 0,84) ist in allen Proben geringfügig geringer als im November (Calcit SI Mittelwert: 1,2; Aragonit SI Mittelwert: 1,1). Die Sättigung an Fe(hydr)oxid der Probe Erz5 ist im März (SI FeOOH = 6,3, SI Fe(OH)<sub>3</sub> = 1,2) relativ hoch, im November wird keine Übersättigung in Bezug auf diese Festphasen mehr angezeigt. Allgemein gilt, dass der pCO<sub>2</sub> Wert und der Sättigungsindex (SI) mit dem pH-Wert korrelieren.

Proben März 2019	Erz1	Erz2	Erz4	Erz5	Erz6	Erz7	Erz8	Erz9	Erz10	Erz11	Erz12
pH	8,02	8,00	8,10	7,84	7,95	7,87	8,50	7,77	8,02	7,97	7,40
T [°C]	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Ionenbilanzfehler [%]	1,19	1,91	0,56	6,30	2,30	1,64	-0,01	-3,53	3,84	-0,84	0,10
Log pCO <sub>2</sub> (atm)	-2,86	-2,69	-2,76	-2,14	-2,22	-2,14	-2,96	-2,09	-2,88	-2,31	-2,13
Sättigungsindex											
Calcit	0,06	0,23	0,48	1,03	1,15	1,08	1,24	0,87	0,07	0,89	-0,26
Aragonit	-0,10	0,07	0,32	0,87	0,99	0,92	1,09	0,71	-0,09	0,73	-0,42
FeOOH	7,04	7,41	7,83	6,33	6,33	6,02	8,30	-	7,05	6,89	5,84
Fe(OH) <sub>3</sub>	1,87	2,24	2,66	1,16	1,16	0,85	3,13	-	1,88	1,73	0,67
Strontianit	-2,38	-1,56	-1,32	-1,37	-1,25	-1,35	-1,13	-1,51	-2,25	-1,79	-2,57

Tabelle 11: PHREEQC-Modellierungsergebnisse der Wässer vom März 2019.

Proben November 2019	Erz2	Erz5	Erz6	Erz7	Erz9	Erz11
pH	8,32	8,14	8,31	8,20	8,01	8,21
T [°C]	6	5	5	5	5	6
Ionenbilanzfehler [%]	-1,49	-1,05	-0,48	-0,82	0,78	-1,81
log pCO <sub>2</sub> (atm)	-2,98	-2,41	-2,62	-2,50	-2,38	-2,56
Sättigungsindex						
Calcit	0,63	1,32	1,39	1,33	1,04	1,09
Aragonit	0,47	1,16	1,24	1,18	0,88	0,93
FeOOH	7,67	-	6,66	7,04	-	6,90
Fe(OH) <sub>3</sub>	2,49	-	1,44	1,91	-	1,74
Strontianit	-1,20	-1,06	-0,92	-1,05	-1,31	-1,57

Tabelle 12: PHREEQC-Modellierungsergebnisse der Wässer vom November 2019. Der pCO<sub>2</sub> und der Sättigungsindex (SI) der Wässer nehmen mit pH Zunahme zu.

### 5.2.3 Isotopen-Zusammensetzung der Wässer

Tabelle 13 gibt einen Überblick über die Ergebnisse der  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  (des H<sub>2</sub>O) und  $\delta^{13}\text{C}$ - Werte (des DIC) ausgewählter Wasserproben vom November 2019. Die  $\delta^2\text{H}$ -Werte der untersuchten Wässer liegen zwischen -73,6 und -76,7 ‰ (VSMOW). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Wässer liegen zwischen -10,70 und -11,20 ‰ (VSMOW). Die  $\delta^{13}\text{C}$ - Werte des DIC liegen zwischen -0,55 und 0,38 ‰ (VDPB). Probe 2Erz6 ist dabei mit einem sehr hohen  $\delta^{13}\text{C}$ - Wert (0,38 ‰) am auffälligsten und unterscheidet sich dadurch stark von den anderen Wasserproben. Der Deuterium-Excess (D-Überschuss =  $\delta\text{D} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$ , wie von Dansgaard (1964) definiert) liegt

zwischen 11,6 und 12,6 ‰. Die  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$  - Werte der Wässer vom November 2019 sind in Abb. 14 dargestellt, wobei die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL; Craig, 1961) und die lokale Meteorische Wasserlinie (LMWL, von der nahe gelegenen meteorischen Station Wildalpen, Umweltbundesamt, 2020) als Referenz eingezeichnet wurden.

Proben Nov. 2019	$\delta^2\text{H}$ [‰, VSMOW]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰; VSMOW]	$\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$ [‰, VPDB]	Deuterium
				Excess [‰]
2Erz5	-77,1	-11,20	-	12,51
2Erz6	-76,7	-11,16	0,38	12,56
2Erz7	-76,2	-11,07	-	12,39
2Erz8	-73,6	-10,70	-1,47	12,04
2Erz9	-74,3	-10,87	-0,55	12,64
2Erz11	-74,6	-10,77	-2,24	11,60

Tabelle 13: Ergebnisse der  $\delta^2\text{H}$ -,  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$  Isotopenzusammensetzung von ausgewählten Wasserproben von November 2019.

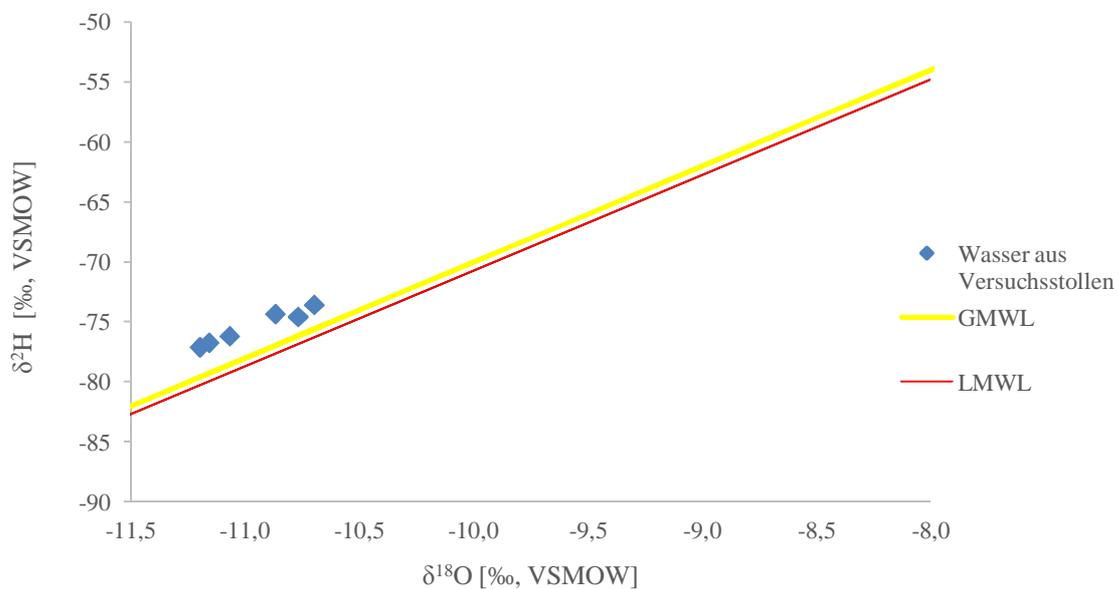


Abbildung 14:  $\delta^2\text{H}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  Werte (‰, VSMOW) der gemessenen Wässer aus dem Versuchstollen sowie die Globale Meteorische Wasserlinie (GMWL, Craig, 1961) und die lokale meteorischen Wasserlinie (LMWL, Daten der meteorologischen Station Wildalpen; Umweltbundesamt, 2020).

In Tabelle 14 sind die gemessenen  $\delta^{26}\text{Mg}$ - (und  $\delta^{25}\text{Mg}$ ) Werte zusammengestellt. Das Referenzmaterial JDo-1 ergab einen Wert von -1,22 ‰ für  $\delta^{25}\text{Mg}$  und -2,38 ‰ für  $\delta^{26}\text{Mg}$ . Die  $\delta^{26}\text{Mg}$ - Werte der untersuchten Wässer liegen zwischen -0,66 und -1,45 ‰ (DSM3). Die  $\delta^{25}\text{Mg}$ -Isotopenzusammensetzungen der untersuchten Wässer liegen zwischen -0,32 und -0,73 ‰ (DSM3). Die Mg-Isotopenfraktionierung zwischen der karbonatischen Ausfällung und des entsprechenden abscheidenden Wassers,  $\Delta^{26}\text{Mg}_{(\text{Fest-Lösung})} \approx 1000\ln(\alpha^{26}\text{Mg}_{(\text{Fest-Fluid})})$ , wurde wie folgt berechnet:

$$\Delta^{26}\text{Mg}_{(\text{Fest-Lösung})} = \delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest}} - \delta^{26}\text{Mg}_{\text{Lösung}}$$

Für  $\Delta^{26}\text{Mg}_{(\text{Fest-Lösung})}$  liegen die Werte zwischen -2,89 und -2,09 ‰. Für  $\Delta^{25}\text{Mg}$  liegen sie entsprechend zwischen -1,57 und -1,15 ‰. Die Probe Erz11 zeigt den geringsten Fraktionierungsfaktor und Probe Erz8 den höchsten.

Name	$\delta^{25}\text{Mg}$ [‰, DSM3]	$\pm 2\text{SD}$	$\delta^{26}\text{Mg}$ [‰, DSM3]	$\pm 2\text{SD}$	N	$\Delta^{25}\text{Mg}$ (Fest-Lösung) [‰, DSM3]	$\Delta^{26}\text{Mg}$ (Fest-Lösung) [‰, DSM3]
Erz 1	-0,32	0,03	-0,66	0,03	3	-	-
Erz 4	-0,58	0,04	-1,16	0,02	3	-	-
Erz 5	-0,73	0,02	-1,45	0,02	3	-1,24	-2,30
Erz 6	-0,60	0,04	-1,18	0,03	3	-1,29	-2,47
Erz 7	-0,59	0,02	-1,14	0,06	3	-	-
Erz 8	-0,67	0,02	-1,31	0,04	3	-1,15	-2,09
Erz 9	-0,58	0,12	-1,15	0,16	3	-1,45	-2,69
Erz 10	-0,63	0,06	-1,22	0,14	3	-	-
Erz 11	-0,43	0,09	-0,81	0,09	3	-1,57	-2,89
Erz 12	-0,55	0,07	-1,02	0,13	3	-	-

Tabelle 14:  $\delta^{25}\text{Mg}$ - und  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotopenwerte der Wasserproben. Mg-Isotopenfraktionierung  $\Delta^{26}\text{Mg}_{(\text{Fest-Lösung})} \approx 1000\ln(\alpha^{26}\text{Mg}_{(\text{Fest-Lösung})})$  zwischen dem Feststoff und der umgebenen Flüssigkeit zum Zeitpunkt der Ausfällung. N gibt die Anzahl der Messungen an. SD: Standardabweichung.

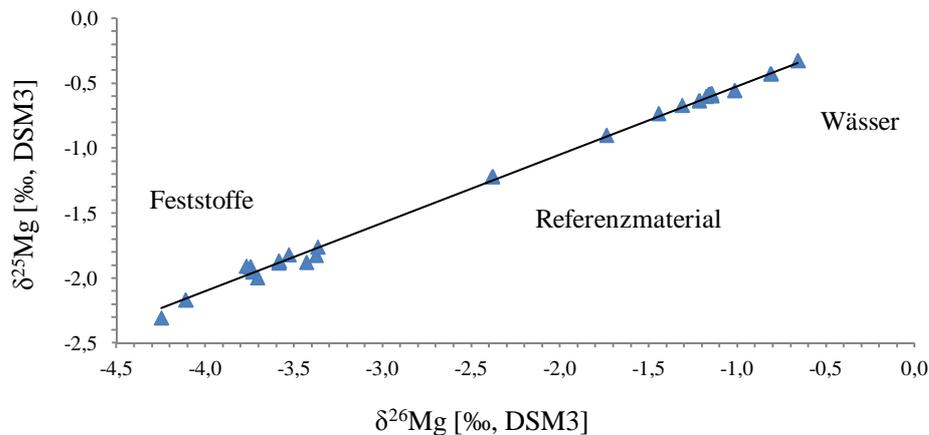


Abbildung 15: 3- Isotopen-Plot für Mg-Isotope mit einer Steigung von  $0,5324x + 0,0236$  ( $R^2 = 0,9973$ ).  $\delta^{25}\text{Mg}$  vs.  $\delta^{26}\text{Mg}$ - Werte sollten aufgrund der Massenabhängigkeitsfraktionierung alle auf einer Linie liegen (Young et al., 2002).

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - Werte der Wasserproben. Die Probe Erz10 weist das geringste  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis mit einem Wert von 0,71259 und Erz4 das höchste  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis mit einem Wert von 0,73530 auf. Die Proben zeigen nur einen sehr geringen saisonalen Unterschied.

Name	März 2019			Nov. 2019		
	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Messunsicherheit	N	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	Messunsicherheit	N
Erz 1 w	0,71295	0,00001	1	-		
Erz 4 w	0,73530	0,00001	1	-		
Erz 5 w	0,71505	0,00001	1	0,71507	0,00005	1
Erz 6 w	0,71507	0,00001	1	0,71510	0,00001	3
Erz 7 w	0,71481	0,00004	3	0,71483	0,00001	1
Erz 8 w	0,71458	0,00001	1	-		
Erz 9 w	0,71419	0,00001	1	0,71433	0,00001	1
Erz 10 w	0,71259	0,00001	1	-		
Erz 11 w	0,71616	0,00002	1	0,71628	0,00001	1
Erz 12 w	0,71588	0,00001	1	-		

Tabelle 15:  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenwerte der Wasser Proben. N gibt die Anzahl der Messungen an.

## 6. Diskussion

### 6.1 Herkunft der Wässer

Das hydrogeologische System am Erzberg kann als ein vados geklüfteter Aquifer beschrieben werden, der den Erzberg durchschneidet. Die Fließwege des Wassers werden durch vorhandene (offene) vertikale Verwerfungen und Brüche, die den Erzberg durchqueren, bereitgestellt (Zünterl, 2019). Boch et al. (2019) haben den Erzberg im Hinblick auf die rezente Hydrogeochemie in drei Abschnitte (Norden, Mitte und Süden) unterteilt. Im Detail unterscheiden sich die Wassertypen von Mg-Ca-HCO<sub>3</sub> (Norden) und Mg-Ca-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> (Mitte) bis Mg-HCO<sub>3</sub> (Süden). Alle Wässer weisen aufgrund ihrer H- und O-Isotopenverteilung nahe der lokalen meteorischen Wasserlinie eindeutig auf einen meteorischen Ursprung hin ((LMWL, ermittelt aus Daten der nahe gelegenen meteorischen Station Wildalpen, Umweltbundesamt, 2020). Die berechneten Deuterium-Überschüsse variieren von 11,6 ‰ bis 12,5 ‰ (Durchschnitt = 12,2‰). Die dominierenden meteorischen Niederschlagsquellen in Österreich sind der Atlantische Ozean im (Nord-) Westen und die Adria im Süden, wobei die Regionen südlich der Alpen weniger von atlantischen Luftmassen und mehr von den mediterranen Luftmassen beeinflusst werden (Auer et al., 2007, Liebming et al., 2007). Die variable Verdunstung der mediterranen gegenüber den atlantischen Feuchtequellen (Oberflächenwasser) beeinflusst die österreichischen Deuterium-Überschusswerte (Hager und Foelsche, 2015). Daher spiegelt der angereicherte D-Überschuss der untersuchten Wässer höchstwahrscheinlich einen deutlichen Beitrag von isotopenangereicherter mediterraner Feuchtigkeit in seinem Infiltrationsbereich wieder.

Die durchwegs niedrigen  $\delta^2\text{H}$  (-73,6 bis -77,1 ‰, VSMOW) und  $\delta^{18}\text{O}$  (-10,70 bis -11,20 ‰, VSMOW) Werte der Bergwässer könnten auf ein Infiltrationsgebiet in höheren Lagen hinweisen. Alternativ könnten diese Wässer auf einen höheren Anteil an Niederschlag in der kalten Jahreszeit (Probenahme war im März und November) oder Infiltration von Schneeschmelzewässern hinweisen (entsprechend einem höheren Infiltrationsgebiet). Die Verweilzeiten des Wassers im dominierenden Aquifer gelten als kurz (Monate bis wenige Jahre, Boch et al. 2019, Zünterl, 2019).

Der Vergleich der radiogenen  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der Wasserproben (0,71419 bis 0,71616) mit den  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen (0,71417 bis 0,71631) zeigt sehr ähnliche Werte. Daraus folgt, dass sich die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen aus diesen Wässern abgeschieden haben, da die Sr-

Isotopenverhältnisse im Feststoff den jeweiligen Isotopenverhältnissen der Wässer entsprechen (Abb. 16a). In Abbildung 16b werden die  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse der verschiedenen Wässer und Gesteine am Erzberg dargestellt. Daraus wird die Mischungslinie der Isotopensignale zwischen pristinen, marinen Devonkalk (Wirtsgestein, unradiogen) und den radiogenen metasomatischen Fluiden, die zur Erzgenese geführt haben, ersichtlich.

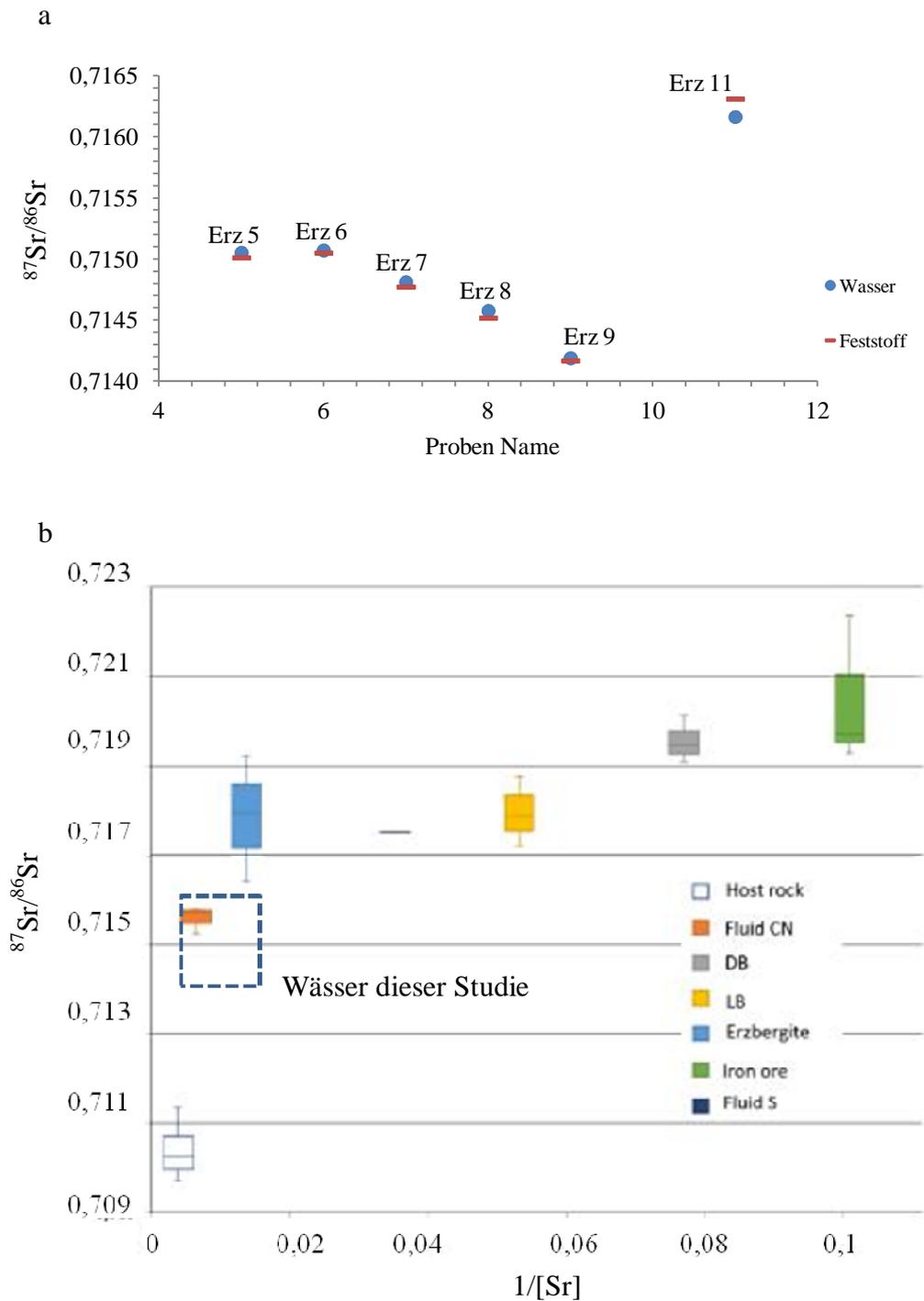


Abbildung 16: a: Darstellung der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ - Isotopenwerte der Wässer als auch der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen. b: Sr-Isotopendarstellung, die die Position der beiden Endglieder (i) Wirtgestein (Host Rock; Sauberger Kalk) und (ii) Eisenerz (Iron Ore) zeigt. Sowohl moderne Gewässer als auch die Ausfällungen und die beiden Karbonatkataklasite (DB und LB) haben sich durch Auflösung der beiden Endglieder gebildet. (DB = Braune Karbonat-Kataklasite (Zünterl, 2019), LB = Beige Karbonat-Kataklasite (Zünterl, 2019), Fluid CN = Wässer Zentral/Nord, Fluid S = Wässer Süd (Boch et al. 2019))

## 6.2 Mikrostruktureller Aufbau und Typisierung der $CaCO_3$ -Ausfällungen

Viele weltweit gebildete Präzipitate in unterirdischen Höhlensystemen bestehen aus den Mineralen Aragonit und/oder Calcit (z.B. Cabrol, 1978, Hill und Forti, 1997, Frisia et al., 2002, Rowling, 2004, Rossi und Lozano, 2016). Im untersuchten Versuchsstollen am Erzberg weisen alle  $CaCO_3$ -Ausfällungen Niedrig-Mg-Calcit auf ( $MgCO_3$  von 1,4 - 3,5 mol %), wobei etwa die Hälfte der Abscheidungen zusätzlich Aragonit mit einem maximalen Aragonit-Anteil bis zu 96 Gew. % zeigen (Tab.2). Hinsichtlich der mineralogischen Zusammensetzung können die analysierten Proben in zwei Gruppen,  $\leq 2$  Gew. % und  $> 2$  Gew. % Aragonit, eingeteilt werden. Diese Gruppeneinteilung korreliert sehr gut mit der Struktur der Calcit-Kristalle. Die Calcit-Kristalle der Gruppe 1 ( $\leq$  Gew. % Aragonit) weisen eine dendritische Struktur auf, während die Calcit-Kristalle der Gruppe 2 ( $>2$  Gew. % Aragonit) deutlich prismatisch-trigonale Formen aufweisen.

$CaCO_3$ -Ausfällungen der Gruppe 1 (Erz3, 6, 5.1, 7 und 9.1a, b) weisen makroskopisch eine teilweise kompakte bis poröse Textur auf und sind weiß bis rötlich gefärbt (Abb. 5).

Dendritische Niedrig-Mg-Calcite mit einem  $MgCO_3$ -Wert von 1,4 – 2,7 mol % sind der Hauptbestandteil dieser Proben. Das dendritische Netzwerk der Calcit-Kristalle besteht aus verzweigten Polykristallen, wobei jeder Zweig aus gestapelten Rhomboedern besteht. Diese V-förmige strukturelle Anordnung, sowie die dendritische Struktur werden besonders gut im Lichtmikroskop und in den REM- Aufnahmen sichtbar (Abb.6 & 7). Die mikrostrukturellen Eigenschaften von dendritischen Netzwerken weisen darauf hin, dass sich derartige Kristallformen unter einer höheren Abweichung vom Gleichgewicht, wie zum Beispiel hohe Ausfällungsraten und Übersättigung gebildet haben (siehe Kern et al., 1961, 1996).

Dendritische Wachstumsformen eines Minerals können somit über periodische Variationen in der Wasserchemie oder durch zeitliche Schwankungen in der  $CO_2$  Entgasungsrate induziert werden (z.B. Buckley, 1951, Saratovin, 1959, Hill und Wanklyn, 1968, Keezer et al., 1968, Doherty, 1980). Diesem Ansatz folgend weisen alle untersuchten Ausfällungen, die eine derartige mikroskopische Ausbildung der Calcit-Kristalle zeigen, einen sehr hohen Sättigungsindex für Calcit ( $SI > 1$ ) auf. Ein hoher Sättigungsindex (Tab.11 & 12) induziert durch hohe  $CO_2$  Entgasungsraten (mittlerer  $pCO_2$ - Wert März  $10^{-2,18}$ , Nov.  $10^{-2,49}$  atm) haben somit einen entscheidenden Einfluss auf das äußere Erscheinungsbild der sich bildenden Calcit-Kristalle.

Die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen der Gruppe 2 (Erz5.2, Erz8.1a,b, 9.2, 11a,b) mit einem Aragonit-Anteil  $> 2$  Gew. % weisen, wie die beschriebenen  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen zuvor, makroskopisch eine kompakte bis poröse Textur auf und lassen sich deshalb optisch nur schwer von den  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen mit Aragonit-Anteil  $< 2$  Gew. % unterscheiden. Erst unter dem Mikroskop (REM) wird sichtbar, dass diese Kristalle keine dendritische Struktur, sondern eine prismatisch-trigonale Struktur aufweisen und sich dadurch von den Gruppe 1 der Ausfällungen unterscheiden (sichtbar z.B. in Abb.7a, b, i). Diese Struktur ist besonders gut in den Mikrosondenaufnahmen der Probe Erz11 (Abb. 9b, c), welche auch den höchsten Aragonit-Gehalten aufweist, zu beobachten. Auffällig sind hierbei konzentrische Zonierungsmuster des Calcits, welches auf eine Änderung der Lösungszusammensetzung (z.B. Anstieg von Mg und Sr) zurückzuführen ist. Bei vergleichsweise geringem Sättigungsindex und geringen  $\text{CO}_2$  Entgasungsraten bilden sich somit bevorzugt Calcit-Kristalle mit prismatisch-trigonaler Struktur, wie die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen der Gruppe 2.

Allgemein können Calcite, die in unterirdischen Hohlräumen aus Wässern kristallisieren, hinsichtlich ihrer mikrostrukturellen Ausbildungsform grob in säulenförmige (kolumnare), dendritische, Mikrit-, Mikrosparit- und Mosaik-Calcite eingeteilt werden (vgl. Frisia & Borsato, 2010). Die vorgeschlagene Reihenfolge, von den säulenförmigen Ausbildungen bis zum Mosaikcalcit, ist ein hierarchisches System, das auf Änderungen der Umweltbedingungen und somit der Zusammensetzung der ausfallenden Lösung zurück zu führen ist (Frisia et al. 2002). Abbildung 6d zeigt einen Teil der von Frisia et al. (2002) beschriebenen Entwicklung der äußeren Kristallgestalt bei der Calcit-Bildung. Es kann beobachtet werden, dass sich die Struktur der Calcite hier von säulenförmig zu dendritischen und weiter zu kleinen prismatisch-trigonalen (mosaikähnlicher) Calciten ändert bis es schließlich zur Bildung von Aragonit kommt (Abb. 6d von rechts nach links). Gründe dafür sind entweder eine signifikante Veränderung in der Hydrochemie (z.B.  $\text{CaCO}_3$ -Übersättigung, Mg-Konzentration und Mg/Ca-Verhältnis), welche Veränderungen in der Kristallwachstumsgeschwindigkeit und den Ausfällungsraten verursacht und/oder die beginnende diagenetische Umwandlung (Auflösung und Wiederausfällung) von Calcit zu Aragonit (Eichinger et al. 2020). Ein wichtiger Faktor für die äußere Gestalt von Calcit-Kristallen sowie die Bildung von Aragonit gegenüber Calcit ist das Mg/Ca-Verhältnis der Lösung (Frisia et al. 2002, Niedermayr et al., 2013).

Die Aragonit-Kristalle wachsen in den  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen mit geringerem Aragonit-Gehalt ( $< 2$  Gew. %) vorwiegend in Poren oder (Lösungs)Spalten des Calcits (siehe Abb.7e). In den

$CaCO_3$ -Ausfällungen mit einem höheren Aragonit-Gehalt (>2 Gew. %) kommen sie bevorzugt in (Lösungs)Spalten der Calcit-Kristalle vor, wachsen aber im Vergleich zu den  $CaCO_3$ -Ausfällungen mit einem Aragonit-Gehalt < 2 Gew. % auch direkt auf der Calcit Oberfläche auf (z.B sichtbar in Abb.7a, b). In den REM-Aufnahmen erscheinen die Aragonit-Kristalle beider Gruppen als längliche viereckige Prismen (Abb.7), während diese unter dem Lichtmikroskop als Fächer aus nadelförmigen Bündeln beobachtet werden können (Abb.6d). Ein gebündeltes Auftreten der Kristalle scheint ein charakteristisches Merkmal dieser Aragonit Minerale zu sein. Mikrosonden-Bilder der Probe Erz11 zeigen wie Aragonit-Kristalle wurzelartig aus Calcit Spalten wachsen (Abb.8 & 9).

Ein Grund für die Bildung von Aragonit-Kristallen in Hohl/Zwischenräumen, wie etwa in Spalten (Abb. 6d, 8 & 9), kann beispielsweise in einem reduzierten Wasserfluss aufgrund von saisonalen Änderungen der äußeren Umgebungsbedingungen (geringerem Niederschlag durch heiße trockene Sommer oder kalte, trockenen Winter) begründet sein. Der Calcit wird (an-) gelöst und es entsteht eine unregelmässige, zerfurchte Grenzfläche. Dadurch kann es zu längeren Stagnationszeiten der Mg und Ca reichen Lösung kommen. Oft verbleibt dabei Restporenlösung in den Porenräumen der  $CaCO_3$ -Ausfällungen. Das Mg/Ca-Verhältnis dieser verbleibenden Lösung nimmt während der fortlaufenden Calcit Ausfällung (anfangs Niedrig-Mg-Calcit) zu, bis das Mg/Ca-Verhältnis so hoch ist das Calcit nicht mehr gebildet wird und somit Aragonit ausfällt (Eichinger et al., 2020). Dieser Prozess wird in der Literatur als Prior  $CaCO_3$  Precipitation (PCP) beschrieben (Rodriguez-Navarro und Benning, 2013, Casella et al., 2017, Boch et al., 2019). Die Aragonit Bildung direkt auf der Calcit Oberfläche lässt sich ebenfalls durch PCP erklären, wobei dies zu einem Anstieg des Mg/Ca-Verhältnis der abscheidenden Lösung führt.

### **6.3 Entstehung der $CaCO_3$ -Ausfällungen - (Hydro)geochemische Proxies**

Die Bildung von  $CaCO_3$ -Ausfällungen ist an die Entwicklung der chemischen Zusammensetzung der umgebenden wässrigen Lösungen gebunden. Die Reaktionsmechanismen für die Bildung von  $CaCO_3$ -Ausfällungen aus wässrigen Lösungen können somit von der lokalen Geologie, der Poren-/Grundwasserspezifikation, dem Mischen von Lösungen, möglicher Verdunstung, der Absorption oder Entgasung von  $CO_2$ , mikrobiellen Aktivitäten, möglichen Temperaturänderungen und anderen Faktoren abhängen

(z.B. Rinder et al., 2013). Am Erzberg wird die Bildung von Schwefelsäure durch Verwitterung von Eisensulfiden (z.B. Pyrit - eine akzessorische Phase im Sauberger Kalk) durch die Reaktion mit oxidierenden meteorischen Wässern als der dominierende hydrochemische Mechanismus angesehen, der zur Auflösung des Wirtsgesteins führt (Boch et al., 2019). Durch die Auflösung des Wirtsgesteines werden Kationen, wie etwa Ca, Mg, Fe und Sr, mobilisiert, die sich entlang der Fließwege des Poren- bzw. Grundwassers in der Lösung anreichern. Auch der im Wasser vorkommende anorganische Kohlenstoff (DIC) ist ein Resultat der effizienten Auflösung der Karbonat-Wirtsgesteine durch Schwefelsäure, sowie die damit verbundene Ausgasung von CO<sub>2</sub> (Boch et al. 2019). Ein weiterer (kleinerer) Teil kommt vermutlich aus der Bodenzone aufgrund der Vegetationsaktivität und mikrobielle Abbauprozesse oberhalb des Grundwasserleiters (Deines et al., 1974, Fairchild et al., 2006).

Das Mg/Ca-Verhältnis der wässrigen Lösung ist ein entscheidender Faktor für die Bildung von Aragonit gegenüber Calcit (Rodriguez-Navarro und Benning, 2013, Casella et al., 2017, Boch et al., 2019). Die hier analysierten Daten zeigen (Tab.7,8; graphisch dargestellt in Abb. 18), dass das molare Mg/Ca-Verhältnis in der abscheidenden Lösung nicht nur mit dem Aragonit-Gehalt korreliert, sondern auch mit der Wachstumsstruktur der Calcit-Kristalle. Aus diesem Grund können die analysierten Wässer anhand dieses Mg/Ca-Verhältnisses in Analogie zu der obigen Einteilung der Abscheidungen in zwei Gruppen eingeteilt werden. Diese Einteilung verhält sich für die im März und November entnommenen Wässer gleich. Die erste Gruppe definiert sich durch Mg/Ca-Verhältnisse <1 und dendritisches Wachstum, während die zweite Gruppe ein deutlich höheres Mg/Ca-Verhältnis (>1.5) und prismatisch-trigonale Kristalle aufweist. Diese Einteilung der Wässer entspricht somit der Einteilung der CaCO<sub>3</sub>-Ausfällung. So besteht Gruppe 1 aus den Wässern Erz5, 6, 7 und 9 mit den CaCO<sub>3</sub>-Ausfällung 5.1, 6a,b,c, 7 und 9.1a,b und Gruppe 2 aus den Wässern Erz8 und Erz11 mit den CaCO<sub>3</sub>-Ausfällung Erz8a,b und Erz11a,b (Anmerkung: Es werden im Folgenden nur jene Wässer diskutiert, zu denen Analysen der Ausfällungen vorliegen).

Die erste Gruppe (Erz5, Erz6, Erz7, Erz9) zeigt Wässer mit einem hohen Ca-Gehalt (> 140 mg/l) bei relativ konstantem molarem Mg/Ca-Verhältnis (<1). Der Sr-Gehalt korreliert mit dem Mg/Ca-Verhältnis und ist in Gruppe 1 viel höher (bis 177 µg/l) als in Gruppe 2 (bis 96 µg/l, Abb.17). Dies kann dadurch begründet werden, dass die Wässer der Gruppe 1 zu Niedrig-Mg-Calcit Ausfällungen mit einem geringeren Aragonit-Gehalt führen, daher vergleichsweise weniger zu Verfügung stehendes Sr in die Ausfällung eingebaut wird und somit eher in der Lösung verbleibt. Aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von Sr (1,12

Å) und Mg (0,66 Å) kann das Sr-Ion vergleichsweise schlecht in das Calcit-Gitter eingebaut werden ( $D_{Sr}(\text{Calcit}) < 1$ ), während es im Aragonit-Gitter das Ca-Ion sehr gut ersetzen kann ( $D_{Sr}(\text{Aragonit}) > 1$  Curl, 1962, Böttcher und Dietzel, 2010). Die fortschreitende Bildung von Calcit führt somit zu höheren Sr/Ca-Verhältnissen in der reaktiven Lösung. Weiteres weist der  $pCO_2$ -Wert, die elektrische Leitfähigkeit und der  $HCO_3^-$ -Gehalt eine Korrelation mit dem Mg/Ca-Verhältnis auf (Abb. 17). Diese drei Parameter sind für die Wässer, mit einem geringeren molaren Mg/Ca-Verhältnis ( $< 1$ ), höher als für jene Wässer mit einem höheren Mg/Ca-Verhältnis ( $> 1$ ). Die unterschiedlichen  $pCO_2$ -Werte der März und Nov. Wässer deuten außerdem auf unterschiedliche bzw. saisonal wechselnde Raten der Entgasung hin. Wenn man einen Blick auf die REM-Aufnahmen wirft (Abb.7 h), lässt sich teilweise erkennen, dass die Abstände zwischen den V-förmigen Laminae nicht immer gleich sind was auf unterschiedliche Fällungsraten zurückzuführen sein könnte.

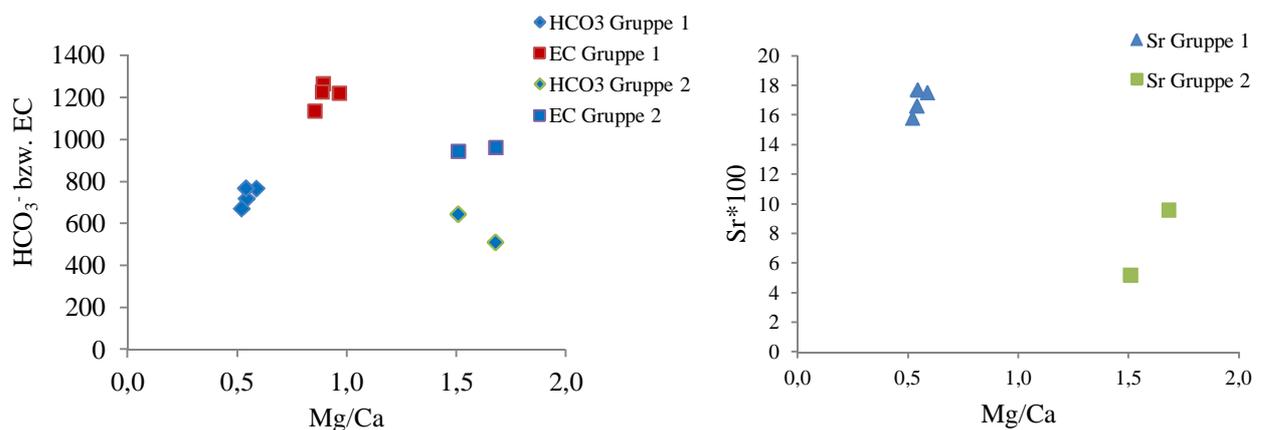


Abbildung 17: Linkes Bild:  $HCO_3^-$  (in mg/l) und EC (in  $\mu S/cm$ ) gegenüber Mg/Ca-Verhältnis. Rechtes Bild: Sr (in  $\mu g/l$ ) gegenüber Mg/Ca-Verhältnis. Die Abbildung zeigt je höher das Mg/Ca-Verhältnis desto geringer die  $HCO_3^-$  Konzentrationen und die EC. Die Sr Konzentration zeigt für Gruppe 1 zuerst eine stetige Zunahme mit den Mg/Ca-Verhältnis, ist aber dann in Gruppe zwei bei hohen Mg/Ca-Verhältnissen deutlich geringer.

Die zweite Gruppe (Erz8, Erz11) an Wässern ist durch einen vergleichsweise geringeren Ca-Gehalt ( $< 100$  mg/l) bei einem erhöhten molaren Mg/Ca-Verhältnis ( $> 1,5$ ) charakterisiert, welches durch eine fortschreitende Calcit Bildung hervorgerufen sein könnte. Der Sr-Gehalt sowie auch der  $pCO_2$ -Wert, die elektrische Leitfähigkeit und der  $HCO_3^-$ -Gehalt sind in dieser Gruppe viel geringer als in der ersten Gruppe (Abb.17). Diese Beobachtung passt sehr gut mit den Befunden der dazugehörigen  $CaCO_3$ -Ausfällungen über ein. Aragonit nimmt leicht Sr in sein Gitter auf (Radha und Navrotsky, 2013) deshalb ist die Sr Konzentration dieser Wässer geringer. Weiteres wird Aragonit aus Wässern mit geringer  $CO_2$ -Entgasung ausgefällt, sofern

das Mg/Ca-Verhältnis hoch genug ist (Jones, 2017). Die geringen  $\text{HCO}_3^-$  Konzentrationen der Wässer der Gruppe 2 (Mittelwert März 577 mg/l, November 645 mg/l) zeigen, dass auch niedrige Karbonat-Konzentrationen die Aragonit Bildung begünstigen können (Murray, 1954). Diese Beobachtungen bestätigen somit, dass die hohen Mg/Ca-Verhältnisse als auch die geringen  $\text{pCO}_2$  Werte und  $\text{HCO}_3^-$  Konzentrationen der Wässer der Gruppe 2 zu dem höheren Aragonit-Gehalt der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen aus diesen Wässern führten. Die Wässer und die dazugehörigen Feststoffe dieser Gruppe stammen aus zwei verschiedenen Sinterbecken, in dem das Wasser stagniert und neues Wasser nur tropfenweise hinzugeführt wird. Die beiden  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen, die aus diesen Wässern entstanden sind, weisen den höchsten Aragonit-Anteil im Feststoff und das höchste Mg/Ca-Verhältnis im Wasser auf (bis zu 96 Gew. % Aragonit und molares Mg/Ca bis zu 1,67 Mg/Ca).

Das anfängliche Mg/Ca-Verhältnis der wässrigen Lösungen der ersten Gruppe scheint von den lokalen anstehenden Gesteinen kontrolliert zu werden (Siderit/Ankerit, Mg-reichem Kalkstein, Dolomit). Obwohl die meisten Wässer dieser Gruppe (Ausnahme Probe 7) aus einem Sinterbecken stammen, wird vermutet, dass die „Frischwasserzufuhr“ dieser Wässer ausgeprägter ist als jene der Wässer der Gruppe 2. Die Sinterbecken der Wässer der Gruppe 1 liegen direkt an der Wand und sind viel kleiner als die Sinterbecken der Wässer der Gruppe 2. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass der Anstieg des Mg/Ca-Verhältnisses der Wässer der Gruppe 2 auf Prior  $\text{CaCO}_3$  Precipitation (PCP) zurückzuführen ist. Vor allem das Erz11 Sinterbecken ist sehr groß (ca. 2 m<sup>2</sup>) und Frischwasser kommt kaum hinzu. Saisonale Schwankungen, z.B. in Folge von Schneeschmelze, sind allerdings durchaus möglich. Allerdings sind diese vermeintlich saisonalen Schwankungen in dieser Studie nicht abgebildet. Eine zeitlich engmaschierte Beprobung der Wässer könnte hierüber Aufschluss geben. PCP führt zu einer erhöhten Anreicherung von Mg gegenüber Ca in der wässrigen Lösung, in Abhängigkeit von einer vorherigen Kalzium-Karbonat-Ausfällung. Dies wird durch die Korrelation des Ca-Gehaltes des Wassers mit dem  $\text{pCO}_2$ - Wert bestätigt. Die Ca-Konzentrationen sind bei verringerten  $\text{pCO}_2$ - Werten aufgrund der fortschreitenden Ausfällung vermindert. Im Allgemeinen hemmt der kontinuierlich ansteigende Mg-Gehalt (bzw. das Mg/Ca-Verhältnis) in der wässrigen Lösung die weitere Calcit-Bildung. Aragonit wird bevorzugt gebildet, wenn das molare Mg/Ca-Verhältnis über eine kritische Grenze ansteigt (Niedermayr et al. 2013, Rodriguez-Navarro und Benning, 2013, Casella et al., 2017, Boch et al., 2019). Deshalb bildet sich aus den Wässern der Gruppe 2 bevorzugt  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen mit hohem Aragonit-Anteil. Basierend auf verschiedenen Studien, die Aragonit- und Calcit-Ausfällungen betrachteten, wurden molare Mg/Ca-Verhältnisse, die zwischen 1

und 3 liegen, als Schwellenwerte für die Aragonit- gegenüber der Calcit-Bildung unter niedrigen Temperaturen von ca. 3 – 20 °C angegeben (Dietzel et al., 2004, Jones, 2017, Frisia et al. 2002,).

De Choudens-Sánchez und González (2009) zeigten anhand von Experimenten, dass die Ausfällung der  $CaCO_3$ -Polymorphen hauptsächlich durch den Sättigungsindex und das Mg/Ca-Verhältnis der Lösung kontrolliert wird. Der Sättigungsindex ist auch in dieser Studie ein wichtiger Parameter, welcher neben dem direkten Einfluss des Mg-Ions einen signifikanten Effekt auf die Wachstumsstruktur der Kristalle aufweist. Der Sättigungsindex (Tab. 11 und 12) zeigt für alle beprobten Wässer eine hohe Übersättigung von Calcit (Mittelwert März: 1,04, Nov: 1,23) und Aragonit (Mittelwert März: 0,89, Nov: 1,08). Es zeigt sich, dass mit der Zunahme des Mg/Ca-Verhältnisses zunehmend ein höherer Sättigungsindex für Calcit-Ausfällungen erforderlich ist, da die Änderung des Mg/Ca-Verhältnisses eine Verringerung der Wachstumsrate von Calcit bewirkt, während die Ausfällungsraten von Aragonit unbeeinflusst bleiben. Daher ist Aragonit in Lösungen mit hohen Mg/Ca-Verhältnissen und einem geringen Sättigungsindex dominant (De Choudens-Sánchez und González, 2009). Die Wässer der Gruppe 1 weisen einen ähnlich hohen Sättigungsindex auf und einen hohen  $pCO_2$ - Wert (Mittelwert März  $pCO_2 = 10^{-2,15}$  atm, November  $10^{-2,48}$  atm). Wie im vorherigen Kapitel erwähnt bilden sich dendritische Strukturen aufgrund von Ungleichgewichtsverhältnissen, dabei spielen der Sättigungsindex und die Entgasung ( $pCO_2$ ) eine wichtige Rolle (Frisia et al. 2002, Buckley, 1951, Saratovin, 1959, Hill und Wanklyn, 1968, Keezer et al., 1968, Doherty, 1980). Diese Studie zeigt daher eindrücklich, dass der hohe Sättigungsindex und der hohe  $pCO_2$ - Wert der Wässer der Gruppe 1 (Erz5,6,7,9) zur dendritischen Kristallstruktur der daraus entstandenen  $CaCO_3$ -Ausfällung geführt hat.

Aus den Wässern der Gruppe 1 mit einem Mg/Ca-Verhältnisse  $< 1$  bilden sich dendritische Kristalle, während die Wässer der Gruppe 2 mit einem Mg/Ca-Verhältnisse  $> 1,5$  prismatisch-trigonale Kristalle bilden. Die prismatisch-trigonale Struktur der  $CaCO_3$ -Ausfällungen aus den Wässern der Gruppe 2 könnte auf das im Vergleich zu den Wässern der Gruppe 1 viel höhere Mg/Ca-Verhältnis zurückzuführen sein. Dies würde auch bestätigen, dass die Mg-Konzentration und/oder das Mg/Ca-Verhältnis der wässrigen Lösung das Kristallwachstum der Calcite beeinflussen können (Frisia et al. 2000, Frisia et al. 2002, Frisia 2015, Jones 2017, Eichinger 2020). So kann z.B. der Einbau von Mg für eine Veränderung der Morphologie aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien von Mg und Ca verantwortlich sein (Goetschl et al., 2019). Dies kann auch sehr gut in dieser Studie beobachtet werden.

In Abbildung 18 werden die Wässer der Gruppen 1 und 2 und die daraus resultierenden Kristallstrukturen dargestellt. Die Ausfällungen aus den Wässern der Gruppe 1 zeichnen sich durch dendritische Calcite aus. Die Ausfällungen aus den Wässern der Gruppe 2, mit ihrem höheren Mg/Ca-Verhältnis, zeigen hingegen prismatisch-trigonal Wuchsformen, sowie einen höheren Anteil an Aragonit.

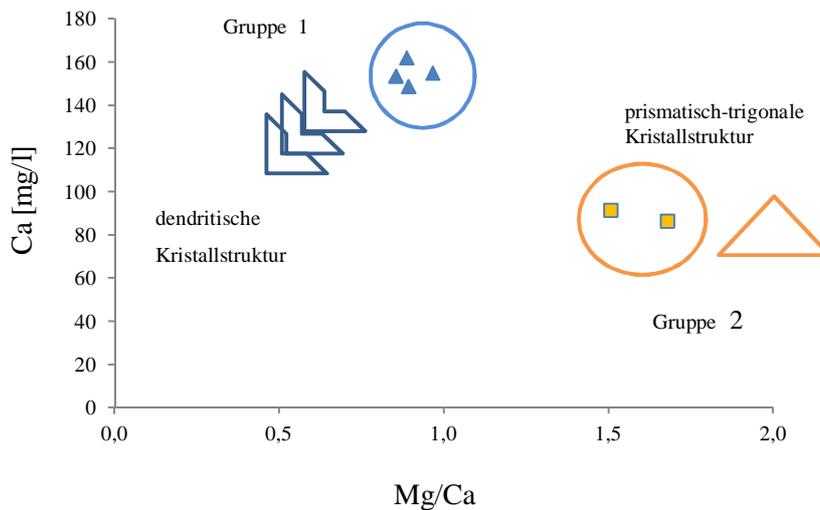


Abbildung 18: Potentieller Zusammenhang zwischen dem Mg/Ca-Verhältnis der Wässer und der in den  $CaCO_3$ -Ausfällungen gefunden Calcit-Wuchsform. Ausfällungen aus Wässern mit einem geringen Mg/Ca-Verhältnis zeigen dendritische Wuchsformen, wohingegen ein erhöhtes Mg/Ca-Verhältnis im Wasser mit prismatisch-trigonaler Wuchsform einher geht.

Weiters wurde der Einbau/Gehalt von Sr und Mg anhand einer Serienmessung mittels Mikrosonde an der Probe Erz11 hochauflösend untersucht und dargestellt (Abb. 9, 10), da diese im Wesentlichen eine Probe mit extrem fortschreitender Entwicklung darstellt. Diese Abbildungen zeigen, dass Mg und Sr nicht homogen im prismatisch-trigonalen Calcit verteilt sind. Magnesium scheint eine randliche bzw. interne Zonierung abzubilden, wohingegen Sr zum Rand des Calcits stetig zunimmt. Die Sr Verteilungskoeffizienten sind jedoch viel zu hoch ( $\text{Log}D_{Sr} 10^{-0,23}$  bis  $10^{0,32}$ ). Dies zeigt vor allem auch eine Studie von Tang et al. (2008). Sie kamen bei ähnlichen SI für Calcit, sowie ähnlichen Wasser Temperaturen ( $\approx 6^\circ\text{C}$ ) auf viel geringere Werte ( $\text{Log}D_{Sr} 10^{-1,11}$  bis  $10^{-0,81}$ ). Die hohen Werte des untersuchten Calcit-Kristalles könnten vermutlich durch Umwandlungsprozesse von Calcit zu Aragonit begründet werden.

Die Mg-Verteilungskoeffizienten (Tab. 10) zeigen ein ähnliches Verhalten wie es für die Sr-Verteilungskoeffizienten beschrieben wurde. Der  $\text{Log}D_{Mg}$ -Wert im Calcit-Kristall nimmt in

Richtung Aragonit von  $10^{-1,67}$  bis  $10^{-1,48}$  zu und ist kurz vor dem Übergang zu Aragonit am höchsten (Messpunkt 7, Tab.10). Auch die Ausfällungsrate ( $\text{Log}D_{\text{Mg}}$ ) scheint in Richtung Aragonit zuzunehmen ( $10^{-7,61}$  bis  $10^{-7,14}$  mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>). Diese Beobachtung zeigt nicht nur, dass die Mg-Konzentration der wässrigen Lösung zugenommen hat, die Calcit Bildung dadurch blockiert wurde und sich somit Aragonit bilden konnte, sondern auch, eine Zunahme an Mg im Calcit kurz vor der Aragonit Bildung. Abbildung 9 verdeutlicht, wie der MgCO<sub>3</sub>-Wert von der Mitte des Calcites in Richtung Aragonit zunimmt. In der weißen Zonierung erreicht er sogar einen MgCO<sub>3</sub>- Wert 4,76 mol %, welcher einen Hoch-Mg-Calciten entspricht (ab > 4 % MgCO<sub>3</sub>). Dies zeigt, dass sich die Mineralogie von Niedrig-Mg-Calcit zu Hoch-Mg-Calcit in Richtung Aragonit ändern kann, was die Zunahme des Mg/Ca-Verhältnisses der Lösung bei der fortschreitenden CaCO<sub>3</sub>-Bildung widerspiegelt. Somit spiegelt der D<sub>Mg</sub>-Wert den Anstieg der wässrigen Mg/Ca- und Sr/Ca-Verhältnisse der ausfallenden Lösungen während der Calcitbildung wieder, wobei das laufende PCP schließlich zur Aragonitbildung führt. Dies würde bestätigen, dass in diesem Calcit-Kristall Unwandlungsprozesse stattfinden könnten.

Mavromatis et al. (2013) kamen in ihrer Studie bei Temperaturen von 25 °C zu ähnlichen Ergebnissen ( $\text{Log}D_{\text{Mg}}$  -2 bis -1,5,  $\text{Log}R_{\text{Mg}}$  -8,4 bis -6,5 mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>). Weiteres stellten sie eine schwächere Korrelation zwischen D<sub>Mg</sub> und dem Sättigungsindex der Lösung in Bezug auf Calcit fest. Dies wurde dadurch begründet, dass das Calcit Wachstum durch eine Anreicherung von Mg in der Lösung gehemmt wird (House et al., 1988, Morse et al., 1997, Zhang und Dawe, 2000, Lin und Singer, 2009). Weiters sollen hohen Mg/Ca-Verhältnis im Wasser zu geringen Ausfällungsraten von Calcit führen (Mavromati et al. 2013). Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass der geringe Sättigungsindex (<1), als auch das hohe Mg/Ca-Verhältnis (>1,5) der Probe Erz11 zu geringern Ausfällungsraten führt als z.B für die Proben der Gruppe 2, die einen wesentlich höheren Sättigungsindex (>1) und geringere Mg/Ca-Verhältnisse aufweisen. Ein direkter Vergleich ist jedoch nicht möglich, da für die Probe Erz11 nur jeweils Verteilungskoeffizienten und Ausfällungsraten auf Grund der zur Verfügung stehenden Daten (zwei Lösungsproben zu unterschiedlichen Zeitpunkten) berechnet werden konnten.

Eine interessante Entwicklung zeigt auch die Fe Konzentration in den Proben Erz6, Erz8 und Erz11. Der Fe-Gehalt in den Wässern Erz6 (Gruppe1) und Erz8 (Gruppe2) ist für die rötlich gefärbte Schicht in den dazugehörigen CaCO<sub>3</sub>-Ausfällungen verantwortlich. Im Vergleich zu den anderen CaCO<sub>3</sub>-Ausfällungen weisen diese zwei Ausfällungen eine sehr FeOOH-reiche Schicht (1155 mg/kg Erz6b, 2465 mg/kg Erz8.1a) auf. Ein Vergleich der CaCO<sub>3</sub>-

Ausfällungen mit dem dazugehörigen Wasser vermittelt, dass vor allem der Fe-Gehalt des Erz8 Wassers auffällig hoch ist (115 µg/l, Tab. 21 im Anhang). Das Erz6 Wasser weist einen Fe-Gehalt von nur 2 µg/l auf. Dieser ist vermutlich deshalb so gering, weil das Fe bereits als Fe(hydr)oxid abgeschieden wurde. Der Fe-Gehalt in den Wässern scheint mit dem Ca-Gehalt des Wassers zu korrelieren (Tab. 21 im Anhang). Je höher der Fe-Gehalt des Wassers desto geringer ist der Ca-Gehalt und umgekehrt. Die Erz8 und das Erz11 Wasser (beides Wasser der Gruppe 2) weisen den höchsten Fe-Gehalt (115 µg/l Erz8, 8 µg/l Erz11) und den geringsten Ca-Gehalt auf (86 mg/l Erz8, 91 mg/l, Erz11). Der erhöhte Fe-Gehalt in diesen Wässern könnte aus der Wirtsgesteinsauflösung (u.a. Siderit und Ankerit) stammen. Allgemeiner gesagt, die Auflösung von Siderit und Ankerit und nachfolgende Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) Ionen und die Abscheidung von letzteren sind der Hauptgrund für das rostige Aussehen des Eisenerztagebaus (Boch et al. 2019).

#### **6.4 Abscheidungsbedingungen - Fraktionierung von stabilen Isotopen**

Stabile Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotope

Die sehr konstante  $\delta^{18}\text{O}$ - (-11,20 bis -10,87 ‰, VSMOW) und  $\delta^2\text{H}$ -Isotopenverteilung (-77,1 bis -73,6 ‰ VSMOW) des Wassers spiegelt deutlich seinen meteorischen Ursprung wieder, wodurch die Isotopenveränderung z.B. durch Verdunstungseffekte als wesentlicher Einflussparameter praktisch ausgeschlossen werden kann (Arienzo et al. 2019). Weiteres ist die geringe Variation der  $\delta^2\text{H}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ - Isotopenverteilung in allen Lösungen (Tab. 13) charakteristisch für einen singulären Grundwasserleiter (Eichinger et al. 2020).

Probe	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, VSMOW)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, Fest VSMOW)	$\Delta^{18}\text{O}$ (‰, Fest-Lösung VSMOW)	Temp. °C (nach Coplen, 2007)	Temp. °C (nach Kim & O'Neil 1997)	Temp. °C (nach Grossman and Ku, 1986)	Temp. °C (nach Böhm et al. 2000)	$T_{\text{gemessen}}$ °C
Erz5	-11,2	22,9	34,1	4,0	17	3,0	4	5
Erz8	-10,7	23,3	34,0	5,0	17	4,0	4	6
Erz11	-10,8	23,1	33,9	5,0	18	4,0	5	6

Tabelle 16: Gegenüberstellung der Temperatur Annäherungen mit unterschiedlichen Literaturangaben. Coplen (2007) für Temperatur Annäherungen von Calcit stimmt am besten mit den gemessenen Temp. von 5-6 °C überein. Aufgrund des hohen Aragonit-Gehaltes der Probe Erz11 wurden Grossman and Ku 1986 sowie Böhm et al. 2000 für Temperatur Annäherungen in Aragoniten herangezogen und verglichen.

Die Sauerstoffisotopen-Fraktionierungen zwischen Calcit/Aragonit und dem jeweiligen Wasser wurde aufgrund der zur Verfügung stehenden  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Fest}}$  und  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Lösung}}$  Daten nur für Erz5, 8 und 11 berechnet (Tab. 16) und ergeben einen Mittelwert von  $34 \pm 0.1$  ‰ ( $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Fest-Lösung}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{Fest}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{Lösung}} \approx 1000 \ln \alpha_{\text{Fest-Lösung}}$ ). Die Werte basieren auf Isotopenwerten relativ zu VSMOW, wobei die Umrechnung der  $\delta^{18}\text{O}$ - Werte von VPDB in den VSMOW Standard durch  $\delta^{18}\text{O} (\text{VSMOW}) = 1,03091 \delta^{18}\text{O} (\text{VPDB}) + 30,91$  (z.B. Hoefs, 2015) gegeben ist. Unter Berücksichtigung der  $\delta^{18}\text{O}$ - Werte des ausgefällten Karbonats und der wässrigen Fällungslösung können die Temperaturen während der Karbonatmineral-Bildung im vorliegenden Fall Calcit mit den Gleichungen

$$1000 \ln \alpha_{\text{Fest-Lösung}} = 17,4(1000/T) - 28,6 \quad \text{Gl. 4}$$

und

$$1000 \ln \alpha_{\text{Fest-Lösung}} = 18,03(1000/T) - 32,42 \quad \text{Gl. 5}$$

berechnet werden (siehe Coplen, 2007 und Kim und O'Neil, 1997) für langsame und jeweils schnellere Ausfällungsraten (T ist die Temperatur in Kelvin)). Im Prinzip können Gl. (4) und (5) nur für Calcit verwendet werden, da Aragonit eine etwas andere Isotopenfraktionierung aufweist. Die analysierten Ausfällungen Erz5 und Erz8 zeigen jedoch meist eine Dominanz von Calcit, was die Verwendung dieser Gleichungen für T-Annäherung während der Bildung von  $\text{CaCO}_3$  näherungsweise erlaubt. Die erhaltenen Ausfällungstemperaturen durch Sauerstoffisotopendaten unter Verwendung der Gl. (4) (nahe Gleichgewicht) passen am besten zu den gemessenen Temperaturen basierend auf in-situ Messungen (5-6 °C). Erz11 weist einen Aragonit-Gehalt von > 90 Gew. % auf, weshalb die Gleichungen von Grossman and Ku (1986) ( $1000 \ln \alpha = 18,04 (10^3/T) - 31,12$ ) und Böhm et al. (2000) ( $1000 \ln \alpha = 18,45 (10^3/T) - 32,54$ ), welche sich auf (biogene) Aragonit Fraktionierung bei 2,6 – 22°C und 3 –

28°C beziehen, für die T-Annäherung gegenübergestellt wurden. Für Erz 11 trifft die Gleichung nach Coplen (2007) besser zu als die Gleichung nach Böhm et al. (2000) und Grossman and Ku (1986). Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass es im Calcit zur Umbildung von Calcit zu Aragonit kommt und aus diesem Grund die Berechnungen von T-Annäherungen für Aragonit nach Coplen (2007) am besten passt. Demgegenüber weichen die Gleichung von nach Kim und O'Neil (1997) deutlich von der gemessenen Temperatur ab. Die Ergebnisse werden in Tab. 16 dargestellt und verglichen.

Die Isotopensignatur und die Verteilung der stabilen  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotope sowie die Verteilung der Mg-Isotope zwischen Calcit/Aragonit und dem jeweiligen Wasser sollen helfen die vorherrschenden Mechanismen der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen zu entschlüsseln. Es ist bekannt, dass die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$ -Werte durch Entgasungsvorgänge während der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällung beeinflussen werden können (Mickler et al., 2004, Lambert & Aharon, 2011, Tremaine et al., 2011). Dies kann auch in der vorliegenden Studie beobachtet werden.

Eine Analyse der  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$  Isotope (des DIC) ist aufgrund der Datenlage nur von den Wässern Erz6, Erz8, Erz9 und Erz11 und von den  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$  Isotopen der Feststoffe von Erz5a,b, Erz8a,b und Erz11a,b durchgeführt worden, wobei die Feststoffe aufgrund der geringen Abweichung ( $\leq 0,4 \text{ ‰}$ ) zwischen a und b als Ganzes (Erz5, Erz8, Erz11) diskutiert werden (Tab. 4, 13).

Die ausgeprägte  $\text{CO}_2$ -Entgasung (Mittelwert von März, Nov.,  $p\text{CO}_2 = 10^{-2,96}$  bis  $10^{-2,24}$  atm) der analysierten Wässer könnte u.a. der Grund für *schwere*  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$  Werte (1,2 bis  $4,3 \pm 0,1 \text{ ‰}$ ) in den vorliegenden  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen (Erz5,8,11) sein. Sowohl Boch et al. (2019) als auch Zünterl (2019) weisen in ihren Arbeiten darauf hin, dass die  $\text{CO}_2$  Entgasung ( $p\text{CO}_2 = 10^{-3,2}$  bis  $10^{-2,4}$  atm, Boch et al. (2019), Zünterl (2019)) zu der Anreicherung von *schweren*  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$  Isotopen im Erzbergit und Dolomit (Erzbergite bis  $7 \text{ ‰}$ , Dolomit bis zu  $5 \text{ ‰}$ ) führten. Die erhöhten  $\text{CO}_2$  Entgasungsraten führen dazu, dass das verbleibende  $\text{HCO}_3^-$  (aq) schrittweise an  $^{13}\text{C}$  gegenüber  $^{12}\text{C}$  angereichert wird, da bei der Entgasung von  $\text{CO}_2$  das *leichte*  $\text{CO}_2$  bevorzugt aus der Lösung in die Gasphase abgegeben wird (Lambert & Aharon, 2011, Mickler et al., 2004, Tremaine et al., 2011, Dandurand et al. 2019). Daher sind die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$  Isotopensignaturen in den Ausfällungen *schwerer* als im Karbonat-Wirtsgestein, wie in Abbildung 19 dargestellt (Boch et al. 2019). Die  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$  Werte (DIC) der Wässer (Erz6, 8, 9, 11) variieren zwischen  $-2,24$  und  $0,38 \text{ ‰}$ . Diese Variation könnte vermutlich neben der Entgasung auch auf eine Variation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignatur bei der Wirtsgesteinauflösung zurückzuführen sein. Die Untersuchung des Erz8 Wasser lassen darauf schließen, dass auch ein hoher Sättigungsindex ( $>1$ ) trotz geringer Entgasungsraten ( $10^{-2,96}$  atm) zu einer

Anreicherung von *schweren*  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$  ( $4 \pm 0,2 \text{ ‰}$ ) führen kann. Auffällig ist allerdings, dass die Wässer Erz6 und Erz9 der Gruppe 1 höhere Entgasungsraten aufweisen ( $\text{pCO}_2 = 10^{-2,42}$  bis  $10^{-2,24}$  atm) als die Wässer der Gruppe 2 ( $\text{pCO}_2 = 10^{-2,96}$  bis  $10^{-2,44}$  atm). Folglich weisen die Wässer der Gruppe 1 auch höhere  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$  Werte auf ( $-0,55 \text{ ‰}$  bis  $0,38 \text{ ‰}$ ) als jene der Gruppe 2 Wässer ( $-2,24 \text{ ‰}$  bis  $-1,47 \text{ ‰}$ ). Aus diesem Grund könnten die erhöhten  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$  Werte der Gruppe 1 ein weiteres Indiz der dendritischen Kristallstrukturen sein (Dandurand et. al. 2019). So ergaben z.B. Untersuchungen eines aktiven Höhlensystems der italienischen Alpen und in Irland, dass erhöhte  $\delta^{13}\text{C}$ - Werte in Calciten, aktiver Austausch mit der Höhlenatmosphäre und/oder erhöhter  $\text{pCO}_2$ -Wert sowie ein hoher Sättigungsindex charakteristisch für dendritisches Kristallwachstum ist (Frisia et al. 2000).

Für Erz8 und Erz11 der Gruppe 2 gibt es sowohl  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Lösung}}$  und  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$  Daten, weshalb für diese Gruppe die Isotopenfraktionierung,  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Fest-Lösung}}$ , berechnet werden konnte. Die berechneten  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werte liegen zwischen 3 und 6 ‰ wobei Erz8 den höchsten Wert aufweist (Erz8a: 5 ‰, Erz8b: 6 ‰, Erz11a und b: jeweils 3 ‰). Gemäß Mickler et al. (2004) wird die  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen bei  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werten  $> 2\text{‰}$  durch die  $\text{CO}_2$ -Entgasung kontrolliert. Die  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werte von Erz11 und Erz8 sind ebenfalls deutlich höher als 2‰. In Abbildung 19 werden die analysierten  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen bzgl. ihrer stabilen C Isotopie dieser Studie und jener von Boch et al. (2019) und Zünterl (2019) dargestellt. Deutlich zu sehen ist die Anreicherung *schwerer*  $\delta^{13}\text{C}_{\text{Fest}}$  in den Ausfällungen im Vergleich zum Wirtsgestein.

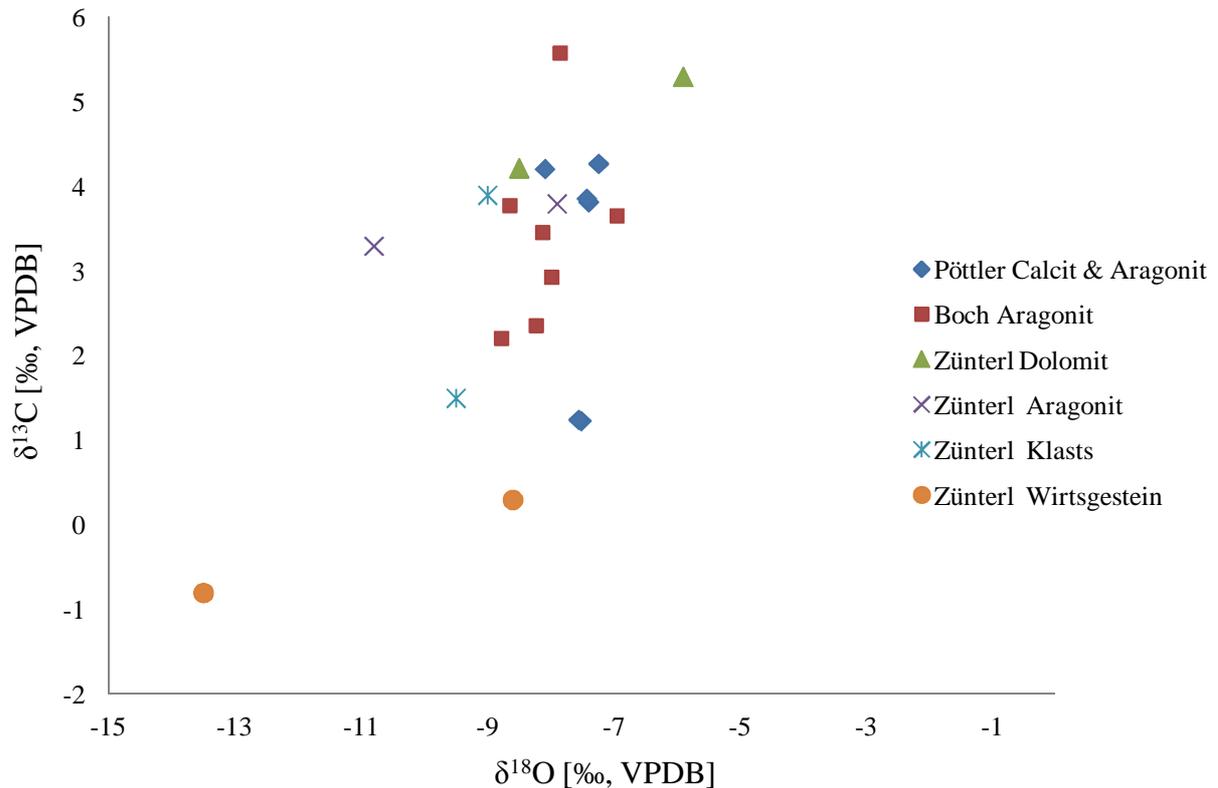


Abbildung 19: Vergleich der analysierten Feststoffe von Boch et al. (2019) und Zünterl (2019) mit den Calciten und Aragoniten der vorliegenden Studie. Deutlich zu sehen ist die Anreicherung der *schweren*  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopen in sekundären Karbonat-Ausfällungen. Das Wirtsgestein weist eine geringere  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignatur auf als die sekundären Karbonat-Polymorphe. Die Sauerstoff Isotopensignaturen zeigen keine große Variabilität.

### Magnesium Isotope

Die gemessenen  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte aller analysierten Wässer (-1,45 bis -0,66 ‰, DMS3) und der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen (-4,25 bis -1,74 ‰; DMS3) zeigen eine Anreicherung von *leichten* Mg-Isotopen in den Feststoffen (Tab. 5,14). Diese Beobachtung stimmt mit früheren Studien überein, die die Mg-Isotopenfraktionierung zwischen Karbonaten und Flüssigkeiten beobachteten und ebenso eine bevorzugte Aufnahme der *leichteren* Isotope der  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen aus wässrigen Lösungen feststellten (Immenhauser et al., 2010, Li et al., 2012, 2015, Pearce et al., 2012, Saulnier et al., 2012, Mavromatis et al., 2012, 2013). Die Ergebnisse von Boch et al. (2019) und Zünterl (2019) bestätigen dieses Verhalten von Mg-Isotopen der Karbonate am Erzberg (Abb. 20). In Abbildung 20 wird die Isotopenfraktionierung zwischen  $\delta^{26}\text{Mg}$  der Wässer (*schwerere*  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotope rechts) und der Feststoffe (*leichtere*  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotope links), dargestellt. Auffällig ist besonders die Anreicherung sehr *leichter*  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte in den  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen (Calcit und Aragonit)

im Vergleich zu den untersuchten Ausfällungen von Boch et al. (2019) und Zünterl (2019). Derartig *leichte* Mg-Werte in Karbonaten findet man auch in Meeresorganismen, wie z.B. Muscheln oder Foraminiferen.

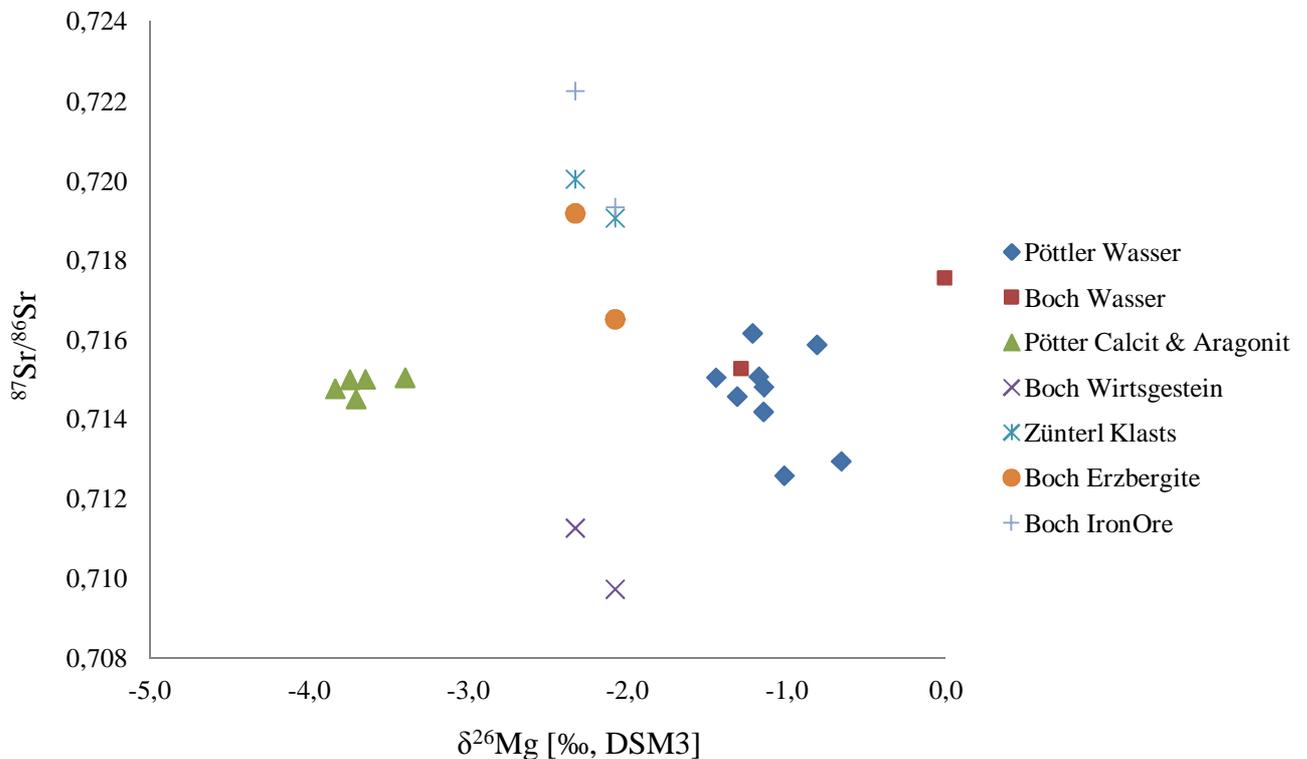


Abbildung 20:  $\delta^{26}\text{Mg}$  und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenplot der Wässer und Ausfällungen am Erzberg. Die Fraktionierung von den  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotopen in den Wässern (*schwerere*  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotope rechts) und Feststoffen (*leichtere*  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotope links) ist sehr gut zu erkennen. Sehr Auffällig sind die sehr *leichten*  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte der in dieser Studie analysierten Proben. Diese sind vermutlich auf Lösungen sekundärer Karbonate zu schließen.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte dieser Studie liegen zwischen dem Wirtsgestein und den Eisenerzsignaturen (Iron Ore) wie bereits oben erwähnt.

Der berechnete  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Wert zwischen  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällungen und den Wässern ist für alle untersuchten Proben (Erz5, 6, 8, 9, 11) somit negativ (-2,9 bis -2,1 ‰; Tab.14). Dies ist ein typisches Merkmal von Isotopensystemen zweiwertiger Metalle in Karbonatmineralien (z.B. Ba, Ca, Cd, Fe, Sr; Tang et al., 2008b, Immenhauser et al., 2010, von Allmen et al. 2010).

In Abb. 21 wurden die  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werte der Niedrig-Mg- Calcite der Gruppe 1 mit den berechneten Calcit Ausfällungsraten ( $\text{Log}R_{\text{Mg}}$ ) und den Verteilungskoeffizienten ( $\text{Log}D_{\text{Mg}}$ ) des Calcit-Kristalles aus Erz11 der Gruppe 2 verglichen und dargestellt. Die Abbildungen zeigen eine Zunahme des  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Wertes mit der Wachstumsrate und mit  $\text{Log}D_{\text{Mg}}$ .

Dies passt gut mit den Ergebnissen anderer Studien (Immenhauser et al., 2010, Mavromatis et al., 2013; Abb. 21) überein, in welchen die  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werte mit der Wachstumsrate zunehmen, was bedeutet, dass die Isotopenfraktionierung zwischen Calcit und dem Wasser linear mit dem Logarithmus der Calcit Wachstumsrate abnimmt. Somit spiegeln die  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werte sowohl eine signifikante Isotopenfraktionierung zwischen dem Niedrig-Mg-Calcit und der Wasser als auch eine Abhängigkeit der Isotopenfraktionierung von der Kinetik des Calcitwachstums wieder.

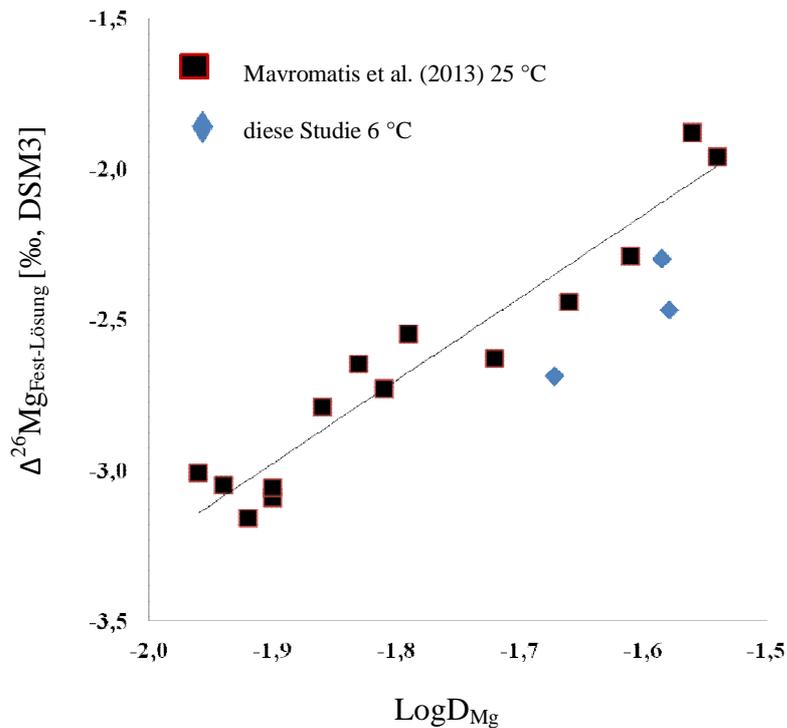
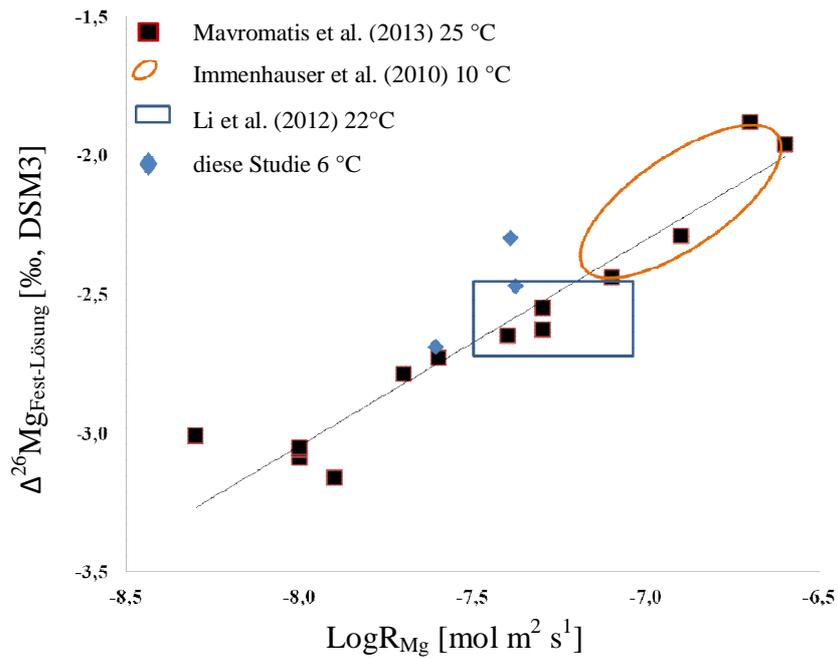


Abbildung 21 Oberes Bild: Die  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werte aufgetragen als Funktion der Calcit-Wachstumsrate zeigt eine Abhängigkeit der Isotopenfraktionierung von der Kinetik des Calcitwachstums. Mit zunehmenden Ausfällungsraten wird  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  größer was bedeutet, dass die Fraktionierung zwischen Calcit und dem Wasser linear mit dem Logarithmus der Calcit Wachstumsrate abnimmt. Trotz des Temperaturunterschieds besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Daten dieser Studie und jenen von den oben angeführten Arbeiten. Unteres Bild:  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werte als eine Funktion des Verteilungskoeffizienten von Mg ( $\text{Log}D_{\text{Mg}}$ ). Mit zunehmenden Verteilungskoeffizienten nimmt auch der  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Wert zu, was gut mit der Interpretation der Wachstumsraten des oberen Bildes übereinstimmt.

Abbildung 22 zeigt den Einfluss des Mg/Ca-Verhältnisses auf die  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotope des Wassers und der Ausfällungen. Je höher das Mg/Ca-Verhältnis desto *leichter* werden die  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Werte für das gelöste und das im Calcit fixierte Mg.

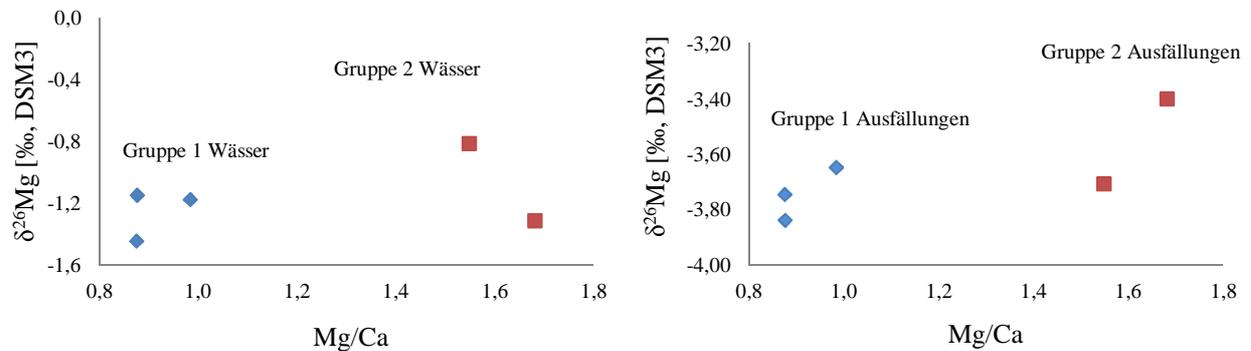


Abbildung 22: Darstellung der  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotope des Wassers (linkes Bild) und der Ausfällungen (rechtes Bild) gegenüber dem Mg/Ca-Verhältnis. Je höher das Mg/Ca-Verhältnis desto *leichter* scheinen die  $\delta^{26}\text{Mg}$ -Isotopen im Wasser und in den Ausfällungen zu werden.

## 7 Konzeptionelles Model zur konkurrierenden Abscheidung von Calcit gegenüber Aragonit

Gemäß den obigen Ausführungen wird die Bildung von Calcit gegenüber Aragonit im untersuchten Versuchstollen am Erzberg über die Daten zu Erz11 mit einem signifikanten Anteil beider  $\text{CaCO}_3$ -Polymorphe wie folgt rekonstruiert: Die  $\text{CaCO}_3$ -Abscheidung Erz11 stammt aus einem Sinterbecken (stehendes Wasser), in dem der Wasserandrang vermutlich saisonal variiert (z.B. aufgrund von Schneeschmelze, Starkniederschlägen). Erz11 besteht aus zwei unterschiedlichen Schichten und wurde daher in Erz11a und Erz11b unterteilt (Abb. 23). In beiden Schichten überwiegt mineralogisch der Aragonit-Gehalt im Vergleich zum Calcit-Gehalt. Die untere Schicht Erz11a weist jedoch noch einen höheren Calcit-Gehalt auf als die darüber liegende Schicht Erz11b. Bilder der Mikrosondenanalyse (Abb.9) zeigen typische prismatisch-trigonale Calcit Kristalle, die von vermutlich durch Lösungsprozesse entstandene Poren durchsetzt sind, aus denen Aragonit in seiner typisch nadlig-stängligen Form wächst (in Abb. 9 gut erkennbar). REM Aufnahmen zeigen, dass in Erz11a noch kleine Calcit-Kristalle erkennbar sind, während in Erz11b der Calcit völlig von Aragonit überwachsen wird und nur noch vereinzelt kleine prismatisch-trigonale Spitzen von Calcit-Kristallen zu erkennen sind

(Abb. 7a, b). Abbildung 23 gibt einen Überblick über den mineralogischen Aufbau und die Wachstumsrichtung dieser besonderen  $CaCO_3$ -Ausfällung.

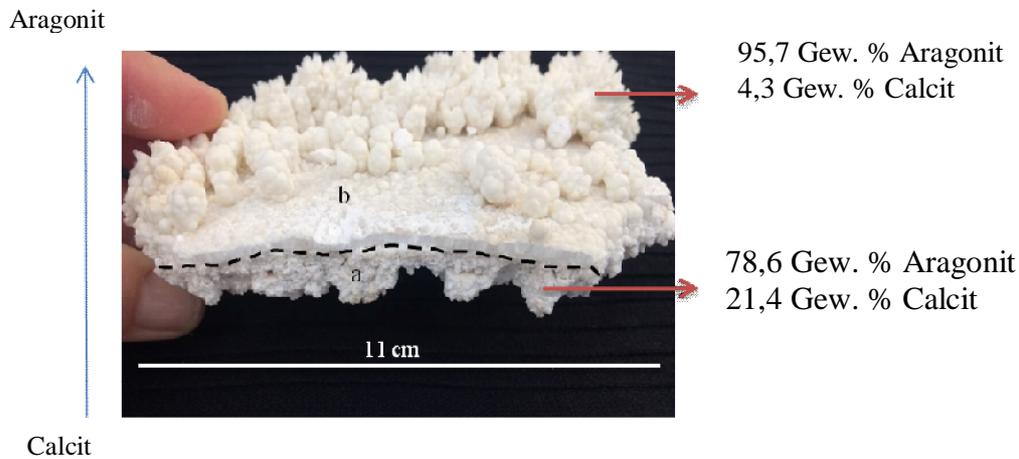


Abbildung 23 Überblick und mineralogischer Aufbau der  $CaCO_3$ -Ausfällung Erz11. Der blaue Pfeil gibt die Wachstumsrichtung der Probe an.

Das Wasser Erz11, aus dem diese  $CaCO_3$ -Ausfällung hervorging, weist ein hohes molares Mg/Ca-Verhältnis ( $>1,5$ ), einen vergleichsweise geringen Sättigungsindex ( $<1$ ), und einen für den Erzberg vergleichsweise geringen  $pCO_2$ -Wert (März  $10^{-2,31}$ , Nov.  $10^{-2,56}$  atm), sowie geringe  $HCO_3^-$  Konzentrationen (März 643 mg/l, Nov. 645 mg/l) auf. Die  $CO_2$  Entgasung führt zu einer Anreicherung von  $^{13}C$ - vs.  $^{12}C$ -Isotopen im DIC und in der  $CaCO_3$ -Ausfällung ( $\delta^{13}C_{Lösung} = -2,24$  ‰ VPDB;  $\delta^{13}C_{Fest} = 1,25$  ‰ VPDB). Weiteres weist der geringe Sättigungsindex als auch der  $\Delta^{26}Mg_{Fest-Lösung}$  Wert von  $-2,9$  ‰ auf eine relativ geringe Ausfällungsrate von Erz11 im Vergleich zu den anderen analysierten Ausfällungen hin.

Wie in Kapitel 6.3 diskutiert, wird das Mg/Ca-Verhältnis im Wesentlichen von der lokalen Geologie durch die Auflösung von karboanreichen Wirtsgesteinen kontrolliert (ankeritisches Eisenerz, Mg-reicher Kalkstein oder eventuell Dolomit). Die untere Schicht Erz11a wurde zuerst ausgefällt und weist noch einen signifikanten Anteil an Calcit auf, während der Aragonit-Gehalt mit der Wachstumsrichtung zunimmt (Abb.23). Dies lässt darauf schließen, dass es aufgrund von PCP zu einem Anstieg des Mg/Ca-Verhältnisses kam. Aufgrund des hohen Mg/Ca-Verhältnisses wurde zunehmend Aragonit in Gegensatz zu Calcit gebildet. Weiters begünstigten der geringe  $pCO_2$ -Wert und  $HCO_3^-$  Konzentrationen aus kinetischer Sicht die Aragonit-Bildung. Dies erklärt, warum Erz11b einen viel geringen Calcit-Gehalt und einen höheren Aragonit-Gehalt als Erz11a aufweist. Die Schicht Erz11b ist aus einer

kompakten Schicht aufgebaut auf der makroskopisch gesehen kugelförmige (bzw. tropfenförmige) Aragonit-Kristalle wachsen (Abb. 23). Dieses radialstrahlige Wachstum auf der Oberfläche der Erz11b  $CaCO_3$ -Ausfällung kann beispielsweise durch einen reduzierten Wasserfluss bzw. einen Rückgang des Wasser im Becken aufgrund von saisonalen Änderungen in den äußeren Umgebungsbedingungen wie geringerem Niederschlag durch heiße trockene Sommer oder kalte, trockenen Winter oder eine veränderte Durchlüftung des Stollensystems (mind. Zwei Tagöffnungen) begründet werden. Dadurch kommt es zu einem partiellen Trockenfallen des Sinterbeckens und der  $CaCO_3$  Oberfläche. Vereinzelt blieben vermutlich Wasserfilme bzw. Porenfüllungen der Restlösung in Vertiefungen auf der Oberfläche der  $CaCO_3$ -Ausfällung. Das hohe  $Mg/Ca$ -Verhältnis induziert durch PCP und die langsame Entgasung begünstigten vermutlich die Aragonit Bildung auf der Oberfläche der Probe.

Elementverteilungsmuster zeigen einen Calcit-Kristall in Probe Erz11 mit einem konzentrischen Zonierungsmuster (Abb. 9). Wie in dem vorherigen Kapitel bereits diskutiert ergab eine Serienmessung dieser Probe (Abb. 9), dass die Sr- und Mg- Konzentrationen tendenziell in Richtung des Aragonits zunehmen. Die Mg-Konzentration ist in der weißlich gefärbten Zonierung, kurz vor dem Übergang zu Aragonit, am höchsten (1,16 Gew. %) und im Aragonit nicht mehr messbar (d.h. unter der Nachweisgrenze). Der Sr-Gehalt ist im Aragonit dagegen am höchsten (813 mg/kg). Das bestätigt, dass das  $Mg/Ca$ -Verhältnis des Wassers im Becken zugenommen hat bis zu dem Stadium, in welchem die Calcit-Bildung durch Mg-Ionen an der Oberfläche blockiert wurde, und sich folglich Aragonit bilden konnte. Die vergleichsweise geringen SI Werte ( $<1$ ), das hohe  $Mg/Ca$ -Verhältnisse (Mavromatis et al. 2013) und der  $\Delta^{26}Mg_{Fest-Lösung}$  Wert (-2,89 ‰; DSM3) sind Indizien für etwas geringere Ausfällungsraten von Calcit im Vergleich zu den Gruppe 1 Ausfällungen. Wie zuvor schon erwähnt weist auch die geringere Anreicherung von  $\delta^{13}C_{Fest}$  (1,24 ‰ VPDB) und  $\delta^{13}C_{Lösung}$  (-2,24 ‰ VPDB) auf geringere Ausfällungsraten hin als für die Ausfällungen der Gruppe 1.

Weiteres ist in der Abbildung 9 (rote Markierung) zu erkennen, dass das weiße konzentrische Zonierungsmuster im Calcit zum Teil bereits von Aragonit durchwachsen wurde. Dies lässt vermuten, dass das  $Mg/Ca$ -Verhältnis einen Wert erreichte, bei dem Calcit wieder angefangen hat sich aufzulösen. Dieser Prozess könnte auch die ungewöhnlich hohen  $D_{Sr}$ - Werte erklären sowie auch die ähnlichen  $\delta^{18}O$ - Werte für Calcit und Aragonit (Aspekte weiterführender Untersuchungen). Huang (2020), führte anhand von  $^{43}Ca$  Festkörper-NMR-Daten eine Studie durch, um die Umwandlung von Calcit zu Aragonit zu untersuchen. Er fand heraus, dass die

Mg-Ionen, die nicht in die Aragonit-Struktur eingebaut werden, aber sehr wohl in die Calcit-Struktur, die Auflösung von Calcit fördern können. Dies würde das randliche Überwachsen/Auflösen des Calcites in Abb.9 erklären, da hier der Mg-Gehalt am höchsten ist. Weiteres spielen für diesen Prozess die Morphologie von Aragonit eine wichtige Rolle. Um den in dieser Studie postulierten Prozess der ungewöhnlichen Umwandlung von Calcit zu Aragonit zu bestätigen, müssten weiterführende Untersuchungen durchgeführt werden.

Die Auflösung von Calcit und die Zufuhr von frischem Bergwasser (saisonal variabel) würden wiederum zu einem leichten Anstieg der Ca-Konzentration in der Lösung führen und dadurch eine Abnahme des Mg/Ca-Verhältnisses in der Lösung bewirken können. Die Abnahme des Mg/Ca-Verhältnisses und die Zunahme der Ca-Konzentration in der Lösung würde dann grundsätzlich wieder die Calcit Bildung begünstigen können. Für eine zyklische saisonal oder episodisch zyklische Sequenz von Calcit – Aragonit – Calcit wäre aber insbesondere die erneute Zufuhr von „frischem“ Bergwasser notwendig. Die Abbildung 24 gibt einen graphischen Überblick über die Bildung von Calcit und Aragonit in der  $CaCO_3$ -Ausfällung Erz11.

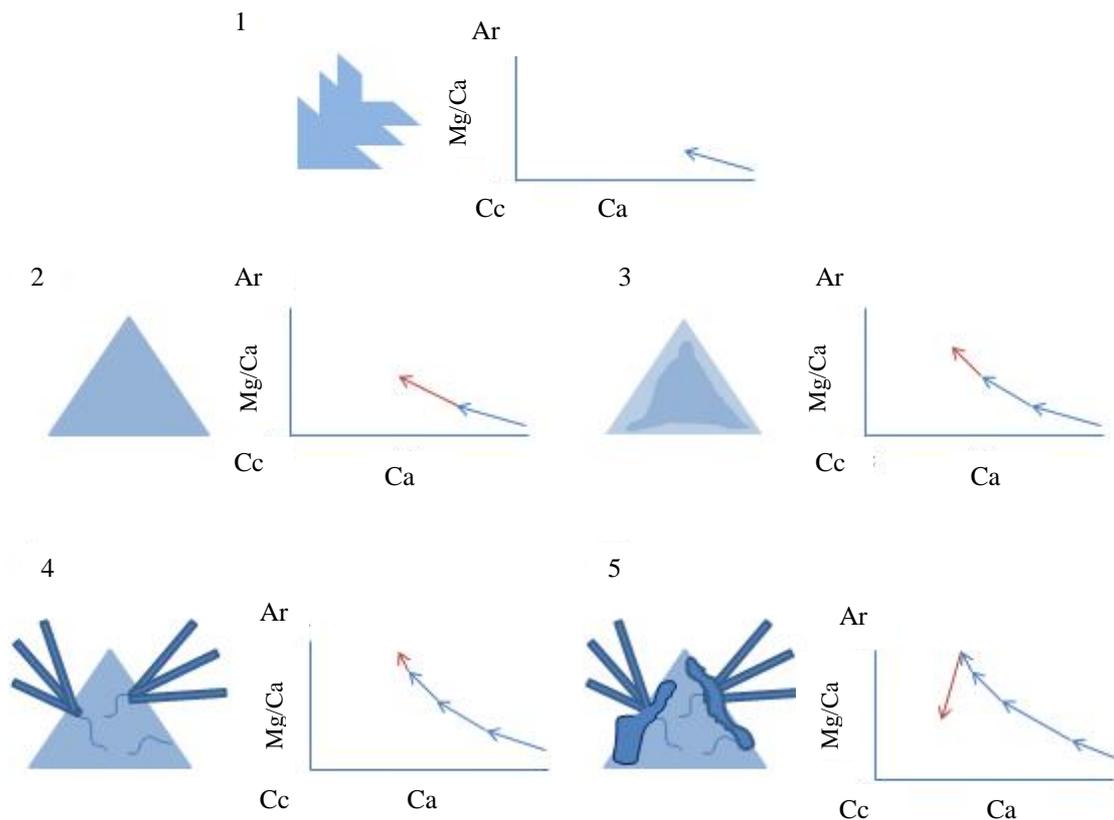


Abbildung 24: Konzeptionelles Model der Aragonit (Ar) und Calcit (Cc) Bildungen der  $CaCO_3$ -Ausfällung Erz11 aufgrund sich ändernde Mg/Ca-Verhältnisse der Ausfällungslösung. Die Pfeile zeigen die zunahme des Mg/Ca-Verhältnisses. Durch die Zunahme des Verhältnisses und Abnahme der Entgasungsraten ändert sich zuerst die Calcitbildung von dendritisch zu prismatic-trigonal bis es zu einem Punkt kommt (Bild 3) wo kein Calcit mehr gebildet werden kann und Aragonit entsteht. In Bild 5 überwächst der Aragonit den Calcit wodurch Calcit gelöst wird. Aus diesem Grund und aufgrund der Zufuhr von frischem Bergwassers sink das Mg/Ca-Verhältnis wodurch es wieder zu Calcitbildung kommen kann.

**Stufe 1:** Bildung von dendritischen Calciten aus an diesem Mineral übersättigten Wässern induziert über  $CO_2$  Entgasung.

**Stufe 2:** Durch die vorangehende Bildung von Calcit steigt das Mg/Ca- und das Sr/Ca-Verhältnis in der Fällungslösung an. Es kommt zur Bildung von prismatic-trigonalen Calciten.

**Stufe 3:** Folglich nehmen Mg- und Sr- Konzentration im sich bildenden Calcit fortlaufend zu und es bilden sich Elementzonierungen im prismatic-trigonalen Calcit-Kristall aus.

**Stufe 4:** Das Mg/Ca-Verhältnis des Wassers steigt durch die vorhergehende Calcitbildung weiter an. Die  $CO_2$  Entgasung verlangsamt sich und die Übersättigungen und

Abscheidungsraten werden geringer. An den Schwachstellen der Calcite (Spalten) kommt es räumlich bevorzugt zur Aragonit Bildung.

**Stufe 5:** Die Aragonit Bildung dominiert. Aufgrund des hohen Mg/Ca-Verhältnisses des Wassers kommt es zu Auflösungserscheinungen an Calcit-Kristallen.

In weiterer Folge wird durch das Auflösen von Calcit und insbesondere der vermutlich saisonal variablen bedingten Zufuhr von Bergwasser das Mg/Ca-Verhältnis verringert und das Calcitwachstum wieder gefördert; der saisonale/episodische Zyklus schließt sich.

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Studie beschäftigt sich mit der mikrostrukturellen-mineralogischen Entwicklung, sowie mit Element-Isotopenverteilungen von  $CaCO_3$ -Ausfällungen aus geogenem Bergwasser, um ein besseres Verständnis der verschiedenen Reaktionskinetiken und -mechanismen zu erhalten. Hierfür wurden Präzipitate und dazugehörige Lösungen in einer aktiven Höhle (Versuchstollen) am Standort Erzberg untersucht. Alle untersuchten Feststoffe aus dem Versuchstollen wiesen eine Dominanz an Niedrig-Mg-Calcit auf, wobei einige Feststoffe auch einen signifikanten bis dominanten Anteil an Aragonit beinhalteten. Ein Vergleich der isotopen- und geochemischen Analysen der Wässer mit der Petrographie und Mineralogie der daraus ausgeschiedenen Präzipitate ergab folgende Erkenntnisse:

Eine kühle meteorische Wasserinfiltration und zusätzliche Sulfidoxidation stellen den wichtigsten hydrochemischen Reaktionsmechanismus der effizienten (Ca, Mg und Fe) Karbonat-Wirtsgesteinsauflösung und der diesbezüglich generierten Element-Mobilisierung dar. Dies wird durch die chemische Zusammensetzung und die Isotopenzusammensetzung ( $\delta^2H$  (VSMOW) = -76,7 bis -73,6 ‰,  $\delta^{18}O$  (VSMOW) = -10,70 bis -11,20 ‰,  $^{87}Sr/^{86}Sr$  = 0,71259 bis 0,73530) der gemessenen Lösungen bestätigt. Die Sauerstoffisotopenfraktionierung zwischen ausgefällten  $CaCO_3$ -Polymorphen und Wasser registriert während der Ausfällung von  $CaCO_3$  eine nahezu konstante Temperatur von 5 bis 6 °C, was die alpine Hochgebirgssituation und moderate Belüftung in diesem historischen Tunnelsystem widerspiegelt. Die sehr ähnlichen radiogenen  $^{87}Sr/^{86}Sr$ -Verhältnisse der Wasserproben (0,71419 – 0,71616) und der  $CaCO_3$ -Ausfällungen (0,71417 - 0,71631) vermitteln, dass die Sr-Gehalte im Feststoff in ihrer Entstehung den zugehörigen Wässern zugeordnet werden können. Die sehr *leichten*  $\delta^{26}Mg$ - Werte in den Feststoffen (-4,2 bis -3,3

‰; DSM3) lassen auf eine Anreicherung von  $^{26}\text{Mg}$ - gegenüber  $^{25}\text{Mg}$ - Isotopen im Wasser über sekundäre Karbonat-Ausfällungen schließen. Das anfängliche Mg/Ca-Verhältnis der wässrigen Lösungen wird von der lokalen Geologie (z.B. Mg-reicher Ankerit) kontrolliert, wodurch es zur initialen Bildung von dendritischen Calcit-Kristallen bei hohen SI ( $>1$ ) und hohem  $\text{pCO}_2$ - Werten kommt. Die Entgasung von  $\text{CO}_2$  führt zu *schwereren* (angereicherten)  $\delta^{13}\text{C}$ - Werte des DIC im Wasser und im Feststoff. Des Weiteren weist auch die Fraktionierung der stabilen Kohlenstoffisotope zwischen dem Präzipitat und dem DIC mit  $3\text{‰} \leq \Delta^{13}\text{C}_{\text{Fest-Lösung}} \leq 6\text{‰}$  darauf hin, dass die  $\text{CO}_2$ -Entgasung aus den Wässern mit relativ hohem  $\text{pCO}_2$  der treibende Faktor für die Ausfällungen von  $\text{CaCO}_3$  ist. Aufgrund der vorhergegangenen  $\text{CaCO}_3$ -Ausfällung (PCP) steigt das Mg/Ca-Verhältnis sukzessiv weiter an, wodurch zuerst noch Calcite mit typischem prismatisch-trigonalem Habitus gebildet werden. Durch den weiteren Anstieg des molaren Verhältnisses ( $>1$ ) nehmen auch die Mg- und Sr-Ionenkonzentrationen im Niedrig-Mg-Calcit als auch in der ausfallenden wässrigen Lösung zu, bevor es dann zur Aragonit-Bildung bei geringeren  $\text{pCO}_2$ - Werten und  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentrationen kommt. Dies bestätigt, dass Aragonit-Ausfällungen dort entstehen, wo das Calcit-Wachstum durch einen hohen Mg-Gehalt in der wässrigen Lösung gehemmt wird (Hill und Forti 1997). Geringe  $\Delta^{26}\text{Mg}_{\text{Fest-Lösung}}$  Werte ( $-2,89\text{‰}$ ; DSM3) als auch vergleichsweise *leichte*  $\delta^{13}\text{C}$ - Werte des DIC ( $-2,24\text{‰}$ ; VPDB) und im Feststoff ( $1,24\text{‰}$ ; VPDB) lassen auf etwas geringere Ausfällungsraten zu diesem Stadium schließen. In der vorliegenden Sequenz finden sich deutliche Hinweise, dass Niedrig-Mg-Calcit bei hohen Mg/Ca-Verhältnisse aufgelöst werden kann, um als Aragonit zu kristallisieren, was ein selten dokumentiertes Phänomen darstellt.

Die Öffnung von Brüchen und Störungszonen, als Ergebnis von tektonischen oder gravitativen Massenbewegungen stellt die (vadosen) Wasserströmungswege in dem zerklüfteten Grundwasserleiter bereit, wodurch die Ausfällung von  $\text{CaCO}_3$  in den neu entstandenen Hohlräumen möglich wird. Offene Klüfte implizieren eine frische chemische Reaktionsoberfläche bzw. –raum der Karbonate des Wirtsgesteins, wodurch Komponenten gelöst werden können und so für die Calcit-Bildung bereitstehen. Zum anderen kann durch diesen Entspannungsprozeß im Kluftaquifer eine bevorzugte Entgasung von  $\text{CO}_2$  induziert werden. Dies lässt darauf schließen, dass die geochemischen Signaturen und Altersbestimmungen von sekundären Karbonatbildungen in derartigen Systemen durchaus für die Rekonstruktion der Bildungsbedingungen relevant sein können und somit als tektonischer Event Proxy verwendet werden können.

## Literaturverzeichnis

Addadi L., Raz S. and Weiner S. (2003) Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles in biomineralization. *Adv. Mater.* 15, 959-970.

Aizenberg J., Lambert G., Weiner S. and Addadi L. (2002) Factors Involved in the Formation of Amorphous and Crystalline Calcium Carbonate: A Study of an Ascidian Skeleton. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 32-39.

Angel F. (1939) Unser Erzberg. *Mitt. Naturw. Ver. Steiermark*, 75, 227–321.

Arienzo M. M., Mehterian S., Swart P. K., Broad K., Kakuk B., (2019) Dripwater and Calcite Geochemistry Variations in a Monitored Bahamas Cave. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 20, 4306-4318.

Astilleros J. M., Fernández-Díaz L. and Putnis A. (2010) The role of magnesium in the growth of calcite: An AFM study. *Chemical Geology* 271, 52-58.

Auer I., Böhm R., Jurkovic A., Lipa W., Orlik A., Potzmann R., Schöner W., Ungersböck M., Matulla C., Briffa K., Jones P., Efthymiadis D., Brunetti M., Nanni T., Maugeri M., Mercalli L., Mestre O., Moisselin J., Bergert M., Müller-Westermeier G., Kveton V., Bochnicek O., Stastny P., Lapin M., Szalai S., Szentimrey T., Cegnar T., Dolinar M., Gajic-Capka M., Zaninovic K., Majstorovic Z., Nieplova E., (2007) HISTALP—historical instrumental climatological surface time series of the Greater Alpine Region. *International Journal of Climatology: A Journal of the Royal Meteorological Society* 27 (1), 17–46.

Baldermann A., Bernasconi S. M., Dietzel M, Grengg C., Hippler D., Kluge T., Leis A., Lin K., Mittermayr F., Wang X., Zünterl A., Boch R., (2020) Fracture dolomite as continental palaeo-environmental archive (TU Graz, submitted).

Beck J. W., Edwards R. L., Ito E., Taylor F. W., Recy J., Rougerie F., Joannot P. and Henin C. (1992) Sea-surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios. *Science* 257, 644-647.

Belocky R. (1992) Regional vergleichende Untersuchung lagerstättenbildender Fluide in den Ostalpen als Hinweis auf eine mögliche metamorphe Ableitung. PhD Thesis Univ. Braunschweig, 1–103.

- Beniash E., Aizenberg J., Addadi L. and Weiner S. (1997) Amorphous calcium carbonate transforms into calcite during sea urchin larval spicule growth. *Proc. R. Soc. Lond. B* 264, 461-465.
- Bentov S., and Erez J. (2005) Impact of biomineralisation processes on the Mg content of foraminiferal shells: A biological perspective. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 7, 1-11.
- Benzerara K., Menguy N., Lopez-Garcia P., Yoon T.-H., Kazmierczak J., Tyliczszak T., Guyot F., Brown Jr. G.E. (2006) Nanoscale detection of organic signatures in carbonate microbialites. *PNAS* 103, 9440–9445.
- Beran A. and Thalmann F. (1977) Feinkörnige gebänderte Siderite im Spateisensteinbergbau Radmer-Buchegg. *Österr. Akad. Wiss. Math.-Naturwiss. Kl.*, 4, 57–62.
- Berner R. A. (1975) The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39, 489-504.
- Bischoff J. L., Fitzpatrick J.A. and Rosenbauer R. J. (1993) The solubility and stabilization of ikaite ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) from 0° to 25°C: Environmental and Paleoclimatic Implications for Thinolite Tufa. *J. Geol.* 101, 21–33.
- Bleuzen A., Pittet P. A.; Helm L.; Merbach A. E. (1997) Water exchange on magnesium (II) in aqueous solution: a variable temperature and pressure  $^{17}\text{O}$  NMR study. *High Pressure NMR Kinetics*, Part 83, Volume 34, 765-773.
- Boch R., Wang X., Kluge T., Leis A., Lin K., Pluch H., Mittermayr F., Baldermann A., Böttcher M. E. and Dietzel M. (2019) Aragonite-calcite veins of the ‘Erzberg’ iron ore deposit (Austria): Environmental implications from young fractures. *Sedimentology* 66, 604–635.
- Böttcher M. E., Dietzel M., (2010) Metal-ion partitioning during low-temperature precipitation and dissolution of anhydrous carbonates and sulphates. *European Mineralogical Union Notes in Mineralogy* 10(1), 139-187.
- Böhm F., Joachimski M. M., Dullo W. C., Eisenhauer A., Lehnert H., Reitner J. and Worheide G. (2000) Oxygen isotope fractionation in marine aragonite of coralline sponges. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 1695–1703.
- Buckley H.E., (1951) *Crystal Growth*. John Wiley and Sons Inc., London, 359 pp.

- Busenberg E. and Plummer L. N. (1989) Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25°C and 1 atm total pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1189-1208.
- Cabrol P., (1978) Contribution à l'étude du concrétionnement carbonaté des grottes du Sud de la France, morphologie, génèse, diagénèse. *Mémoires Recherches Géologie Hydrogéologie* Vol. 12. University of Montpellier (275 pp.).
- Casella L.A., Griesshaber E., Yin X., Ziegler A., Mavromatis V., Müller D., Ritter A., Hippler D., Harper E., Dietzel M., Immenhauser A., Schöne B., Angiolini L., Schmahl W., (2017) Experimental diagenesis: insights into aragonite to calcite transformation of *Arctica islandica* shells by hydrothermal treatment. *Biogeosciences* 14 (6), 1461–1492.
- Coplen T.B., (2007) Calibration of the calcite–water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71 (16), 3948–3957.
- Craig H., (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* (New York, N.Y.) 133 (3465), 1702–1703.
- Curl R.L., (1962) The aragonite-calcite problem. *National Speleological Society Bulletin* 24, 57–73.
- Dandurand J. L. Gout R.; Hoefs J., Menschel G., Schott J., Usdowski E., (2019) Kinetically controlled variations of major components and carbon and oxygen isotopes in a calcite-precipitating spring. *Chemical Geology*. ISSN 0009-2541. V. 36(3-4); 299-315.
- Dansgaard W., (1964) Stable isotopes in precipitation. *Tellus* 16 (4), 436–468.
- De Choudens-Sanchez V. and Gonzalez L. A. (2009) Calcite and aragonite precipitation under controlled instantaneous supersaturation: elucidating the role of CaCO<sub>3</sub> saturation state and Mg/Ca ratio on calcium carbonate polymorphism. *J. Sediment. Res.* 79, 363-376.
- Deines P., Langmuir D. and Harmon R.S., (1974) Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 1147–1164.
- Dietzel M. (2011) Carbonates. In *Encyclopedia of Geobiology* (eds. J. Reitner and V. Thiel). Springer, Berlin, 261-266.

- Dietzel M., Gussone N. and Eisenhauer A. (2004) Co-precipitation of  $\text{Sr}^{2+}$  and  $\text{Ba}^{2+}$  with aragonite by membrane diffusion of  $\text{CO}_2$  between 10 and 50°C. *Chem. Geol.* 203, 139-151.
- Doherty R.D. (1980) Dendritic growth, in Pamplin. B.R., ed., *Crystal Growth*, 2nd ed., New York, Pergamon, 485-520.
- Dupraz C., Reid R.P., Braissant O., Decho A.W., Norman R.S., Visscher P.T. (2009) Processes of carbonate precipitation in modern microbial mats. *Earth Sci. Rev.*, 96, 141-162.
- Eichinger S., Boch R., Leis A., Koraimann G., Grengg C., Domberger G., Nachtnebel M., Schwab C., Dietzel M., (2020) Scale deposits in tunnel drainage systems – A study on fabrics and formation mechanisms. PMID: 32088488. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.137140.
- Elderfield H. and Ganssen G. (2000) Past temperature and  $\delta^{18}\text{O}$  of surface ocean waters inferred from foraminiferal Mg/Ca ratios. *Nature* 405, 442-445.
- Fairchild I.J., Smith C.L., Baker A., Fuller L., Spötl C., Matthey D., McDermott F. and Facility E.I.M., (2006) Modification and preservation of environmental signals in speleothems. *Earth-Sci. Rev.*, 75, 105–153.
- Fantle and DePaolo (2006) Sr isotopes and pore fluid chemistry in carbonate sediment of the Ontong Java Plateau: Calcite recrystallization rates and evidence for a rapid rise in seawater Mg over the last 10 million years. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3883-3904.
- Fernández-Díaz L., Putnis A., Prieto M. and Putnis C. V. (1996) The role of magnesium in the crystallization of calcite and aragonite in a porous medium. *Journal of Sedimentary Research* 66, 482–491.
- Farkas J., Buhl D., Blenkinsop J. and Veizer J. (2007) Evolution of the oceanic calcium cycle during the late Mesozoic: evidence from  $\text{d}^{44}/^{40}\text{Ca}$  of marine skeletal carbonates. *Earth Planet. Sci. Lett.* 253, 96–111.
- Flügel E. (2010) *Microfacies of Carbonate Rock — Analysis, Interpretation and Application*, 2nd ed. Springer-Verlag, Heidelberg, 984 pp.
- Foster G. L., Lear C. H. and Rae J. W. B. (2012) The evolution of  $\text{pCO}_2$ , ice volume and climate during the middle Miocene. *Earth Planet. Sci. Lett.* 341, 243–254.
- Frisia S., (2015) Microstratigraphic logging of calcite fabrics in speleothems as tool for palaeoclimate studies. *International Journal of Speleology* 44(1), 1-16.

- Frisia S. & Borsato A., (2010) Developments in Sedimentology: Chapter 6 Karst. 61: 269-318.
- Frisia S., Borsato A., Fairchild I., Dermott F., (2000) Calcite fabrics, growth mechanisms, and environments of formation in speleothems from the Italian Alps and southwestern Ireland. *Journal of Sedimentary Research* 70(5), 1183-1196.
- Frisia S., Borsato A., Fairchild I.J., McDermott F. and Selmo E.M., (2002) Aragonite-calcite relationships in speleothems (Grotte De Clamouse, France): environment, fabrics, and carbonate geochemistry. *J. Sediment. Res.*, 72, 687-699.
- Fyfe W. S. and Bischoff J. L. (1965) The calcite-aragonite problem in dolomitization and Limestone Diagenesis: A Symposium SEPM Spec. Pub. 13 (Pray LC, Murray RC (eds.) 13, 3-13.
- Gayathri S., Lakshminarayanan R., Morse D. E., Kini R. M., Valiyaveetil S. (2007) In vitro study of magnesium-calcite biomineralization in the skeletal materials of the seastar *Pisaster giganteus*. *Chem. Eur. J.* 13, 3262-3268.
- Goetschl K. E., Purgstaller B., Dietzel M., Mavromatis V. (2019) Effect of sulfate on magnesium incorporation in low-magnesium calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 265 (2019), 505-519.
- Goldsmith J., R., Graf D., L., Heard H., C. (1961) Lattice constants of the calcium magnesium carbonates. *The American Mineralogist* 46, 453-459.
- Griesshaber E., Kelm K., Sehrbrock A., Mader W., Mutterlose J., Brand U. and Schmahl W. W. (2009) Amorphous calcium carbonate in the shell material of the brachiopod *Megerlia truncata*. *European Journal of Mineralogy*, 21, 715-723.
- Grossman E. L., Ku T. (1986) Oxygen and Carbon Isotope fractionation in biogenic aragonite: temperature effects. *Chemical Geology: Isotope Geoscience section*, Volume 59, 59-74.
- Gussone N.; Eisenhauer A., Tiedemann R., Haug G. H., Heuser A., Bock B., Nägler T. F. and Müller A. (2004) Reconstruction of Caribbean Sea surface temperature and salinity fluctuations in response to the Pliocene closure of the Central American Gateway and radiative forcing, using  $\delta^{44}/^{40}\text{Ca}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  and Mg/Ca ratios. *Earth and Planetary Science Letters* 227, 201-214.

- Hager B., Foelsche U., (2015) Stable isotope composition of precipitation in Austria. *Austrian Journal of Earth Sciences* 108 (2), 2-13.
- Han S. Y., Hadiko G., Fuji M. and Takahashi M. (2006) Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH. *Journal of Crystal Growth* 289, 269-274.
- Hatle E. (1892) Fünfter Beitrag zur mineralogischen Topographie der Steiermark. *Mitt. Naturw. Ver. Steiermark*, 28, 294–308.
- House W. A., Howson M. R. and Pethybridge A. D. (1988) Crystallisation kinetics of calcite in the presence of magnesium ions. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* F 84, 2723–2734.
- Hill C.A., Forti P., (1997) *Cave Minerals of the World*. National Speleological Society Inc., Huntsville, Alabama, 463 pp.
- Hill G.J., Wanklyn B.M., (1968) Fluxed-melt growth of nickel oxide crystals and their electrical properties. *Journal of Crystal Growth* 3, 475–479.
- Hippler D.; Eisenhauer A. and Nägler T. F. (2006) Tropical Atlantic SST history inferred from Ca isotope thermometry over the last 140ka. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 90-100.
- Hoefs J. (2015) *Stable Isotope Geochemistry* (seventh ed.), Springer-Verlag, Berlin Heidelberg (2015), 389 pp.
- Huang Y., Mou Y., Tsai T., Wu Y. J., Lee H. K., Huang S. J., Chan J.C.C., (2020) Calcium-43 NMR Studies of Polymorphic Transition of Calcite to Aragonite. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 14295-14301.
- Immenhauser A., Buhl D., Richter D., Niedermayr A., Riechelmann D., Dietzel M., Schulte U., (2010) Magnesium-isotope fractionation during low-Mg calcite precipitation in a limestone cave – field study and experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4346–4364.
- Jacob D. E., Wirth R., Soldati A. L., Wehrmeister U. and Schreiber A. (2011) Amorphous calcium carbonate in the shells of adult Unionoida. *J. Struct. Biol.* 173, 241–249.
- Jones B. (2017) Review of calcium carbonate polymorph precipitation in spring systems. *Sed. Geol.*, 353, 64 –75.

- Jones B. and Peng X. (2012) Amorphous calcium carbonate associated with biofilms in hot spring deposits. *Sedimentary Geology* 269-270, 58-68.
- Young E. D., Galy A. and Nagahara H. (2002) Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66, 1095–1104.
- Kampschulte A. and Strauss H. (2004) The sulfur isotopic evolution of Phanerozoic seawater based on the analysis of structurally substituted sulfate in carbonates. *Chemical Geology* 204, 255-286.
- Khairoun I., Magne D., Gauthier O., Bouler J. M., Aguado E., Daculsi G., Weiss P. J. (2002) In vitro characterization and in vivo properties of a carbonated apatite bone cement. *Biomed. Mat. Res.* 2002, 60, 633-642.
- Keezer R.C., Griffiths C.H., Vernon J.P., (1968) Crystal-growth phenomena in the selenium-tellurium system. *Journal of Crystal Growth* 3-4, 755–760.
- KERN R., (1961) Sur la formation des macles de croissance: *Societe` Francaise de Mineralogie et Cristallographie, Bulletin*, v. 84, 292–311.
- KERN R., (1996) Twinning, topotaxy and epitaxy: an introduction, in Scandale, E., and Baronnet, A., eds., *Crystal Growth in Earth Sciences, Lecture Notes: EDISU, Torino, Italy*, 199–153.
- Kim S.T., O'Neil J.R., (1997) Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61 (16), 3461–3475.
- Kitano Y. and Hood D. W. (1965) The influence of organic material on the polymorphic crystallization of calcium carbonate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 29, 29-41.
- Kralj D. and Brecevic L. (1995) Dissolution kinetics and solubility of calcium carbonate monohydrate. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 96, 287-293.
- Lakshatanov L. Z. and Stipp S. L. S. (2007) Experimental study of Nickel (II) Interaction with Calcite: Adsorption and Coprecipitation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3686-3697.

- Lambert W. J., & Aharon P. (2011) Controls on dissolved inorganic carbon and  $\delta^{13}\text{C}$  in cave waters from De Soto Caverns: Implications for speleothem  $\delta^{13}\text{C}$  assessments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(3), 753–768. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.11.006>.
- Lea D. W. and Boyle E. A. (1989) Barium content of benthic foraminifera controlled by bottom water composition. *Nature* 338, 751-753.
- Li W., Beard B.L., Li C., Xu H., Johnson C.M., (2015) Experimental calibration of Mg isotope fractionation between dolomite and aqueous solution and its geological implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 157, 164–181.
- Li W., Chakraborty S., Beard B.L., Romanek C.S., Johnson C.M., (2012) Magnesium isotope fractionation during precipitation of inorganic calcite under laboratory conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 333–334, 304–316.
- Liebming A., Papesch W., Haberhauer G., Varmuza K., (2007) Multivariate models for the concentration of oxygen-18 in precipitation based on meteorological and geographical features. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 89 (1), 1–8.
- Lin Y.-P. and Singer P. C. (2009) Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  on the kinetics of calcite crystal growth. *J. Cryst. Growth* 312, 136–140.
- Lippmann F. (1973) *Sedimentary carbonate minerals*. Springer, Berlin, 229 pp.
- Lorens R. B. (1981) Sr, Cd, Mn and Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 553–561.
- Mattey D., Lowry D., Duffet J., Fisher R., Hodge E., & Frisia S., (2008) A 53 year seasonally resolved oxygen and carbon isotope record from a modern Gibraltar speleothem: Reconstructed drip water and relationship to local precipitation. *Earth and Planetary Science Letters*, 269(1-2), 80–95. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2008.01.051>.
- Mattey D.P., Borsato A., Frisia S., Fairchild I.J., & Richter D.K., (2016) Carbondioxide, ground air and carbon cycling in Gibraltar karst. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 184, 88 – 113. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.041>.
- Mavromatis V., Gautier Q., Bosc O. and Schott J. (2013) Kinetics of Mg partition and Mg stable isotope fractionation during its incorporation in calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 114, 188-203.

- Mavromatis V., van Zuilen K., Purgstaller B., Baldermann A., Nägler T.F. and Dietzel M. (2016b) Barium isotope fractionation during witherite ( $\text{BaCO}_3$ ) dissolution, precipitation and at equilibrium. *Geochim. Cosmochim. Acta* 190, 72-84.
- Mavromatis V., Pearce C.R., Shirokova L.S., Bundelleva I.A., Pokrovsky O.S., Benezeth P., Oelkers E.H., (2012a) Magnesium isotope fractionation during hydrous magnesium carbonate precipitation with and without cyanobacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 76, 161–174.
- Mavromatis V., Schmidt M., Botz R., Comas-Bru L., Oelkers E.H., (2012b) Experimental quantification of the effect of Mg on calcite-aqueous fluid oxygen isotope fractionation. *Chem. Geol.* 310–311, 97–105.
- McDermott F. (2004) Palaeo-climate reconstruction from stable isotope variations in speleothems: a review. *Quaternary Sci. Rev.* 23, 901–908.
- Meixner H. (1970) Anschliffbeobachtungen zu verschiedenen Metasomatosen in österreichischen Lagerstätten karbonatischer Eisenerze. *Archiv für Lagerstätten in den Ostalpen* 10, 61–74.
- Mickler P. J., Banner J. L., Stern L., Asmerom Y., Edwards R. L., & Ito E. (2004) Stable isotope variations in modern tropical speleothems: Evaluating equilibrium vs. kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(21), 4381–4393. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.02.012>
- Morse J. W., Wang Q. and Tsio M. Y. (1997) Influences of temperature and Mg:Ca ratio on  $\text{CaCO}_3$  precipitation from seawater. *Geology* 25, 85-87.
- Morse J.W. and Mackenzie F.T. (1990) *Geochemistry of Sedimentary Carbonates*. *Developments in Sedimentology* 48, 707 pp.
- Morse J. W. and Bender M. L. (1990) Partition coefficients in calcite: Examination of factors influencing the validity of experimental results and their application to natural systems. *Chem. Geol.* 82, 265–277.
- Moseley G. E., Lawrence Edwards R., Wendt K. A., Cheng, H., Dublyansky, Y., Lu, Y., Boch R., Spötl C. (2016) Reconciliation of the Devils Hole climate record with orbital forcing. *Science* 351, 165-168.

- Mucci A. and Morse J. W. (1983) The incorporation of  $Mg^{2+}$  and  $Sr^{2+}$  into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 217–233.
- Murray J.W., (1954) The deposition of calcite and aragonite in caves. *Journal of Geology* 62, 481–492.
- Niedermayr A., Köhler S. J. and Dietzel M. (2013) Impacts of aqueous carbonate accumulation rate, magnesium and polyaspartic acid on calcium carbonate formation (6–40°C). *Chemical Geology* 340, 105–120.
- Nielsen A. E. (1984) Electrolyte crystal growth mechanisms. *Journal of Crystal Growth* 67, 289310.
- Noronha A. L., Johnson K. R., Southon J. R., Hu C., Ruan J., & McCabe-Glynn S. (2015) Radiocarbon evidence for decomposition of aged organic matter in the vadose zone as the main source of speleothem carbon. *Quaternary Science Reviews*, 127, 37–47.  
<https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.05.021>.
- Parkhurst D.L. and Appelo C.A.J. (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *US Geol. Surv. Tech. Methods*, 6, A43, 497.
- Partin J. W., Jenson J. W., Banner J. L., Quinn T. M., Taylor F. W., Sinclair D., et al. (2012) Relationship between modern rainfall variability, cave dripwater and stalagmite geochemistry in Guam, USA. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 13, 1525–2027.
- Pearce C.R., Saldi G.D., Schott J., Oelkers E.H., (2012) Isotopic fractionation during congruent dissolution, precipitation and at equilibrium: evidence from Mg iso-topes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 92, 170–183.
- Plummer L. N. and Busenberg E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in  $CO_2/H_2O$  solutions between 0 and 90°C, and an evaluation of the aqueous model for the system  $CaCO_3-CO_2-H_2O$ . *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1011–1040.
- Politi Y., Metzler R. A., Abrecht M., Gilbert B., Wilt F. H., Sagi I., Addadi L., Weiner S., Gilbert P. (2008) Transformation mechanism of amorphous calcium carbonate into calcite in the sea urchin larval spicule. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 105, 17362–17366.

- Prochaska W. (1997) Formation of different siderite provinces during the Alpine tectonometamorphic event in the Eastern Alps of Austria-In: Mineral Deposits Research and Exploration, 845–848.
- Prochaska W. (2012) Siderite and magnesite mineralizations in Palaeozoic strata of the Eastern Alps (Austria). *Journal of Alpine Geology*, 309–322.
- Prochaska W. (2016) Genetic concepts on the formation of the Austrian magnesite and siderite mineralizations in the Eastern Alps of Austria. *Geol Cro* 69, 31–38.
- Prokrovsky B. G., Mavromatis V. and Prokrovsky O. (2011) Co-variation of Mg and C isotopes in late Precambrian carbonates of the Siberian Platform: A new tool for tracing the change in weathering regime? *Chemical Geology* 290, 67-74.
- Purgstaller B. (2017) The Role of Amorphous Precursors on the Formation of Calcium Carbonate Minerals; Doctorial Thesis. 1-139.
- Purgstaller B., Dietzel M., Baldermann A. and Mavromatis V. (2017) Control of temperature and aqueous  $Mg^{2+}/Ca^{2+}$  ratio on the (trans-)formation of ikaite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 217, 128–143.
- Radha A.V., Navrotsky A., (2013) Thermodynamics of carbonates. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 77, 73–121.
- Reddy M. M and Wang K.K. (1980) Crystallization of calcium carbonate in the presence of metal ions: I. Inhibition by magnesium ion at pH 8.8 and 25 °C. *J. Cryst. Growth* 50 (2), 470–480.
- Reddy M. M. (1977) Crystallization of calcium carbonate in the presence of trace concentrations of phosphorus-containing anions: I. Inhibition by phosphate and glycerophosphate ions at pH 8.8 and 25 °C. *J. Cryst. Growth* 41 (2), 287–295.
- Riechelmann D. F. C.; Schröder-Ritzrau A.; Scholz D., Fohlmeister J., Spötl C.; Richter D. K. and Mangini A. (2011) Monitoring Bunker Cave (NW Germany): A prerequisite to interpret geochemical proxy data of speleothems from this site. *Journal of Hydrology* 409, 682-695.

- Riechelmann S., Schröder-Ritzrau A., Wassenburg J.A., Schreuer J., Richter D.K., Riechelmann D.F.C., Terente M., Constantin S., Mangini A. and Immenhauser A. (2014) Physicochemical characteristics of drip waters: influence on mineralogy and crystal morphology of recent cave carbonate precipitates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 145, 13–29.
- Rinder T., Dietzel M., Leis A., (2013) Calcium carbonate scaling under alkaline conditions—case studies and hydrochemical modelling. *Appl. Geochem.* 35, 132–141.
- Ripperdan R.L. (2001) Stratigraphic variation in marine carbonate carbon isotope ratios. *Rev. Mineral. Geochem.* 43, 637–662.
- Rodriguez-Navarro C., Benning L.G., (2013) Control of crystal nucleation and growth by additives. *Elements* 9 (3), 203–209.
- Rossi C. and Lozano R.P. (2016) Hydrochemical controls on aragonite versus calcite precipitation in cave dripwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 192, 70–96.
- Rowling J., (2004) Studies on aragonite and its occurrence in caves, including New South Wales caves. *Journal and Proceedings of the Royal Society of New South Wales* 137, 123–149.
- Saulnier S., Rollion-Bard C., Vigier N., Chaussidon M., (2012) Mg isotope fractionation during calcite precipitation: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 91. 75-91.
- Saratovin D.D., (1959) *Dendritic Crystallization*. Consultants Bureau, Inc., New York, pp. 20–70.
- Schmid S.M., Fügenschuh B., Kissling E. and Schuster R. (2004) Tectonic map and overall architecture of the Alpine orogen. *Eclogae Geol. Helv.*, 97, 93–117.
- Schmidt M., Hensen C., Moerz T., Mueller C., Grevemeyer I., Wallmann K., Mau S., Kaul N. (2005) Methane hydrate accumulation in "Mound 11" mud volcano, Costa Rica forearc. *Mar. Geol.* 216, 83-100.
- Schönlaub H. P., Flajs G. and Thalmann F. (1980) Conodontenstratigraphie am Steirischen Erzberg (Nördliche Grauwackenzone). *Jahrb. Geol. B.-A.* 123, 169–229.

- Schönlaub H.-P. (1982) Die Grauwackenzone in den Eisenerzer Alpen (Österreich). *Jahrb. Geol. B.-A.* 124, 361–423.
- Schoupe A. v. (1854) Geognostische Bemerkungen über den Erzberg bei Eisenerz. *Jahrbuch d. Geologischen Reichsanstalt* 5, 396–405.
- Schulz O., Vavtar F. and Dieber K. (1997) Die Siderit-Erzlagerstätte Steirischer Erzberg: Eine geowissenschaftliche Studie, mit wirtschaftlicher und geschichtlicher Betrachtung. *Arch. Lagerst. forsch. Geol. B.-A.* 20, 65–178.
- Sethmann I., Hinrichs R., Woerheide G. and Putnis A. (2006) Nano-cluster composite structure of calcitic sponge spicules—a case study of basic characteristics of biominerals. *J. Inorg. Biochem.* 100, 88–96.
- Sherwin C., & Baldini J. (2011) Cave air and hydrological controls on prior calcite precipitation and stalagmite growth rates: Implications for palaeoclimate reconstructions using speleothems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(14), 3915–3929. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.04.020>.
- Spötl C., Fohlmeister, J., Cheng, H. and Boch, R. (2016) Modern aragonite formation at near-freezing conditions in an alpine cave, Carnic Alps, Austria. *Chem. Geol.*, 435, 60–70.
- Spötl C., (2005) A robust and fast method of sampling and analysis of  $\delta^{13}\text{C}$  of dissolved inorganic carbon in groundwaters. *Isot. Environ. Health Stud.* 41, 217–221.
- Stammeirer J., Hippler, D., Nebel O., Leis A., Grengg C., Mittermayr F., Kasemann S. A., Dietzel M. (2018) Radiogenic Sr, stable C and O isotopes across Precambrian-Cambrian transition in marine carbonatic phosphorites of Malyi Karatau (Kazakhstan) - Implications for paleo-environmental change. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, Volume 20, Issue 1, 3–23.
- Tao J. H., Zhou D. M., Zhang Z. S., Xu X. R. and Tang R. K. (2009) Magnesium-aspartate-based crystallization switch inspired from shell molt of crustacean. *PNAS* 106, 22096-22101.
- Tang J., Dietzel M., Boehm F., Koehler S. J. and Eisenhauer A. (2008a)  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  and  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  fractionation during inorganic calcite formation: II. Ca isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3733-3745.

- Tang J., Dietzel M., Fernandez A., Tripathi A. K., Rosenheim B. E. (2014) Evaluation of kinetic effects on clumped isotope fractionation ( $\Delta 47$ ) during inorganic calcite precipitation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 134, 120-136.
- Tang J., Koehler S. J. and Dietzel M. (2008b)  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  and  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  fractionation during inorganic calcite formation: I. Sr incorporation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3718-3732.
- Tesoriero A. J. and Pankow J. F. (1996) Solid solution partitioning of  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 1053-63.
- Tremaine D. M., Froelich P. N., & Wang Y. (2011) Speleothem calcite farmed in situ: Modern calibration of  $\delta 18\text{O}$  and  $\delta 13\text{C}$  paleoclimate proxies in a continuously-monitored natural cave system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(17), 4929–4950.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.06.005>.
- Tripathi A. K., Hill P. S., Eagle R. A., Mosenfelder J. L., Tang J., Schauble E. A., Eiler J. M., Zeebe R. E., Uchikawa J., Coplen T. B., Ries J. B. and Henry D. (2015) Beyond temperature: Clumped isotope signatures in dissolved inorganic carbon species and the influence of solution chemistry on carbonate mineral composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* 166, 344–371.
- Umweltbundesamt (2020)  $\text{H}_2\text{O}$  Fachdatenbank. Available at:  
<https://wasser.umweltbundesamt.at/h2odb/> (last accessed May 2020).
- Vacek M. (1900) Skizze eines geologischen Profiles durch den steirischen Erzberg. *Jahrb. d. k. k. Geolog. Reichsanstalt* 50.
- Von Allmen K., Böttcher M.E., Samankassou E. and Nägler T. (2010) Barium isotope fractionation in the global barium cycle: first evidence from barium minerals and precipitation experiments. *Chem. Geol.*, 277, 70–77.
- Weiner S. and Dove P. M. (2003) An overview of biomineralization processes and the problem of the vital effect. In *Biomineralization* (eds. P. M. Dove, J. J. De Yoreo and S. Weiner). *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 54, 249-283.
- Weiner S. and Addadi L. (2011) Crystallization Pathways in Biomineralization. *Ann. Rev. Mat. Res.* 41, 21-2961.

Wisotzky F. (2011) *Angewandte Grundwasserchemie, Hydrogeologie und hydrogeochemische Modellierung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 473 Seiten.

Yan H., Shao D., Wang Y. H. and Sun L. G. (2013) Sr/Ca profile of long-lived *Tridacna gigas* bivalves from South China Sea: A new high-resolution SST proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 112, 52-65.

Zhang Y. and Dawe R. A. (2000) Influence of  $Mg^{2+}$  on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology. *Chem. Geol.* 163, 129-138.

Zünterl A., (2019); New insights to the formation of modern dolomite in a continental low temperatur environment – A case study from the Erzberg. Master Thesis, TU Graz, 64 Seiten.

## Anhang

Tabelle 17: ICP-OES Ergebnisse der Feststoffproben von Erz2 bis Erz11b. Die chemische Zusammensetzung der säurelöslichen Bestandteile der jeweiligen Feststoffe wurde mittels induktiv gekoppelter optischer Plasma-Emissionsspektroskopie (ICP-OES; Perkin Elmer Optima 8300) mit einer analytischen Unsicherheit von  $\pm 5\%$  durchgeführt. Für die Messung wurden 25 g der pulverisierten Probe mit 6 % iger suprapurer  $\text{HNO}_3$  aufgelöst und auf 50 ml aufgefüllt und über Nacht geschüttelt.

Proben Name	Einheit	Erz2	Erz3a	Erz3b	Erz3c	Erz5.1	Erz5.2a	Erz5.2b
Al	mg/kg	808	248	349	547	157	489	150
B	mg/kg	180	172	174	173	167	168	168
Ba	mg/kg	446	398	457	353	16	76	31
Ca	g/kg	400	386	376	380	367	334	371
Cr	ug/kg	13098	< 1	491	< 1	381	< 1	< 1
Cu	mg/kg	24	99	93	86	78	86	76
Fe	mg/kg	1999	36	47	106	9	359	11
K	mg/kg	5341	1386	1318	1068	1053	1326	984
Li	ug/kg	20610	5332	6601	4928	747	1016	714
Mg	mg/kg	15328	523	594	1294	5273	4686	3872
Mn	mg/kg	379	5	14	11	1	337	3
Na	mg/kg	1587	887	805	779	775	728	697
Ni	ug/kg	1229	< 5	1602	1228	1664	397	189
Si	mg/kg	2979	1740	1679	1805	1549	2350	1586
Sr	mg/kg	6734	2159	3227	1980	79	355	303
Zn	mg/kg	45	7	6	5	19	8	10
S	mg/kg	1398	92	178	150	1131	394	806

Proben Name	Einheit	Erz6b	Erz6c	Erz7	Erz8.1a	Erz8.1b	Erz9.1a
Al	mg/kg	160	94	98	169	103	141
B	mg/kg	147	12	11	10	9	11
Ba	mg/kg	18	18	12	15	14	9
Ca	g/kg	366	408	384	386	381	400
Cr	ug/kg	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1
Cu	mg/kg	66	50	51	55	42	50
Fe	mg/kg	1155	61	48	2465	400	38
K	mg/kg	915	925	865	817	856	807
Li	ug/kg	748	664	558	754	676	750
Mg	mg/kg	5873	6125	5068	5775	5410	6808
Mn	mg/kg	133	8	7	311	50	53
Na	mg/kg	654	514	524	471	455	524
Ni	ug/kg	1329	1305	1637	2213	1687	< 5
Si	mg/kg	1455	70	51	161	58	98
Sr	mg/kg	88	90	99	234	291	98
Zn	mg/kg	8	9	15	24	7	17
S	mg/kg	1135	1227	1346	1048	698	1664

Proben Name	Einheit	Erz9.1b	Erz9.2	Erz11a	Erz11b
Al	mg/kg	212	72	123	105
B	mg/kg	2	2	10	9
Ba	mg/kg	11	5	68	65
Ca	g/kg	375	426	398	398
Cr	ug/kg	1354	2316	< 1	< 1
Cu	mg/kg	17	18	51	51
Fe	mg/kg	367	162	29	12
K	mg/kg	1693	1158	675	783
Li	ug/kg	944	709	321	214
Mg	mg/kg	6086	7404	1625	183
Mn	mg/kg	52	19	15	3
Na	mg/kg	433	313	435	460
Ni	ug/kg	1121	3578	720	1259
Si	mg/kg	451	11	45	40
Sr	mg/kg	84	166	357	357
Zn	mg/kg	18	5	36	5
S	mg/kg	1428	801	155	141

Tabelle 18: XRD und Sr-Isotopen Ergebnisse der Feststoffe.

Feststoffe	XRD				$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
	Calcit [Gew. %]	Aragonit [Gew. %]	Detr. [Gew. %]	MgCO <sub>3</sub> [mol %]	
Erz2	83,9	12,8		0,3	0,70884
Erz3a	100				0,70888
Erz3b	100				
Erz3c	100				
Erz5.1	99,1	0,2	0,7	1,82	0,71500
Erz5.2a	79,7	19,2	1,1	1,79	
Erz5.2b	70,5	27,6	1,9	1,37	0,71501
Erz6a	99,4		0,6	2,2	
Erz6b	99,3		0,7	2,73	
Erz6c	99,4		0,6	2,2	0,71505
Erz7	96,9	1,6	0,5	2,36	0,71477
Erz8.1a	81,5	16,7	1,3	1,81	0,71452
Erz8.1b	71,7	27,8	0,5	2,44	
Erz9.1a	99,3		0,7	1,42	0,71417
Erz9.1b	98,9	0,7	0,4	1,98	
Erz9.2	92,5	6,9	0,5	2,86	
Erz11a	21,4	78,6		3,48	
Erz11b	4,3	95,7		2,13	0,71631

Tabelle 19: Ergebnisse der Kohlenstoff-und Sauerstoff- Isotopen der Feststoffe.

Feststoffe	$\delta^{13}\text{C}$		$\delta^{18}\text{O}$	
	[‰, VPDB]	±SD	[‰, VPDB]	±SD
Erz5.1				
Erz5.2a	4,21	0,03	-8,09	0,03
Erz5.2b	3,82	0,01	-7,40	0,04
Erz8.1a	3,86	0,01	-7,43	0,02
Erz8.1b	4,27	0,01	-7,24	0,04
Erz11a	1,23	0,02	-7,52	0,03
Erz11b	1,25	0,01	-7,56	0,03

Tabelle 20: Mg-Isotopen Ergebnisse der Feststoffe.

Feststoffe	$\delta^{25}\text{Mg}$		$\delta^{26}\text{Mg}$	
	[‰, DSM3]	$\pm 2\text{SD}$	[‰, DSM3]	$\pm 2\text{SD}$
Erz3c	-0,90	0,11	-1,74	0,08
Erz5.1	-1,82	0,18	-3,38	0,15
Erz5.2a	-2,17	0,03	-4,11	0,06
Erz5.2b	-1,91	0,08	-3,75	0,13
Erz6a	-1,88	0,06	-3,59	0,11
Erz6b	-1,87	0,12	-3,59	0,00
Erz6c	-1,91	0,05	-3,77	0,13
Erz8.1a	-1,88	0,14	-3,43	0,22
Erz8.1b	-1,76	0,04	-3,37	0,10
Erz9.1a	-1,82	0,08	-3,53	0,16
Erz9.1b	-1,95	0,14	-3,73	0,11
Erz9.2	-2,30	0,12	-4,25	0,09
Erz11a	-2,00	0,03	-3,71	0,07

Tabelle 21: ICP-OES Ergebnisse und Wasser Parameter der gesammelten Wasser Proben von März 2019.

Analyte		Erz1	Erz2	Erz4	Erz5	Erz6	Erz7
Temp.	°C	10	10	10	10	10	10
EC	µS/cm	372	475	500	1265	1220	1226
pH		8,02	8,00	8,10	7,84	7,95	7,87
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	190,96	268,93	294,21	718,38	766,93	767,38
Ca	mg/l	26,02	31,36	44,89	148,74	154,95	162,07
Mg	mg/l	21,39	30,23	35,94	80,42	90,72	87,10
Na	mg/l	1,31	5,76	2,88	1,01	0,92	0,82
Cl	mg/l	0,98	1,63	2,87	1,59	1,63	1,29
SO <sub>4</sub>	mg/l	7,79	11,95	26,97	103,82	114,91	121,48
K	mg/l	0,80	11,86	3,08	1,37	1,33	1,15
F	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Br	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
NO <sub>3</sub>	mg/l	3,30	2,29	3,21	0,12	0,11	<0.1
PO <sub>4</sub>	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
S	mg/l	3	5	9	39	39	41
Si	mg/l	1	2	4	3	3	3
Sr	µg/l	29	152	201	177	175	166
Fe	µg/l	8	20	46	3	2	1
Mn	µg/l	<1	<1	7,00	<1	<1	<1
Al	µg/l	22	38	38	56	53	54
Ba	µg/l	<1	7	1	15	15	8
Cr	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cu	µg/l	1,00	<1	4,00	<1	<1	<1
Li	µg/l	2	18	6	9	9	8
Ni	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Zn	µg/l	3	<1	18	6	1	1

Analyte		Erz8	Erz9	Erz10	Erz11	Erz12
Temp.	°C	10	10	10	10	10
EC	µS/cm	961	1136	318	944	420
pH		8,50	7,77	8,02	7,97	7,40
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	509,95	671,11	181,71	643,46	246,31
Ca	mg/l	86,16	153,62	28,04	91,40	46,36
Mg	mg/l	87,78	79,50	22,93	83,55	25,27
Na	mg/l	0,80	0,68	0,27	0,83	0,74
Cl	mg/l	1,25	0,90	0,33	1,29	0,68
SO4	mg/l	136,74	143,68	18,08	47,32	19,72
K	mg/l	1,13	1,05	0,40	0,43	0,56
F	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Br	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
NO3	mg/l	4,10	<0.1	0,72	0,67	2,14
PO4	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
S	mg/l	47	52	6	16	7
Si	mg/l	3	2	1	1	2
Sr	µg/l	96	158	42	52	64
Fe	µg/l	115	<1	8	8	8
Mn	µg/l	10,00	<1	<1	<1	<1
Al	µg/l	45	52	47	45	28
Ba	µg/l	4	5	<1	11	4
Cr	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1
Cu	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1
Li	µg/l	8	7	2	8	2
Ni	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1
Zn	µg/l	1	1	<1	1	<1

Tabelle 22: Isotopenanalysen der Wässer von März 2019.

Wasser	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\delta^{25}\text{Mg}$ [‰, DSM3]	$\pm 2\text{SD}$	$\delta^{26}\text{Mg}$ [‰, DSM3]	$\pm 2\text{SD}$
März					
Erz1	0,71295	-0,32	0,03	-0,66	0,03
Erz2	0,70948				
Erz4	0,73530	-0,58	0,04	-1,16	0,02
Erz5	0,71505	-0,73	0,02	-1,45	0,02
Erz6	0,71507	-0,60	0,04	-1,18	0,03
Erz7	0,71481	-0,59	0,02	-1,14	0,06
Erz8	0,71458	-0,67	0,02	-1,31	0,04
Erz9	0,71419	-0,58	0,12	-1,15	0,16
Erz10	0,71259	-0,63	0,06	-1,22	0,14
Erz11	0,71616	-0,43	0,09	-0,81	0,09
Erz12	0,71588	-0,55	0,07	-1,02	0,13

Tabelle 23: Sättigungsindex der Wässer von März 2019.

Wasser	SI				
März	Calcit	Aragonit	FeOOH	Fe(OH) <sub>3</sub>	Strontianit
Erz1	0,06	-0,10	7,04	1,87	-2,38
Erz2	0,23	0,07	7,41	2,24	-1,56
Erz4	0,48	0,32	7,83	2,66	-1,32
Erz5	1,03	0,87	6,33	1,16	-1,37
Erz6	1,15	0,99	6,33	1,16	-1,25
Erz7	1,08	0,92	6,02	0,85	-1,35
Erz8	1,24	1,09	8,30	3,13	-1,13
Erz9	0,87	0,71	-	-	-1,51
Erz10	0,07	-0,09	7,05	1,88	-2,25
Erz11	0,89	0,73	6,89	1,73	-1,79
Erz12	-0,26	-0,42	5,84	0,67	-2,57

Tabelle 24: ICP-OES Ergebnisse und Wasser Parameter der gesammelten Wasser Proben von November 2019.

Analyte		2Erz2	2Erz5	2Erz6	2Erz7	2Erz9	2Erz11
Temp.	°C	6	5	5	5	5	6
EC	µS/cm	532	1250	1160	1192	1094	970
pH		8	8	8	8	8	8
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	294	791	735	735	615	645
Ca	mg/l	40	161	141	153	138	87
Mg	mg/l	33	83	86	80	76	84
Na	mg/l	8	1	1	1	1	1
Cl	mg/l	9	2	2	1	1	1
SO <sub>4</sub>	mg/l	17	106	106	114	140	50
K	mg/l	16	1	1	1	1	1
F	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Br	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
NO <sub>3</sub>	mg/l	3	0	0	1	<0.1	1
PO <sub>4</sub>	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
S	mg/l	7	37	38	40	49	17
Si	mg/l	2	3	3	3	3	1
Sr	µg/l	160	171	172	164	163	50
Fe	µg/l	28	< 1	2	7	< 1	5
Mn	µg/l	2	<1	<1	<1	<1	<1
Al	µg/l	42	42	43	44	41	36
Ba	µg/l	10	13	13	8	6	11
Cr	µg/l	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Cu	µg/l	11	<1	<1	<1	<1	<1
Li	µg/l	17	8	8	7	7	7
Ni	µg/l	56	<5	<5	<5	<5	<5
Zn	µg/l	81	4	4	9	3	3

Tabelle 25: Isotopenanalysen der Wässer von November 2019.

Wasser Nov.	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	δ <sup>13</sup> C [‰, VPDB]	δ <sup>2</sup> H [‰, VSMOW]	δ <sup>18</sup> O [‰, VSMOW]
2Erz2	0,70964		-82,83	-11,80
2Erz5	0,71507		-77,09	-11,20
2Erz6	0,71510	0,38	-76,72	-11,16
2Erz7	0,71483		-76,17	-11,07
2Erz8		-1,47	-73,56	-10,70
2Erz9	0,71433	-0,55	-74,32	-10,87
2Erz11	0,71628	-2,24	-74,56	-10,77

Tabelle 26: Sättigungsindex der Wässer von November 2019.

Wasser Nov.	SI				
	Calcit	Aragonit	FeOOH	Fe(OH) <sub>3</sub>	Strontianit
2Erz2	0,63	0,47	7,67	2,49	-1,20
2Erz5	1,32	1,16	-	-	-1,06
2Erz6	1,39	1,24	6,66	1,44	-0,92
2Erz7	1,33	1,18	7,04	1,91	-1,05
2Erz9	1,04	0,88	-	-	-1,31
2Erz11	1,09	0,93	6,90	1,74	-1,57