



Patrick Ennemoser, BSc.

**Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen und Ausbreitungsmuster
geothermaler Wässer im südlichen Wiener Becken**

Masterarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades

Master of Science

Masterstudium Erdwissenschaften

eingereicht an der

Technischen Universität Graz

Betreuer/Betreuerin

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

Ass.Prof. Dipl.-Geol. Dr.phil.-nat., Dorothee Hippler

Institut für Angewandte Geowissenschaften

Technische Universität Graz

Graz, November 2020

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Gleichheitsgrundsatz

Aus Gründen der Lesbarkeit wurde in dieser Arbeit darauf verzichtet, geschlechtsspezifische Formulierungen zu verwenden. Jedoch möchte ich ausdrücklich festhalten, dass die bei Personen verwendeten maskulinen Formen für beide Geschlechter zu verstehen sind.

Danksagung

Ich möchte mich herzlich für die verschiedenen Hilfestellungen zum Gelingen dieser Arbeit bei den folgenden Personen bedanken:

Betreuung der Masterarbeit: Univ.-Prof. Dipl.-Min. Dr.rer.nat.habil., Martin Dietzel und Ass.Prof. Dipl.-Geol. Dr.phil.-nat., Dorothee Hippler.

Planung und Durchführung der Exkursionen: Mag. Gregor Götzl, Alexander Schriebl, MSc. und Daniel Elster MMSc.

Laborarbeit und Auswertung der Daten: Maria Hierz, Amtsdirektorin Ing., Sylvia Perchthold, Stefanie Eichinger, BSc MSc., Dr.rer.nat. MSc Andre Baldermann und Dr Jean-Michel Brazier

Hydrochemische Modellierung: Michael Wedenig, BSc

Abstract

Geothermal energy as a renewable energy source is becoming increasingly more important. Therefore, a potential use of the thermal water system in the Achau area is debated. Since there are already balneological applications of thermal water near Achau, careful research on technical water applications is crucial in order to prevent possible conflicts. In the scope of the present study, characterizations of the thermal water system of Achau were carried out and potentially dominant water-rock interactions within the aquifer were simulated by leaching experiments and hydrogeochemical modelling.

From existing core samples (well Achau 1), it is known that below water-retaining layers, Leitha limestone is in contact with the local thermal water. However, since no further boreholes or outcrops are available in the area of Achau, the geographically close quarries of Wöllersdorf were investigated additionally in order to characterize the aquifer conditions. Beyond discrete post-sedimentary fissure systems, sedimentation-bound pore spaces, secondary diagenetic pores and diffusely distributed small fissures determine the water flow in the Leitha limestone of Wöllersdorf, which can be considered analogously to the corresponding section in Achau.

The Leitha limestone from Achau and Wöllersdorf consists mainly of low-Mg calcite with fragments of bioclasts (mainly lithothamnium) embedded in a sparitic/ micritic matrix. The measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of the Leitha limestone between 0,70818 (W5) and 0,70872 (A3) correspond to the time period between 13.0 and 16.4 Ma ago (Badenium). The relatively high concentration of dolomite (24 Gew.%) and low $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of 0.70809 in sample W3 indicate a Triassic dolomitic limestone of the discordant underlying Permo-Mesozoic sedimentary basement.

Leaching experiments were carried out with five Leitha limestone samples from Wöllersdorf. The measured reaction time series consisting of pH value, specific conductivity and chemical composition traces ongoing carbonate mineral dissolution. The dissolution kinetics of calcite was successfully used to model the evolution of the measured data sets. However, from the macro- as well as the microscopic observations, an incongruent dissolution behavior of the Leitha limestone was identified. The calcitic matrix is preferentially dissolved while bioclasts are only slightly attacked. The incongruent dissolution behavior was verified by comparing the Sr/Ca- and Mg/Ca-ratios of the reacting experimental solution to those of the bulk limestone. The experiments were conducted at an elevated CO_2 level compared to the locally expected natural environment. However, the observations indicate a general leaching

trend: the proxy data in the local groundwater seems to reflect the matrix composition more strongly than the bioclastic composition. Future research should focus on the different influence of proxy signals regarding their origin and the sustainability for geothermal use of the local thermal water.

Kurzfassung

Geothermie gewinnt als erneuerbare Energiequelle immer mehr an Bedeutung. Diesbezüglich wird eine potenzielle Nutzung des Thermalwassersystems im Bereich von Achau diskutiert. Da es in der Nähe von Achau bereits balneologische Nutzungen von Thermalwasser gibt, ist eine sorgfältige Forschung in Bezug auf technischen Wasseranwendungen wichtig, um möglichen Konflikten vorzubeugen. Im Zuge dieser Arbeit wurden Charakterisierungen des Thermalwassersystems von Achau durchgeführt sowie potenziell vorherrschende Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen im Aquifer mit Lösungsversuchen und hydrogeochemischer Modellierung simuliert.

Durch die vorhandenen Kernbohrungsproben der Bohrung Achau 1 ist bekannt, dass Leithakalke unter den wasserstauenden Schichten in Kontakt mit Thermalwasser stehen. Da jedoch im Bereich von Achau keine weiteren Bohrungen bzw. Aufschlüsse von Leithakalken existieren, wurden die geographisch naheliegenden Steinbrüche von Wöllersdorf zusätzlich untersucht, um die Verhältnisse im Aquifer zu charakterisieren. Neben diskreten postsedimentären Klüften bzw. Kluftsystemen bestimmen sedimentationsgebundene Porenräume, sekundärer diagenetischer Porenraum und diffus verteilte Kleinklüfte die Wasserwegigkeit in den Leithakalken von Wöllersdorf, analog zum entsprechenden Untergrund in Achau.

Die Leithakalkproben aus Achau und Wöllersdorf bestehen hauptsächlich aus Niedrig-Mg-Kalzit mit Bruchstücken von Bioklasten (hauptsächlich Lithothamnium), eingebettet in einer sparitischen/ mikritischen Matrix. Die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte der Leithakalkproben zwischen 0,70818 (W5) und 0,70872 (A3) entsprechen dem Zeitraum zwischen 13,0 und 16,4 Ma Jahren (Badenium). Der relativ hohe Anteil an Dolomit (24 Gew.%) und der niedrigere $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Wert von 0,70809 weist darauf hin, dass es sich bei der Probe W3 um ein triassisches, dolomitisches Kalkgestein, des diskordant unterlagernden Permomesozoikums, handelt.

Lösungsversuche wurden an fünf Leithakalkproben aus Wöllersdorf durchgeführt. Die gemessenen Zeitreihen von pH-Wert, spezifischer elektrischer Leitfähigkeit sowie die chemische Zusammensetzung der Lösung zeigen die fortschreitende, karbonatische Auflösung. Die Kalzit - Lösungskinetik wurde passend zu den gemessenen Datensätzen nachmodelliert. Aus den makro- und mikroskopischen Beobachtungen konnte eine inkongruente Lösung der Proben festgestellt werden. Die kalzitische Matrix wird im Vergleich zu den Bioklasten bevorzugt gelöst. Das inkongruente Lösungsverhalten wurde

durch den Vergleich der Verhältnisse von Sr/Ca und Mg/Ca in den Lösungen zu den Verhältnissen im Gestein bestätigt. Die Lösungsexperimente wurden bei aggressiveren CO₂ Bedingungen durchgeführt als im natürlichen Umfeld zu erwarten ist. Dennoch kann die Beobachtung als allgemeiner Lösungstrend betrachtet werden: Die Proxy-Daten im lokalen Grundwasser spiegeln wahrscheinlich stärker die Matrixzusammensetzung als die bioklastische Zusammensetzung wider. Zukünftige Forschung sollte sich auf den unterschiedlichen Einfluss der Proxy-Signale im Hinblick auf ihre Herkunft und die Nachhaltigkeit der geothermischen Nutzung der lokalen Thermalwässer konzentrieren.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ausgangssituation und Vorgehensweise	1
2	Grundlagen	2
2.1	Thermisches Regime im Untergrund der Erde	2
2.1.1	Wärmequellen	2
2.1.2	Wärmetransport.....	3
2.2	Überblick Geothermie.....	4
2.2.1	Oberflächennahe Geothermie	4
2.2.2	Tiefe Geothermie.....	5
2.3	Überblick Thermalwasser	6
2.4	Thermalwasser in Österreich.....	7
2.5	Lösung von Karbonaten	8
2.5.1	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht.....	8
3	Das Wiener Becken	11
3.1	Geographischer Überblick.....	11
3.2	Geologischer Überblick	12
3.2.1	Tektonische Entstehungsgeschichte	12
3.2.2	Stratigraphische und fazielle Entwicklung.....	13
4	Das südliche Wiener Becken	16
4.1	Tektonische Besonderheiten	16
4.2	Neogene Ablagerungen im südlichen Wiener Becken mit Fokus auf die Hochscholle	17
4.3	Aufbau des Untergrundes im südlichen Wiener Becken	18
4.4	Hydrogeologie im südlichen Wiener Becken mit Fokus auf die Hochscholle .	21
5	Bohrung Achau 1	23
5.1	Stratigraphische Gliederung der Bohrung Achau 1	23
6	Vergleichsaufschlüsse	25
6.1	Lithologien in Wöllersdorf	26
6.1.1	Steinbruch 1 (GPS-Punkt A und B)	27

6.1.2	Steinbruch 2 (GPS-Punkt C und D)	28
6.1.3	Steinbruch 3 (GPS-Punkt E).....	30
6.1.4	Steinbruch 4 (GPS-Punkt F).....	30
6.2	Wasserwegigkeit im Leithakalk	31
7	Methodik	33
7.1	Dünnschliffmikroskopie	33
7.2	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD).....	33
7.3	Massenspektrometrie	33
7.4	Optische Emissionsspektrometrie	34
7.5	Alkalinitätsmessung	34
7.6	Lösungsversuche	35
7.6.1	Versuchsaufbau	35
7.7	Hydrochemische Modellierung	36
8	Ergebnisse	38
8.1	Petrographische Charakterisierung der Gesteinsproben	38
8.1.1	Makroskopische Beschreibung der Bohrkernproben	38
8.1.2	Beschreibung der Proben aus Wöllersdorf	41
8.2	Mg-Gehalt im Kalzit der Gesteinsproben	48
8.3	Strontium Isotopie der Feststoffe.....	49
8.4	Auflösungsanteil in den Experimenten	50
8.5	Makro- und mikroskopische Veränderungen der Gesteinsproben durch die Lösungsversuche	51
8.6	Chemische Zusammensetzung der reaktiven Lösung	54
9	Diskussion	57
9.1	Vergleich der Proben von Achau mit den Proben von Wöllersdorf	57
9.2	Zuordnung der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Signaturen	58
9.3	Bilanzierung der Auflösung	59
9.4	Auflösungskinetik von Kalzit und Dolomit	60
9.5	Entwicklung der Reaktionslösungen.....	63
9.6	Interpretation der hydrochemischen Modellierung	68
10	Zusammenfassung und Schlussfolgerung	74
11	Anhang	76
12	Literaturverzeichnis	84

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Geothermische Nutzungssysteme [5].....	5
Abbildung 2: Übersichtskarte zu den Thermalwasservorkommen in Österreich [7]	7
Abbildung 3: Anteile der Karbonatspezies als Funktion des pH-Wertes in Bezug auf den gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoff [10].....	9
Abbildung 4: Überblick Wiener Becken (verändert nach [15])	11
Abbildung 5: Stratigraphie und fazielle Entwicklung im Bereich des Spannberger Rückens, was dem zentralen Bereich des Wiener Beckens entspricht. [14]	14
Abbildung 6: Strukturkarte der neogenen Beckenfüllungen im südlichen Wiener Becken [12]	17
Abbildung 7: Geologische Karte des präneogenen Untergrunds im Bereich des heutigen Wiener Beckens [15].....	18
Abbildung 8: Vereinfachte Darstellung der kalkalpinen Einheiten im Untergrund des südlichen Wiener Beckens ohne neogene Ablagerungen. Oben: Draufsicht, Unten Schnitt in Richtung A-B (verändert nach [7]).....	20
Abbildung 9: Hydrogeologische Modellvorstellung der Thermalwasserwalze im südlichen Wiener Becken [7]	21
Abbildung 10: Alle vorhandenen Bohrkernproben der Bohrung Achau 1 im Tiefenintervall zwischen 210 und 271,5 m aus dem Archiv der GBA in Wien.....	24
Abbildung 11: Sedimentationsmodell für das Wiener Becken im mittleren Badenium [7] .	25
Abbildung 12: Links: Ausschnitt aus der Geologischen Karte 76 Wiener Neustadt 1:50.000 (Farbsignatur 27 entspricht Leithakalk mit Konglomerat). Rechts: Lage der untersuchten Steinbrüche in Wöllersdorf (OpenStreetMap) [24].....	26
Abbildung 13: Steinbruch 1	27
Abbildung 14: Zwei faustgroße, konkretionsartige Strukturen in der Mitte der Abbildung. Darüber die auffallende Verwitterungsstruktur (= Tafoni-Verwitterung)	28
Abbildung 15: Schräg geschichtete Wechselfolgen von Kalken und Kalklutiten werden durch eine Winkeldiskordanz von konglomeratischen Lagen überlagert	29
Abbildung 16: 1) Aufschlusswand im Steinbruch „Kesselbruch“, 2) Vertikales Klufsystem mit kalzitischer Kluffüllung 3) Konglomerat aus Bereich C mit bis zu 30-40 cm im	

Durchmesser großen Geröllen	29
Abbildung 17: Konglomeratische Ablagerungen (Bereich A) über massigen Leithakalk im Steinbruch 3. Im eingezeichneten und vergrößerten Bereich sind (Kalzit-) Striemen zu sehen	30
Abbildung 18: Wechselfolgen aus feinkörnig-mergeligen Schichten mit gebankten Kalken im Steinbruch 4 (Geologenhammer mittig als Maßstab)	31
Abbildung 19: Schematischer Versuchsaufbau links und Abbildung vom Versuchsaufbau rechts.....	36
Abbildung 20: Probe A1 (Tiefenintervall 210,5 – 214,3 m)	38
Abbildung 21: Probe A2 (Tiefenintervall 217,5 – 224,5m)	39
Abbildung 22: Probe A3 (Tiefenintervall 231,5 – 240,0m)	39
Abbildung 23: Probe A4 (Tiefenintervall 263,0 – 271,5m)	40
Abbildung 24: Probe A5 (Tiefe 271,5m)	41
Abbildung 25: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W1	42
Abbildung 26: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W2	42
Abbildung 27: Handstück (links) und Dünnschliffausschnitt der Probe W3.....	43
Abbildung 28: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W4	44
Abbildung 29: Probe W5 und W6.....	44
Abbildung 30: Handstück (links) und Dünnschliffaufnahmen der Probe W7. Beide Dünnschliffausschnitte sind gekreuzt polarisiert.....	45
Abbildung 31: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W8	45
Abbildung 32: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W9	46
Abbildung 33: Handstück (links) und Dünnschliffausschnitt der Probe W10.....	47
Abbildung 34: Lösungsrückstand der Probe W3 im Plastiknetz.....	50
Abbildung 35: Makroskopischer Vergleich der Probenwürfel vor und nach den Lösungsversuchen.....	52

Abbildung 36: Mikroskopischer Vergleich charakteristischer Dünnschliffausschnitte der Probenwürfel vor und nach den Lösungsversuchen mit gekreuzten Polarisatoren.....	53
Abbildung 37: LOWESS fit Kurve der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte [30]. In der roten Ellipse befinden sich die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte	59
Abbildung 38: Dreiecksplots zu den Lösungsversuchen der Proben W3, W7, W8, W9 und W10 der Ca/Mg/Sr Konzentrationen über die Zeit mit den entsprechenden Tabellen	68
Abbildung 39: Schematische Darstellung der vermuteten Lösungstrends im Thermalwasseraquifer von Achau. Das vorhandene Grundwasser löst bevorzugt Matrix (grau) im Gegensatz zu den Bioklasten. Im Thermalwasser spiegelt sich folglich die chemische Zusammensetzung der Matrix wider.	75

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wärmeleitfähigkeit ausgewählter Gesteine und Fluide [2]	3
Tabelle 2: Thermalwasserklassifikation entsprechend der Austrittstemperatur [8].....	6
Tabelle 3: Kriterien für die Bezeichnung von Thermalwasser [6,7].....	6
Tabelle 4: Kriterien für die Bezeichnung von Thermalwasser mit pharmakologisch wirkungsvollen Stoffen [6,7,9]	7
Tabelle 5: Profil der Bohrung Achau 1	23
Tabelle 6:GPS-Koordinaten der untersuchten Steinbrüche in Wöllersdorf	26
Tabelle 7: Konditionen am MC-ICP-MS	34
Tabelle 8: Gewichtsverlust der Proben W3, W7, W8, W9 und W10 in den Lösungsversuchen	50
Tabelle 9: Vergleich des theoretischen Gewichtsverlustes mit der Ca-Konzentration in den Lösungen nach Versuchsende.....	60
Tabelle 10: Sr/Ca sowie Mg/Ca Verhältnisse in den Lösungen sowie in den Feststoffen .	66
Tabelle 11: Modellierte Sättigungsindizes verschiedener Karbonate in den Lösungen am Ende der Versuche	73

Diagrammverzeichnis

Diagramm 1: Mg-Gehalt im Kalzit der Proben ermittelt aus der Peak Verschiebung im XRD Plot nach den Methoden von Goldsmith (1961) und Lumsden (1979).....	48
Diagramm 2: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte der karbonatischen Anteile in den Proben aus Wöllersdorf und in den Proben der Bohrung Achau 1	49
Diagramm 3: Entwicklung des pH-Wertes über die Dauer der Lösungsversuche.....	54
Diagramm 4: Entwicklung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit über die Dauer der Lösungsversuche.....	55
Diagramm 5: Zeitliche Entwicklung der Ca-, Sr- und Mg- Konzentration in den Lösungen über die Dauer des Versuchs.....	56
Diagramm 6: Abhängigkeit der Kalzit-Löslichkeit von der Temperatur [35].....	60
Diagramm 7: Zusammenhang zwischen CO_2 -Partialdruck und pH-Wert in einer Lösung, die in Gleichgewicht mit Kalzit ist. Rechts: Erweitertes Diagramm entsprechend der durchgeführten Lösungsversuche bei 1atm CO_2 (abgewandelt nach[35])	61
Diagramm 8: Kalkulierte Speziesverteilung an der Oberfläche von Kalzit- und Dolomit-Proben, welche sich in einer wässrigen Lösung mit 0,01M NaCl und $\text{pCO}_2 = 10^{-35}$ atm befinden [37]......	62
Diagramm 9: Relative Oberflächenkonzentration der MeOH_2 – Spezies mit unterschiedlichen CO_2 – Gehalten. [37]	63
Diagramm 10: Messwerte der Leitfähigkeit in den Lösungen bis drei Stunden nach Versuchsstart.....	64
Diagramm 11: Rechts: Mg/Ca Verhältnisse in den Lösungen, Links: Sr/Ca Verhältnisse in den Lösungen. Durch die gemessenen Punkte wurden passende lineare Funktionen gelegt (außer Mg/Ca W3).	65
Diagramm 12: Vergleich der modellierten Werte mit den gemessenen Werten.....	69
Diagramm 13: Änderung der spezifischen Oberfläche S_n der Proben über die Zeit (Gleichung 10, Kapitel 7.7).....	70
Diagramm 14 Gemessene und modellierte Werte der Leitfähigkeit in den ersten 5h nach Versuchsstart.....	70
Diagramm 15: Modellierte Entwicklung SI-Kalzit über die Zeit	71

Diagramm 16: Modellerte Entwicklung SI-Dolomit über die Zeit	72
--	----

1 Einleitung

1.1 Ausgangssituation und Vorgehensweise

Auf der Hochscholle im südlichen Wiener Becken gibt es Thermalwasserzirkulationssysteme, die zum Teil bereits genutzt werden. Im Zuge der Kohlenwasserstoffexploration im 20. Jahrhundert wurde das Thermalwassersystem von Achau erbohrt und ca. 40 °C warmes Wasser, mit einer Menge von 5-6 m³/min, wurde unter einem Überdruck von 12 bar angetroffen. Mit den damaligen Möglichkeiten konnte das warme, auslaufende Wasser jedoch nicht unter Kontrolle gebracht werden. Die Bohrung wurde daraufhin versiegelt. Heute, im Zuge der europäischen Klimaziele, spielt emissionsfreie, regenerierbare und möglichst „grüne“ Energiegewinnung eine größere Rolle denn je zuvor. Der Geothermie kommt für diese grüne Energiegewinnung eine entscheidende Bedeutung zu, weshalb das System von Achau in den letzten Jahren wieder an Interesse gewonnen hat. Im Fokus steht eine zukünftige Nutzung der vorherrschenden positiven Anomalie von Achau in Form von oberflächennaher Geothermie. Im Jahre 2018 wurde die GBA (Geologische Bundesanstalt) schließlich beauftragt, eine mögliche oberflächennahe geothermische Nutzung in diesem Bereich zu erforschen. In dieser Masterarbeit soll mittels mineralogisch-geochemischen Ansätzen ein Teil der Charakterisierung des Thermalwassersystems von Achau durchgeführt werden. Ziel dieser Arbeit war unter anderem eine Evaluierung bzw. Validierung der aktuellen Modellvorstellungen, um mögliche Konflikte durch zukünftige Nutzungen dieses Thermalwassersystems zu verhindern.

Da es im Frühjahr 2020 wegen des Coronavirus SARS-CoV-2 jedoch zu einigen Einschränkungen gekommen ist, durften die geplanten Beprobungen bestimmter Wasserentnahmestellen und Brunnen, die zum Teil als Trinkwasser genutzt werden, nicht durchgeführt werden. Der Arbeitsplan musste geändert und ein neuer Ansatz erarbeitet werden. Der neu gewählte Fokus dieser Arbeit fiel schließlich auf Lösungsversuche mit karbonatischen Proben aus dem möglichen Aquifer, um die zeitliche Veränderung sowohl der oberflächennahen Strukturen der Gesteinsproben als auch der chemischen Zusammensetzung der Lösungen dokumentieren zu können. Hierbei soll ein experimenteller und modellhafter Ansatz entwickelt werden, in wieweit die Element und Isotopen Proxy-Daten im lokalen Grundwasser und Porenwasser die Zusammensetzung des Aquifers widerspiegeln bzw. Hinweise über die aktiven Wasser-Gesteins Interaktionen und deren Wegsamkeit geben

2 Grundlagen

2.1 Thermisches Regime im Untergrund der Erde

Im Erdkern, Erdmantel und in der Erdkruste werden immense Mengen an Wärmeenergie erzeugt und gespeichert. Nach Armstead (1983) beträgt der gesamte Wärmehalt der Erde ca. 2.9×10^{24} J. Die mittlere Temperatur im Erdinneren beträgt ca. $5.000 \text{ }^\circ\text{C}$, an der Erdoberfläche hingegen beträgt die mittlere Temperatur ca. $14 \text{ }^\circ\text{C}$ was eine kontinuierliche Wärmeleitung in Richtung Erdoberfläche bewirkt. In Mitteleuropa nimmt die Temperatur im Durchschnitt zwischen $2,8 - 3,0 \text{ }^\circ\text{C}$ pro 100 m Tiefe zu. Dieses Phänomen wird „Geothermischer Gradient“ genannt. Der geothermische Gradient kann jedoch auch Temperatur- bzw. Wärmeanomalien unterliegen. Vulkanismus, aufsteigende heiße Tiefenwässer oder Gesteinsschichten mit erhöhter Wärmeleitfähigkeit können positive Temperaturanomalien hervorrufen. Positive Anomalien sind für die Nutzung geothermischer Energie besonders interessant, da geringere Bohrtiefen erforderlich sind, um eine entsprechende Temperatur zu erreichen. [1–3]

2.1.1 Wärmequellen

Die natürlichen Wärmequellen werden in extra- und intraterrestrisch unterteilt.

2.1.1.1 Extraterrestrische Wärmequellen

Die solare Einstrahlung ist die größte extraterrestrische Wärmequelle und hat dennoch in Bezug auf den Wärmestrom im Untergrund eine untergeordnete Rolle. Mit einer Eindringtiefe von einigen Dezimetern im Tagesgang und einigen 10er Metern im Jahreszyklus bewirkt die Sonneneinstrahlung nur eine Erwärmung im obersten Bereich der Erdoberfläche. Der Großteil der Sonnenstrahlung wird reflektiert, gestreut oder in der Atmosphäre adsorbiert. [2,3]

2.1.1.2 Intraterrestrische Wärmequellen

Bei den intraterrestrischen oder geogenen Wärmequellen spielt die radiogene Wärme durch den Zerfall verschiedener Isotope im Erdinneren die größte Rolle. Laut Stober und Bucher (2014) stammt der Wärmestrom an der Erdoberfläche zu ca. 70% aus der Erdkruste und zu ca. 30% aus dem Erdkern bzw. Erdmantel. Die Wärmequelle in der Erdkruste ist zum größten Teil der radioaktive Zerfall der natürlichen Isotope Uran (^{238}U , ^{235}U), Thorium (^{232}Th)

und Kalium (^{40}K). Die restliche Wärme stammt aus der Zeit der Erdentstehung und wird Akkretionswärme genannt. Wärmequellen durch Reibung infolge von Erdbeben, oder durch chemische Prozesse im Untergrund kommt durch den sehr geringen Anteil am terrestrischen Wärmestrom eine vernachlässigbare Rolle zu. [2,3]

2.1.2 Wärmetransport

Der Transport von Erdwärme wird durch die Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Medien ermöglicht. Die Wärmeleitfähigkeit λ ist eine Materialeigenschaft, welche den zeitabhängigen Wärmetransport in einem Medium ohne Stofftransport beschreibt. Faktoren wie Temperatur, Druck, Richtung (Anisotropie), Porosität und Art des Mediums beeinflussen die Wärmeleitfähigkeit. Die Wärmeleitfähigkeit unterschiedlicher Gesteine kann sich dadurch stark unterscheiden, was in Tabelle 1 ersichtlich ist. Die große Varianz in der mineralogischen Zusammensetzung sowie in der Entstehungsgeschichte einzelner Gesteinsarten ist Grund dafür, dass die Wärmeleitfähigkeit einem bestimmten Intervall zugeordnet wird und keinen absoluten Wert hat. [2,3]

Tabelle 1: Wärmeleitfähigkeit ausgewählter Gesteine und Fluide [2]

Gesteine, Fluide	Wärmeleitfähigkeit λ [W/(m*K)]
Kies, Sand, trocken	0,3 - 0,8
Kies, Sand, nass	1,7 - 5,0
Ton, Lehm, feucht	0,9 - 2,3
Kalkstein	2,5 - 4,0
Dolomit	1,6 - 5,5
Marmor	1,6 - 4,0
Sandstein	1,3 - 5,1
Tonstein	0,6 - 4,0
Granit	2,1 - 4,1
Gneis	1,9 - 4,0
Basalt	1,3 - 2,3
Quarzit	3,6 - 6,6
Steinsalz	5,4
Luft	0,02
Wasser	0,59

Thermische Energie kann auf unterschiedlich Weise transportiert bzw. übertragen werden.

2.1.2.1 Konduktion (Wärmeleitung)

Der Energietransport bei der Konduktion vollzieht sich auf atomarer bzw. molekularer

Ebene wobei Atome bzw. Moleküle ortsfest bleiben. Durch Erwärmung wird die Bewegungsrate der Atome bzw. Moleküle erhöht was zu einem Aneinanderstoßen und daraus entstehender Energieübertragung führt. Der Energietransport vollzieht sich von höheren Temperaturen zu niedrigeren. In der Erdkruste ist Konduktion die maßgebende Art, um Wärme zu übertragen. [3]

2.1.2.2 Konvektion

Bei der Konvektion wird Wärme durch Stofftransport übertragen. Es wird zwischen freier Konvektion und erzwungener Konvektion (Advektion) unterschieden. Freie Konvektion passiert auf der thermisch bedingten Dichteänderung. Erzwungene Konvektion passiert auf Druckgradienten durch Topographieänderung oder durch hydraulische Potenzialunterschiede. Konvektion findet z.B. im Erdmantel sowie im äußeren Erdkern in sogenannten Konvektionszellen statt. Auch in Thermalwassersystem können sich Konvektionszellen bilden. [3]

2.1.2.3 Wärmestrahlung

Durch elektromagnetische Strahlung wird auch Wärme transportiert. Im infraroten Frequenzbereich erreicht die Wärmestrahlung ihr Maximum. Jeder Gegenstand mit einer Eigentemperatur oberhalb des absoluten Nullpunktes emittiert Wärmestrahlung und nimmt zeitgleich auch Wärmestrahlung auf. Im Vakuum ist Wärmestrahlung die einzige Möglichkeit der Wärmeübertragung. [3]

2.2 Überblick Geothermie

Die in Form von Wärme gespeicherte Energie in der Erde wird geothermische Energie genannt. Geothermie kann für die Wärme- und Stromerzeugung genutzt werden und stellt eine nahezu emissionsfreie, regenerierbare und annähernd unbegrenzte Form der Energiegewinnung dar. Es wird zwischen oberflächennaher und tiefer Geothermie unterschieden, wobei der Übergang fließend ist. [2]

2.2.1 Oberflächennahe Geothermie

Oberflächennahe Geothermie beschreibt die Nutzung der Erwärme bis in eine Tiefe von max. 400 m. Eine energetische Nutzung ist in diesen Tiefenbereichen meist nur durch eine Niveauanhebung (z.B. mittels Wärmepumpen) möglich. Die gängigsten Methoden zur Nutzung der Erdwärme sind Erdwärmekollektoren, flache Erdwärmesonden und

Zweibrunnensysteme (Abbildung 1). Erdwärmekollektoren werden flächig in einer Tiefe von bis zu drei Metern verteilt und nutzen die Energie der solaren Einstrahlung. Bei flachen Erdwärmesonden handelt es sich um verrohrte, vertikale Bohrungen in denen ein Wärmeträgermedium (meist eine Flüssigkeit) zirkuliert und die Wärmeenergie aus der Erde aufnimmt. Beim Zweibrunnensystem wird Wasser, häufig Thermalwasser, gefördert und die Energie wird direkt gewonnen. Um die Verhältnisse im Aquifer möglichst konstant zu halten, wird das kühlere Wasser wieder reinjiziert. [2,4]

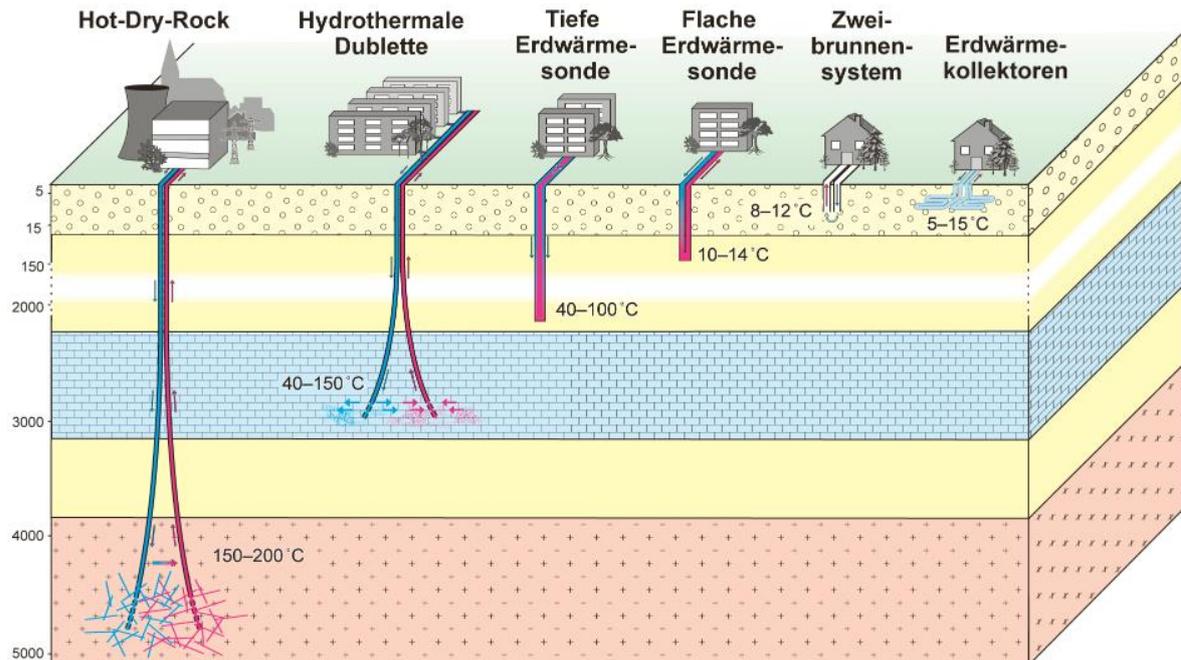


Abbildung 1: Geothermische Nutzungssysteme [5]

2.2.2 Tiefe Geothermie

Von tiefer Geothermie wird ab einer Tiefe von mehr als 400 m und einer Temperatur über 20 °C gesprochen. Ziel der tiefen Geothermie ist eine direkte Nutzung der geothermischen Energie ohne Niveauanhebung. Erdwärmesonden und Zweibrunnensysteme (Hydrothermale Dublette) unterscheiden sich in der tiefen Geothermie nur durch die Bohrtiefe. Ein weiteres Verfahren wird „Hot-Dry-Rock Verfahren“ genannt (Abbildung 1). Durch eine Injektionsbohrung wird Wasser in kristallines Grundgebirge mit vorhandenen Klüften gepumpt. Das Wasser wird durch die Umgebungstemperatur erwärmt. In einer Förderbohrung gelangt das erhitze Wasser zutage. [2,4]

2.3 Überblick Thermalwasser

Wasser wird als Thermalwasser bezeichnet, wenn die Wassertemperatur am Austrittsort mindestens 20 °C aufweist. Eine genauere Klassifikation des Thermalwassers in Bezug auf die Temperatur am Austrittsort ist in Tabelle 2 dargestellt. [6,7].

Tabelle 2: Thermalwasserklassifikation entsprechend der Austrittstemperatur [8]

Thermalwasser	Temperatur
niedrig thermal	20 - 37 °C
thermal	37 - 70 °C
hochthermal	70 - 100 °C
dampfthermal	>100 °C

Die chemische Zusammensetzung spielt für die Definition von Thermalwasser keine Rolle. Wie auch bei Heil- und Mineralwasser werden die häufigsten gelösten Ionen für eine genauere Nomenklatur verwendet, deren Gehalte mindestens 20 % Stoffmengenanteil der Äquivalente betragen. In der Klassifizierung werden zuerst Kationen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) und anschließend Anionen (Cl^- , SO_4^{2-} und HCO_3^-) jeweils nach abnehmenden Gehalten genannt. In der folgenden Tabelle 3 sind die zusätzlich verwendeten spezifischen Begriffe entsprechend der enthaltenen Menge an gelösten Inhaltsstoffen aufgelistet. [6,7]

Tabelle 3: Kriterien für die Bezeichnung von Thermalwasser [6,7]

Spezifische Begriffe	Inhaltsstoffe	Massenkonzentration [mg/l]
Bikarbonat-haltig	HCO_3^-	> 600
Sulfat-haltig	SO_4^{2-}	> 200
Chlorid haltig	Cl^-	> 200
Calcium-haltig	Ca^{2+}	> 150
Magnesium-haltig	Mg^{2+}	> 50
Fluorid-haltig	F^-	> 1
Eisen-haltig	Fe^{2+}	> 1
Natrium-haltig	Na^+	> 200

Des Weiteren werden pharmakologisch wirkungsvolle Stoffe in entsprechenden Mengen, unabhängig der Grenze von 20 % Stoffmengenanteil der Äquivalente, für die namentliche Spezifikation von Thermalwasser genutzt (Tabelle 4). [6,7,9]

Tabelle 4: Kriterien für die Bezeichnung von Thermalwasser mit pharmakologisch wirkungsvollen Stoffen [6,7,9]

Spezifische Begriffe	Inhaltsstoffe	Massenkonzentration
Eisenquelle	Fe ^{2+,3+}	≥20 mg/kg
Iodquelle	I ⁻	≥1 mg/kg
Schwefelquelle	S ²⁻	≥1 mg/kg
Radonwasser für Bäderkuren	Rn	≥370 Bq/kg
Radonwasser für Trinkkuren	Rn	≥ 3700 Bq/kg
Trinksäuerling	Freies CO ₂	≥250 mg/kg
Badesäuerling	Freies CO ₂	≥ 1000 mg/kg

2.4 Thermalwasser in Österreich

Im Rahmen des Großprojektes „Thermalwässer in Österreich“ von 2011 untersuchte die Geologische Bundesanstalt insgesamt 77 Thermalwasservorkommen (Abbildung 2). Es sind vor allem die großen neogenen Becken wie das Wiener Becken, das Steirische Becken, die Molassezone sowie der Übergang zum Pannonischen Becken im Osten, in welchen sich die großen Thermalwasservorkommen in Österreich befinden und zum Teil auch genutzt werden. [7]

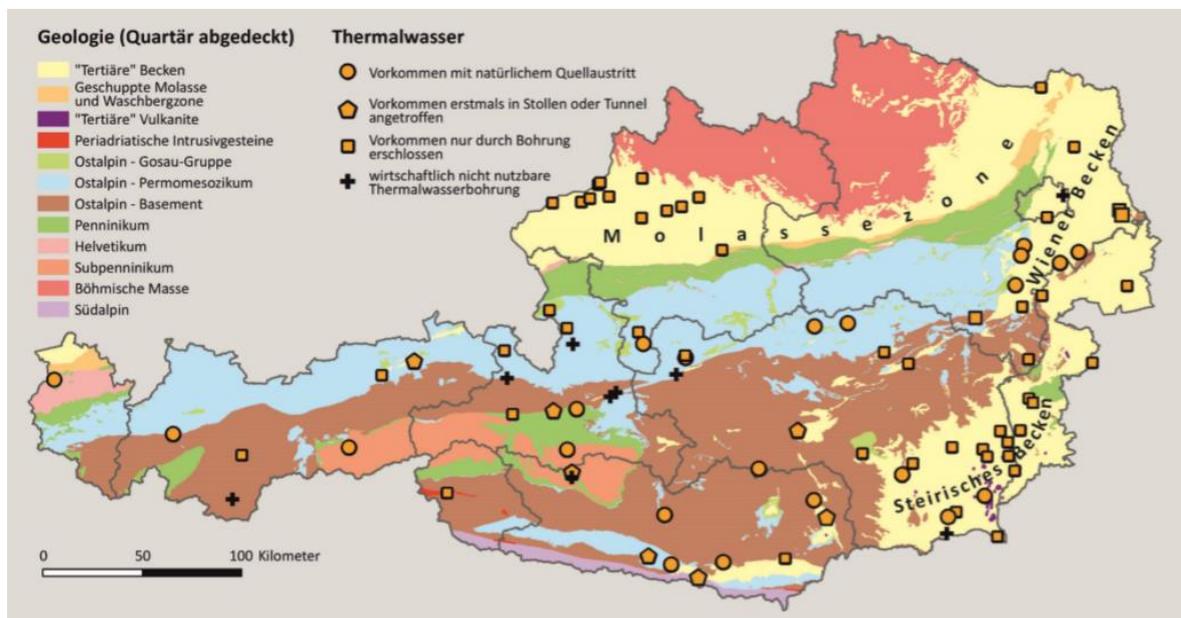


Abbildung 2: Übersichtskarte zu den Thermalwasservorkommen in Österreich [7]

So gibt es in Österreich (Stand 2018) acht geothermische Anlagen und 41 balneologische Nutzungen (Thermen, Kurzentren usw.). Im Steirischen Becken sowie in der oberösterreichischen Molassezone existieren bereits zahlreiche Erschließungen. Deshalb steht eine nachhaltige Nutzung der Vorkommen in diesen Bereichen im Vordergrund. Im

Gegensatz dazu wird im Wiener Becken ein hohes noch zu erschließendes Potential erwartet.

In den alpinen Regionen beschränken sich Thermalwasservorkommen auf regionale Strukturen. Karbonatische Gesteinseinheiten bilden hier meistens den Thermalwasserleiter, in seltenen Fällen aber auch zerklüftetes Kristallin-Gestein. Die Erschließung von Thermalwasser in den Alpen ist immer mit großem Risiko verbunden, vor allem wenn es sich um eine Erschließung durch tiefe Bohrungen handelt. Deshalb sind in diesen Bereichen die meisten Thermalwassernutzungen auf natürliche Austritte, Stollen oder seichte Bohrungen beschränkt. [7]

2.5 Lösung von Karbonaten

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht wird hier kurz erläutert, da es für das Lösungsverhalten von Karbonaten bzw. die Präzipitation aus einer Lösung von Bedeutung ist.

2.5.1 Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Das folgende Kapitel 2.5.1 bezieht sich auf die Literatur von Wisotzky (2011) und Appelo & Postma (2005). [10,11]

Der pH-Wert wird in vielen natürlichen Wässern durch das Karbonatsystem kontrolliert. Im Karbonatsystem gibt es folgende Spezies: Kohlendioxid in der Gasphase $\text{CO}_2(g)$, gelöstes Kohlendioxid $\text{CO}_2(aq)$, undissoziierte Kohlensäure H_2CO_3 , das Hydrogenkarbonat-Ion HCO_3^- und das Karbonat-Ion CO_3^{2-} . Das Verhältnis der Spezies zueinander wird in den folgenden Gleichungen gezeigt. Wird einer wässrigen Lösung CO_2 hinzugefügt, wie es in den Lösungsversuchen gemacht wurde, so entsteht gemäß der folgenden Beziehung Kohlensäure, welche in zwei Stufen dissoziiert:

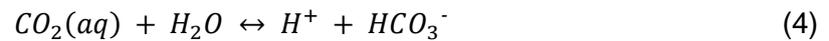


Erste Dissoziationsstufe:



Da undissoziierte Kohlensäure ein relativ seltenes Molekül darstellt, wird die Gleichung 2

häufig mit der Gleichung 3 kombiniert:



Zweite Dissoziationsstufe:



Der pH-Wert beeinflusst die Bildung sowie die Dissoziationsstufen der Kohlensäure bzw. der Karbonatspezies was in der folgenden Abbildung zu sehen ist. Dargestellt sind die relativen Gehalte der Karbonatspezies in Prozent in Bezug zum gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoff in der Lösung. [10]

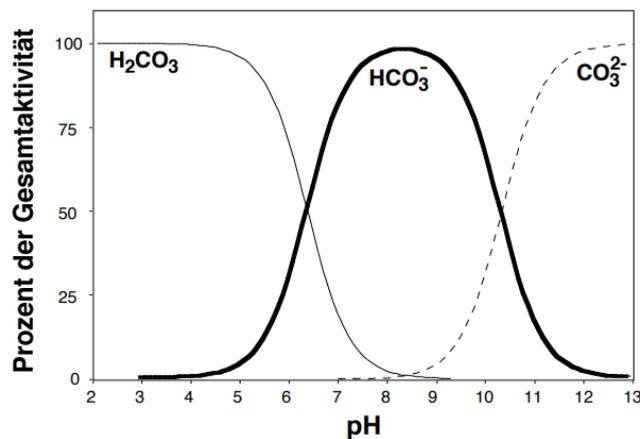
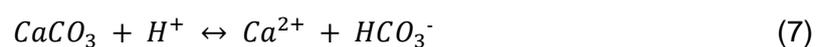


Abbildung 3: Anteile der Karbonatspezies als Funktion des pH-Wertes in Bezug auf den gesamten gelösten anorganischen Kohlenstoff [10]

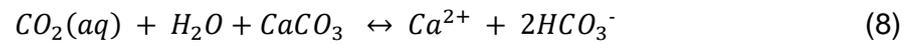
Die Lösung von Karbonaten ist abhängig von pH-Wert, Temperatur, CO_2 Partialdruck und von den vorhandenen gelösten Spezies. Karbonate sind in Lösungen bei niedrigen pH-Werten, einem hohen CO_2 Partialdruck sowie tiefe Temperaturen am besten löslich. Kalzit löst sich entsprechend der folgenden Gleichung zu einem Ca-Ion und einem Karbonat-Ion.



Durch die Reaktion von Kohlenstoffdioxid mit Wasser und die darauffolgende Dissoziation (Gleichung 3, 4 und 5) entstehen freie H^+ Ionen welche umgehend mit dem Karbonat reagieren.



Die folgende Summenreaktion stellt die zentrale Gleichgewichtsreaktion im Karbonatsystem dar.



Verläuft die Reaktion 8 in Richtung der Produkte wird Karbonat gelöst, in Richtung der Edukte wird Karbonat ausgefällt.

3 Das Wiener Becken

3.1 Geographischer Überblick

Das SW – NO streichende Wiener Becken erstreckt sich zwischen den Bundesländern Niederösterreich, Wien und Burgenland über die österreichische Staatsgrenze bis nach Tschechien und in die Slowakei (Abbildung 4). In Österreich erreicht das Wiener Becken eine Fläche von ca. 3000 km². Das spindel- bzw. rhombenförmige Becken hat eine Längsausdehnung in SW – NO von max. 200 km und eine Querausdehnung in NW – SO von max. 50 km. Das Wiener Becken bildet eine Übergangszone zwischen den Ostalpen und den Westkarpaten. Die Donau trennt das Wiener Becken in einen nördlichen und einen südlichen Teil. Das südliche Wiener Becken wird im Westen durch alpine Einheiten der Grauwackenzone, der Nördlichen Kalkalpen sowie der Flyschzone abgegrenzt. Im nördlichen Bereich ist vor allem die Waschbergzone als Grenze in Richtung Westen zu nennen. Gegen Osten ist das Wiener Becken von Süd nach Nord durch das Rosaliengebirge, das Leithagebirge, die Hainburger Berge sowie die Kleinen Karpaten begrenzt. [12–14]

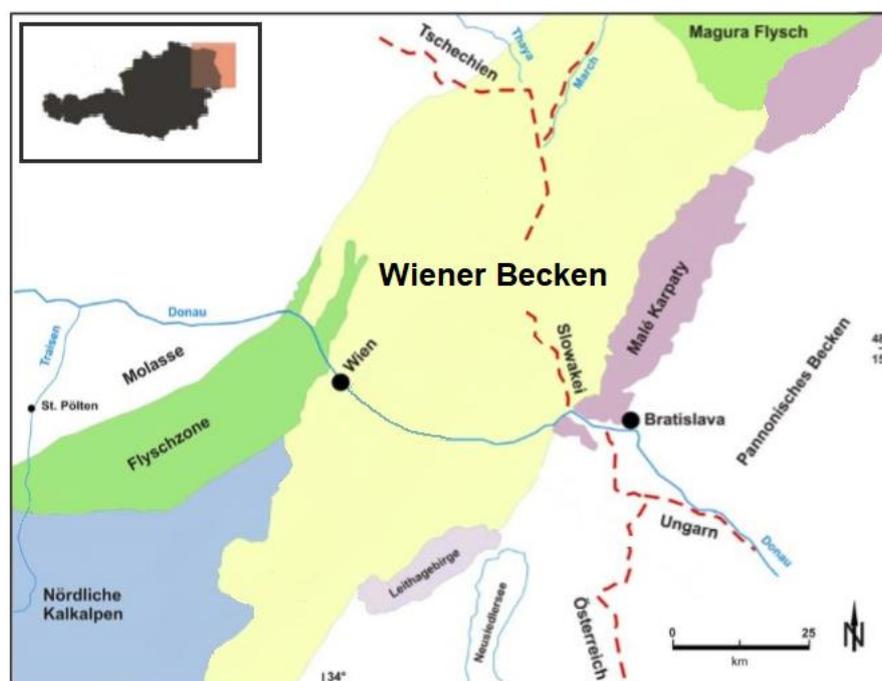


Abbildung 4: Überblick Wiener Becken (verändert nach [15])

3.2 Geologischer Überblick

Die Kohlenwasserstoffexploration mit unzähligen Bohrungen im 20. Jahrhundert hat die stratigraphische, sedimentologische und tektonische Erforschung des Wiener Beckens wesentlich beschleunigt. Das Wiener Becken gilt als eines der am besten dokumentierten großen Pull-Apart-Becken (= Aufreißbecken). Die Entstehung ist auf die unterschiedlich lang andauernde alpine Überschiebung zwischen Alpen und Karpaten zurückzuführen. Während sich die heutigen Karpaten noch Richtung Norden bewegten, blockierte der südliche Sporn der Böhmischen Masse das Überschieben der Alpen ab dem oberen Karpatium (Miozän). Die resultierende Extension im Übergangsbereich war Auslöser für die Bildung eines „Pull-Apart-Beckens“ mit sinistralen Schersinn. Die sigmoidale Form der Störung sowie die Störungsgeometrie innerhalb des Beckens sind die deutlichsten Belege für die Entstehung als Pull-Apart-Becken an einer sinistralen Störung. Das Wiener Becken repräsentiert einen Teil der ehemaligen Paratethys, welcher sich aus der Tethys entwickelt hat. Die stratigraphische Abfolge im Wiener Becken deckt nahezu das gesamte Miozän ab und reicht vom Karpatium (ca. 17 Ma) bis in das obere Pannonium (>8 Ma) was in Kapitel 3.2.2. genauer erläutert wird. Ältere miozäne Sedimente des Eggenburgium/ Ottnangium im nördlichen Wiener Becken werden dem „Piggy-Back-Becken“ (= Vorlandbecken) zugeordnet. Unter den neogenen Sedimentablagerungen, welche die oberste Einheit darstellen, können die Gesteinsabfolgen in zwei weitere Einheiten unterteilt werden. Die darunterliegende Einheit beinhaltet alpin-karpatische Überschiebungsdecken, die Kalkalpen, die Flyschzone, die Grauwackenzone mit zentralalpinen Einheiten und das Tatrikum. Der Kristallinsockel der Böhmischen Masse mit den darauf abgelagerten autochthonen Sedimenten aus dem Mesozoikum bilden die tiefste Einheit. [13,14,16–18]

3.2.1 Tektonische Entstehungsgeschichte

Die tektonische Entwicklung des Wiener Beckens kann in drei Abschnitte unterteilt werden. Der dritte Abschnitt wird in manchen Publikationen aufgrund der unterschiedlichen Prozesse auch zweigeteilt. [14,19] :

1. Bildung eines „Piggy-Back-Becken“
2. Entstehung des eigentlichen „Pull-Apart-Becken“
3. Beckeninversion und E-W-gerichtete Kompression

(1) Ein flaches „Piggy-Back-Becken“ welches im unteren Miozän zwischen dem

Eggenburgium und dem unteren Karpatium (20 bis 17 Ma) entstand, bildet den Beginn in der Entstehungsgeschichte des Wiener Beckens. Das ca. O-W streichende Piggy-Back-Becken bildete sich durch konvergente, sinistrale Blattverschiebungstektonik mit flacher Überschiebung. In den westlich angrenzenden Flysch- und Kalkalpendecken können positive „flower structures“ kartiert werden, welche auf die konvergente Blattverschiebung hinweisen. Die geringmächtigen Sedimente des unteren Miozäns (wenige hundert Meter) bedecken heute nur den nördlichen Bereich. [14,19]

(2) Die Überschiebungstektonik im Karpatium (ca. 16,4 – 17,2 Ma) wird im Bereich zwischen den Ostalpen und den Westkarpaten von einer Ost-gerichteten lateralen Extrusion der zentralen Ostalpen abgelöst. Zu dieser Zeit stoppt die Nordbewegung der Alpen, während sich die Karpaten weiter nach Norden bewegten. Laut Saurer et al. (1992) zeigen paläogeographische Rekonstruktionen, dass der Übergang vom Piggy-Back-Stadium zur Bildung des Pull-Apart-Beckens innerhalb einer Million Jahren stattfand und dass sich die Rhombenform in weiterer Entwicklung kaum veränderte. Durch die rasche Subsidenz entwickelte sich das Becken vom Karpatium bis ins Pannonium (17 bis 8 Ma) zu einem Riftbecken mit einer maximalen Tiefe von ca. 5,5 km. Aktive synsedimentäre Störungssysteme waren bei der Bildung des Pull-Apart-Beckens ausschlaggebend. Diese zeigen Geometrien von NNE-streichenden, divergenten Blattverschiebungsduplexen. Laut Piller et al. (1996) werden die Duplexe von sigmoidalen, N- bis NNO- streichenden Brüchen mit vorwiegend abschiebendem Bewegungssinn und angeordneten, linkstretenden enechelon Mustern begrenzt. Solche Störungen werden durch NO-streichende, sinistrale Störungen verbunden. Duplexing war der wichtigste Mechanismus für die Absenkung des Pull-Apart-Beckens. Die beschriebene Zerrungstektonik war auch der Grund für die Entstehung verschiedener Hoch- und Tiefschollen. [14,20,21]

(3) Die Änderung des überregionalen Spannungsfeldes von Nord-Süd Kompression und Ost-West Dehnung in Ost-West gerichtete Kompression stellt das Ende der Pull-Apart-Entwicklung im oberen Miozän dar. Die jüngsten Sedimentablagerungen im Wiener Becken während der Pull-Apart Phase werden dem Pannonium zugeordnet. [14]

3.2.2 Stratigraphische und fazielle Entwicklung

Durch das Zusammenspiel der synsedimentären Tektonik mit dem schnellen Wechsel von Trans- und Regressionszyklen entstand ein komplexer fazieller Aufbau des Wiener Beckens. Die Position zum Festland sowie die Lage auf bestimmten tektonischen Schollen sind für die fazielle Ausbildung ausschlaggebend. Die Entwicklung (Abbildung 5) wird nun

für die einzelnen chronostratigraphischen Stufen der zentralen Parathetys erläutert. Ablagerung vor dem Karpatium werden laut Piller et al. (1996) dem Vorlandbecken (Piggy-Back-Becken) zugeordnet, weshalb diese hier nicht genauer beschrieben werden. [14,18]

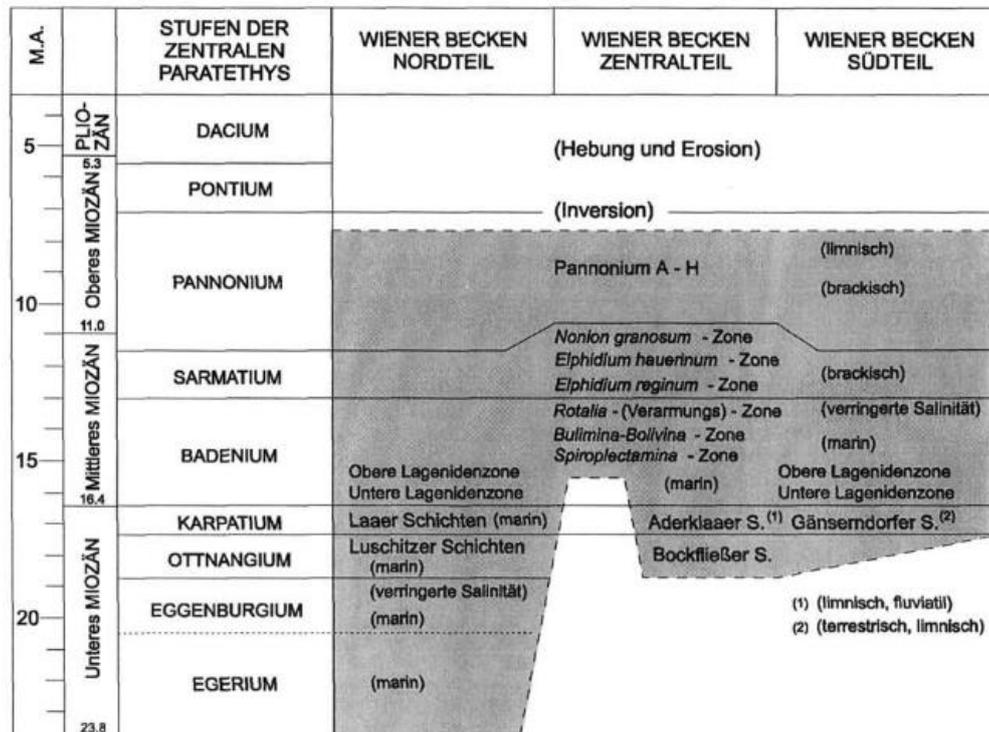


Abbildung 5: Stratigraphie und fazielle Entwicklung im Bereich des Spannberger Rückens, was dem zentralen Bereich des Wiener Beckens entspricht. [14]

Im **Karpatium** entwickelt sich ein terrestrisch-limnisches System im südlichen Wiener Becken (Gänsendorferschichten), welches sich mit einem limnisch-fluviatil Bereich (Aderklaa Formation) im mittleren Wiener Becken sowie mit marinen Abfolgen im nördlichen Wiener Becken verzahnt. Eine markante Regression und die Ablagerung von fluviatilen Serien (Aderklaaer Konglomerate) stellen den Übergang vom unteren zum mittleren Miozän dar. [12,14]

Im **Badenium** erreicht die marine Faziesentwicklung im Wiener Becken ihren Höhepunkt und es bestand eine Verbindung zum Mittelmeer. In der Randfazies wurden sowohl karbonatische als auch siliziklastische Sedimente abgelagert. Badener- und Vöslauer Konglomerate sind die bekanntesten Vertreter der klastischen Sedimentablagerungen im küstennahen Bereich. Unter den feinkörnigeren klastischen Sedimenten sind die Gainfarner Sande mit hohem Fossilienanteil zu nennen. Die in den seichten und lichtdurchfluteten Bereichen abgelagerten Karbonate werden weiträumig als Leithakalk bezeichnet. Aufgrund der Häufigkeit koralliner Rotalgen wird der Leithakalk auch als Corallinaceenkalk, bzw. auch als Nulliporen- oder Lithothamnienkalk bezeichnet. Die Hauptverbreitung des Leithakalkes

liegt am Leithagebirge, welches im Badenium durch ein „Insellage“ nur geringer terrigener Sedimentation ausgesetzt war. Am Westrand des Wiener Beckens, wo der terrigene Eintrag ebenfalls gering war, wie z.B. in Bereich von Wöllersdorf, ist auch Leithakalk anzutreffen. Laut Piller et al. (1996) wird die Beckenfazies durch siltig-sandige Mergel- Tonsedimente charakterisiert, welche als Badener Tegel bezeichnet werden. Sandige Lagen sind häufig zwischengeschaltet. Sowohl die Mergel als auch die sandigen Zwischenlagen sind sehr reich an Mikro- und Makrofossilien. Die hohe Sedimentationsrate während des Badeniums steht der Absenkung des Wiener Beckens entgegen. So wurden trotz relativ geringer Wassertiefe bis zu 1.500 m mächtige Sedimente in den zentralen Beckenbereichen abgelagert. [12,14,16]

Eine Salinitätsreduktion von 3 % auf 1,7 % setzte im obersten Badenium ein und wurde im **Sarmatium** fortgesetzt. Grund dafür war vermutlich die Isolierung der zentralen Parathetys was sich in einer anschließend unabhängigen Entwicklung zeigte. Die Fauna wurde artenarmer jedoch individuenreicher was auf den brachyhalinen Charakter des Sarmatmeeres zurückzuführen ist. Laut Piller et al. (1996) reicht das sedimentologische Spektrum von küstennahen Schottern und Sanden über Kalksandsteine bis zu schluffig-tonigen Sedimente (Tegel) der Beckenfazies, was grundsätzlich den lithologischen Typen des Badenium ähnelt. Zusätzlich wurde der Leithakalk aus dem Badenium zum Teil aufgearbeitet und als detritäre Leithakalke wieder abgelagert. Im zentralen Wiener Becken erreichen die sarmatischen Ablagerungen Mächtigkeiten bis zu 1.000 m. [14,16]

Im **Pannonium** kam es zu einer weiteren Salinitätsreduktion von 1,5 % auf 0,5 %, welche nach einer kurzen Phase der Regression folgte. Die Ablagerungen im Randbereich sind vor allem Sande und Kiese, während im Beckeninneren vorwiegend schluffig-tonigen Sedimente (Tegel), mit einer Mächtigkeit bis zu 1.500 m, abgelagert wurden. Limnisch-fluviatile Faunen kennzeichnen den jüngsten Abschnitt des Pannoniums und im Anschluss Anzeichen von Verlandung und Erosion. [12,14]

4 Das südliche Wiener Becken

Der folgende Abschnitt (Kapitel 4) bezieht sich hauptsächlich auf den Artikel von Wessely (1983), auf das Projekt der Geologischen Bundesanstalt im Südlichen Wiener Becken mit dem Titel „Erläuterungen zur geologischen Themenkarte Thermalwässer in Österreich 1: 500.000“ von Elster et al. (2016) und auf das unveröffentlichte Projekt „Studie zu den natürlichen Thermalwasservorkommen im Raum Achau“ von Rupprecht und Götzl (2018). [7,22,23]

4.1 Tektonische Besonderheiten

Das südliche Wiener Becken wird strukturell in eine Hochscholle westlich und in eine Tiefscholle östlich des Leopoldsdorfer Bruchsystems eingeteilt. Das Bruchsystem entstand synsedimentär, war ab dem Karpatium wirksam und verläuft ca. Nord - Süd. Es handelt sich um einen Hauptbruch mit einigen vorgelagerten Staffelbrüchen. Das Bruchsystem fällt mit ca. 50 – 60 ° Richtung Osten und erreicht in einigen Bereichen eine Sprunghöhe bis zu 4.000 m. Die Hochscholle oder auch Mödlinger Scholle genannt, stellt das eigentliche Projektgebiet dieser Arbeit dar. Sie besteht aus nordwestlichen seichten Randzonen, der Lieser Mulde als nächstgelegene beckenwertige Einsenkung sowie den Hochzonen von Oberlaa, Laxenburg und Trumau. Die Mächtigkeiten der neogenen Ablagerungen (Abbildung 6) erreichen in der Hochscholle max. -1.200 m ü.A. (Meter über Adria) und steigen in den Hochzonen bis -180 m ü.A. Das Schwechater Tief im Osten des Bruchsystems erreicht Ablagerungsmächtigkeiten über -5.000 m ü.A. und ist somit das beherrschende Element der Tiefscholle. [7,22,23]

Beckeninneren überwiegen feinkörnige Ablagerungen wie die Badener Tegel aus dem Badenium. Die jüngsten Ablagerungen aus dem oberen Pannonium sind teilweise als Süßwasserkalke sowie Sandsteine am Beckenrand erhalten. Auf den Hochzonen fehlen diese in Folge von Erosion. In Bereichen der Tiefscholle hingegen ist das obere Pannonium als mächtige fluviatile Fazies erhalten. [7]

4.3 Aufbau des Untergrundes im südlichen Wiener Becken

Unter den neogenen Ablagerungen im südlichen Wiener Becken befinden sich von NW gegen SE die Flysch-/ Klippenzone, die oberostalpinen Kalkalpen, die Grauwackenzone und das Zentralalpin (Abbildung 7). [7]

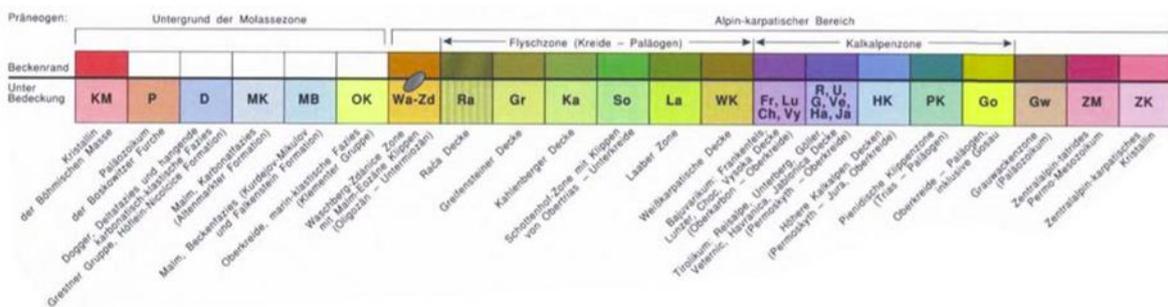
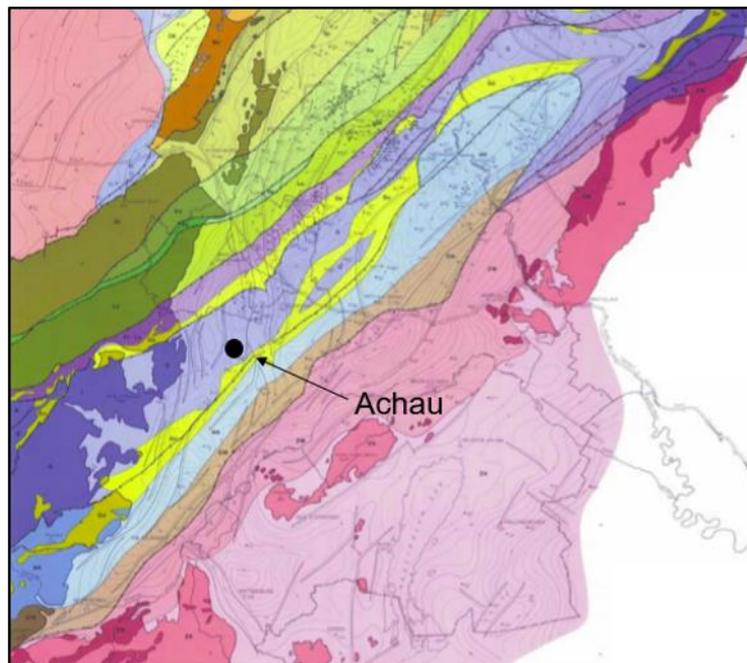


Abbildung 7: Geologische Karte des präneogenen Untergrundes im Bereich des heutigen Wiener Beckens [15]

Die kalkalpinen Einheiten bilden den Warm- und Mineralwasser führenden Aquifer des Projektgebietes weshalb sie folgend beschrieben werden. Die tektonischen Einheiten im

Untergrund sind geologisch und hydrologisch mit denen an der Oberfläche über den Beckenrand hinweg verbunden. Die Schichtfolgen der Nördlichen Kalkalpen beginnen in der Untertrias und reichen bis ins Paläozän. [7]

Die ostalpinen Decken in den kalkalpinen Einheiten im Untergrund des südlichen Wiener Beckens (Abbildung 8) können vom Liegendem zum Hangenden wie folgt gegliedert werden:

- **Bajuvarisches Deckensystem**
 - Frankenfels-Decke
 - Lunz-Decke
 - Gießhübler Mulde

- **Tirolisch-Norisches Deckensystem**
 - Göller Decke, Nordzone
 - Basale Schuppenzone („Basalteppich“)
 - Anninger Mulde
 - Laaerberg-Schuppenpaket (Subgöller Einheit)
 - Göller Decke, Südzone
 - Badener Antiklinalkomplex
 - Rauheneckschuppe
 - Laxenburger Mulde
 - Grünbacher/Glinzendorfer Mulde

- **Juvavisches Deckensystem**
 - Schneeberg-Decke
 - ? Harzbergschuppe ?

Das **Bajuvarische Deckensystem** als tektonische Großeinheit erstreckt sich am Nordrand der Kalkalpen als tiefste Einheit. In diesem Deckensystem treten häufig Ton- und Rauwackenlagen auf weshalb die Wasserwegigkeit nur begrenzt vorhanden ist. Die undurchlässige *Gießhübler Mulde* (Gosaufüllung) spielt als Decken – und Aquiferscheider eine große Rolle. Das überlagernde Tirolisch-Norische Deckensystem bildet die Hangendgrenze. [7,23]

Die *Göller Decke* vom **Tirolisch-Norischen Deckensystem** kann in eine Nord- und eine Südzone eingeteilt werden. Die ältesten Ablagerungen (Nord- und Südzone) bzw. die Basis der Göller Decke wird als *Basale Schuppenzone* bezeichnet. Dabei handelt es sich um

tonig/sandige und Gips führende Ablagerungen. Es handelt sich um eine Dichtezone, die in sich verformt ist. In der *Anninger Mulde* befinden sich mächtige Ablagerungen aus Hauptdolomit, dolomitischer Plattenkalk sowie Kalk aus dem Rhätium. Im Zentrum der Anninger Mulde befinden sich teils beckenfazielle Ablagerungen aus dem Jura mit Eingleitungen von Trias- und Jurakomplexen. Das *Laaerberg-Schuppenpaket* enthält Kalke und Dolomite aus der Trias und dem Jura sowie stark gestörte Mergelkalke aus der Oberkreide. Da das Schuppenpaket nur in der Bohrung Laaerberg 1 erfasst wurde, ist die Ausdehnung unsicher. Der *Badener Antiklinalkomplex* bildet den ersten Bereich der Südzone in der Göller Decke. Er besteht aus Wettersteindolomit und -kalk. Die Ablagerungen, welche der *Laxenburger Mulde* zugeschrieben werden, bestehen aus Hauptdolomit, Dachsteinkalk und Kalken des Rhätiums. Gosau-Formationen aus der Grünbacher Mulde überlagern die Kalke des Rhätiums. [7,23]

Das **Juvavische Deckensystem** stellt die strukturell höchste kalkalpine Decke dar und besteht aus relativ einheitlichen Trias-Karbonaten. [7,23]

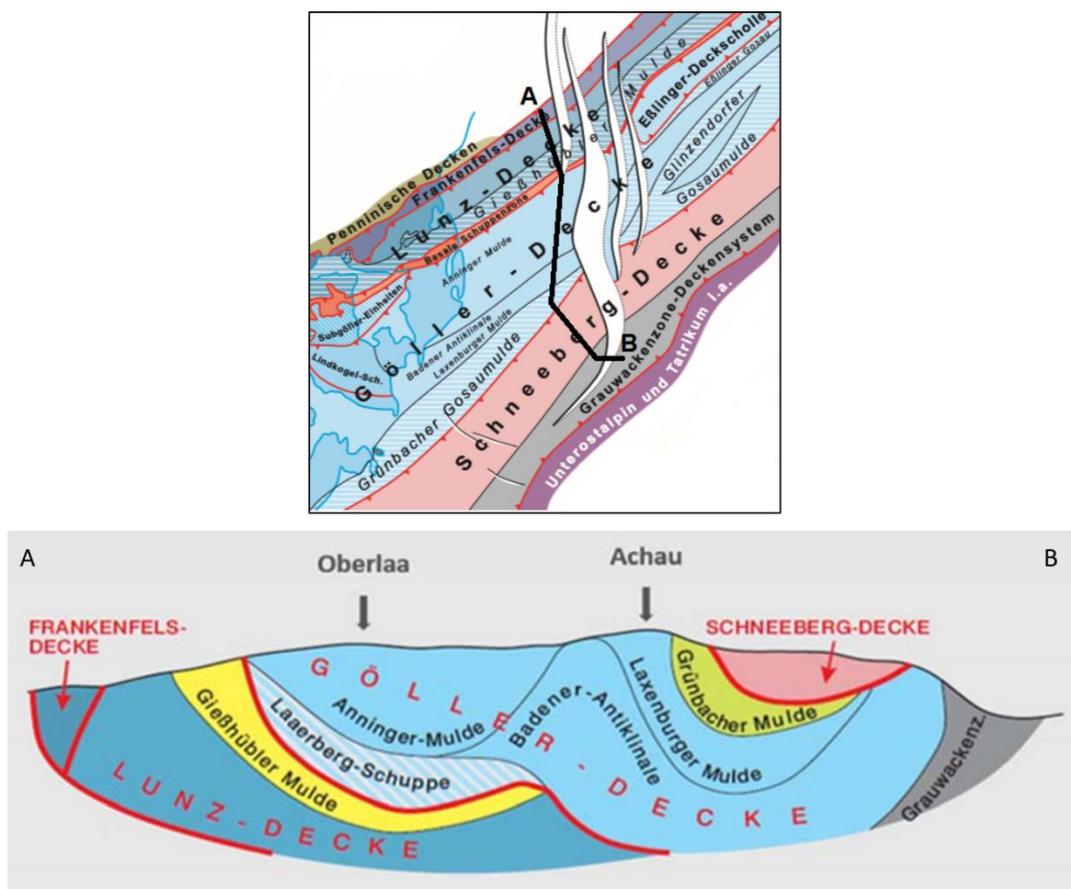


Abbildung 8: Vereinfachte Darstellung der kalkalpinen Einheiten im Untergrund des südlichen Wiener Beckens ohne neogene Ablagerungen. Oben: Draufsicht, Unten Schnitt in Richtung A-B (verändert nach [7])

4.4 Hydrogeologie im südlichen Wiener Becken mit Fokus auf die Hochscholle

Die hydrogeologischen bzw. hydrostatischen Bedingungen im Wiener Becken sind sehr unterschiedlich. Im zentralen Wiener Becken entspricht die Wärmezunahme in den Aquiferen den überregionalen geothermischen Gradienten und ist deshalb wenig interessant für balneologische oder geothermale Nutzungen. Im Gegensatz dazu treten am Rand sowie in verschiedenen Hochzonen im südlichen Wiener Becken Wässer mit erhöhter Temperatur und Mineralisierung auf. Das wasserundurchlässige Leopoldsdorfer Bruchsystem stellt im hydrogeologischen Sinne eine Trennung der Reservoirs dar. Bereits 1983 hat Wessely die hydrologischen Systeme im südlichen Wiener Becken beschrieben. Die Thermalwasservorkommen im Projektgebiet liegen in den kalkalpinen Einheiten, zum Teil auch in den neogenen Ablagerungen. In Abbildung 9 ist die aktuelle Modellvorstellung der Wasserbewegung im Untergrund dargestellt. [22,23]

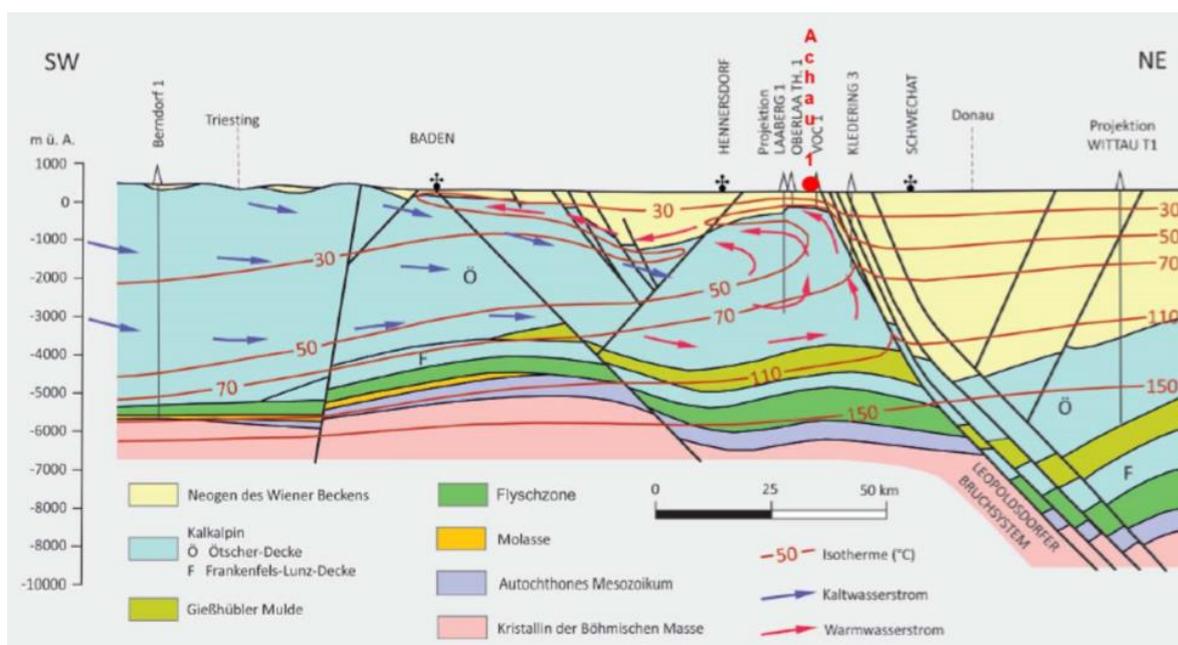


Abbildung 9: Hydrogeologische Modellvorstellung der Thermalwasserwalze im südlichen Wiener Becken [7]

Eine entscheidende Rolle in Bezug auf die Wasserwegigkeit im Untergrund sind Dichtebanden. Im südlichen Wiener Becken grenzen die undurchlässigen Gesteine der Flyschzone im Nordwesten sowie der Grauwackenzone im Südosten die möglichen Fließrichtungen im Untergrund ein. Auch das mehrere km lange Leopoldsdorfer Bruchsystem, welches N-S verläuft, wirkt als zusätzliche Dichtebande. In der Bohrung Berndorf 1 im SW der Abbildung 9 wurden kalte Wässer, die als Oberflächenwässer im Bereich der Nördlichen Kalkalpen in den Untergrund infiltrieren, angetroffen. Laut

Modellvorstellung fließt das Wasser weiter in Richtung NO ins Beckeninneren, wobei es mineralisiert und erwärmt wird. Durch die geringere Dichte von erwärmtem Wasser migriert es in höhere Schichten. Dies wird auch durch das abdichtende Leopoldsdorfer Bruchsystem begünstigt, wodurch die Wässer entlang des Bruches in höhere Ebenen gelenkt werden. Je nach Durchlässigkeit der neogenen Ablagerungen infiltriert das Wasser in die Beckenfüllung. Als Beispiel dafür ist das Rothneusiedler Konglomerat zu nennen, wo z.B. aus der Bohrung Oberlaa Th1 Thermalwasser für die Wiener Therme gefördert wird. Im Laxenburger Hoch, wo die Rothneusiedler Konglomerate fehlen, interagiert das erwärmte Wasser mit dem Leithakalk. In der Bohrung Achau 1 wurde der Leithakalk als Exfiltrationsreservoir erbohrt. In diesem Bereich liegen die Ablagerungen aus dem Badenium (Leithakalke) direkt auf den tektonischen Einheiten der Kalkalpen.

Zum Teil wird das erwärmte Wasser durch den herrschenden Überdruck und die teilweise geringe Durchlässigkeit der neogenen Ablagerungen zurück an den Beckenrand gepresst. In Baden, Bad Vöslau und Bad Fischau-Brunn gibt es Thermalwasser Quellen die dieses zurückgepresste Wasser schütten. In diesen Quellen kann es auch zu einer Vermischung mit kälteren Frischwässern kommen. [7,22,23]

5 Bohrung Achau 1

Die folgenden Informationen stammen aus der Bohrbeschreibung der Gewerkschaft Elwerath, die von der GBA zur Verfügung gestellt wurden. Die Bohrung Achau 1 wurde im Zeitraum zwischen dem 01.06.1939 bis zum 12.08.1939 abgeteuft. Es handelt sich um eine der zahlreichen Bohrungen zur Kohlenwasserstoffexploration im Wiener Becken. In einer Teufe von ca. 209 m wurde starker Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrgenommen und es ist zu ersten Wasserzutritten gekommen. Im Zuge der fortschreitenden Bohrung ist es schließlich zu einem Wasserausbruch mit ca. 10 bar und ca. 31 °C an der Oberfläche gekommen. Im Tiefenintervall zwischen 210 m bis 271,5 m unter Geländeoberfläche wurde schwefelhaltiges Thermalwasser mit Auslauftemperaturen bis zu 42 °C und einem Überdruck bis zu 12 bar angetroffen. Mit den damaligen Möglichkeiten konnte das Austreten des Wassers (ca. 5-6 m³/min) nur durch Zementierung der Bohrung gestoppt werden. Somit wurde die Bohrung bei einer Endteufe von 271,5 m versiegelt und keine Kohlenwasserstoffe konnten gefunden werden. Im Bohrbericht wurde geschildert, dass die Herkunft der Wässer nicht genau geklärt werden konnte. Zutritte aus verschiedenen Klüften und/oder aus einzelnen Horizonten sind möglich. (Anhang, Beschreibung der Bohrung aus dem Jahre 1939)

5.1 Stratigraphische Gliederung der Bohrung Achau 1

Die Bohrung Achau 1 wurde von den zuständigen Fachleuten im Jahre 1939 folgendermaßen gegliedert:

Tabelle 5: Profil der Bohrung Achau 1

Tiefenintervall	Stratigraphische Stellung
0 – 5,5 m	Quartär
5,5 – ca. 145 m	Mittel-Unter.Pannonium
145 – ca. 215 m	Sarmatium
215 – 271,5 m (Endteufe)	Badenium

Das Quartär liegt in der Bohrung als Steinfeldschotter in den obersten 5,5 m vor. Die darunter liegenden Ablagerungen aus dem Pannonium können als grüngraue, flach einfallende Tonmergel beschrieben werden. Das Auftreten der Muschel *Congeria ornithopsis* belegt den Übergang zu den Ablagerungen aus dem Sarmatium. Grüngraue Tonmergel liegen noch bis ca. 209 m Teufe vor. Im Tiefenbereich von 209 – 215 m wurde ein sandiger, mergeliger Kalkstein mit vereinzelt in Knollen eingelagerten Lithothamnien,

sowie ausgefüllte Klüfte, angetroffen. Die Knollen deuten auf eine Änderung im Ablagerungsbereich hin, weshalb dieser Bereich noch zum Sarmatium gezählt wird. Ein lockeres Konglomerat markiert die Basis des Sarmatiums. Jedoch ist nicht klar ob es sich um eine tektonische Grenze, sprich Störung oder um eine stratigraphische Grenze handelt. Zwischen 215 m und der Endteufe bei 271,5 m wurden laut Bohrbericht gleichmäßig entwickelte, harte, teilweise auch mürbe Nulliporenmergel mit anderen marinen Fossilien (Bryozoen, Seeigelstachel, Foraminiferen) angetroffen. Diese werden dem Leithakalk zugeordnet. Auch terrigene oder klastische Einschaltungen mit Quarzitzeröllen wurden laut Bohrbeschreibung angetroffen. In der Bohrung Achau 1 wurde das Badenium nicht komplett bis zur Basis durchteuft. Aus seismischen und strukturgeologischen Untersuchungen kann jedoch gesagt werden, dass im Bereich des Laxenburger Hochs die Ablagerungen aus dem Badenium direkt auf dem Beckenuntergrund, den kalkalpinen Einheiten, aufliegen und somit in hydraulischen Kontakt stehen.[22]

Vorhandene Kernprobenstücke im Tiefenintervall zwischen 210 – 271,5 m der Bohrung Achau 1 wurden in dieser Arbeit ebenfalls untersucht (siehe Kapitel 8). An dieser Stelle sollte jedoch erwähnt werden, dass die Methoden zur Bohrkerngewinnung im Jahre 1939 begrenzt waren und viele Lücken im Kernmaterial zu verzeichnen sind. Abbildung 10 soll zeigen wie viele Bohrkernproben aus dem entsprechenden Tiefenbereich noch vorhanden sind.



Abbildung 10: Alle vorhandenen Bohrkernproben der Bohrung Achau 1 im Tiefenintervall zwischen 210 und 271,5 m aus dem Archiv der GBA in Wien

Im Zuge einer Exkursion am 18.10.2019 konnten vier ehemalige Steinbrüche untersucht und zehn Proben genommen werden. Die genauen Lokalitäten sind in der folgenden Abbildung 12 sowie in der folgenden Tabelle 6 ersichtlich.

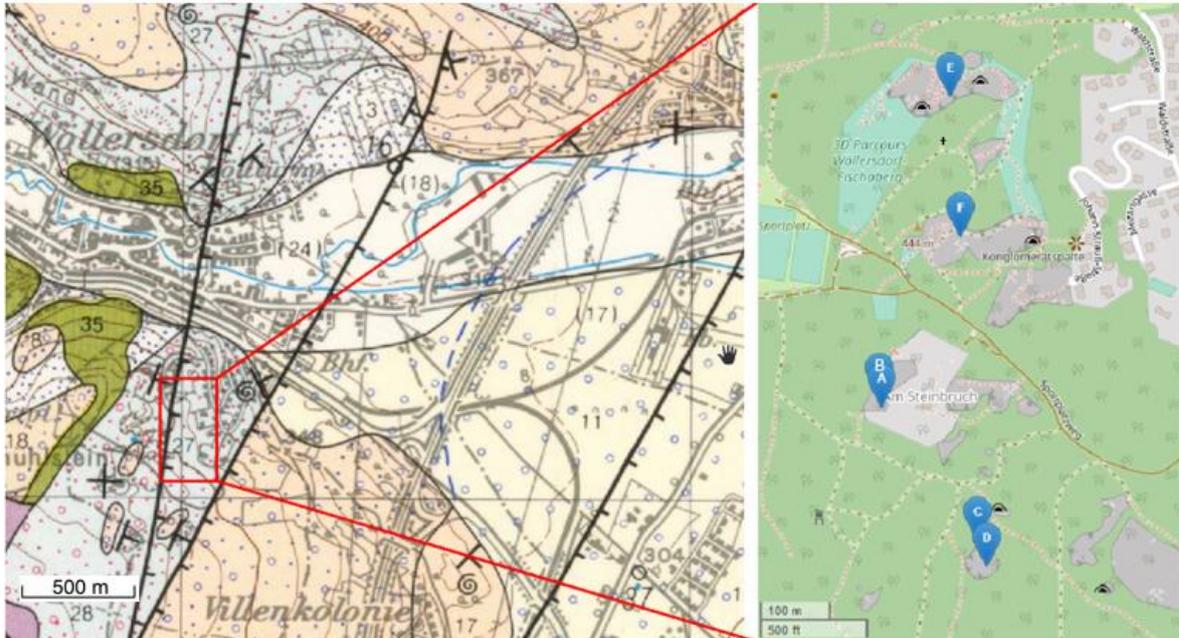


Abbildung 12: Links: Ausschnitt aus der Geologischen Karte 76 Wiener Neustadt 1:50.000 (Farbsignatur 27 entspricht Leithakalk mit Konglomerat). Rechts: Lage der untersuchten Steinbrüche in Wöllersdorf (OpenStreetMap) [24]

Tabelle 6: GPS-Koordinaten der untersuchten Steinbrüche in Wöllersdorf

GPS-Punkt	Proben	UTM Koordinaten (WGS 84) Zone Nord 33T	
		Rechtswert	Hochwert
A	W1	587.372,445	5.301.083,652
B	W2	587.370,201	5.301.083,618
C	W3 und W4	587.511,660	5.300.882,324
D	W5 und W6	587.524,932	5.300.845,840
E	W7 und W8	587.462,494	5.301.510,780
F	W9 und W10	587.479,716	5.301.312,053

6.1 Lithologien in Wöllersdorf

Wie in den vorherigen Abbildungen (Abbildung 11 und Abbildung 12) ersichtlich, befinden sich die ehemaligen Steinbrüche von Wöllersdorf in der Leithakalkformation. Durch den Gesteinsabbau von der Römerzeit bis ins späte 19. Jahrhundert sind heute Aufschlüsse mit Felswänden von bis zu 30 m Höhe vorzufinden. Die Häufigkeit koralliner Rotalgen (z.B. Lithothamnium) im Leithakalk sorgt dafür, dass dieser auch als Nulliporen- (= Kalkalgen) oder Lithothamnienkalk bezeichnet wird. Die Schichtfolgen im Bereich der historischen

Wöllersdorfer Steinbrüche bestehen aus mächtigen Lithothamnienkalken mit zwischengeschalteten Konglomeraten, Kalkareniten und kalkigen Mergeln. Die angetroffenen Sedimentgesteine wurden keiner stratigraphischen Zuordnung unterzogen. Dennoch wird vermutet, dass die Konglomerate im Hangenden der Leithakalke im späteren Sarmatium oder Pannonium abgelagert wurden. Die untersuchten Steinbrüche mit den angetroffenen Lithologien sind nachfolgend beschrieben. [7,14,25]

6.1.1 Steinbruch 1 (GPS-Punkt A und B)

Der erste untersuchte Steinbruch befindet sich wenige zehner Meter westlich vom ehemaligen Knappenhaus mit der heutigen Anschrift „Am Steinbruch 1“. Es handelt sich um einen relativ kleinen Bruch mit einer Breite von ca. 10 m und einer Wandhöhe von ca. 12 m. Die untersuchte Wand kann in vier Bereiche eingeteilt werden. Auffallend sind vertikale Klüfte mit einer Öffnungsweite im cm – Bereich, welche die verschiedenen Abschnitte durchtrennen. Das Top, im Hangenden von Bereich C, ist nur im südlichen Bereich aufgeschlossen und konnte wegen Unzugänglichkeit nicht genauer untersucht werden. In der folgenden Abbildung 13 sind die unteren drei Bereiche zu sehen.

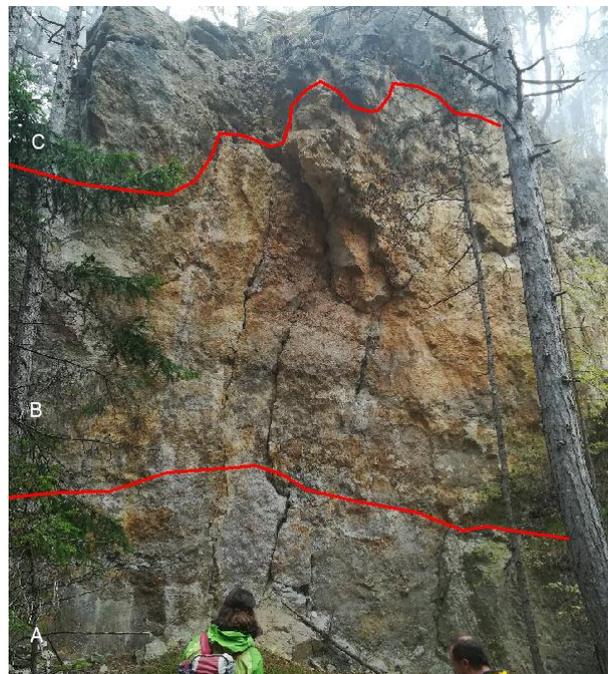


Abbildung 13: Steinbruch 1

Der tiefste *Bereich A* (ca. 2 m mächtig) besteht aus einem sehr kompakten, homogenen und gut zementierten Lithothamnienkalk mit hellgrauer Farbe (*Probe W1*). Im mittleren *Bereich B* (ca. 7 m mächtig) sind Verwitterungserscheinungen in Form von Fe-Hydroxid Ausfällungen und oberflächlichen löchrigen Lösungserscheinungen zu erkennen. In

höheren, exponierteren Bereichen nehmen die Verwitterungserscheinungen zu. Im Vergleich mit den darunter liegenden Ablagerungen kann der Kalkstein aus diesem Abschnitt als weniger kompakt, inhomogener und mit teilweise erkennbarer Schichtung beschrieben werden. Im Übergang zu Bereich C wurden konkretionsartige Bildungen (*Probe W2*) beobachtet (Abbildung 14). Die Kalke im *Bereich C* wirken heterogener und poröser als die darunterliegenden Bereiche und sind teilweise geschichtet (Abbildung 14).



Abbildung 14: Zwei faustgroße, konkretionsartige Strukturen in der Mitte der Abbildung. Darüber die auffallende Verwitterungsstruktur (= Tafoni-Verwitterung)

6.1.2 Steinbruch 2 (GPS-Punkt C und D)

Der ca. 300 m SE von Steinbruch 1 liegende Steinbruch „Kesselbruch“ (GPS-Punkt D) mit dem sogenannten „Canyon“ (GPS-Punkt C) als Zugang von Norden stellt einen weitaus größeres Abbaugelände dar.

Der Canyon verläuft in Richtung N-S, ist ca. 50 m lang und erreicht eine maximale Höhe von ca. 15 m. Die Ablagerungen bestehen aus gebankten Kalken und konglomeratischen Lagen mit unterschiedlichen Mächtigkeiten bis maximal ca. 2 m. Zwischengeschaltet wurden feinkörnige Schichten (*Probe W3*) angetroffen. Diese gelblich-orange wirkenden Ablagerungen sind meist laminiert und verwittern selektiv. Die gebankten, schräggeschichteten Ablagerungen im Canyon fallen Richtung Norden mit unterschiedlich steilem Winkel. Eine Winkeldiskordanz ist zum Hangenden ausgebildet (Abbildung 15). Auch kalzitische Kluffüllungen (*Probe W4*) wurden beobachtet und beprobt. Im Übergangsbereich vom Canyon zum Steinbruch Kesselbruch ist ein Wechsel der eher konglomeratischen Lagen zu Leithakalken erkennbar.



Abbildung 15: Schräg geschichtete Wechselfolgen von Kalken und Kalklutiten werden durch eine Winkeldiskordanz von konglomeratischen Lagen überlagert

Der bis zu 20 m hohe und ca. 50 m breite Steinbruch „Kesselbruch“ (GPS Punkt D) besteht im unteren Bereich A aus drei kompakten Leithakalkbänken mit Mächtigkeiten von ca. 4 m, 2 m und 3 m, welche wahrscheinlich Ziel des Abbauens in diesem Bereich waren (Abbildung 16, 1A). Die kompakten Kalkbänke sind teilweise auffallend reich an korallinen Rotalgen und unterscheiden sich nicht von den kompakten Kalken aus dem ersten Aufschluss. In verschiedenen, meist vertikal verlaufenden, Klüften (Abbildung 16, 2) mit einer Öffnungsweite im cm- Bereich wurden Kluffüllungen beobachtet und beprobt (*Probe W5 & W6*). Getrennt werden die mächtigen Kalkbänke von cm-dicken Kalk-Lutit/Mergel Lagen. Im Bereich B wechseln sich gut geschichtete, fein- bis mittelkörnige Kalksandsteine ab. Eine gelb-braune Verwitterungsfarbe ist für diesen Bereich charakteristisch. Die darüberliegenden matrixreichen, schlecht sortierten Konglomerate mit gut gerundeten Komponenten bis zu 30-40 cm im Durchmesser werden Bereich C zugeordnet. Ein großes Abbruchstück des Konglomerats konnte in der Steinbruchsohle gefunden werden (Abbildung 16.3).



Abbildung 16: 1) Aufschlusswand im Steinbruch „Kesselbruch“, 2) Vertikales Klufsystem mit kalzitischer Kluffüllung 3) Konglomerat aus Bereich C mit bis zu 30-40 cm im Durchmesser großen Geröllen

6.1.3 Steinbruch 3 (GPS-Punkt E)

Der dritte untersuchte Steinbruch befindet sich ca. 500 m NNE des ersten Stopps. Der „Wöllersdorfer Bogenparcour“ verläuft am Steinbruch vorbei und Kletterrouten sind vorhanden. Der Steinbruch ist ca. 80 m lang, die Aufschlusswände sind maximal ca. 10 m hoch und machen zum Ende gegen Westen einen Bogen. Vor den eigentlichen Steinbruchwänden sind einige zimmergroße Blöcke aufgeschlossen. Auch hier variiert der Leithakalk zwischen kompakten und sandig-porösen, geschichteten und gebankten Intervallen bis hin zu feinkörnigen Konglomeraten. Im unteren Bereich ist ein massiger, homogener, fester Kalkstein aufgeschlossen, der für den Abbau interessant war (*Probe W7*). Daneben treten auch weniger stark zementierte Bereiche auf (*Probe W8*). Interessant in diesem Steinbruch sind (Kalzit?-) Striemen (Abbildung 17 im vergrößerten Bereich) welche in einer Höhe von ca. 3,5 m über konglomeratischen Ablagerungen (Abbildung 17 A) beobachtet wurden. Die Entstehung dieser lokal begrenzten Strukturen ist nicht geklärt.

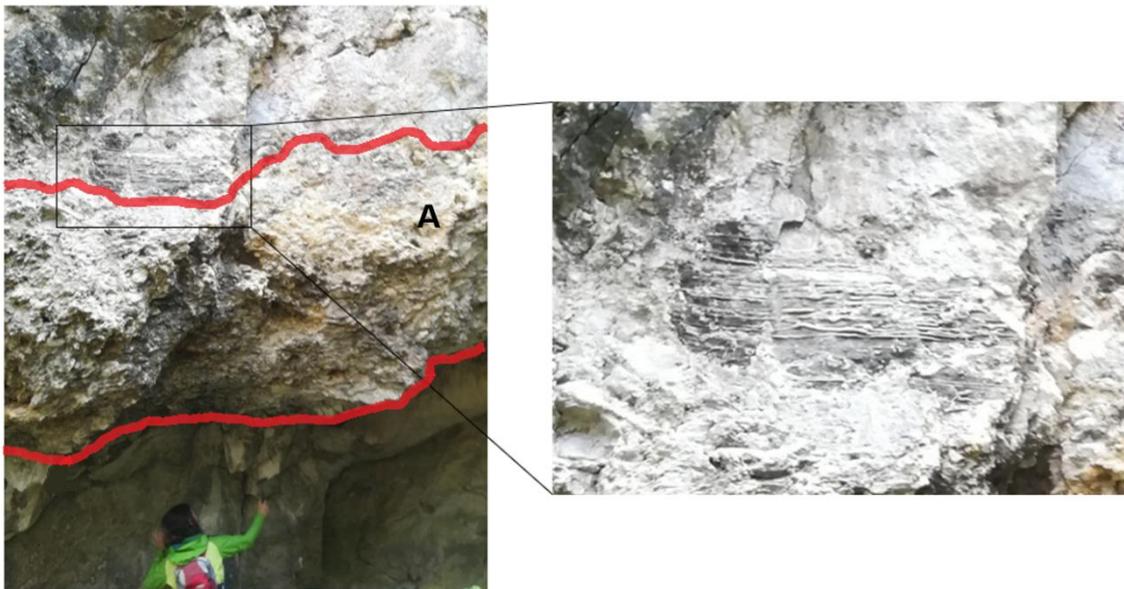


Abbildung 17: Konglomeratische Ablagerungen (Bereich A) über massigen Leithakalk im Steinbruch 3. Im eingezeichneten und vergrößerten Bereich sind (Kalzit-) Striemen zu sehen

6.1.4 Steinbruch 4 (GPS-Punkt F)

Der vierte Steinbruch befindet sich ca. 200 m südliche des dritten Steinbruchs in direkter Nähe des Bogenparcours. Es handelt sich um eine ca. 10 m hohe Wand in welcher Wechselfolgen von gebankten Kalken (*Probe W10*) und feinkörnigen, mergeligen Schichten (*Probe W9*) auftreten. Die Mächtigkeiten der einzelnen Schichten variiert. Auch hier sind vertikale Klüfte vorhanden. Auffallend in diesem Bereich ist das häufigere Auftreten der

feinkörnig-mergeligen Lagen (Abbildung 18).



Abbildung 18: Wechselfolgen aus feinkörnig-mergeligen Schichten mit gebankten Kalken im Steinbruch 4 (Geologenhammer mittig als Maßstab)

6.2 Wasserwegigkeit im Leithakalk

Neben den vorherrschenden spezifischen Eigenschaften der Gesteine spielen Hohlräume in Form von Poren, Klüften, Störungen und Verkarstungen eine bedeutende Rolle für die Wasserwegigkeit im Untergrund. Laut Elster et al. (2016) treten in Bezug auf die Leithakalkformation der Steinbrüche in Wöllersdorf folgende Erscheinungen auf:

- Sedimentationsgebundene primäre Poren und sekundärer diagenetischer Porenraum als auch diffus verteilte Kleinklüfte
- Postsedimentäre diskrete Klüfte und Kluffsysteme
- Postsedimentäre, verwitterungsbedingte Verkarstungen

Während der Exkursion wurden verschiedene Klüfte und Kluffüllungen untersucht und beprobt. Die Öffnungsweite der Klüfte variiert und beträgt maximal ca. 10 cm wobei der Großteil der Klüfte schmalere Öffnungsweiten zeigt. Der Abstand zwischen den verschiedenen Klüften liegt zwischen wenigen Dezimetern bis hin zu mehreren Metern. Auffallend ist die vertikale Orientierung vieler Klüfte, was zu einem Durchtrennen verschiedener, auch undurchlässiger, Schichten führt. In einigen Klüften wurden Kalzitausfällungen beobachtet.

In den Steinbrüchen in Wöllersdorf treten neben den Kluftsystemen auch sedimentationsgebunden Bereiche mit scheinbar höherer Porosität auf. Dabei handelt es sich um Rutschungen oder Rinnenfüllungen aus der Zeit der Sedimentablagerung. Diese Konglomerate bzw. Sandsteine, sowie auch gering zementierte Leithalke weisen genügend Matrixporosität (bis zu 30 %) für ein mögliches Wasserreservoir auf. In den für den ehemaligen Abbau interessanten, relativ homogenen Bereichen sind die Leithalke gut zementiert. Die effektive Porosität beträgt in diesen Kalken (Floatstone - Rudstone) zwischen 2,5 – 10 %. In den feinkörnigen Kalklutiten sinkt die effektive Porosität unter 1 %. Die verschiedenen Ablagerungen zeigen je nach Zementationsgrad Interpartikelporosität und Interfossilienporosität. Sekundäre Lösungsperen wurden ebenfalls beobachtet. Die Ablagerungen von Wöllersdorf können somit hydraulisch mit einem Primärreservoir, den kalkalpinen Einheiten, in Verbindung stehen und ermöglichen daher einen Einblick, wie die Gesteine im Bereich Achau analog im Untergrund anstehen können. [22,26]

7 Methodik

7.1 Dünnschliffmikroskopie

Von ausgewählten Proben aus den Steinbrüchen in Wöllersdorf wurden ca. 30 µm dicke Dünnschliffe im Sedimentlabor des Instituts für Angewandte Geowissenschaften an der TU Graz (IAG) erstellt. Diese wurden anschließend mit einem Polarisationsmikroskop Leica DMLP durchlichtmikroskopisch untersucht und mit der angebrachten Kamera Olympus DP26 fotografiert.

7.2 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD)

Die qualitative, mineralogische Zusammensetzung der Gesteinsproben (Wöllersdorf und Bohrung Achau 1) wurde mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) bestimmt. Die Messungen wurden mit dem Diffraktometer PANalytical X'Pert PRO (Almelo, NL) bei 40 kV und 40 mA (Co – K α Strahlungsquelle) am Institut für Angewandte Geowissenschaften an der TU Graz durchgeführt. Der untersuchte Winkelbereich 2θ liegt zwischen 4 – 85° mit einer Schrittweite von 0,03°s⁻¹. Für die nachfolgende Auswertung der XRD-Daten wurde die Software PANalytical X'Pert Highscore Plus [version 3.0d (3.0.4), Almelo, NL] verwendet. Die Mg-Gehalte im Calcit wurden anhand der Peakverschiebung im XRD Plot als Mittelwert aus den Methoden nach Goldsmith (1961) und Lumsden (1979) ermittelt. [27,28]

7.3 Massenspektrometrie

Mit Hilfe einer NU Plasma II, einem induktiv gekoppelten Plasma-Massenspektrometer (MC-ICP-MS Nu Instruments, Wexham, UK) wurden die Sr Isotopenmessungen (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) im „NAWI Central Laboratory for Water, Minerals and Rocks“ an der TU Graz durchgeführt. Hierfür wurden 15 mg der zuvor pulverisierten Feststoffproben in 1-2 ml suprapurer 0,4 M HCl gelöst. Mit einer Hettich Zentrifuge Mikro 185 wurden die Lösungen anschließend 2 min bei 5000 rpm zentrifugiert, um potenzielle unlösliche Feststoffpartikel, falls vorhanden, abtrennen zu können. Die klare Lösung wurde anschließend bei 100 - 110 °C eingedampft. Der Dampfdruckstand der Lösung wurde anschließend mit 1 ml suprapurer 3M HNO₃ aufgenommen und in die für die Sr-Abtrennung bereitgestellten Säulen geladen. Die Säulen für die Sr-Abtrennung bestehen aus Polypropylen-Pipettenspitzen (Eppendorf) und

Polyethylen-Frittenmaterial mit einer Maschenweite 20 - 60 μm (Porex Corporation, Georgia, USA). Die Pipetten wurden mit 200 μl Sr-spezifischem Harz (TrisKem, Frankreich) gefüllt und mit 1 ml 3M HNO_3 konditioniert und anschließend mit der in 1 ml 3M HNO_3 gelösten Probe geladen. In fünf Schritten wurden 5 ml 3M HNO_3 durch die Säulen geleitet. Mit dem Durchlaufen von 2 x 1 ml 0,1 M HNO_3 wurden die Sr – Fraktion schließlich eingesammelt. Das internationale Referenzmaterial des Japanischen Geologischen Dienstes JLS-1 wurde auf die gleiche Art und Weise aufgelöst und das Sr separiert. [29,30] In Tabelle 7 sind die Einstellungen der MC-ICP-MS aufgeführt.

Tabelle 7: Konditionen am MC-ICP-MS

Parameter	Running conditions
Analyte	Sr
RF power	1300
Plasma mode	Dry mode
Auxiliary gas	0.85 - 0.95 l min ⁻¹
Nebulizer flow rate	0.1 ml min ⁻¹
Nebulizer type	MicroMist concentric pyrex nebulizer (GlassExpansion)
Sample und Skimmer Cone	Ni

7.4 Optische Emissionsspektrometrie

Die chemische Zusammensetzung von ausgewählten Feststoffen und allen Wasserproben der Lösungsversuche wurde mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES) am IAG an der TU Graz ermittelt. Die Messungen wurden mit einem PerkinElmer Optima 8300 DV (Waltham, MA, USA) durchgeführt. Für die Messung der Feststoffproben wurden 50mg pulverisierte Probe in 100ml 6% HNO_3 gelöst. Um eine vollständige Lösung der karbonatischen Gesteinsproben garantieren zu können, wurden die Lösungen bei 20°C in einem Kompaktschüttler KS 15 (Edmund Bühler GmbH) mit 200 rpm geschüttelt. Zwei Standards, NIST 1640a und SPS-SW2, wurden zur besseren Kontrolle der analysierten Werte mitgemessen.

7.5 Alkalinitätsmessung

Die Alkalinität (angegeben als HCO_3^-) wurde mit einem Schott Titro Line alpha plus Titrator (Messunsicherheit von $\pm 2\%$) gemessen. Dabei wurde eine 0,01 M HCl-Lösung verwendet. Gemessen wurden nur die letzten Wasserproben (ca. 5g pro Probe) der Lösungsversuche nach sechs Tagen.

7.6 Lösungsversuche

Wie bereits in Kapitel 1.1 beschrieben, konnten die geplanten Wasserbeprobungen entlang der Linie Berndorf – Achau nicht durchgeführt werden. Deshalb wurden im Experimentallabor des IAG an der TU Graz mehrere Lösungsversuche mit den bereits genommenen Gesteinsproben aus Wöllersdorf durchgeführt.

7.6.1 Versuchsaufbau

In Abbildung 19 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. In Plexiglasbehältern mit einem Volumen von acht Litern wurde drei Liter Reinstwasser (Milli-Q Plus UV, 18.2 M Ω bei 25°C) gefüllt. Um eine schnelle Änderung der Ionenstärke während des Versuchs zu verhindern, wurden unter ständigem Rühren eines Magnetrührers (300 rpm) ca. 1,753g NaCl (Karl Roth GmbH NaCl >98,8%) hinzugegeben, um eine 10mM Lösung zu erhalten. Die Messungen der Temperatur, spezifischen elektrischen Leitfähigkeit (SpC) und des pH-Wertes wurde gestartet. Die Leitfähigkeitselektrode (WTW Tetra Con 345) misst mit einer Genauigkeit von +/-3 μ S/cm. Die pH-Elektrode (Ponsel Measure Pheht von Aqualabo) misst mit einer Genauigkeit von +/- 0,03 pH Einheiten und ist zusätzlich mit einer Temperatursonde ausgestattet. Über einen Datenlogger (Logotronic GmbH, Wien) wurden die gemessenen Daten alle fünf Minuten online transferiert. Im nächsten Schritt wurde der Lösung kontinuierlich CO₂ hinzugefügt. Mit Hilfe der Software PHREEQC-Interactive (Version 3.4.0-12927; Datenbank phreeqc.dat; Parkhurst and Appelo, 2013) wurde berechnet, dass sich unter konstantem Hinzufügen von CO₂ ein pH-Wert von ca. 4 einstellt. Aus den vorhandenen Proben wurden im Vorfeld fünf charakteristische Proben ausgesucht, zu ca. 1,9 cm³ großen Würfeln zugeschnitten und mit einer Analysenwaage Kern ABS – N (Auflösung 0,1 mg) abgewogen. Sobald die Lösung mit CO₂ – Gas gesättigt war und der pH-Wert konstant blieb, wurde eine Gesteinsprobe im dafür angefertigten Kunststoffnetz in die Lösung gehängt (Abbildung 19). Dies markiert den Startpunkt des Lösungsversuchs. Während des gesamten Versuchs wurde der Lösung durchgehend CO₂ hinzugefügt (ca. 2l/min CO₂ pro Behälter) sowie mit 300 rpm gerührt. Die Lösungsversuche mussten technisch bedingt in zwei Durchgängen durchgeführt werden, da die CO₂ Zufuhr für maximal vier Behälter gegeben war. Die Proben W3, W7 und W8 wurden im ersten Durchgang gelöst und die Proben W9 und W10 im zweiten Durchgang. Eine konstante Zufuhr an CO₂ wurde nur durch das Wechseln der CO₂ – Flaschen unterbrochen. Die Wasserproben wurden über die Dauer des Lösungsversuchs nach 15 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 120 h und 144 h genommen. Pro Probennahme wurden ca. 10 ml Lösung für die ICP OES Messung und ca. 50 ml Lösung für die Sr-

Isotopenmessungen entnommen Die entnommenen Proben wurden durch Zellulose-Acetat Filter (Sartorius) mit $0,45\ \mu\text{m}$ Porendurchmesser filtriert und mit 69% HNO_3 angesäuert. Für die Alkalinitätsmessungen (Kapitel 7.5) der Lösung am Ende der Lösungsversuche wurden ca. 5ml filtrierte Lösung entnommen. Die Parameter Temperatur, spezifische elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert wurden konstant gemessen und alle fünf Minuten online gespeichert. Das Ende des Versuchs wurde durch den pH-Wert bestimmt, der sich nach Berechnungen mit PHREEQC- durch Lösung von Kalzit bei ca. pH 6 eingestellt hat. Nach dem Ende des Versuchs wurden die Probenwürfel aus den Plastikbehältern entnommen, mit Reinstwasser gereinigt und bei Raumtemperatur ($20\ ^\circ\text{C}$) getrocknet. Die getrockneten Würfel wurden erneut abgewogen sowie fotografisch dokumentiert. Im Dünnschlifflabor der TU Graz wurden sie anschließend zweigeteilt, in Epoxidharz eingebettet und zum Dünnschliff weiterverarbeitet.

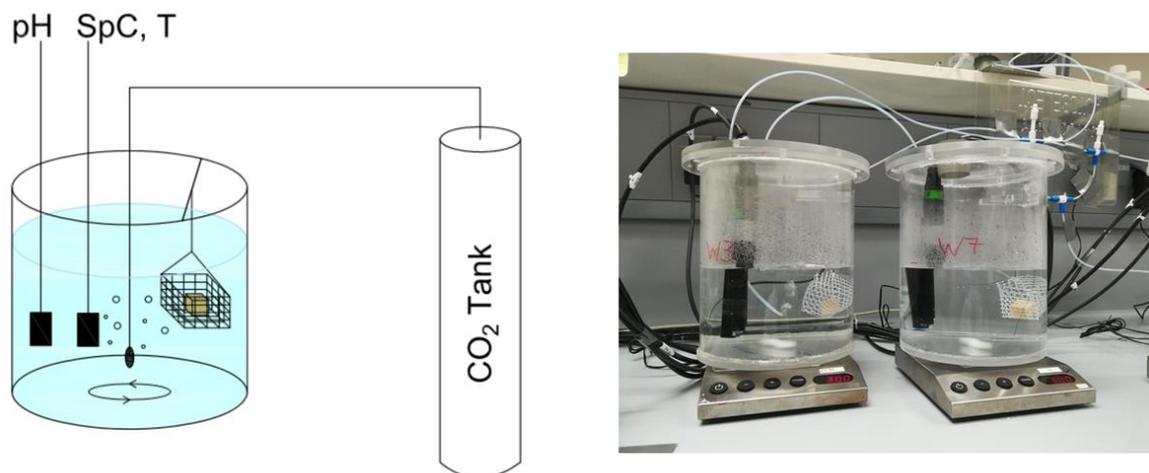


Abbildung 19: Schematischer Versuchsaufbau links und Abbildung vom Versuchsaufbau rechts

7.7 Hydrochemische Modellierung

Um das Lösungsverhalten der Versuche besser verstehen zu können, wurden hydrochemische Modellierungen mit dem Computer Code PHREEQC V3 und der Datenbank phreeqc.dat durchgeführt. Mit Hilfe der Kalzit Auflösungskinetik (PWP Kinetik) von Plummer et al. 1978 konnten die Lösungsversuche gut modelliert werden. Die Ausgangslösung wurde wie im Experiment als Reinstwasser mit $0,01\ \text{mol/L}$ gelöstem NaCl und mit einem konstanten partiellen CO_2 Gasdruck von $1\ \text{atm}$ (EQUILIBRIUM_PHASES $\text{pCO}_2 = 0$; durch kontinuierliches Eingasen von CO_2) angenommen. Zur Modell-Angleichung wurden die gemessenen pH-Werte, Leitfähigkeitswerte und Ca -Konzentrationen herangezogen. Aus früheren Experimenten mit den pH-Sonden ist

bekannt, dass sich K und Cl aus der pH-Elektrode herauslösen. Durch eine Korrektur der Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$] im Modell wurde diese geringe Zunahme an K und Cl-Konzentration in der Reaktionslösung berücksichtigt. Die Menge an zu lösendem CaCO_3 (m_0) ist wegen der Probengröße (Würfel mit Seitenlänge von ca. 1,9 cm) und um die spezifische molare Oberfläche zu normieren auf 1 mol gesetzt worden. Die spezifische molare Oberfläche (S_n in cm^2/mol) multipliziert mit der Masse an initial vorhandenem Kalzit (m_0 definiert mit 1 mol), ergibt die Fläche die pro Liter Wasser der Reaktion zur Verfügung steht; also die tatsächliche Oberfläche des Würfels pro Liter Wasser ($S_n \times m_0 = A_{\text{Würfel}}$ pro Liter Wasser). Der Formfaktor h wurde bei 0,67 belassen (Vorgabewert). Zum Angleichen der Modellierung an das Experiment wurde der Parameter S_n (spezifische Oberfläche) verwendet, der bei Werten zwischen 2 und 5 cm^2/mol liegt (entspricht ca. der Oberfläche des Würfels). Gleichung 9 zeigt die Hauptkomponenten der PWP Kinetik. [31,32]

$$R = S_n m_0 (m/m_0)^h (k_1 a_{\text{H}^+} + k_2 a_{\text{CO}_2^*} + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}^*}) [1 - (a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}} K_C^{-1})^{2/3}] \quad (9)$$

R Rate (Auflösung oder Fällung) [$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$]

S_n molare spezifische Oberfläche (parm_1) [$\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$] → Anpassungsparameter

m_0 initiale Menge Kalzit [mol] → 1 mol, Genug Material

m : aktuelle Menge an Kalzit während Reaktionsschritt [mol]

h Formfaktor für Volumen zu Oberflächen Veränderung (parm_2) → fixiert bei 0.67

a_x Aktivitäten der Reaktanten [mol]

$k_{1,2,3}$ Raten-Konstanten von Plummer et al. 19782

K_C Löslichkeitsprodukt von Kalzit [mol]

Da die Gesteinsproben trocken in die Reaktionslösung eingebracht wurden, ist es notwendig die PWP Kinetik mit der Gleichung 10 zu erweitern. Diese Erweiterung beschreibt den Vorgang der Benetzung der Probe über die Zeit t von einem Startwert/Minimum (S_{\min}) zu einem Maximum (S_{\max}), das in einer bestimmten Zeit erreicht wird (Faktor f).

$$S_n = S_{\max} - (S_{\max} - S_{\min}) e^{f t^2} \quad (10)$$

S_n molare spezifische Oberfläche (parm_1) [$\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$]

S_{\max} maximale molare spezifische Oberfläche (parm_1) [$\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$]

S_{\min} minimale molare spezifische Oberfläche (parm_1) [$\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$]

f Geschwindigkeit der Zunahme der Oberfläche → Schnelligkeit der Benetzung

t Reaktionszeit

8 Ergebnisse

8.1 Petrographische Charakterisierung der Gesteinsproben

8.1.1 Makroskopische Beschreibung der Bohrkernproben

Im Bereich des Bohrkerns zwischen 210 und 271,5 m gibt es fünf Tiefenintervalle, denen Bohrkernproben zugeordnet wurden (Kapitel 5). Der dunkelgraue Farbton der Leithakalke aus der Bohrung ist bereits in der Abbildung 10 zu erkennen und unterscheidet sich vom hellgrauen/beigen Farbton der Leithakalke von Wöllersdorf. Nachfolgend werden die Proben makroskopisch beschrieben. Die mineralogische Zusammensetzung wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie an der TU Graz bestimmt. Die Proben A4 und A5 können nicht als Leithakalke beschrieben werden. Eine genauere Charakterisierung dieser Proben wurde im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt.

8.1.1.1 Probe A1 aus dem Tiefenintervall 210,5 – 214,3 m



Abbildung 20: Probe A1
(Tiefenintervall 210,5 – 214,3 m)

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (>99%), Quarz (<1%)

Beschreibung: Dieser sehr kompakte Kalkstein besteht aus vielen, dicht gebackten, verschiedenen Bioklasten, unter anderem großen Fragmenten (bis max. 2cm) von Lithothamnium (koralline Rotalgen), Muschelschalen und Foraminiferen. Es sind keine intakten Rotalgenkolonien zu erkennen. Die Bioklasten sind von einer feinkörnigen sparitischen Matrix umgeben.

Klassifizierung:

Grainstone bzw. Rudstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Bio-Sparit (Folk (1959, 1962))

Kalkrudit (nach Korngröße)

8.1.1.2 Probe **A2** aus dem Tiefenintervall 217,5 – 224,5 m



Abbildung 21: Probe A2
(Tiefenintervall 217,5 – 224,5m)

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (>99%), Quarz (<1%)

Beschreibung: Die Probe besteht aus vielen Bioklasten (Lithothamnium und Muschelschalenfragmente) bis zu einer Größe von max. 1cm in vorwiegend mikritischer Matrix.

Klassifizierung:

Floatstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Biomikrit (Folk (1959, 1962))

Kalkrudit (nach Korngröße)

8.1.1.3 Probe **A3** aus dem Tiefenintervall 231,5 – 240,0 m



Abbildung 22: Probe A3
(Tiefenintervall 231,5 – 240,0m)

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (>99%), Quarz (<1%)

Beschreibung: Die Probe enthält unregelmäßig verteilte Bioklasten (Lithothamnium und Muschelschalenfragmente) bis zu einer Größe von max. 1 cm. Die Bioklasten liegen matrixgestützt in einer mikritischen Matrix vor.

Klassifizierung:

Wackestone/ Floatstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Biomikrit (Folk (1959, 1962))

Fossilführender Kalklutit (nach Korngröße)

8.1.1.4 Probe **A4** aus dem Tiefenintervall 263,0 – 271,5 m



Abbildung 23: Probe A4
(Tiefenintervall 263,0 – 271,5m)

Mineralogische Zusammensetzung: Quarz (40%), Kalzit (25%), Dolomit (5%), Aragonit (20%), Baryt (10%)

Beschreibung: Die Probe A4 unterscheidet sich deutlich von den Leithakalken. Woher der hohe Anteil an Aragonit in dieser Probe stammt, wurde im Zuge dieser Arbeit nicht geklärt. Eine genaue petrographische Analyse könnte abklären ob Aragonit aus dem Schalenmaterial von Bioklasten oder aus abiogenen Prozessen in die Probe gelangt. Eine weiter mögliche Erklärung könnte eine hydrothermale Überprägung in Paragenese mit Baryt sein.

8.1.1.5 Probe **A5** aus der Tiefel 271,5 m



Abbildung 24: Probe A5
(Tiefe 271,5m)

Mineralogische Zusammensetzung: Quarz (30%), Muskovit (30%), Chlorit (20%), Karbonate mit überwiegendem Anteil Dolomit (10%), Feldspäte + Gips + Pyrit (10%)

Beschreibung: Feinkörniger Mergel mit Muschelschill im cm-Bereich. Eine feine Lamination ist erkennbar.

Klassifizierung:

Mudstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Mikrit (Folk (1959, 1962))

Kalklutit (nach Korngröße)

8.1.2 Beschreibung der Proben aus Wöllersdorf

In den Leithakalken der verschiedenen Aufschlüsse wurden neben unterschiedlich großen Bruchstücken der korallinen Rotalgen in Form von mikritischen Intra-/Bioklasten und ästchenförmigen Bruchstücken, auch Bruchstücke von Foraminiferen, Bivalven und Serpuliden identifiziert. Die Kalke sind in den verschiedenen Steinbrüchen teilweise gebankt, mit Mächtigkeiten der einzelnen Bänke bis zu 4 Metern. Die Farbe der Leithakalke variiert zwischen grauweiß bis hellgrau, oft weisen sie einen beigen Farbton auf. Die Matrix der Kalke kann mikritisch als auch sparitsch sein. Die Zementation ist lokal unterschiedlich stark ausgeprägt. In den für den Abbau interessanten Bereichen sind die Leithakalke gut zementiert, relativ homogen und weisen eine hohe Härte auf (häufiges Anschlagen mit dem Geologenhammer zum Herauslösen von Proben ist notwendig).

Die folgenden Beschreibungen beziehen sich auf die zehn Proben, die im Zuge der Exkursion in Wöllersdorf genommen wurden. In den Abbildungen sind links die Probenstücke zu sehen. Daneben sind repräsentative Dünnschliffausschnitte der jeweiligen Probe abgebildet. Es handelt sich um durchlichtmikroskopische Aufnahmen mit linearer Polarisierung in der mittleren Abbildung und gekreuzter Polarisierung in der jeweils rechten

Abbildung. Die mineralogische Zusammensetzung der zehn Proben mit einer semiquantitativen Abschätzung der Mineralgehalte ist ebenfalls angegeben.

8.1.2.1 Probe W1



Abbildung 25: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W1

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (>99%), Quarz (<1%)

Beschreibung: Dieser annähernd reine Kalkstein kann als kompakter, homogener und gut zementierter Rotalgenkalk beschrieben werden. Verschiedene Bioklasten, unter anderem bis max. 0,5 cm große Bruchstücke von Lithothamnium sind ersichtlich, jedoch keine intakten Rotalgenkolonien oder Rhodolithe. Des Weiteren sind Muschelschalenfragmente, benthische Groß- und Kleinforaminiferen sowie planktische Foraminiferen zu finden. Die Bioklasten bilden ein komponentengestütztes Gefüge und sind (mikro-) sparitisch zementiert. Intergranuläre- als auch Lösungsporen sind sowohl im Bereich der Zemente, als auch innerhalb der mikritischen Rotalgenfragmente zu erkennen.

Klassifizierung:

Grainstone bzw. Rudstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Biosparit (Folk (1959, 1962))

Kalkrudit (nach Korngröße)

8.1.2.2 Probe W2

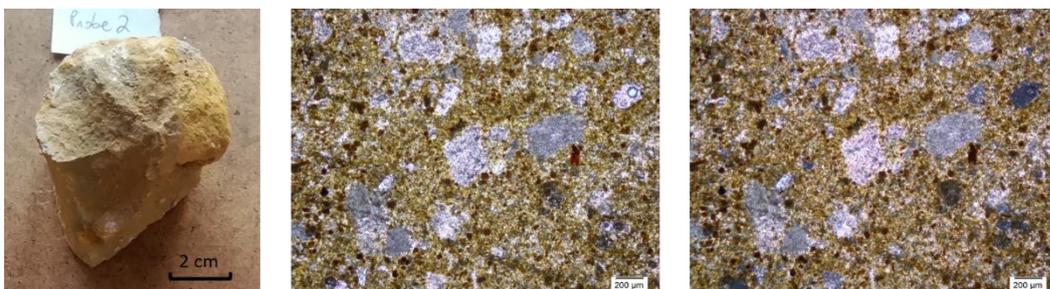


Abbildung 26: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W2

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (99%), Goethit und Quarz (ca. 1 %)

Beschreibung: Bei diesem annähernd reinen Kalkstein handelt es sich um eine konkretionsartige Bildung innerhalb des Leithakalks. Das faustgroße und -runde Handstück erscheint feinkörnig bis sandig mit grauer, mit hellbrauner bis beiger Farbgebung. Im Gegensatz zur Probe W1 sind makro- und mikroskopisch keine Bioklasten zu erkennen. Im Schliff sind Kalzit (inkl. Intraklasten, allerdings aufgrund der Schliffdünne nicht gut zu erkennen), vereinzelt Quarz sowie Fe-(Hydr-) Oxide erkennbar. Der Quarz liegt dabei in Form von eckigen bis teils abgerundeten, schlecht sortierten Körnern vor. Die Fe-(Hydr-) Oxide sind fein verteilt in der Matrix.

Klassifizierung:

Mud-/Wackestone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

(Intra-) Mikrit (Folk (1959, 1962))

Kalklutit (nach Korngröße)

8.1.2.3 Probe W3

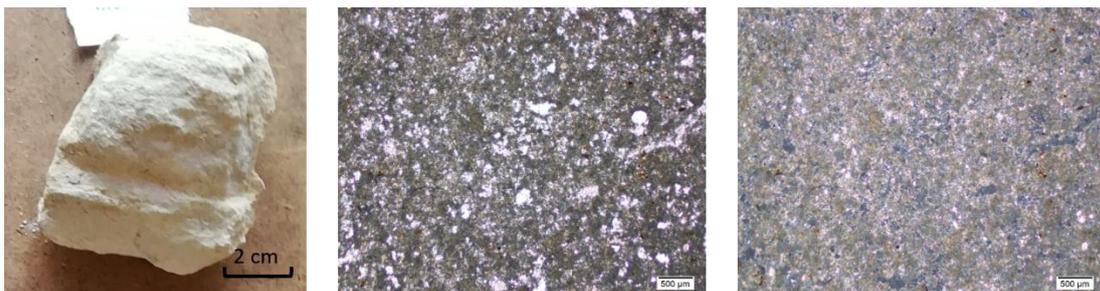


Abbildung 27: Handstück (links) und Dünnschliffausschnitt der Probe W3

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (78%), Dolomit (24%), Quarz (1-2%), Muskovit (1%)

Beschreibung: Bei dieser Probe handelt es sich um einen feinkörnigen, dolomitischen Kalkstein mit akzessorischen Anteilen von Quarz und Muskovit. Das Gestein fühlt sich siltig bis sandig an und hat eine sehr helle beige Farbe. Mittels Auflichtmikroskopie konnte Dolomit gefügedurchdringend in der kalzitischen Matrix mit idiomorphen bis hypidiomorphen Dolomit-Rhomboedern ausfindig gemacht werden. Außerdem tritt hypidiomorpher bis xenomorpher Dolomit in sekundären Lösungsporen auf.

Klassifizierung:

Mudstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Dismikrit (Folk (1959, 1962))

Kalklutit (nach Korngröße)

8.1.2.4 Probe **W4**, Probe **W5** und Probe **W6**

Bei den Proben W4, W5 und W6 handelt es sich um kalzitische Kluffüllungen. Es wurde lediglich von der Probe W4 ein Dünnschliff erstellt.

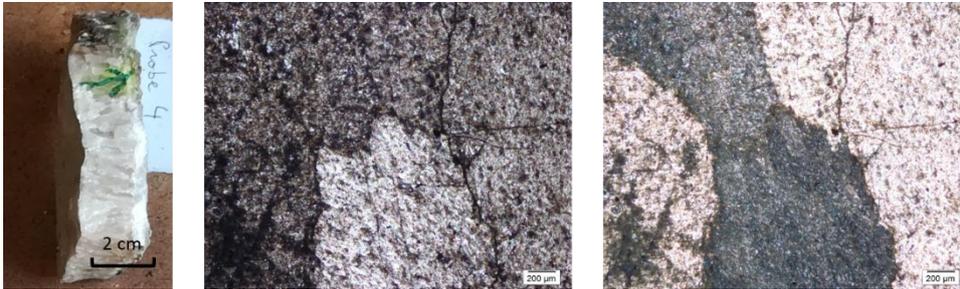


Abbildung 28: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W4



Abbildung 29: Probe W5 und W6

Die Wuchsform dieser kalzitischen Kluffüllungen kann syntaxial bezeichnet werden. Die Kristallfasern wachsen von den initialen Bruchflächen des Umgebungsgesteins in Richtung Zentrum der Kluft. Die mineralogische Zusammensetzung der Kluft entspricht dabei dem Umgebungsgestein. In Abbildung 16.2 kann beobachtet werden, dass sich auf beiden Seiten der Kluft neue kalzitische Kluffüllungen bilden. Ein Zusammentreffen dieser beiden Füllungen in einer sogenannten Median-Sutur wurde nicht beobachtet. In der Kluffüllung W6 ist das Wachstum nicht fasrig sondern polsterförmig. [33]

8.1.2.5 Probe W7

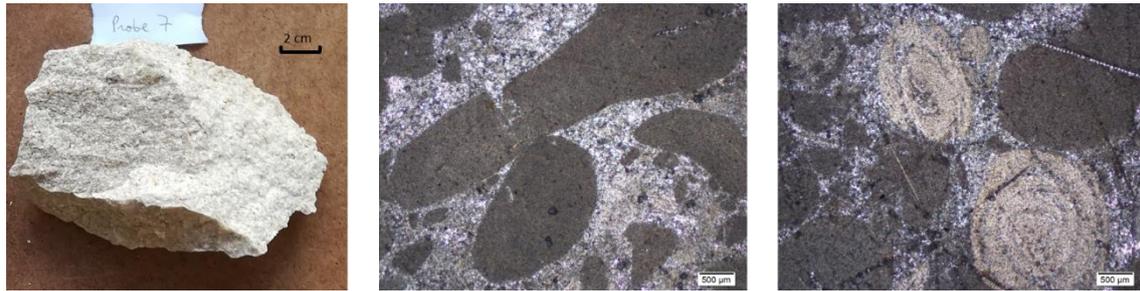


Abbildung 30: Handstück (links) und Dünnschliffaufnahmen der Probe W7. Beide Dünnschliffausschnitte sind gekreuzt polarisiert.

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (>99%), Quarz (<1%)

Beschreibung: Dieser massige und homogene Kalkstein besteht aus verschiedenen, dicht gepackten Bioklasten, unter anderem bis max. ca. 0,5 cm große und gut erhaltene Fragmente von Lithothamnium, Muschelschalenfragmente, benthische Groß- und Kleinforaminiferen. Die Bioklasten zeigen teilweise Anzeichen von Bioerosion durch bohrende (Mikro-) Organismen. Die Bioklasten bilden ein komponentengestütztes Gefüge. Die Matrix besteht aus sparitischem Zement.

Klassifizierung:

Grainstone bzw. Rudstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Biosparit/ Intrasparit (Folk (1959, 1962))

Kalkrudit (nach Korngröße)

8.1.2.6 Probe W8

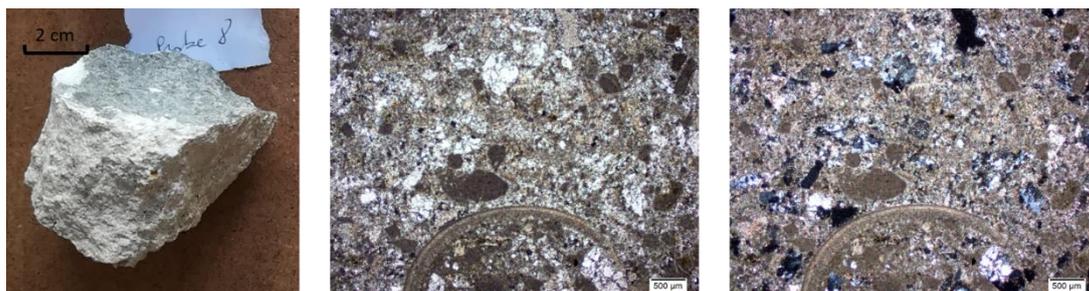


Abbildung 31: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W8

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (70%), Quarz (26%), Glimmer (1-2%), Kalifeldspat (1-2%) und Tonminerale (1%)

Beschreibung: Dieser Kalksandstein enthält große Mengen an biogenen, karbonatischen Komponenten verschiedener Bioklasten, unter anderem bis max. 0,5 cm große Fragmente von Lithothamnium als mikritische Intraklasten und fragmentierte Onkoide, Muschelschalenfragmente, benthische Foraminiferen (z.B. miliolide

Foraminiferen). Der hohe Quarzgehalt unterscheidet diese Probe deutlich von den anderen Leithakalken. Die karbonatischen und silikatischen Komponenten bilden ein korngestütztes Gefüge, das von (Mikro-) Sparit umgeben jedoch weniger stark zementiert als die Probe W7.

Klassifizierung:

Grainstone bzw. Rudstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Bio-Intra-Sparit (Folk (1959, 1962))

Kalkrudit (nach Korngröße)

8.1.2.7 Probe **W9**

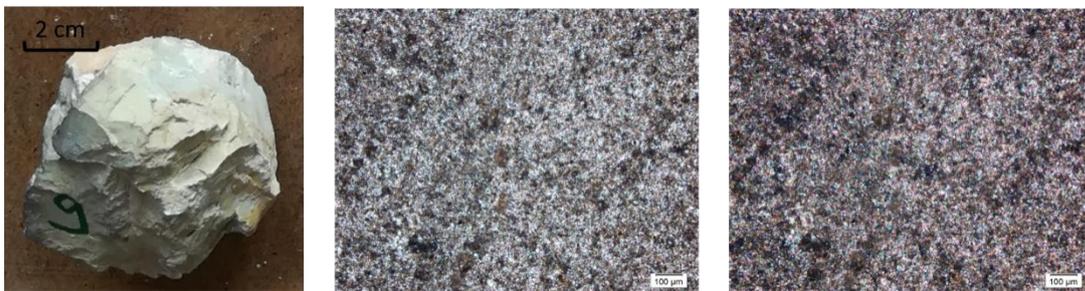


Abbildung 32: Handstück (links) und repräsentative Dünnschliffaufnahmen (lineare und gekreuzte Polarisation) der Probe W9

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (>99%), Quarz (<1%)

Beschreibung: Es handelt sich um einen sehr feinkörnigen, dichten Kalkstein mit beigefarbener Farbe. Die hohe Härte sowie der teils splitterige Bruch könnten darauf hinweisen, dass dieser Kalkstein schwach verkieselt ist. Vereinzelt und schwer erkennbar sind Foraminiferen zu sehen.

Klassifizierung:

Mudstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Mikrit bzw. Mikrosparit (Folk (1959, 1962))

Kalklutit (nach Korngröße)

8.1.2.8 Probe W10

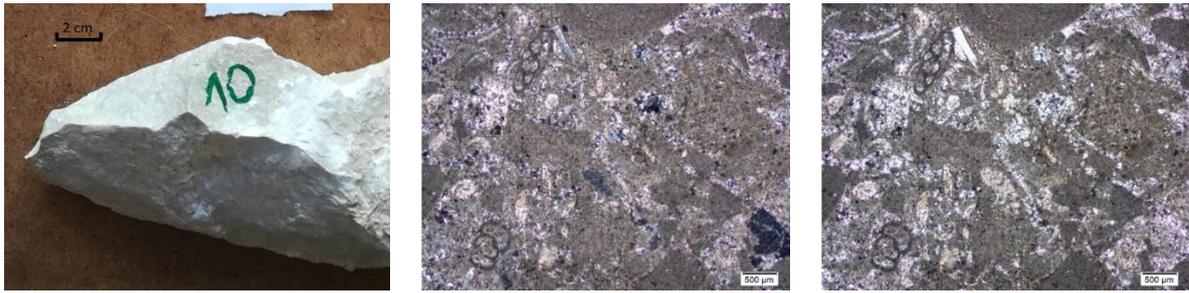


Abbildung 33: Handstück (links) und Dünnschliffausschnitt der Probe W10

Mineralogische Zusammensetzung: Kalzit (>99%), Quarz (<1%)

Beschreibung: Dieser nahezu reine, sehr kompakte und gut zementierte Kalkstein besteht aus verschiedenen Bioklasten, unter anderem großen Fragmenten (bis max. 0,5 cm) von Lithothamnium als Rotalgenonkoide und fragmentierte Onkoide, Muschelschalenfragmente, benthische Foraminiferen. Die Bioklasten sind von (Mikro-) Sparit umgeben.

Klassifizierung:

Grainstone bzw. Rudstone (Dunham (1962) und Embry & Klovan (1972))

Bio-Sparit (Folk (1959, 1962))

Kalkrudit (nach Korngröße)

8.2 Mg-Gehalt im Kalzit der Gesteinsproben

Der Mg-Gehalt im Kalzit der untersuchten Proben wurde als Mittelwert der Werte aus den Methoden nach Goldsmith (1961) und Lumsden (1979) ermittelt. Anhand der Peak Verschiebung des Hauptpeaks von Kalzit in der XRD – Messung kann der Mg – Gehalt im Kalzit ermittelt werden. Kalzit wird als Niedrig- (≤ 4 Mol-% Mg) oder Hoch-Mg-Calcit (> 4 Mol-% Mg) bezeichnet. [27,28]

Sowohl in den Proben von Wöllersdorf als auch in den Proben der Bohrung Achau 1 wurde nur Niedrig-Mg-Kalzit nachgewiesen. Im folgenden Diagramm wurden die untersuchten Proben in verschiedene Gesteinsarten unterteilt. In den Leithakalken (grün) wurden Mg-Werte zwischen 0,32 mol % und 0,94 mol % nachgewiesen. Der quarzreiche Leithakalk W8 (lavendel) erreicht den höchsten, gemessenen Wert mit 1,97 mol %. Auch die Kluffüllungen (rot) zeigen einen höheren Mg-Anteil im Kalzit, zwischen 0,92 mol % und 1,60 mol %, als in den Leithakalken gemessen wurde. Der feinkörnige und dichte Kalkstein W9 (pink), im Diagramm als Mudstone bezeichnet, sowie die Mergel A4 und A5 (blau) erreichen Werte zwischen 0,01 mol % und 0,15 mol %. Im Diagramm 1 sind die ermittelten Werte aufgelistet.

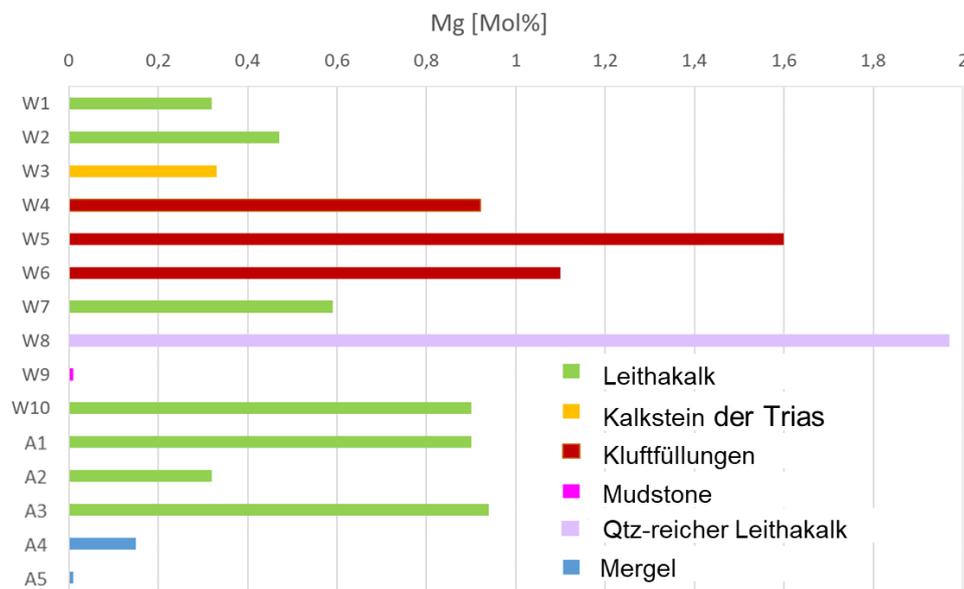


Diagramm 1: Mg-Gehalt im Kalzit der Proben ermittelt aus der Peak Verschiebung im XRD Plot nach den Methoden von Goldsmith (1961) und Lumsden (1979).

8.3 Strontium Isotopie der Feststoffe

In Diagramm 2 sind die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte aller Proben aus Wöllersdorf sowie der Proben aus der Bohrung Achau 1 aufgelistet. Die Sr-Isotopenwerte der Proben der Bohrung Achau 1 variieren zwischen 0,70847 (Probe A1) und 0,71023 (Probe A4), wobei die Leithakalke zwischen 0,70847 (A1) und 0,70872 (A3) verlaufen und die deutlich radiogeneren $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte zu den Mergeln (A4 und A5) gehören. Für die Proben aus Wöllersdorf (W1, W2, W3, W7, W8, W9, W10) liegen die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte zwischen 0,70809 (Probe W3) und 0,70865 (Probe W1). In den Kluffüllungen aus Wöllersdorf (Proben W4, W5 und W6) liegen die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte zwischen 0,70818 und 0,70860.

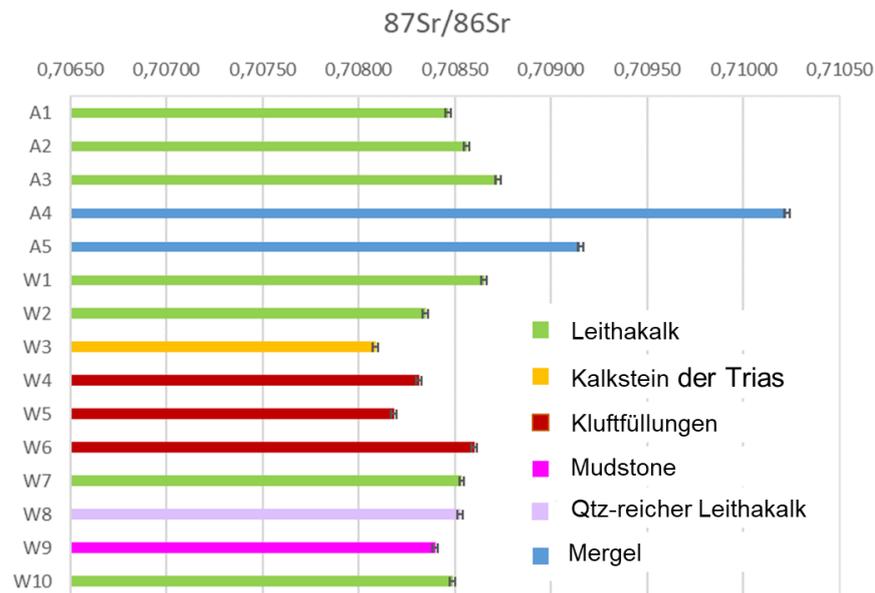


Diagramm 2: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Werte der karbonatischen Anteile in den Proben aus Wöllersdorf und in den Proben der Bohrung Achau 1

8.4 Auflösungsanteil in den Experimenten

Die folgende Tabelle zeigt den Gewichtsverlust der fünf Probenwürfel durch die Lösungsversuche. Der prozentuelle Gewichtsverlust liegt zwischen 4,67 Gew.% (W10) und 8,90 Gew.% (W3), was auf eine signifikant stattgefundenene Auflösung hinweist. Eine direkte Korrelation des Gewichtsverlustes mit den gelösten Inhaltsstoffen kann jedoch nicht erfolgen, da sich nach den Auflösungsversuchen loses Material von der Oberfläche der Proben in unterschiedlichen Mengen abgetrennt hatte. Von den Proben W3 und W8 wurde am meisten Material abgetrennt, was sich auch im hohen Gewichtsverlust dieser Proben zeigt. In den Plastiknetzen dieser zwei Proben deutlich partikuläres Material zu erkennen (Abbildung 34).

Tabelle 8: Gewichtsverlust der Proben W3, W7, W8, W9 und W10 in den Lösungsversuchen

	Startgewicht [g]	Endgewicht [g]	Gewichtsverlust [Gew.%]
W3	15,959	14,539	8,9
W7	16,035	15,016	6,4
W8	15,352	14,157	7,8
W9	16,643	15,607	6,2
W10	17,053	16,242	4,8



Abbildung 34: Lösungsrückstand der Probe W3 im Plastiknetz

8.5 Makro- und mikroskopische Veränderungen der Gesteinsproben durch die Lösungsversuche

Zur Übersicht sind die makroskopischen sowie mikroskopischen Veränderungen in den folgenden Abbildungen (Abbildung 35 und Abbildung 36) dargestellt. Die makroskopischen Aufnahmen zeigen eine deutliche Veränderung der Proben nach den Lösungsversuchen. In den Fotos der Probe W3 und W8 sind die Anzeichen für Lösung am deutlichsten zu erkennen. Die Oberfläche wirkt deutlich rauer, was auf die Lösung bestimmter Komponenten zurückzuführen ist. In der Probe W7 ist der Kontrast zwischen Matrix und Komponenten, insbesondere der Lithothamnium-Bioklasten, nach dem Lösungsversuch deutlicher zu erkennen. In den Proben W9 und W10 sind makroskopisch am wenigsten Unterschiede zu verzeichnen, was wahrscheinlich auf die homogene Zusammensetzung, die stärkere Zementierung und die Kompaktheit zurückzuführen ist. Entlang der Risse bzw. in oberflächlichen Porenräumen können jedoch auch in diesen Proben Lösungserscheinungen festgestellt werden.

In den mikroskopischen Aufnahmen werden die Lösungserscheinungen an den Proben noch etwas deutlicher. In der Abbildung 36 sind jeweils charakteristische Randbereiche der Proben dargestellt. Die Abbildung der angelösten Probe W3 zeigt Porenräume bis zu einer maximalen Größe von ca. 500 μm , was auf die Lösung, bzw. auch auf das Waschen nach den Versuchen, zurückzuführen ist. In den Abbildungen der Proben W7 und W8 nach den Lösungsversuchen ist deutlich zu erkennen, dass bevorzugt Matrix bzw. Zement gelöst wird und nicht die vorhandenen Bioklasten oder Quarzbruchstücke (in der Probe W8). In den Proben W9 und W10 sind auch mikroskopisch die geringsten Unterschiede zu erkennen. Lösungserscheinung sind in der Probe W9 nur in Rissen zu erkennen. In der Abbildung der Probe W10 ist ansatzweise zu erkennen, dass auch hier zuerst das Material der Zwischenräume gelöst wird und nicht die vorhandenen Bioklasten.

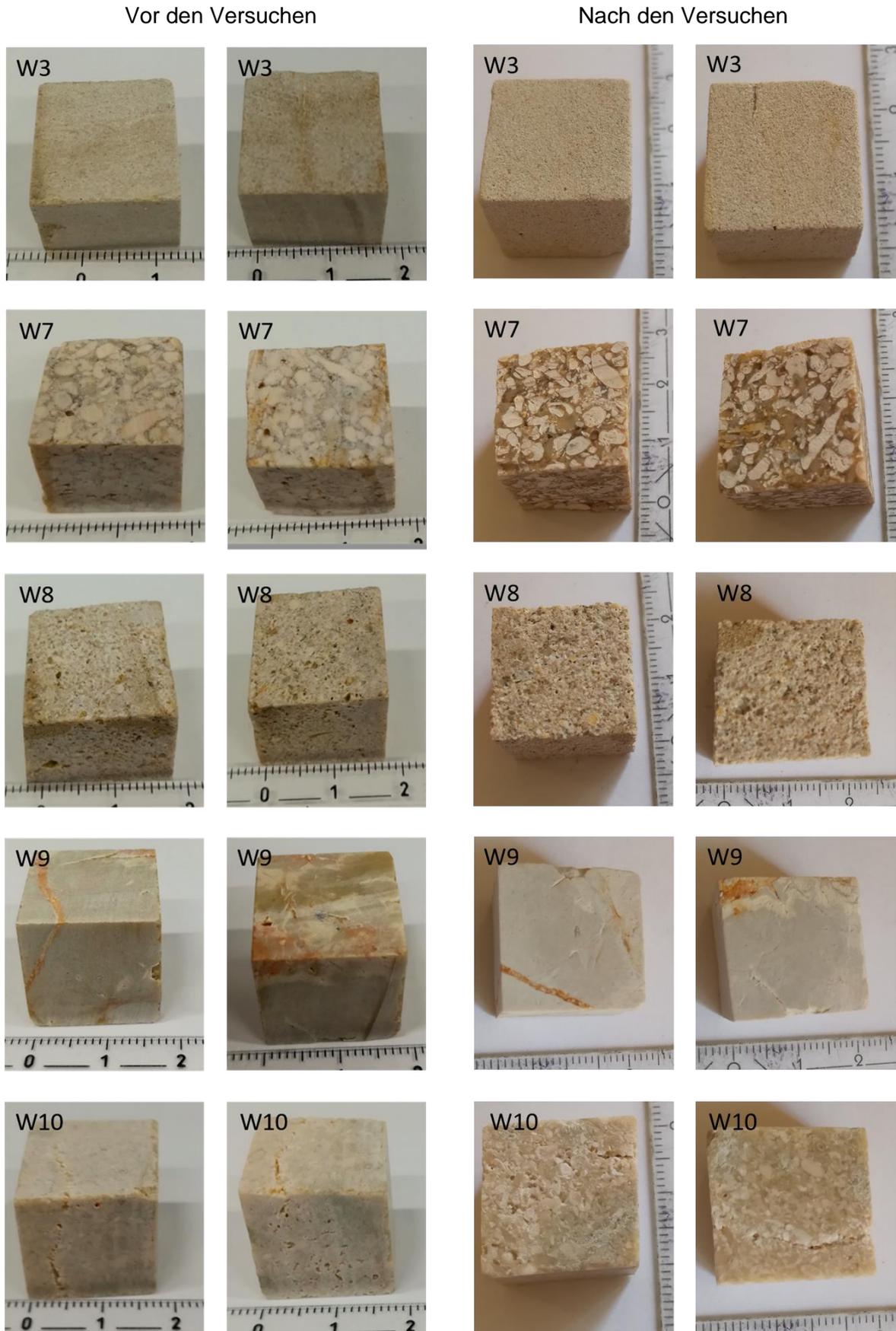


Abbildung 35: Makroskopischer Vergleich der Probenwürfel vor und nach den Lösungsversuchen

8.6 Chemische Zusammensetzung der reaktiven Lösung

Die konstant im Abstand von fünf Minuten aufgezeichneten und online gespeicherten Parameter der Lösungen (SpC und pH-Wert) sind in den folgenden Diagrammen dargestellt. Auch die Temperatur der Lösungen wurde konstant aufgezeichnet und erreichte Werte von 24 ± 1 °C.

In Diagramm 3 ist der gemessene Verlauf des pH-Wertes dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich die pH – Zeitreihen der Versuche W3, W7 und W8 ähnlich verhalten. Auch die Zeitreihen der Versuche W9 und W10 verlaufen ähnlich. Die pH-Werte am Beginn der Lösungsversuche schwanken zwischen 3,88 (W3 und W8) und 3,97 (W9). Nach ca. sechs Tage wurden pH-Werte zwischen 5,59 (W7) und 5,68 (W10) erreicht.

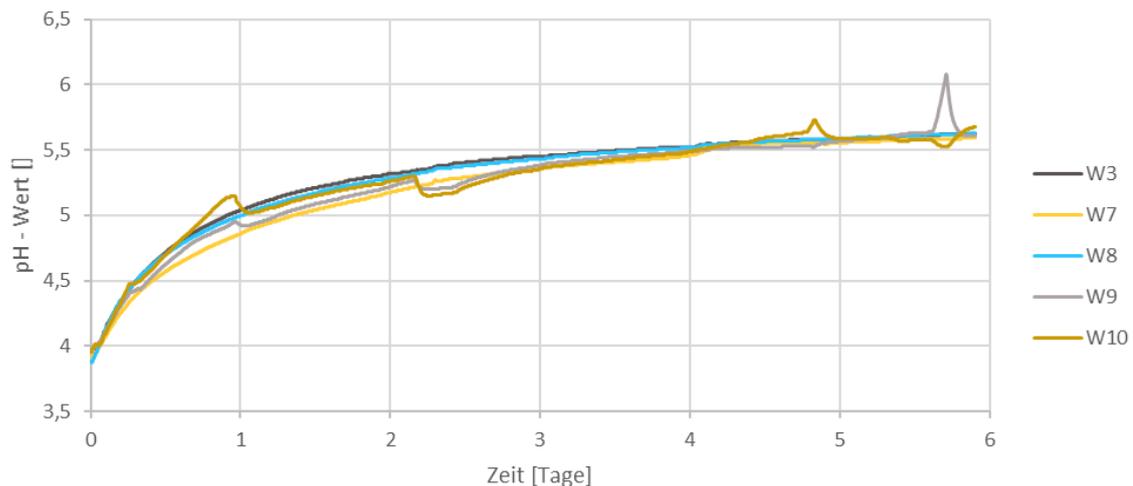


Diagramm 3: Entwicklung des pH-Wertes über die Dauer der Lösungsversuche

In Diagramm 4 ist die zeitliche Entwicklung der spezifischen, gemessenen Leitfähigkeit dargestellt. Die Werte am Beginn der Lösungsversuche schwanken zwischen $1208 \mu\text{S/cm}$ (W10) und $1222 \mu\text{S/cm}$ (W3). Nach ca. sechs Tagen wurden SpC-Werte zwischen $1678 \mu\text{S/cm}$ (W10) und $1813 \mu\text{S/cm}$ (W7) gemessen. Ein interessantes Phänomen ist das kurzzeitige Absinken der Leitfähigkeit in den ersten Stunden nach Versuchsstart mit bis zu $-4 \mu\text{S/cm}$ (W8), was in Kapitel 9.6 diskutiert und dargestellt ist.

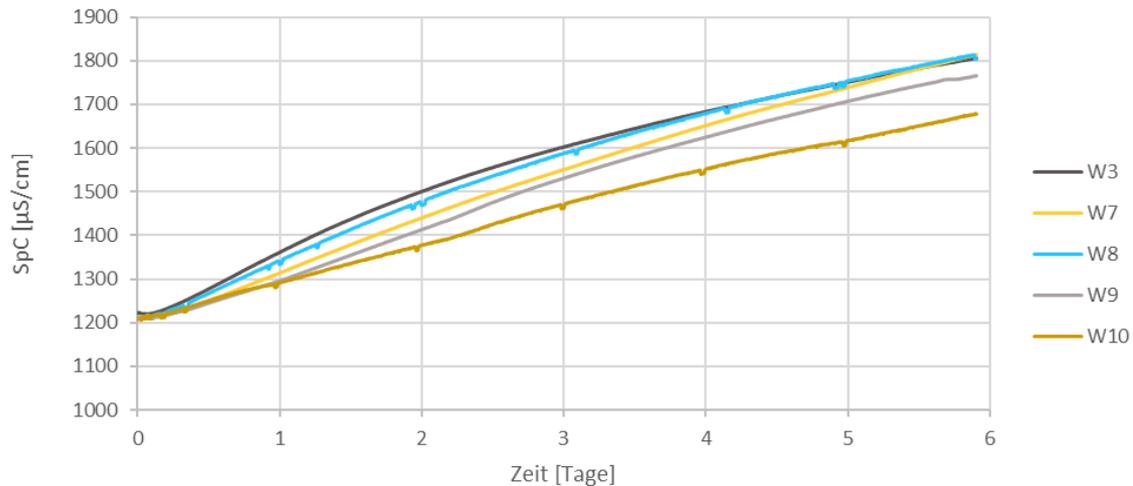


Diagramm 4: Entwicklung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit über die Dauer der Lösungsversuche

Wie in Kapitel 7.5 beschrieben, wurden Alkalinitätsmessungen nur an den letzten fünf Wasserproben (W3_12, W7_12, W8_12, W9_12, W10_12) der Lösungsversuche durchgeführt. Zeitpunkt der Probennahme war ca. 140 h nach dem Start der Lösungsversuche. Die Werte der Proben W3, W7, W8 und W9 sind sehr ähnlich und verlaufen zwischen 441,51 mg/l (W9) und 460,15 mg/l (W7) angegeben als HCO₃⁻. Die gemessene Alkalinität der Probe W10 ist deutlich unter dem Durchschnitt der anderen Werte mit 369,39 mg/l angegeben als HCO₃⁻. Im Anhang befindet sich die Tabelle mit den gemessenen Werten.

In der folgenden Abbildung sind die analysierten Werte für Ca, Mg und Sr in den Lösungen dargestellt, da diese Ionen für die Lösung von Karbonaten besonders interessant sind. Alle weiteren, gemessenen Daten befinden sich in Tabelle A1.

Die Messwerte der Ca-, Sr- und Mg-Konzentrationen in den Lösungen verlaufen nahezu linear. Einzig die Mg-Gehalte in der Lösung W3 verlaufen deutlich abgeflacht. Die Ca-Werte liegen nach sechs Tagen zwischen 114,37 mg/l (W10) und 147,96 mg/l (W7). Die Werte der Lösungen W3, W7, W8 und W9 liegen alle über 140 mg/l und sind somit sehr ähnlich. Die Sr-Werte schwanken zwischen 23 µg/l (W9) und 62 µg/l (W7) nach sechs Tagen, wobei der Wert von W9 deutlich unter dem Durchschnitt liegt. Die Mg-Werte der Lösungen W7, W8, W9 und W10 schwanken nach sechs Tagen zwischen 0,53 mg/l (W9) und 1,37 mg/l (W7). Die Lösung W3 erreicht eine Konzentration von 5,87 mg/l und liegt somit 5-10-mal höher als die restlichen Mg-Konzentrationen.

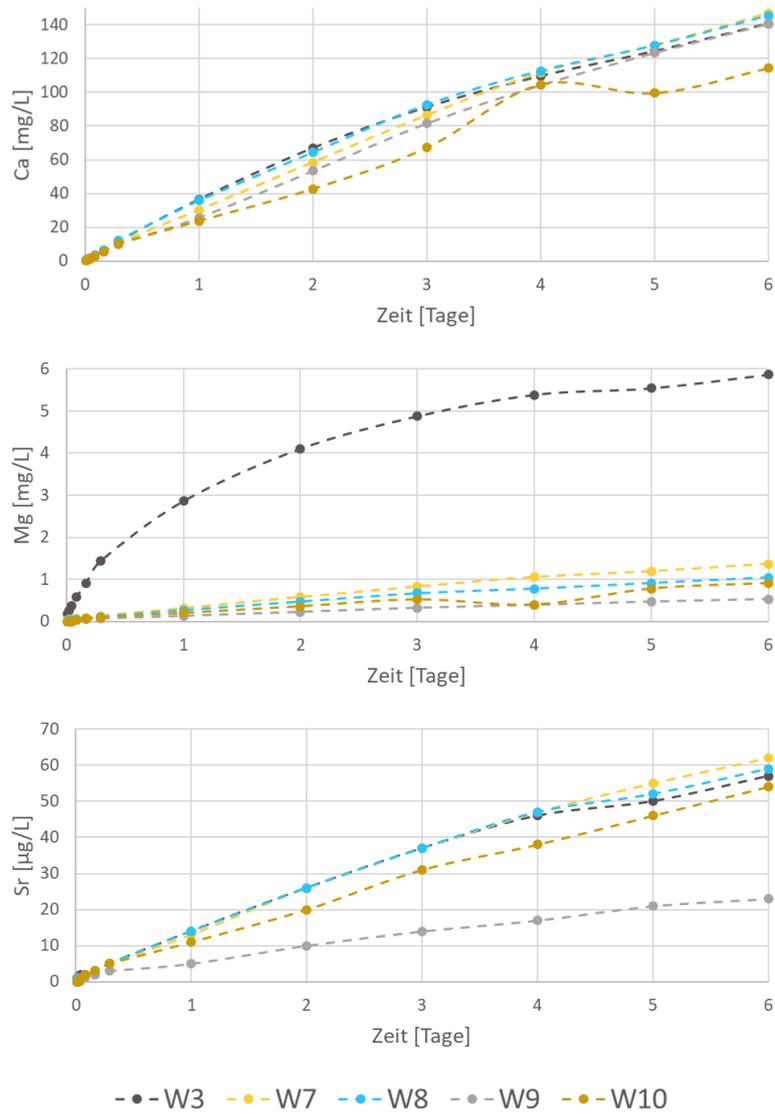


Diagramm 5: Zeitliche Entwicklung der Ca-, Sr- und Mg- Konzentration in den Lösungen über die Dauer des Versuchs

9 Diskussion

9.1 Vergleich der Proben von Achau mit den Proben von Wöllersdorf

Im Bereich der ehemaligen Bohrung Achau 1 befinden sich an der Oberfläche keine vergleichbaren Aufschlüsse. Da jedoch angenommen wird, dass die Leithakalkformation mit dem Beckenuntergrund als Hauptreservoir hydraulisch verbunden und somit von großer Bedeutung ist, wurden entsprechende Leithakalk-Vergleichsaufschlüsse in Wöllersdorf untersucht (Kapitel 6). Vergleicht man nun die Proben der Bohrung Achau 1 mit denen aus Wöllersdorf, so kann folgendes gesagt werden:

Auf den ersten Blick wirken die Proben nicht sehr ähnlich. Die Gesteinsfarben der Proben aus der Bohrung weisen deutlich dunklere Grautöne auf, was aber auf die Lokalität der Probennahme zurückgeführt werden kann. Die Proben der Bohrung stammen aus einer Tiefe von 210 bis 271,5 m, während die Proben von Wöllersdorf an der Oberfläche genommen wurden. Es kann angenommen werden, dass das Aussehen der Proben aus der Bohrung Achau 1 seit der Diagenese nicht stark verändert wurde wohingegen die Proben aus Wöllersdorf seit ihrer Heraushebung den externen Einflüssen der Verwitterung ausgesetzt sind. Als Beispiel kann hier die oberflächennahe löchrige Verwitterung (Tafoni Verwitterung) aus dem Steinbruch 1 (Abbildung 14) genannt werden.

Bei den Bioklasten aller Proben handelt es sich größtenteils um unterschiedlich gut erhaltene Fragmente von Lithothamnium. Die Anteile der Bioklasten in den Proben unterscheidet sich deutlich. Die Kluffüllungen W4, W5 und W6 sowie die Proben W2 (Konkretion) und W3 (dolomitischer Kalkstein) enthalten keine Bioklasten. Im sehr feinkörnigen Kalkstein W9 sind vereinzelt Bioklasten vorhanden, jedoch schwer erkennbar. In den Proben A2, A3 und A5 sind die vorhandenen Bioklasten unregelmäßig in der Matrix verteilt, wobei die Anzahl der Bioklasten folgender Größenordnung entsprechen: $A2 > A3 > A5$. Die Proben A1, W1 und W7 enthalten dichtgepackte, relativ gut erhaltene Bioklasten während die dichtgepackten Bioklasten in den Proben W8 und W10 stärker aufgearbeitet wurden.

Mithilfe der Mineralogie konnten die Proben in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Die Leithakalke aus Wöllersdorf (W1, W7 und W10) korrelieren gut mit den Proben A1, A2 und A3 aus der Bohrung Achau 1. Die genannten Proben aus Wöllersdorf und Achau bestehen hauptsächlich aus Niedrig-Mg-Kalzit. Auch Quarz konnte in sehr geringen Mengen in jeder dieser Proben nachgewiesen werden. Die Probe W3 enthält zudem ca. 24 Gew. % Dolomit. Aufgrund der besonderen Mineralogie wird vermutet, dass es sich bei der

Probe W3 nicht um ein tertiäres Gestein, sondern um ein triassisches Kalk-Dolomit Gesteine des diskordant unterlagernden Permomesozoikums handelt.

In der Probe W8 sind die Bruchstücke der Bioklasten wesentlich kleiner was auf eine stärkere Aufarbeitung hindeutet. Dies wird im Vergleich mit den Bioklasten der Probe W7 deutlich. Zusätzlich weist die Probe W8 einen Quarzanteil > 20 % auf, weshalb diese Probe als Kalksandstein beschrieben wird und sie sich dadurch deutlich von den restlichen Leithakalken unterscheidet. Auch der Anteil an detritären Phasen (Quarz, Tonminerale, Kalifeldspat, Muskovit) ist in der Probe W8 höher als in den anderen Proben.

In den ehemaligen Steinbrüchen von Wöllersdorf wurden auch Kluffüllungen beprobt, welche auch aus Niedrig-Mg-Kalzit bestehen.

Die Proben A4 und A5 der Bohrung Achau 1 zeigen eine spezielle mineralogische Zusammensetzung im Gegensatz zu allen anderen Proben weshalb diese nicht den Leithakalken zugeordnet werden. In der Probe A4 konnten Quarz, Kalzit, Dolomit, Aragonit und Baryt mittels XRD nachgewiesen werden, während die Probe A5 aus Quarz, Muskovit, Chlorit Dolomit, Pyrit, Kalzit, Plagioklas, Orthoklas und Gips besteht. Der Mg-Gehalt im Kalzit ist in diesen zwei Proben deutlich unter dem Durchschnitt (Diagramm 1). Weitere Untersuchungen der Proben A4 und A5 wären nötig, um diese besser in Bezug setzen zu können.

9.2 Zuordnung der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Signaturen

Die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte aller Proben zeigen eine große Variation. Da es sich bei den Leithakalken um marine Kalksteine aus dem Badenium (Miozän) handelt, sollten diese Gesteine die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – Isotopensignatur des Meerwassers zum Zeitpunkt der Ablagerung aufweisen. Dieser Umstand ist gegeben, wenn keine diagenetischen Prozesse oder Alterationsmechanismen die ursprüngliche Signatur überprägt haben. Aus der LOWESS fit Kurve (McArthur et al., 2012) lässt sich die Sr-Meerwasserisotopie des Badeniums ermitteln, mit $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – Werten für das Badenium um $0,70880 \pm 0,0005$ (Abbildung 37). Mit Ausnahme der Proben A4 und A5 liegen alle Proben unter dem Wert der LOWESS fit Kurve. Ursache könnten diagenetischen Prozesse und Altrationsmechanismen sein. Die hohen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte (A4 = $0,7102269$, A5 = $0,7091512$) deuten auf Anreicherungen der radiogenen Sr-Isotope in den enthaltenen Mineralen der Proben hin. Die Probe W3 zeigt den geringsten $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Wert. Dieser Wert entspricht der Meerwassersignatur der Mittel- bzw. Obertrias, weshalb es sich bei dieser Probe um eine kalkalpine Untergrundprobe handeln könnte. [34].

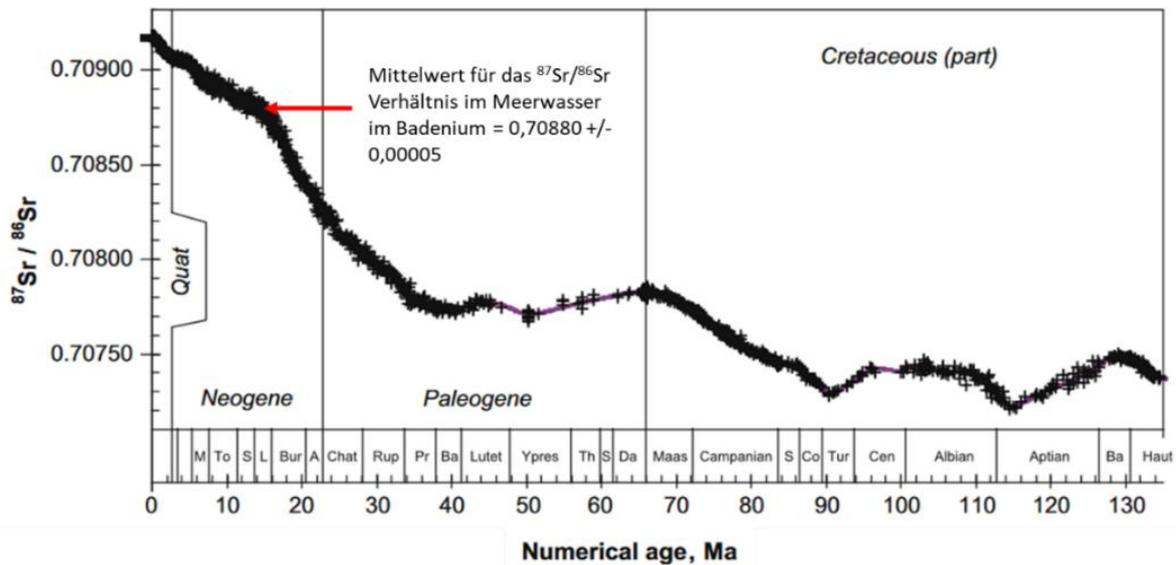


Abbildung 37: LOWESS fit Kurve der $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte [30]. In der roten Ellipse befinden sich die gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ Werte

9.3 Bilanzierung der Auflösung

Der entstandene Gewichtsverlust (Tabelle 8) kann wie folgt der Größe nach geordnet werden: Trias-Kalkstein (W3) > Kalksandstein (W8) > Leithakalk (W7) > Mudstone (W9) > Leithakalk (W10). Sehr kompakte (W9), gut zementierte Proben (W10) weisen einen geringeren Gewichtsverlust auf als Proben mit erhöhter Porosität (W3 und W8). Zusätzlich wirkt sich das Verhältnis von Bioklasten zu Matrix sowie die Größe der Bioklasten auf den Gewichtsverlust aus. Der Gewichtsverlust kann als Kombination der Merkmale Zementation, Porosität und Verhältnis von Bioklasten zu Matrix erklärt werden. Der Vergleich von W7 und W10 zeigt, dass sich der gut zementierte Leithakalk W10 mit stärker aufgearbeiteten Bioklasten schlechter löst als der komponentengestützte Leithakalk W7.

In der folgenden Tabelle wurde die Annahme getroffen, dass der gesamte Gewichtsverlust der Probe auf die Auflösung von CaCO_3 zurückzuführen ist. Der theoretisch berechnete Anteil an Ca wurde mit der gemessenen Ca Konzentration am Ende der Versuche verglichen.

Tabelle 9: Vergleich des theoretischen Gewichtsverlustes mit der Ca-Konzentration in den Lösungen nach Versuchsende

	Theoretisch	Gemessen	Differenz [%]
	Ca [g]		
W3	0,57	0,34	59,4
W7	0,41	0,35	86,4
W8	0,48	0,35	73,0
W9	0,41	0,34	81,4
W10	0,32	0,27	84,5

In den Proben W7, W9 und W10 stimmen die Werte mit über 80% überein. Die höheren Unterschiede in den Proben W3 und W8 sind auf das Reinigen der Probenwürfel und dem damit verbundenen Ablösen einiger Bestandteile zurückzuführen. Da die Probe W3 zusätzlich aus ca. 24 Gew.% Dolomit besteht und sich somit auch Mg löst, ist die Differenz dieser Probe besonders deutlich zu sehen.

9.4 Auflösungskinetik von Kalzit und Dolomit

Kalzit (CaCO_3) als auch Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) gehören zu der Mineralklasse der Karbonate und kristallisieren im trigonalen Kristallsystem. Dolomit hat, wie schon aus der chemischen Formel erkennbar, ein Ca/Mg Verhältnis von 1:1 und wird als Doppelsatz mit abwechselndem, schichtweisem Einbau von Ca- und Mg- Ionen in das Karbonat aufgebaut.

Kalzit ist ein gut untersuchtes Mineral mit einer Löslichkeit von $\log K_{\text{sp Kalzit}} = -8,48$ in reinem Wasser bei einer Temperatur von 298,15 K. Verschiedene Experimente zeigten, dass die Löslichkeit von Kalzit mit steigender Temperatur, steigendem pH-Wert und sinkenden CO_2 -Partialdruck abnimmt. Diagramm 6 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit von Kalzit und Aragonit. [35,36]

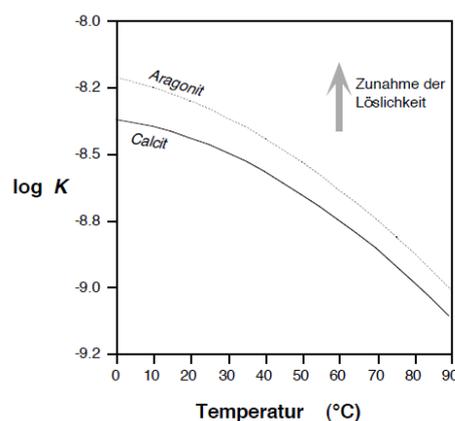


Diagramm 6: Abhängigkeit der Kalzit-Löslichkeit von der Temperatur [35]

Das folgende Diagramm zeigt den Zusammenhang des pH-Wertes mit dem Kohlendioxid Partialdruck in einer Lösung, welche im Gleichgewicht mit Kalzit steht. Der CO_2 -Partialdruck der meisten oberflächennahen Gewässern liegt zwischen 10^{-2} und $10^{-3,45}$ atm (= atmosphärischer Wert [355ppm]), was auf pH-Werte zwischen 7,3 und 8,3 schließen lässt. Verlängert man die X-Achse bis CO_2 -Partialdruck = 1 atm, wie in den durchgeführten Versuchen angewandt, so wird deutlich, dass sich ein pH-Wert von ca. 6 einstellen sollte, im Gleichgewicht mit Kalzit. Da die durchgeführten Versuche nach sechs Tagen beendet wurden, war ein Gleichgewicht mit Kalzit noch nicht erreicht. Jedoch ist ersichtlich, dass sich die pH-Werte Richtung pH = 6 einstellen. [35]

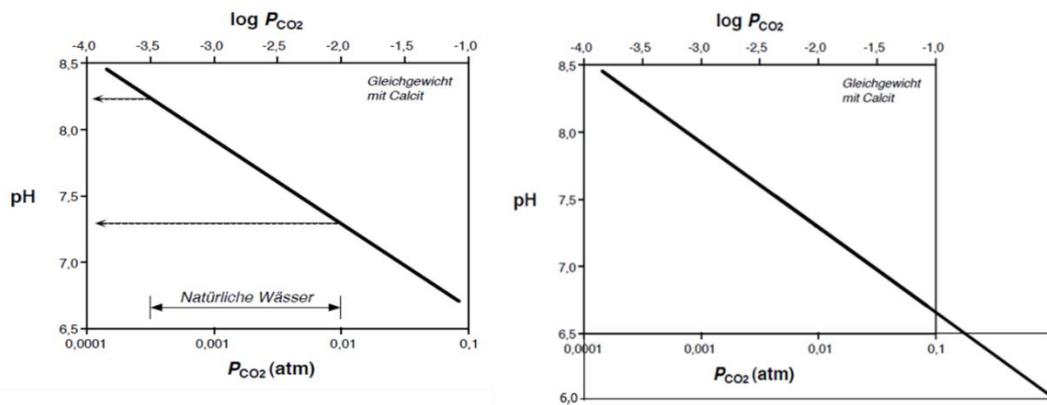


Diagramm 7: Zusammenhang zwischen CO_2 -Partialdruck und pH-Wert in einer Lösung, die in Gleichgewicht mit Kalzit ist. Rechts: Erweitertes Diagramm entsprechend der durchgeführten Lösungsversuche bei 1 atm CO_2 (abgewandelt nach[35])

Lösung von Dolomit verläuft analog zu einer Kalzit Lösung. Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt bei niederen pH-Werten zu, steigt mit höheren CO_2 Partialdruck und nimmt mit höherer Temperatur ab. Der Unterschied zur Kalzitlösung ist ein zusätzliches Kation, Mg^{2+} , welches neben Ca^{2+} auch in Lösung gehen kann. Die Löslichkeit von Dolomit wird mit $\log K_{\text{spDolomit}} = -17,09$ angegeben. Da dieser Wert wegen der Stöchiometrie durch zwei geteilt werden muss, ist die Löslichkeit von Dolomit nahezu ident mit der Löslichkeit von Kalzit. [35]

In den Arbeiten von Prokrovsky et al. (2000) wurde Oberflächen von Kalzit und Dolomit mittels Infrarotspektroskopie in Bezug auf die vorhandenen Spezies von Hydroxyl- und Karbonatgruppen untersucht. Dabei wurden die Oberflächen von Kalzit und Dolomit in Lösungen bei 25 °C, unterschiedlichen pH-Werten und unterschiedlichen CO_2 -Partialdrücken untersucht. In den folgenden Diagrammen sind die vorhandenen Spezies an der Oberfläche in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. [37]

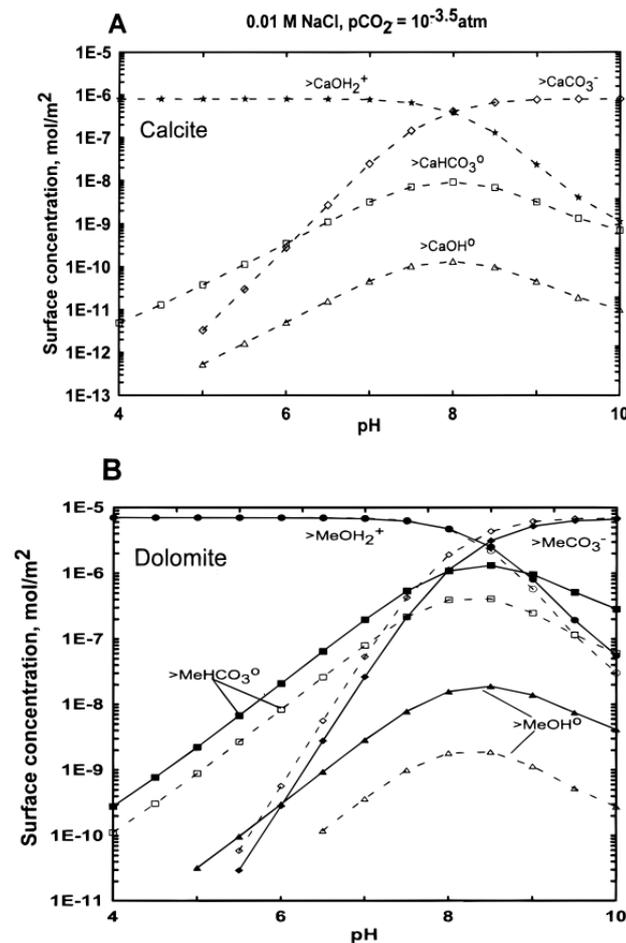


Diagramm 8: Kalkulierte Speziesverteilung an der Oberfläche von Kalzit- und Dolomit-Proben, welche sich in einer wässrigen Lösung mit 0,01M NaCl und $p\text{CO}_2 = 10^{-3,5} \text{ atm}$ befinden [37].

Zwei Komplexe, MeOH_2 ($\text{Me} = \text{Ca}^{2+}$ oder Mg^{2+}) und MeCO_3 , können als vorherrschende Spezies an der Oberfläche, in Abhängigkeit vom pH-Wert, beschrieben werden. Sowohl für Kalzit als auch für Dolomit ist die vorherrschende Spezies im sauren pH-Bereich der MeOH_2 -Komplex. Der Anteil am MeOH_2 -Komplex an der Oberfläche sinkt mit steigendem pH-Wert. Ab einem pH-Wert von ca. 8 wird MeCO_3 die dominante Spezies an der Oberfläche. Eine Erhöhung des CO_2 - Partialdrucks bewirkt eine frühere Absenkung der MeOH_2 - Spezies bei niedrigeren pH-Werten (Diagramm 9). [37]

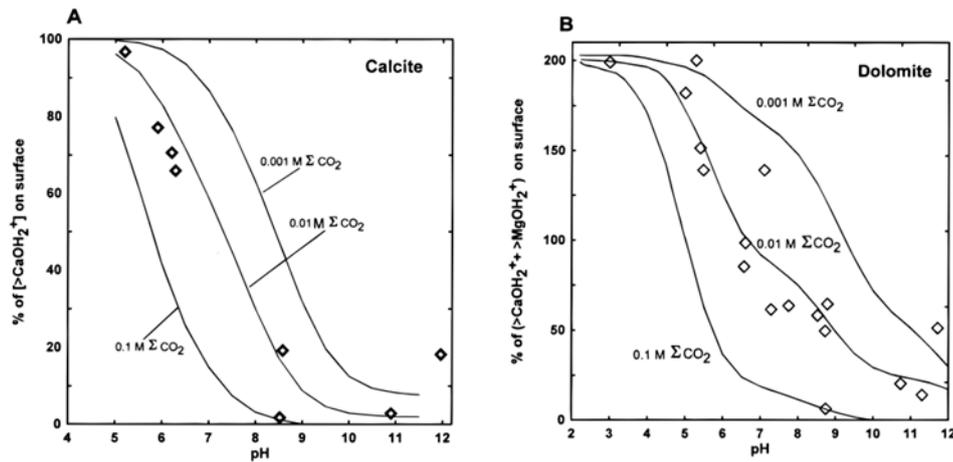


Diagramm 9: Relative Oberflächenkonzentration der MeOH_2 -Spezies mit unterschiedlichen CO_2 -Gehalten. [37]

Die Versuche von Prokrovsky et al. (2000) können sehr gut mit den Versuchen dieser Arbeit verglichen werden. Da in den Lösungsversuchen dieser Arbeit nie ein pH-Wert von 6 überschritten wurden, kann davon ausgegangen werden, dass die vorherrschende Spezies an der Oberfläche der Proben stets der MeOH_2 -Komplex war. [37]

9.5 Entwicklung der Reaktionslösungen

Die chemische Entwicklung der Reaktionslösungen ist in den Zeitreihen des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und der Ionenkonzentrationen im Kapitel 8.6 abgebildet. Da der pH-Wert von der CO_2 Zufuhr gesteuert wird, verhält sich der gemessene pH-Wert in den zwei verschiedenen Experimentdurchgängen ähnlich (Diagramm 3). Der erste Durchgang mit den Proben W3, W7 und W8 war nicht von mehrmaligem Wechsel der CO_2 Flaschen betroffen, was in den regelmäßigen Kurven zu erkennen ist. Der etwas unruhigere Kurvenverlauf im zweiten Versuchsdurchgang ist auf das Austauschen der CO_2 Flaschen zurückzuführen. Der letzte Peak im pH-Wert der Probe W9 nach ca. 5,5 Tagen kann technischen Fehlern bei der Messung zugeschrieben werden und muss deshalb nicht als wesentlich angesehen werden.

Die gemessenen Leitfähigkeiten der Reaktionslösungen zeigen einen unterschiedlichen Kurvenverlauf. In den ersten Stunden nach Versuchsstart sinken die Leitfähigkeiten in den Lösungen (z.T. nach kurzzeitigem Anstieg (W3 und W8)) leicht ab bis max. – $4 \mu\text{S}/\text{cm}$. In der folgenden Abbildung ist dieses Phänomen zu sehen. Die positiven Ausschläge in den Messungen W8 und W10 sind auf Messungenauigkeiten zurückzuführen. Eine Erklärung dieses Phänomens findet sich in Kapitel 9.6.

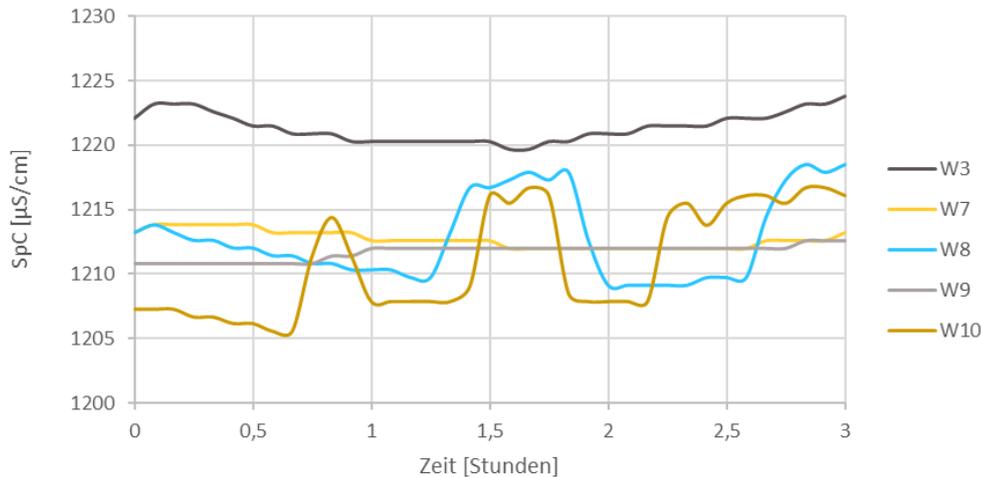


Diagramm 10: Messwerte der Leitfähigkeit in den Lösungen bis drei Stunden nach Versuchsstart

Wie in Diagramm 5 ersichtlich, verhält sich die Leitfähigkeit der Proben W3, W7 und W8, nach diesem anfänglichen Absinken, sehr ähnlich und erreicht nach sechs Tagen Werte mit einer maximalen Differenz von 11 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Der Verlauf der Leitfähigkeit in der Lösung der Probe W9 ist ähnlich, jedoch liegt die finale Leitfähigkeit nach sechs Tage 42 $\mu\text{S}/\text{cm}$ unter dem Durchschnitt der Proben W3, W7 und W8. Die Kurve der Leitfähigkeit der Lösung W10 verläuft etwas flacher und erreicht eine maximale Leitfähigkeit von 1678 $\mu\text{S}/\text{cm}$ nach sechs Tagen, was einer Differenz von 130 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu den Proben W3, W7 und W8 ausmacht. Die geringere Leitfähigkeit in den Reaktionslösungen der Proben W9 und W10 ist wahrscheinlich auf die starke Zementation und die dadurch verlangsamte Lösung dieser Proben zurückzuführen.

Die Entwicklung der Konzentration von Ca, Mg und Sr in den Reaktionslösungen wurde in Kapitel 8.6 gezeigt. Die Ca-Konzentration stieg in allen Lösungen relativ linear. Die maximale Differenz der Proben W3, W7, W8 und W9 in der Ca – Konzentration nach sechs Tagen war 7,2 mg/l. In der Lösung W10 wurde max. 114,4 mg/l erreicht, was 29 mg/l unter dem Durchschnitt liegt. Die Sr-Werte der Lösungen W3, W7 und W8 verlaufen bis zum dritten Tag nahezu identisch. Ab dem vierten Tag unterscheiden sich die Werte leicht voneinander. Die maximale Differenz beträgt 8 $\mu\text{g}/\text{l}$. Einzig die Lösung der Probe W10 erreichte nur ca. 23 $\mu\text{g}/\text{l}$ und liegt somit 35 $\mu\text{g}/\text{l}$ unter dem Durchschnitt. Der Grund für diese geringe Sr-Konzentration in der Lösung W10 konnte nicht geklärt werden. Die Mg-Konzentration nach sechs Tagen sticht in der Lösung der Probe W3 mit einer Konzentration von ca. 5,9 mg/l heraus. Die hohen Werte sind auf den vorhandenen Dolomit in der Probe W3 zurückzuführen. In den anderen Lösungen wurden Mg-Konzentrationen um 1 mg/l, mit einer maximalen Differenz von 0,6 mg/l, nach sechs Tagen gemessen. Weiters kann festgestellt werden, dass die Mg-Konzentration der Lösung W3 nicht linear zunahm. In den ersten zwei Tagen, in denen der pH-Wert zwischen 4 und 5,3 verläuft, wurde deutlich mehr

Mg aus der Feststoffprobe gelöst als in den darauffolgenden Tagen mit neutraleren pH-Werten zwischen 5,3 und 5,6. Grund dafür ist die deutlich bessere Löslichkeit von Dolomit im sauren pH-Bereich was auch von Prokrovsky et al. beschrieben wurde. [37–39]

In den folgenden Diagrammen sind die Mg/Ca sowie die Sr/Ca Verhältnisse in mol/l dargestellt. Die Messwerte zu den Reaktionslösungen der Proben W7 und W10 verlaufen für beide Verhältnisse nahezu perfekt linear, weshalb die bestmöglichen linearen Funktionen durch die Messpunkte gelegt wurden. Diese linearen Verhältnisse zeigen, dass sich Mg, Sr und Ca aus diesen Proben in gleichen Verhältnissen zueinander lösen. Dieses Verhalten ist folglich nicht abhängig vom pH-Wert. Durch den in der Probe W3 vorhandenen Dolomit ist die Mg-Konzentration dieser Lösung erhöht. Wie schon beschrieben, löst sich Dolomit bevorzugt bei kleineren pH-Werten. Dies ist auch im Mg/Ca Verhältnis ersichtlich, da die Messwerte nicht linear verlaufen. Im Diagramm 10 wurde das Mg/Ca Verhältnis der Probe W3 in einer sekundären Achse dargestellt. In den Reaktionslösungen der Proben W9 und W10 werden bei geringen pH-Werten, direkt nach Versuchsbeginn, bevorzugt Mg und Sr im Verhältnis zu Ca gelöst. Nach 8h, also ab der 6. Messung ist dieses Verhalten nicht mehr ersichtlich und das Verhältnis verläuft linear.

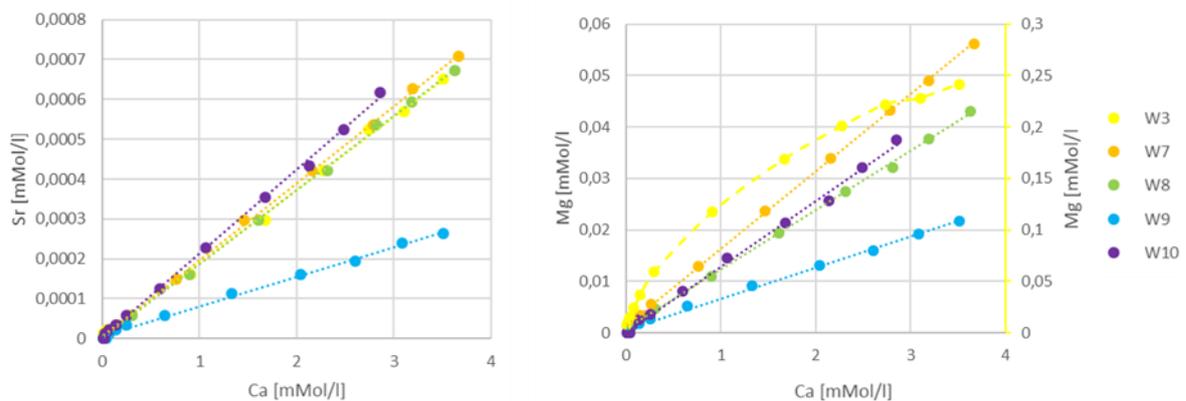


Diagramm 11: Rechts: Mg/Ca Verhältnisse in den Lösungen, Links: Sr/Ca Verhältnisse in den Lösungen. Durch die gemessenen Punkte wurden passende lineare Funktionen gelegt (außer Mg/Ca W3).

Die Steigungen der ermittelten linearen Funktionen entsprechen dem durchschnittlichen Verhältnis von Sr/Ca und Mg/Ca in den Lösungen. In der folgenden Tabelle wurden die Verhältnisse in den Lösungen sowie die Verhältnisse der gesamten karbonatbezogenen Feststoffproben, welche aus Säureaufschluss und anschließender Analyse der gelösten Komponenten ermittelt wurde, dargestellt. Da sich das Mg/Ca Verhältnis der Probe W3 im Verlauf des Versuches stark ändert, wird dieses in der folgenden Tabelle nicht angezeigt.

Tabelle 10: Sr/Ca sowie Mg/Ca Verhältnisse in den Lösungen sowie in den Feststoffen

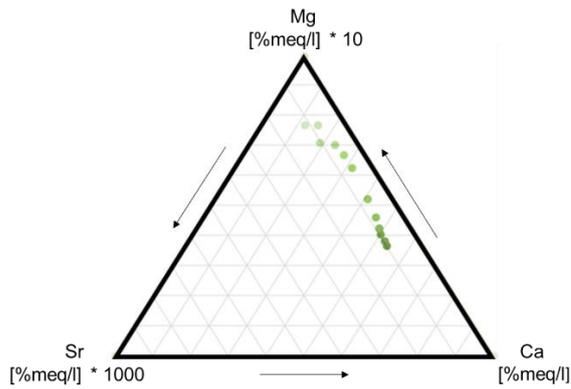
	Gesteinsprobe	Lösung	Differenz [%]	Gesteinsprobe	Lösung	Differenz [%]
	Sr/Ca			Mg/Ca		
W3	0,000204	0,000183	10,1	0,012429		
W7	0,000201	0,000193	4,1	0,015283	0,014985	1,9
W8	0,000215	0,000186	13,7	0,015033	0,011496	23,5
W9	0,000075	0,000074	1,5	0,007796	0,006061	22,3
W10	0,000195	0,000211	-8,2	0,015006	0,012752	15,0

Aus Tabelle 10 ist ersichtlich, dass sich die Sr/Ca und Mg/Ca Verhältnisse zwischen Gesteinsprobe und Lösung deutlich unterscheiden. Die Werte von W7 weisen die höchste Übereinstimmung mit unter 5% sowohl für das Sr/Ca als auch für das Mg/Ca auf. Generell kann beobachtet werden, dass die Differenz im Mg/Ca Verhältnis im Durchschnitt höher ist als die Differenz im Sr/Ca Verhältnis. In Abbildung 36 wurde beobachtet, dass sich bevorzugt Matrix bzw. Zement im Vergleich zu den Bioklasten löst. Diese Beobachtung einer inkongruenten Lösung kann durch die Differenzen in den Sr/Ca und Mg/Ca Verhältnissen bestätigt werden. Folglich entsprechen die Verhältnisse der Lösungen zum größten Teil der Matrix und nicht den Bioklasten. Qualitativ kann dementsprechend gesagt werden, dass die Bioklasten reicher an Sr und Mg sind.

Die folgenden Dreiecksplots entsprechen den gemessenen Äquivalenzkonzentrationen von Ca, Mg und Sr über die Zeit der Lösungsversuche. Der Farbverlauf vom hellsten Grün zum dunkelsten Grün entspricht dem Versuchsfortschritt vom Start bis zum Ende der Versuche. In allen Dreiecksplots kann beobachtet werden, dass sich die Äquivalenzkonzentrationen im Laufe des Versuchs in Richtung Ca bewegen. Der Dreiecksplot des Versuchs mit der Probe W3 (Kalkstein aus der Trias mit hohem Dolomit Anteil) zeigt einen interessanten Verlauf. Der Anteil an Mg ist nach Versuchsstart (15 min) mit 76,9 %meq/l *10 am höchsten und nimmt im Laufe des Versuchsfortschritts stetig ab. Der Anteil an Sr hingegen bleibt relativ konstant bei 8 +/- 2 %meq/l *1000.

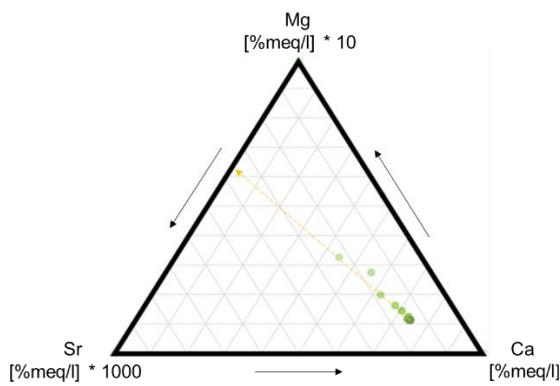
Das Verhältnis von Sr/Mg wird, außer in W3, als nahezu konstant angesehen. Der gelbe Pfeil in den Dreiecksplots stellt die lineare Verlängerung der gemessenen Werte dar, um auf der Achse Sr-Mg die relativ konstanten Verhältnisse von Sr zu Mg dokumentieren zu können.

W3



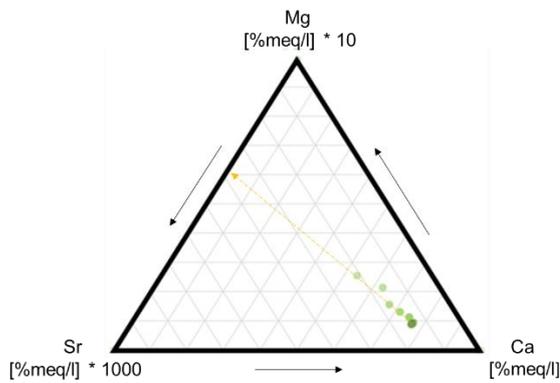
Zeit	Ca[%meq/l]	Mg[%meq/l] * 10	Sr[%meq/l] * 1000
15 min	11,8	76,9	11,3
30 min	15,0	77,0	8,0
1 h	18,5	71,2	10,3
2 h	22,8	70,4	6,7
4 h	26,8	67,0	6,2
8 h	31,2	62,8	6,1
24 h	40,6	52,3	7,1
48 h	45,7	46,2	8,1
74 h	48,4	42,6	9,0
99 h	49,9	40,5	9,6
118 h	52,1	38,3	9,6
142 h	53,4	36,7	9,9

W7



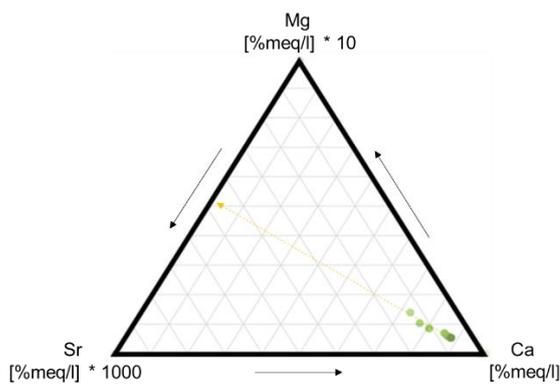
Zeit	Ca[%meq/l]	Mg[%meq/l] * 10	Sr[%meq/l] * 1000
15 min	45,3	54,3	0,4
30 min	44,4	32,9	22,8
1 h	55,5	27,7	16,7
2 h	61,9	20,0	18,2
4 h	67,7	16,3	16,0
8 h	70,5	14,5	15,0
24 h	73,2	12,5	14,3
48 h	73,2	11,9	14,9
74 h	73,9	11,6	14,5
99 h	74,2	11,5	14,3
118 h	74,1	11,4	14,6
142 h	74,3	11,4	14,3

W8



Zeit	Ca[%meq/l]	Mg[%meq/l] * 10	Sr[%meq/l] * 1000
15 min	99,3	0,0	0,7
30 min	53,5	25,6	20,9
1 h	62,4	21,5	16,1
2 h	67,3	15,5	17,2
4 h	71,3	13,1	15,6
8 h	74,9	11,2	13,9
24 h	76,8	9,4	13,7
48 h	76,6	9,3	14,1
74 h	76,8	9,1	14,0
99 h	76,6	8,7	14,6
118 h	76,7	9,0	14,3
142 h	76,7	9,1	14,2

W9



Zeit	Ca[%meq/l]	Mg[%meq/l] * 10	Sr[%meq/l] * 1000
15 min	98,9	0,0	1,1
30 min	98,8	0,0	1,2
1 h	99,1	0,0	0,9
2 h	72,7	13,9	13,4
4 h	77,0	10,4	12,6
8 h	80,5	8,5	11,0
24 h	85,4	7,0	7,6
48 h	86,6	6,0	7,4
74 h	87,5	5,7	6,9
99 h	88,0	5,4	6,6
118 h	87,7	5,5	6,8
142 h	88,0	5,4	6,6

W10

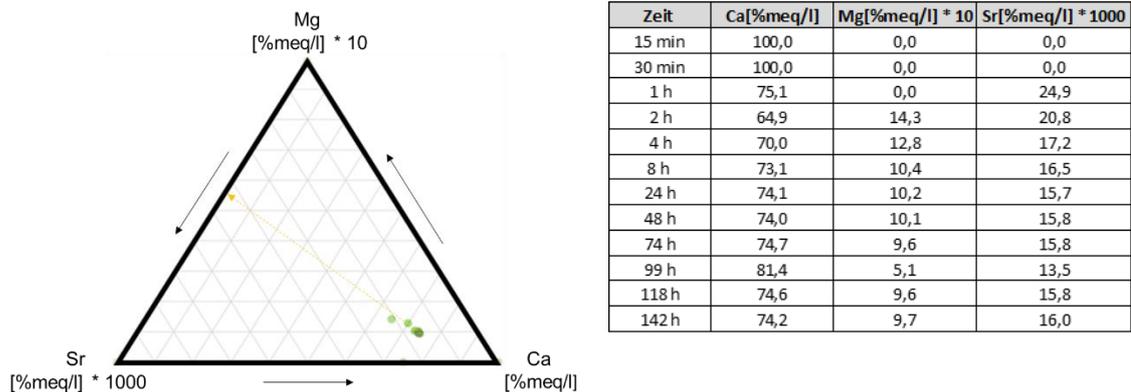


Abbildung 38: Dreiecksplots zu den Lösungsversuchen der Proben W3, W7, W8, W9 und W10 der Ca/Mg/Sr Konzentrationen über die Zeit mit den entsprechenden Tabellen

9.6 Interpretation der hydrochemischen Modellierung

In den folgenden Diagrammen werden die gemessenen pH-Werte und SpC- und Ca-Konzentrationen den modellierten Werten gegenübergestellt. Die gemessenen Werte sind in Farbe dargestellt und die modellierten Werte in Grau.

Die gemessenen Werte passen sehr gut mit den modellierten Werten zusammen. Lediglich die Werte in der Lösung der Probe W3 weichen leicht von den modellierten Werten ab. Dies könnte auf die ungleichmäßige Auflösung von thermodynamisch instabileren und stabileren Mineralen zurückzuführen sein. Abweichungen zwischen gemessenen und modellierten Leitfähigkeitswerten ergeben sich außerdem durch den zusätzlichen Eintrag von fremden Ionen, die nicht über die Kalzit-Kinetik abgebildet werden können.

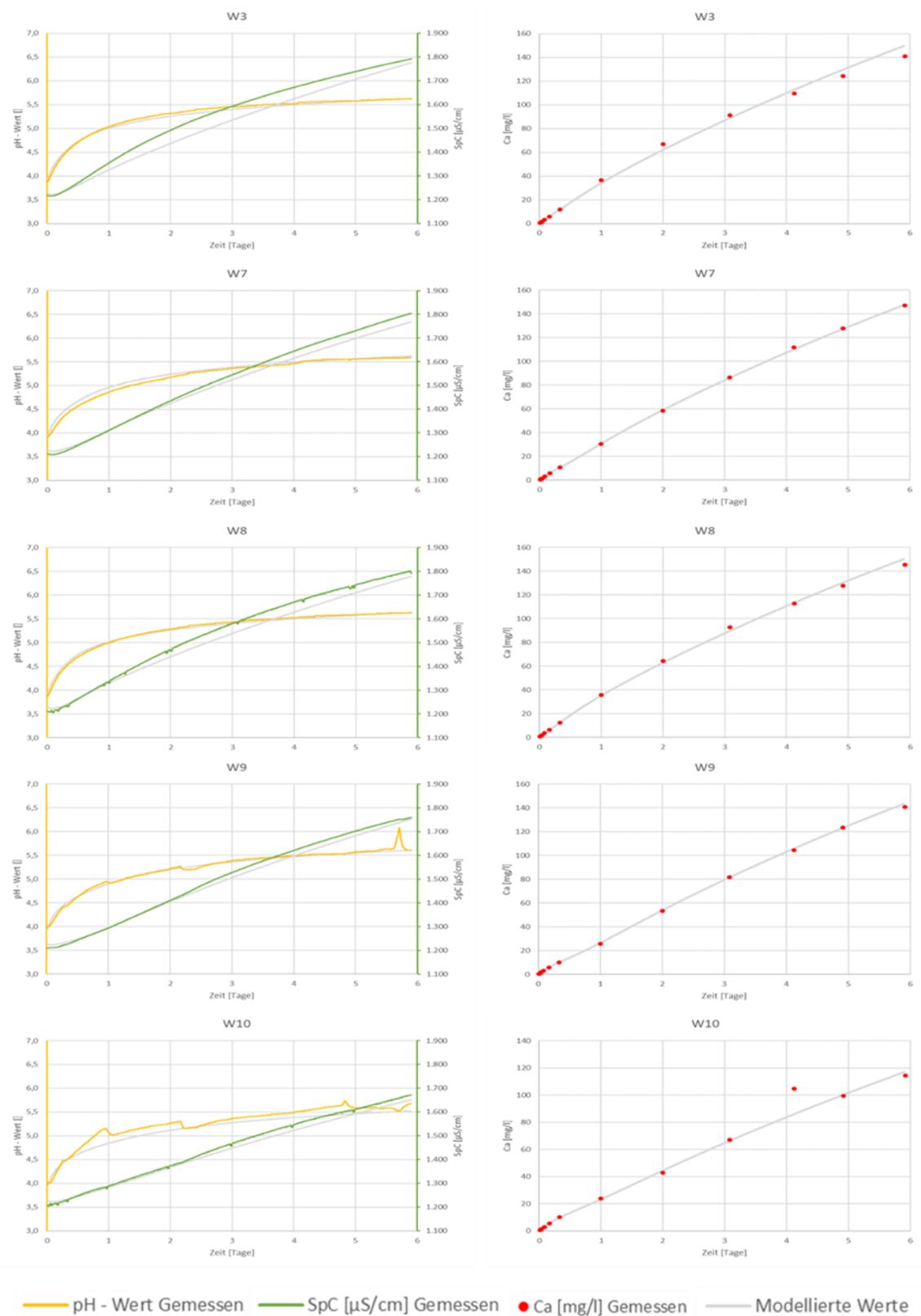


Diagramm 12: Vergleich der modellierten Werte mit den gemessenen Werten

Mit der hinzugefügten Gleichung 10 (Kapitel 7.7) bezüglich der spezifischen Oberfläche mit Werten zwischen 2 und 5 cm²/mol konnte die Modellierung gut an die gemessenen Werte angepasst werden. Das folgende Diagramm zeigt die Veränderung der spezifischen

Oberfläche über die Zeit. Die Kurvenverläufe wurden iterativ angepasst, um das Modell and die gemessenen Werte bestmöglich anzupassen.

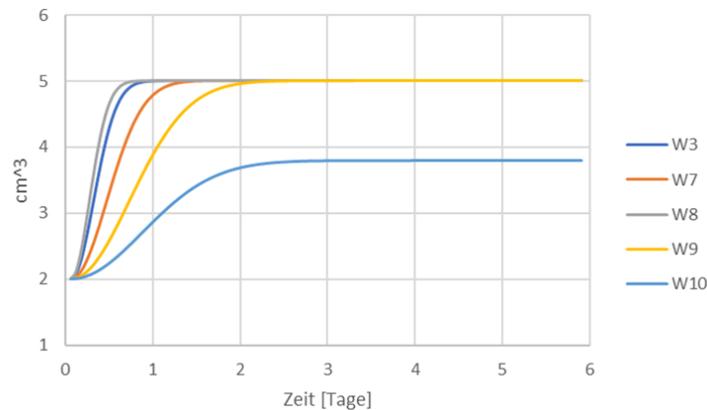


Diagramm 13: Änderung der spezifischen Oberfläche S_n der Proben über die Zeit (Gleichung 10, Kapitel 7.7)

Besonders interessant ist das Anfangsverhalten der Leitfähigkeit. Ein kurzes Absinken der Leitfähigkeit wurde nach dem Versuchsstart in allen fünf Lösungen beobachtet (Diagramm 10). Das Diagramm 14 zeigt beispielhaft das Absinken der Leitfähigkeit in den ersten Stunden nach Versuchsstart in der Lösung der Probe W7 sowie die dazu modellierten Werte.

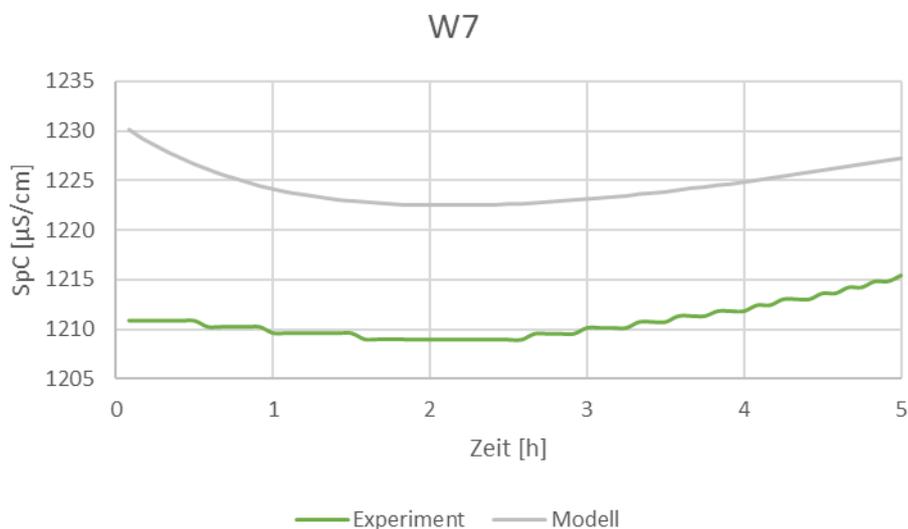


Diagramm 14 Gemessene und modellierte Werte der Leitfähigkeit in den ersten 5h nach Versuchsstart

Das kurzzeitige Absinken der Leitfähigkeit kann durch eine allmähliche Benetzung der Oberfläche und das damit verbundenen Anlagern von HCO_3^- Molekülen erklärt werden. Aus dem HCO_3^- Molekül bindet sich das CO_3^{2-} an der Oberfläche während das H^+ -Ion in Lösung bleibt. Der pH-Wert steigt durch die beginnende Auflösung von CaCO_3 nach Versuchsstart

stark ansteigt. [37–39]

Im Modell konnte gezeigt werden, dass das Absinken der Leitfähigkeit in den ersten Stunden nach Versuchsstart mit der Oberflächenbenetzung der Probe zusammenhängt. Bei großen Oberflächen ($> 5 \text{ cm}^2/\text{mol}$) wird der kurzzeitige Abfall der Leitfähigkeit durch die beginnende Auflösung von CaCO_3 sofort kompensiert und ist somit nicht sichtbar. Der Abfall der Leitfähigkeit ist im Modell nur bis Oberflächen von ca. $3\text{-}4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ gut zu erkennen. Bei der Wahl von den kleinen Oberflächen konnte das Anfangsverhalten der gemessenen Werte mit dem Modell gut nachvollzogen werden. Durch diese zu kleine Oberfläche konnten später über die ca. 142 Stunden Reaktionszeit nicht die gemessenen Leitfähigkeitswerte von ca. $1800 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht werden. Bei der Verwendung von größeren spezifischen Oberflächen konnten sehr gut die finalen Leitfähigkeiten erreicht werden, aber das Anfangsverhalten wurde dadurch nicht mehr erkennbar. Daher wurde die zusätzliche Gleichung (10) eingeführt, um das benetzende Verhalten am Anfang des Experiments abbilden zu können und trotzdem nach Ablauf der Reaktionszeit die gemessenen Leitfähigkeitswerte zu erreichen. Die Angleichung des Modells an das Experiment zeigt, dass der bestimmende Parameter für die Auflösung die spezifische Oberfläche ist. Bei dem Experiment konnte mit der Einführung einer Gleichung zur Beschreibung der initialen Benetzung der Probe das Verhalten von pH, Leitfähigkeit und gemessenen Ca-Konzentrationen gut beschrieben werden.

Die modellierte Kalzit Auflösungskinetik bezieht sich nur auf die Lösung von Kalzit. Deshalb ist nur der Sättigungsindex von Kalzit direkt modellierbar. Das folgende Diagramm zeigt den Verlauf der Kalzit-Sättigungsindizes (SI-Kalzit) über die Dauer der Lösungsversuche. Der Sättigungsindex von $\text{CO}_{2(\text{g})}$ verläuft konstant bei $-0,002$.

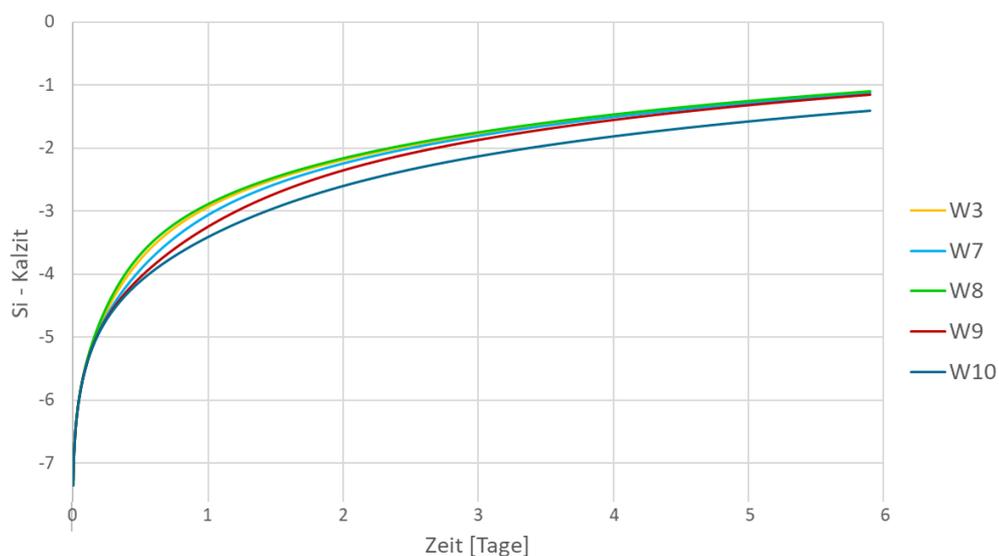


Diagramm 15: Modellierte Entwicklung SI-Kalzit über die Zeit

Das Diagramm 15 zeigt, dass sich die Kalzitsättigung für die Proben W3 (Probe mit Dolomit), W7, W8 und W9 am Ende der Lösungsversuche kaum unterscheidet. Die Kalzitsättigung der Probe W10 liegt am Ende des Versuchs deutlich unter dem Durchschnitt, wobei auch der Kurvenverlauf flacher ist. Dieses Phänomen konnte bereits aus der Entwicklung der spezifischen Leitfähigkeit (Diagramm 4) vermutet werden, da die gemessenen Werte im Vergleich zu den anderen Versuchen deutlich geringer (ca. 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$) sind.

Um den Sättigungsindex von Dolomit in der Probe W3 ermitteln zu können, mussten die Modellierungsparameter leicht angepasst werden. Das folgende Diagramm zeigt zwei Ansätze, um den Si-Dolomit zu modellieren. Die gelbe Funktion (Si-Dolomit-fix) wurde modelliert, indem direkt zu Versuchsbeginn 3 mg/l Mg der Lösung hinzugegeben wurden. Im Gegensatz dazu wurde die Mg-Zufuhr der hellblauen Funktion (Si-Dolomit-var) mit einer linearen Zufuhr an Mg modelliert (dunkelblau).

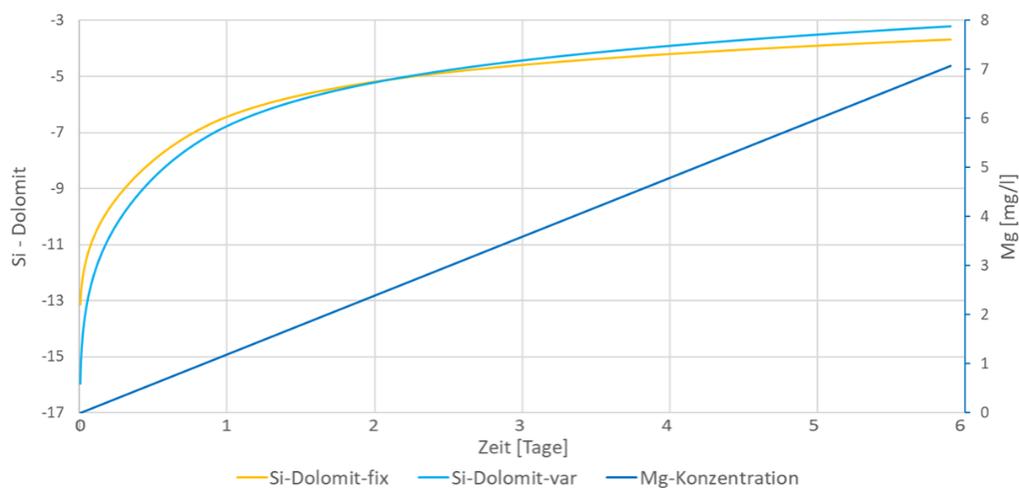


Diagramm 16: Modellierte Entwicklung SI-Dolomit über die Zeit

Beide Ansätze führen zu einem ähnlichen Ergebnis. Die Funktion Si-Dolomit-fix zeigt zum Beginn des Versuchs höhere Werte da bereits zum Start Mg mit 3 mg/l in der Lösung angenommen wird. Im Gegensatz dazu ist der Sättigungsindex für Dolomit in der Funktion mit dem variablen Mg – Konzentration am Ende der Versuche höher, da ca. 7 mg/l Mg gelöst sind. Eine genauere Modellierung der vorherrschenden Dolomitsättigung könnte durch eine logarithmische Funktion für die Mg-Konzentration erreicht werden, da sich Dolomit mit steigendem pH-Wert schlechter löst. Idealerweise wäre eine Modellierung über die Auflösungskinetik des Dolomits durchzuführen, was in weiterführenden Arbeiten gemacht werden könnte.

In zusätzlichen Modellierungen mit den finalen chemischen Zusammensetzungen der Lösungen am Ende der Versuche, wurden folgende Sättigungsindizes entsprechend verschiedener Karbonate modelliert:

Tabelle 11: Modellierte Sättigungsindizes verschiedener Karbonate in den Lösungen am Ende der Versuche

	Sättigungsindex []				
	W3	W7	W8	W9	W10
Rhodochrosit (MnCO₃)	-3,09	-2,89	-2,98	-6,33	-3,39
Smithsonit (ZnCO₃)	-4,51	-4,49	-2,94	-2,87	-4,04
Strontianit (SrCO₃)	-4,48	-4,54	-4,60	-4,99	-4,63
Witherit (BaCO₃)	-6,64	-6,76	-6,68	-6,66	-6,80

Die Sättigungsindizes der verschiedenen Karbonate entsprechen dem gemessenen Anteil der jeweiligen Ionen in den Lösungen. Eine höhere Menge an gelösten Ionen (Mn, Zn, Sr und Ba) der Lösung entspricht einem höheren SI im Modell.

10 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Hintergrund dieser Arbeit ist eine potenzielle geothermische Nutzung der vorhandenen positiven Anomalie von Achau im südlichen Wiener Becken. Diese Studie stellt einen Teil der Charakterisierung des vorhandenen Thermalwassersystems dar. Der ursprüngliche Plan konnte wegen des Coronavirus SARS-CoV-2 nicht durchgeführt werden, wie bereits in Kapitel 1.1 beschrieben. Durch den Fokus auf die Lösungsversuche konnten jedoch interessante Phänomene in Bezug auf Wasser-Gesteins-Wechselwirkungen erzielt werden.

Inhaltlich ist diese Arbeit zweigeteilt. Im ersten Teil geht es um die Charakterisierung der Leithakalke, welche vermutlich mit dem kalkalpinen Beckenuntergrund als Hauptreservoir hydraulisch verbunden sind. Eine genaue Analyse des Leithakalkes in der Gegend von Achau bzw. im Laxenburger Hoch ist auf Grund der fehlenden Aufschlüsse und fehlenden Bohrungen nicht durchführbar. Deshalb wurden zusätzlich Leithakalke aus Wöllersdorf untersucht, die denen von Achau entsprechen. Petrographische und mineralogische Untersuchungen bestätigten die Ähnlichkeit der untersuchten Leithakalke. Hauptbestandteil der Leithakalke ist Niedrig-Mg-Kalzit. Die $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – Signaturen der Leithakalke liegen zwischen 0,70818 (W5) und 0,70872 (A3) und somit geringfügig unterhalb des durchschnittlichen Wertes des Meerwassers im Badenum (0,70880 +/- 0,0005). Durch die besondere mineralogische Zusammensetzung mit hohem Anteil an Dolomit (24 Gew.%) sowie mittels den gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ – Signaturen von 0,70809, zeigt sich, dass es sich bei der Probe W3 um ein triassisches Kalk-Dolomit Gestein des diskordant unterlagernden Permomesozoikums handelt und nicht um ein tertiäres Sediment. Die untersuchten Aufschlüsse in Wöllersdorf stellen durch die vorhandene sedimentationsgebunden Porosität sowie die postsedimentären Klüfte bzw. Kluftsysteme einen potenziellen Aquifer dar, wie er im Bereich von Achau im Untergrund aussehen könnte.

Im zweiten Teil dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt bei den Lösungsversuchen, die an charakteristischen Leithakalken aus Wöllersdorf durchgeführt wurden. Der Verlauf der gemessenen Zeitreihen von pH-Wert, SpC sowie der Anteil an Ca in der Lösung konnte mit Hilfe einer hydrochemischen Modellierung gut nachgebildet werden. Ein interessantes Phänomen, welches durch die gewählte Probengröße (ca. 1,9 cm³) in Erscheinung trat, ist das Absinken der Leitfähigkeit in den ersten Stunden nach Versuchsstart. Die Modellierungen zeigten, dass dieses Phänomen mit der Oberflächengröße der Probe

zusammenhängt und nur für bestimmte Oberflächen passend modellierbar ist. Aus den makro- und mikroskopischen Beobachtungen der angelösten Gesteinsproben lässt sich ableiten, dass der Lösungsprozess als inkongruent beschrieben werden kann. Es ist ersichtlich, dass bevorzugt Matrix bzw. Kalkzement im Gegensatz zu den Bioklasten gelöst wird. Aus dem Vergleich der errechneten Verhältnisse von Mg/Ca sowie Sr/Ca in den Lösungen mit denen im Feststoff, konnte diese Beobachtung bestätigt werden. Die in den Lösungen gemessenen Verhältnisse liegen deutlich unter den Verhältnissen des karbonatischen Anteils der Gesteinsproben. Die Lösungsexperimente wurden bei aggressiveren CO₂ Bedingungen durchgeführt als im natürlichen Umfeld zu erwarten ist. Dennoch kann die Beobachtung als allgemeiner Lösungstrend betrachtet werden: Die Proxy-Daten im lokalen Grundwasser spiegeln wahrscheinlich stärker die Matrixzusammensetzung als die bioklastische Zusammensetzung wider (Abbildung 39).

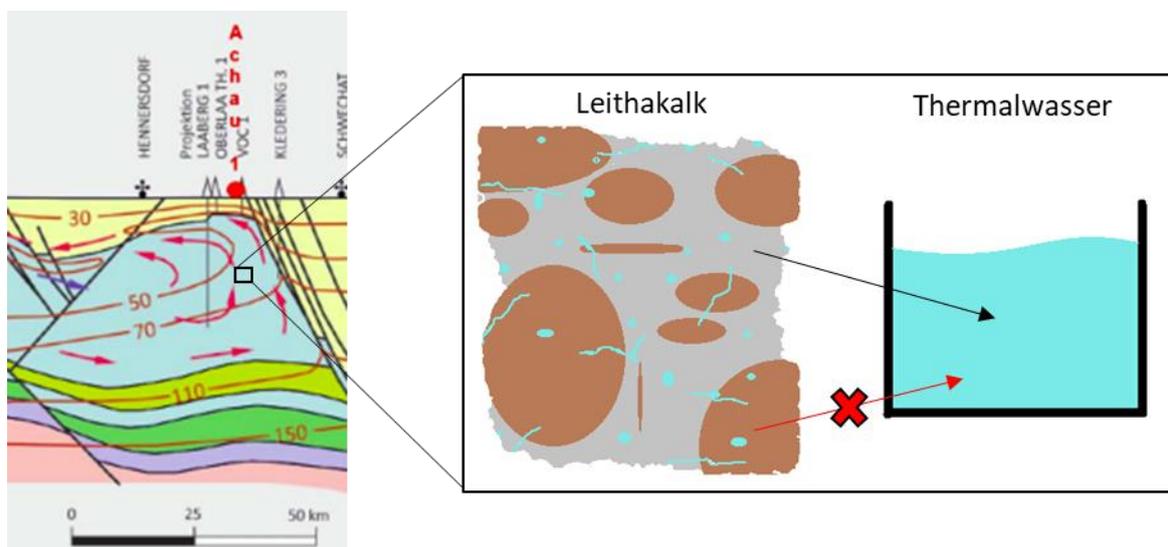
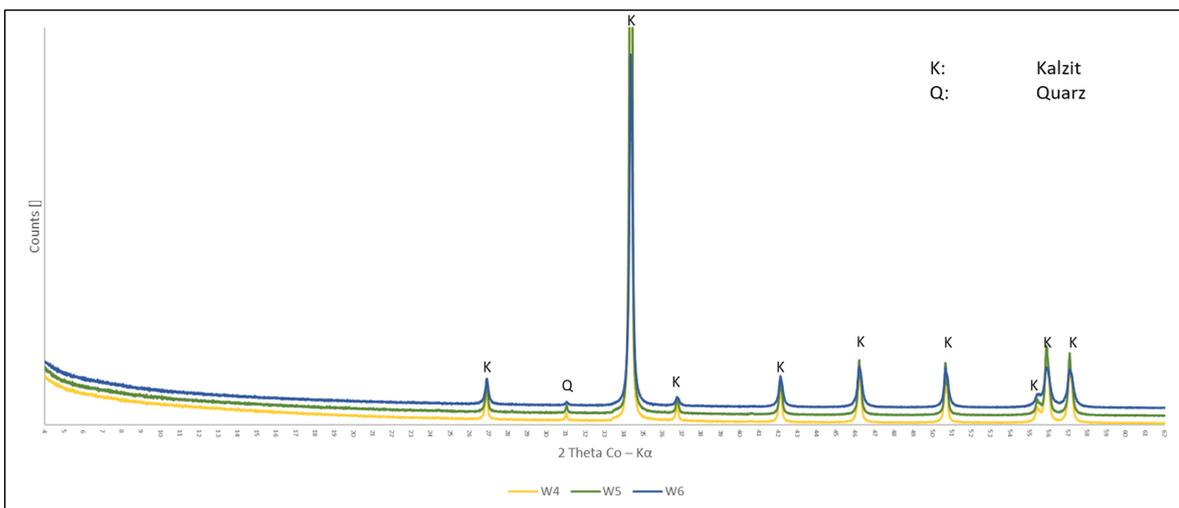
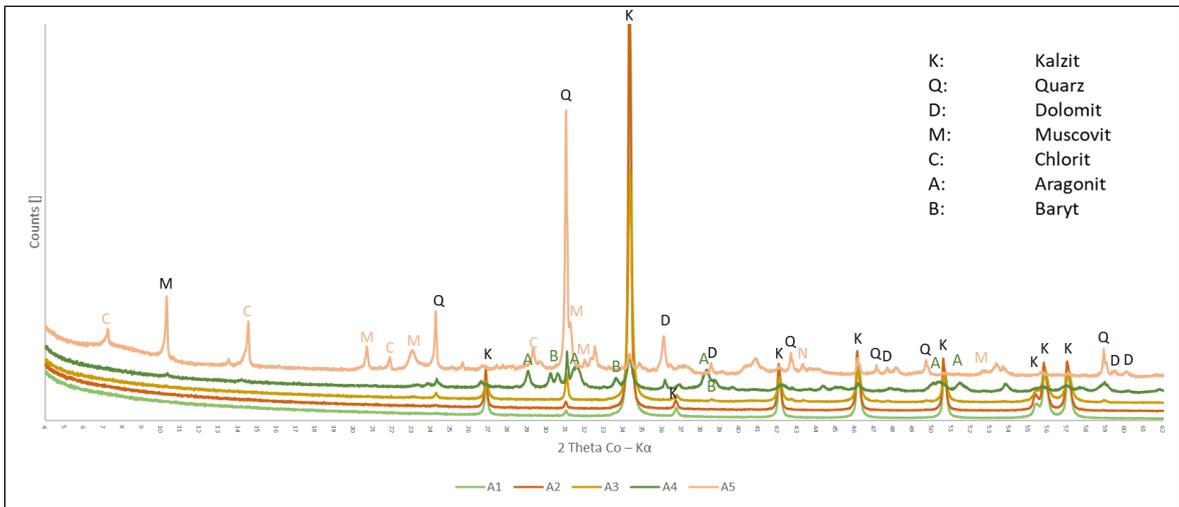
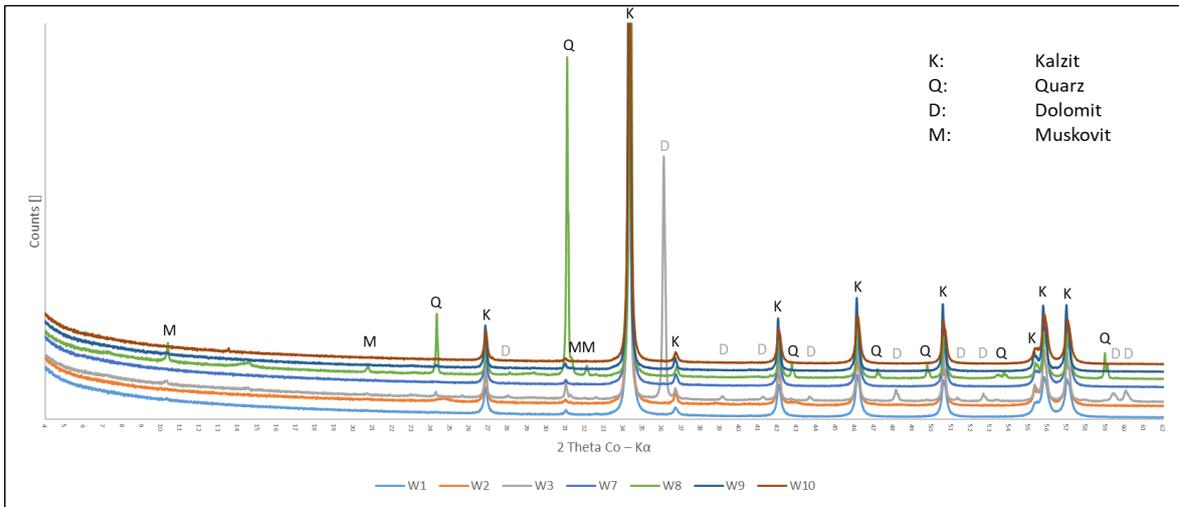


Abbildung 39: Schematische Darstellung der vermuteten Lösungstrends im Thermalwasseraquifer von Achau. Das vorhandene Grundwasser löst bevorzugt Matrix (grau) im Gegensatz zu den Bioklasten. Im Thermalwasser spiegelt sich folglich die chemische Zusammensetzung der Matrix wider.

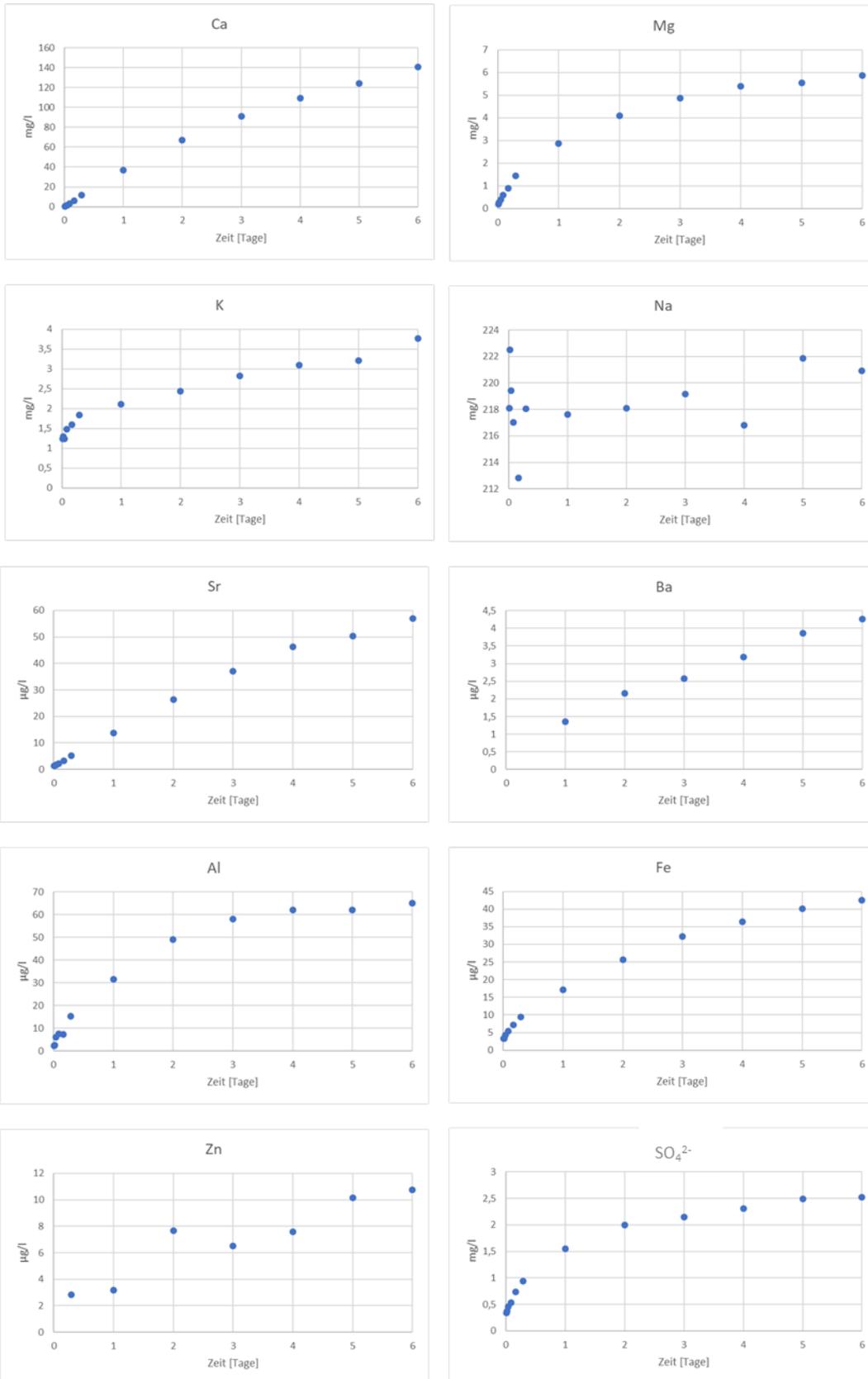
Eine interessante Schlussfolgerung ist nun die Frage, ob es aus den Untersuchungen der Wässer möglich ist, Rückschlüsse auf die Gesteinsproben im Aquifer zu schließen, da die Gesteinsproben inkongruent gelöst werden. Diese Frage könnte durch eine genauere Untersuchung der Matrix in den Leithakalken beantwortet werden. Die Mg/Ca und Sr/Ca Verhältnisse in den Lösungen verglichen mit den Verhältnissen in der Matrix könnten diesbezüglich für ein besseres Verständnis der Entwicklung der Wasserzusammensetzung im Aquifer dienen. Ein Vergleich der Sr- und Mg-Isotopie der Lösungen mit den Feststoffen stellt, in Abgleich mit den entsprechenden Isotopen Proxy Daten aus den lokalen Wässern im Aquifer, einen weiteren Schritt für die Evaluierung der Migrationswege im Thermalwassersystem dar.

XRD Plots

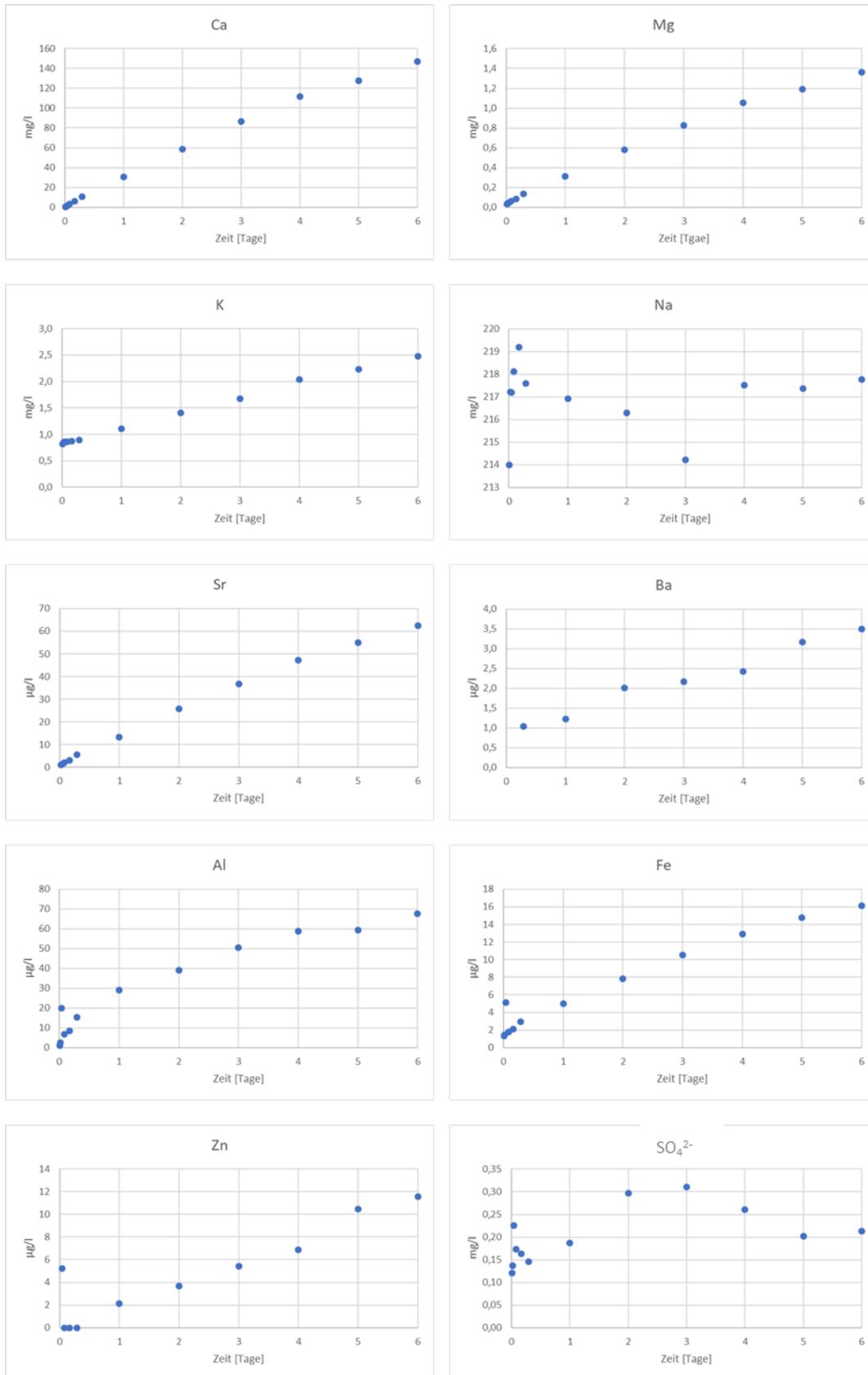


Chemische Zusammensetzung der reaktiven Versuchslösungen

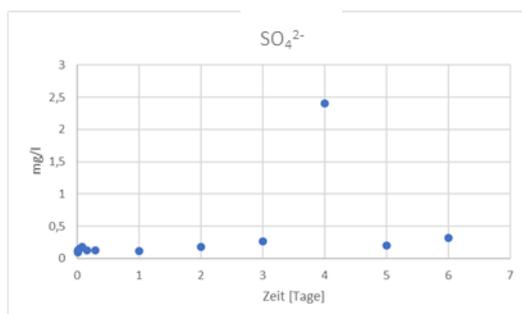
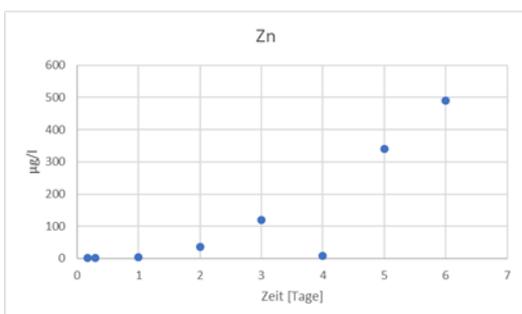
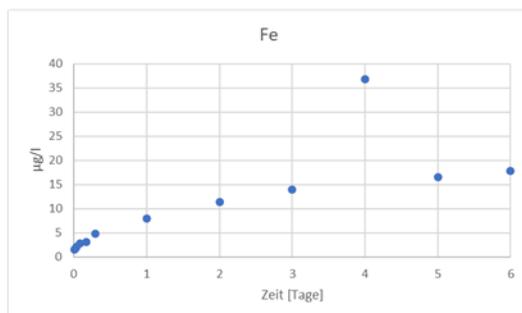
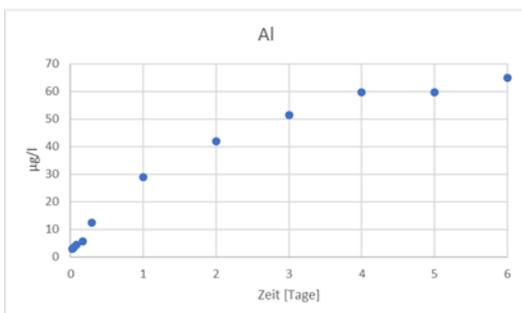
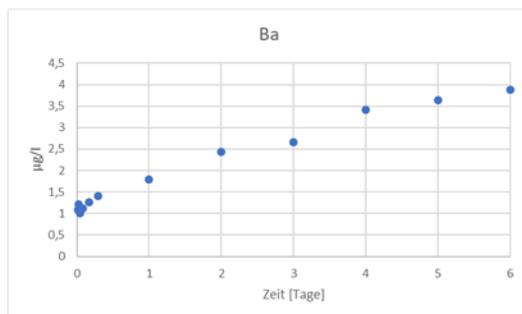
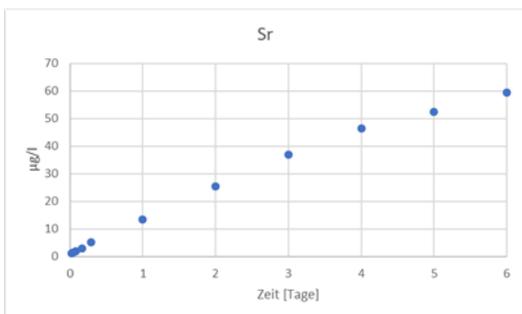
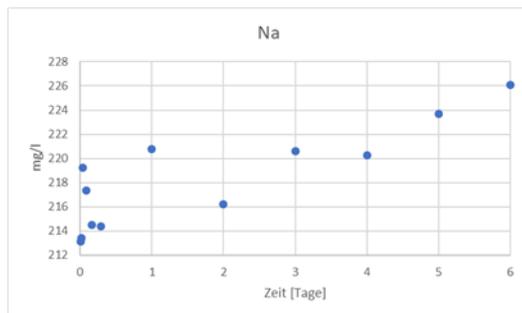
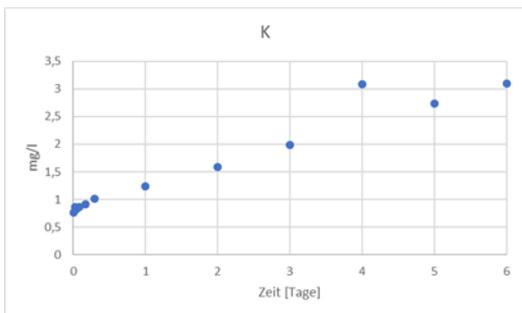
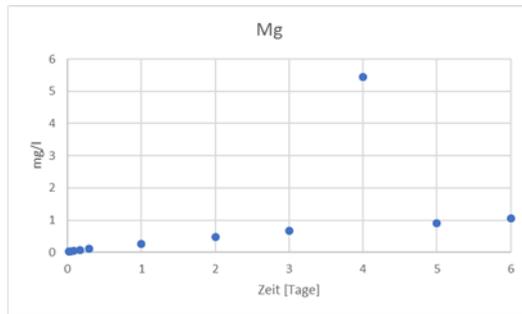
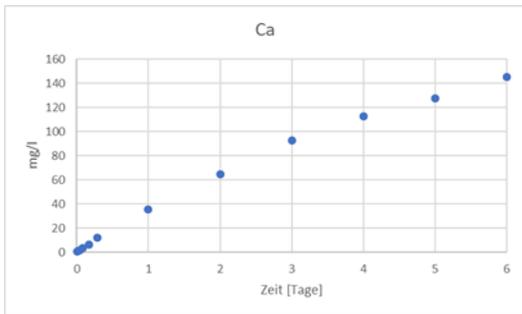
W3



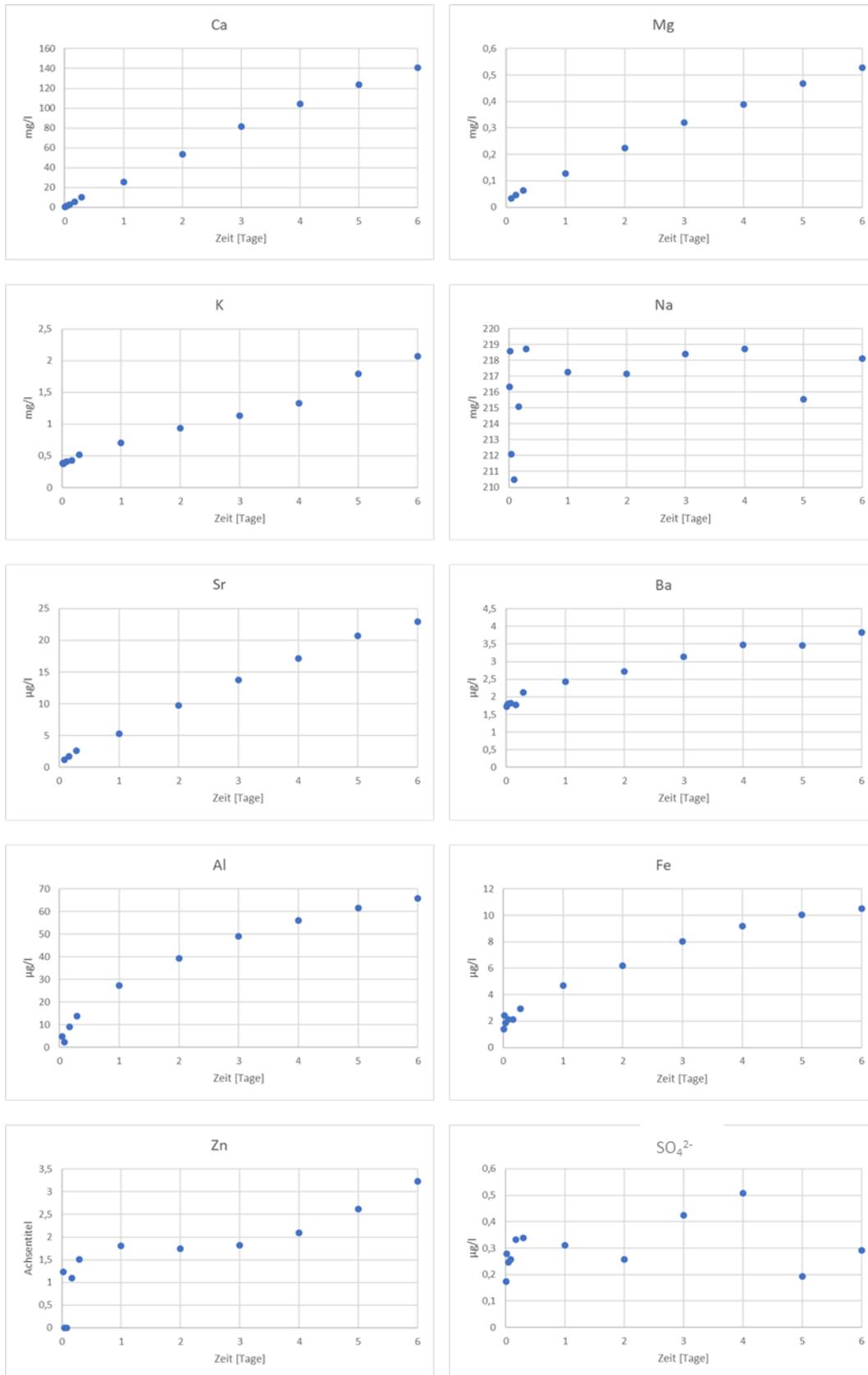
W7



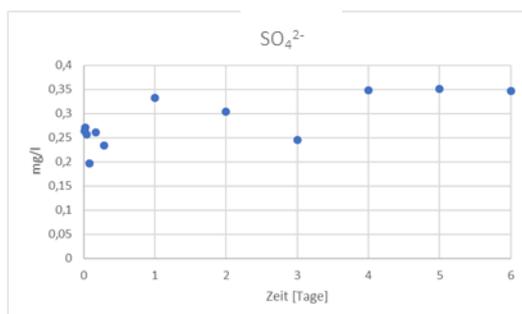
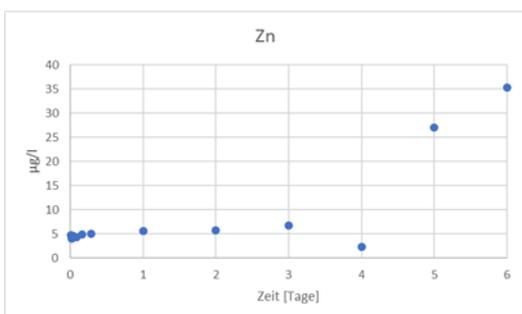
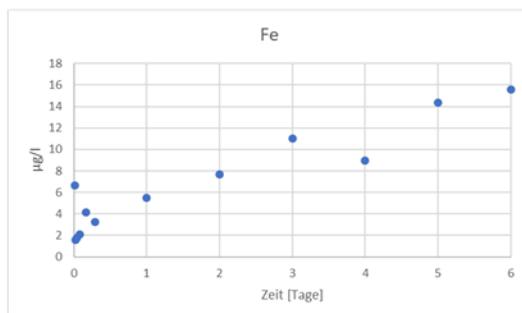
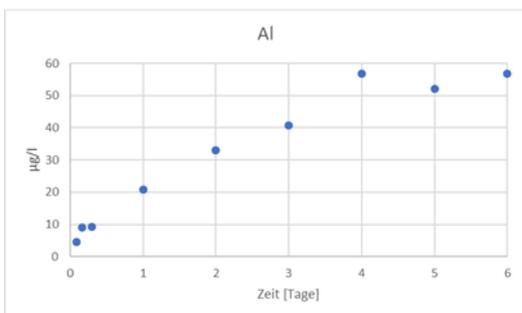
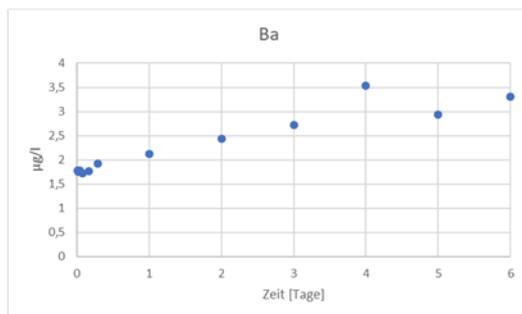
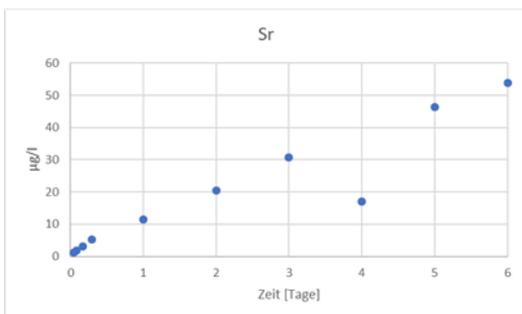
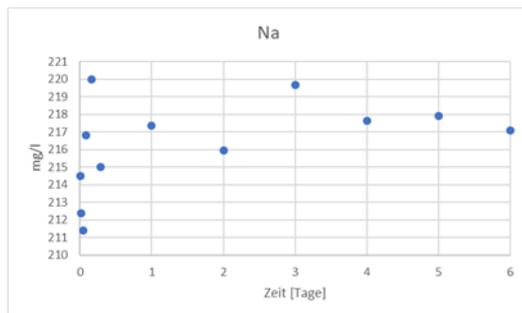
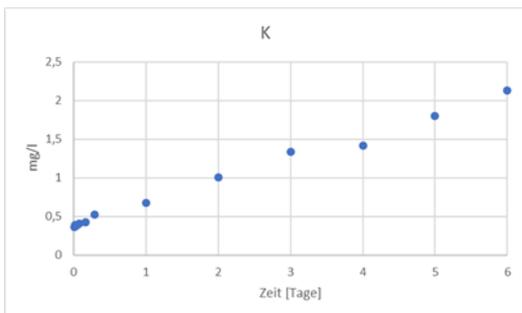
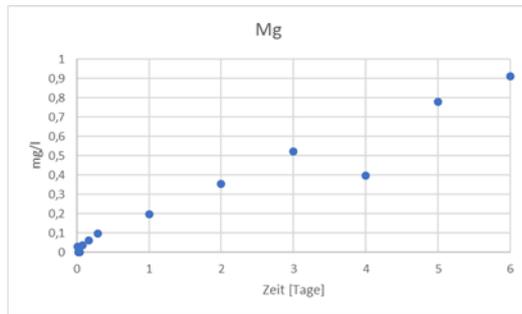
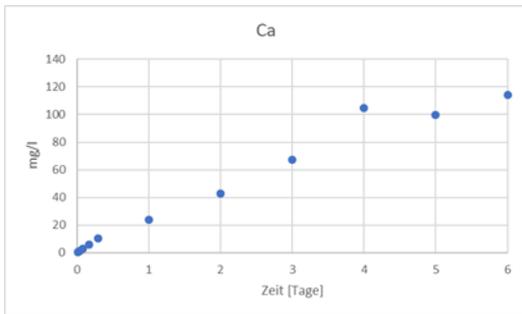
W8



W9



W10



Alkalinität angegeben als HCO_3^-

	W3_12	W7_12	W8_12	W9_12	W10_12
HCO₃⁻ [mg/l]	446,19	460,15	453,35	441,51	369,39

12 Literaturverzeichnis

- [1] I. B. Fridleifsson, "The Role of Geothermal Energy in the World," *GHC BULLETIN*, 1996.
- [2] I. Stober and K. Bucher, "Geothermie," 2., überarb. u. aktualisierte Aufl. 2014, Springer Spektrum, Berlin, 2014.
- [3] P. A. Tipler, G. Mosca and J. Wagner, "Physik: Für Wissenschaftler und Ingenieure," 7. Aufl. 2015, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015.
- [4] H. C. H. Armstead, "Geothermal energy: Its past, present and future contributions to the energy needs of man," 2. ed., Spon, London, 1983.
- [5] "Stadt Ingolstadt," 2020.
<https://www.ingolstadt.de/index.phtml?La=1&ffsn=false&object=tx,465.3920.1&kat=&kuo=2&sub=0>.
- [6] B. Hölting and W. G. Coldewey, "Hydrogeologie: Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie," 8. Aufl., Springer-Spektrum, Berlin, 2013.
- [7] D. Elster, J. Goldbrunner, G. Wessely, P. Niederbacher, G. Schubert, R. Berka, R. Philippitsch & T. Hörhan, "Erläuterungen zur geologischen Themenkarte Thermalwässer in Österreichs," Geologische Bundesanstalt, Wien, 2016.
- [8] H. Jordan, Ed., "Hydrogeologie: Mit 92 Tabellen," 1. Aufl., Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988.
- [9] "RIS - Mineralwasser- und Quellwasserverordnung - Bundesrecht konsolidiert, Fassung vom 20.01.2020,"
<https://www.ris.bka.gv.at/GeltendeFassung.wxe?Abfrage=Bundesnormen&Gesetzesnummer=20000003&ShowPrintPreview=True>.
- [10] F. Wisotzky, "Angewandte Grundwasserchemie, Grundwasserbelastung und Aufbereitung: Grundlagen, Anwendungen und Problemlösungen," 1., st edition, Earth sciences, Springer Berlin, Berlin, 2011.
- [11] C. A. J. Appelo and D. Postma, "Geochemistry, groundwater and pollution," 2. ed., 10., corr. repr, CRC Press, Boca Raton, 2013.
- [12] G. Wessely, "Niederösterreich," Geologie der österreichischen Bundesländer, Verlag der Geologischen Bundesanstalt, Wien, 2006.
- [13] Fatime Zekiri, "Erstellung von Temperaturkarten in verschiedenen Tiefen im südlichen Wiener Becken," Diplomarbeit, 2011.
- [14] W. E. Piller, K. Decker and M. Haas, "Sedimentologie und Beckendynamik des Wiener Beckens," Geologische Bundesanstalt, Wien, 1996.
- [15] Gerald Hofer, "Geochemische Untersuchungen an lakustrin-marinen Sedimenten

- der Bohrung Markgrafneusiedl T1 (Oberkreide, Gosau-Gruppe),” *Masterarbeit*, 2009.
- [16] L. H. Royden and F. Horváth, Eds., “The Pannonian Basin: A study in basin evolution,” AAPG memoir, Vol. 45, Published by the American Association of Petroleum Geologists and the Hungarian Geological Society, Tulsa, Oklahoma, U.S.A., 1988.
- [17] F. RÖGL and F. STEININGER, “Vom Zerfall der Tethys zu Mediterran und Paratethys. Die neogene Paläogeographie und Palinspastik des zirkum-mediterranen Raumes: - Ann. Naturhist. Mus. Wien, 85/A, 135 -163, 2 Abb., 14 Taf., Wien.,”
- [18] G. Wessely, “Sedimente des Wiener Beckens und seiner alpinen und subalpinen Unterlagerung. The Vienna Basin and its alpine and subalpine basement,” *Mitteilungen der Gesellschaft der Geologie- und Bergbaustudenten in Österreich vol.44*, 2000, pp. 191–214.
- [19] M. Strauss, Harzhauser M., R. Hinsch and M. W. Wagneich, “Sequence stratigraphy in a classic pull-apart basin (Neogene, Vienna Basin). A 3D seismic based integrated approach,” *Geologica Carpathica*, Vol. 2006, No. 57.
- [20] R. Sauer and Seifert, P. & Wessely, G.: - Mitt. Geol. Ges., 85, 1-264, 200 Abb., Wien., “Guidbook to Excursions in the Vienna Basin and the Adjacent Alpine-Carpathian Thrustbelt in Austria.,” *Mitt. Geol. Ges*, No. 85, 1992, p. 264.
- [21] A. LANKREIJER, M. KOVAC, S. CLOETINGH, P. PITONAK, M. HLOSKA and C. BIERMANN, “Quantitative subsidence analysis and forward modelling of the Vienna and Danube Basins: thin-skinned versus thick skinned extension.,” *Tectonophysics*, 1995.
- [22] D. Rupprecht and G. Götzl, “Studie zu den natürlichen Thermalwasservorkommen im Raum Achau: Endbericht,” Unveröffentlichter Bericht, 2018.
- [23] G. Wessely, “Zur Geologie und Hydrodynamik im südlichen Wiener Becken und seiner Randzone,” *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft*, No. 76, 1983, pp. 27–68.
- [24] “GPS Geoplaner - GeoConverter | Routenplaner online,” 2020.000Z.
<https://www.geoplaner.de/>.
- [25] F. Brix and B. Plöchinger, “Geologische Karte der Republik Österreich 150,000,” Geologische Bundesanstalt, Wien, 1988.
- [26] A. Ali, M. Wagneich and M. Strasser, “Depositional constraints and diagenetic pathways controlling petrophysics of Middle Miocene shallow-water carbonate reservoirs (Leitha limestones), Central Paratethys, Austria-Hungary,” *Marine and Petroleum Geology*, Vol. 91, 2018, pp. 586–598.
doi:10.1016/j.marpetgeo.2018.01.031.

- [27] Goldsmith, J., Graf D., Heard, H., "Lattice constants of the calcium-magnesium carbonates," In: *American Mineralogist*, 46. Jg., Nr. 3-4, 453-457, 46. Jg., Nr. 3-4, 453-457.
- [28] D. Lumsden, "Error in X-Ray Diffraction Estimates of Dolomite in Carbonate Rocks--Causes and Cures," In: *AAPG Bulletin*, 63(3), 488-488.
- [29] J. A. Stammeier, O. Nebel, D. Hippler and M. Dietzel, "A coherent method for combined stable magnesium and radiogenic strontium isotope analyses in carbonates (with application to geological reference materials SARM 40, SARM 43, SRM 88A, SRM 1B)," *MethodsX*, Vol. 7, 2020, p. 100847. doi:10.1016/j.mex.2020.100847.
- [30] C. Pin, A. Gannoun and A. Dupont, "Rapid, simultaneous separation of Sr, Pb, and Nd by extraction chromatography prior to isotope ratios determination by TIMS and MC-ICP-MS," *J. Anal. At. Spectrom.*, Vol. 29, No. 10, 2014, pp. 1858–1870. doi:10.1039/C4JA00169A.
- [31] D.L. Parkhurst and C.A.J. Appelo, "Description of Input for PHREEQC Version 3—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations," Vol. 2013.
- [32] L. N. Plummer, T. M. L. Wigley and D. L. Parkhurst, "The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂," *American Journal of Science*, Vol. 278, No. 2, 1978, pp. 179–216. doi:10.2475/ajs.278.2.179.
- [33] C.-D. Reuther, "Klüfte," In: C.-D. Reuther, Ed., *Grundlagen der Tektonik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, pp. 18–36.
- [34] J. M. McArthur, R. J. Howarth and G. A. Shields, "Strontium Isotope Stratigraphy," In: *The Geologic Time Scale*, Elsevier, 2012, pp. 127–144.
- [35] Christoph Spötl, "Geochemie, Unterlagen zur Lehrveranstaltung," 2015, p. 80.
- [36] S. Schulthei, "Pseudomorphe Mineralumwandlung von Calcit, Dolomit, Magnesit und Witherit, Dissertation," 2013.
- [37] O. S. Pokrovsky, J. A. Mielczarski, O. Barres and J. Schott, "Surface Speciation Models of Calcite and Dolomite/Aqueous Solution Interfaces and Their Spectroscopic Evaluation," *Langmuir*, Vol. 16, No. 6, 2000, pp. 2677–2688. doi:10.1021/la980905e.
- [38] O. S. Pokrovsky, S. V. Golubev, J. Schott and A. Castillo, "Calcite, dolomite and magnesite dissolution kinetics in aqueous solutions at acid to circumneutral pH, 25 to 150 °C and 1 to 55 atm pCO₂: New constraints on CO₂ sequestration in sedimentary basins," *Chemical Geology*, Vol. 265, 1-2, 2009, pp. 20–32. doi:10.1016/j.chemgeo.2009.01.013.
- [39] O. S. Pokrovsky, S. V. Golubev and J. Schott, "Dissolution kinetics of calcite, dolomite and magnesite at 25 °C and 0 to 50 atm pCO₂," *Chemical Geology*, Vol. 217,

3-4, 2005, pp. 239–255. doi:10.1016/j.chemgeo.2004.12.012.