



Mineralische Ausfällungen in Geothermieranlagen

des Pannonischen Beckens (Ungarn):

Charakterisierung und Prozesse der Fluid-Solid

Interaktion

Masterarbeit

von

Alexander Schriebl

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

Betreuer

MMag. Dr. Ronny Boch

Graz, im März 2019

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die angegebenen Quellen nicht benutzt und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ich versichere, dass ich das in dieser Arbeit behandelte Thema bisher weder im In- noch im Ausland (einer Beurteilerin oder einem Beurteiler) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Graz, im März 2019

Alexander Schriebl

Danksagung

Zuallererst möchte ich mich bei meinem Betreuer Dr. Ronny Boch bedanken. Er hat mir die nötige Motivation für dieses Thema gegeben und sich Zeit für ausführliche Gespräche genommen, wobei er mir immer wieder wichtige fachliche Hinweise gegeben hat.

Weiters möchte ich allen Personen danken, die mich bei meinen Untersuchungen unterstützt haben:

Ing. Judith Jernej für die Unterstützung beim Herstellen von Schmelztabletten und bei der RFA-Messung.

Andrea Wolf und Stefanie Eichinger, BSc MSc, für die Unterstützung bei der ICP-OES Messung.

Sanja Simic vom Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik für die Unterstützung bei der Rasterelektronenmikroskopie.

Mag.rer.nat. Dr.rer.nat Florian Mittermayr und Dr.rer.nat. Cyrill Grengg, BSc MSc, für die Betreuung an der Mikrosonde am Institut für Erdwissenschaften an der Karl-Franzens-Universität Graz.

Weiters möchte ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung während des gesamten Studiums bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Freundin Lisa, die mir immer wieder mit aufmunternden Worten zur Seite gestanden ist.

Kurzfassung

Im Pannonischen Becken Ungarns sind enorme geothermische Energieressourcen, die im Niedrig- (<100 °C) und Mitteltemperaturbereich (100-180 °C) liegen, vorhanden. Da die geförderteten Tiefenwässer eine hohe Mineralisation aufweisen, kommt es in vielen Geothermieranlagen in Ungarn aufgrund von Druckentlastung und Abkühlung der Wässer zu unerwünschter Bildung mineralischer Ausfällungen (Scales) in Bohrungs- und Transportleitungen, aber auch an Wärmetauschern und anderen Komponenten der Anlagen. Dies stellt ein großes Problem für einen ungestörten und langfristigen Betrieb der Anlage dar. Um die Scales aus verschiedenen hydrogeothermalen Anlagen zu untersuchen, wurden grundlegende wie hochauflösende Untersuchungsmethoden im Labor durchgeführt, um die spezifischen Mechanismen der Mineralbildung nachzuvollziehen und um die Aktivität von Mikroorganismen gegebenenfalls nachzuweisen.

12 in Rohren von Geothermieranlagen abgelagerte Proben wurden detaillierten mineralogischen, chemischen und petrographischen Untersuchungen unterzogen. Diese beinhalten Durchlicht- und Auflichtmikroskopie von Dünnschliffen, die Ermittlung der Konzentration der Haupt-, Neben-, und Spurenelemente mittels ICP-OES und RFA, Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop mit EDX, Fluoreszenz Tracer kombiniert mit Epifluoreszenzmikroskopie und die bildgebenden Elementverteilungsanalyse mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde. Die Analysen der Festphasen wurden mit vorhandenen hydrochemischen Analysen abgeglichen.

Die Lamination und Zonierung in den einzelnen Proben hinsichtlich variabler Morphologie, Dicke, Färbung, Mineralogie, Gefüge und Porosität entsteht entweder durch Änderungen in den Betriebsbedingungen der Anlage oder durch längerfristige chemische Änderungen des Wassers während des Transportes aus dem Aquifer. In den meisten Proben sind Bakterien und Pilze aktiv oder passiv an der Karbonatbildung beteiligt. Durch die bei dieser Arbeit erstmals für Karbonatscales aus Ungarn durchgeführte Epifluoreszenzmikroskopie nach Anfärben mit RNA/DNA sensitiven Tracern konnte gezeigt werden, dass Bakterien in einzelnen Bereichen beziehungsweise in gesonderten Lagen im Scalingmaterial enthalten sind. Die scheinbare Bindung der Mikroorganismen an bestimmte Lagen sowie der Einfluss der Betriebsbedingungen der Anlage sollten im Hinblick auf Aktivität und Vorkommen dieser Organismen weiterführend untersucht werden.

Abstract

The major geothermal energy resources in the Hungarian Pannonian Basin belong to the low (<100 °C) and medium temperature range (100-180 °C). The produced thermal waters from deep aquifers have high dissolved solid and gas contents and many geothermal power plants in Hungary suffer from unwanted scaling formation after pressure drops and cooling in the wells and transport pipes, as well as in heat exchangers and other components of the power plant. This poses a huge problem for an undisturbed and long-lasting operation of the power plant mostly targeting heat extraction for district heating and glasshouse agriculture. By different basic as well as high resolution laboratory based investigations, the variable mineral formation and fluid solid interaction conditions were determined and the installation-specific activity of microorganisms (bacteria, fungi) was detected.

Overall 12 scale samples from different hydrogeothermal power plants were investigated in some detail with different analytical methods. These methods consisted of transmitted- and reflected light microscopy, ICP-OES and XRF in order to determine major, minor and trace elemental compositions, investigations using scanning electron microscopy with EDX, fluorescence staining combined with epifluorescence microscopy, as well as element concentration mapping applying electron microprobe analysis. Furthermore, the mineralogical and chemical analyses of the solid phases were compared with available hydrochemical analyses from the geothermal installations.

The lamination and zonation are caused by varying and installation-specific operating conditions of the power plant or natural and typically long-term changes in the chemical conditions of the water during its transport from the aquifer through the heat exchangers. Furthermore, almost all samples show that microorganisms (bacteria, fungi) were involved either actively or passively in the carbonate scaling formation. Bacteria occur both in certain wider areas (zones) of a scale or in distinct and spatially restricted layers. This fact can be highlighted by the impregnation of scale materials applying RNA/DNA sensitive tracers combined with epifluorescence microscopy. Further investigations are proposed in order to find the sources and biogeochemical mechanisms of the microorganisms that occur in individual layers. The specific operating conditions of the geothermal power plants should be involved in these future investigations considering their major impact on the activity and spatiotemporal appearance of different microorganisms.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	8
1.1. Geothermie allgemein	8
1.1.1. Oberflächennahe Geothermie	9
1.1.2. Tiefe Geothermie.....	9
1.1.3. Temperatur und Wärmetransport	10
1.2. Geothermie in Österreich	11
1.3. Geothermie in Ungarn	13
1.3.1. Verwendung	13
1.3.2. Geologische Parameter	14
1.3.3. Temperatur und Wärmestrom im Pannonischen Becken.....	16
1.4. Scaling	16
1.4.1. Karbonatscaling und natürliche Kalkbildung.....	16
1.4.2. Kalk – Kohlensäure – Gleichgewicht.....	17
1.4.3. Scalingproblematik	20
1.5. Untersuchte Geothermieranlagen und Charakterisierung der Scaleproben	23
1.5.1. Bükfürdő (BUK-1, BUK-2).....	24
1.5.2. Békéscsaba (BEK-1).....	24
1.5.3. Fábíansebestyén (FAS-1, FAS-2)	25
1.5.4. Szentés (SZE-1, SZE-2, SZE-3).....	26
1.5.5. Kakasszék (KAK-1).....	27
1.5.6. Szeged (SGD-5)	27
1.5.7. Széchenyi (SZI-1).....	28
1.5.8. Győr (GYR-1).....	28
2. Methoden	30
2.1. Lichtmikroskopie	30
2.2. Rasterelektronenmikroskopie mit EDX	31
2.3. Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA)	33
2.4. Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES)	35
2.5. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	36
2.6. Fluoreszenz-Tracer & Epifluoreszenzmikroskopie	38
3. Ergebnisse	40
3.1. Lichtmikroskopie	40
3.1.1. BEK-1.....	40

3.1.2.	BUK-1	42
3.1.3.	GYR-1	44
3.1.4.	KAK-1	46
3.1.5.	SZE-2	48
3.2.	Rasterelektronenmikroskopie.....	50
3.2.1.	KAK-1	50
3.2.2.	BUK-1	52
3.2.3.	BEK-1.....	53
3.2.4.	FAS-2.....	54
3.2.5.	FAS-1.....	57
3.2.6.	SZE-2	58
3.2.7.	SZE-1	60
3.2.8.	SZI-1	64
3.3.	Elektronenstrahlmikrosonde.....	67
3.3.1.	KAK-1	67
3.3.2.	SZE-3	68
3.4.	Organik-sensitiver Tracer und Epifluoreszenzmikroskopie.....	71
3.5.	Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES).....	75
3.6.	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	77
4.	Diskussion	80
4.1.	BEK-1	81
4.2.	BUK-1.....	83
4.3.	SZE-2	86
4.4.	SZI-1.....	89
4.5.	GYR-1.....	95
4.6.	KAK-1.....	96
4.7.	BUK-2.....	99
4.8.	SGD-5.....	100
4.9.	SZE-3.....	101
4.10.	FAS-1.....	103
4.11.	FAS-2.....	104
4.12.	SZE-1	105
5.	Zusammenfassung und Ausblick	107
6.	Literaturverzeichnis	111

1. Einleitung

In dieser Masterarbeit geht es im Wesentlichen darum, mineralische Ausfällungen (Scales) in Geothermieranlagen in Ungarn, mittels mineralogisch-geochemischer Verfahren zu untersuchen und zu charakterisieren, um deren Entwicklungsbedingungen nachzuvollziehen.

1.1. Geothermie allgemein

Geothermische Energie ist terrestrisch generierte Wärme (Enthalpie), die in natürlichen Gesteinen oder Fluiden gespeichert ist (Goldstein et. al., 2012). Die Geothermie hat gegenüber anderen alternativen Energieformen, wie Windenergie und Sonnenenergie, den Vorteil, dass sie Jahreszeit und Witterungs-unabhängig und zu jeder Tages- und Nachtzeit verfügbar ist (Stober & Bucher, 2014). Geothermie kann auf mehrere Arten verwendet werden: zum einen für die Erzeugung von elektrischer Energie, zum anderen direkt für Heiz- oder Kühlzwecke von Gebäuden, zum Betreiben von Gewächshäusern oder für das Betreiben einer Fischzuchtanlage. Bei der Stromerzeugung kann bereits Thermalwasser ab ca. 80 °C mit Hilfe zusätzlicher Technologien wie einer ORC (Organic Rankine Cycle)-Anlage oder einer Kalina-Anlage verwendet werden. Erst ab einer Temperatur von 120 °C kann ein nennenswerter elektrischer Wirkungsgrad erzeugt werden und die Anlage wirtschaftlich betrieben werden (Stober & Bucher, 2014). Um eine Geothermieranlage besser wirtschaftlich nutzen zu können, kann die Anlage so geplant werden, dass mit ihr im Sommer gekühlt und im Winter geheizt werden kann. Hierbei können zum Beispiel zwei Bohrungen abgeteuft werden. Die eine Bohrung wird für die Heizzwecke im Winter verwendet und die andere Bohrung als Kühlbohrung im Sommer. Das funktioniert so, dass sich der Produktionskreislauf im saisonalen Rhythmus umkehrt: Im Sommer wird das Wasser aus der kühleren Bohrung entnommen und in die wärmere Bohrung reinjiziert und im Winter wird das Wasser aus der wärmeren Bohrung entnommen und in die kühlere Bohrung reinjiziert. Die Art der technischen Gewinnung und Nutzung von geothermischer Energie kann abhängig vom geologischen Aufbau des Untergrundes sehr unterschiedlich sein. Man unterscheidet zwischen oberflächennaher und Tiefer Geothermie.

1.1.1. Oberflächennahe Geothermie

Oberflächennahe Geothermie findet in jenem Bereich statt, in dem die geothermische Wärmeenergie dem oberflächennahen Bereich der Erde entzogen wird. Dieser Bereich erstreckt sich bis ca. 400 m unter der Geländeoberkante (Stober & Bucher, 2014). Bei der oberflächennahen Geothermie werden zwei Systeme unterschieden: zum einen ein offenes und zum anderen ein geschlossenes System. Bei offenen Systemen zu denen Grundwasserpumpen zählen, wird das Wasser direkt als Überträgermedium verwendet (Hähnlein et al., 2011). Dabei zirkuliert das Wasser zwischen zwei Brunnen. Bei geschlossenen Systemen, wie Erdwärmesonden, zirkuliert eine frostsichere Flüssigkeit, welche die aus dem Untergrund aufgenommene Wärme an den Wärmetauscher führt (Hähnlein et al., 2011). Für den Wärmeentzug werden Erdkollektoren, Erdwärmesonden oder Koaxialbrunnen verwendet. Die Nutzung von oberflächennaher Geothermie reicht von einigen Metern bis hunderte Metern in den Untergrund. Dementsprechend werden Temperaturen von maximal 25 °C erreicht (Stober & Bucher, 2014). Um die Effizienz von oberflächennaher Geothermie zu steigern wird meistens noch eine Wärmepumpe installiert, um einen höheren Wärmeübertrag zu erzielen.

1.1.2. Tiefe Geothermie

Ab etwa 400 m Tiefe und einer Temperatur von jedenfalls über 20 °C, die sich aus einer durchschnittlichen Oberflächentemperatur von 10 °C und einem geothermischen Gradienten von 3 °C/100 m zusammensetzt, spricht man von Tiefer Geothermie (Bauer et al., 2014). Die Wärmegewinnung aus größeren Tiefen ist energetisch gesehen effektiver als bei der oberflächennahen Geothermie. Für die Nutzung Tiefer Geothermie werden hydrothermale Systeme oder petrothermale Systeme wie Hot-Dry-Rock Systeme (HDR) oder tiefe Erdwärmesonden verwendet (Stober & Bucher, 2014). Bei hydrothermalen Systemen wird das heiße Wasser aus tief liegenden Aquiferen mittels Tiefbohrungen an die Oberfläche befördert. Dort wird es durch Wärmetauscher geleitet, um es sodann in Form von indirekter Nutzung für zum Beispiel Fernwärme oder die Beheizung von Gewächshäusern zu

verwenden. Das Wasser kann aber auch direkt für balneologische Zwecke in Thermalbädern genutzt werden. Zu den petrothermalen Systemen gehört das Hot-Dry-Rock (HDR) System. Ein heutzutage mehr verwendeter Begriff dafür ist das Enhanced-Geothermal-System (EGS), da in tiefen Bohrungen immer wieder auch Wasser angetroffen wird und das Gestein somit nicht trocken ist (Stober & Bucher, 2014). Bei EGS wird hauptsächlich die Wärme des Gesteins genutzt und das Wärmeträgermedium wird künstlich eingebracht (Bauer et al., 2014). Bei dieser Technologie wird das Gestein durch hohen Druck oder chemisch stimuliert, das heißt es werden Risse und Klüfte künstlich erzeugt oder bereits bestehende Risse erweitert, um die Durchlässigkeit des Gebirges zu erhöhen, damit eine Produktionssteigerung erreicht werden kann. Ein Nachteil dieser Stimulation kann sein, dass dadurch Erdbeben hervorgerufen werden. Bei den EGS-Anlagen steht die Stromproduktion im Vordergrund. Dafür werden Temperaturen von jedenfalls um die 200 °C anvisiert, weshalb die Bohrung etwa 5000 m tief sein soll (Stober & Bucher, 2014).

Bei geothermischen Anlagen werden in der Regel mindestens zwei Bohrungen abgeteuft, eine Förderbohrung und eine Reinjektionsbohrung. Diese beiden Bohrungen müssen in einem gewissen Mindestabstand zueinander abgeteuft werden, damit sie sich nicht gegenseitig beeinflussen, das heißt, die Reinjektionsbohrung muss so weit weg sein, dass das abgekühlte Wasser keinen Einfluss auf das Wasser der Förderbohrung hat und dieses abkühlt (hydraulischer und thermischer Kurzschluss). Außerdem dürfen die beiden Bohrungen nicht zu weit entfernt sein, sodass sie nicht mehr im gleichen Aquifer sind und somit keine Wiederauffüllung des Entnahmeaquifers erfolgen kann.

1.1.3. Temperatur und Wärmetransport

Anhand der Temperatur, die vom geologischen Aufbau in der Tiefe abhängt, lässt sich die Geothermie in Hoch- (>180 °C), Mittel- (100-180 °C) und Niedrigtemperatursysteme (<100°C) einteilen (Goldstein et. al., 2012). Wichtig für die Nutzung der Geothermie ist der geothermische Gradient. Dieser nimmt im Mittel um 30 °C/km zu. Lokal kann es aber zu starken

Temperaturanomalien kommen, d.h. die geothermischen Gradienten können teilweise deutlich höher sein (z.B. in Island, Neuseeland).

Der Erdwärmetransport erfolgt auf zwei Arten (Stober & Bucher, 2014): konvektiv in einem strömenden Medium, wie Grundwasser oder Gas, und konduktiv durch die Wärmeleitfähigkeit des Gesteins. Die spezifische Leitfähigkeit und die Wärmekapazität der Gesteine sind unterschiedlich. Laut Bauer et al. (2014) können kristalline Gesteine (Granite oder Gneise) die Wärme zwei bis dreimal besser leiten als Lockergesteine wie zum Beispiel Sande oder Kiese. Die einzelnen Werte für Gesteine schwanken auch innerhalb von weiten Grenzen, da die mineralogische Zusammensetzung variiert oder das Gestein unterschiedlich stark kompaktiert wurde. So kann die Wärmeleitfähigkeit von Sandstein zwischen 1,3 – 5,1 W/mK und die von Gneis zwischen 1,9 – 4,0 W/mK schwanken (Stober & Bucher, 2014). Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit entstehen auch dadurch, ob der vorhandene Porenraum mit Luft oder einem anderen Fluid gefüllt ist. Luft weist eine Wärmeleitfähigkeit von 0,02 W/mK und Wasser eine Wärmeleitfähigkeit von 0,59 W/mK auf. Die Wärmekapazität eines Mediums (Wasser, Gas, Gestein) beschreibt, wie viel Wärme gespeichert werden kann. Die Temperatur nimmt mit der Tiefe rascher zu, je höher der Wärmestrom und je geringer die Wärmeleitfähigkeit ist.

1.2. Geothermie in Österreich

Für die Nutzung von hydrothermal basierter Tiefer Geothermie sind vor allem sedimentäre Becken geeignet, da sich dort die Temperatur mit steigender Tiefe stärker erhöht und Thermalwasser (Arbeitsfluid) zumeist in ausreichender Menge verfügbar ist. In Österreich sind diese Thermalwasservorkommen hauptsächlich in den großen neogenen Becken und deren Untergrund vorhanden. Dementsprechend sind das Molassebecken in Oberösterreich, das Steirische Becken, das Wiener Becken und Anteile am Pannonischen Becken im Burgenland betroffen (Elster et al. 2016). Abbildung 1 zeigt die Wärmestromverteilung in Österreich und die bis jetzt vorhandenen Thermalwasservorkommen. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, dass sich die Thermalwasservorkommen und somit auch die geothermischen Bohrungen in

den oben erwähnten Becken konzentrieren. Einige Beispiele und deren Nutzung sind zum Beispiel die Dublette Altheim, in welcher das Thermalwasser für eine Fernwärmanlage und zur Stromerzeugung genutzt wird. Ein anderes Beispiel ist die Dublette Simbach-Braunau, die grenzüberschreitend für die Fernwärmeversorgung der Städte Braunau und Simbach benutzt wird (Elster et al. 2016). Beispiele für balneologische Nutzung sind die Thermen in Bad Gleichenberg oder Loipersdorf bei Fürstenfeld. Thermalwasser kann auch für das Betreiben eines Gewächshauses genutzt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Firma Frutura in Bad Blumau. Im Wiener Becken ist die Erschließung mit Thermalbohrungen noch nicht weit fortgeschritten, es wird aber von Goldbrunner (2012) als „drittes geothermisches Hoffungsgebiet in Österreich“ bezeichnet. Für die Stadt Wien wird bereits oberflächennahe Geothermie in einigen Bereichen genutzt. Im Rahmen des EU-Projektes GeoPLASMA-CE werden harmonisierte Methoden und Abläufe erarbeitet, die zu modernen Planungs- und Bewirtschaftungskonzepten für die Nutzung von oberflächennaher Geothermie führen soll (Steiner et al. 2017). Für die entstehende Seestadt in Aspern soll oberflächennahe Geothermie ein wichtiger Bestandteil in der Energieversorgung darstellen.

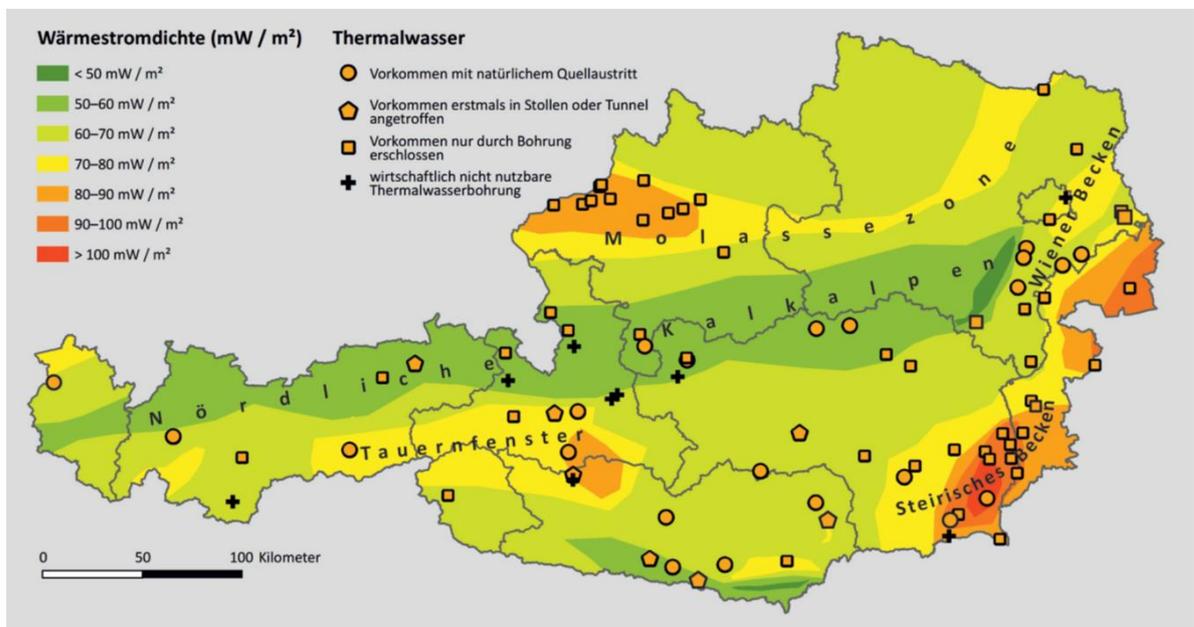


Abbildung 1: Wärmestromdichte und Thermalwasservorkommen in Österreich (Götl et al., 2012).

1.3. Geothermie in Ungarn

1.3.1. Verwendung

Thermalwasseraustritte sind in Ungarn bereits seit der Antike bekannt. Thermalquellen in Budapest wurden im Römischen Reich und später im mittelalterlichen Ungarischen Königreich für balneologische Zwecke genutzt (Toth, 2016). Das Thermalwasser wird in Ungarn hauptsächlich für balneologische Zwecke, für die Landwirtschaft (Gemüsezeit in Gewächshäusern), für Fischzucht oder für Heizzwecke öffentlicher Gebäude verwendet. Ein Beispiel hierfür ist das AUDI-Werk in Győr welches seit 2015 seinen Wärmebedarf zu 60 % durch Geothermie deckt. Des Weiteren liefert die Anlage jährlich 82000 MWh Wärmeenergie an das Unternehmen (www.audi.com). Die Landwirtschaft ist einer der größten Verbraucher geothermischer Energie in Ungarn. Mit Geothermie werden 70 ha Glasgewächshäuser und 250 ha Foliengewächshäuser beheizt. Außerdem wird die Geothermie für die Viehzucht, wie zum Beispiel für Hühner- und Truthahn- oder Schweinezucht verwendet. In der Nähe von Szarvas und Győr werden niedrig temperierte Wässer für die Fischzucht genutzt. Die gesamte Leistungsfähigkeit im Landwirtschaftsbereich beträgt 291,25 MW_{th} (Toth, 2016). Beispiele für Thermen sind das Bad Széchenyi in Budapest, Bük in Westungarn oder Harkány in Südungarn. Insgesamt werden hierfür 295 Thermalbohrungen und 132 natürliche Quellaustritte genutzt (Toth, 2016).

Im Pannonischen Becken befinden sich zwischen 1200 und 1300 Geothermalbohrungen, deren Temperaturen in einem Variationsbereich von 30 – 105 °C liegen. Die Hauptquelle des Thermalwassers ist die 100 bis 300 m mächtige Thermalwasserschicht am unteren Rand der Újfalu Formation (Horváth et al., 2015). In Ungarn erfolgte die Thermalwasserproduktion bisher meistens ohne Reinjektion des Wassers. Dies hat wiederum zur Folge, dass hochsalinare Wässer in Flüsse und Seen geleitet werden. Diese Praxis gefährdet die dort vorhandenen Ökosysteme (Toth, 2016). Die Thermalwasserproduktion im zentralen Pannonischen Becken beträgt 80 – 90 Millionen m³/Jahr. Die enormen Entnahmemengen haben zur Folge, dass sich die hydraulische Wasserspiegellhöhe in den letzten Jahrzehnten um 4 – 16 m

abgesenkt hat. Das kann zur Folge haben, dass immer weniger Wasser gefördert werden kann und die Bohrung trocken fällt. Des Weiteren hat eine starke Absenkung des Wassers eine Abnahme des Porendrucks zur Folge, was zu einer Setzung des überlagernden Gesteins führt. Das kann zu Schäden an Gebäuden und Infrastruktur führen.

1.3.2. Geologische Parameter

Das Pannonische Becken stellt einen integralen Bestandteil der alpinen Gebirgsbildung dar. Das sedimentäre Becken, welches vom Miozän bis ins Quartär entstanden ist, wird von den Alpen, Karpaten und den Dinariden umgeben. Das Becken wird von zwei ausgeprägten Gebirgsbildungsterranes überlagert, welche von verschiedenen paläogeografischen Bereichen der alpinen Orogenese abgeleitet sind (Schmid et al, 2008). Die Entstehung des Dehnungsbeckens wurde von intensivem kalk-alkalischem Magmatismus mit teilweise silikatisch-saurem Vulkanismus während des frühen bis mittleren Miozäns, begleitet. Abbildung 2 zeigt das Pannonische Becken und die umgebenden Gebirge. Aufgrund der ausgedünnten Kruste und Lithosphäre durch Rifting (Dehnungsbecken), während des frühen bis mittleren Miozäns, konnte sich ein erhöhter Wärmefluss und ein erhöhter Temperaturgradient im Pannonischen Becken entwickeln (Horváth et al., 2015). Das Becken wurde vor allem von tertiären Sedimenten mit einer Korngröße von Sand bis Ton aufgefüllt. Die Sedimente aus dem Unteren-Pannon sind hauptsächlich undurchlässig, wohingegen die Formation aus dem Oberen-Pannon und dem Quartär hochporöse durchlässige Sande – und Sandsteinhorizonte aufweisen. Diese porösen und Wasser führende Horizonte bilden die wichtigste Thermalwasserressource Ungarns (Toth, 2016).

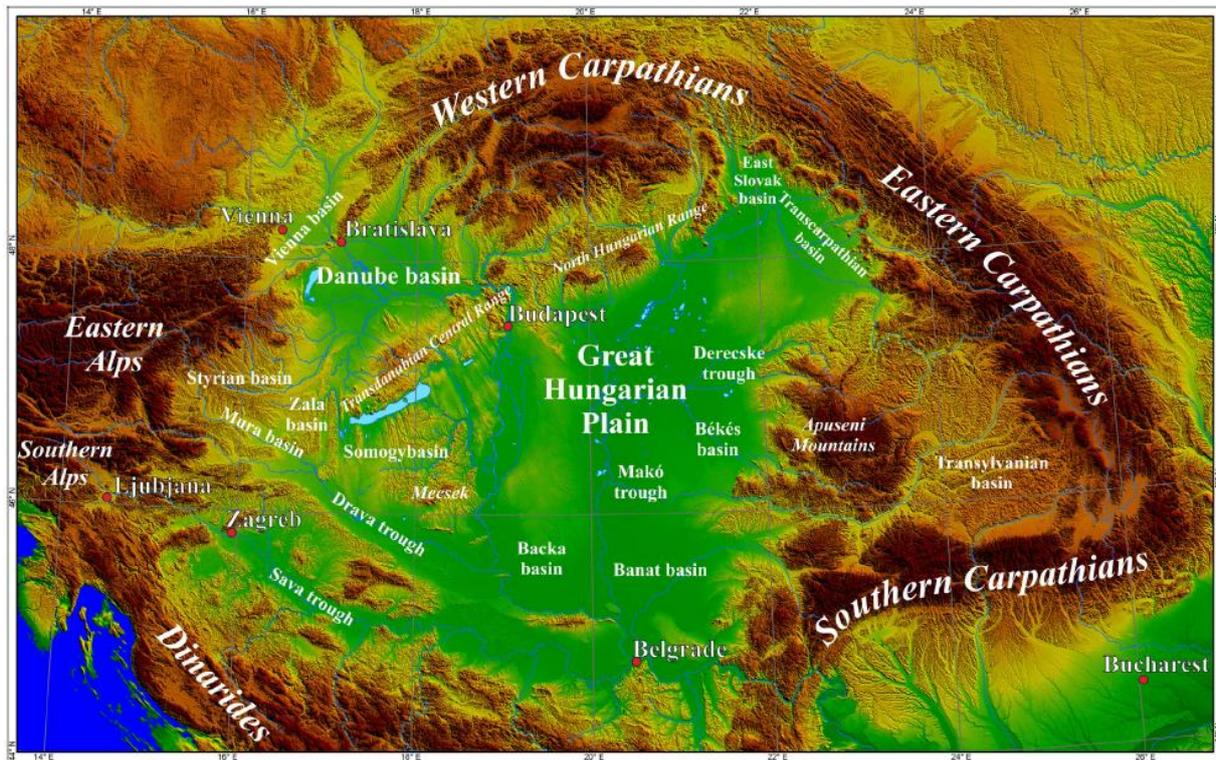


Abbildung 2: Übersichtskarte des Pannonischen Beckens mit den umgebenden Gebirgen (aus Horváth et al., 2015).

Im Pannonischen Becken können zwei übereinanderliegende hydraulische Systeme unterschieden werden. Im oberen Bereich findet gravitativer Wasserfluss statt, der ungespannt ist und durch Niederschlag gespeist wird. Im unteren hydraulischen Bereich herrschen gespannte Bedingungen. Dieser Bereich ist durch Wässer mit hohen Drücken, welche zudem eine hohe Salinität aufweisen, gekennzeichnet (Horváth et al., 2015). Diese beiden Systeme sind zwar getrennt aber zueinander nicht vollständig isoliert. Es können Fluide vom unteren Bereich in den oberen Bereich entlang von neotektonischen Brüchen und Faltenstrukturen fließen (Mádl-Szönyi & Tóth, 2009; Czauner & Mádl-Szönyi, 2011). Die Porosität und Permeabilität hängen hauptsächlich von der Tiefe und der Lithologie ab. Mesozoische Karbonatplattformen verringern den lokalen Wärmefluss, da aufgrund von Karstbildung und der damit verbundenen Karsthohlräume und der damit einhergehenden hohen Permeabilität relativ kaltes und junges meteorisches Wasser eindringen kann. Karstbildung ist entweder ein epigener (von der Oberfläche her) oder ein hypogener (von der Tiefe her – aufsteigende Fluide) Prozess und entsteht durch die Auflösung von Calcit, welcher durch mit CO_2 (oder H_2S bzw. H_2SO_4) angereichertem Wasser gut gelöst wird. Der

Hauptgrund, warum Überdruck in einem Aquifer entsteht und somit zu einem gespannten Aquifer führt, ist Kompaktion im Verlauf der sedimentären Diagenese. Diese entsteht in sedimentären Becken durch rasche Absenkung der Sedimente. Im südwestlichen Pannonischen Becken treten Drücke von 20 – 30 MPa in einer Tiefe von 3000 – 4500 m auf (Horváth et al., 2015).

1.3.3. Temperatur und Wärmestrom im Pannonischen Becken

Im Pannonischen Becken können Temperaturen von häufig 100 °C und sogar bis 200 °C in Tiefen von 1900 m bis 5000 m erreicht werden. Der geothermische Gradient variiert zwischen 40 und 50 °C/km (Horváth, 2015). Die Wärmestromverteilung im Pannonischen Becken schwankt zwischen 50 und 130 mW/m². Der durchschnittliche Wärmestrom ist mit 100 mW/m² bedeutend höher als in den umliegenden Gebieten. Der Wärmestrom in der ukrainischen und moesischen Plattform beträgt zum Beispiel nur etwa 40 – 50 mW/m². Das Wiener Becken erreicht Werte von 50 – 70 mW/m². Im Steirischen Becken können Werte von 70 - 100 mW/m² und im Molassebecken Werte von 60 – 90 mW/m² erreicht werden (Elster et al., 2016). Der höchste Wärmestrom von über 100 mW/m² ist im östlichen Slowakischen Becken und in der Großen Ungarischen Ebene anzutreffen.

1.4. Scaling

1.4.1. Karbonatscaling und natürliche Kalkbildung

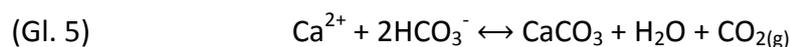
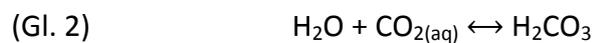
Karbonatscaling tritt vor allem in Geothermieranlagen, Tunneldrainagen und Pipelines von Wasserversorgungseinrichtungen oder ganz allgemein in technischen Anwendungen auf, bei denen eine an Karbonat übersättigte wässrige Lösung transportiert wird. Derselbe Prozess findet auch in natürlichen Systemen statt, wie etwa Speläothembildung in Tropfsteinhöhlen oder die Bildung von Travertin und Kalktuff an Quellen oder aus anderen Wässern. Beispiele hierfür sind die Katerlochhöhle bei Weiz in der Steiermark oder die Sinterterrassen von Pamukkale in der Türkei. Speläotheme können als Klimaarchiv verwendet werden, da die unterschiedlichen Parameter wie Kristallwachstum, Lamination, die chemische Zusammensetzung und stabile

und radioaktive Isotope als Umweltproxies verwendet werden können (Boch et al., 2011). Bei Travertin und Kalktuff handelt es sich um Quellablagerungen verschiedener Wasseraustritte und natürlicher Oberflächengerinne. Es findet nach wie vor eine rege Diskussion über die Definition und Abgrenzung von Travertin und Kalktuff statt. In Jones & Renaut (2010) wird ausführlich über die physikochemischen Bildungsbedingungen und Materialeigenschaften diskutiert und auch eine mögliche Klassifikation diskutiert, welche auch für die Beurteilung von Karbonatscaling in technischen Umgebungen bedeutsam sein kann. Die Klassifikation kann anhand von Temperatur, Ablagerungsmilieu (Fazies), dem Vorhandensein von Mikroorganismen, Alter, dem Ursprung des Wassers (z.B. tektonische Störungszone, Karstquelle) oder dem Kristallisationsverhalten und der Porosität der Karbonatausfällungen bestimmt werden. Eine eindeutige Abgrenzung zwischen Kalktuff und Travertin ist jedoch nicht gegeben. In Capezzuoli et al. (2014) wird Kalktuff als Karbonatpräzipitat bezeichnet, welches bei Oberflächen-Umgebungsbedingungen (kühles Wasser) gebildet wurde und einen hohen Anteil an organischem Material, wie Moose, Algen oder Bakterien, aufweist. Travertine hingegen entstehen meist aus hydrothermalen Wässern, die Temperaturen über 30 °C aufweisen. Wichtige Faktoren für die einsetzende Ausfällung sind der sich im Verlauf des Wasseraustritts und der Wasserbewegung veränderte pH-Wert, die Temperatur, relevante gelöste Ionen (Ca^{2+} , HCO_3^-) und deren Sättigungsgrad bezogen auf Karbonatminerale in den Wässern. Laut Cantonati et al. (2016) entstehen Kalktuffe durch CO_2 -Entgasung bzw. CO_2 -Entzug aus dem Wasser, welcher etwa auch durch Photosynthese betreibende Organismen beeinflusst wird.

1.4.2. Kalk – Kohlensäure – Gleichgewicht

Um die problematische Ausfällung von Karbonat in Geothermieranlagen (Karbonat-Scaling) besser verstehen zu können, muss zuerst das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht genauer betrachtet werden. Dieses ist für viele Reaktionen in Gewässern verantwortlich. Es beeinflusst die Hydrogenkarbonat- (HCO_3^-) und Karbonationenkonzentrationen (CO_3^{2-}), die

Konzentration des freien Kohlendioxids (CO_2) und damit auch die Konzentrationen von Calcium (Ca^{2+}) und Magnesium (Mg^{2+}) als wichtigste Komponenten der Wasserhärte (Wisotzky, 2011). Außerdem hat das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht einen wesentlichen Einfluss auf den pH-Wert, was wiederum die Pufferwirkung des Wassers gegenüber dem Eintrag von Säuren und Basen beeinflusst. Wenn sich ein Wasser im Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht mit seiner Umgebung – etwa dem anstehenden Gestein (Aquifer) oder der Atmosphäre – befindet, dann kommt es zu keiner Auflösung oder Abscheidung von Kalkkomponenten – weder in Form von Calcit noch von Aragonit (Wisotzky, 2011). Das im Wasser gelöste CO_2 reagiert hinsichtlich des pH-Wertes und der wässrigen Lösungsschemie sauer, da sich ein kleiner Teil des in Wasser gut löslichen CO_2 (Gl.1) in Kohlensäure (H_2CO_3), eine schwache anorganische Säure, umwandelt (Gl.2). In einer ersten Dissoziationsstufe wird die Kohlensäure in Hydrogenkarbonat und Wasserstoffionen aufgespalten (Gl.3). In einem anderen möglichen Schritt verbindet sich das gebundene CO_2 , welches im Karbonation (CO_3^{2-}) vorkommt, wieder mit einem Wasserstoffion zu Hydrogenkarbonat. Das Karbonatanion ist für die Bildung von Karbonatmineralen (z.B. CaCO_3 als Calcit, Aragonit oder Vaterit) entscheidend und kommt bei erhöhten pH-Werten in höherer Konzentration vor. Das Kalk- Kohlensäure-Gleichgewicht wird meist als die Summe der einzelnen Teilreaktionen dargestellt (Gl.5).



Gelöstes CO_2 stammt zu einem kleinen Teil aus der Atmosphäre und wird über den meteorischen Niederschlag eingetragen und zu einem größeren Teil wird es in der Bodenzone im Zuge mikrobieller Abbauprozesse und Wurzelatmung

angereichert. Es kann aber auch entlang von Störungen aus der Tiefe aufsteigen, wo es entweder durch den mikrobiellen oder thermogenen Abbau organischen Materials (z.B. Torf, Kohle, Schwarzschiefer) entsteht oder in manchen Gebieten auch vulkanischen Ursprungs ist (Hölting & Coldewey, 2013). Kommt saures, mit gelöstem CO₂ angereichertes Wasser mit Karbonatgestein (Kalkstein, Dolomit, Marmor, Kalkschiefer) in Kontakt, dann kommt es zur Auflösung des Karbonates und in weiterer Folge zur Ausbildung von Karststrukturen verschiedener Skalierung. Karstwässer weisen meist eine relativ hohe Konzentration von Calcium und Hydrogenkarbonat auf. Kommt es durch Druck- oder Temperaturänderung, durch Verdunsten von Wasser oder durch Entgasen von CO₂ zu einer Veränderung des Gleichgewichts, werden Karbonate aus dem Wasser ausgefällt. Um zu bestimmen, ob ein Wasser hinsichtlich Calciumkarbonat über- oder untersättigt ist, wird der Sättigungsindex berechnet. Der Sättigungsindex (SI) wird mit dem dekadischen Logarithmus aus dem Ionenaktivitätsprodukt (effektive Konzentration der gelösten Stoffe in einem Fluid) des jeweiligen Minerals in Beziehung mit der Löslichkeitskonstante der jeweiligen Mineralphase berechnet.

$$SI = \log \frac{IAP}{K_L}$$

SI...Sättigungsindex

IAP... Ionenaktivitätsprodukt

K_L... Löslichkeitskonstante

Der Sättigungsindex gibt an, ob eine wässrige Lösung über- oder untersättigt ist, oder ob sie sich im chemischen Gleichgewicht befindet. Ist der SI-Wert < 0 dann ist die Lösung untersättigt und es findet energetisch betrachtet eine Auflösung des Stoffes statt, für den der SI-Wert berechnet wurde. Ist der SI-Wert > 0 ist die Lösung übersättigt und es kommt zur Ausfällung der jeweiligen Mineralphase. Ein SI-Wert von 0 zeigt ein thermodynamisches Gleichgewicht an und es kommt weder zur Auflösung noch zur Ausfällung.

Die Entgasung von CO_2 aus dem Wasser an die Atmosphäre bewirkt ganz wesentlich eine Erhöhung des pH-Wertes. Der pH-Wert bestimmt zudem die jeweiligen Anteile der Kohlensäure, der Hydrogenkarbonat- und der Karbonationen am gelösten anorganischen Kohlenstoff (DIC – dissolved inorganic carbon) einer Wasserprobe (Wisotzky, 2011; Abbildung 3).

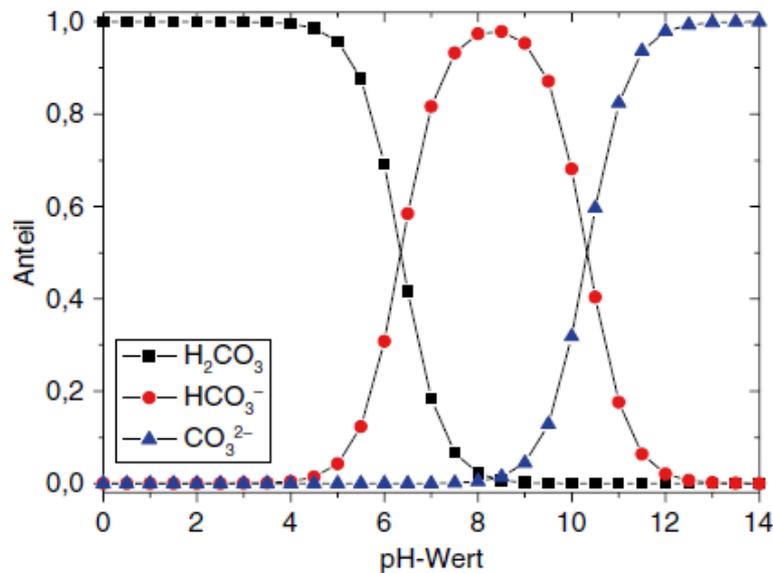


Abbildung 3: Anteile der Kohlensäure, des Hydrogenkarbonats und des Karbonats in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Kohlensäure ist eine zweiprotonige Säure und somit sind die Anteile von Kohlensäure, Hydrogenkarbonat- und Karbonationen am Gesamtkohlendioxid direkt vom pH-Wert abhängig. Unter einem pH-Wert von 4,3 ist nur die Kohlensäure im Wasser vorhanden. Bei pH-Werten zwischen 4,3 und 8,2 kommen Kohlensäure und Hydrogenkarbonat im Wasser vor. Über einem pH-Wert von 8,2 entstehen erst die Karbonationen (Wisotzky, 2011).

1.4.3. Scalingproblematik

Bei der Förderung von Thermalwässern und geothermischer Energie aus der Tiefe haben viele Anlagen eine Reihe von Problemen zu lösen. Eines der Hauptprobleme in vielen geothermischen Anlagen ist das sogenannte Scaling. Scalings bzw. Scales sind Mineralausfällungen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, Petrographie und Konsistenz und können durch die Änderung verschiedener chemischer und physikalischer Parameter, wie Temperatur, Druck, dem pH-Wert und der Hydrochemie, entstehen. Das Thermalwasser ist in der Tiefe im chemischen und thermodynamischen Gleichgewicht mit dem umgebenden Gestein und ist außerdem meist hoch mineralisiert. Wird es nun aus der Tiefe gefördert, kommt es zu einer Störung des thermodynamischen und chemischen Gleichgewichts. Dadurch wird die

Mineralausfällung aus der wässrigen Lösung begünstigt. Druck- und Temperaturänderungen und die CO₂-Ausgasung (pH-Wert Änderung) sind die Hauptmechanismen der Mineralpräzipitation aus wässrigen Lösungen. Die Ablagerungen können aus den unterschiedlichsten Mineralgruppen entstehen. Diese sind hauptsächlich Karbonate (CaCO₃, FeCO₃), Sulfate (CaSO₄, BaSO₄), Sulfide (FeS, ZnS, PbS und CuS) aber auch SiO₂ (Quarz, amorphe Kieselsäure) und andere Schwermetallverbindungen (Bauer et al., 2014, und Referenzen darin). Laut Boch et al. (2017a) ergeben sich die ortsspezifischen Scalecharakteristika durch geogene, anthropogene und anlagenspezifische Bedingungen. Das verwendete Material für die Verrohrung und andere Oberflächen (z.B. Filter, Wärmetauscher) kann die Scalebildung beeinflussen. Der meist verwendete unlegierte Stahl kann durch starke thermische und chemische Beanspruchung schnell korrodieren und dadurch kann es zu Schäden an der Verrohrung (unter anderem Kontaktkorrosion, Spannungsrisskorrosion) kommen. Um Scalebildung zu verhindern wird versucht, den im Tiefenfluid vorhandenen CO₂-Partialdruck aufrecht zu erhalten, um die Entgasung von CO₂ zu verhindern. Dies ist eine der Hauptursachen für Scaling, da es aufgrund der Entgasung zu einer Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes kommt (Almer, 2018). Eine andere Möglichkeit ist der Einsatz von chemischen Inhibitoren gegen die Präzipitation von Festphasen aus der Lösung. Diese wirken teils auch korrosionshemmend und reduzieren das Scaling unterschiedlich effektiv, je nach Wirkstoff und Dosierung. Inhibitoren können kontinuierlich oder diskontinuierlich beigefügt werden. Beispiele für Inhibitoren sind verschiedene Polymerverbindungen mit Amin- und Amidgruppen, Phosphat- und Phosphonatgruppen und Carboxylgruppen oder auch Kohlenwasserstoffgemische, Alkohole, grenzflächenaktive Stoffe oder anorganische und organische Säuren (Bauer et al., 2014).

Laut Haslinger et al. (2016) sind folgende Prozesse hauptsächlich für Ausfällungen in den Hydrogeothermieanlagen verantwortlich:

- Entgasen von CO₂
- Abkühlen des Thermalwassers

- Sauerstoffzutritt
- Mischung von Wässern unterschiedlicher hydrochemischer Zusammensetzung
- Änderung von Strömungsgeschwindigkeiten
- Turbulenzen

Da jede Thermalwasserbohrung hinsichtlich ihrer Hydrogeologie, Geometrie und Bauweise, des Betriebes, der hydrochemischen Zusammensetzung, der Druck- und Temperaturbedingungen unterschiedlich ist und deshalb auch das Ausfällungsverhalten bei jeder Bohrung verschieden ist, muss jede Anlage einzeln und individuell untersucht werden und entsprechende Lösungsansätze gefunden werden, um Scaling möglichst zu verhindern, beziehungsweise zu verringern.

1.4.4. Korrosion

Die Korrosion als chemischer Prozess ist neben der Scalingbildung eines der Hauptprobleme von geothermischen Anlagen. Da die Wässer für die Tiefe Geothermie meist aus einigen Kilometern Tiefe kommen, weisen sie hohe Gehalte an gelösten anorganischen und auch organischen Substanzen auf, die teilweise stark korrodierend sind. Einige dieser Stoffe sind Chlor, Schwefelwasserstoff und Kohlenstoffdioxid (Bauer et al., 2014). Außerdem hängt die Korrosion auch vom eventuell vorhandenen Sauerstoffgehalt und vom pH-Wert ab (Säurecharakter). Da ein Geothermiekraftwerk auf mehrere Jahrzehnte ausgelegt ist, sollten bautechnische Materialien gefunden werden, die über lange Zeit mechanisch und chemisch stabil bleiben. Bei geothermischen Anlagen kommt es durch Korrosion vor allem zu Schäden an den nicht oder niedrig legierten metallischen Bauteilen. Korrosion kann auf verschiedene Arten auftreten:

- Flächenkorrosion: Dabei findet der Materialabtrag auf der gesamten Oberfläche statt und tritt hauptsächlich bei unlegierten Stählen auf.
- Lokale Korrosion: Wird auch als Lochfraß bezeichnet, da er sich auf Schadstellen von zum Beispiel nicht rostenden Stählen bildet (Bauer et al., 2014).

Korrosion begünstigt auch die Bildung von Scaling, da sich das Scalematerial an der rauen Oberfläche und häufig vorhandenen elektrischen Teilladungen, die durch Korrosion am Rohr entstehen besser anlagern kann. Korrosion kann außerdem die Funktion und Effizienz von Wärmetauschern und Pumpen reduzieren oder zur Verkrustung von Ventilen führen, sodass sie sich nicht mehr bewegen lassen.

1.5. Untersuchte Geothermieranlagen und Charakterisierung der Scaleproben

Abbildung 2 zeigt eine Übersichtskarte von Ungarn mit den Lokationen der untersuchten Geothermieranlagen. Wie in der Abbildung ersichtlich ist, sind die untersuchten Anlagen auf verschiedene Gebiete in Ungarn verteilt. Aus Untersuchungen von Boch et al. (2016) geht hervor, dass es sich beim Probenmaterial hauptsächlich um karbonatische Ausfällungen handelt. Diese Scales bestehen mineralogisch hauptsächlich aus Mg-Calcit und Aragonit.

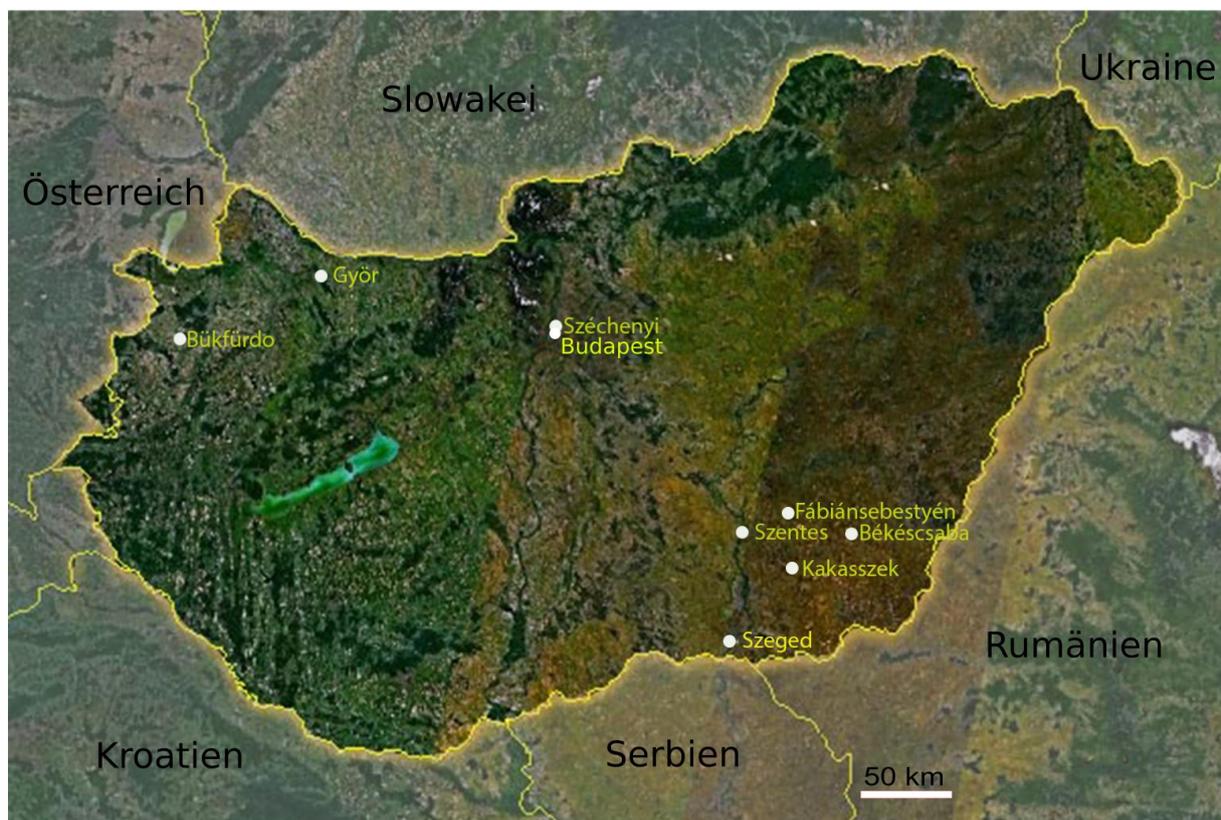


Abbildung 4: Übersichtskarte von Ungarn mit den untersuchten Geothermieranlagen sowie den Nachbarländern zur Orientierung.

1.5.1. Bükfürdő (BUK-1, BUK-2)

Die Probe BUK-1 (Abbildung 5a) stammt aus einem Thermalbad aus Bükfürdő, welches im Nordwesten von Ungarn liegt. Die Bohrung weist eine Tiefe von 1000 m auf. Die Probe stammt aus der Bohrung Nr. 3 und wurde aus einer Pipeline zwischen Bohrlochkopf und einem in 500 m Entfernung gelegenen Auffangbecken entnommen. Die Wassertemperatur an der Entnahmestelle dieser Bohrung beträgt 53 °C. Die Probe ist 10 Jahre lang, von 2004 bis 2014, gewachsen und weist im Kunststoffrohr eine gleichmäßige Dicke von 36 mm auf. BUK-1 ist makroskopisch eine schneeweiße Probe mit brüchiger Konsistenz. In der Mitte der Probe sind deutlich zwei dünne, dunkle Lagen erkennbar. Die Probe ist relativ homogen aufgebaut. Es ist aber auch eine feine Lamination im mm-Bereich erkennbar, an welcher die Probe bevorzugte Bruchflächen aufweist.

Die Probe BUK-2 (Abbildung 5b) stammt ebenfalls aus der Wasserförderung der Bohrung Nr. 3 beim Thermalbad in Bükfürdő. Sie ist in einem wenige Zentimeter dicken Kunststoffrohr gebildet worden und nur ca. 7 mm dick. In der Abbildung 5b ist ersichtlich, dass die Probe hinsichtlich ihrer Dicke etwas unregelmäßig gewachsen ist. Die Probe ist schneeweiß und weist keine Zwischenlagen im Querschnitt auf. Die Wassertemperatur an der Entnahmestelle beträgt ca. 45 °C. Die Wachstumsdauer für diese Probe betrug nur 2 Wochen.

1.5.2. Békéscsaba (BEK-1)

Die Probe BEK-1 (Abbildung 5c) aus Békéscsaba stammt aus der Bohrung B-282, welche etwa 2000 m tief ist. Die Wassertemperatur an der Entnahmestelle am Bohrlochkopf beträgt 73 bis 76 °C. Der Betriebsdruck der Anlage schwankt zwischen 1,0 und 1,5 bar. Die Fördermenge der Anlage beträgt 200 – 400 l/min. Die Bohrung läuft artesisch über. Die Probe wurde im Jahr 2013 während des Einbaus einer Förderpumpe, die zur Steigerung der Produktivität dient, genommen.

Die Probe ist gelblich gefärbt und hat in regelmäßigen Abständen dünne bläuliche- graue, ca. 0,1 mm dicke Zwischenlagen. Diese Zwischenlagen

können mit Abschaltungen der Anlage, etwa im Zuge von Wartungsarbeiten, welche ein- bis zweimal pro Jahr stattfinden, erklärt werden. Somit ergibt sich eine Wachstumsdauer der Probe von drei bis vier Jahren. Die Probe ist auffallend kompakt und hat eine harte Konsistenz. Des Weiteren ist sie in einem Stahlrohr betreffend ihrer Dicke etwas unregelmäßig gewachsen, was auf etwaige Turbulenzen und relativ hohe Gasanteile im Förderstrom schließen lässt. Im Mittel ist die Probe etwa 31 mm dick.

1.5.3. Fábíansebestyén (FAS-1, FAS-2)

Die Probe FAS-1 (Abbildung 5d) aus Fábíansebestyén stammt aus der Bohrung K-59, welche 2010 m tief ist. Die Probe wurde einige Meter vom Bohrlochkopf entfernt aber noch vor dem Gasabscheider (Stripper) entnommen. Die Bohrung K-59 wurde 1969 abgeteuft. Sie wurde ursprünglich als eine Ölbohrung ausgeführt. Der Aquifer umfasst im Wesentlichen Gesteine des Ober Pannons, die Auslauftemperatur dieser Bohrung beträgt ca. 93 °C und der Betriebsdruck liegt bei 1,2 bar. Die Entnahmemenge an dieser Bohrung variiert zwischen 666 und 1000 l/min. Die Probe weist drei unterschiedliche Farbbereiche auf. An den Rändern befinden sich weißlich-gräuliche Anteile, in der Mitte ist die Probe schneeweiß und in letzterem befindet sich noch ein rötlich-weißer Bereich. Die Bereiche sind nicht scharf voneinander abgegrenzt und sind hinsichtlich ihrer Morphologie und Topographie unregelmäßig gewachsen. Die Wachstumsdauer der Probe betrug ungefähr sechs Monate. Die Dicke der Probe beträgt in etwa 43 mm.

Die Probe FAS-2 (Abbildung 5e) stammt ebenfalls aus Fábíansebestyén, allerdings aus der Bohrung K-57. Diese wurde im Jahr 1970 abgeteuft, weist eine Tiefe von 2012 m auf und ist charakterisiert durch einen geringeren Gasgehalt als die Bohrung K-59. Die Probe wurde wie FAS-1 nahe dem Bohrlochkopf entnommen, noch vor dem Gasabscheider (Stripper). Der Aquifer befindet sich geologisch ebenfalls im Ober Pannon und die Auslauftemperatur beträgt ca. 92 °C, der Betriebsdruck beträgt 0,7 bar und die Entnahmemenge beträgt 750 l/min, wobei diese auf maximal 1233 l/min

gesteigert werden kann. Im Außenbereich ist die Probe auffallend porös und rötlich-weiß gefärbt, im Inneren ist sie kompakter und schneeweiß.

1.5.4. Szentes (SZE-1, SZE-2, SZE-3)

Aus der Stadt Szentes im Südosten von Ungarn wurden drei Proben aus drei unterschiedlichen Bohrungen untersucht.

Die Probe SZE-1 (Abbildung 5f) stammt aus einem Stahlrohr aus der Bohrung Alkotmány II (K-578), welche im Jahr 1971 abgeteuft wurde und 2400 m tief ist. Die Probe wurde nach dem Gasabscheider entnommen und wurde vermutlich in einer Mischung von Wässern aus drei unterschiedlichen Bohrungen ausgefällt. Die Auslauftemperatur dieser Bohrung variiert zwischen 94 und 98 °C. Die Probe ist relativ porös und weiß und weist mehrere dunkelgraue Lagen auf. Die Scaleablagerung ist relativ gleichmäßig gewachsen und ist ungefähr 11 mm dick.

Die Probe SZE-2 (Abbildung 5g) stammt ebenfalls aus einem Stahlrohr aus der Bohrung Ilonapart IV, die im Jahr 1970 abgeteuft wurde und 2500 m tief ist. Diese Bohrung ist die tiefste in diesem Gebiet. Sie läuft artesisch aus. Die Auslauftemperatur beträgt 96 °C, im Aquifer selbst ist die Temperatur mit bis zu 117 °C deutlich höher. Die Probe wurde 50 bis 100 m vom Bohrlochkopf entfernt entnommen. Die Probe ist von der Inbetriebnahme der Bohrung im Jahr 1970 bis ins Jahr 2010 – und somit 40 Jahre lang – gewachsen. Sie ist kompakt aufgebaut, weist eine ausgeprägte Lamination im mm – Bereich und eine Wechsellagerung von helleren und dunkleren grauen bis schwarzen Lagen bzw. Bändern auf. Die Probe SZE-3 (Abbildung 5h) stammt aus einem Stahlrohr aus der Bohrung Alkotmány II und wurde im Jahr 1971 mit einer Tiefe von 2401 m abgeteuft. Die Scaleprobe wurde vier Meter vom Bohrlochkopf entfernt entnommen. Die Auslauftemperatur der Bohrung beträgt 94 – 98 °C. Der Betriebsdruck beträgt 2,5 bar. Die Entnahmemenge beläuft sich auf 1250 l/min. Die Probe ist drei Jahre lang gewachsen, 9 mm dick und weist eine gräulich-weiße Färbung auf. Am Übergang zwischen Stahlrohr und Karbonatscale ist eine ausgeprägte ungefähr 2 mm dicke,

rotbraune Korrosionsschicht zu erkennen. Die Probe ist hinsichtlich ihrer Konsistenz kompakt aufgebaut.

1.5.5. Kakasszék (KAK-1)

Die Probe KAK-1 (Abbildung 5i) stammt aus einem Stahlrohr aus der Bohrung K-271, welche 1800 m tief ist. Die Auslauftemperatur dieser Bohrung beträgt zwischen 90 und 100 °C. Die Anlage wird mit einem Betriebsdruck von 1,5 bar betrieben. Die Entnahmemenge beträgt 500 l/min. Die Probe wurde drei Meter vom Bohrlochkopf entfernt in einem horizontalen Stahlrohr, welches zu einem Speichertank führt, entnommen. Das Scale ist rund ein Jahr lang gewachsen und bis zu 52 mm dick, allerdings in der Dicke deutlich schwankend. Dieses Rohr war aufgrund der horizontalen Lage nicht zur Gänze mit Thermalwasser gefüllt, sondern aufgrund des hohen Gasgehalts des thermalen Fluids hat sich die Flüssigphase von der Gasphase in einem Zweiphasenstrom abgetrennt. Die Abscheidung des großteils karbonatischen Materials erfolgte aus der wässrigen Lösung. Aufgrund der horizontalen Lage des Rohres kam es durch die Abscheidung zur Bildung einer Art Schlüssellochform des Scales. In Abbildung 3i ist gut zu erkennen, dass die letzte weiße Lage ganz umlaufend ist. Daraus lässt sich schließen, dass bei der letzten Lage deutlich weniger Gasphase vorhanden war und das Rohr vollständig mit Wasser gefüllt war. Die Probe ist teils porös und weist regelmäßige Abfolgen von weißen, hell- und dunkelgrauen Lagen auf.

1.5.6. Szeged (SGD-5)

Die Probe SGD-5 (Abbildung 5j) stammt aus Szeged aus einem Kunststoffrohr aus der Bohrung Székelysor (B-384), welche 1950 m tief ist. Die Auslauftemperatur des Wassers aus dieser Bohrung beträgt 90 °C und die Entnahmemenge liegt bei 500 l/min. Das Wasser dieser Probe wird teils mit eingepresster Luft, teils mit einer Pumpe aus der Tiefe geholt. Die Probe ist kompakt und weist am Rand am Übergang zum Kunststoffrohr eine hellgraue Schicht auf, die nach innen bräunlicher wird. Es sind einzelne Lagen erkennbar. Die Probe wurde nahe am Bohrlochkopf entnommen und ist

hinsichtlich ihrer Dicke regelmäßig gewachsen. Das Scale weist eine Dicke von 18 mm auf.

1.5.7. Széchenyi (SZI-1)

Die Probe SZI-1 (Abbildung 5k) stammt aus dem größten Thermalbad Ungarns aus Széchenyi bei Budapest. Das Scale wurde von einem Stahlrohr, aus der im Jahr 1938 abgeteufte Bohrung Városliget II, welche 1246 m tief ist, entnommen. Das Wasser fließt mit einer Temperatur von 70 – 73 °C aus. Die Entnahmemenge beträgt 4850 l/min und der Betriebsdruck liegt bei 0,6 bar. Die Probe wurde aus einer Transportleitung, welche von einem Speichertank wegführt, entnommen. Die Scaleprobe ist dort 45 Jahre lang gewachsen. Die Probe zeigt eine Wechsellagerung von rotbraunen und cremeweiß-farbenen Schichten. Die rotbraunen Lagen sind auffallend porös und brüchig, während die cremefarbenen Bereiche kompakter sind. Auffallend an diesem Scale ist, dass sich die ersten Lagen, welche sich direkt am Stahlrohr befinden, mit ihrer dunkelgrauen Farbe und Kompaktheit deutlich von den anderen Lagen unterscheiden. Sie ist hinsichtlich ihrer Dicke im Rohr regelmäßig gewachsen und weist eine maximale Dicke von 75 mm auf. Des Weiteren ist die ausgeprägt unterschiedliche Dicke der Lagen zu erwähnen, von weniger als einen Millimeter bis zu einem Zentimeter. Dies lässt auf unterschiedliche Wachstumsbedingungen und eine variable Wachstumsdauer schließen. In der Rohrmitte sind die Lagen wiederum deutlich dünner. Die dicken cremeweißen Lagen sind im Vergleich zu den dünneren Lagen auffallend porös aufgebaut. Die rotbraunen Lagen dazwischen sind meist ungefähr einen Millimeter dick. Diese Lagen deuten auf mögliche Betriebsstopps der Anlage hin.

1.5.8. Győr (GYR-1)

Die Probe GYR-1 (Abbildung 5l) stammt aus Győr in Nordwest – Ungarn. Die dazugehörige Bohrung ist 2200 bis 2500 m tief und wurde in den Jahren 2014/2015 abgeteuft. Diese Bohrung dient zum Heizen eines Audiwerkes und von Einrichtungen der Stadt Győr. Die Auslauftemperatur beträgt etwa 105 °C. Die maximale Fördermenge der Anlage beträgt 9000 l/min. Dieses

Geothermiekraftwerk ist eines der wenigen in Ungarn, das über eine Reinjektionsbohrung verfügt. Die Probe wurde nahe am Bohrlochkopf entnommen, ist innerhalb nur einer Woche gewachsen und 30 mm dick. Die Probe ist schneeweiß mit feiner, dunkler Lamination. Das Scale ist außerdem ausgeprägt kompakt, von harter Konsistenz und weist keinerlei sichtbare Porosität auf.



Abbildung 5: Karbonatscales aus unterschiedlichen Geothermieranlagen mit unterschiedlichem Erscheinungsbild. a. BUK-1 (Bükkfürdő), b. BUK-2 (Bükkfürdő), c. BEK-1 (Békéscsaba), d. FAS-1 (Fábiánsebestyén), e. FAS-2 (Fábiánsebestyén), f. SZE-1 (Szentés), g. SZE-2 (Szentés), h. SZE-3 (Szentés), i. KAK-1 (Kakasszék), j. SGD-5 (Szeged), k. SZI-1 (Széchenyi), l. GYR-1 (Győr)

2. Methoden

2.1. Lichtmikroskopie

Für diese Methode wurden insgesamt fünf Proben untersucht. Bei der Lichtmikroskopie geht es in erster Linie darum, sich einen Überblick über den mineralogisch-petrographischen Aufbau und die Textur des untersuchten Probenmaterials zu verschaffen, wie auch um die Beobachtung von charakteristischen bzw. indikativen Details der untersuchten Scale Ablagerungen. Dafür wird zuerst ein Dünnschliff von dem zu untersuchenden Material hergestellt. Dabei wird ein quaderförmiges Stück des Gesteins auf ein Glasplättchen geklebt, geschliffen und poliert. Dieser Dünnschliff weist in der Regel eine Dicke von 30 – 50 µm auf. Der Dünnschliff wird mit sichtbarem Licht, welches eine Wellenlänge von 380 nm bis 750 nm aufweist, von unten her-, für Durchlichtmikroskopie durchleuchtet, oder von oben her-, für Auflichtmikroskopie, beleuchtet. Mittels Durchlichtmikroskopie können verschiedene Minerale, Kristallformen und die Wachstumsstruktur der Kristalle untersucht werden, während mit der Auflichtmikroskopie unter anderem opake Minerale, wie zum Beispiel Pyrit, Sphalerit, Galenit, Antimonit und Zinkblende bestimmt und untersucht werden können. Opake Minerale können mit der Durchlichtmikroskopie nicht zielführend untersucht werden, da sie unter dem Mikroskop undurchsichtig sind und somit keine Unterscheidung hinsichtlich Färbung und Feintextur zulassen. Für diese Arbeit wurden die Auflicht- und Durchlichtmikroskopbilder am Institut für Angewandte Geowissenschaften an der Technischen Universität Graz gemacht. Das Mikroskopieren erfolgte mit einem Leica DMLP Mikroskop unter der Verwendung von verschiedenen Objektiven (Vergrößerung). Die Aufnahmen wurden mit einer Olympus DP26 Kamera gemacht (Abbildung 6).



Abbildung 6: Leica DMLP Mikroskop mit Olympus DP 26 Kamera am Institut für Angewandte Geowissenschaften TU Graz.

2.2. Rasterelektronenmikroskopie mit EDX

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM bzw. SEM) lassen sich morphologische und topographische Informationen über die Oberflächen von Festkörpern ermitteln (Skoog, 1996). Für die Analyse mit einem Rasterelektronenmikroskop wird die Probe mit einem energiereichen Elektronenstrahl mit bis zu 30 keV (Schmidt, 1994) im Millimeter- bis niedrigen Mikrometerbereich abgerastert. Die Proben werden für die Messung mit Gold oder Kohlenstoff beschichtet, um Aufladungseffekte zu verhindern. Für diese Masterarbeit wurden die Proben mit Kohlenstoff beschichtet. Nachdem die Primärelektronen auf die Probe getroffen sind, kommt es durch elektromagnetische Wechselwirkungseffekte zum Auftreten unterschiedlicher weiterer Elektronen, wie Rückstreuelektronen, Sekundärelektronen und Auger-Elektronen (Skoog, 1996). Aufgrund von unelastischen Wechselwirkungen lässt sich beobachten, dass Sekundärelektronen zusammen mit Rückstreuelektronen aus der beschossenen Oberfläche austreten. Sekundärelektronen entstehen durch Wechselwirkung zwischen den energiereichen Elektronen des Strahls und schwach gebundenen Außenelektronen in der obersten Schicht der Probe. Sie haben eine

geringe Energie (bis zu 50 eV) und kommen in einer Tiefe von 50 Å bis 500 Å vor (Skoog, 1996). Die rückgestreuten Elektronen haben eine höhere Energie, als die Sekundärelektronen. Da Energie und Menge der Rückstreuelektronen abhängig von der Ordnungszahl des Elements sind, können sie dazu verwendet werden, die Verteilung der chemischen Elemente im Material bildgebend darzustellen. Elemente mit hoher Ordnungszahl erzeugen eine größere Menge an Rückstreuelektronen und erscheinen heller als Elemente mit niedriger Ordnungszahl. Bei der Wechselwirkung zwischen den Elektronen und der Elektronenhülle des Elements entsteht des Weiteren auch Röntgenstrahlung. Die entstandene Röntgenstrahlung ist elementspezifisch, also charakteristisch für jedes chemische Element. Auger-Elektronen entstehen durch die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen einem angeregten Kern und einem Elektron außerhalb des Kerns. Dies führt zum Ausstoß eines Elektrons aus einem niedrigen Orbital wodurch ein Elektron aus einem höheren Orbital in das niedrigere Orbital fällt. Die Differenz zwischen der Energie des Kernübergangs und der Bindungsenergie des Elektrons entspricht der kinetischen Energie des ausgestoßenen Orbitalelektrons (Skoog, 1996).

Das Hauptaugenmerk der durchgeführten Messungen lag darin, frische Bruchflächen elektronenmikroskopisch zu untersuchen und eventuell vorhandene mikrobielle Aktivität im Detail zu dokumentieren. Es wurden insgesamt 12 Proben untersucht. Die Messungen erfolgten am Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik (FELMI) in Graz mit einem ZEISS Ultra 55 Elektronenmikroskop (Abbildung 7). Das Mikroskop verfügt über einen EDX Detektor (Energiedispersive Röntgenstrahlung), mit dem die chemische Zusammensetzung der Bereiche, auf welche der Strahl trifft, bestimmt werden kann. Bei der energiedispersiven Messung wird die Energie gemessen, die von der emittierten element-charakteristischen Röntgenstrahlung erzeugt wird. Das Gerät wurde mit einer Spannung zwischen 5 und 15 kV betrieben. Je höher die angelegte Spannung ist, umso besser ist die räumliche Auflösung. Des Weiteren findet die Messung unter Hochvakuum statt, um Zusammenstöße und somit Wechselwirkungen von Elektronen und Luftmolekülen zu vermeiden (Schmidt, 1994).



Abbildung 7: Zeiss Ultra 55 Rasterelektronenmikroskop mit EDX am Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik.

2.3. Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA)

Bei der Mikrosonde wird sowohl energiedispersive als auch wellenlängendispersive Röntgenstrahlung zur chemischen Analyse von Feststoffen verwendet. Bei der energiedispersiven Messung wird die Energie gemessen, die von der emittierten Röntgenstrahlung im Detektor erzeugt wird. Bei der wellenlängendispersiven Messung hingegen wird die wellenlängenabhängige Reflexion an den Netzebenen der Kristallgitter der Minerale in der Probe gemessen. Mit der Mikrosonde können je nach Gerät und zu messendem chemischen Element eine Konzentration von bis zu einigen 100 ppm quantitativ gemessen werden. Das wellenlängendispersive Spektrum hat eine deutlich niedrigere Nachweisgrenze als das energiedispersive Spektrum. Dadurch können geringere Konzentrationen im Probenmaterial detektiert werden (Schmidt, 1994). Mithilfe dieser Methode lassen sich räumlich hochauflösende Elementverteilungsbilder ausgewählter Elemente erstellen (Schmidt, 1994). Bei dieser Masterarbeit wurde für die Probe KAK-1 eine Auflösung von 1600 x 1050 Pixel gewählt mit einem Pixelabstand von 0,60 μm . Die angelegte Spannung beträgt 15 kV. Bei der Probe SZE-3 wurden zwei Mappings durchgeführt. Für das erste Mapping wurde eine Auflösung von 1700 x 700 Pixel und ein

Pixelabstand von 0,50 μm gewählt. Die Spannung beträgt 15 kV. Das zweite Mapping der Probe SZE-3 hat eine Auflösung von 1600 x 1050 Pixel und ein Pixelabstand von 0,72 μm . Die Spannung beträgt ebenfalls 15 kV. Um eine Abbildung des untersuchten Materials zu bekommen, wird die Oberfläche des Probenkörpers, der zuvor mit Kohlenstoff beschichtet wurde, wie bei der Rasterelektronenmikroskopie, mit einem fokussierten Elektronenstrahl im Mikrometerbereich abgerastert (Skoog, 1996).

Für diese Masterarbeit wurden die Proben in Form von Dünnschliffen an der Mikrosonde am Institut für Erdwissenschaften an der Karl-Franzens- Universität Graz untersucht. Die Messung erfolgte mit einem JEOL JXA-8530F Gerät (Abbildung 8). Es wurden die Proben KAK1 und SZE3 in Teilbereichen (siehe Abbildung 27 und 28 in Kapitel 3) untersucht. Für beide Proben wurden Elementverteilungsbilder, d.h. die Konzentrationen der Elemente Ca, Mg, Fe, Sr und Mn erstellt. Mit dieser qualitativen wie quantitativen Analysemethoden können mineralogisch-petrographische Materialeigenschaften, wie Kristallstruktur, Porosität, Härte oder die Färbung des Materials (rostbraune Farben lassen auf Eisenphasen schließen) und die Elementverteilung bildgebend miteinander verbunden werden.



Abbildung 8: JEOL JXA-8530 Mikrosonde am Institut für Erdwissenschaften, Bereich Mineralogie und Petrologie an der Karl-Franzens-Universität Graz.

2.4. Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES)

Für die qualitative und quantitative Messung der Neben- und Spurenelemente im Scale-Probenmaterial wurde unter anderem ein ICP-OES Gerät, für die Untersuchung von 15 Proben, verwendet. Bei dieser Messmethode werden die chemischen Bestandteile einer wässrigen Lösung mithilfe eines in einer Plasmafackel erzeugten hochenergetischen Argon-Plasmas (mehrere Tausend °C) ionisiert. Bei der Emissionsspektroskopie wird die für jedes Element charakteristische Lichtemission im ultravioletten und sichtbaren Wellenlängenbereich des elektromagnetischen Spektrums gemessen. Die meisten Atome befinden sich bei Raumtemperatur im Grundzustand (Skoog, 1996). Durch die Energie des erzeugten Plasmas werden Valenzelektronen angeregt und gelangen dadurch in eine energetisch höhere Elektronenschale. Fallen sie in ihre ursprüngliche Schale zurück, wird die Energiedifferenz in Form eines Photons frei. Die dadurch entstandenen charakteristischen Linienspektren können für die qualitative (Wellenlänge) und quantitative (Peak-Intensität) Elementbestimmung herangezogen werden.

Bevor der Messvorgang gestartet werden kann, muss sich zuerst ein stabiles Plasma einstellen, da ansonsten die Messwerte hinsichtlich ihrer Messpräzision schwanken. Noch vor der Messung müssen 20 – 50 mg der Probe mit 6 %- iger HNO₃ Säure aufgeschlossen, auf 50 ml aufgefüllt werden und über Nacht geschüttelt werden, damit sich das ganze Material auflösen und homogenisiert werden kann. Danach muss die Probe filtriert werden, damit keine Verunreinigungen oder nicht aufgelöste Feststoffe mitgemessen werden. Aufgrund der vermuteten hohen Leitfähigkeit (> 2000 µS/cm als Richtwert) musste die Probe im Verhältnis 1:10 verdünnt werden. Die Analyse wurde mit einem Perkin Elmer Optima 8300 DV Spektrometer, an welchem ein Autosampler angeschlossen ist, durchgeführt (Abbildung 9). Damit die Messung korrekt ablaufen kann muss das Gerät zuerst mit einem Standard kalibriert werden. Für die Kalibration des Gerätes wurde ein Multielement-Standard (NIST1640a) verwendet. Die Elementkonzentrationen können in Bereichen zwischen etwa 10 µg/l und 100 000 µg/l gemessen werden. Die besten Ergebnisse werden in einem Bereich von 100 µg/l bis 10 000 µg/l gemessen. Der typische Messfehler beträgt < ± 5%.



Abbildung 9: Perkin Elmer Optima 8300 DV Spektrometer am Institut für Angewandte Geowissenschaften TU Graz.

2.5. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenzanalyse werden die chemischen Elemente in der Feststoffprobe durch Absorption eines primären Röntgenstrahls angeregt und emittieren eine für sie charakteristische Röntgenstrahlung (Skoog, 1996). Diese Analyseverfahren wird für die Bestimmung von Elementen mit einer Ordnungszahl die größer als acht ist, welche dem Element Sauerstoff entspricht, eingesetzt, d.h. die leichtesten Elemente des Periodensystems können damit nicht angeregt und gemessen werden. Sie ist außerdem eine der häufigsten analytischen Methoden zur qualitativen und quantitativen Identifizierung von Elementen. Es gibt im Wesentlichen drei Bauarten von Analysegeräten hinsichtlich der Detektion von charakteristischer Röntgenstrahlung: wellenlängendispersive, energiedispersive und nicht dispersive RFA-Geräte (Skoog, 1996). Das für die Messungen in dieser Masterarbeit verwendete Gerät (Philips PW 2404) ist wellenlängendispersiv. Wellenlängendispersive Geräte besitzen so wie energiedispersive und nicht dispersive Geräte immer eine Röntgenröhre als Energiequelle. Energiedispersive und nicht dispersive Geräte können neben einer Röntgenröhre als Energiequelle auch radioaktives Material, wie zum Beispiel Eisen-55, nutzen (Skoog, 1996). Eine Röntgenröhre ist notwendig, um das Probenmaterial energetisch anzuregen und

auch, um große Energieverluste zu kompensieren. Diese treten auf, wenn ein Röntgenstrahl gerichtet (kollimiert) und danach in seine Wellenlängenkomponenten zerlegt (dispergiert) wird (Skoog, 1996). Bei der Röntgenfluoreszenz wird ein Elektron aus einer niedrigen Schale im Atom angeregt und in eine höhere Schale transportiert. Dieser Zustand ist jedoch nicht stabil und das Elektron fällt wieder in seine ursprüngliche Schale zurück. Die Energie die das Elektron beim Runterfallen freisetzt, hat eine bestimmte Wellenlänge und ist für jedes Element charakteristisch. Somit hat jedes Element eine für sich charakteristische Röntgenstrahlung.

Zur Bestimmung der Haupt- und Nebenelemente in den untersuchten Scale-Ablagerungen wurden Schmelztabletten der Probe hergestellt. Das aufgemahlene Probenmaterial (1,5 g und eine Korngröße die kleiner als 40 µm ist) wird über Nacht in den Trockenschrank gegeben und bei 105°C von Restfeuchtigkeit und etwaigen leicht flüchtigen Stoffen befreit. Danach wird das Probenmaterial für 1.5h im Muffelofen bei 1050 °C geglüht und der L.O.I. (Loss on ignition; Glühverlust) berechnet:

$$\text{L.O.I. (Gew.\%)} = 100 \times ((n2 - n3)/(n2 - n1))$$

- n1 = leerer Keramiktiegel (in g)
- n2 = Keramiktiegel + Probe (Gesamtmasse in g) vor dem Glühen
- n3 = Keramiktiegel + Probe (Gesamtmasse in g) nach dem Glühen

Der Glühverlust besteht aus bei hoher Temperatur verflüchtigten Probenanteilen wie H₂O, CO₂, F, Cl, S und O₂.

Danach werden ein Flussmittel (Di-Lithiumtetraborat), welches den Schmelzpunkt der festen Probe heruntersetzt, und das Probenpulver im Verhältnis 6:1 miteinander vermischt und im Mörser homogenisiert. Die homogenisierte Probe wird weiters in einen Platintiegel überführt und anschließend für 15 Minuten in einem automatischen Aufschlussgerät bei 1150 °C geschmolzen. Nachdem die

Schmelztabletten abgekühlt sind werden sie mit Hilfe des Philips PW 2404 gemessen (Abbildung 10).



Abbildung 10: Philips PW 2404 am Institut für Angewandte Geowissenschaften TU Graz.

2.6. Fluoreszenz-Tracer & Epifluoreszenzmikroskopie

Die Fluoreszenzmikroskopie ist eine gute Möglichkeit, die Anatomie und die Funktion von biologischen Systemen mit hoher Genauigkeit abzubilden (Chen et al., 2017). Bei der verwendeten Form der Epifluoreszenz wird zuvor auf die Probe ein flüssiger Fluoreszenz-Farbtracer aufgetragen, der unter Anregung mittels ultravioletten Lichts im sichtbaren Spektralbereich leuchtet. Für diese Arbeit wurden 11 Feststoffproben mit dem kombinierten Fluoreszenztracer SYTO9 und Propidium-Iod bearbeitet. Die Tracerpartikel absorbieren die Lichtenergie und kommen dadurch in einen angeregten Zustand. Da dieser Zustand instabil ist, tendieren die Moleküle dazu die überschüssige Energie wieder loszuwerden und in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Dabei emittieren sie grünes Licht in Form von Fluoreszenz. Ein Teil der Energie geht durch die Molekularbewegung während dieses Prozesses verloren. Dadurch besitzt das emittierte Licht immer eine

niedrigere Energie oder eine längere Wellenlänge als das einstrahlende Licht. Um gute Bilder zu erhalten ist es wichtig, dass kein Licht von außen zu der Probe gelangt, damit der Detektor nicht beeinflusst wird (Webb & Brown, 2013). Diese Methode dient dazu, mögliche biologische Rückstände im Probenmaterial zu detektieren. Dies ist wichtig zu erkennen, da Mikroben (Bakterien, Algen und Pilze) aktiv die Karbonatnukleation beeinflussen, oder passiv als Substrat für die Nukleation dienen, wie es bei der Travertinbildung der Fall ist (Boch et al., 2016). Des Weiteren können Mikroben auch zur Korrosion von Anlagenteilen, wie Stahlrohren oder Wärmetauschern, beitragen. Die Verteilung von mikrobiellen, organischen Rückständen ist in den untersuchten Proben sehr unterschiedlich (Abbildung 29 im Ergebniskapitel). Meistens sind sie nur in Bereichen der Probe vorhanden und nicht über die ganze Probe verteilt. Der SYTO 9 und Propidium-Iod Tracer werden in die Nucleinsäuren (DNA/RNA) von Mikroben eingebaut. SYTO 9 kann in alle Zellen eingebaut werden, wohingegen der Tracer Propidium-Iod sich nur an abgestorbene Zellen anheften kann (Grenng et al., 2017). Die Epifluoreszenzmikroskopbilder wurden mit einem Nikon Eclipse Ti Mikroskop mit einem 10x Objektiv gemacht. Es wurden jeweils drei Bilder mit drei unterschiedlichen Filtersets (blau 360/460 DAPI, grün 480/535 FITC, rot 559,5/645,5 Texas Red) mit einer Belichtungszeit von 100 ms gemacht. Danach wurden die Bilder mit NIS-Elements Software analysiert (vgl. Grenng et al., 2017).

3. Ergebnisse

3.1. Lichtmikroskopie

Die Auflicht- und Durchlichtmikroskopie der Schliffe dient dazu, sich einen Überblick wie auch eine Detailanalyse der Struktur der mineralischen Ablagerungen in den Geothermieranlagen und besonders der Wachstumsdynamik der Kristalle zu verschaffen. Auf den ersten Blick – makroskopisch wie mikroskopisch – lässt sich sagen, dass alle untersuchten Schliffe deutliche Unterschiede hinsichtlich des mineralogisch-petrographischen Aufbaus und ihrer Textur aufweisen.

3.1.1. BEK-1

Die in einem Stahlrohr gewachsene Probe BEK-1 ist auffallend gelblich gefärbt und besitzt sechs interne bläulich-graue Zwischenlagen, welche alle eine Dicke von etwa 0,1 mm aufweisen. Das Scale ist über den gesamten Querschnitt deutlich unregelmäßig gewachsen und relativ kompakt (geringe Porosität). Die Lagendicke der gelblichen Lagen variiert zwischen ungefähr 0,3 cm und max. 1 cm. Die dünnen Zwischenlagen sind deutlich in Abbildung 11a-c erkennbar. Sie weisen eine unregelmäßige Oberflächenstruktur (Morphologie) auf, welche durch die vorherige, teils idiomorph-rhomboedrisch ausgeprägte Wachstumsfläche der hauptsächlich calcitischen Scale-Ablagerung gegeben ist. An diesen Lagen bilden sich mikrokristalline, körnige Calcite, die eine geringe Größe von einigen μm aufweisen. Aus diesem mikrokristallinen Calcit bilden sich dann säulig gewachsene, gleichmäßig orientierte Kristalle aus, die kolumnare, kompetitiv gewachsene Texturen bilden. Durch die kolumnare Anordnung der Calcit-Kristalle kommt es zur Ausbildung von interkristalliner Porosität zwischen den einzelnen, relativ großen Calcitkristallen. Im gesamten Schliff lassen sich immer wieder einzelne golden gefärbte und rundliche Körner erkennen (ev. Pyrit; Abbildung 11d). Diese Körner stammen, ebenso wie vereinzelte Eisenabplatzungen, aus dem korrodierten Stahlrohr und sind mit dem Thermalwasserstrom eingeschwemmt worden. Diese Partikel lassen sich hauptsächlich in den dünnen, im Dünnschliff dunkel gefärbten Lagen finden. Die Eisenabplatzungen lassen sich im gesamten Schliff finden. Im Anwachsgebiet des Scales lassen sich ebenfalls Eisenabplatzungen erkennen.

Durch diese Lage kommt es zur Verschleppung von eisenhaltigen Mineralen in die Calcitkristalle. Das heißt, dass die Calcitkristalle im Grenzbereich zur Eisenlage bräunlich erscheinen. Eisenpartikel können außerdem stellenweise einen Nukleationskeim bilden, an dem erneutes Kristallwachstum stattfindet.

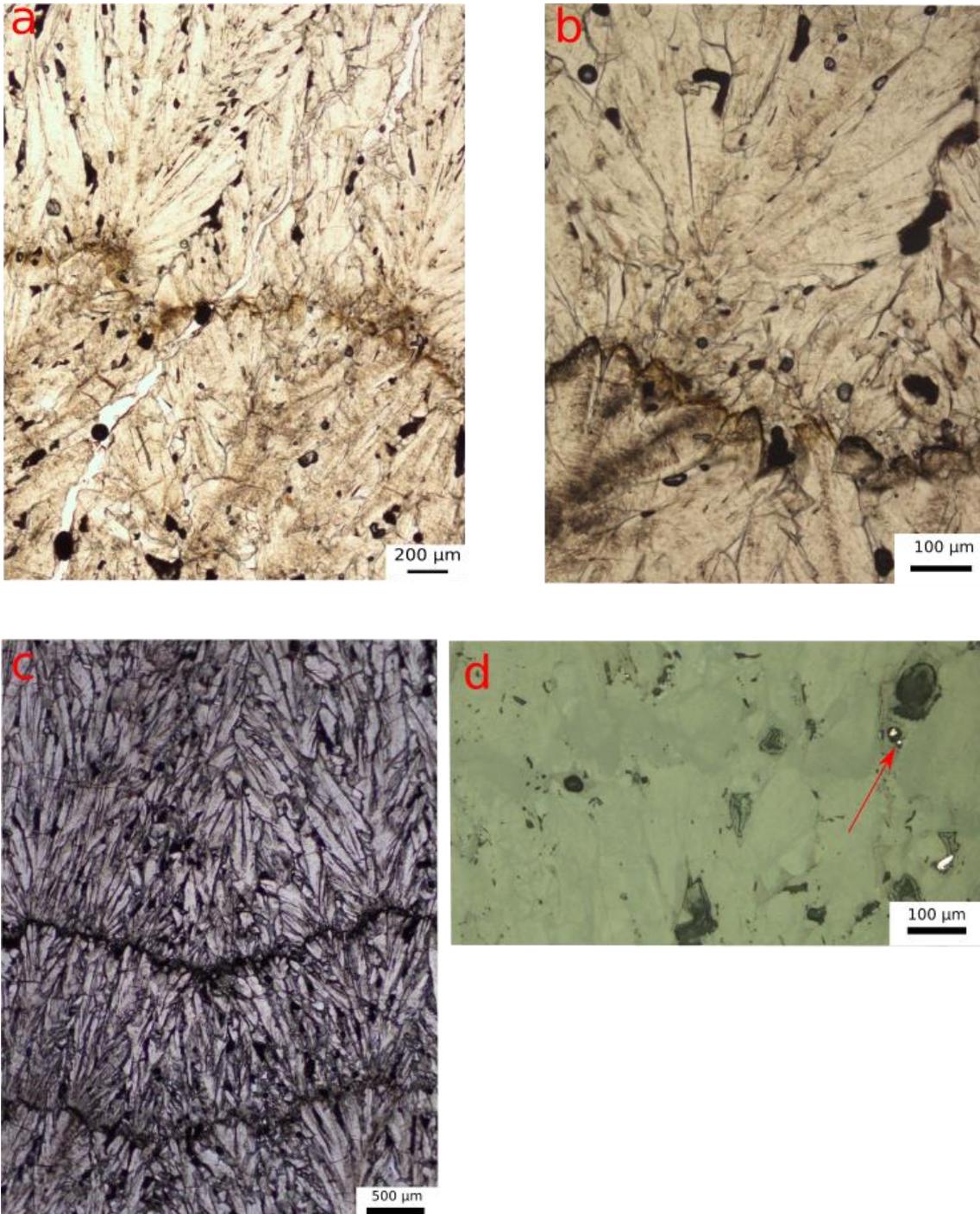


Abbildung 11: Dünnschliffbilder der Probe BEK-1 mittels Durchlichtmikroskopie (a,b,c) und Auflichtmikroskopie (d). a und c: Typisches Mineralgefüge der Probe mit kolumnarem, teils federartig-dendritischem Kristallwachstum und interkristalliner Porosität. b: Detailaufnahme einer dunkleren Zwischenlage im Dünnschliff mit unruhiger Oberflächentopographie, mikrokristallinem Calcit und Übergang zu größeren kolumnar gewachsenen Calcitkristallen. d: Auflichtmikroskopbild mit annähernd kugeligen Eisensulfid-Körnern (Pyrit).

3.1.2. BUK-1

Die in einem Kunststoffrohr abgelagerte Probe BUK-1 ist makroskopisch homogen aufgebaut, das heißt, es sind weder prägnante Farbänderungen noch eine regelmäßige Lamination erkennbar. Es sind jedoch vereinzelt wenige μm dicke gräuliche Lagen erkennbar. Die Probe ist im Wesentlichen schneeweiß mit einer kompakten aber kreideartigen Textur. Obwohl sie makroskopisch homogen wirkt, wird im Lichtmikroskop eine deutliche Wechsellagerung von kompakten hellen und porösen dunkleren Lagen ersichtlich. Es kommt auch innerhalb des Schliffes immer wieder zu deutlichen Wachstumsänderungen der Calcitkristalle. Teilweise ist das Kristallwachstum kolumnar-kompetitiv mit interkristalliner Porosität (Abbildung 12a). Andererseits treten auch bündelartig-büschelige Kristalle häufig auf. Im Auflichtmikroskop lassen sich die hellen Lagen deutlich von den dunklen Lagen unterscheiden (Abbildung 12b,d,f). Eine Wachstumsänderung der Calcitkristalle lässt sich auch an unregelmäßig auftretenden rötlich-bräunlichen Lagen erkennen (Abbildung 12c,e). Daraus lässt sich schließen, dass sich nach der Wiederinbetriebnahme der Anlage die Betriebsbedingungen dahingehend verändert haben, dass es zu einer Änderung im Kristallwachstum gekommen ist.

Die Bereiche mit höheren Porositäten sind ein Indiz dafür, dass die Wachstumsraten zeitweise höher waren. Die lichtmikroskopische Untersuchung des Schliffes hat keinen eindeutigen Hinweis auf mikrobielle Aktivität ergeben.

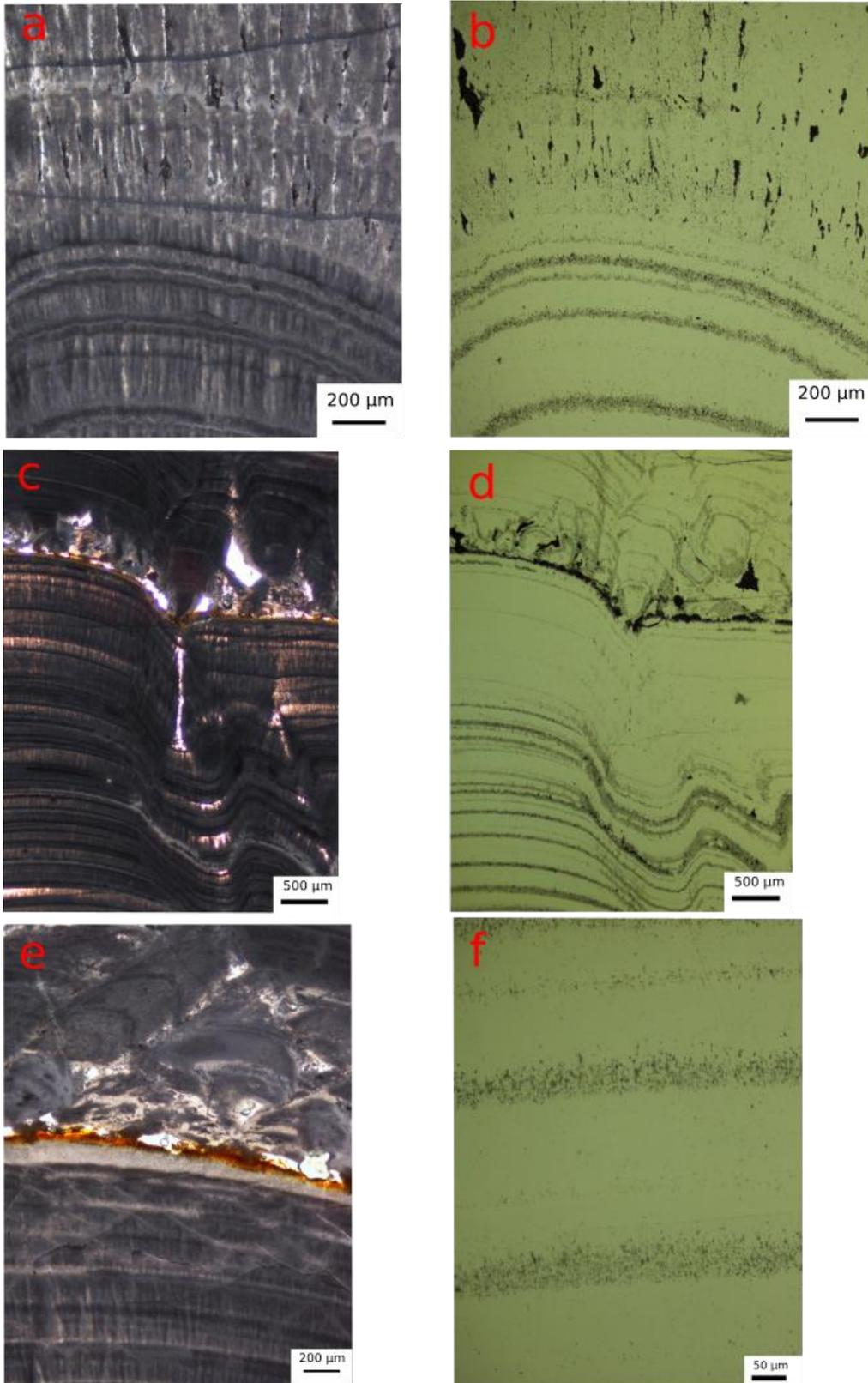


Abbildung 12: Dünnschliffbilder der Probe BUK-1 mittels Durchlichtmikroskopie (a,c,e) und Auflichtmikroskopie (b,d,f). a: Kolumnares Kristallwachstum mit interkristalliner Porosität. Übergang hin zu größeren, kompetitiv gewachsenen Calcitkristallen. c und e: Änderung des Kristallwachstums an auffallend rötlicher Zwischenlage innerhalb des Calciumkarbonats. b und d: Auflichtbilder mit deutlich erkennbarer Lamination und unterschiedlicher Lagendicke. Auch die Porosität zeigt eine große Variabilität, wobei die dünnen und dunkel erscheinenden Lagen durch eine fein verteilte Mikroporosität gekennzeichnet sind. f: Detailaufnahme, um die dunklen porösen Lagen genauer zu untersuchen.

3.1.3. GYR-1

Die Probe GYR-1 ist makroskopisch kompakt mit geringer Porosität und weist eine für Karbonate verhältnismäßig hohe Härte auf. Sie ist schneeweiß gefärbt mit mehreren dünnen gräulich gefärbten Zwischenlagen, welche in unregelmäßigen Abständen auftreten. Im Lichtmikroskop jedoch lässt sich eine deutliche Lamination (einige 100 μm) erkennen. Das Auffällige an diesem Schliff sind die markanten und scharf begrenzten einzelnen Lagen (Abbildung 13a,b,c,d,f). Mikroskopisch ist auch eine deutliche Porosität im überwiegenden Teil der Probe erkennbar (Abbildung 13b). Eine hohe Porosität innerhalb des Schliffes lässt auf ein schnelles Wachstum des Scales schließen. Es lassen sich teilweise radialstrahlige, nadelige Gefüge der Aragonitkristalle erkennen. In der Mitte des Schliffes lässt sich eine Lage erkennen, die sich hinsichtlich der Porosität und Färbung von den anderen Lagen unterscheidet (Abbildung 13c-e). Diese Lage ist dunkler als die anderen und weist eine höhere Porosität auf, als der restliche Schliff. Außerdem lässt sich die Lage auch deutlich im Auflichtmikroskop erkennen (Abbildung 13e). Möglicherweise ist diese Lage durch Einschwemmungen von eisenhaltigen Partikeln oder detritischer Mineralen nach der Wiederinbetriebnahme der Anlage entstanden. In Abbildung 13f lässt sich erkennen, dass die Porosität von unten nach oben im Schliff tendenziell zunimmt. Diese Probe besteht zum Hauptteil aus Aragonit und die dünnen, wenige μm dicken, gräulichen Zwischenlagen bestehen sehr wahrscheinlich aus Calcit.

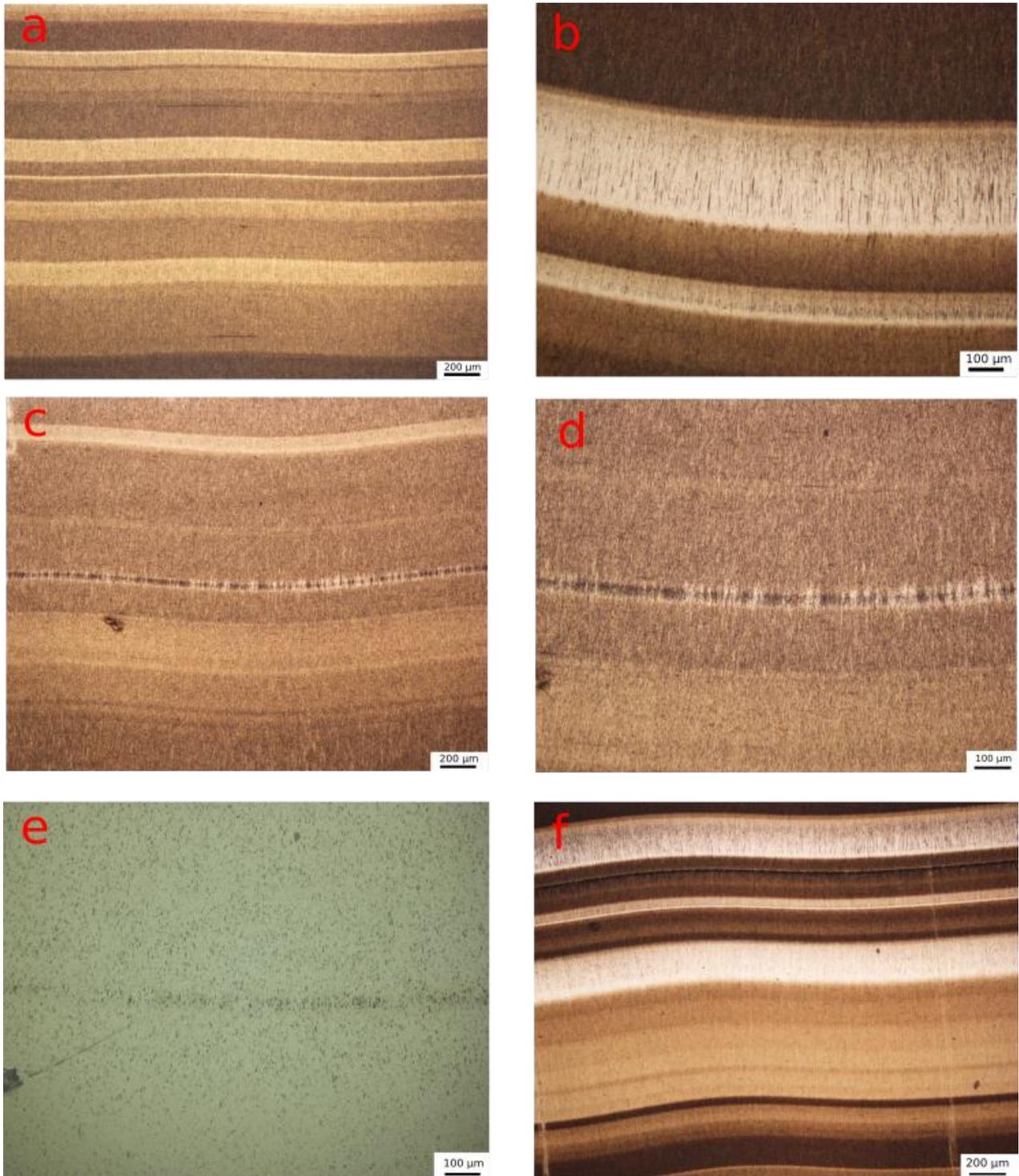


Abbildung 13: Dünnschliffbilder der Probe GYR-1.a-d,f: Aufnahmen aus unterschiedlichen Bereichen des Schliffes mittels Durchlichtmikroskopie. Es ist die scharfe Abgrenzung zwischen einzelnen Lagen variabler Dicke deutlich erkennbar. e: Auflichtbild einer dunkleren Zwischenlage, welche in (d) in der Bildmitte erkennbar ist. Die Probe weist eine vergleichsweise geringe Porosität auf.

3.1.4. KAK-1

Die in einem Stahlrohr präzipitierte Probe KAK-1 ist makroskopisch aus teils porösen, teils kompakten abwechselnd weißen, hellgrauen und dunkelgrauen Lagen relativ unregelmäßig aufgebaut. Sie zeichnet sich vor allem durch eine ausgeprägte Oberflächenmorphologie und innerhalb des Stahlrohres unterschiedlich verteilte Ablagerungsdicken aus (siehe Abbildung 5i in Kapitel 1). Das Scale hat eine Morphologie die einem Schlüsselloch ähnelt. Das lässt sich damit erklären, dass das Rohr ein Verbindungsrohr ist und daher horizontal liegt. Das Rohr ist aufgrund des zumeist hohen Gasgehaltes des thermalen Fluids nicht vollständig mit Wasser gefüllt gewesen und daher kommt es von unten nach oben zu einer unregelmäßigen Ausfällung von Karbonat aus der wässrigen Lösung. In Abbildung 14a-f sind unterschiedliche Strukturen des Kristallwachstums im Dünnschliff dargestellt. In Abbildung 14a,b,d sind dendritisch-federartige und teils auch schuppige Kristalle abgebildet. Die größeren, großteils kolumnar und kompetitiv gewachsenen Calcitkristalle sind stellenweise deutlich aus kleineren Kristalliten sukzessive aufgebaut. Sie zeigen eine weißlich braune Färbung. Diese Färbung hängt möglicherweise mit der Dicke des Schliffes zusammen. Je dicker ein Schliff ist umso stärker wird das Licht an den Poren gestreut und der Färbung im Schliff wird dunkler. Durch die kolumnar und dendritisch-federartige Kristallorientierung entstehen während des Wachstums interkristalline Poren. Durch diese Poren kann es relativ leicht zu Bruchbildung im Scalematerial kommen. Des Weiteren sind dendritische Wachstumsformen im Schliff gut erkennbar (Abbildung 14c). Diese Kristalle bilden interkristalline wie auch intrakristalline Poren. In Abbildung 14f ist ein Übergang von kleinen ungeordneten Calcitkristallen zu geordneten größeren Calcitkristallen erkennbar. Besonders auffällig in diesem Schliff ist die fein laminierte Lage in Abbildung 14a, in der keinerlei Orientierung der Calcitkristalle erkennbar ist, d.h. die c-Achsen der Kristalle sind mehr oder weniger stochastisch verteilt. Nach dieser Lage ist wieder deutliches Kristallwachstum mit großen Calcitkristallen (ca. 100 μm) erkennbar. Diese Lage dürfte relativ schnell nach oder während eines Stillstandes der Anlage entstanden sein.

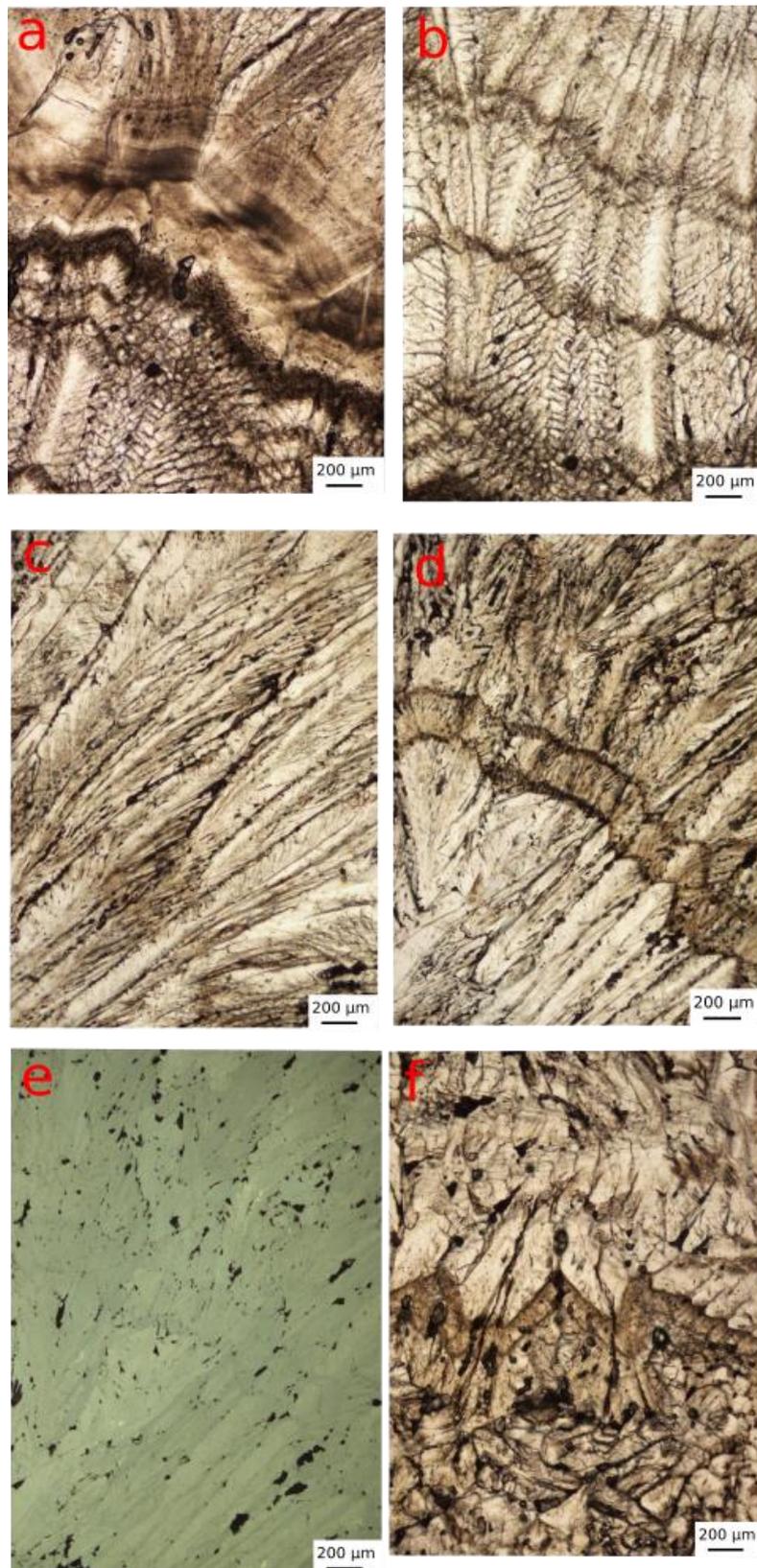


Abbildung 14: Dünnschliffbilder der Probe KAK-1. a: Federnartiges, teils schuppiges Kristallwachstum mit hoher interkristalliner Porosität und fein laminiertes Lagenbildung im Durchlichtbild (DL). b: Federnartiges Kristallwachstum mit interkristalliner Porosität im DL. Die Lagendicke variiert zwischen 100 μm und 500 μm . c: auffallend dendritisches, stark orientiertes Kristallwachstum. d: Federnartiges Kristallwachstum mit interkristalliner Porosität im DL. e: Auflichtbild des Schliffes ohne erkennbare eisenhaltige Minerale (z.B. Pyrit). Die erkennbaren schwarzen Flecken könnten Fluideinschlüsse sein. f: Übergang von kleinen ungeordneten Calcitkristallen zu größeren orientiert gewachsenen Calcitkristallen im DL.

3.1.5. SZE-2

Die in einem Stahlrohr ausgefällte Probe SZE-2 fällt makroskopisch durch ihre variable grau-schwarz-weiße Färbung auf. Unter dem Lichtmikroskop ist die unterschiedliche Ausprägung der Calcitkristalle auffällig (Abbildung 15a,b,c,e). Es kommt zu einer starken Wechsellagerung in welcher sich kolumnar gewachsene, rhomboedrisch-idiomorphe und dendritische (federartig) gewachsenen Calcitkristalle mit mikrokristallinem Calcit abwechseln. In den stark laminierten Lagen wechseln sich mikrokristalliner Calcit und große, teils kolumnare Calcitkristalle mit rhomboedrischen Kristallspitzen ab (Abbildung 15a,c,e). Die Calcite in den mikrokristallinen Bereichen sind wenige μm groß und variieren in ihrer Größe wenig. Des Weiteren lässt sich an ihnen keine bevorzugte Orientierung der c-Achsen erkennen. Eine solche mikrokristalline Lage wird nach Frisia (2015) als mikritisch bezeichnet. Da solche Strukturen meistens weniger gefestigt sind, kommt an ihnen besonders oft Bruchbildung im Mineralverband vor. Die Farbgebung im Schliff ist unregelmäßig verteilt und wechselt von weißen Schichten zu dunkelgrauen bis schwarzen Lagen. Eine zyklische und systematische Abfolge in der Farb- und Gefügelamination ist nicht zu erkennen. Das Einzige was als Regelmäßigkeit einzustufen ist, ist, dass nach einer Lage mit großen Calcitkristallen eine Lage mit mikritischen Calciten folgt (Abbildung 15 a,c,e). In den Auflichtbildern (Abbildung 15d,f) lassen sich keine Hinweise auf eisenhaltige Mineralphasen wie Pyrit finden. Dendritisches Kristallwachstum weist auf rasches Kristallwachstum bei hohen Übersättigungen des Wassers hin, es kann aber auch ein indirekter Hinweis auf mikrobielle Aktivität sein. Bei den in Abbildung 15b erkennbaren rotbraunen Lagen könnte es sich eventuell um oxidische Korrosionsphasen handeln. Die unterschiedlichen Lagen aus kolumnaren und mikrokristallinem Calcit und auch die unterschiedliche Färbung der einzelnen Lagen könnten durch unterschiedliche Betriebsbedingungen der Anlage entstanden sein. Die genaue Entstehungsgeschichte dieser Lagen und auch deren Färbung werden in der Diskussion genauer erörtert.

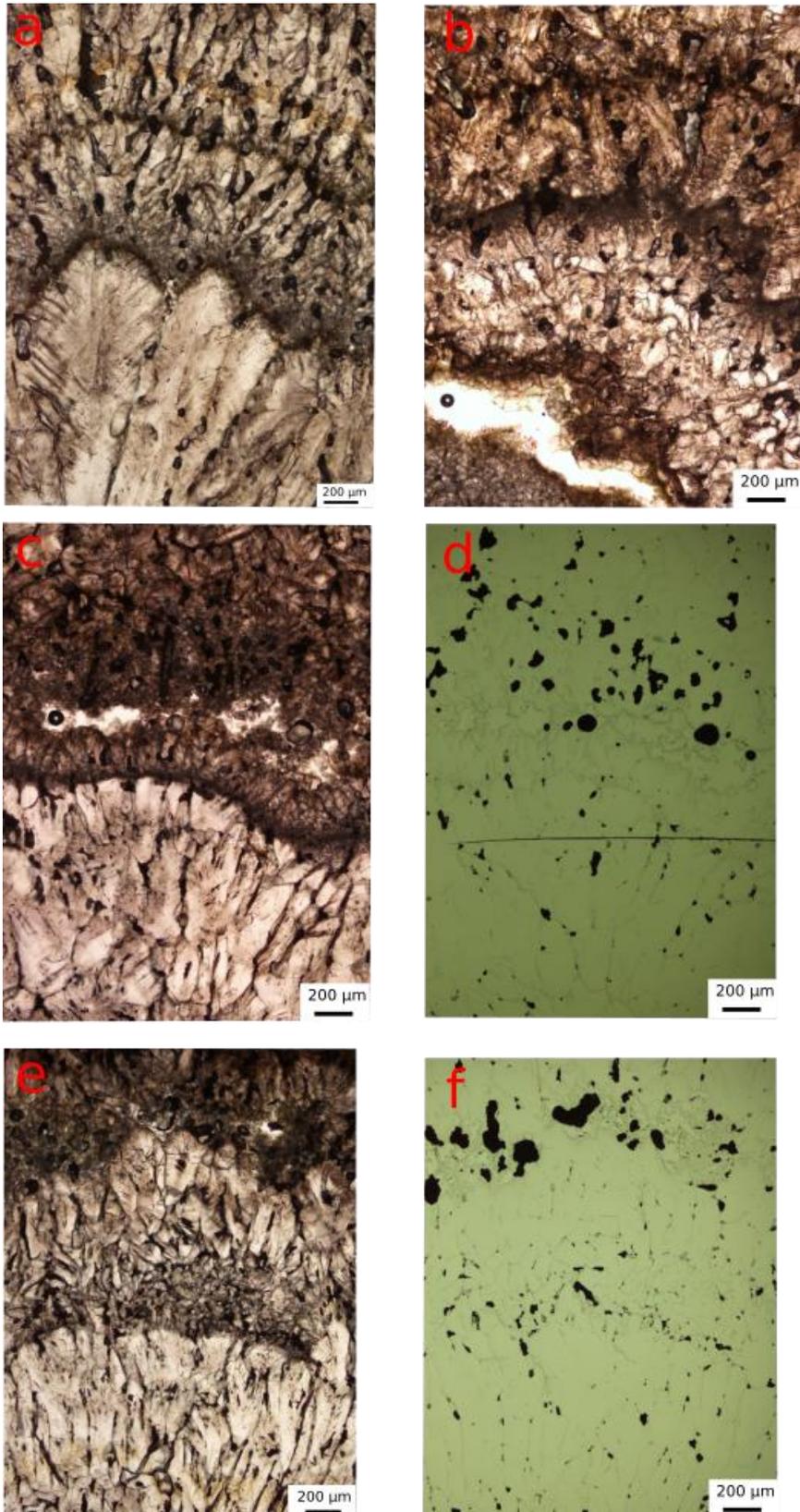


Abbildung 15: Dünnschliffbilder der Probe SZE-2. a: Durchlichtbild mit mikrokristallinem Calcit und kolumnar gewachsenen, rhomboedrisch-idiomorphen und teils deutlich federartigen (dendritischen) Calcitkristallen. Die Lagendicken sind ausgeprägt variabel. b: Durchlichtbild mit mikrokristallin gewachsenen Calcitkristallen ohne erkennbare Orientierung der c-Achsen. c: Durchlichtbild mit kolumnar gewachsenen Calcitkristallen und mikrokristallinem Calcit darüber. d: Auflichtbild ohne erkennbare eisenhaltige Minerale. Bei den schwarzen Flecken kann es sich um Fluideinschlüsse handeln. e: Durchlichtbild mit kolumnar gewachsenen Calcitkristallen und mikrokristallinem Calcit in den Zwischenlagen. f: Auflichtbild mit den gleichen Merkmalen wie in (d).

3.2. Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie geht es im Rahmen der Untersuchungen von Scaleablagerungen darum, einzelne Bereiche der Probe im Detail zu untersuchen, um etwa hinsichtlich des spezifischen Kristallwachstums, etwaiger detritischer Einschlüsse und biologisch-organischen Materials Information zu erhalten.

3.2.1. KAK-1

In Abbildung 16 sind Rasterelektronenmikroskopbilder und das Ergebnis einer EDX-Analyse der Probe KAK-1 zu erkennen. In Abbildung 16a,b lässt sich sehr gut die federartige Struktur mit interkristalliner Porosität erkennen, die auch in den Lichtmikroskopbildern erkennbar ist (Kapitel 3.1.4). Die dendritische Kristallstruktur in dieser Probe ist laut Almer (2018) charakteristisch für eine mögliche bakterielle Beeinflussung des Kristallwachstums. Dadurch kann auch für diese Probe angenommen werden, dass Mikroorganismen an der Scalebildung beteiligt gewesen sind. Die Calcitkristalle sind stark orientiert gewachsen und teilweise sind auch schuppenartige Texturen erkennbar, da kleinere Kristallite (Sub-Kristalle) die größeren Kristalle sukzessive aufbauen. Außerdem ist eine eindeutige Wachstumsunterbrechung des Kristallwachstums erkennbar. In dieser Zwischenlage ist mikritischer Calcit ausgebildet (Rote Pfeile in Abbildung 16a, b). Dieser mikritische Calcit ist möglicherweise beim Stillstand der Anlage gewachsen. Solch eine Lage mit mikrokristallinem Calcit ist meist weniger gefestigt und an ihnen kommt es in weiterer Folge zur Bruchbildung im Mineralverband. Bei dem in Abbildung 16c erkennbaren Überzug, der ein zottenähnliches Aussehen hat, handelt es sich nicht, wie ursprünglich vermutet, um organisches Material, sondern um Magnesiumcalcit. Dieses Ergebnis brachte die durchgeführte EDX-Analyse (Abbildung 16d) aus diesem Bereich, da biologisches Gewebe in der BSE-Aufnahme eine deutlich geringere Dichte und damit dunklere Färbung zeigen müsste. Des Weiteren sind deutliche Bruchstrukturen im rechten Bereich der Abbildung 16c erkennbar. Ob diese in der Anlage entstanden sind, oder aber durch die Probenpräparation kann nicht gesagt werden.

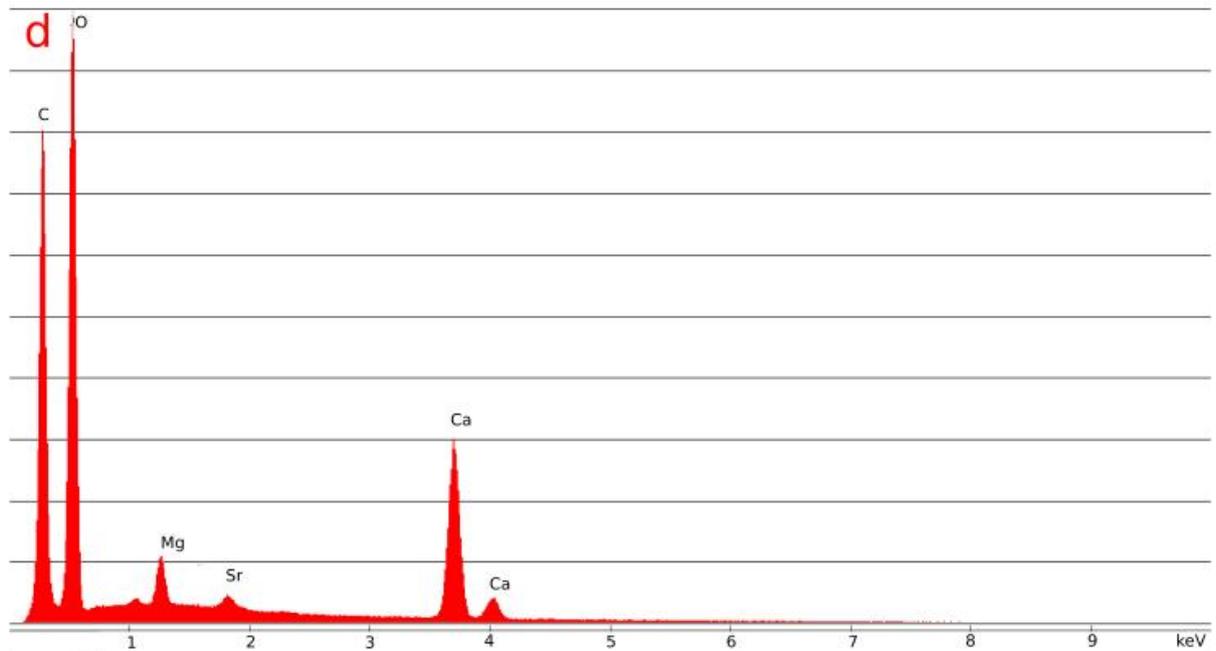
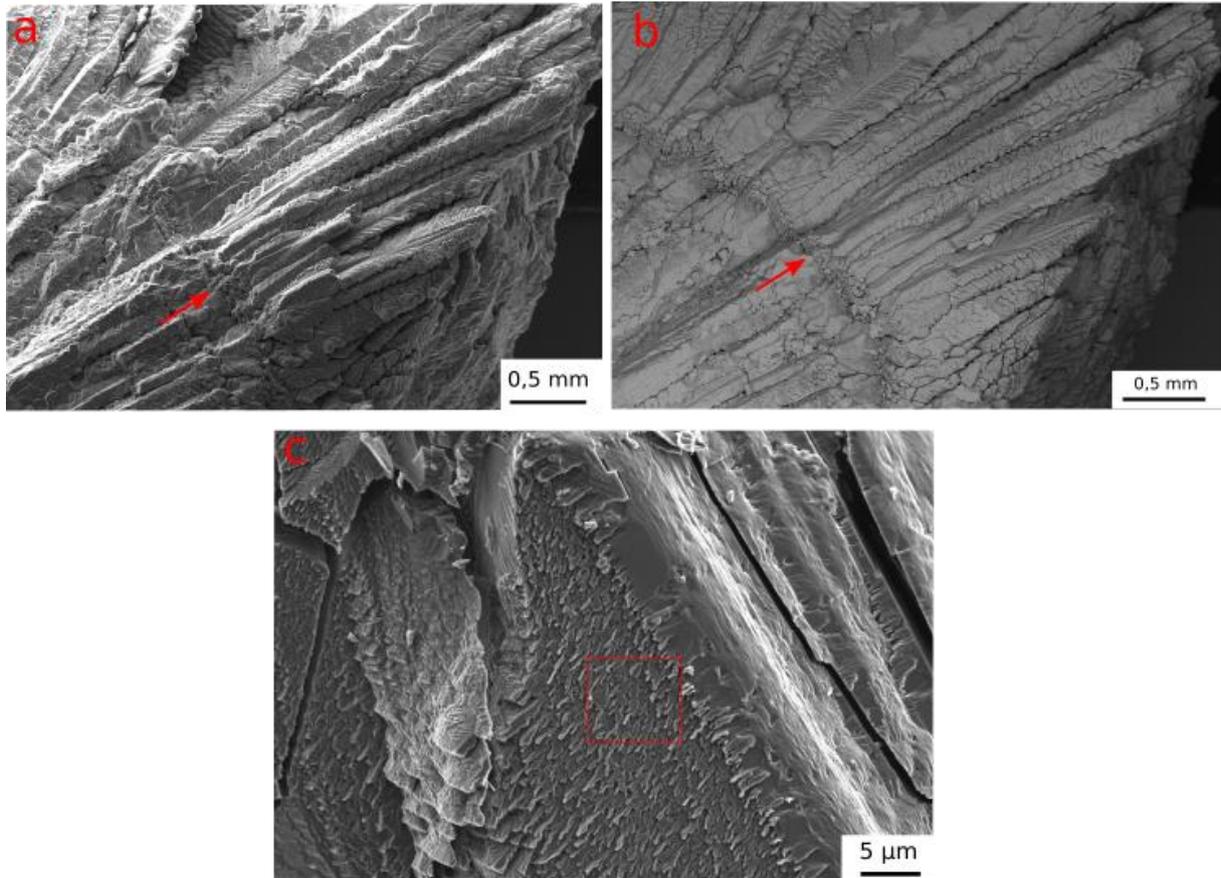


Abbildung 16: Rasterelektronenbilder der Probe KAK-1 mit EDX Analyse. a und b: Federartige Struktur mit interkristalliner Porosität und mikritischer Lage (roter Pfeil) im Sekundärelektronen (SE) Bild (a) und im Rückstreuerelektronen (backscattered electrons;BSE) Bild (b). c: SE-Bild mit zottenähnlichem Überzug. d: Elementanalyse aus dem markierten Bereich aus c mittels energiedispersiver Röntgenstrahlung (EDX).

3.2.2. BUK-1

In dieser Probe lässt sich im Rasterelektronenmikroskop deutlich mikrobielle Aktivität in Form von Filamenten und EPS erkennen (Abbildung 17a-d). Es muss schon im Rohr zur Bildung und Vermehrung von filamentösen biologischen Geweben – vermutlich Kolonien verschiedener Bakterien – gekommen sein, da diese bereits wieder von winzigen rhomboedrischen Calcitkristallen bewachsen sind (Abbildung 17b). Des Weiteren lässt sich interkristalline Porosität erkennen (Abbildung 17c). Interkristalline Porosität entsteht bevorzugt durch schnelles Kristallwachstum. Durch dieses schnelle Kristallwachstum können sich keine schön ausgebildeten Kristalle bilden, da sie im Wettbewerb zueinander wachsen, und dadurch kommt es zur Ausbildung von Zwischenräumen (interkristalliner Porosität). In diesen Poren bilden sich extrazelluläre polymere Substanzen (EPS). Im rechten Bildrand lassen sich auch kugelige Gebilde erkennen, die allem Anschein nach einen Überzug über den Calcitkristall bilden (Abbildung 17d). Von diesem Bereich wurden keine weiteren Untersuchungen gemacht, weshalb nicht gesagt werden kann, um was es sich bei diesen Gebilden handelt. Des Weiteren lassen sich in Abbildung 17c tafelig ausgeprägte Calcitkristalle erkennen (roter Pfeil in Abbildung 17c).

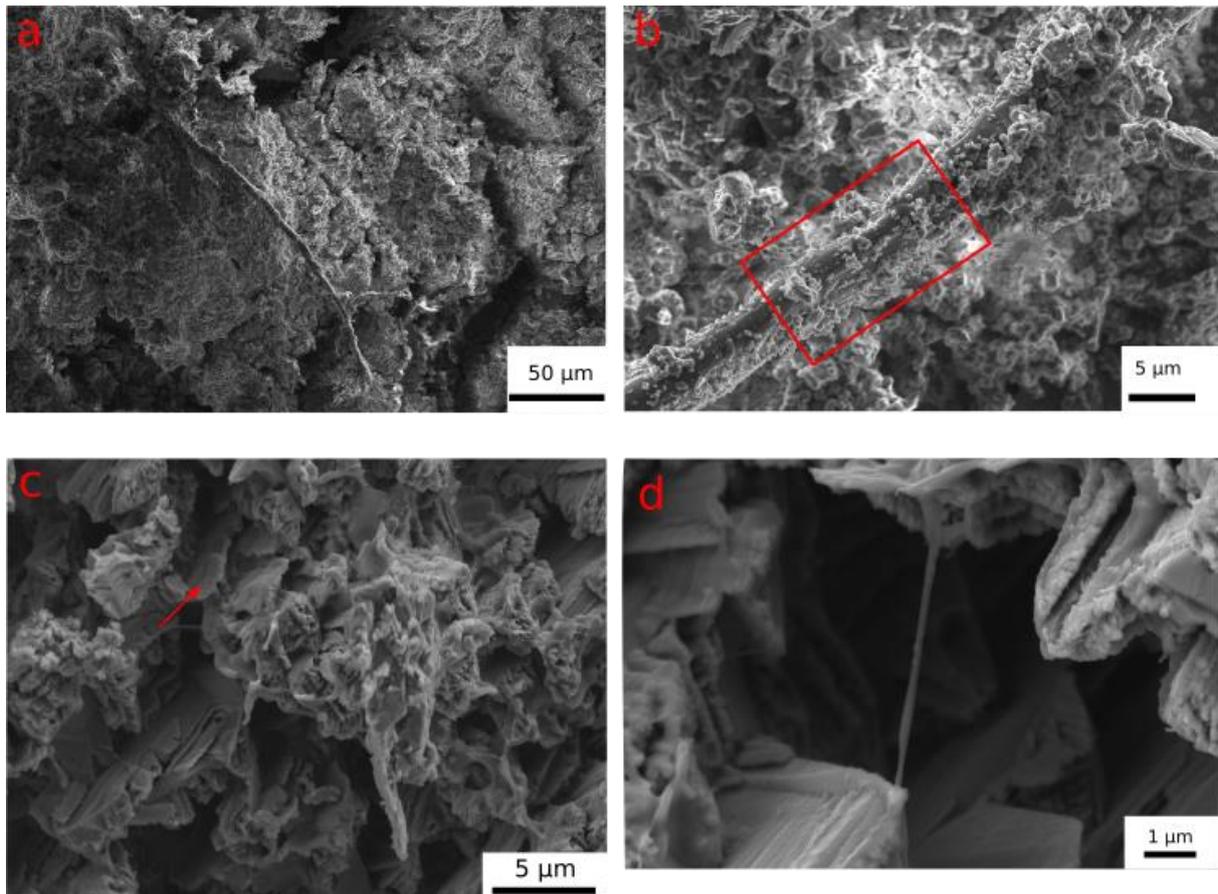


Abbildung 17: Rasterelektronenbilder der Probe BUK-1. a: Übersichtsfoto mit organischem Material und interkristalliner Porosität. b: Detailaufnahme von organischem Material auf welchem sich bereits wieder kleine Calcitkristalle bilden (rotes Rechteck). c: Interkristalline Porosität ist gut zu erkennen und tafelig ausgeprägte Calcitkristalle (roter Pfeil) d: Detailfoto mit extrazellulärer polymerer Substanz (EPS). Im rechten Bereich lassen sich kugelige Gebilde erkennen, die wie ein Überzug wirken.

3.2.3. BEK-1

In Abbildung 18a ist ein vorhang- bzw. flügelartiges Gebilde erkennbar, welches aus der Oberfläche eines Calcitkristalls wächst. Hierbei kann es sich um organisches Material biologischen Ursprungs handeln, da es im BSE-Bild deutlich dunkler erscheint, als seine mineralische Umgebung. Das weist auf eine geringe Dichte des Materials hin (Abbildung 18b). In Abbildung 18c ist ebenfalls ein Filament erkennbar, das aus der Oberfläche des porösen Calcitkristalls herauswächst. Es ist jedoch nicht gesichert, dass es sich hierbei um organisches Material handelt. Es könnten auch eingeschwemmte Muskovitkristalle sein, die an der rauen Oberfläche hängen geblieben sind. Muskovit bildet blättrig, schuppige Aggregate, was auf dieses Gebilde

durchaus zutrifft. Des Weiteren wurde Muskovit mittels XRD-Analyse nachgewiesen. Diese Analyse wurde von Almer (2018) durchgeführt.

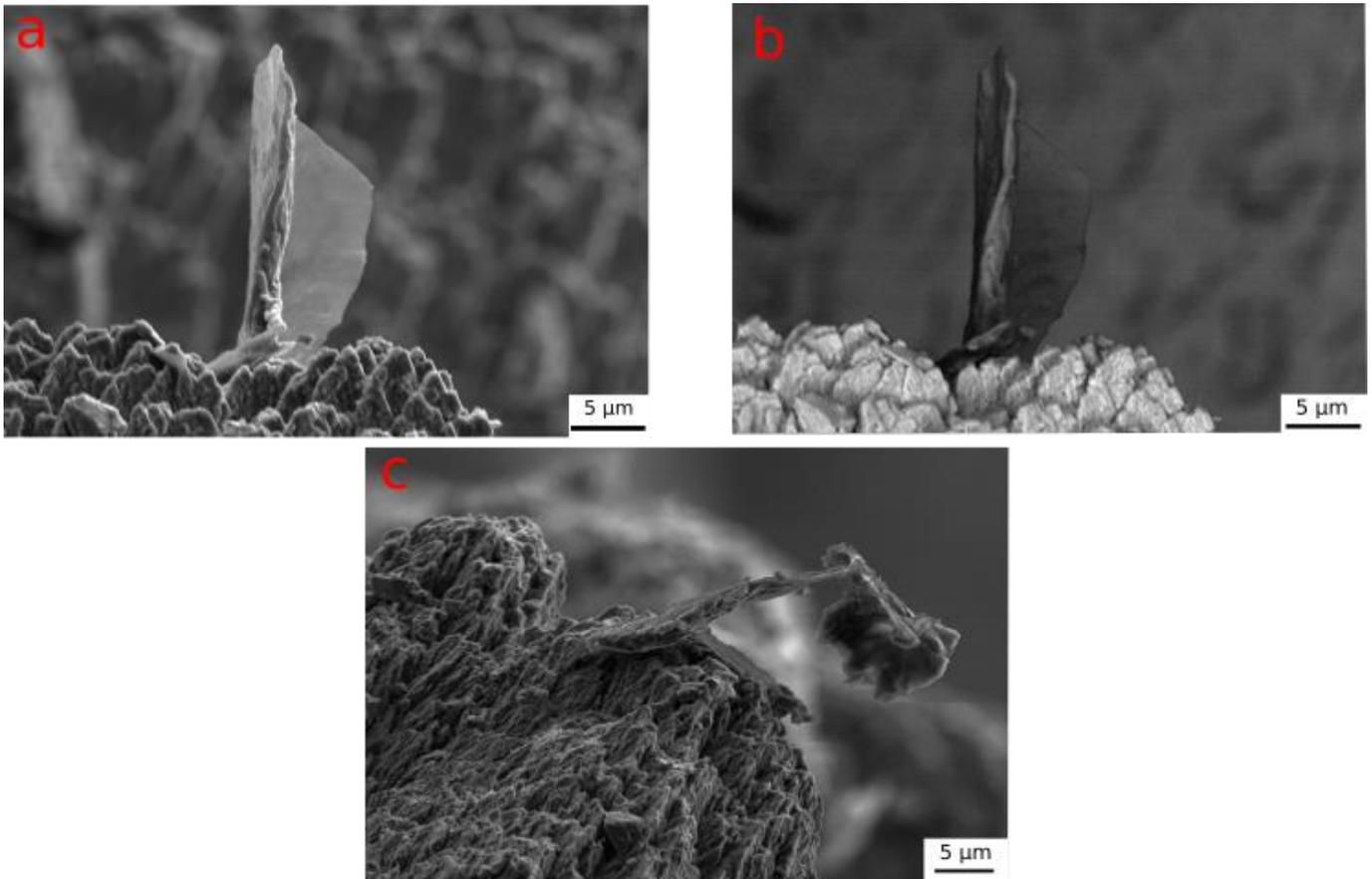


Abbildung 18: Rasterelektronenbilder der Probe BEK-1. a: Vorhangartiges Gebilde, bei dem es sich um organisches Material handeln kann im SE-Bild. b: Vorhangartiges Gebilde im BSE-Bild. Da es dunkler ist als seine Umgebung, kann es sich um organisches Material handeln. Die dunkle Färbung weist auf eine geringe Dichte des Materials hin. c: Filament, das auf der Oberfläche des Calcitkristalls wächst im SE-Bild.

3.2.4. FAS-2

Die Rasterelektronenmikroskopie zeigt, dass auch in dieser Probe einzelne Filamente vorkommen (Abbildung 19a,d). Diese Filamente dürften durch keine Kontamination bei der Probenvorbereitung entstanden sein, da es den Anschein hat, dass sie direkt aus dem Calcitkristall wachsen. Es lassen sich außerdem akzessorische Einschlüsse erkennen (Abbildung 19b). Von diesen Einschlüssen wurde auch eine EDX-Analyse durchgeführt. Diese akzessorischen Einschlüsse weisen hohe Werte von Schwefel, Barium und Silizium auf (Abbildung 19f). Die akzessorischen Einschlüsse lassen sich im BSE Bild deswegen so gut erkennen, da diese eine wesentlich höhere Dichte

aufweisen als das umgebende Material und somit ein starker Kontrast entsteht. Des Weiteren lassen sich kolumnar-kompetitiv gewachsene Calcitkristalle mit interkristalliner Porosität erkennen (Abbildung 19c,e). Die Calcite weisen eine rhomboedrische Wachstumsform auf. In Abbildung 19d ist der Calcit so dicht gewachsen, dass sich keine Wachstumsform des Kristalles ersichtlich ist. Weiters ist in Abb. 19d ein Riss erkennbar, der sich von links unten nach rechts oben erstreckt. Ob der Riss durch einen Stillstand der Anlage und somit eine Wachstumsunterbrechung darstellt, oder ob es bei der Probenpräparation dazu kam, kann nicht genau gesagt werden.

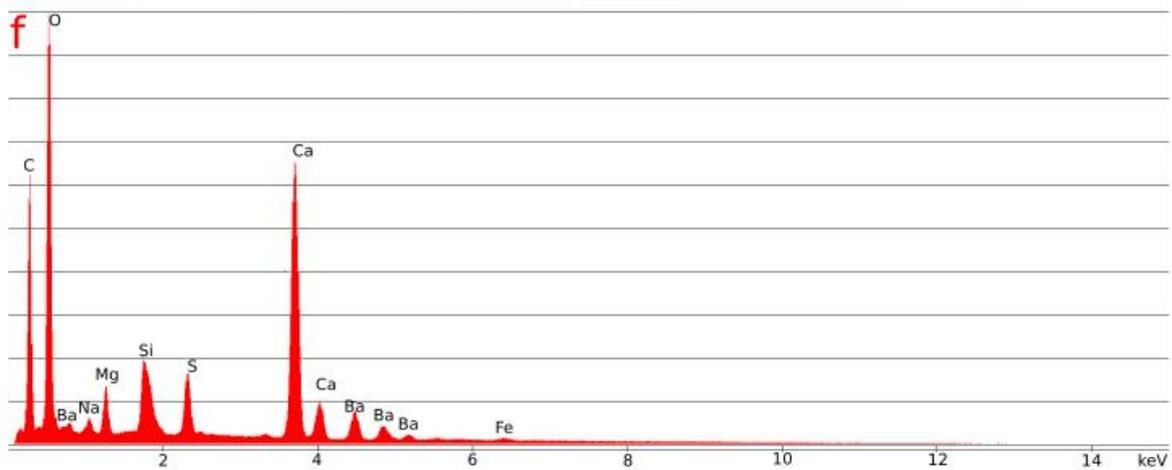
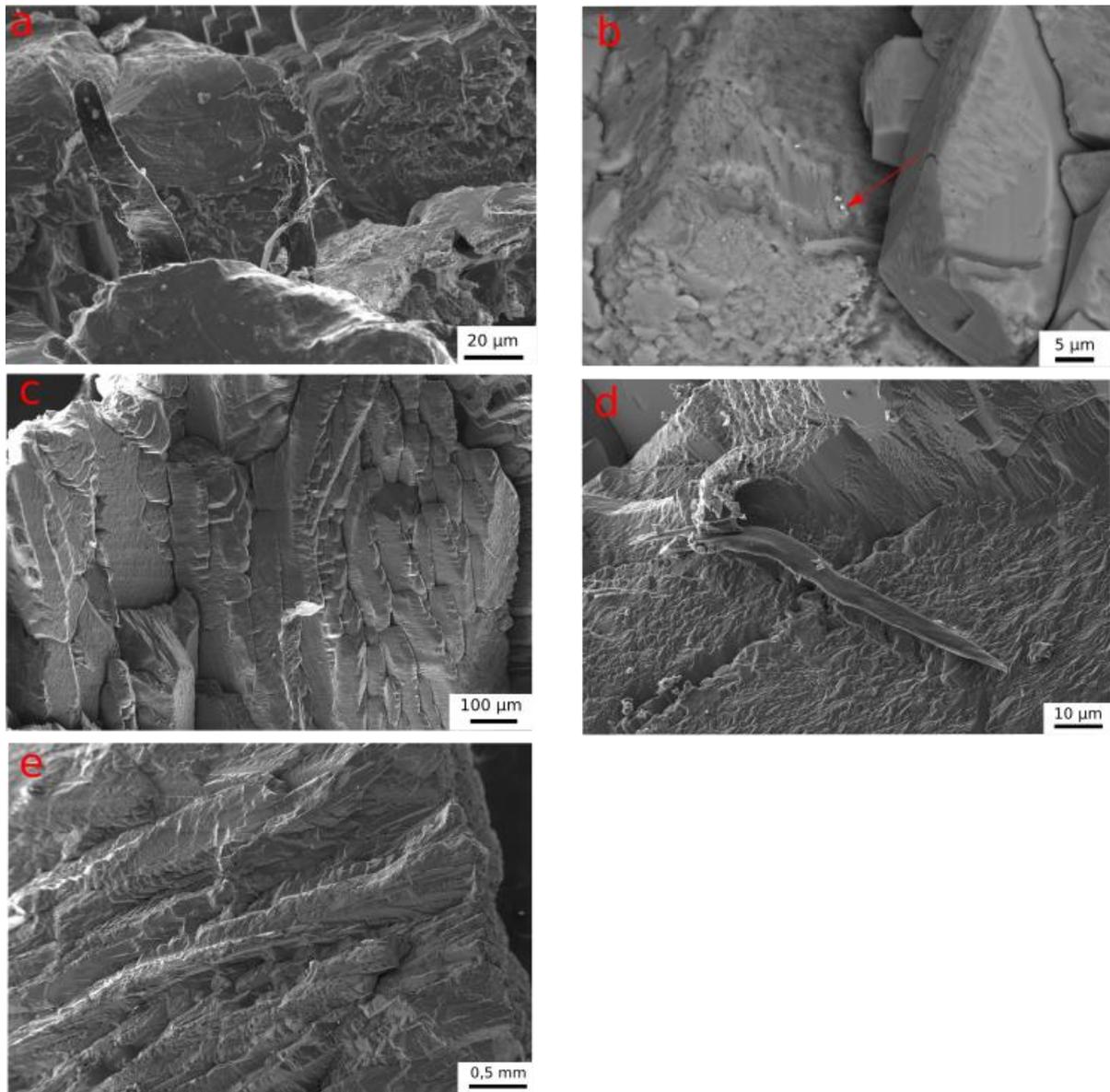


Abbildung 19: Rasterelektronenbilder der Probe FAS-2 mit EDX Analyse. a: Filament das aus Calcitkristall herauswächst. b: BSE-Bild mit akzessorischen Einschlüssen (roter Pfeil). c: kolumnar gewachsene Calcitkristalle mit interkristalliner Porosität. d: Filament das aus Calcitkristall wächst. e: Kolumnar gewachsene Calcitkristalle mit interkristalliner Porosität. f: EDX-Analyse der akzessorischen Einschlüsse.

3.2.5. FAS-1

Im Rasterelektronenmikroskop sind die deutlich säulig bis strahlenförmig gewachsenen Calcitkristalle mit relativ hoher interkristalliner Porosität erkennbar (Abbildung 20a,c,d). Solche Strukturen deuten auf ein dendritisches und prinzipiell rasches Wachstum dieser Calcitkristalle hin. Des Weiteren sind rasch gewachsene Kristalloberflächen mit treppenförmig gewachsenem Calcit erkennbar (Abbildung 20b). Besonders erwähnenswert ist hingegen die intrakristalline Porosität mit rhomboedrischen Poren im Calcitkristall der Abbildung 20e. Dendritisch gewachsene Kristalle kommen auch in Travertinen vor und sind dort ein Hinweis auf mikrobielle Beeinflussung des Kristallwachstums. Dadurch kann angenommen werden, dass bei der Bildung dieses Scalingmaterials Mikroorganismen entscheidend beteiligt gewesen sind. In dieser Probe lassen sich unterschiedliche Calcitmorphologien, wie rhomboedrischer Calcit (Abb. 20a), tafelig aufgebauter Calcit (Abb. 20b) und säulig gedrungener Calcit (Abb. 20c,d), erkennen.

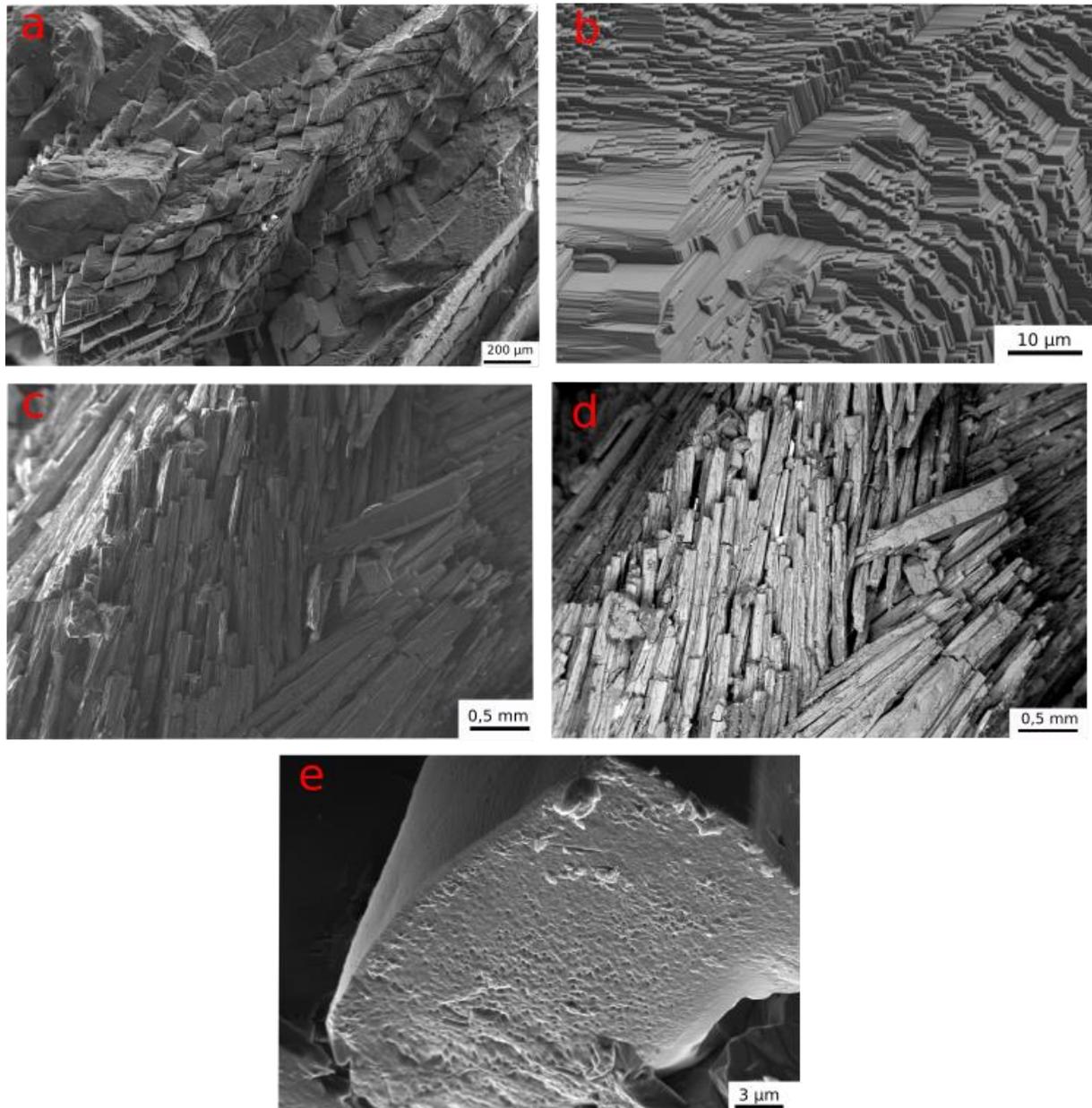


Abbildung 20: Rasterelektronenbilder der Probe FAS-1. a: Strahlenförmig gewachsener Calcit mit interkristalliner Porosität. b: Treppenförmig gewachsener Calcit. c und d: Strahlenförmig, säulig gedungen, gewachsener Calcit im SE-Bild (c) und BSE-Bild (d). e: Intrakristalline Porosität im Calcitkristall.

3.2.6. SZE-2

Bei der Rasterelektronenmikroskopie fielen bei dieser Probe besonders die vielen filamentösen Biofilme und auch myzelartigen Verwachsungen auf, die eine Ähnlichkeit mit Pilzen aufweisen (Abb. 21a-e). In Abbildung 21d,e ist erkennbar, dass die Filamente teils bereits wieder mit Calcitkristallen überwachsen werden. Die Filamente sind über die ganze Probe verteilt. Bei manchen scheint es, dass sie aus demselben Bereich wachsen und somit denselben Ursprung haben (Abb. 21d). Sie weisen eine Länge von 100 μm bis

zu 300 μm auf und die Kugeln am Ende der Filamente haben eine Länge von 5 μm bis 10 μm . Die Dicke dieser Filamente beträgt ungefähr Im Vergleich von SE und BSE Bildern (Abb. 21d,e) zeigt sich, dass die Filamente im BSE Bild dunkler erscheinen, als der Kristall. Das heißt, dass die Filamente eine geringere Dichte aufweisen als das Matrixmaterial. Abbildung 21 f zeigt eine Detailaufnahme der Filamente. Es scheint dass sie aus dem Inneren der Calcitkristalle herauswachsen. Weiters ist zu erkennen, dass diese Filamente bereits wieder mit kleinen Kristallen überwachsen sind. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Filamente nicht durch eine Kontamination bei der Probenvorbereitung auf das Probenmaterial gelangt sind, sondern schon in der Geothermieanlage gewachsen sind.

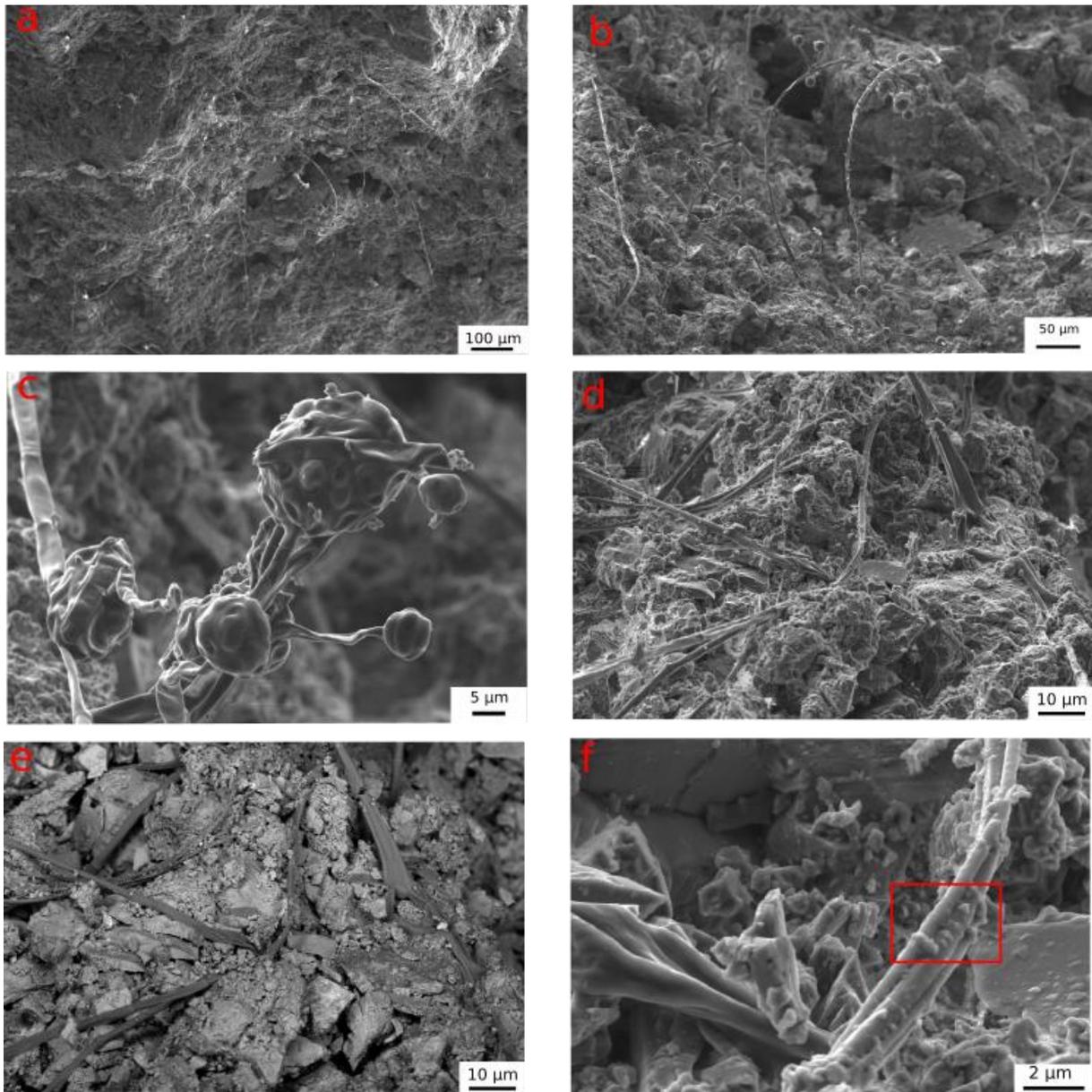


Abbildung 21: Rasterelektronenbilder der Probe SZE-2. a: Übersichtsbild über die myzelartigen Verwachsungen in der Probe. b und c: Detailfotos des organischen Materials. d und e: myzelartige Verwachsungen, die bereits wieder mit kleinen Calcitkristallen überwachsen sind im SE (d) und BSE (e) Bild. Es ist deutlich der Kontrastunterschied zwischen den Filamenten und den Calcitkristallen erkennbar. Der Kontrastunterschied zeigt, dass es sich bei den Filamenten um Mikroorganismen handeln kann. Ein dunkleres Erscheinung zeigt eine geringere Dichte an. f: Detailaufnahme der Filamente. Sie scheinen aus den Calcitkristallen herauszuwachsen. Das rote Rechteck zeigt einen Bereich, der bereits wieder mit Calcitkristallen überwachsen wird.

3.2.7. SZE-1

Das Ergebnis der Rasterelektronenmikroskopie zeigt, dass sich in dieser Probe mehrere eisen- und schwefelhaltige Kristalle gebildet haben. Einige Möglichkeiten hierfür sind Pyrit, Pyrrhotin, Goethit, Magnetit und Hämatit. In Abbildung 22a-Rechteck 1 sind kugelig-strahlige Gebilde erkennbar, bei denen es sich um Pyrit oder Pyrrhotin handeln kann. Laut EDX-Analyse sind hier hauptsächlich Eisen und etwas Schwefel vorhanden (Abbildung 23-1). Die

fortlaufende Nummer in Abbildung 22 entspricht der EDX-Analyse in Abbildung 23. Die länglichen und ihrer äußeren Erscheinung nach möglicherweise tetragonalen und orthorhombischen Kristalle in Abbildung 22a-Rechteck 2 bestehen hauptsächlich aus Schwefel und Calcium (Abbildung 23-2). Hierbei könnte es sich um Gips handeln. Deren Größe variiert zwischen 10 µm und 20 µm. In Abbildung 22b lassen sich plättchenförmige, tabulare Kristalle, welche eine achteckige Grundform und eine Größe von ungefähr 10 µm aufweisen, erkennen. Diese sind auf den deutlich größeren Calciten (ca. 40 µm) aufgewachsen. Laut EDX-Analyse (Abbildung 23-3) sind hier hauptsächlich Eisen, Calcium und in geringen Mengen Schwefel vorhanden. In Abbildung 22c sind kugelförmige Kristalle vorhanden, bei denen es sich möglicherweise um Hämatit handelt. Ihre Größe ist sehr unterschiedlich und variiert zwischen 2 µm und 10 µm. Laut EDX-Analyse (Abbildung 23-4) ist hauptsächlich Eisen enthalten und in geringen Mengen Calcium und Schwefel. Abbildung 22d zeigt ein Filament, welches aus einem Calcitkristall herauswächst. Dieses Filament dürfte in-situ gewachsen sein, da es bereits wieder mit einigen kleinen, rhomboedrischen Calcitkristallen bewachsen ist. Bei den in Abbildung 22a sichtbaren eisen- und schwefelhaltigen Kristallen könnte es sich um Material handeln, welches vom Stahlrohr abgeplatzt ist. Da auch Schwefel in der EDX-Analyse nachgewiesen wurde, könnte es sich um Kristalle handeln, die sich durch H₂S induzierte Korrosion am Stahlrohr gebildet haben.

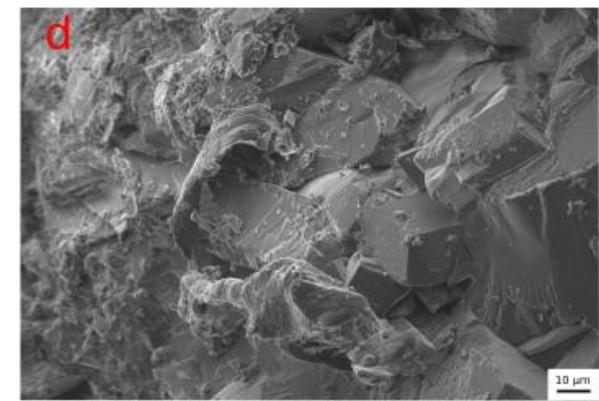
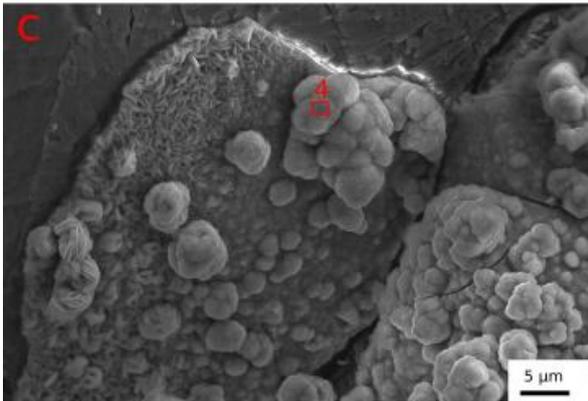
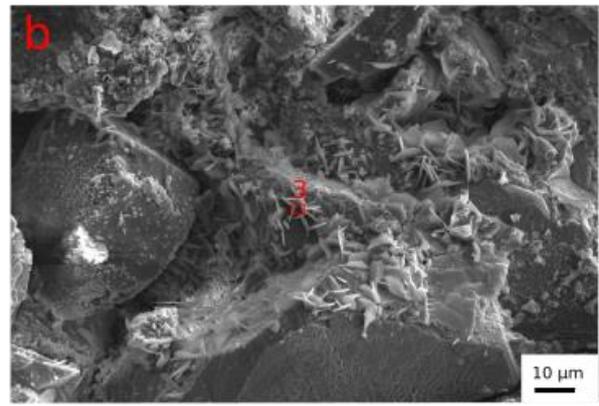
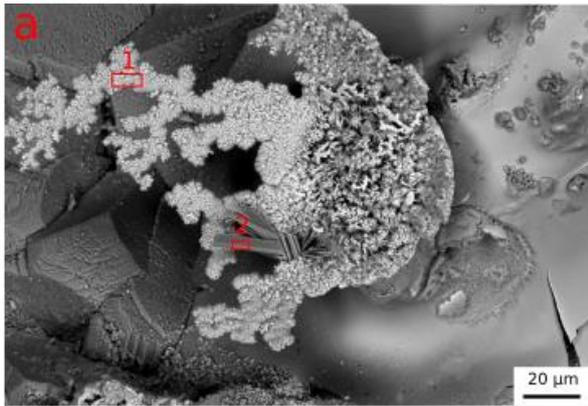


Abbildung 22: Rasterelektronenbilder der Probe SZE-1. a: Gebilde mit kugelig-strahligen Kristallen (1) und länglichen Kristallen (2). b: Calcitkristalle mit plättchenförmigen, achteckigen Kristallen. c: Kugelförmig angeordnete Kristalle. d: Calcitkristalle mit organischem Filament.

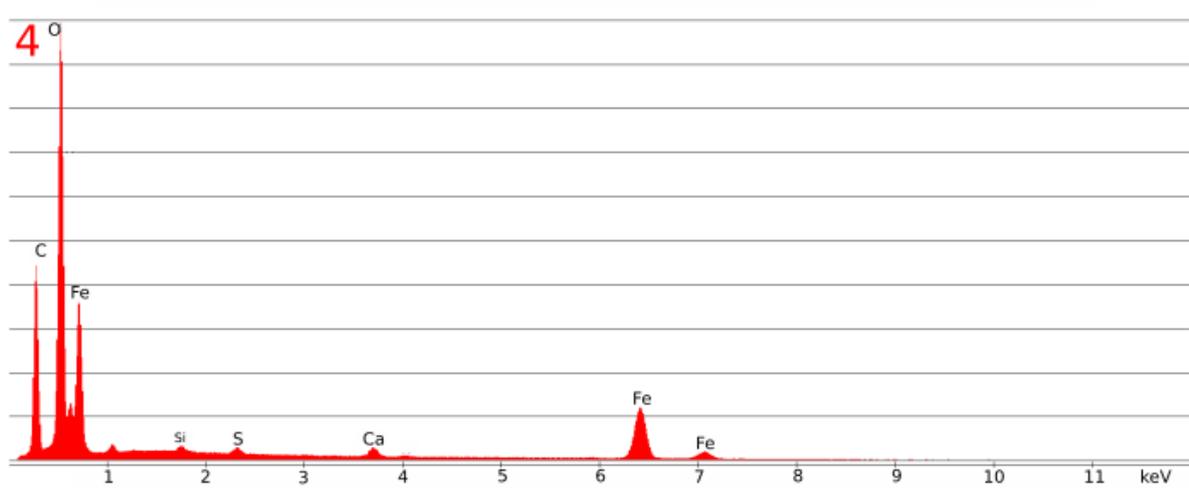
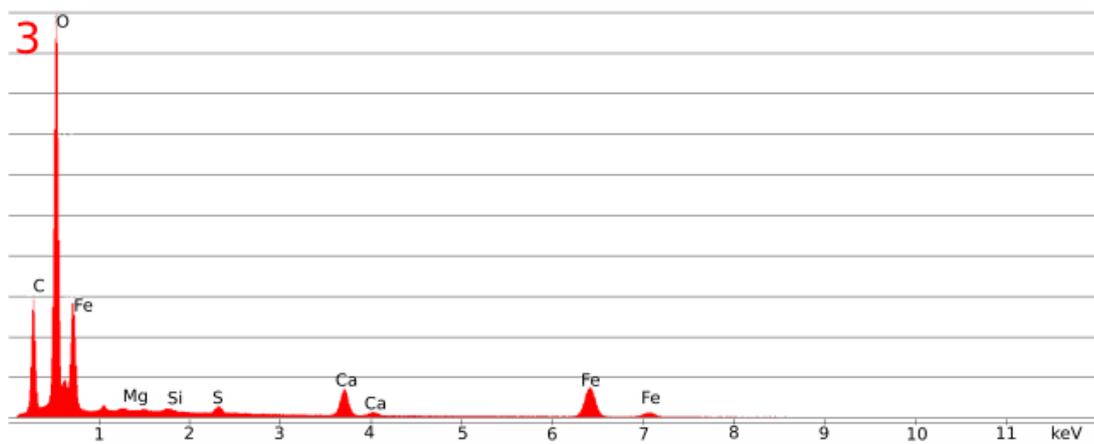
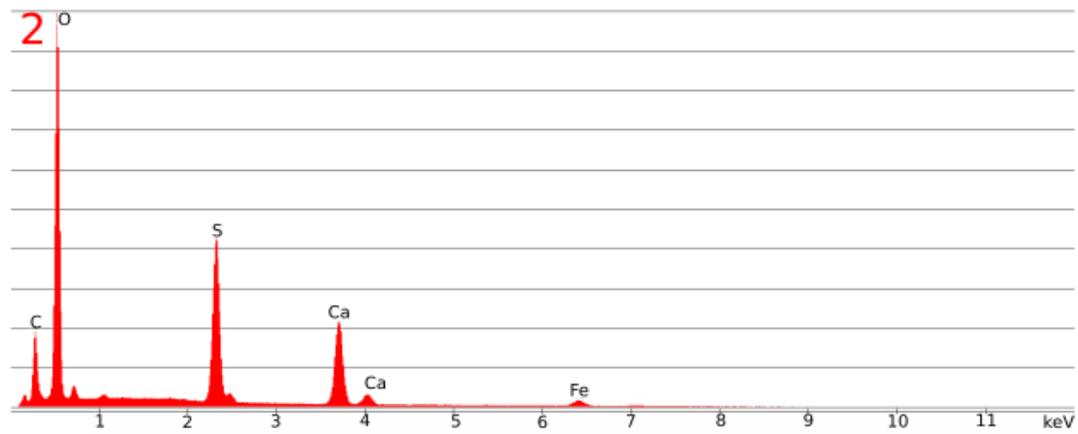
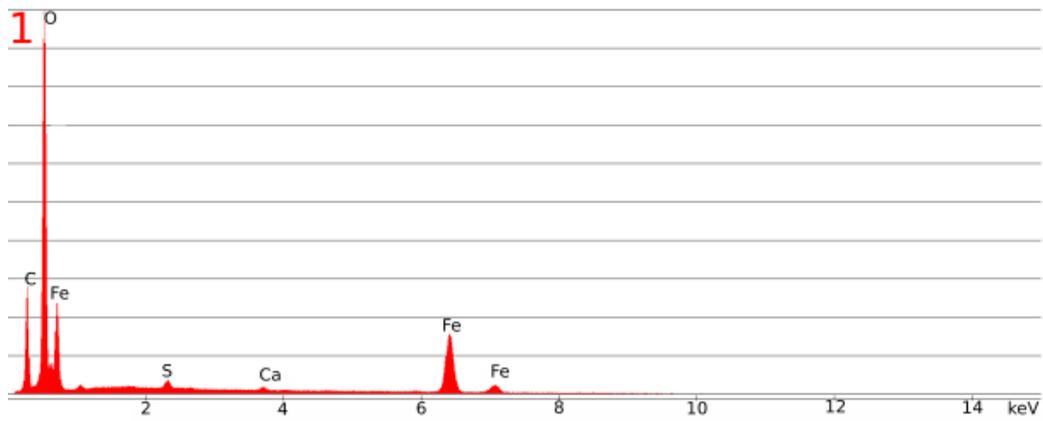


Abbildung 23: EDX Analysen von den in Abbildung 22 mit Rechtecken gekennzeichneten Bereichen.

3.2.8. SZI-1

Die Probe SZI-1 im Rasterelektronenmikroskop ist in den Abbildungen 24a bis 24e dargestellt. In Abbildung 24a ist ein dünnes Filament extrazellulärer polymerer Substanz (EPS) innerhalb einer eisenreichen Lage dieser Scaleprobe erkennbar. Abbildung 24b zeigt mehrere unterschiedliche Kristalle. Bei den länglichen Kristallen (1) handelt es sich sehr wahrscheinlich um nadeligen pseudohexagonalen (orthorhombisch) Aragonit (bis zu 80 µm Länge) und bei dem großen ungefähr 100 µm langen und 50 µm breiten, rhomboedrischen Kristall (2) um Calcit (bzw. Mg-Calcit), der basierend auf EDX-Analysen teilweise auch zu eisenhaltigem Ankerit ($\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) übergeht. Die länglichen Kristalle bestehen basierend auf den EDX-Analysen hauptsächlich aus Calcium mit etwas Strontium (Abbildung 25-1). Die Magnesiumkonzentrationen sind in diesen auffallend niedrig. Der massige Kristall besteht ebenfalls aus Calcium und in geringen Mengen aus Magnesium, Strontium und Eisen (Abbildung 25-2). Abbildung 24c,d zeigen EPS in einem Bereich, der hauptsächlich aus Eisen und Silizium besteht. Dieser Bereich deutet auf Eisenoxid/-hydroxid (z.B. Ferrihydrit oder Goethit) mit adsorbierter Kieselsäure hin. In Abbildung 24e sind wiederum Aragonit und Calcit im Übergang zu einer teils ankeritischen Zusammensetzung zu erkennen, jedoch mit deutlich weniger Aragonit als in Abbildung 24b. Auch hier wurde wieder eine EDX-Analyse durchgeführt. Die länglichen Aragonitkristalle bestehen wieder hauptsächlich aus Calcium, einem deutlichen Strontiumanteil und auch etwas Eisen (Abbildung 25-3). Magnesium wird in Aragonit praktisch gar nicht eingebaut. Der massige Kristall besteht aus Calcium und geringen Mengen aus Magnesium, Strontium und Eisen (Abbildung 25-4). Dabei handelt es sich wieder um Calcit, der im Übergang zu Ankerit ist. In dieser Probe sind also die beiden Calciumkarbonat Polymorphe Calcit und Aragonit vertreten, wobei der Anteil an Calcit deutlich überwiegt und der Aragonit nur stellenweise untergeordnet auftritt. Auffallend sind weiters die regelmäßig auftretenden Anteile verschiedener Eisenminerale, etwa Goethit (ev. auch Ferrihydrit) und vermutlich auch eine Variante von Ankerit. Biologisch-organische Anteile (Filamente, EPS) treten

basierend auf diesen bildgebenden Analysen nur sehr untergeordnet auf, werden aber prinzipiell belegt.

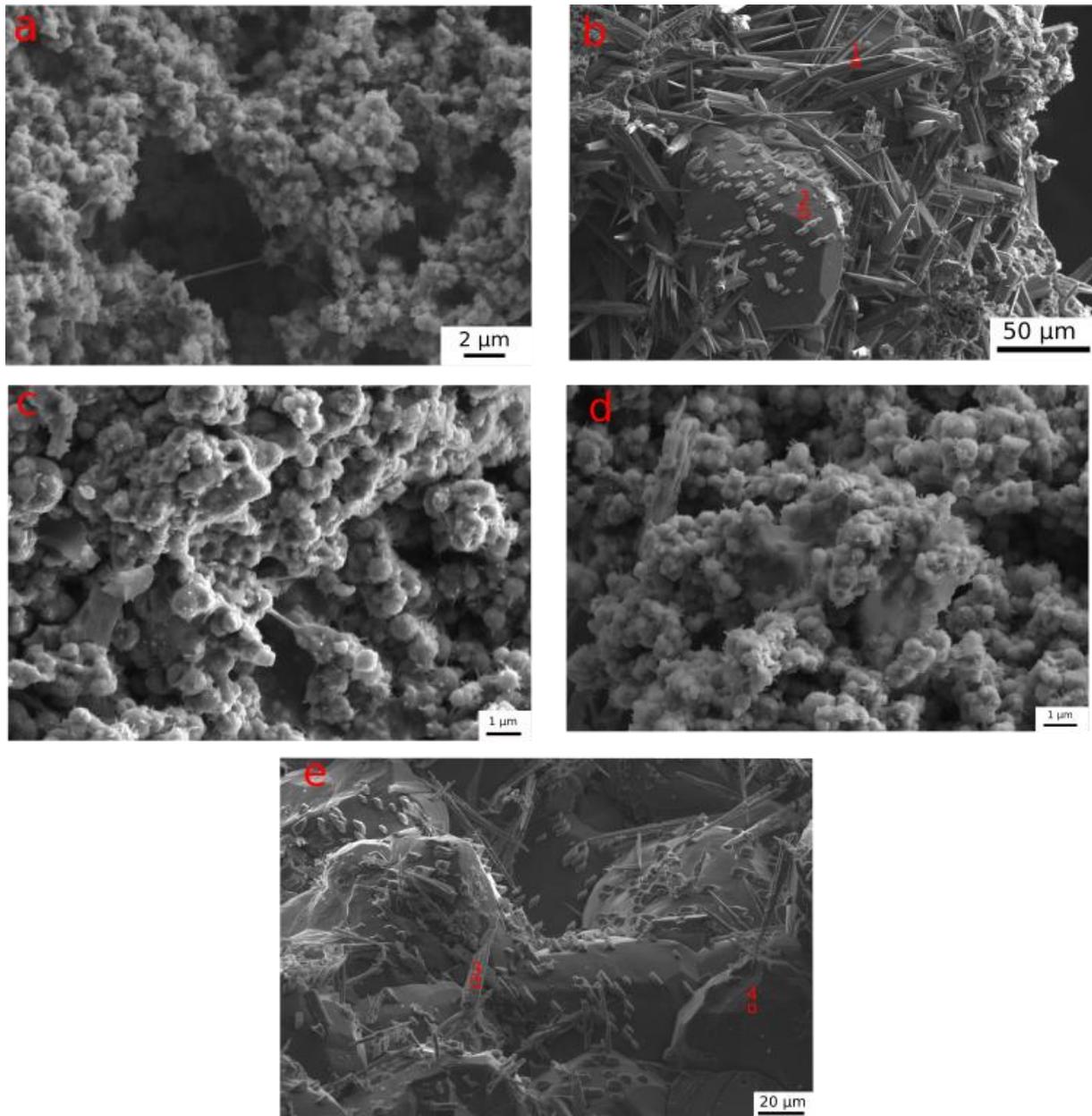


Abbildung 24: Rasterelektronenbilder der Probe SZI-1. a: Bild mit extrazellulärer polymerer Substanz (EPS). b: Aragonitnadeln mit Calcit im Übergang zu Ankerit. c und d: Eisen- und siliziumhaltige Lagen die teilweise EPS enthalten. e: Einzelne Aragonitnadeln mit Calcit im Übergang zu Ankerit. Bei den roten Rechtecken wurden EDX-Analysen durchgeführt.

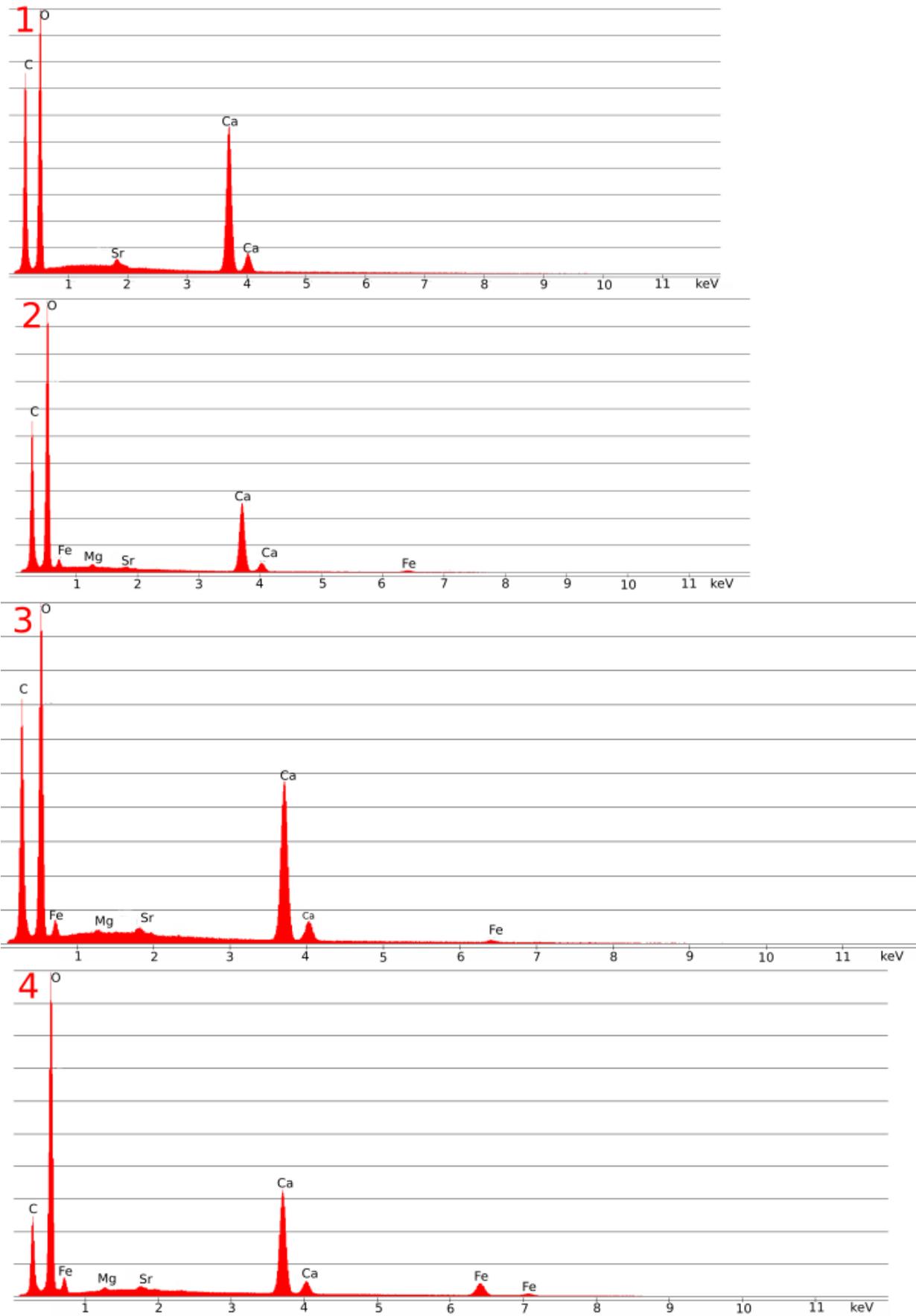


Abbildung 25: EDX-Analysen von den in Abbildung 24 mit Rechtecken gekennzeichneten Bereichen.

3.3. Elektronenstrahlmikrosonde

Bei der Elektronenstrahlmikrosonde geht es im Wesentlichen darum, die Elementverteilung in der Probe hinsichtlich der variablen Konzentrationen bildgebend darzustellen. Zu diesem Zweck wurden für ausgewählte chemische Elemente und Scaleproben Elementverteilungsbilder bestimmter Teilbereiche erstellt.

3.3.1. KAK-1

Das Elementmapping wurde im zentralen Bereich der Scaleprobe durchgeführt (Abbildung 26a). Dieser Bereich wurde aufgrund der eng liegenden Lamination ausgewählt um mögliche Änderungen in der Elementabfolge auf engem Raum nachzuweisen. Diese sind gleichmäßig über den untersuchten Bereich verteilt. In Abbildung 26b-f sind die Verteilungen der einzelnen untersuchten Elemente dargestellt. Es ist ersichtlich, dass in diesem Bereich hauptsächlich Calcium vorkommt, da die Matrix der Probe aus Calciumkarbonat besteht. In geringen Anteilen sind auch Magnesium und Strontium vorhanden. Im rechten oberen Teil des untersuchten Bereichs lässt sich jedoch erkennen, dass die Konzentration an Magnesium und Strontium um ungefähr ein Drittel bei Magnesium und um ungefähr die Hälfte bei Strontium geringer ist, als im übrigen Untersuchungsbereich. Eisen und Mangan kommen hingegen nicht in mit dieser Methode eindeutig nachweisbarer Menge vor. Es ist jedoch ersichtlich, dass Eisen im rechten oberen Bereich in einer sehr geringen Konzentration vorkommt. Es wurden auch einzelne Punktanalysen mittels WDX-Analyse durchgeführt. Hierbei zeigt sich, dass einzelne Lagen im Schliff vorkommen, die in der Mikrosonde heller erscheinen als andere Lagen welche dunkler sind. Diese Lagen weisen eine Dicke von ungefähr 200 µm und die dunkleren Lagen eine Dicke von 500 µm bis 600 µm auf. In diesen Lagen kommen deutlich höhere Werte an Strontium (2 Gew.%) und Magnesium (2,8 Gew.%) vor als in den anschließenden dunkleren Lagen (Strontium: 0,8 Gew.%; Magnesium 1,9 Gew.%).

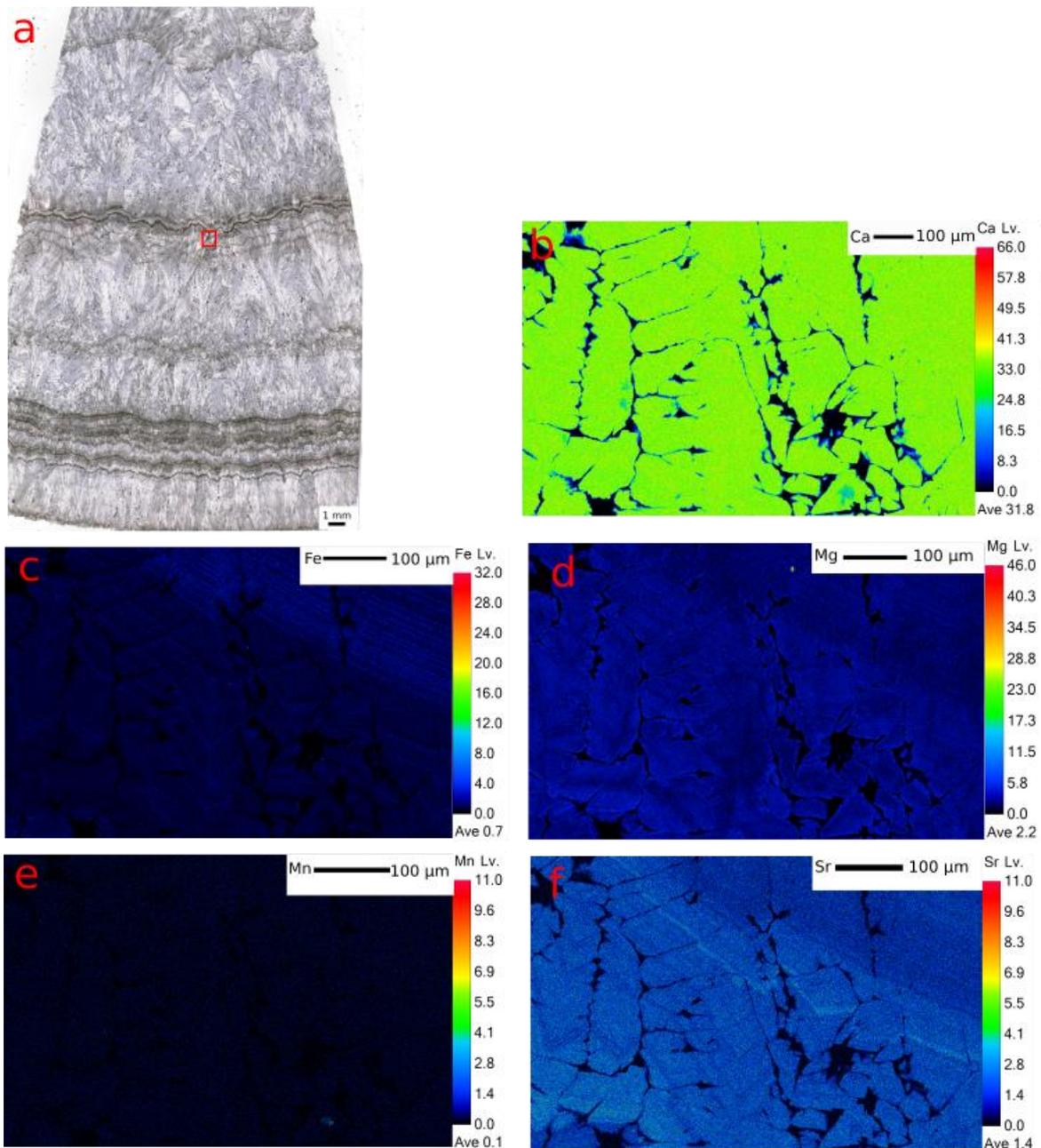


Abbildung 26: Elementverteilungsbilder der Probe KAK-1. a: Übersichtsfoto des Schliffes und Bereich in dem das Mapping durchgeführt wurde (rotes Rechteck) mittels Durchlichtmikroskop. Dieser Bereich wurde aufgrund der eng liegenden Lamination ausgewählt um mögliche Änderungen in der Elementabfolge auf engem Raum nachzuweisen. b-f: Verteilungsbilder der untersuchten Elemente.

3.3.2. SZE-3

Bei dieser Probe wurden zwei Mappings durchgeführt. Das erste Mapping wurde am Übergang der anzunehmenden Korrosionslage hin zum Karbonat durchgeführt (Abbildung 27a). Es ist deutlich erkennbar, dass Calcium in den bräunlich-roten Lagen nicht vorkommt, dafür dann mit einer Konzentration von 35 % im karbonatischen Bereich (Abbildung 27b). Eisen hingegen nimmt

von der bräunlich-roten Lage hin zum Karbonat ab (Abbildung 27c). Magnesium, Mangan und Strontium kommen in geringen Mengen vor (Abbildung 27d,e,g). Magnesium und Strontium kommen gleichmäßig verteilt im Karbonatbereich vor. Magnesium kommt auch in einzelnen Lagen am Übergang von der eisenreichen Lage zum Karbonat vor. Grundsätzlich ist Mangan in geringer Konzentration über den gesamten Bereich der untersuchten eisenreichen Lage vorhanden. Weiters lässt sich auch erkennen, dass Mangan punktuell in größeren Konzentrationen vorkommt. Zu erwähnen ist auch, dass die Mangankonzentration in jenen Bereichen erhöht vorkommt, in denen die Eisenkonzentration niedriger ist. Möglicherweise hat dies auch mit der vorhandenen Mineralphase zu tun. Denn in jenen Bereichen in denen die Karbonatphase mit höherer Konzentration vorhanden ist, ist auch die Mangankonzentration erhöht und die Eisenkonzentration niedrig. Karbonatphasen nehmen zuerst zu und sind dann plötzlich nicht mehr vorhanden (Abbildung 27f). In diesem Bereich wurden auch Punktanalysen mittels WDX durchgeführt und es zeigt sich ein Übergang von Eisenkarbonat hin zu Calciumkarbonat. Das zweite Mapping wurde im karbonatischen Bereich durchgeführt. Hier zeigt sich, dass Calcium in großen Mengen und Magnesium und Strontium in geringen Mengen vorkommen. Diese sind gleichmäßig über den gesamten Bereich verteilt. Strontium weist im älteren, dem Rohr zugewandten Teil des untersuchten Bereiches eine etwas geringere Konzentration auf, als im übrigen Bereich. Mangan kommt hingegen nur in einer punktförmigen Konzentration vor und ist sonst im restlichen Untersuchungsbereich nicht vorhanden. Eisen weist im rechten Teil des untersuchten Bereiches eine sehr geringe Konzentration auf und im übrigen Bereich kommt es jedoch praktisch nicht vor. Des Weiteren zeigt sich bei Eisen eine Lage in der die Konzentration höher ist, als im übrigen untersuchten Bereich (Abbildung 28a-e). Diese Analyse hat eindeutig belegt, dass es sich bei der bräunlich-roten Lage um eine eisenreiche Lage handelt. Diese Lage dürfte durch die Korrosion des Stahlrohres entstanden sein.

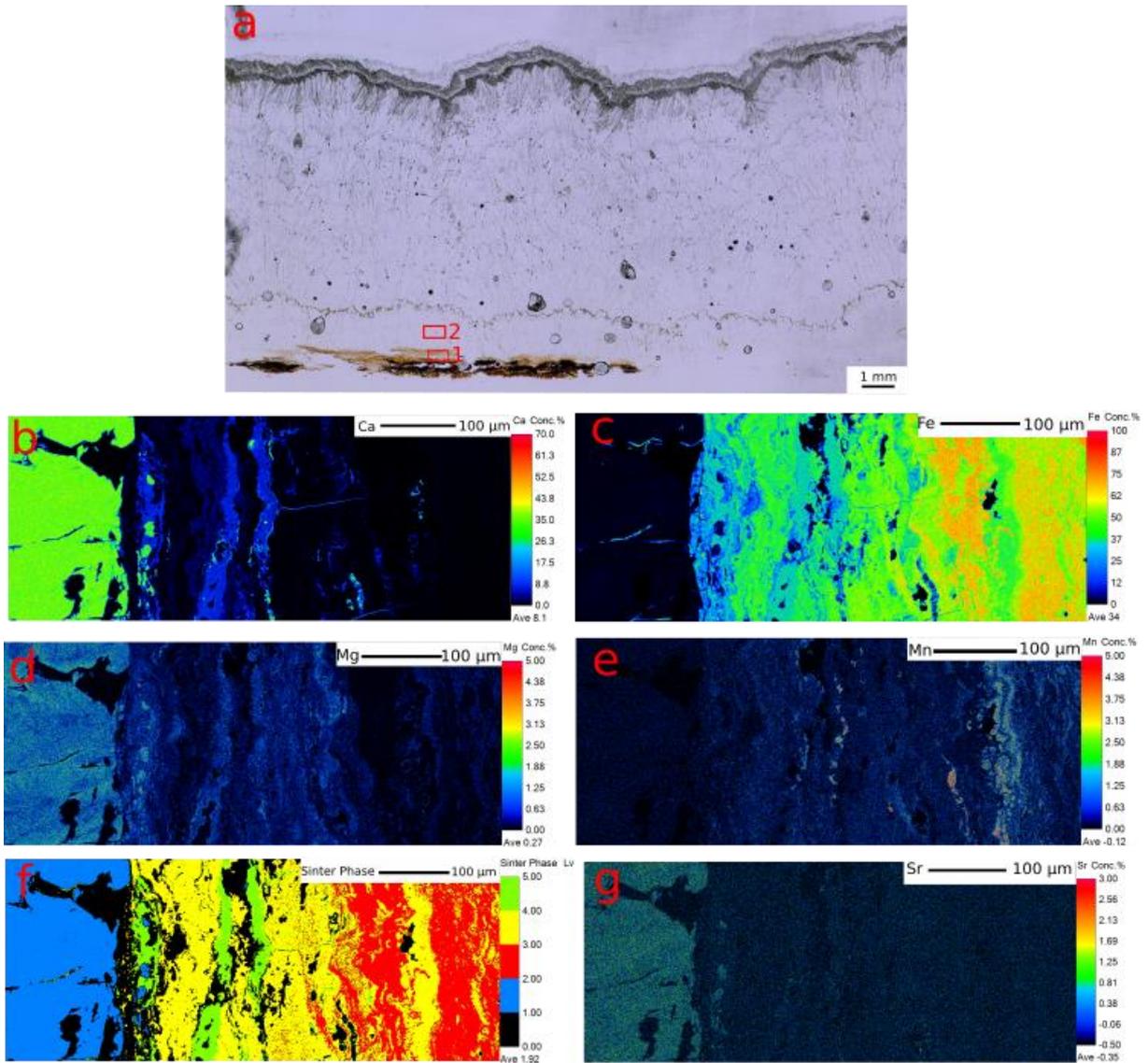


Abbildung 27: Elementverteilungsbilder der Probe SZE-3 für Mapping 1. a: Übersichtfoto des Schliffes und Bereiche in denen die Mappings durchgeführt wurden (rote Vierecke). b-g: Verteilungsbilder der einzelnen Elemente mit deutlicher Abnahme des Eisengehaltes vom Randbereich des Rohres in die Rohrmittle im untersuchten Bereich (c) und Zunahme der Karbonatphase in der Mitte des untersuchten Bereiches (f).

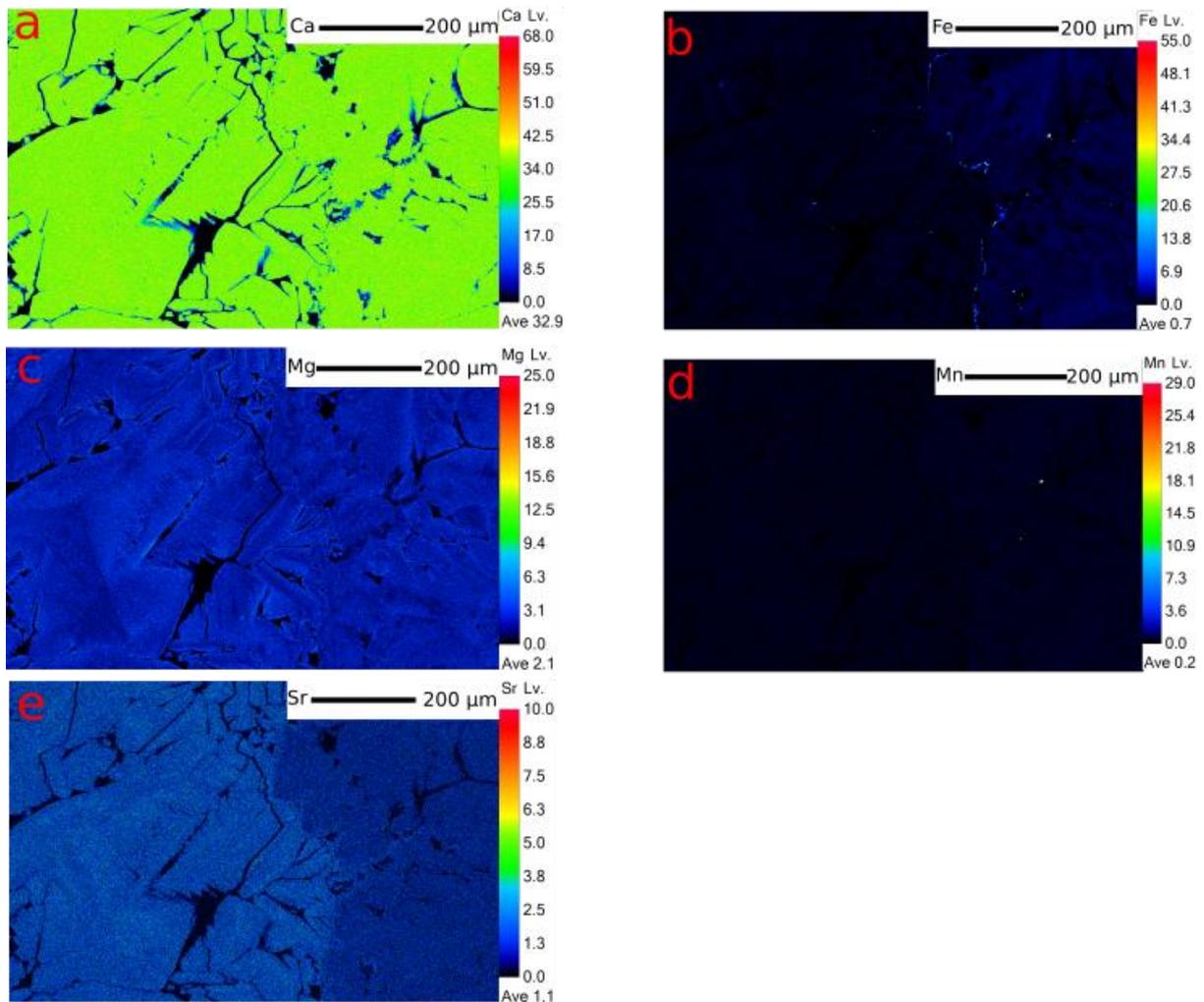


Abbildung 28: Elementverteilungsbilder der Probe SZE-3 für den Mappingbereich 2. Der Ort des Mappings ist in Abbildung 28 durch Rechteck 2 gegeben. Calcium (a) und Magnesium (c) sind gleichmäßig über den gesamten Schliff verteilt. Bei der Eisenkonzentration ist zu erkennen, dass sie im rechten Bereich größer ist und eine Lage vorhanden ist, die einen höheren Eisengehalt aufweist, als der restliche Bereich (b). Mangan ist hingegen nur in einem Punkt erkennbar (d). Bei Strontium zeigt sich, dass im rechten Bereich weniger Strontium vorhanden ist als im restlichen untersuchten Bereich (e).

3.4. Organik-sensitiver Tracer und Epifluoreszenzmikroskopie

Bei der Epifluoreszenzmikroskopie geht es darum, etwaiges organisches Material (DNA, RNA) in den Proben zu dokumentieren.

In Abbildung 29a-j sind die Epifluoreszenzbilder der untersuchten Proben aufgelistet. Die Bilder, die die Zusatzbezeichnung 1 haben, wurden vor der Behandlung mit dem Fluoreszenztracer aufgenommen. Jene Bilder, die die Zusatzbezeichnung 2 haben, wurden nach der Behandlung mit dem Fluoreszenztracer aufgenommen. Es ist ersichtlich, dass bei vier Proben eine Veränderung stattgefunden hat. Das heißt, dass die Intensität der Färbung nach der Behandlung mit dem Tracer zugenommen hat.

Durch diese Untersuchung lässt sich sagen, dass in folgenden Proben organisches Material (DNA, RNA von Bakterien oder anderen Mikroorganismen) vorhanden ist: BEK-1 (Abbildung 29a1, a2), BUK-1 (Abbildung 29b1, b2), SZE-1 (Abbildung 29f1, f2) und SZI-1 (Abbildung 29j1, j2). Bei den anderen Proben gibt es keinen eindeutigen Hinweis auf mikrobielle Aktivität.

Die Ergebnisse der Epifluoreszenzmikroskopie entsprechen den Ergebnissen der Rasterelektronenmikroskopie bezüglich der in beiden Analysemethoden gefundenen Anzeichen der Aktivität von Mikroorganismen, die an der Bildung des Scalingmaterials beteiligt waren. Einzig bei der Probe SZE-2 zeigt die Epifluoreszenzmikroskopie ein anderes Ergebnis als die Rasterelektronenmikroskopie. Dies kann mit den Einschränkungen der jeweiligen Methode zu tun haben. Auffallend ist, dass immer nur einzelne Teilbereiche oder Lagen auf den Fluoreszenztracer reagieren. Bei der Probe BEK-1 (Abb. 29a) reagieren immer nur die makroskopisch als gelblich sichtbaren Lagen und nicht die bläulichen eisenhaltigen Lagen. Auffallend ist auch, dass die Intensität des Tracers am Übergang von Stahlrohr zum Scale und unteren Drittel des Scales am größten ist. Je weiter man zum Übergang vom Scale zum Thermalwasser kommt, umso weniger Reaktion des Tracers ist zu erkennen, bis gar keine Reaktion mehr erkennbar ist. Möglicherweise wurden die Betriebsbedingungen der Anlage so verändert, dass zwar die Morphologie und die Textur des Scales gleich bleiben aber keine Mikroorganismen mehr vorkommen. Manche Teilbereiche zeigen vor der Behandlung mit dem Tracer intensivere Farben, als nach der Behandlung. Dies deutet auf die mögliche Bedeutung und den Ablauf anderer chemischer Teilreaktionen im Verlauf des Färbeprozesses hin. Je intensiver beziehungsweise wärmer die Farben nach der Behandlung sind, umso mehr DNA/RNA von Mikroorganismen ist vorhanden. Besonders deutlich ist das bei der Probe BUK-1 erkennbar, wo nach der Behandlung beinahe die gesamte untersuchte Probe stark fluoresziert (rote Farbgebung in der Abbildung). In der Probe FAS-1 (Abb. 29c) lässt sich keine Intensitätszunahme durch die Behandlung der Probe mit Farbtracer erkennen. Dies ist ein Indiz, dass in dieser Probe keine Mikroorganismen vorkommen. Bei FAS-2 (Abb. 29d) ist eine leichte Intensitätszunahme am Übergang von Scale zu Thermalwasser. Die Färbung beschränkt sich auf jenen Bereich, der sich

auch makroskopisch vom Rest der Probe unterscheidet. Dieser Bereich ist schneeweiß und der Rest ist rötlich-weiß. Bei der Probe KAK-1 (Abb. 29e) lässt sich kein Hinweis auf die Anwesenheit von Mikroorganismen erkennen. Bei der Scaleprobe SZE-1 (Abb. 29f) ist nach der Behandlung mit Fluoreszenztracer wieder eine Intensitätszunahme zu erkennen und somit ist ein Hinweis auf die Anwesenheit von Mikroorganismen gegeben. Die Färbung beschränkt sich auf die makroskopisch sichtbaren weißlichen Lagen. Die Intensität ist in der Mitte des Scales am größten und nimmt in Richtung des Überganges von Scale zum Thermalwasser ab. Möglicherweise beeinflussen die Mikroorganismen den Anfang der Scalebildung und werden danach immer weniger. Bei den Proben SGD-5 (Abb. 29g), SZE-2 (Abb. 29h) und SZE-3 (Abb.29i) lassen sich mit Hilfe der Epifluoreszenzmikroskopie keine Anwesenheiten von Mikroorganismen nachweisen. Bei der Probe SZI-1 (Abb. 29j) ist wieder eine Intensitätszunahme der Färbung nach der Behandlung mit Fluoreszenztracer erkennbar. Die Intensität ist sowohl im Bereich des Stahlrohres, als auch im Übergangsbereich zum Thermalwasser annähernd gleich. Hier beschränkt sich die Färbung auf einzelne Lagen. Diese Lagen sind makroskopisch als weißlich erkennbar und die Lagen in denen sich keine Färbung zeigt sind rötlich gefärbt.

Diese Methode ist eine gute Ergänzung zu den anderen in dieser Arbeit durchgeführten Analysen zur Identifizierung von Mikroorganismen da in vorherigen Arbeiten immer wieder deutlich wurde, dass Mikroorganismen eine entscheidende Rolle in der Bildung und Wachstumsdynamik von Scalingmaterial spielen.

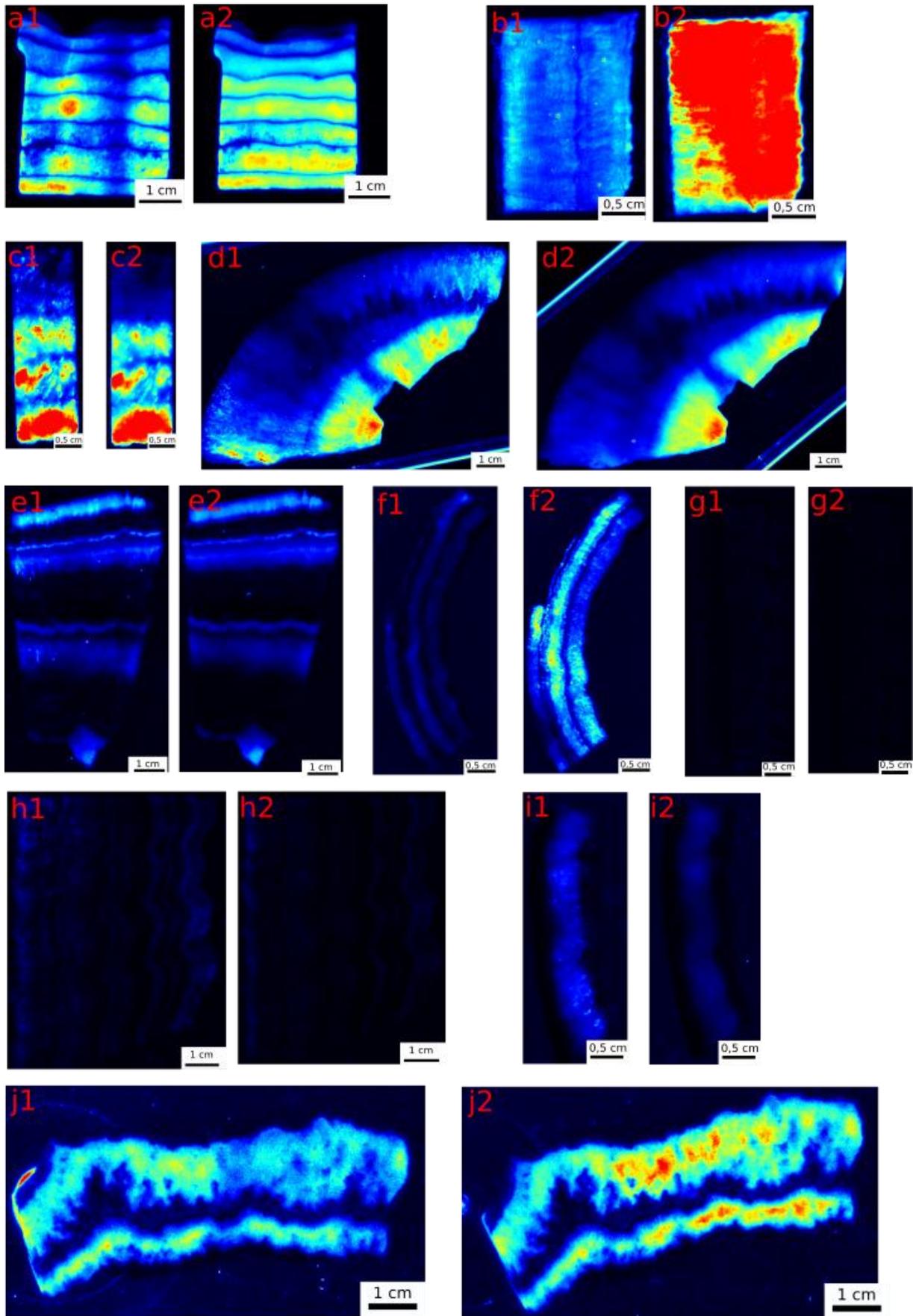


Abbildung 29: Epifluoreszenzbilder ausgewählter Proben: a: BEK-1 vor (1) und nach (2) der Behandlung mit Fluoreszenztracer. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Mikroorganismen in einzelnen Lagen vorkommen und am Übergang vom Stahlrohr zum Scale häufiger auftreten. b: BUK-1: Nach der Behandlung mit dem Fluoreszenztracer zeigt

sich eine intensive Färbung. Hinweis, dass der gesamte Bereich Mikroorganismen beinhaltet. c: FAS-1: Es zeigt sich keine Intensitätszunahme nach der Behandlung mit Fluoreszenztracer. Somit keine sicherer Hinweis auf die Aktivität von Mikroorganismen. d: FAS-2: Es ist eine minimale Veränderung erkennbar. Die Fluoreszenz beschränkt sich auf den Bereich der im Übergang zwischen Scale und Thermalwasser steht. e: KAK-1: Es ist keine Intensitätsveränderung erkennbar und somit kein Hinweis auf die Aktivität von Mikroorganismen. f: SZE-1: Die Fluoreszenz ist deutlich erkennbar und konzentriert sich auf einzelne Lagen. Die Intensität ist in der Mitte des Scales am größten und nimmt im Bereich des Übergangs vom Scale zum Thermalwasser ab. g: SGD-5: Keine Fluoreszenz erkennbar. h: SZE-2: auch hier ist keine Veränderung erkennbar. i: SZE-3: Keine Veränderung durch die Anwendung des Fluoreszenztracers erkennbar. j: SZI-1: Deutliche Änderung erkennbar. Die Aktivität von Mikroorganismen beschränkt sich auch bei dieser Probe auf einzelne Lagen.

3.5. Induktiv gekoppeltes Plasma – Optische Emissions-Spektroskopie (ICP-OES)

Mit der ICP-OES wurden die in 6%-iger Salpetersäure aufgelösten Proben hinsichtlich ihrer Neben- und Spurenelemente untersucht. Da es sich bei den untersuchten Proben um überwiegend karbonatische Proben handelt, ist es nicht überraschend, dass der Calciumwert in den Proben sehr hoch ist (bis zu 457364 ppm). Da in Karbonaten neben Calcium auch relativ viel Magnesium und Strontium eingebaut wird, entsprechen auch die hohen Strontium- und Magnesiumwerte dieser Tatsache. Einzig die Probe GYR1-1 weist einen im Vergleich zu den anderen Proben niedrigen Magnesiumwert (179 ppm) auf. Da die Proben alle aus Geothermiebohrungen und zu einem großen Teil auch aus Stahlrohren stammen, sind auch hohe Eisenwerte zu erwarten. Teilweise sind sie sehr hoch (SZE1-2: 10412 ppm, BEK1-1: 12050 ppm, FAS2-1: 10299 ppm) und in anderen Proben relativ niedrig (GYR1-1: 137 ppm). Das Eisen muss aber nicht nur vom Stahlrohr stammen, es kann auch durch die im Aquifer herrschenden reduzierenden Bedingungen aus dem Aquifer mobilisiert werden und dadurch im Scale eingebaut werden. Bemerkenswert ist auch der Unterschied in der Konzentration mancher Elemente im Scale, wo zwei Teilbereiche gemessen wurden. So unterscheidet sich zum Beispiel der Eisenwert zweier verschiedener Teilbereiche in der Probe SZE1 deutlich voneinander (SZE1-1: 7151 ppm; SZE1-2: 10412 ppm). Bei SZE1-1 wurde eine Gesamtprobe über den gesamten Querschnitt gemessen und bei SZE1-2 wurde eine weiße Lage gemessen. Auch Schwefel ist bei diesem Scale deutlich verschieden (2572 ppm bei SZE1-1 und 935 ppm bei SZE1-2). Bei der Probe KAK1 lassen sich auch deutliche Unterschiede hinsichtlich der Eisen- und Schwefelkonzentrationen feststellen (KAK1-1: Fe: 8358 ppm; S: 1311 ppm; KAK1-2: Fe: 5655 ppm; S: 99 ppm). KAK1-1 wurde in einer

dunkelgrauen Lage und KAK1-2 in einer schneeweißen Lage gemessen. In der Probe BEK1-1 ist auffallend wenig Schwefel vorhanden (52 ppm).

Die untersuchten Proben lassen sich insgesamt vier verschiedenen Aquiferen zuordnen. SZE-1, SZE-2, SZE-3, KAK-1, SGD-5, BEK-1, FAS-1 und FAS-2 wurden alle aus Anlagen entnommen, die sich in Südost-Ungarn befinden. Alle diese Anlagen werden aus einem siliziklastischen Aquifer des Ober-Pannon gespeist. Die Proben BUK-1, BUK-2 und GYR-1 wurden aus Geothermieanlagen entnommen, die sich in Nordwest-Ungarn befinden. Diese erhalten ihr Wasser aus teils unterschiedlichen Aquiferen. BUK-1 und BUK-2 liegen in einem Aquifer der aus devonischem Dolomit besteht und GYR-1 stammt aus einem Aquifer aus triassischem Dolomit. In beiden Fällen handelt es sich also um dolomitische Trägergesteine des Aquifers. Die Anlage in Széchenyi in Zentralungarn aus der die Probe SZI-1 stammt, erhält ihr Wasser aus einem Aquifer der obertriassischen Dachsteinkalk-Formation. Es lassen sich durchaus Zusammenhänge zwischen den einzelnen Proben und den dazugehörigen Aquiferen herstellen. Die Bariumwerte sind in den Dolomit- bzw. Kalksteinaquiferen deutlich niedriger (BUK-1: 431 ppm; BUK-2: 549 ppm; GYR-1: 133 ppm) als im siliziklastischen Aquifer (SZE-1: 2335 ppm; SZE-2: 2177 ppm; KAK-1: 6878 ppm; SGD-5: 4376 ppm). Obwohl GYR-1, BUK-1, BUK-2 und SZI-1 in Dolomit- bzw. Kalksteinaquiferen liegen, sind ihre Magnesiumwerte deutlich niedriger (GYR-1: 179 ppm; BUK-1: 3200 ppm; BUK-2: 3217 ppm; SZI-1: 8744 ppm) als bei den anderen Proben (SZE-2: 11463 ppm; KAK-1: 14540 ppm; SGD-5: 15051 ppm). Möglicherweise geht der Dolomit in Lösung und reichert das Thermalwasser mit Magnesium an, was Wasseranalysen bestätigen, aber Magnesium geht dann nicht von der Lösung in erhöhter Konzentration in das Scale über. Auch beim Schwefelgehalt lassen sich Unterschiede erkennen. So ist der Schwefelgehalt in den Proben des siliziklastischen Aquifers niedriger (SZE-1: 935 ppm; SGD-5: 1950 ppm; BEK-1: 52 ppm) als in dem dolomitischen bzw. kalkigen Aquifer (BUK-1: 5743 ppm; BUK-2: 5467 ppm; GYR-1: 4983 ppm; SZI-1: 4894 ppm). Auch hinsichtlich der Proben die hauptsächlich (GYR-1) oder zumindest teilweise (SZI-1) aus Aragonit bestehen zeigen sich Unterschiede im Vergleich zu den Calcitproben. Der Bariumgehalt ist in GYR-1 (134 ppm) und SZI-1 (46 ppm) deutlich geringer als bei KAK-1 (6879 ppm) oder SGD-5 (4376 ppm). Der Magnesiumgehalt in GYR-1 ist mit 179 ppm sehr gering. Dieser niedrige Wert hängt

damit zusammen, dass Aragonit im Vergleich zu Calcit kaum Magnesium einbaut. Der Magnesiumgehalt der Probe SZI-1 (8744 ppm), die teilweise auch aus Aragonit besteht unterscheidet sich nicht im Vergleich zu Calcitproben (KAK-1: 14540 ppm; BEK-1: 9755 ppm; SZE-3: 11753 ppm). Auch der Eisengehalt ist in GYR-1 (138 ppm) deutlich niedriger als in anderen Proben (SZE-2: 2460 ppm; BEK-1: 12050 ppm; SZI-1: 1327 ppm).

3.6. Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Bei der Röntgenfluoreszenz werden die Proben hinsichtlich ihrer Haupt- und Nebenelemente untersucht. Der L.O.I (Loss on ignition) ist der Glühverlust und besteht hauptsächlich aus CO₂, welches aus dem Karbonat durch das Glühen bei hohen Temperaturen freigesetzt wurde. In einem durchschnittlichen Calciumkarbonat beträgt der L.O.I 43,9 Gew.% (vgl. webmineral.com). Dieser Wert entspricht annähernd den für diese Arbeit durchgeführten Messungen. Die Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse entsprechen den Ergebnissen der ICP-OES Analyse (KAK1-XRF1: 1,2 Gew.% weist einen etwas höheren Fe₂O₃-Wert auf als KAK1-XRF2: 0,8 Gew.%). Bei der ICP-OES Messung weist KAK1-1 ebenfalls einen höheren Eisenwert auf als KAK1-2. Die SiO₂-Gehalte (maximal 0,20 Gew.%) kommen von Quarz und amorpher Kieselsäure (Boch et al., 2017b). Auch hier zeigt sich eine Gemeinsamkeit, die schon bei den Ergebnissen der ICP-OES Analyse erkannt wurde. Die Bariumwerte sind bei den Proben, die aus einem dolomitischen bzw. kalkigen Aquifer stammen, deutlich niedriger (BUK-1: 0,07 Gew.%; BUK-2: 0,08 Gew.%; GYR-1: 0,05 Gew.%; SZI-1: 0,05 Gew.%) als bei den Proben, die aus einem siliziklastischen Aquifer stammen (BEK-1: 0,2 Gew.%; FAS-1: 0,3 Gew.%; KAK-1: 0,4 Gew.%). Selbiges gilt auch für die Sulfatwerte. Hier sind die Werte in den Dolomit- und Kalksteinaquiferen höher (BUK-1: 0,9 Gew.%; BUK-2: 0,9 Gew.%; GYR-1: 0,7 Gew.%; SZI-1: 0,7 Gew.%) als im siliziklastischen Aquifer (BEK-1: 0,02 Gew.%; KAK-1: 0,02 Gew.%; SGD-5: 0,1 Gew.%). Die Magnesiumoxid-Werte zeigen ebenfalls dieselbe Tendenz wie schon bei der ICP-OES-Analyse, nämlich dass die Gehalte an MgO in den dolomitischen und kalkigen Aquiferen niedriger sind als in den siliziklastischen Aquiferen. Auch der Magnesiumgehalt ist in den Proben aus dem dolomitischen bzw. kalkigen Aquifer niedriger (BUK-1: 0,60 Gew.%; BUK-2: 0,63 Gew.%; GYR-1: 0,05

Gew.%; SZI-1: 1,51 Gew.%) als aus dem siliziklastischen Aquifer (FAS-1:2,88 Gew.%; KAK-1: 2,54 Gew.%; SGD-5: 2,89 Gew.%). Dieses Ergebnis stimmt auch mit den Ergebnissen der ICP-OES Analyse überein und ist etwas überraschend, da bei dolomitischen Aquiferen der Magnesiumgehalt aufgrund von Dolomit erhöht sein sollte. Bei Vergleich mit vorhandenen Wasseranalysen bestätigt sich diese Annahme. Hier ist der Magnesiumwert deutlich höher (Thermalwasser BUK-1: 58 mg/l im Vergleich FAS-1 mit 1 mg/l). Diese Ergebnisse lassen die Vermutung zu, dass sich Magnesium in hohen Konzentrationen zwar im Wasser befindet, dieses aber bei der Bildung von Scales nicht mit ausgefällt wird.

	SZE2-1	SZE1-2	BUK2-1	SZE1-1	KAK1-2	SGD5-1	SZE3-1	GYR1-1	BEK1-1	KAK1-1	SZ1-1	FAS1-2	FAS1-1	BUK1-1	FAS2-1
Al	213	171	504	152	137	152	182	142	156	211	166	166	168	705	151
Ba	2177	2336	549	2465	6879	4376	1850	134	1687	5220	46	5118	3799	431	1652
Ca	336312	351309	353130	338219	324390	334437	357698	457364	335428	333283	358026	346835	350858	338258	330372
Fe	2460	10412	2834	7151	5656	1202	6044	138	12050	8359	1327	2892	3633	2782	10299
K	1849	bdl	2155	4163	2003	1884	379	1193	1579	2068	3422	3628	1027	1654	988
Mg	14390	11463	3217	11524	14540	15051	11753	179	9755	12887	8744	11798	15234	3200	12656
Mn	430	591	165	598	390	481	736	1	2683	460	113	483	655	186	1252
Na	445	bdl													
Ni	45	48	25	25	31	54	32	38	47	25	35	21	36	15	36
Si	bdl	884	bdl	bdl	bdl										
Sr	7143	7793	5625	7859	12824	7256	6497	8312	1518	9913	1154	17938	11770	4821	5310
Zn	15	bdl	21	bdl	bdl	bdl	bdl								
S	1092	935	5467	2572	99	1950	1013	4983	52	1311	4894	1138	1463	5743	378

Tabelle 1: Ergebnisse der ICP-OES Analyse ausgewählter Proben. Es werden Neben- und Spurenelemente angegeben. bdl: below detection limit (unter der Nachweisgrenze). Alle Werte sind in ppm gemessen.

	BEK1-XRF1	BUK1-XRF1	BUK2-XRF1	FAS1-XRF1	FAS1-XRF2	FAS2-XRF1	GYR1-XRF1	KAK1-XRF1	KAK1-XRF2	SGD5-XRF1	SZE1-XRF1	SZE2-XRF1	SZE3-XRF1	SZ11-XRF1
L.O.I.	44,12	43,77	42,74	43,66	43,62	43,57	43,80	43,35	43,34	45,10	43,64	44,09	43,82	43,76
MgO	1,87	0,60	0,63	2,88	2,17	2,45	0,05	2,54	2,86	2,89	2,18	2,79	2,12	1,51
SO ₃	0,02	0,92	0,94	bdl	bdl	bdl	0,73	0,02	bdl	0,11	0,04	0,09	0,04	0,67
CaO	51,58	53,65	54,52	51,55	51,77	51,68	54,68	51,53	51,33	50,2	52,18	51,90	52,36	53,59
MnO	0,29	bdl	bdl	0,07	0,06	0,14	bdl	0,06	0,04	0,06	0,06	0,03	0,06	bdl
Fe ₂ O ₃	1,63	0,36	0,37	0,53	0,42	1,51	bdl	1,18	0,79	0,17	0,98	0,27	0,83	0,27
Sr	0,13	0,40	0,47	0,97	1,52	0,45	0,55	0,85	1,05	0,59	0,65	0,58	0,52	0,09
Ba	0,16	0,07	0,08	0,30	0,40	0,17	0,05	0,43	0,56	0,32	0,23	0,18	0,16	0,05
Al ₂ O ₃	bdl	0,12	0,12	bdl	0,02	bdl	bdl							
SiO ₂	bdl	0,02	bdl	bdl	bdl	bdl	bdl	0,04	0,02	0,20	0,03	bdl	0,02	bdl

Tabelle 2: Ergebnisse der RFA-Messung. Es werden Haupt- und Nebenelemente und der Glühverlust (L.O.I.) von ausgewählten Proben angegeben. bdl: below detection limit (unter der Nachweisgrenze). Alle Werte sind in Gewichtsprozent angegeben.

4. Diskussion

Das Matrixmaterial von 11 der 12 Scalingproben bildet, basierend auf den XRD-Analysen, Magnesiumcalcit, außer bei GYR-1, hier bildet Aragonit das Matrixmaterial. Des Weiteren kommen in den Proben SZI-1 nennenswerte Mengen an Aragonit vor. Die Probe GYR-1 besteht überwiegend aus Aragonit, während in der Probe SZI-1 der Aragonit fein verteilt innerhalb von zumeist porösen Calcitlagen vorkommt. Weitere mineralische Beimengungen, wie zum Beispiel Eisen(hydr)oxide und -sulfide, verschiedene andere Schwefelminerale (z.B. Baryt) und Silikate bzw. auch Oxide (z.B. Quarz) bewegen sich jedoch im geringen Prozent- bis Promillebereich. Die dominante mineralische Verbindung aller Proben ist CaCO_3 . Dennoch unterscheiden sich die Proben hinsichtlich ihrer Farbe, des Gefüges, der Porosität und der Morphologie. Im Folgenden wird versucht zu erklären, warum es zu derartigen Unterschieden kommt und welche mögliche Rolle dabei Organismen wie Bakterien und möglicherweise auch Pilze spielen.

Die unterschiedlichen und variablen hydrochemischen Parameter wirken sich entscheidend auf das Erscheinungsbild von Calciumkarbonat aus (Polymorphie und Morphogenese). Die wichtigsten Parameter, die die Karbonatausfällung beeinflussen, sind der pH-Wert, die Temperatur, der CO_2 -Partialdruck, der Gesamtlösungsinhalt, das Mg/Ca-Verhältnis im Thermalwasser, die Ausfällungsrate, die Fließgeschwindigkeit des Thermalwassers, etwaige Turbulenzen im Förderstrom, die Oberfläche und die Beschaffenheit des Substrates beziehungsweise der Stahlrohre (Almer, 2018; Frisia, 2015). Die von Anlage zu Anlage unterschiedlich starke Entgasung von CO_2 und damit einhergehend die Übersättigung von Calcit sind die Hauptfaktoren, die für die Ausfällung von Scalingmaterial verantwortlich sind. Bei der Untersuchung der Proben zeigte sich, dass Änderungen in den Betriebsbedingungen der Geothermieranlagen einen Einfluss auf die Präzipitation, Textur und Struktur von Karbonatscales haben.

Bei der Bildung einiger Scales sind Mikroorganismen beteiligt. Es wurden EPS-Stränge, Filamente verschiedener Ausprägung und pilzähnliche Gebilde beobachtet. In welchen Proben diese vorkommen wird nachfolgend erklärt. Die teilweise in den Proben vorkommenden, nur Mikrometer großen Partikel, die nicht aus Karbonat bestehen, können aus unterschiedlichen Bereichen des Aquifers oder der Geothermieranlagen stammen. Sie können primär aus dem Thermalwasser präzipitiert werden, direkt aus

dem Aquifer kommen oder, im Verlauf korrosiver Prozesse, auch Bruchstücke oder Abplatzungen von Anlagenteilen sein (Wolfgramm et al., 2011).

4.1. BEK-1

Die gelbliche Färbung des Scalingmaterials stammt von sulfidischen Eisenphasen, die in der Probe beobachtet wurden. Die Probe BEK-1 zeigt ein ausgeprägtes kolumnares Kristallwachstum mit interkristalliner Porosität (Abbildung 11a in Kapitel 3). Das kolumnare Kristallwachstum entsteht durch im Wettbewerb zueinander wachsende Kristalle. Dadurch entsteht interkristalline Porosität zwischen den einzelnen Kristallen. Die blauen Lagen, die makroskopisch deutlich erkennbar sind, stammen von Abschaltungen und Wiederinbetriebnahmen der Anlage, die zweimal pro Jahr stattfinden. Im Zuge dieser Unterbrechungen ändern sich wesentliche hydrochemische Bedingungen und im Besonderen redoxsensitive Zustände sehr wahrscheinlich maßgeblich. Für eine genauere Klärung bedürfte es allerdings weiterer Untersuchungen vor Ort. Diese blauen, poröseren Lagen zeigen einen deutlichen Einfluss der Betriebsbedingungen der Anlage auf die Entwicklung der Porosität von Scales. Poröses Scalewachstum zeigt häufig ein wenig geordnetes Kristallgefüge an. Dazu gehört auch kolumnares Kristallwachstum mit hoher interkristalliner Porosität, welches bedeutend schnellere Präzipitation nahelegt, als kompakt wachsende idiomorphe Calcitkristalle. Diese Probe macht deutlich, dass wiederkehrendes Ein- und Abschalten einer Geothermieanlage und deren Betrieb im Allgemeinen einen großen Einfluss auf das Scalingwachstum hat. Die hohen Natriumwerte (710 mg/l) sind ein Indiz dafür, dass sich im Aquifer Formationswässer befinden. Des Weiteren ist es möglich, dass Evaporite, welche sich im Aquifer befinden, in Lösung gehen und dadurch der Natriumwert relativ hoch ist. Der pH-Wert befindet sich im leicht basischen Bereich bei 7,72. Alle Messwerte sind am Ende dieses Kapitels in Tabelle 4 dargestellt. Der Förderdruck beträgt 1-1,5 bar. Scaling entsteht meist durch eine Druckabnahme und Entgasen von CO₂. Durch die Entgasung von CO₂ steigt immer auch der pH-Wert an. Daraus lässt sich schließen, dass das Wasser vor der Entgasung etwas saurer war und somit einen niedrigeren pH-Wert gehabt hat. Der hohe CO₂-Partialdruck der Wässer (Boch et al., 2016; Almer, 2018) lässt auf einen niedrigen pH-Wert innerhalb des Aquifers schließen und

begünstigt außerdem die Karbonatausfällung, sobald das Wasser in Kontakt mit der Atmosphäre kommt bzw. eine Druckabnahme stattfindet. Der CO_2 -Partialdruck und der pH-Wert sind indirekt proportional zueinander, d.h. je höher der pCO_2 , umso niedriger der pH-Wert. Dieser Zusammenhang ist maßgeblich für das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Wisotzky, 2011). Des Weiteren ist das Wasser vom NaHCO_3 -Typ, d.h. dass sich mehr als 25 % meq/l Natrium und Hydrogenkarbonat gelöst im Wasser befinden und somit namensgebend sind. Diese Scaleprobe ist drei bis vier Jahre lang gewachsen. Die Epifluoreszenzmikroskopie nach Anfärben mit DNA und RNA sensitiven Tracern zeigt, dass in dieser Probe mikrobielle Präsenz gegeben ist (Abbildung 29a2). Dabei ist der untere Bereich des Scales, der sich direkt am Stahlrohr befindet, deutlich stärker betroffen. Nach oben hin wird die mikrobielle Aktivität immer weniger. Möglicherweise bildet das Stahlrohr durch bakteriell induzierte Oxidation von Eisen und der dadurch fortschreitenden Korrosion für die Bakterien ein gutes Substrat. Weiters bildet die dadurch entstandene neue, raue Oberfläche ein hervorragendes Substrat für die Karbonatbildung (Boch et al., 2016). Die Probe wurde bereits vor der Behandlung mit dem Tracer mit UV-Licht bestrahlt. Dabei kommt es bereits zu unterschiedlich starken Intensitäten, welche teilweise stärker ausgeprägt sind, als nach der Tracerbehandlung. Möglicherweise überdeckt der Tracer diese von sich aus auf UV-Licht reagierenden Bereiche so stark, dass sie im Endergebnis eine niedrigere Intensität aufweisen als vorher. Da etwaige mikrobielle Organismen erst mithilfe des Tracers auf UV-Licht reagieren, ist davon auszugehen, dass es sich bei dieser verstärkten Intensität um keine Mikroorganismen handelt. Aufgrund der für diese Anlage eingeschränkt zur Verfügung stehenden Informationen hinsichtlich der Variabilität der Betriebsbedingungen lässt sich nicht eindeutig nachvollziehen, welche Betriebsparameter wann und wie geändert wurden.

Die Rasterelektronenmikroskopie zeigt vorhangartige Filamente, bei denen es sich um Mikroorganismen handeln kann. Bei solchen Mikroorganismen kann es sich um thermophile, halophile, anaerobe oder aerobe Mikroben (Bakterien oder auch Pilze) handeln, die einen bedeutenden Einfluss auf Korrosion und Karbonatpräzipitation haben (Boch et al., 2016). Die auch von Almer (2018) in dieser Probe nachgewiesenen dünnen, fadigen EPS-Stränge verbinden einzelne Kristalle bzw.

mineralische Komponenten miteinander. Durch die Bildung von EPS können komplexe Lebensgemeinschaften entstehen, wodurch der Stoffaustausch untereinander besser funktionieren kann. Durch die dadurch entstehenden Biofilme können Mikroorganismen unter schwierigsten Lebensbedingungen überleben (Würdemann et al., 2016).

4.2. BUK-1

Bei der Probe BUK-1 sind im Dünnschliff (Abbildung 12b) auffallend dunkle Lagen erkennbar. Aufgrund der relativ hohen Porosität dieser Lagen ist es möglich, dass diese mit den begleitenden thermalen Fluiden gefüllt sind. Die über den gesamten Bereich variierende Mikroporosität (Abbildung 12b,d) könnte auf eine Schwankung der Calcit-Übersättigung zurückzuführen sein. Je höher die Calcitübersättigung ist, umso schneller kommt es zur Ausfällung und das Kristallwachstum findet umso schneller statt. Durch schnelles Kristallwachstum kommt es zur Ausbildung von inter- und intrakristalliner Porosität. Nach Jones (2017) ändert sich die Morphologie von Calcitkristallen mit dem Sättigungsindex, der Temperatur und der Lösungszusammensetzung. Der Übersättigungsgrad ist hierbei der treibende Faktor, ob und in welcher Form sich einzelne Kristalle oder Polykristallite bilden. Die wellenartige Struktur, die in Abbildung 12e über der rötlich-braunen Lage zu erkennen ist, lässt auf Turbulenzen im Förderstrom rückschließen. Durch das Auftreten von Turbulenzen innerhalb verschiedener Bauteile einer Geothermieanlage wird das Kristallwachstum, also die Präzipitationsrate, begünstigt, da es dadurch zur verstärkten Entgasung von CO₂ und eventuell auch zur Dampfabscheidung (Evaporation) aus dem Thermalwasser kommt (Boch et al., 2017a). Es lässt sich auch nicht ausschließen, dass Biofilme an der Bildung der gewellten Strukturen beteiligt gewesen sind, d.h. die Wachstumsoberfläche des Scales maßgeblich mitgeprägt haben.

In Abbildung 12f ist ein auffallend dünnes Filament zu erkennen, das wahrscheinlich eine extrazelluläre polymere Substanz (EPS) darstellt. EPS in Biofilmen bilden häufig Kristallisationspunkte für Kristallite und somit für die (weitere) Ausbildung mineralischer Scales. Durch die Bildung von EPS und Mineralen kann es sodann zu einer Verringerung von Leitungsquerschnitten, verstärkte Korrosion an Pumpen und

Leitungen und bei der Reinjektion mitunter auch zu Ausfällungen im Reservoir kommen (Würdemann et al., 2016). Die Epifluoreszenzmikroskopie nach Behandlung der Scaleprobe mit organik-sensitiven Tracern liefert einen eindeutigen Hinweis, dass Mikroorganismen weit verbreitet in dieser Probe vorkommen (Abbildung 29b). Das Wasser aus dieser Bohrung ist vom Na-HCO₃-Cl Typ. Das bedeutet, dass sich mehr als 25 % meq/l Natrium, Hydrogenkarbonat und Chlorid gelöst im Wasser befinden und somit namensgebend sind. Die Probe ist annähernd 10 Jahre lang gewachsen und die Temperatur des Wassers ist im Vergleich zu anderen Proben relativ gering. Sie liegt bei 53 °C. Der pH-Wert liegt bei relativ niedrigen 6,7. Da der pH-Wert nahe am Bohrlochkopf gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass der pH-Wert im Aquifer noch niedriger ist, denn durch die Entgasung von CO₂ steigt auch der pH-Wert an. Entgasung von CO₂ findet dann statt, wenn der pCO₂ des Thermalwassers größer ist als der pCO₂ der Atmosphäre. Die CO₂-Entgasung fördert auch die Ausfällung von Karbonat, sobald das Thermalwasser in Kontakt mit der Atmosphäre kommt. Damit es nicht schon im Aquifer zu einer Karbonatausfällung kommt, ist das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht von Bedeutung. Entscheidend dafür sind der pH-Wert und der pCO₂, welche sich indirekt proportional zueinander verhalten (je höher der pCO₂ umso niedriger der pH-Wert; Wisotzky, 2011).

Das Thermalwasser weist eine hohe Konzentration an Sulfat (154 mg/l) auf. Aufgrund dieser relativ hohen Werte liegt die Vermutung nahe, dass es durch Schwefel oxidierende Bakterien (SOB) in Verbindung mit den EPS zu einem Einfluss auf die Scalebildung beziehungsweise auch die Korrosion innerhalb der Geothermianlage kommt. Die hohen Magnesiumwerte (58 mg/l) lassen sich damit erklären, dass der Aquifer hauptsächlich von devonischem Dolomit aufgebaut wird. Die sehr hohen Natrium- (1543 mg/l) und Kaliumwerte (255 mg/l) deuten darauf hin, dass das Thermalwasser im Wesentlichen aus alten Formationswässern besteht und keinen oder nur einen geringen meteorischen Wasseranteil aufweist. Die hohen Fluorid- (3,3 mg/l) und Chloridwerte (862 mg/l) sind ein möglicher Hinweis auf Evaporite im Aquifer bzw. auf den Einschluss alten Meerwassers während der Sedimentation im ursprünglich marinen Bereich, welches nun als saline und mobilisierbare Porenlösung im Aquifergestein vorliegt. Ein hoher Chloridgehalt ist auch ein wichtiges Kriterium für ein erhöhtes Korrosionspotential des Wassers. Bei

den in Abbildung 12c,e erkennbaren rötlich-bräunlichen Lagen dürfte es sich um eisenhaltige und detritisch eingeschwemmte Partikellagen handeln, die womöglich während eines längeren Stillstands der Anlage entstanden sind. Dabei kann es sich um partikuläre Abplatzungen von korrodierten oxidisch/hydroxidischen Eisenmineralen (z.B. Goethit, Ferrihydrit, Lepidokrokit) handeln, die durch H₂S-induzierte Korrosion innerhalb des Bohrloches oder anderer Anlagenteile vor der Scaleablagerung entstanden sind. Diese oxidisch/hydroxidischen Produkte können aus tiefer gelegenen Bereichen des Stahlrohres stammen (unterhalb der Pumpe), die bereits stärker korrodiert sind. Mitunter wurden auch sulfidische Minerale (meist von Eisen, Zink und Kupfer dominierte Minerale) zu einem späteren Zeitpunkt in oxihydroxische Minerale, die typischen Korrosionsphasen bei oxidierenden Bedingungen, umgewandelt. Diese Eisenphasen, wie Goethit und Ferrihydrit, weisen einen niedrigen Kristallisationsgrad mit einer hohen spezifischen Oberfläche auf und rekristallisieren nach einer gewissen Zeit in Minerale mit einem höheren Kristallisationsgrad, wie Magnetit (Fe₃O₄) und Hämatit (Fe₂O₃) (Boch et al., 2016). Eine andere Möglichkeit ist, dass diese oxidisch/hydroxidischen Produkte aus weiter oben liegenden Bereichen des Bohrlochs stammen, die aufgrund der Mobilisation von Scalebruchstücken freiliegende korrodierte Bereiche aufweisen. Durch die Mobilisation von Schwermetallen aus dem Aquifer oder dem unlegierten Stahl, zum Beispiel als Cl⁻ und HS⁻-Aquokomplexe können die sulfidischen Produkte auch aus dem anoxischen (reduzierenden) Aquifer mobilisiert werden (Boch et al., 2017b). Die beobachteten bündelig-büscheligen Kristallstrukturen sind ein Indiz für die Anwesenheit von in Biofilmen versammelten Mikroorganismen. Dass es sich bei diesen Kristallstrukturen um Aragonit handelt, kann ausgeschlossen werden, da dieser weder bei Untersuchungen vorheriger Arbeiten (XRD-Analyse in Almer (2018)) noch bei der in dieser Arbeit durchgeführten Licht- und Rasterelektronenmikroskopie nachgewiesen werden konnte. Da bei dieser Probe ein Kunststoffrohr für den Thermalwassertransport verwendet wurde, ist dieses Scale besonders sauber (schneeweiße Färbung) bezüglich färbender Kontamination. Wie bereits anfangs erwähnt sind unter dem Lichtmikroskop vor allem Lagen mit hoher Porosität erkennbar. Durch die von Almer (2018) durchgeführte Untersuchung dieser Probe mittels Elektronenstrahlmikrosonde und der dadurch entstandenen

Elementverteilungsbilder ist ersichtlich, dass in diesen porösen Bereichen der Calciumgehalt abnimmt. Eine Erklärung hierfür ist, dass diese porösen Bereiche mit begleitendem thermalem Fluid gefüllt sind, und sich Calcium somit nicht in hohen Konzentrationen ablagern konnte.

Hinsichtlich anorganischer Karbonatpräzipitation lassen sich zwei unterschiedliche Nukleationsmechanismen unterscheiden (Bramson et al., 1995; Boch et al., 2016): „Wall Crystallisation“, also eine Ausfällung direkt am Substrat oder „Suspended Particulate Crystallisation“, die spontane partikuläre Nukleation direkt in der Lösung. Der Hauptunterschied dieser beiden Mechanismen besteht darin, dass „Wall Crystallisation“ kompaktere Lagen bildet. „Wall Crystallisation“ benötigt für die Nukleation und weiteres Kristallwachstum ein Substrat, wie zum Beispiel die Oberfläche von Rohren unterschiedlichen Materials. Solche Kristalle präzipitieren für gewöhnlich als kolumnar-kompetitiv wachsende Kristalle (Boch et al., 2016). Im Gegensatz dazu kommt es bei „Suspended Particulate Crystallisation“ zur spontanen Nukleation von mikritischen Karbonatkristallen innerhalb des Thermalwasserstromes und anschließend zur Anhäufung, Kompaktion und Zementation an der bereits vorhandenen Scaleoberfläche (Bramson et al., 1995; Boch et al., 2016). Bei den untersuchten Proben kommt vorwiegend „Wall Crystallisation“ vor.

4.3. SZE-2

In dieser Probe ist im Rasterelektronenmikroskop deutlich organisches Material erkennbar. Hierbei handelt es sich um pilzähnliche Filamente, die in situ gewachsen sind, da sich an den Filamenten bereits wieder Calcitkristalle bilden. Die für Pilze typischen Sporen sind in Abbildung 21a-c ersichtlich. Solche Überwachungen mit Calcit ist bei einer nachträglichen Kontamination, zum Beispiel bei der Probenpräparation, nicht möglich. Diese Probe ist über einen Zeitraum von etwa 40 Jahren gewachsen und weist eine Dicke von 48 mm auf. Die gelegentlich vorkommenden mikrokristallinen Calcitlagen zeigen, dass es wahrscheinlich mehrmals zu Stillständen in der Anlage gekommen ist. Aufgrund dieser Stillstände kommt es zu keinem Wasserfluss und zu keinen Turbulenzen und somit zum verringerten Entgasen von CO₂. Dadurch findet die Ausfällung von Karbonat bedeutend langsamer statt und die Kristalle wachsen langsamer. Mikritische Lagen

können auch aus stark übersättigten Thermalwässern durch spontane partikuläre Nukleation in Suspension („Suspended Particulate Crystallisation“) entstehen. Wie bereits bei der vorherigen Probe erwähnt, fallen dadurch direkt aus dem Thermalwasser kleine Karbonatkristalle aus, die danach an die bereits vorhandene Scaleoberfläche angeschwemmt, kompaktiert und zementiert (mit teilweiser Rekristallisation) werden (Bramson et al., 1995; Boch et al., 2016). Da trotz der stark ausgeprägten Scalebildung ein negativer Sättigungsindex für Calcit und Aragonit vorliegt ($SI_{\text{Calcit}}: -0,3$; $SI_{\text{Aragonit}}: -0,4$; Almer, 2018), dürfte die spontane partikuläre Nukleation nicht für die Bildung von Mikrit verantwortlich sein. Eine plausiblere Lösung ist, dass Biofilme eine Rolle bei der Bildung von mikritischen Calcit haben. Biofilme können aktiv oder passiv an der Bildung von karbonatischen Scales beteiligt sein. Solche Vorgänge wurden bereits bei mikrobiellen Gemeinschaften an Thermalquellen und Travertinen nachgewiesen (Boch et al., 2016 und Referenzen darin). Hierbei können aus den Kristalliten größere kompetitiv-kolumnare Kristalle durch Rekristallisation entstehen (Boch et al., 2016). Nach Frisia (2015) bezeichnet man mikrokristallinen Calcit als mikritisch. Solche mikritischen Lagen bilden meist weniger verfestigte Strukturen und sind für eine mögliche Bruchbildung im Mineralverband besonders anfällig. Mikrokristalline Kristalle werden durchaus auch bei niedrigen Calcitübersättigungen (Sättigungsindex zwischen 0,1 und 0,35) gebildet. Diese Werte wurden jedoch bei Speläothemen nachgewiesen (Frisia, 2015). Laut Almer (2018) wurde für das Thermalwasser der Probe SZE-2 ein Sättigungsindex für Calcit von -0,3 berechnet. Da dies einer Untersättigung an Calcit entspricht, ist es nicht wahrscheinlich, dass der Mikrit dadurch entstanden ist. Die Bildung von Mikrit in Speläothemen wurde weiters auch in Zusammenhang mit mikrobieller Aktivität beobachtet (Frisia, 2015; Alonso-Zara & Wright, 2010). Somit ist die oben erwähnte Bildung von mikritischen Calcit durch Biofilme durchaus plausibel. In Abbildung 15a ist der Übergang von mehr zufällig orientiertem, mikrokristallinem Calcit zu kompetitiv gewachsenen und daher streng orientiertem, kolumnarem Calcit zu erkennen. Kolumnare Kristalle entstehen also, wie schon Kapitel 4.1 erwähnt, durch im Wettbewerb zueinander wachsende Einzelkristalle. Da diese Kristalle relativ schnell entlang ihrer kristallographischen c-Achse wachsen, entsteht häufig eine ausgeprägte interkristalline Porosität zwischen den einzelnen Kristallen, d.h. an den

jeweiligen Kristallrändern. Die in dieser Probe in einigen Bereichen erkennbaren Strukturen (Abbildung 21) sind jenen mineralischen Ausfällungen der Shuzhishi Thermalquelle in China sehr ähnlich (Jones & Peng, 2012). Auch die in der Thermalquelle Gongxiaoshe vorkommenden Si-Mg- und Si-Fe- Präzipitate zeigen Ähnlichkeiten mit den in dieser Probe beobachteten Strukturen (Jones & Peng, 2014).

Die in der Scaleprobe deutlich vorhandene Lagenbildung kann mehrere chemisch-sedimentäre Ursachen haben. Lagenbildung kann bei wechselnden Stillständen und Wiederinbetriebnahmen der Anlage entstehen, da sich durch die verändernden chemischen Bedingungen und durch die Karbonatpräzipitation, Einlagerungen unterschiedlicher Elemente, die unter anderem für die Färbung verantwortlich sind, ergeben. Eine andere Möglichkeit ist, dass sich die physikochemischen Parameter, wie CO₂-Entgasung, unterschiedliche Sättigungszustände, Oberflächenbeschaffenheit des Substrates, mikrobielle Faktoren (variable Besiedelung der Rohr- bzw. Scaleoberfläche) oder die Strömungsdynamik im Transportrohr, in der Anlage verändert haben. Die unterschiedliche Färbung der Bänder und Lagen kann durch die Verschleppung von sulfidischen Eisenphasen (FeS – Pyrrhotin), CuFeS₂ (Chalcopyrit), ZnS (Sphalerit)) entstanden sein. Die im Thermalwasser dieser Probe gemessenen erhöhten Natrium- (351 mg/l) und Kaliumwerte (11 mg/l) deuten darauf hin, dass tiefe Formationswässer im Aquifer eine Rolle hinsichtlich der Herkunft der Scaleablagerung spielen. Der Fluorwert von 2,2 mg/l zeigt wiederum die mögliche Anwesenheit von Evaporiten im Untergrund an. Die Ergebnisse der Epifluoreszenzmikroskopie nach Anfärben des Scalematerials mit organik-sensitiven Tracern geben keinen eindeutigen Hinweis darauf, dass sich Mikroorganismen in der Probe befinden. Die Probe zeigt auch vor dem Anfärben mit dem Tracer keinerlei Fluoreszenz. Möglicherweise gibt es bei dieser Tracer-Methode Einschränkungen in der Analytik, da in der Rasterelektronenmikroskopie eindeutige Belege für die Aktivität von Mikroorganismen gefunden wurden (Abbildung 21). In der Epifluoreszenzmikroskopie ist die Intensitätszunahme nach der Behandlung mit dem Farbtracer entscheidend, damit die Anwesenheit von Mikroorganismen bestätigt werden kann, was bei dieser Probe nicht der Fall war. Eine andere und sehr wahrscheinliche Erklärung warum in der Epifluoreszenzmikroskopie kein Hinweis auf

mikrobielle Aktivität gefunden wurde ist, dass die verwendeten Tracer SYTO9 und PI (propidium iodide) Bestandteile des „LIVE/DEAD BacLight bacterial viability kit (Molecular Probes)“ ist (Grenng et al., 2017). Diese Tracer sind nur bei Bakterienzellen kompatibel und funktionieren somit nicht bei Pilzen oder pilzähnlichen Strukturen (www.thermofischer.com). Bei den in dieser Probe erkennbaren organischen Strukturen handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um Pilze, da sie die für Pilze typischen Merkmale, nämlich kugelige Sporen an länglichen Stängeln (Abbildung 21), besitzen.

4.4. SZI-1

Das Besondere an dieser Probe ist, dass sie 45 Jahre lang gewachsen ist. Die rot-braun gefärbten und eisenreichen Lagen in dieser Probe sind zumindest teilweise durch mikrobielle Aktivität entstanden, da in der Rasterelektronenmikroskopie Hinweise auf Mikroben in diesen Lagen sichtbar sind (Abbildung 15b). Die rote Färbung entsteht durch typische Eisen(hydr)oxide aufgrund der metabolischen Tätigkeit von eisenoxidierenden Bakterien oder durch saisonale Betriebsänderungen (Sommer- vs. Winterbadebetrieb und Thermalwasserförderung im Wellnessbad Szechényi), welche korrosive Prozesse an Stahlkomponenten begünstigen. Letzteres könnte auch ein Grund für die ausgeprägte und regelmäßige Lagenbildung im Allgemeinen sein, bedingt durch die Korrosion von Stahl, die zum Beispiel in den Transportrohren des Thermalwassers und im Heizsystem der Badeanstalt bei Stillstand der Anlage im Sommer und durch Wiederinbetriebnahme in der kalten Jahreszeit auftritt (vgl. Boch et al., 2017a). Bei dieser Probe besteht die basale Eisenlage aus Eisensulfiden (Pyrit, Pyrrhotin). Diese Lage ist vermutlich durch H₂S-induzierte Korrosion des Stahls entstanden, die ohne die Anwesenheit von Sauerstoff abläuft (Almer, 2018; Bai et al., 2014). In einer anderen eisenreichen Lage, bei der es sich vor allem um Goethit handelt, wurden EPS entdeckt. Das ist ein Hinweis darauf, dass Eisen oxidierende bzw. reduzierende Bakterien, mitunter vergesellschaftet mit sulfatreduzierenden Bakterien, einen Einfluss auf die Korrosion beziehungsweise die Scalebildung in dieser Geothermieanlage haben, vor allem, wenn EPS in sulfidischen Produkten im Scale vorkommen. In dieser Probe ist auch zu erkennen, dass der Aragonitgehalt vom äußeren Bereich zum inneren Bereich, sprich

vom Stahlrohr zum Rohrinernen, zunimmt. Aragonit bildet sich tendenziell bei höheren Temperaturen und höheren CaCO_3 -Übersättigungen als Calcit, ist aber thermodynamisch und auch mechanisch weniger stabil als Calcit und rekristallisiert nach einer gewissen Zeit zu Calcit. Besonders erwähnenswert ist, wie gesagt, dass diese Probe 45 Jahre lang gewachsen ist und dass es über den ganzen Zeitraum und sogar noch länger zurück mehr oder weniger kontinuierlich gemessene begleitende Wasserdaten gibt. Somit kann im Prinzip ein Rückschluss von der Wasserchemie auf die Scalebildung versucht werden. Das Wasser aus dieser Bohrung ist vom relativ komplexen Ca-Na- HCO_3 -Cl- SO_4 Typ. Bei der Wassertemperatur zeigen sich über den Messzeitraum (1938 – 2013) deutliche Unterschiede (Tabelle 3). Zu Beginn der Messungen betrug die Wassertemperatur im Mittel 76 °C, danach betrug sie etwa 77 °C. Im Jahr 1981 betrug die Temperatur nur mehr 69 °C. Nach diesem Tiefstand blieb die Temperatur 4 Jahre lang um 70 °C, bis sie wieder auf 76 °C anstieg. Am 14.03.1996 erreichte die Temperatur laut Aufzeichnungen einen Höchstwert von 79,9 °C. Bis zum Ende der verfügbaren Datenreihe im Dezember 2013 bewegte sich die Temperatur im Bereich zwischen 75 und 77 °C. Da es keine genauen Angaben gibt, an welcher Stelle das Wasser beprobt wurde, lassen sich auch keine Aussagen dazu machen, warum es so starke Temperaturschwankungen gibt. Es kann aber davon ausgegangen werden, dass die Temperatur nahe am Bohrlochkopf gemessen wurde, also Auslauftemperaturen wiedergibt. Da diese Probe 45 Jahre lang, von 1967-2012, in einem horizontalen Stahlrohr (Pipeline) präzipitiert wurde, sind nur die Wasserdaten, die in diesem Zeitraum dokumentiert sind, für diese Studie von Bedeutung. Auffallend ist, dass sich die druckabhängige Wasserstandshöhe in der Bohrung, die auf adriatisches Meeresniveau bezogen angegeben wird, um ungefähr drei Meter ändert (118,1 m und 121,7m). Da diese Bohrung artesisch ausläuft, bedeutet dies eine Druckänderung von 0,3 bar. Eine mögliche Erklärung für diese Druckänderung ist der Einfluss von Hoch- und Niedrigwasser der nahe gelegenen Donau. Bei Hochwasser infiltriert die Donau mehr Wasser in den Aquifer und dadurch kommt es zum Anstieg des Grundwasserspiegels bzw. der hydraulischen Druckverhältnisse. Die hohen Magnesiumwerte (bis zu 63 mg/l) sind ein Hinweis darauf, dass hier auch bevorzugt Aragonit gebildet werden kann. Für die Bildung von Aragonit ist neben den oben genannten Parametern auch das Mg/Ca-Verhältnis

häufig von entscheidender Bedeutung. Beim Mg/Ca-Verhältnis spielt insbesondere der absolute Mg^{2+} -Gehalt eine Rolle. Da Aragonit aufgrund seiner Kristallstruktur kein bzw. kaum Magnesium in sein Kristallgitter einbauen kann, ist er im Vergleich zu Calcit bezüglich Präzipitation im Vorteil, da Calcit Magnesium in einem bestimmten Verhältnis einbauen muss. Daher kann Aragonit kinetisch betrachtet schneller wachsen als Calcit (Füchtbauer, 1988). Auch von Bedeutung ist die Temperatur bei der Kristallisation. Aragonit bildet sich bevorzugt bei höheren Temperaturen als Calcit, was bei den hohen Temperaturen der Thermalwasserbohrung nicht außer Acht zu lassen ist. Da hauptsächlich Calcium in Calcit und Aragonit eingebaut wird, kann es dazu kommen, dass sich das Mg/Ca-Verhältnis zu größeren Werten verändern kann, da durch Scaling über einen großen räumlichen Bereich der Ca-Gehalt im Wasser immer weniger wird („Prior $CaCO_3$ Precipitation“). Dadurch ist es möglich, dass zuerst Calcit gebildet wird und danach in weiterführenden Bereichen der Anlage, bei bereits größerem Mg/Ca-Verhältnis Aragonit (Treble et al., 2015). Da Aragonit in einzelnen Calcitlagen verstreut vorkommt, ist es durchaus möglich, dass dieser Aragonit eingeschwemmt wurde. Eine weitere und für diesen Fall zutreffende Möglichkeit für diesen Aragonit ist die spontane partikuläre Nukleation. Hierbei bilden sich aufgrund der zumindest teilweisen hohen Übersättigung spontan mikritische Aragonit- oder Calcitkristalle im Thermalwasser und lagern sich dann an die bereits bestehende Scaleoberfläche an (Boch et al., 2016; vgl. BUK-1 und SZE-2). Die hohen Magnesiumwerte (zwischen 22 mg/l und 63 mg/l) können daher kommen, dass der Aquifer, aus dem das Thermalwasser gefördert wird, im Dachsteinkalk liegt. Neben Kalkstein kommt in dieser Formation auch Dolomit vor, der große Mengen an Magnesium enthält und bei Auflösung mobilisieren kann. Durch Lösung im Aquifer gelangt das Magnesium also ins Thermalwasser. Die hohen Natrium- und Kaliumwerte (bis zu 265 mg/l), Fluoridwerte (bis zu 3 mg/l) und Chloridwerte (bis zu 400 mg/l) deuten darauf hin, dass sich im Aquifer auch wesentliche Anteile an Formationswässern befinden, oder aber, dass sich Evaporite im Kontakt mit dem Aquifer auflösen und dadurch die hohen Konzentrationen an Natrium, Kalium, Chlorid und Fluorid ins Wasser gelangen. Der hohe Sulfatgehalt von bis zu 297 mg/l deutet auf Schwefel oxidierende Bakterien hin. Dies wurde auch bereits für die Proben SGD-5 und FAS-2

vermutet. Eine weitere Erklärung für den hohen Sulfatgehalt ist, dass es sich bei den im Aquifer vorhandenen Evaporiten zumindest teilweise um Gips und Anhydrit handeln kann. Da diese Sulfatminerale eine hohe Löslichkeit aufweisen, ist es durchaus möglich, dass der hohe Sulfatgehalt durch die Lösung von Gips und Anhydrit im Aquifer zustande kommt. Die Löslichkeit von Silikatphasen hängt stark von der Temperatur ab, d.h. eine höhere Löslichkeit geht mit einer höheren Temperatur einher (prograde Löslichkeit). Wenn das Thermalwasser abkühlt kommt es folglich vermehrt zur Ausfällung von Silikaten bzw. Si-hältigen Oxiden, wie amorphe Kieselsäure, Chalzedon oder Quarz. Die Möglichkeit einer Ausfällung ist hier gegeben, da die H_2SiO_3 -Werte im Wasser relativ hoch sind (bis zu 72,8 mg/l). Des Weiteren sind hohe Chloridgehalte ein Indikator dafür, dass das Wasser ein hohes Korrosionspotential hat. Da auch der HCO_3 -Gehalt mitunter stark schwankt, kann angenommen werden, dass es zur vermehrten Ausfällung von Karbonat aus der Lösung kommt, wenn der HCO_3 -Gehalt abnimmt. Die Probe SZI-1 wurde aus einem zum Thermalbad führenden Transportrohr, welches aus einem Speichertank für Thermalwasser führt, entnommen. In diesem Tank, der auch als Gasabscheider (Stripper) fungiert, kommt es durch die unterschiedlichen Entnahmemengen und Füllstände zu einer Redoxzonierung vom Boden des Tanks der Wandung entlang. Im phreatischen Bereich des Tanks bildet sich hauptsächlich Magnesiumcalcit. Des Weiteren lassen sich im Tank auch Gipsablagerungen erkennen (Virág et al., 2013). In den oberen Bereichen des Tanks, welche die vadose Zone repräsentieren, bilden sich verschiedenfarbige Eisen- und Manganoxide. Diese entstehen dadurch, dass sich zweiwertiges Eisen und Mangan unter reduzierenden Bedingungen (wie im Aquifer) im Thermalwasser in Lösung befinden, durch den Kontakt mit atmosphärischem Sauerstoff bzw. mitunter auch durch mikrobielle Redoxreaktionen oxidieren und ausfallen (Virág et al., 2013). Das freie CO_2 weist hohe Werte auf (bis zu 548 mg/l) und begünstigt außerdem, dass es schnell zur Ausfällung von Karbonat kommen kann, da die rasche Entgasung von CO_2 die Karbonatausfällung beschleunigt (Wisotzky 2011). Laut Almer (2018) wurde für das Thermalwasser der Probe SZI-1 ein Sättigungsindex für Calcit von nur 0,1 berechnet. Der niedrige Sättigungsindex und somit die langsame Fällungsrate von SZI-1 sind der Grund, dass

die Probe 45 Jahre lang gewachsen ist, ohne eine dementsprechend große Ablagerungsdicke zu entwickeln (75 mm) und bevor sie entfernt wurde.

	Schüttung (l/m)	Temperatur (°C)	Wasserstand (m.ü.A)	pH	Ca (mg/l)	Mg (mg/l)	Na+K (mg/l)	Fe (mg/l)	HCO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)	Cl (mg/l)	F (mg/l)	H ₂ SiO ₃ (mg/l)
Minimum	450	68	118,1	5,9	118	22	124,7	0	415	110	156	1,2	10,4
Maximum	4850	79,9	121,7	7,6	181	63	265,4	0,8	634	297	400	3,0	72,8
Mittelwert	3054	76	121,2	6,6	152	38	193,3	0,1	554	215	207	2,5	31,8

Tabelle 3: Minimum-, Maximum- und Mittelwerte für ausgewählte physikalische und chemische Parameter aus der Wasserdatenbank aus dem Thermalbad in Szechenyi.

4.5. GYR-1

Diese Probe ist sehr schnell, innerhalb von nur einer Woche, präzipitiert worden und weist somit eine hohe Wachstumsrate auf. Sie besteht hauptsächlich aus Aragonit und, sehr untergeordnet, aus Calcit. Aragonit wächst bevorzugt bei hohen Temperaturen und hoher Übersättigung an CaCO_3 . Die Auslauftemperatur des Wassers beträgt bei dieser Bohrung 105 °C. Aragonit ist thermodynamisch weniger stabil als Calcit und wandelt sich nach einiger Zeit in Calcit um (siehe auch SZI-1). Da es von dieser Bohrung hinsichtlich Hydrochemie und Betriebsparameter keine weiteren Daten gibt, ist eine Interpretation der erhobenen Daten schwierig. Der Schwefelgehalt ist mit 4983 ppm annähernd gleich hoch wie bei SZI-1. Dieser hohe Gehalt lässt sich durch Schwefel oxidierende Bakterien in der Anlage erklären. Da die Probe GYR-1 ebenso wie SZI-1, BUK-1 und BUK-2 in einem Dolomitaquifer liegt, liegt der Schluss nahe, dass das Wasser hohe Natrium- und Kalium-, Fluorid- und Chloridwerte aufweist, die darauf schließen lassen, dass sich das Thermalwasser hauptsächlich aus alten Formationswässern zusammensetzt und keinen oder nur einen geringen Anteil an meteorischem Wasser aufweist, oder aber, dass sich Evaporite im Aquifer befinden bzw. altes Meerwasser, welches während der Sedimentation im marinen Bereich eingeschlossen wurde und nun als saline Porenlösung im Aquifergestein vorliegt. Die besonders auffallende Härte dieser Probe lässt sich möglicherweise darauf zurückführen, dass das Scale besonders dicht und ohne makroskopisch erkennbare Porosität präzipitiert ist. Aragonit wächst im Vergleich zu Calcit dichter und weist auch eine größere Dichte auf (Aragonit: $2,95 \text{ g/cm}^3$; Calcit: $2,7 \text{ g/cm}^3$) (Okrusch & Matthes, 2014). Die höhere Dichte ergibt sich aufgrund der dichteren Packung in der Aragonitstruktur. Deswegen ist diese Probe im Vergleich zu allen anderen deutlich kompakter. Der Aragonit dürfte sich aufgrund einer vorherrschenden hohen Calcitübersättigung in Zusammenhang mit erhöhter Entgasung, geringerer Wasserförderung und somit reduzierter Fluss- und Temperaturschwankungen gebildet haben (Boch et al., 2016).

Die makroskopisch sichtbaren, dünnen gräulichen Lagen bestehen aus Calcit. Der Calcit hat sich durch Betriebsänderungen der Anlage gebildet. Möglicherweise ist er durch einen Stillstand der Anlage entstanden. Die durch diesen Stillstand erfolgte Senkung der Temperatur begünstigte wahrscheinlich die Ausfällung von Calcit. Wie

bereits oben erwähnt, gibt es von dieser Probe keine Betriebsdaten der Anlage und auch keine Wasseranalyse, weshalb eine genaue Ursachenfindung für die Calcit ausfällung schwierig ist. Der niedrige Magnesiumwert der Feststoffprobe (179 ppm) rührt daher, dass die Probe GYR-1 fast ausschließlich aus Aragonit und nur zu einem sehr geringen Teil aus Calcit besteht. Wie schon bei der Probe SZI-1 ausführlich beschrieben, baut Aragonit fast kein Magnesium in seine Struktur ein. Dementsprechend ist der Magnesiumgehalt in der Feststoffprobe gering, im Thermalwasser sollte er in höheren Konzentrationen vorkommen. Bei dieser Probe sind lichtmikroskopisch besonders scharfe Lagengrenzen gut erkennbar. Eine Erklärung ist, dass ausschließlich „Wall Crystallisation“ stattfindet, es nach jeder Lage zu kleinen Unterbrechungen des Kristallwachstums kommt und dann die Kristallisation wieder von vorne beginnt bzw. sich der Chemismus zwischen den Lagen geringfügig aber visuell bedeutsam verändert. Die Auslauftemperatur bei dieser Bohrung ist mit 105 °C die höchste von allen untersuchten Proben. Mittels Durchlicht- und Auflichtmikroskopie wurden keinerlei Hinweise auf mikrobielle Aktivität nachgewiesen. Die schneeweiße Färbung der Probe zeigt außerdem, dass es wie bei anderen Proben (z.B. SZI-1, BEK-1) zu keiner Einschwemmung oder Bildung von färbenden Bestandteilen (z.B. Eisenoxide oder -hydroxide) gekommen ist. Der Eisenwert ist im Vergleich zu allen anderen Proben mit 138 ppm gering, wodurch sich teilweise auch eine Nicht-Färbung des Scales erklären lässt.

4.6. KAK-1

Bei dieser Probe sind im Lichtmikroskop kolumnares und dendritisches Kristallwachstum erkennbar. Dendritisches Gefüge entsteht meist durch rasches Kristallwachstum aufgrund hoher Übersättigung des Thermalwassers. Es kann aber auch auf die Anwesenheit von Mikroorganismen während der Scalebildung hindeuten. Ähnliche Strukturen sind bei mikrobiell beeinflusster Travertinbildung erkennbar (Jones & Peng, 2012). Die Bildung der Kristalle kann auch anorganisch durch schnelle CO₂-Entgasung entstanden sein (Jones et al., 2005). Der feinlamierte Bereich, der in Abbildung 14a erkennbar ist, ist sehr schnell gewachsen, da keine Kristallformen beziehungsweise Orientierung der Calcitkristalle erkennbar sind. Das heißt, dass die c-Achsen der Kristalle mehr oder weniger

stochastisch verteilt sind. Eine solche mikrokristalline Lage wird als mikritisch bezeichnet (Frisia, 2015). Da solche Strukturen meist weniger verfestigt sind, kommt an ihnen besonders häufig Bruchbildung im Mineralverband vor. Möglicherweise handelt es sich bei dieser mikritischen Lage um jene, die auch im Rasterelektronenmikroskop erkennbar ist (Abbildung 16a,b). Nach dieser Lage geht das Kristallwachstum wieder in kolumnar gewachsene Calcitkristalle über.

Der pH-Wert des beprobten Wassers beträgt 7,4. Das Wasser ist vom Na-HCO₃ Typ, d.h. das Wasser hat mehr als 25 % meq/l Natrium und HCO₃. Es wurde direkt am Bohrlochkopf beprobt. Die hohen Natrium- (1056 mg/l) und Kaliumwerte (13,8 mg/l) deuten wieder, wie schon in den Proben davor, darauf hin, dass das Thermalwasser größtenteils aus alten Formationswässern besteht und keinen oder nur einen geringen Anteil an meteorischem Wasser aufweist. Die niedrigen Sulfatwerte (31,8 mg/l) deuten darauf hin, dass sich sulfatreduzierende Bakterien in der Anlage befinden. Auch die Chlorwerte (34,1 mg/l) deuten auf ein Wasser mit niedrigem Korrosionspotential hin. Die mit der Mikrosonde aufgenommenen Elementverteilungsbilder zeigen, dass in der Probe nur geringe Mengen an Magnesium und Strontium vorkommen. Dies stimmt nicht mit den Ergebnissen der ICP-OES und RFA überein. In den beiden Analysemethoden wurden nämlich beträchtliche Werte an Magnesium und Strontium gefunden. Auch Eisen und Mangan wurden mit zum Teil doch beträchtlichen Mengen mittels ICP-OES und RFA nachgewiesen (siehe Tabellen 1 und 2 in den Kapiteln 3.5 und 3.6). Möglicherweise liegt das an einer Einschränkung der Messmethode. Von dieser Probe wurden mittels ICP-OES und RFA zwei Messungen aus zwei unterschiedlichen Bereichen durchgeführt. Die erste Messung wurde in einem dunkelgrauen Bereich und die zweite Messung in einem schneeweißen Bereich darüber durchgeführt. Besonders erwähnenswert ist der starke Unterschied hinsichtlich der Schwefelkonzentration. In der dunkelgrauen Lage wurde ein Schwefelgehalt von 1311 ppm gemessen. In der schneeweißen Lage beträgt er lediglich 99 ppm. Auch der Eisengehalt ist in der dunkelgrauen Lage mit 8359 ppm höher als in der schneeweißen Lage (5656 ppm). Die hohen Werte an Eisen und Schwefel in der dunkelgrauen Lage sind für deren Färbung verantwortlich. Graue bis schwarze Färbungen in diesem Scale sind ein Resultat von sulfidischen Mineralen (wie z.B. Pyrit (FeS), Chalkopyrit (CuFeS₂),

Sphalerit (ZnS), Covellin (CuS) oder Nickelmonosulfid (NiS). Auch einen möglichen Einfluss auf die Färbung haben siliziklastische Minerale wie Muskovit, Quarz oder Feldspat. Dies ist in dieser Probe möglich, da durch eine XRD-Analyse von Almer (2018) Muskovit und Quarz nachgewiesen wurden. Eine dritte Möglichkeit für die graue bis schwarze Färbung des Scales ist ein hoher Anteil an Kohlenwasserstoffen im Thermalwasser, da viele Thermalwasser-bohrungen ursprünglich als Ölbohrungen abgeteuft wurden (Boch et al., 2016). Dies ist für diese Probe jedoch unwahrscheinlich, da sie doch zu ungefähr zwei Drittel aus schneeweißen Bereichen besteht. Das Besondere an dieser Probe, das sie deutlich von allen anderen untersuchten Proben unterscheidet, ist ihre Morphologie. Diese erinnert an ein Schlüsselloch. Diese Form ist dadurch entstanden, dass das Rohr horizontal gelegen ist und nicht vollständig mit Wasser gefüllt war. Außerdem weist die Probe eine unterschiedliche Dicke von 60 bzw. 9 mm auf. Aufgrund des hohen Gasgehaltes des Wassers kam es zur Trennung der beiden Phasen in diesem Rohr und somit zu einem Zweiphasen-Fluidstrom. Unten fließt das Wasser, an der Rohr-Oberseite strömt aufgrund der geringeren Dichte das Gas. Dadurch kommt es auch zur Karbonatpräzipitation in der Wasserphase und zur Ausbildung der vorhin erwähnten Schlüssellochform.

Da der pH-Wert mit 7,4 im leicht basischen Bereich liegt und das Wasser einen hohen Gasgehalt (hoher CO₂-Partialdruck) aufweist, dürfte der pH-Wert im Aquifer deutlich niedriger sein. Wie bereits bei den vorherigen Proben (BUK-1) erwähnt, ist der pCO₂ umgekehrt proportional zum pH-Wert (vgl. Wisotzky, 2011). Ein hoher CO₂-Partialdruck begünstigt auch die Ausfällung von Karbonat, sobald das Thermalwasser in Kontakt mit der Atmosphäre kommt, oder, wie in diesem Fall, sich die Gasphase von der Flüssigphase trennt und es dadurch auch zu einer Abnahme des CO₂-Partialdruckes im Wasser kommt. Anhand der bei dieser Probe durchgeführten Analyse mit der Mikrosonde und der dadurch angefertigten Elementverteilungsbilder wurde versucht zu zeigen ob sich Unterschiede hinsichtlich der Elementkonzentrationen bei eng liegender Lamination ergeben. Wie in Abbildung 26 ersichtlich, bleibt die Konzentration von Calcium überall gleich. Bei Eisen nimmt sie im rechten oberen Bildrand zu und bei Magnesium und Strontium ab. Somit zeigt sich, wie auch schon zuvor bemerkt, dass in den dunklen Lagen Eisen

in einer höheren Konzentration vorkommt, als in den hellen bzw. schneeweißen Bereichen. In dieser Probe wurden des Weiteren weder in der Licht- noch Rasterelektronenmikroskopie eindeutige Hinweise auf mikrobielle Aktivität gefunden. Auch die durchgeführte Analyse mit dem Epifluoreszenzmikroskop bracht keinen Hinweis auf die Anwesenheit von Mikroorganismen.

4.7. BUK-2

Bei dieser Probe wurden nur grundlegende chemische Analysen, jedoch keine bildgebenden Verfahren durchgeführt. Der hohe Schwefelgehalt (5467 ppm) weist darauf hin, dass Schwefel in größeren Mengen im Thermalwasser vorhanden ist und teils in das Scalingmaterial eingebaut wurde. Diese Probe stammt aus derselben Bohrung wie BUK-1. Die Wassertemperatur dieser Probe beträgt 45 °C und der pH-Wert 6,6. Da BUK-2 aus derselben Bohrung stammt wie BUK-1, ist anzunehmen, dass der pH-Wert aufgrund des hohen CO₂-Partialdruckes im Aquifer niedriger ist, als der am Bohrlochkopf gemessene Wert. Wenn der pCO₂ des Thermalwassers größer ist als jener der Atmosphäre, kommt es zur Entgasung von CO₂ aus dem Thermalwasser, sobald dieses in Kontakt mit der Atmosphäre tritt. Wenn der pCO₂ abnimmt, kommt es zu einer Zunahme des pH-Wertes. Diese beiden Parameter sind von entscheidender Bedeutung für das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht (Wisotzky, 2011). Das Wasser ist, wie BUK-1, ein Na-HCO₃-Cl Typ. Das heißt, die Probe enthält mehr als 25 % meq/l Natrium, Hydrogenkarbonat und Chlorid. Die Probe BUK-2 ist hinsichtlich der Wasserchemie ähnlich zur Probe BUK-1. So zeigt sich auch hier, dass aufgrund der Natrium- und Kaliumwerte (1586 mg/l bzw. 261 mg/l) hauptsächlich alte Formationswässer mit keinem beziehungsweise einem geringen meteorischen Wasseranteil im Aquifer vorherrschen. Da sich die Bohrung von BUK-2 in einem devonischen Dolomitaquifer befindet, ist auch der Magnesiumwert von 59 mg/l nicht überraschend. Der Sulfatwert von 151 mg/l lässt die Vermutung zu, dass sich wie bereits oben (vgl. SZI-1, BUK-1) erwähnt, Schwefel oxidierende Bakterien in der Anlage aufhalten können. Die hohen Chloridwerte von 879 mg/l und Fluoridwerte von 3,6 mg/l sind ein Hinweis auf Evaporite im Aquifer. Der hohe Chlorgehalt ist auch ein wichtiges Kriterium für ein erhöhtes Korrosionspotential des Wassers. Der hohe Sulfatgehalt muss nicht ausschließlich von Bakterien stammen. Da zu den

Evaporiten auch Gips und Anhydrit, also Calciumsulfate gehören, kann das Sulfat durch Lösung von diesen Mineralen in das Thermalwasser gelangen. Bei BUK-2 wurde ebenfalls, wie bei BUK-1, ein Kunststoffrohr für den Thermalwassertransport verwendet. Da an einem Kunststoffrohr keine Korrosion stattfindet und sich somit auch keine Korrosionsprodukte oder Eisenabplatzungen lösen und an der Scaleoberfläche angelagert werden können, erscheint die Probe makroskopisch sauber, d.h. sie zeigt eine schneeweiße Färbung. Da hier keinerlei bildgebende Verfahren durchgeführt wurden lassen sich keine direkten Schlüsse auf die Anwesenheit von Mikroorganismen, wie Bakterien oder Pilze, und deren Mitwirkung an der Karbonatpräzipitation schließen. Da aber BUK-1 aus derselben Bohrung stammt und auch die Entnahme an einer ähnlichen Stelle vorgenommen wurde, lässt sich mit hoher Wahrscheinlichkeit sagen, dass in dieser Probe ebenfalls Mikroorganismen (Bakterien) vorhanden sein können.

4.8. SGD-5

Bei dieser Probe wurde als bildgebendes Verfahren eine Epifluoreszenzmikroskopanalyse durchgeführt. Diese brachte keinen Hinweis auf mikrobielle Aktivität in der Probe. Der hohe Schwefelwert in der Feststoffprobe (1950 ppm) deutet auf sulfidische Minerale (wie z.B. FeS, CuFeS₂ oder ZnS) in der Probe hin. Die niedrigen Chlorid- und Fluoridwerte im Thermalwasser (19,3 mg/l bzw. 0,3 mg/l) geben keinen Hinweis auf Evaporite im Untergrund. Korrosion kann dennoch an der Rohroberfläche stattfinden. Eine korrodierte Oberfläche erleichtert die Ausfällung von Karbonaten. Die durch Korrosion entstandene größere Oberfläche ist ein gutes Substrat für die Bildung von karbonatischem Scalingmaterial. Durch die neue, rauere Oberfläche kommt es zur Ausbildung von Turbulenzen und zur Erhöhung des Strömungswiderstandes, wodurch es zur Verstopfung des Rohres und weiterer Teile der Anlage, wie Wärmetauscher, kommen kann (Boch et al., 2017b). Die hohen Natriumwerte (669 mg/l) deuten, wie auch schon bei den anderen Proben (BEK-1, BUK-1, SZI-1, KAK-1) daraufhin, dass sich der Aquifer zu großen Teilen aus alten Formationswässern und nur aus wenig bis gar keinem meteorischen Wasser zusammensetzt. Der niedrige Magnesiumwert (2,4 mg/l) zeigt, dass sich im Aquifer keine dolomitischen Gesteine befinden. Diese Probe liegt, wie alle anderen Proben

die sich im Südosten Ungarns befinden (FAS-1, FAS-2, SZE-1, SZE-2, SZE-3, BEK-1, KAK-1), in einem siliziklastisch dominierten Aquifer des Ober-Pannons. Laut Boch et al. (2016) erhalten graue bis schwarz gefärbte Scales ihre Farbe meist durch Eintrag verschiedener Sulfidminerale, wie Pyrit (FeS), Chalkopyrit (CuFeS₂), Sphalerit (ZnS), Covellin (CuS) oder Nickelmonosulfid (NiS). Eine zweite Möglichkeit wäre ein Vorhandensein von siliziklastischen Mineralen wie Muskovit, Quarz, Feldspat oder Clinochlor. Dies ist hier durchaus vorstellbar, da in einer durchgeführten XRD-Analyse (Boch, unpubliziert) Quarz nachgewiesen wurde. Auch die dritte Möglichkeit, die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, scheint für diese Probe in Frage zu kommen, da sie als gesamte Probe eine dunkelgraue Färbung aufweist. Kohlenwasserstoff führende Thermalwässer enthalten einen hohen Anteil (45 – 115 mg/l) an organischem Kohlenstoff (TOC) (Boch et al., 2016). Der Grund dafür ist, dass viele Thermalwasserbohrungen ursprünglich als Ölbohrungen abgeteuft wurden. Da außer der Epifluoreszenzmikroskopie, die, wie anfangs schon erwähnt, keinen Hinweis auf bakterielle Aktivität in der Probe geliefert hat, keine bildgebenden Verfahren durchgeführt wurden, kann dennoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich keine anderen Mikroorganismen in der Probe befinden. Die bei der Epifluoreszenzmikroskopie verwendeten Tracer dringen nur in die Zellen von Bakterien und nicht in die Zellen anderer Mikroorganismen (z.B. Pilze wie in der Probe SZE-2) ein.

4.9. SZE-3

Bei dieser Probe sind unterschiedliche Eisen(hydr)oxide, wie z.B. Goethit (FeOOH), für die rötlich-bräunliche Färbung im Übergangsbereich vom Stahlrohr zum Scale verantwortlich. Diese Färbung ist der Korrosion des Thermalwasserrohres, welches aus unlegiertem Stahl besteht, geschuldet. Die bei dieser Probe, neben der Epifluoreszenzmikroskopie, als einzige bildgebende Analyse durchgeführte Mikrosondenmessung und die dadurch angefertigten Elementverteilungsbilder zeigen den Übergang vom Stahlrohr hin zum Scale. Dabei ist ersichtlich, dass die Eisenkonzentration am Stahlrohr am höchsten ist und danach sukzessive weniger wird. Weiters zeigt sich, dass die Konzentration an Karbonatphasen mit der Entfernung vom Rohr zunimmt. Des Weiteren ist zu erwähnen, dass in jenen

Bereichen in denen die Eisenkonzentration abnimmt, die Mangankonzentration zunimmt. Dies ist durchaus schlüssig, da Mangan einen niedrigeren Ionenradius als Eisen aufweist und somit leichter in Verbindungen (Karbonatphasen) eingebaut werden kann als Eisen. In dieser Probe wurde kein Hinweis auf Aktivität von Mikroorganismen gefunden. Da diese Probe aus demselben Aquifer stammt wie SZE-2, ist es durchaus möglich, dass hier, wie in SZE-2, pilzähnliche Strukturen vorkommen. Da die für die Epifluoreszenzmikroskopie verwendeten Tracer nur in die Zellen von Bakterien eindringen, ist es nicht auszuschließen, dass auch die Probe SZE-3 Mikroorganismen enthält. Auch bei dieser Probe (SZE-3) ist petrographisch ersichtlich, dass „Wall Crystallisation“ der Hauptmechanismus der Scaleanlagerung an das Stahlrohr war. Bei der dieser Probe zugehörigen Wasserprobe wurde kein pH-Wert gemessen. Da diese Probe hinsichtlich aller anderen Parameter ähnlich zu SZE-2 ist, kann davon ausgegangen werden, dass auch hier der $p\text{CO}_2$ im Aquifer erhöht und somit auch der pH-Wert niedrig ist. Durch Entgasung von CO_2 und der damit einhergehenden Erniedrigung des CO_2 - Partialdruckes kommt es zur Karbonatpräzipitation. Die Wassertemperatur beträgt $94\text{ }^\circ\text{C}$. Die Natrium- (525 mg/l) und Kaliumwerte (14,6 mg/l) sind, wie bei den Proben zuvor, ein Indiz, dass sich alte Formationswässer mit nur einem geringen oder gar keinem Anteil an meteorischem Wasser im Untergrund befinden. Der Fluoridgehalt von 4 mg/l deutet darauf hin, dass sich im Untergrund Evaporite befinden bzw. altes Meerwasser, welches während der Sedimentation im ursprünglich marinen Bereich eingeschlossen wurde und nun als saline Porenlösung im Aquifergestein vorliegt. Der Magnesiumgehalt im Wasser ist auffallend gering (1,3 mg/l). Dies ist nicht verwunderlich, da das Wasser dieser Bohrung aus einem siliziklastischen Aquifer des Ober-Pannons kommt. Die hohen Schwefel- (1013 ppm) und Eisenwerte (6044 ppm), die mittels ICP-OES Messung der Feststoffprobe ermittelt wurden, lassen sich mit dem Vorkommen diverser Eisen(hydr)oxide und sulfidischer Minerale erklären. Die sulfidischen Minerale dürften auch für die dunkelgrau gefärbte Lage am Übergang zwischen Scale und Thermalwasser verantwortlich sein. Bei der in Almer (2018) durchgeführten XRD-Analyse wurden unter anderem Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Goethit (FeOOH), Magnetit (Fe_3O_4) und Baryt (BaSO_4) gefunden. Diese Minerale werden nach Wolfgramm et al., (2011) häufig in Scales beobachtet.

4.10. FAS-1

Diese Probe ist morphologisch sehr unregelmäßig gewachsen. Sie lässt sich in einen gräulichen, einen schneeweißen und einen leicht rötlichen Bereich unterteilen. Unterschiede in diesen drei Bereichen lassen auf Turbulenzen im Förderstrom und damit einhergehend auch chemische und kristallographische Änderungen schließen. Da die Färbungen allesamt nicht besonders stark ausgeprägt sind, kann davon ausgegangen werden, dass die Korrosion des Rohres noch nicht weit fortgeschritten ist. Dementsprechend ist die Bildung von Eisen(hydr)oxiden, welche für die rötliche Färbung hauptsächlich verantwortlich sind, noch nicht weit fortgeschritten. Die gräuliche Färbung entsteht entweder durch geringe Anteile an sulfidischen Mineralen oder eventuell durch siliziklastische Komponenten, wie z.B. Muskovit, Quarz, Feldspat oder Clinochlor, da eine durchgeführte XRD-Analyse (Boch, unpubliziert) ergab, dass sich in diesem Scale sehr untergeordnet Quarz befindet. Laut vorhandenen Aufzeichnungen ist diese Probe sechs Monate lang gewachsen. Da beinahe der gesamte Querschnitt des Rohres mit Scalingmaterial zugewachsen ist, muss die Präzipitation von Karbonat schnell vor sich gegangen sein, da innerhalb einer so kurzen Zeit fast das gesamte Rohr mit einem Durchmesser von ungefähr 15 cm zugewachsen ist. Das bedeutet, dass der CO₂-Partialdruck hoch gewesen sein muss und die Entgasung von CO₂ dementsprechend stark gewesen sein muss, als das Thermalwasser in Kontakt mit der Atmosphäre kam, eine Druckentlastung stattgefunden hat. Die Wassertemperatur beträgt 93 °C und der pH-Wert liegt bei 7,4. Wie bereits erwähnt, dürfte der pCO₂ des Thermalwassers sehr hoch sein und somit ist auch der pH-Wert des Thermalwassers im Aquifer niedriger als der am Bohrlochkopf gemessene Wert von 7,4. Die intrakristalline Porosität, die im Calcitkristall in Abbildung 20e zu sehen ist, kann einerseits durch sekundäre Minerallösung entstanden sein, andererseits können dafür bereits zersetzte Filamente von Mikroben verantwortlich sein. Dies wäre somit ein indirekter Hinweis für die Anwesenheit von Mikroorganismen. In der Wasseranalyse aus dieser Bohrung sind wiederum der Natrium- (653 mg/l) und Kaliumwert (16,6 mg/l) erwähnenswert, da sich dadurch, wie auch schon bei den Proben zuvor, wieder abzeichnet, dass sich im Aquifer alte Formationswässer befinden. Auch der Fluoridgehalt (2,3 mg/l) deutet auf Evaporite im Untergrund hin. Der

Magnesiumgehalt in dieser Wasserprobe ist sehr gering (0,7 mg/l). Dies lässt sich wiederum dadurch erklären, dass das Wasser aus einem siliziklastischen Aquifer des Ober-Pannons stammt und dadurch auch kein hoher Magnesiumwert zu erwarten ist. Die durchgeführte Epifluoreszenzmikroskopie zeigt allerdings keinen Hinweis auf bakterielle Aktivität in der Probe. Die oben erwähnte Porosität die möglicherweise auf mikrobielle Aktivität zurückgeht, weist keine Organismen mehr auf, da sie bereits wieder zersetzt wurden. Deshalb zeigt auch die Epifluoreszenzmikroskopie keinen Hinweis darauf.

4.11. FAS-2

Die durchgeführte Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskop zeigt zwei auffallende Filamente, welche organischen Ursprungs sein dürften und somit auf die Anwesenheit von Mikroorganismen hindeuten (Abbildung 19a,d). Die akzessorischen Partikel in dieser Probe enthalten gemäß EDX-Analyse große Mengen an Schwefel, Barium und Silizium (Abbildung 19b,f). Dabei kann es sich um Baryt ($\text{Ba}(\text{SO}_4)$) und Quarz beziehungsweise amorphe Kieselsäure handeln. Die Ausfällung von SiO_2 ist stark von der Temperatur abhängig. Wenn die Temperatur des Thermalwassers sinkt, nimmt die Sättigung von SiO_2 zu und somit auch die Wahrscheinlichkeit der Ausfällung von SiO_2 aus der Lösung. Die von Almer (2018) durchgeführte Berechnung des Sättigungsindex von allen Wässern zeigt, dass keines der Wässer an amorpher Kieselsäure übersättigt und somit eine Ausfällung unwahrscheinlich ist. Baryt ist ein Mineral, welches häufig in Scales beobachtet wird (Wolfgramm et al., 2011). Die Wassertemperatur beträgt 92 °C und der pH-Wert 7,5. Die Wasserprobe wurde am Bohrlochkopf entnommen. Die Entgasung von CO_2 und somit eine Abnahme des CO_2 -Partialdruckes führen zu einer Zunahme des pH-Wertes. Deswegen kann davon ausgegangen werden, dass der pH-Wert im Aquifer deutlich niedriger ist. Die Probe FAS-2 ist hinsichtlich ihrer Wasserchemie ähnlich jener von FAS-1. Die Natrium- (771 mg/l) und Kaliumwerte (18,5 mg/l) weisen wieder auf alte Formationswässer hin, die keinen oder nur einen geringen Anteil an meteorischem Wasser enthalten. Der niedrige Magnesiumwert im Wasser von 0,9 mg/l zeigt wieder, wie bei allen Proben, die aus dem Südosten Ungarns stammen, dass es sich um einen siliziklastischen Aquifer handelt. Der Fluorwert von 2,5 mg/l ist ein Hinweis auf Evaporite im Aquifer.

Der Sulfatwert von 26 mg/l gibt keinen indirekten Hinweis auf die Anwesenheit von sulfatreduzierenden Bakterien. Die Festgesteinsprobe weist einen hohen Eisengehalt (10299 ppm) auf. Dieser dürfte für die rötliche Färbung der Scaleprobe verantwortlich sein. Im Übergangsbereich vom Scale zum Thermalwasser ist sie jedoch schneeweiß, d.h. Eisen wurde nur mehr in solch geringen Mengen eingebaut, dass es zu keiner rötlichen Färbung des Scales gekommen ist.

4.12. SZE-1

In der Probe SZE-1 sind direkte und indirekte Hinweise auf die Aktivität von Mikroorganismen vorhanden. In den Rasterelektronenmikroskopbildern (Abbildung 22a-d) lassen sich Pyrit oder Pyrrhotin, Gips und Hämatit erkennen. Da Pyrit ein Hinweis auf reduzierende Bedingungen ist, Gips und Hämatit jedoch oxidierende Bedingungen für deren Bildung benötigen, liegt die Vermutung nahe, dass es innerhalb der Anlage zu einer Änderung von reduzierenden hin zu oxidierenden Bedingungen gekommen ist. Die Bildung von Eisen(hydr)oxiden kann direkt aus dem Thermalwasser oder aber, was hier auch durchaus wahrscheinlich ist, durch die Oxidation von den bereits vorhandenen Eisensulfiden (Pyrit oder Pyrrhotin) erfolgen. Des Weiteren lässt sich ein Filament erkennen, das aus einem Calcitkristall wächst und bereits wieder mit kleinen Kristallen bewachsen ist (Abbildung 22d). Dieses Ergebnis deutet, wie die Ergebnisse der Epifluoreszenzmikroskopie darauf hin, dass Bakterien an der Scalebildung beteiligt gewesen sind. Die Temperatur des Wassers aus dieser Bohrung beträgt 94 °C. Die einzelnen eisenhaltigen Lagen, die in der Probe vorhanden sind, dürften während mehrerer Abschaltungen der Anlage entstanden sein. Von dieser Probe wurde keine Wasseranalyse durchgeführt. Da diese Probe aus demselben Gebiet stammt wie die Proben SZE-2 und SZE-3, dürfte die Wasserchemie ähnlich wie bei diesen beiden Proben sein. Die Wasseranalysen dieser Proben zeigen hohe Werte an Natrium und Kalium. Wie auch schon bei allen anderen Proben deutet das auf alte Formationswässer im Aquifer hin. Außerdem haben diese Wässer einen hohen Fluoridwert, bei dem davon ausgegangen werden kann, dass sich Evaporite im Untergrund befinden oder altes Meerwasser, welches bei der Sedimentation eingeschlossen wurde und nun als saline Porenlösung im

Aquifer vorliegt. Hinsichtlich des niedrigen Chloridgehaltes gibt es keinen Hinweis auf ein hohes Korrosionspotential des Wassers.

Probe	Temperatur	pH	Na	K	Mg	Ca	F	Cl	SO ₄	HCO ₃
BEK-1	73	7,7	710	6	2	8	n.g.	115	2	1744
BUK-1	53	6,7	1543	255	58	327	3,3	862	154	4402
SZE-2	98	n.g.	351	11	2	4	2,2	19	n.g.	750
KAK-1	85	7,4	1056	14	1	6	n.g.	34	32	2796
BUK-2	45	6,6	1568	261	59	351	3,6	879	151	4444
SGD-5	90	n.g.	669	n.g.	2,4	4	0,3	19	3,8	1671
SZE-3	94	n.g.	525	15	1,3	9	4	25	50	1220
FAS-1	93	7,4	653	17	0,7	5	2,3	10	18	1763
FAS-2	92	7,5	771	19	0,9	5	2,5	10	26	2349

Tabelle 4: Ergebnisse der Wasseranalysen der vorhandenen Proben (Boch, unpubliziert). Die Werte von SZI-1 sind in Tabelle 3 dargestellt. Von GYR-1 und SZE-1 wurden keine Wasseranalysen durchgeführt. Die Temperatur wurde in °C gemessen und die Elementkonzentration in mg/l. n.g.: nicht gemessen.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Mit den bei dieser Arbeit verwendeten räumlich (und somit auch zeitlich) hochauflösenden bildgebenden und chemischen Untersuchungsmethoden konnten komplexe Calcit- und Aragonitstrukturen in karbonatischem Scalingmaterial aus unterschiedlichen Geothermieranlagen Ungarns nachgewiesen und im Detail beschrieben werden. Es wurden unterschiedliche und häufige Gefügearten der Calciumkarbonate, wie kolumnar, dendritisch oder auch mikritisch, beobachtet. Des Weiteren gibt es Hinweise auf eine passive und/oder aktive Beteiligung von Mikroorganismen an der Scalebildung. Die Karbonatpräzipitation ist sowohl von Schwefel, Eisen, Mangan oder Kohlenstoff verarbeitenden Bakterien unterschiedlicher Gattung und Art, als untergeordnet auch von Pilzen (Myzele und Sporen) in manchen Fällen der Thermalwasserförderung entscheidend beeinflusst. Obwohl die hydrochemische Zusammensetzung der Thermalwässer, bezüglich des Wassertyps, regional großteils ähnlich ist (z.B. Na-HCO₃-Typ; BUK-1, BUK-2, SZI-1 und vermutlich auch GYR-1 weisen unterschiedliche Wassertypen auf), ist die Petrographie der einzelnen Scale-Proben doch deutlich unterschiedlich. Die Scales sind mit Blick auf ihre Wachstumsdynamik in Rohren (Bohrung, Pipelines) unterschiedlichen Materials (Stahl, Kunststoff) allesamt nicht homogen aufgebaut und weisen auch innerhalb ihres Aufbaus deutliche Unterschiede in der Mineralogie, chemischen Zusammensetzung und Petrographie in Form von Lagen unterschiedlicher Dicke und Färbung auf. Der Grund für diese visuelle und chemische Inhomogenität sind Änderungen in den geogenen und vor allem operativen physikochemischen Bedingungen beim Betrieb der Anlage. Um eine seriöse Aussage treffen zu können, welche physikochemischen Parameter die Ursache für die unterschiedliche Petrographie innerhalb des Scales sind, liegen allerdings bei vielen der Anlagen noch zu wenige Daten über anlagenspezifische Parameter beziehungsweise Betriebsparameter der Geothermieranlagen vor bzw. waren deren detaillierte Bearbeitung nicht Bestandteil der Untersuchungen im Rahmen der hier vorliegenden Masterarbeit. Da sich über die Laufzeit einer Geothermieranlage, welche auf über 30 Jahre angelegt ist, die physikochemischen Parameter verändern können, ist es möglich, dass sich die Bildungsbedingungen für Scales mehrfach maßgeblich ändern. Somit ist eine möglichst frühzeitige und regelmäßige Untersuchung der Anlage hinsichtlich ihrer Betriebsparameter und der hydrochemischen Parameter des Thermalwassers

empfehlenswert. Da jede Geothermieanlage ein unterschiedliches und sogar individuelles Verhalten hinsichtlich ihrer spezifischen Scalingbildung zeigt, ist es notwendig, jede Anlage und mitunter sogar jede Bohrung einzeln zu untersuchen. Um das Scalingverhalten für jede Anlage genau zu untersuchen, wird empfohlen, einzeltlich und räumlich (entlang der Fließgeometrien) möglichst hochauflösendes Monitoringprogramm für die einzelnen Anlagen aufzubauen. Dabei werden Betriebsparameter wie die Temperatur, Förderraten des Thermalwassers, Stillstandzeiten und Wartungsarbeiten, Pumpleistungen, der Betriebsdruck, Gasgehalte, wichtige Ionen in wässriger Lösung und die etwaige Verwendung von Inhibitoren, hinsichtlich Menge und Dauer der Inhibitorzugabe, überwacht und aufgezeichnet. Auch gilt es, die biochemisch möglichen und vielleicht nur zeitweisen (Betriebsunterbrechung) Auswirkungen von Mikroorganismen hinsichtlich der variablen Karbonatpräzipitation genauer zu untersuchen, da sich in dieser Arbeit gezeigt hat, dass Mikroorganismen (Bakterien und Pilze) eine entscheidende Rolle bei der Scalebildung einnehmen können. Möglicherweise können gewisse Parameter in der Anlage dahingehend verändert werden, dass keine Mikroorganismen mehr in der Anlage vorkommen und somit das Karbonatwachstum verlangsamt bzw. unterdrückt werden kann. Ganz wird sich Scaling aber eher nicht verhindern lassen, da es aufgrund der meist hohen Mineralisierung der Thermalwässer und des hohen Gasgehaltes, des dadurch hohen CO_2 -Partialdruckes und der hohen Übersättigung des Wassers an Calcit und teilweise auch Aragonit, immer zu Ausfällungen kommen wird, sobald der pCO_2 abnimmt und es zur Ausgasung von CO_2 bzw. auch zur Separation von Wasserdampf (Anreicherung der wässrigen Restlösung) kommt. Dieses Verhalten liegt auch der Scalebildung der untersuchten Proben zugrunde. Des Weiteren sollte in regelmäßigen Abständen das Thermalwasser hinsichtlich seiner Hydrochemie möglichst detailliert untersucht werden, um Änderungen im Scalingverhalten und auch hinsichtlich des Korrosionspotentials des Wassers zu erkennen. Durch ein solches Monitoringprogramm in den einzelnen Anlagen sollte es möglich sein, bestimmte Maßnahmen frühzeitig und vorsorglich zu treffen, um eine weitere Scalebildung und Korrosion von Anlagenteilen in Geothermieanlagen zu reduzieren und im besten Fall zu verhindern. Auch ist es sinnvoll, sich Gedanken über die einzelnen verwendeten Materialien und deren Geometrien innerhalb von Geothermieanlagen zu machen. Bei dieser Arbeit wurden Scales untersucht, die sowohl in Stahlrohren als auch in

Kunststoffrohren präzipitiert sind. Dahingehend ist es notwendig, mehrere Materialien (in Experimenten) zu testen und dabei zu untersuchen, ob es bestimmten Materialien gibt, an denen Scaling verzögert oder nur in geringen Mengen auftritt (vgl. Boch et al., 2016). Tabelle 5 zeigt eine Übersicht aller Proben hinsichtlich der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse.

Probe	CaCO ₃ -Polymorphie	Mikroorganismen	Kristallform	Farbe	Lagen	Wassertyp
BEK-1	Calcit	ja; vermutlich Bakterien	idiomorph-rhomboedrisch; Mikrit; kolumnar, teils federartig-dendritisch	gelblich mit bläulichen Zwischenlagen	ja	Na-HCO ₃
BUK-1	Calcit	ja; Bakterien	kolumnar-kompetitiv; büchelartig-büschelig	schneeweiß mit gräulichen Zwischenlagen	ja	Na-HCO ₃ -Cl
GYR-1	Aragonit mit Lagen aus Calcit	ungeklärt	radialstrahlig-nadelig	schneeweiß mit gräulichen Zwischenlagen	ja	nicht untersucht
KAK-1	Calcit	eher nicht	dendritisch-federnartig; teils schuppig; kolumnar	weiß, hellgrau, dunkelgrau	ja	Na-HCO ₃
SZE-2	Calcit	ja; Pilze	kolumnar; rhomboedrisch-idiomorph; dendritisch; Mikrit	grau, schwarz, weiß	ja	Na-HCO ₃
FAS-2	Calcit	möglich; Bakterien	kolumnar-kompetitiv; rhomboedrisch	rötlich-weiß; schneeweiß	ja	Na-HCO ₃
FAS-1	Caclit	möglich; Bakterien	rhomboedrisch; tafelig; säulig gedrunen	weißlich-grau;schneeweiß; rötlich-weiß	nein	Na-HCO ₃
SZE-1	Calcit	möglich; Bakterien	rhomboedrisch	weiß mit gräulichen Zwischenlagen	ja	Na-HCO ₃
SZI-1	Calcit; teilweise Aragonit	möglich; Bakterien	nadelig-pseudohexagonal (Aragonit); rhomboedrisch (Calcit)	weiß; rötlich braun	ja	Ca-Na-HCO ₃ -Cl-SO ₄
SZE-3	Calcit	ungeklärt	nicht untersucht	weiß; rötlich; gräulich	ja	Na-HCO ₃
SGD-5	Calcit	eher nicht	nicht untersucht	gräulich; schwarz	ja	nicht untersucht
BUK-2	Calcit	möglich; Bakterien	nicht untersucht	schneeweiß	nein	Na-HCO ₃

Tabelle 5: Zusammenfassung aller in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse.

6. Literaturverzeichnis

- Almer M. (2018): Charakterisierung und Wachstumsdynamik von Karbonatausfällungen in Geothermie-Anlagen (Ungarn). 163 Seiten.
- Alonso-Zara A.M., Wright V.P. (2010): Calcretes. In: *Developments in Sedimentology* 61, S. 225-267.
- Bai P., Zheng S., Zhao H., Ding Y., Wu J., Chen C. (2014): Investigations of the diverse corrosion products on steel in a hydrogen sulfide environment. In: *Corrosion Science* 87, S. 397–406.
- Bauer M., Freeden W., Jacobi H., Neu T. (2014): *Handbuch Tiefe Geothermie: Prospektion, Exploration, Realisierung, Nutzung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 854 Seiten.
- Boch R., Spötl C., Frisia S. (2011): Origin and palaeoenvironmental significance of lamination in stalagmites from Katerloch Cave, Austria. In: *Sedimentology* (2011) 58, S. 508-531.
- Boch R., Szanyi J., Leis A., Mindszenty A., Deák J., Kluge T., Hippler D., Demény A. and Dietzel M. (2016): Geothermal Carbonate Scaling: Forensic Studies Applying High-Resolution Geochemical Methods. In: *European Geothermal Congress 2016, Strasbourg, France, 19-24 Sept. 2016*.
- Boch R., Leis A., Mindszenty A., Goldbrunner J., Szanyi J., Deák J., Haslinger E., Virág M., Mittermayr F., Dietzel M. (2017a): Scaling Forensics: Evaluating geothermal production conditions from scales as chemical-sedimentary archives. In: *German Geothermal Congress GGC 2017, München, 12-14 September 2017*.
- Boch R., Leis A., Haslinger E., Goldbrunner J.E., Mittermayr F., Fröschl H., Hippler D., Dietzel M. (2017b): Scale-fragment formation impairing geothermal energy production: interacting H₂S corrosion and CaCO₃ crystal growth. In: *Geothermal Energy* 5 (4), S. 1-19.
- Bramson D., Hasson D., Semiat R. (1995): The roles of gas bubbling, wall crystallization and particulate deposition in CaSO₄ scale formation. In: *Desalination* 100, S. 105-113.
- Cantonati M., Segadelli S., Ogata K., Tran H., Sanders D., Gerecke R., Rott E., Filippini M., Gargini A., Celico F. (2016): A global review on ambient Limestone-Precipitating Springs (LPS): Hydrogeological setting, ecology, and conservation. In: *Science of the Total Environment* 568, S. 624-637.
- Capezuoli E., Gandin A., Pedley M. (2014): Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: The state of the art. In: *Sedimentology* 61 (1), S. 1-21.
- Chen Z., Deán-Ben X.L., Gottschalk S., Razansky D. (2017): Hybrid system for in vivo epifluorescence and 4D optoacoustic imaging. In: *Optics Letters* Vol. 42, No. 22; November 15 2017. S. 4577-4580.

- Czauner B., Mádl-Szőnyi J. (2011): The function of faults in hydraulic hydrocarbon entrapment: theoretical considerations and a field study from the Trans-Tisza region, Hungary. In: AAPG Bulletin 95, S.795-811.
- Elster D., Goldbrunner J., Wessely G., Niederbacher P., Schubert G., Berka R., Philippitsch R., Hörhan T. (2016): Erläuterungen zur geologischen Themenkarte Thermalwasser in Österreich 1:500.000. Wien, 296 Seiten.
- Frisia S. (2015): Microstratigraphic logging of calcite fabrics in speleothems as tool for palaeoclimate studies. In: International Journal of Speleology 44 (1), S. 1-16
- Füchtbauer H. (1988): Sedimente und Sedimentgesteine. Vierte Auflage. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller) Stuttgart 1988, 1141 Seiten.
- Goldbrunner J. (2012): Status und aktuelle Entwicklungen der Geothermie in Österreich. In Berichte Geol. B.-A. 92, S.11-13.
- Goldstein B., Hiriart G., Tester J., Gutierrez-Negrin L. Bertani R., Bromley C., Huenges E., Ragnarsson A., Mongillo M., Lund J.W., Rybach L., Zui V., Muraoka H. (2012): Geothermal Energy, Nature, Use, and Expectations. S. 4190-4201.
- Götzl G., Motschka K., Janda C., Bottig M., Hoyer S., Brüstle A.K., Zekiri F., Faber R., Gegenhuber N., Schubert G., Berka R. (2012): Thermalp. Drei-dimensionales geothermisches Modell in Teilen der Ostalpen unter Berücksichtigung der Temperaturleitfähigkeit, der Wärmeproduktion und regionaler Grundwasserkonvektionsströme. Geologische Bundesanstalt, Wien, 152 Seiten.
- Grenng C., Mittermayr F., Koraimann G., Konrad F., Szabó M., Demeny A., Dietzel M. (2017): The decisive role of acidophilic bacteria in concrete sewer networks: A new model for fast progressing microbial concrete corrosion. In: Cement and Concrete Research 101, S. 93-101.
- Haslinger E., Goldbrunner J., Dietzel M., Boch R., Elster D., Fröschl H., Gold M., Hippler D., Knauss R., Plank O., Shirbaz A., Wyhlidal S. (2016): NoScale: Charakterisierung von thermalen Tiefengrundwässern zur Verhinderung von Ausfällungen und Korrosionen bei Geothermieranlagen. FFG-Endbericht. AIT Austrian Institute of Technology GmbH, Tulln, 54 Seiten.
- Hähnlein S., Blum P., Bayer P. (2011): Oberflächennahe Geothermie – aktuelle rechtliche Situation in Deutschland. In: Grundwasser 16 (2), S. 69-75.
- Horváth F., Musitz B., Balázs A., Végh A., Uhrin A., Nádor A., Koroknai B., Pap N., Tóth T., Wórum G. (2015): Evolution of the Pannonian basin and its geothermal resources. In: Geothermics 53, S. 328-352.

- Hölting B., Coldeway W. (2013): Hydrogeologie, Einführung in die Allgemeine und Angewandte Hydrogeologie, 8. Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 437 Seiten.
- Jones B., Renaut R., Owen R., Torfason H. (2005): Growth patterns and implications of complex dendrites in calcite travertines from Lysuholl, Snaefellsnes, Iceland. In: *Sedimentology* 52, 1277-1301.
- Jones B., Renaut R. (2010): Calcareous Spring Deposits in Continental Settings. In: *Developments in Sedimentology* 61, S177-224.
- Jones B., Peng X. (2012): Intrinsic versus extrinsic controls on the development of calcite dendrite bushes, Shuzhishi Spring, Rehai geothermal area, Tengchong, Yunnan Province, China. In: *Sedimentary Geology* 249-250, S. 45-62.
- Jones B., Peng X. (2014): Signatures of biologically influenced CaCO₃ and Mg-Fe silicate precipitation in hot springs: Case study from the Ruidian geothermal area, western Yunnan Province, China. In: *Sedimentology* 61, S. 56-89.
- Jones B. (2017): Review of aragonite and calcite crystal morphogenesis in thermal spring systems. In: *Sedimentary Geology* 354, S. 9-23.
- Mádl-Szőnyi J., Tóth J. (2009): A hydrogeological type section for the Duna-Tisza Interfluve, Hungary. In: *Hydrogeological Journal* 17, S. 961-980.
- Okrusch M., Matthes S. (2014): Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 9. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014.
- Schmidt P. (1994): Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse, Renningen-Malmsheim (Expert-Verl.), 810 Seiten.
- Schmid S.M., Bernoulli D., Fügenschuh B., Metenco L., Schefer S., Schuster R., Tischler M., Ustaszewski K. (2008): The Alpine-Carpathian-Dinaridic orogenic system: correlation and evolution of tectonic units. *Swiss J. Geosci* 101, S. 139-183.
- Skoog D.A., Lear J.J. (1996): Instrumentelle Analytik: Grundlagen – Geräte – Anwendungen. 4. Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 918 Seiten.
- Steiner C., Götzl G., Weilbold J. (2017): Geoplasma in Österreich. In: Arbeitstagung Angewandte Geowissenschaften an der GBA, Bad Ischl, Hallstatt, Gmunden. S 237-238.
- Stober I., Bucher K. (2014): Geothermie. 2. Auflage – 306 Seiten. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Treble P.C., Fairchild I.J., Griffiths A., Baker A., Meredith K.T., Wood A., McGuire E. (2015): Impacts of cave air ventilation and in-cave prior calcite precipitation on Golgotha Cave dripwater chemistry, southwest Australia. In: *Quaternary Science Reviews* (127), S. 61-72

Virág M., Mindszenty A., Bendő Z., Hegedüs A. (2013): Unusual speleothems from a non-spelean environment- Mineral precipitates of the Széchenyi Spa (Buda Thermal Karst, Budapest, Hungary) (Comparison of speleothems from the Rózsadomb hypogene caves with carbonate precipitates of a storage tank of Széchenyi Spa). Poster, International Symposium on Hierarchical Flow Systems in Karst Regions, Budapest, Hungary , 4-7 September 2013.

Webb D.J., Brown C.M. (2013): Epi-Fluorescence Microscopy. In: NIH Public Access, Methods Mol Biol. 31 Seiten.

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

Wolfgramm M., Rauppach K., Thorwart K. (2011): Mineralneubildung und Partikeltransport im Thermalwasserkreislauf geothermischer Anlagen Deutschlands. In: Zeitschrift für Geologische Wissenschaften 39 (3/4), S. 213-239.

Würdemann H., Wetphal A., Kleyböcker A., Miethling-Graff R., Teitz S., Kasina M., Seibt A., Wolfgramm M., Eichinger F., Lerm S., (2016): Störungen des Betriebs geothermischer Anlagen durch mikrobielle Stoffwechselprozesse und Erfolg von Gegenmaßnahmen. In: Grundwasser 21, S. 129-138.

<https://www.audi.com/corporate/de/unternehmen/produktionsstandorte/audi-produktion-weltweit/gyor.html> (zuletzt aufgerufen am 31.12.2018).

<https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/L7007> (zuletzt aufgerufen am 07.03.2019).

webmineral.com (zuletzt aufgerufen am 05.02.2019).