

perature, BHT) und Temperaturlogs, sowie die Temperaturmessungen bei Formationstests (Open Hole- und Casing Tests). Bei Fördertests werden die Auslauftemperaturen des zu Tage tretenden Mediums gemessen und durch Messgeräte im Bohrloch die Temperaturen in-situ bestimmt.

Während in-situ Messungen bei Fördertests verlässliche Temperaturdaten liefern (Reservoir Temperature, TR) sind die im Zuge der Bohrungsherstellung durchgeführten Messungen durch unterschiedliche Faktoren beeinflusst, wie z.B. durch die Meißelarbeit (Erwärmung), Abkühlung durch die zirkulierende Spülung im unteren Abschnitt der Bohrung und relative Erwärmung im oberen Bohrlochbereich, Eintritt von Spülung in durchlässige Formationen, unterschiedliche Standzeit der Bohrung bis zur Messung etc. Zur Bestimmung der tatsächlichen Formationstemperaturen in bestimmten Tiefen werden die technisch im Bohrloch gemessenen Temperaturen auf die von der Bohrtiefe (Measured Depth, MD) abweichende wahre Teufe (True Vertical Depth, TVD) bezogen und mit empirischen Verfahren oder Modellrechnungen auf Grundlage der Wärmeleitungsgleichung korrigiert. Dazu werden bohrtechnische Daten wie zeitlicher Bohrablauf, Bohrlochgeometrie, Spülungsdaten, BHT-Zeitreihen, Testtemperaturen und Ansätze zur thermischen Leitfähigkeit der Gesteine herangezogen. Diese internen Daten sind vielfach nicht verfügbar. Die Abschätzung der Gebirgstemperaturen und geothermalen Gradienten erfolgt daher auf Grundlage freigegebener und publizierter Daten unter Hinweis auf den Übersichtscharakter der Daten.

Durch die bei den Explorationsbohrungen festgestellten geothermalen Tiefenstufe ist davon auszugehen, dass ab Tiefen von ca. 800 bis 1.000 m Untergundtemperaturen > 20 °C erreicht werden und im Falle des Antreffens wasserführender Gesteinsformationen Thermalwasser vorliegt. Für eine geothermale Nutzung sind höhere Fluidtemperaturen erforderlich, die in größeren Aufschlusstiefen erreicht werden.

1.4 Zur Hydrogeochemie und Isotopenhydrologie von Thermalwasser

(D. ELSTER)

1.4.1 Zur Herkunft des Thermalwassers und seiner Lösungsinhalte

Bei der Herkunft des Thermalwassers unterscheidet man prinzipiell zwischen meteorischem Wasser, juvenilem Wasser und Formationswasser. Unter **juvenilen Wässern** werden jene verstanden, die aus der Tiefe kommen und erstmals in den Wasserkreislauf gelangen. In Österreich dürften sie kaum von Bedeutung sein. In Gebieten mit aktivem Vulkanismus spielen sie sehr wohl eine wichtige Rolle. **Meteorische Wässer** nehmen am Wasserkreislauf teil. Aufgrund von langen und tiefreichenden Zirkulationswegen müssen sie aller-

dings nicht unbedingt jung sein, sondern können Verweilzeiten von vielen tausenden Jahren aufweisen. **Formationswässer** weisen hohe Salzkonzentrationen auf. Dies wird in der Regel auf bei der Sedimentation eingeschlossenes Meerwasser zurückgeführt. MICHEL (1997) berücksichtigt die folgenden weiteren Einflüsse: 1) Zersetzung von organischer Substanz, 2) Auflösung von Mineralien der Gesteine, 3) gelöste Stoffe aus der tieferen Erdkruste.

Die Konzentrationen der im Wasser gelösten festen Stoffe sind im Wesentlichen vom Angebot im Gestein, von der Löslichkeit, den Mineralphasen und von der Beschaffenheit des Wassers abhängig. In Tabelle 7 befindet sich eine Übersicht über die Zusammensetzung ausgewählter Gesteine. Für die Beweglichkeit der Bestandteile sind jedoch auch weitere Faktoren wie z.B. der Einbau in Mineralneubildungen, Fällungsreaktionen, das Sorbieren an Oberflächen und Ionenaustausch wichtig.

Thermalwässer mit mehr als 250 mg/l freiem Kohlenstoffdioxid werden als **Säuerlinge** bezeichnet (Tab. 2). Das Kohlenstoffdioxid selbst wird in den meisten Fällen mit vulkanischer Aktivität aus vergangener Zeit assoziiert (KÄSS & KÄSS, 2008). Prinzipiell ermöglichen tiefreichende Bruchstrukturen die Freisetzung von Kohlenstoffdioxid aus dem Erdmantel. Zum Teil kann das Kohlenstoffdioxid auch mit über Bruchstrukturen aufsteigende basaltische Magmen in Verbindung gebracht werden. **Solen** können entweder auf Formationswässer zurückgeführt werden oder gehen auf einen Kontakt mit Salzvorkommen zurück. Treten **Sulfatwässer** auf, so wurde in den meisten Fällen Sulfat wie Gips oder Anhydrit gelöst. Bei **Schwefelwässern** kommen mehrere Prozesse in Betracht. So können unterschiedliche Schwefelspezies aufgrund verschiedener Redox-Reaktionen aus Sulfaten entstehen. Für das Hochtemperatur-Regime < 80–140 °C ist die thermodynamische Reduktion und für das Niedrigtemperatur-Regime < 60–80 °C die bakterielle Reduktion von Bedeutung (KÄSS & KÄSS, 2008). Auch postvulkanische Wasserdampf-Exhalationen können große Mengen an Schwefelwasserstoff enthalten, sie sind in Österreich jedoch nicht bekannt. In Österreich treten vermehrt thermale **Ionenaustausch-Wässer** auf. Bei Ionenaustauschern (z.B. Tonminerale) handelt es sich um wasserunlösliche Stoffe, die aus Wässern positive oder negative Ionen aufnehmen und dafür eine äquivalente Menge Ionen (stöchiometrische Umsetzung) abgeben (MICHEL, 1997). Von Bedeutung sind hier vor allem thermale Natrium-Hydrogencarbonat-Chlorid-Wässer wie sie z.B. mit dem Oberjura der österreichischen Molasse zu assoziieren sind.

Radonhaltige Wässer (Kap. 1.4.4) sind oft an saure, silikatreiche kristalline Gesteine gebunden, da diese Uran-Mineralien enthalten, mit denen das in Klüften zirkulierende Wasser in Kontakt kommt (KÄSS & KÄSS, 2008). Über die natürlichen elementaren Zerfallsprozesse, wie z.B. bei dem radioaktiven Element Uran, entsteht als Zwischenprodukt das radioaktive Edelgas Radon,

	Basalte (mg/kg) ¹	Granite (mg/kg) ¹	Grano- diorite (mg/kg) ¹	Magmatite allgemein (mg/kg) ²	Sand- steine (mg/kg) ²	Ton- gesteine (mg/kg) ²	Karbonat- gesteine (mg/kg) ²	Evaporite (mg/kg) ²	Meer- wasser (mg/kg) ²
Silicium (Si)				285.000	359.000	260.000	33.900	386	2,9
Aluminium (Al)	90.000	80.000		79.500	32.100	80.100	8.970	29	0,001
Eisen (Fe)	86.500	14.000	27.000	42.200	18.600	38.800	8.190	265	0,0034
Calcium (Ca)	70.000	5.000	25.000	36.200	22.400	22.500	272.000	11.100	411
Natrium (Na)	18.000	5.000	25.000	28.100	3.870	4.850	393	310.000	10.800
Kalium (K)	8.000	42.000	25.000	25.700	13.200	24.900	2.390	4.280	392
Magnesium (Mg)	46.000	1.600	10.000	17.600	8.100	16.400	45.300	3.070	1.290
Mangan (Mn)	1.500	390	540	937	392	575	842	4,4	0,0004
Fluor (F)				715	220	560	112	24	1,3
Barium (Ba)	330	840	420	595	193	250	30,1	173	0,021
Schwefel (S)				410	945	1.850	4.550	26.800	904
Strontium (Sr)		100		368	28,2	290	617	234	8,1
Chlor (Cl)				305	15	170	305	525.000	19.400
Chrom (Cr)	170	4	20	198	120	423	7,08	10,6	0,0002
Kupfer (Cu)	87	10	30	97,4	15,4	44,7	4,44	2	0,0009
Nickel (Ni)	130	5	15	93,8	2,57	29,4	12,8	1,4	0,0066
Zink (Zn)	105	51	50	80	16,3	130	15,6	0,6	0,005
Lithium (Li)				32,2	15	46,2	5,16	30	0,17
Cobalt (Co)	48	1	10	23	0,328	8,06	0,123	1,6	0,00039
Blei (Pb)	4	19	15	15,6	13,5	80	16,5	0,9	0,00003
Bor (B)				7,5	90	194	16	1,2	4,45
Brom (Br)				2,37	1	4,3	6,6	33	67,3
Molybdän (Mo)	1,5	1,3		1,25	0,5	4,25	0,75	1,5	0,01
Iod (I)				0,45	3,75	4,4	1,59	1	0,064
Arsen (As)	2	1,5		1,75	1	9	1,75		0,0026

Tab. 7.
Mittlere Zusammensetzung von ausgewählten Gesteinen nach THALMANN et al. (1989)¹ und MATTHESS (1994)².

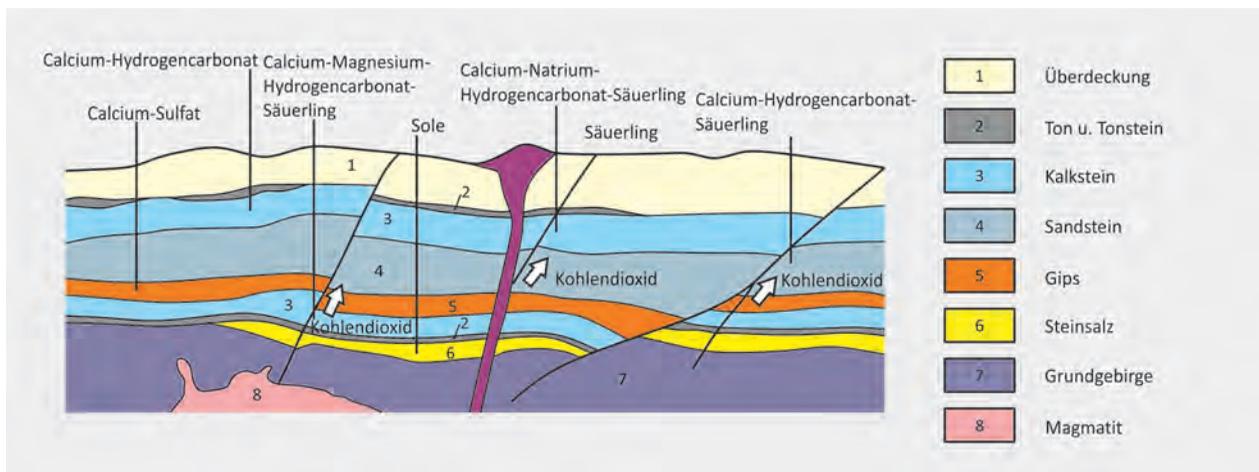


Abb. 3.
Verschiedene Wassertypen (verändert nach MICHEL, 1997).

das in der Folge aus dem Gestein in das Wasser bzw. die Bodenluft freigesetzt wird. Einen Überblick zu der Beziehung zwischen dem geologischen Bau und den beschriebenen Wassertypen ist in Abbildung 3 zu finden.

1.4.2 Spezifische gelöste feste Stoffe

Calcium (Ca) ist vor allem in den Mineralen Calcit, Aragonit und Dolomit bzw. in den Karbonatgesteinen angereichert. Ebenfalls wichtig sind die Sulfate Gips und Anhydrit. In Grundwässern silikatischer Aquifere liegt der Ca-Gehalt bei meist weniger als 100 mg/l (MATTHESS, 1994). Werte um 200 bis 300 mg/l sind für Gebiete mit höheren CO_2 -Gehalten (z.B. vulkanische Beeinflussung) typisch. Hier ist für die Lösung von Kalkstein auf das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht zu verweisen (siehe Kohlenstoff). Wesentlich höhere Konzentrationen bis ca. 600 mg/l sind bei Kontakt mit Gips oder Anhydrit zu erwarten.

Magnesium (Mg) ist ähnlich wie Calcium hauptsächlich in den Karbonaten Dolomit und Magnesit angereichert. Obwohl die Magnesiumverbindungen generell eine höhere Löslichkeit als jene von Calcium besitzen, ist der Gehalt im Süßwasser normalerweise niedriger bzw. zumeist unter 40 mg/l (MATTHESS, 1994). Das liegt an der geringeren geochemischen Häufigkeit. Bei magnesiumreichen Grundwasserleitern handelt es sich beispielsweise um Dolomit, Serpentin und Olivinbasalt. Hier können insbesondere bei generell größeren Gesamtmineralisationen mehrere Hundert mg/l auftreten.

Natrium (Na) weist eine sehr hohe geochemische Mobilität auf. Dementsprechend sind mit Evaporiten die höchsten Gehalte zu assoziieren. Die Natriumkonzentration im Grundwasser liegt meist zwischen 1 und 20 mg/l, bei Kontakt zu Salz führenden Sedimenten bzw. Evaporiten sind jedoch viel höhere Werte zu erwarten (MATTHESS, 1994). Bei Tiefengrundwässern sind hohe Konzentrationen von Natrium oftmals mit Ionenaustauschprozessen zu erklären.

Kalium (K) hat eine geringe geochemische Beweglichkeit. Deshalb weisen die meisten Grundwässer Gehalte unter 5 mg/l auf (MATTHESS, 1994). Da es sich um ein biophiles Element handelt, können höhere Gehalte in Ölfeldwässern auftreten. Auch bei den Wässern von abflusslosen Becken, wie beispielsweise im Seewinkel, sind höhere Werte bekannt.

Kohlenstoff (C) ist in den Magmatiten nur ein unwesentlicher Bestandteil. Karbonatgesteine bilden die mit Abstand größten Anreicherungen aus. Zudem ist Kohlenstoff der Grundstoff organischer Substanzen. Für Grundwässer ist **Kohlenstoffdioxid (CO_2)** ein wichtiger Faktor. Kohlenstoffdioxid stammt entweder aus der Atmosphäre und wird über den Niederschlag eingetragen, aus organischen Abbauprodukten oder es steigt aus der Tiefe auf. Bei Letzterem ist es entweder vulkanischen Ursprungs, ein Abbauprodukt biogener Sedimente oder es handelt sich um ein thermisches Zersetzungsprodukt von Karbonatgesteinen, die zuvor

größere Tiefen erreicht hatten (MATTHESS, 1994). Wasser reagiert mit gelöstem **Kohlenstoffdioxid (CO_2)** prinzipiell sauer, da ein geringer Anteil des Kohlenstoffdioxids in Abhängigkeit von Druck und Temperatur in **Kohlensäure (H_2CO_3)** umgesetzt wird ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$). Infolge ist in zwei Dissoziationsstufen zu unterscheiden: 1) **Hydrogencarbonat:** $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$ und 2) **Carbonat:** $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. Das Carbonat-Anion CO_3^{2-} ist jedoch erst bei pH-Werten über 8,2 quantitativ bedeutsam. Hydrogencarbonat und Carbonat werden zusammen auch als gebundene Kohlensäure bezeichnet. Hydrogencarbonat (HCO_3^-) entsteht auch bei der Reaktion von Kohlensäure mit Carbonat: $\text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HCO}_3^-$. Dabei wird umso mehr Carbonat im Grundwasser gelöst, je höher dessen Kohlenstoffdioxidgehalt ist. Bei den an dieser Reaktion beteiligten Konzentrationen von CO_2 , HCO_3^- und Ca^{2+} stellt sich das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht für folgende Gleichung ein: $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$. Das beim Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht aufgebrauchte Kohlenstoffdioxid wird als gebundene Kohlensäure bezeichnet. Das übrigbleibende Kohlenstoffdioxid nennt man die freie Kohlensäure, von welcher der nicht für das Gleichgewicht benötigte Anteil, das ist die überschüssige Kohlensäure, kalkaggressiv wirkt.

Chlor (Cl) zeigt eine sehr hohe geochemische Beweglichkeit. Dementsprechend sind die größten Mengen in Meeren und Evaporiten vorzufinden. Grundwässer in chloridarmen Magmatiten und Sedimentgesteinen weisen zumeist Gehalte von weniger als 30 mg/l auf (MATTHESS, 1994). Höhere Werte deuten hingegen in der Regel auf die Beimischung salinärer Wässer (Salzlagerstätten).

Schwefel (S) weist eine hohe geochemische Mobilität auf. Dies ist beispielweise an dem hohen Gehalt in Meerwasser ersichtlich. Der Schwefel, der sich heute in Meeren, Evaporiten und Sedimentgesteinen befindet, dürfte zum Großteil aus Entgasungen von Magmen stammen (MATTHESS, 1994). Im Grundwasser treten die thermodynamisch stabilen Schwefel-Spezies als **Schwefelwasserstoff (H_2S)**, **Hydrogensulfid (HS^-)**, **Sulfat (SO_4^{2-})**, **elementarer Schwefel (S_0)**, **Polysulfide (S_n^{2-})** und **Sulfit (SO_3^{2-})** auf (MICHEL, 1997). Der **Gesamtschwefel**, auch **Sulfidschwefel** oder **titrierbarer Schwefel** genannt, umfasst in Abhängigkeit von Temperatur und pH die Summe von H_2S , HS^- und S^{2-} . Bei diesen Spezies weist Schwefel die Oxidationsstufe -2 auf. Die Gehalte von Sulfat (SO_4^{2-}) in Grundwässern liegen normalerweise unter 30 mg/l. Höhere Konzentrationen bis über 1.000 mg/l sind in der Regel auf den Kontakt zu Gipsvorkommen zurückzuführen. Weitere Möglichkeiten für hohe Werte sind nach ZÖTL (1993a) die Zersetzung von Schwefelkies, Markasit etc. und die Herkunft aus Braunkohlegebieten und Mooren. Magmatische Exhalationen und biochemische Reduktion von Sulfaten führen zu Schwefel in gasförmiger (H_2S) oder gelöster Form als HS^- oder S^{2-} (MATTHESS, 1994). Dementsprechend können bei reduzierenden Verhältnissen, z.B. bei Ölfeldwässern, hohe Gehalte auftreten.

Stickstoff (N) ist in der Lithosphäre hauptsächlich in Tongesteinen vorzufinden. Die Hauptmasse ist jedoch gasförmig in der Atmosphäre enthalten. Über den Niederschlag werden Stickstoffverbindungen dem Grundwasser zugeführt. Im Grundwasser selbst werden verschiedene Oxidationsstufen von Stickstoff vorgefunden. So beträgt, von Extremwerten abgesehen, der Gehalt an **Ammonium** (NH_4) normalerweise zwischen 0,01 und 1 mg/l und jener von **Nitrat** (NO_3) zwischen 0,3 und 2,5 mg/l (MATTHESS, 1994). **Nitrit** (NO_2) ist hingegen in der Regel nur in Spuren nachweisbar. Falls Sauerstoff vorhanden ist, wird organisch gebundener Stickstoff über Aminosäuren und Ammonium zu Nitrit und später Nitrat oxidiert. Ammonium im Grundwasser verlangt im Allgemeinen reduzierende Bedingungen. Deshalb können beispielsweise Ölfeldwässer aufgrund der anaeroben Verhältnisse Gehalte von über 1.000 mg/l aufweisen. Werte über 20 mg/l treten vor allem in intensiv landwirtschaftlich genutzten Gebieten und Trockengebieten auf.

Strontium (Sr) tritt aufgrund ähnlicher chemischer Eigenschaften in geringerer Menge gemeinsam mit Calcium in Silikat-, Sulfat- und Karbonatgesteinen auf (MICHEL, 1997). Da in den meisten Grundwässern die Löslichkeitsgrenzen von SrSO_4 und SrCO_3 nicht erreicht werden, liegen die Sr^{2+} -Gehalte normalerweise unter 1 mg/l (MATTHESS, 1994). Höhere Strontiumkonzentrationen um 10 mg/l können mit Calcium-Sulfat-Wässern in Verbindung gebracht werden. Die höchsten Sr^{2+} -Gehalte (bis mehrere 100 mg/l) treten in Solen auf (MICHEL, 1997). PATTEISKY (1954) führt Strontium als typisches Begleitelement von rezenten juvenilen Wässern an. ZÖTL (1993a) bezeichnet Strontium als verlässlichen Anzeiger für einen großen Tiefgang von Thermalwässern, die nicht mit Salinar- und Evaporitgesteinen zu assoziieren sind. Die Sr^{2+} -Gehalte liegen hier im Bereich von einigen mg/l.

Barium (Ba) weist eine geringe geochemische Beweglichkeit auf und höhere Gehalte bis über 1.000 mg/l sind nur für Erdölwässer und Grubenwässer (reduzierende Bedingungen) mit einem geringen Sulfatgehalt charakteristisch (MICHEL, 1997). In sauerstoff- und sulfathaltigen Wässern liegen die Konzentrationen hingegen unter 10 $\mu\text{g/l}$ (KÄSS & KÄSS, 2008). Im Unterschied zu Strontium bietet Barium nach ZÖTL (1993a) keinen deutlichen Hinweis auf Tiefenkontakte von Thermalwässern. PATTEISKY (1954) führt es hingegen als typisches Begleitelement für juvenile Wässer an. Es ist anzumerken, dass Unterschiede im Ba/Sr-Verhältnis oft als Kriterium für die Herkunft von Grundwässern genutzt werden (MATTHESS, 1994).

Aluminium (Al) ist das dritthäufigste Element in den Magmatiten und somit ein wichtiger Bestandteil von Silikaten. In Sedimentgesteinen ist es Hauptbestandteil von Tonmineralen. Aufgrund der geringen geochemischen Löslichkeit beträgt der Al^{3+} -Gehalt in den meisten Grundwässern nur wenige Hundertstel oder Zehntel mg/l (MATTHESS, 1994). Die Löslichkeit steigt mit sinkendem pH-Wert. Werte über 1 mg/l sind selten.

Lithium (Li) ist ein seltenes Element, das vorwiegend in Magmatiten, Pegmatiten und Evaporiten vorzufinden ist. Im Grundwasser betragen die Konzentrationen meist weniger als 0,5 mg/l. Allerdings sind Gehalte über 5 mg/l bei Thermalwässern und Solen bekannt (MATTHESS, 1994). In natürlichen mineralstoffreichen Wässern ist das Verhältnis zwischen dem Gehalt von Lithium und Natrium relativ konstant (KÄSS & KÄSS, 2008). Das Kationenverhältnis von Mg/Li eignet sich außerdem nach NORDSTROM et al. (1985) als Temperaturindikator bzw. Kationen-Geothermometer bereits ab einer Temperatur von 40 °C. Somit ist Lithium unter geeigneten Bedingungen als Hinweis für Tiefenkontakte von Thermalwässern nützlich.

Kupfer (Cu) tritt in der Lithosphäre relativ häufig auf und bildet zahlreiche Minerale, insbesondere Sulfide, Oxide und Hydroxylcarbonate (MATTHESS, 1994). In Grundwässern treten zumeist Konzentrationen von weniger als 10 $\mu\text{g/l}$ auf, wobei höhere Gehalte oft auf ein oxidierendes Milieu zurückzuführen sind. Einzig im Bereich von Kupfererz-Vorkommen sind deutlich höhere Gehalte von über 1.000 mg/l bekannt.

Cobalt (Co) und **Nickel (Ni)** sind vorwiegend in Magmatiten angereichert. Da sie eine geringe Löslichkeit aufweisen und durch kolloidale Eisen- und Manganhydroxide sorbiert werden, sind die Konzentrationen zumeist äußerst gering bzw. liegen oftmals unter der Nachweisgrenze (MICHEL, 1997). Aufgrund der besseren Löslichkeit bestimmter Nickelverbindungen sind die Nickelgehalte meist höher.

Chrom (Cr) ist ein häufiger Bestandteil in Magmatiten. Aufgrund der Anreicherung in Tongesteinen ist von einer geringen geochemischen Mobilität auszugehen (MATTHESS, 1994). Zumeist liegt der Gehalt im Grundwasser unter 10 $\mu\text{g/l}$, höhere Konzentrationen sind oftmals auf anthropogene Verunreinigungen zurückzuführen.

Eisen (Fe) ist einer der Hauptbestandteile der Magmatite. Der Gehalt von Eisen in natürlichen Wässern wird u.a. durch Oxidations- und Reduktionsprozesse, Lösung und Fällung von Hydroxiden, Karbonaten und Sulfiden und durch anwesende organische Komplexe eingestuft. In reduzierenden Grundwässern sind Werte zwischen 1 und 10 mg/l zu erwarten, bei Ölfeldwässern können aufgrund der anaeroben Bedingungen noch höhere Werte auftreten. In natürlichen Wässern tritt Eisen meistens als zweiwertiges Ion auf. In sauerstoffhaltigen Grundwässern bzw. in einem oxidierenden Milieu kommt es allerdings zur Ausfällung von Fe^{3+} -Hydroxid (MATTHESS, 1994).

Mangan (Mn) ist ein mengenmäßig zurücktretender Bestandteil der Magmatite. Seine geochemische Beweglichkeit ist prinzipiell gering, doch in sauerstoffarmen Wässern können höhere Gehalte auftreten (MATTHESS, 1994). Trotzdem sind selbst unter reduzierenden Verhältnissen Mangangehalte über 1 mg/l im Grundwasser

selten. Höhere Konzentrationen konnten allerdings bei Thermalwässern, Ölfeldwässern und in sauren Grubenwässern festgestellt werden.

Molybdän (Mo) kann in Form von metallorganischen Verbindungen auftreten, die mit Kohlenwasserstoffen in Erdöl-speichergesteine migrieren (MICHEL, 1997). Erhöhte Gehalte lassen oftmals auf einen marinen Ursprung schließen. Normalerweise betragen aber die Konzentrationen im Grundwasser wenige µg/l (MATTHESS, 1994).

Selen (Se) ist ein sehr seltenes Element der Erdkruste. Das geochemische Verhalten ist dem von Schwefel ähnlich, bei der Gewinnung und Verhüttung von Sulfid-Erzen treten daher Selenverbindungen auf. In Grundwässern ist Selen maximal bis Zehner µg/l vertreten (MICHEL, 1997).

Blei (Pb) ist in den Gesteinen der Erdkruste in äußerst niedrigen Gehalten vorhanden. Die Verbindungen von Blei weisen eine geringe Löslichkeit auf, deshalb sind die Bleikonzentrationen selten nachweisbar bzw. liegen höchstens bei wenigen Zehner µg/l (MATTHESS, 1994).

Arsen (As) tritt in der Lithosphäre als Sulfid und als Arsenat in Erzlagerstätten, Kohlen und Erdöl auf (MATTHESS, 1994). Unter im Grundwasser üblichen pH-E_H-Bedingungen kann die Löslichkeit von Ca- und Mg-Arsenat zu Arsengehalten von mehreren mg/l führen. Tatsächlich liegen im Grundwasser die Werte meist bei unter 0,1 mg/l. Höhere Gehalte sind aus einigen Säuerlingen, Natrium-Chlorid-Wässern und Vitriolquellen bekannt.

Quecksilber (Hg) tritt aufgrund der geringen Löslichkeit in Grundwässern in höheren Konzentrationen in der Regel selten auf. Abgesehen von der geringen Löslichkeit neigt es dazu, in die Atmosphäre zu entweichen (MATTHESS, 1994).

Hohe Gehalte an **Brom** (Br) treten im Meerwasser und bei salinaren Tiefenwässern auf. Besonders hohe Werte sind für Ölfeldwässer typisch. Die Herkunft des Wassers kann nach KÄSS & KÄSS (2008) über das Verhältnis Cl/Br beschrieben werden: Bei Meerwasser beträgt es 300, bei Grundwasser 500 und bei Ölfeldwässern 10. ZÖTL (1993a) weist zudem darauf hin, dass Sedimentgesteine mit Ausnahme der Sandsteine höhere Bromgehalte als Magmatite aufweisen.

Der Gehalt an **Fluor** (F) liegt bei den meisten Süßwässern unter 1 mg/l (MATTHESS, 1994). Werte über 10 mg/l sind dementsprechend als ausgesprochen hoch zu bewerten (MICHEL, 1997). Höhere Fluoridkonzentrationen können mit niedrigeren Calciumkonzentrationen korrelieren, da der Gehalt an Fluorid-Ionen in Gegenwart von Ca²⁺-Ionen durch das Löslichkeitsprodukt des Fluorits (CaF₂) bestimmt wird (WISOTZKY, 2011). Für die Herkunft hoher Fluoridkonzentrationen gibt es zahlreiche Möglichkeiten, was die Interpretation von Analyseergebnissen erschweren kann: 1) Ein hoher Gehalt wird oftmals mit aus großen Tiefen stammenden hydrothermalen Lösungen in Verbindung gebracht (ZÖTL, 1993a). 2) Auch in schwach alkalischen Wässern kann überdurchschnittlich viel Fluorid auftreten (MICHEL, 1997). 3) Die Ursache

für die Anreicherung von Fluor in Kalksteinen basiert auf der gleichzeitigen Ausfällung von Calciumcarbonat und Calciumfluorid im marinen Milieu (MICHEL, 1997).

Bei **Iod** (I) handelt sich um ein biophiles Element, darum ist der Gehalt in Wässern von Erdölfeldern (bis 50 mg/l) höher als im Meerwasser (ca. 0,05 mg/l) (MICHEL, 1997).

Nach MICHEL (1997) gelangt **Kieselsäure** (H₂SiO₃) über die Zersetzung bzw. Verwitterung von Silikaten, die Lösung von fester amorpher Kieselsäure oder durch extreme Temperatureinflüsse in das Thermalwasser. Insbesondere bei vulkanisch beeinflussten Thermalwässern und Geysiren treten verwitterungsbedingt besonders hohe Werte auf. Die Lösung und Ausfällung von Kieselsäure geschieht bei normalen Temperaturen sehr langsam, doch erhöht sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen. Mithilfe von Geothermometern lassen sich aus den hydrochemischen Analysedaten unter bestimmten Bedingungen (geschlossenes System, thermisches Gleichgewicht) Rückschlüsse auf die Temperatur des Untergrundes machen (STOBER & BUCHER, 2012).

In Wasser ist **Bor** (B) in Form der sehr leicht löslichen Orthoborsäure (H₃BO₃) vorhanden. Der Borgehalt kann sich als Indikator für die Herkunft des Wassers eignen. Hohe Werte können nach ZÖTL (1993a) auf vulkanogene Thermalquellen oder terrestrische Verdunstungslagerstätten deuten. Auch Ölfeldwässer weisen hohe Werte auf. Die Umrechnungsfaktoren für Borverbindungen befinden sich in Tabelle 8.

	B ³⁺	HBO ₂	H ₃ BO ₃
B ³⁺	1	3,98	5,62
Metaborsäure HBO ₂	0,25	1	1,41
Orthoborsäure H ₃ BO ₃	0,18	0,71	1

Tab. 8.
Umrechnungsfaktoren für Borverbindungen (nach MICHEL, 1997).

Abschließend vermittelt Tabelle 9 eine Übersicht zu den hydrochemischen Analysen, die in diese Arbeit eingeflossen sind. Gehalte unter der Nachweisgrenze wurden hierbei nicht berücksichtigt.

	Anzahl der Analysen über der Nachweisgrenze	Durchschnitt	Median	25 %-Quantil	75 %-Quantil	Maximum	Minimum
Calcium (Ca) (mg/l)	277	182,78	78,20	13,10	256,00	1.000,00	0,80
Magnesium (Mg) (mg/l)	275	55,96	25,00	3,83	73,40	527,90	0,17
Natrium (Na) (mg/l)	271	1.110,06	178,00	26,95	547,50	21.500,00	0,40
Kalium (K) (mg/l)	242	27,09	9,05	2,00	31,08	229,60	0,27
Hydrogencarbonat (HCO ₃) (mg/l)	269	1.007,54	363,70	217,20	985,00	8.805,00	11,00
Chlorid (Cl) (mg/l)	269	1.435,86	110,70	18,16	330,00	33.690,00	0,40
Sulfat (SO ₄) (mg/l)	260	376,23	74,30	10,14	548,25	3.045,30	0,25
Aluminium (Al) (µg/l)	82	129,71	15,25	4,48	108,25	1.600,00	0,16
Ammonium (NH ₄) (µg/l)	167	6.693,52	1.800,00	305,00	4.600,00	92.000,00	7,00
Barium (Ba) (µg/l)	122	603,79	47,60	18,85	280,00	13.950,00	3,20
Blei (Pb) (µg/l)	40	3,06	2,00	0,50	4,40	18,10	0,10
Chrom (Cr) (µg/l)	41	5,59	1,30	0,90	6,00	45,00	0,10
Eisen (Fe) (µg/l)	189	1.939,53	300,00	50,00	1.400,00	36.000,00	0,18
Kupfer (Cu) (µg/l)	62	29,89	3,00	1,21	8,38	1.000,00	0,10
Lithium (Li) (µg/l)	147	685,81	250,00	49,50	629,50	11.900,00	2,00
Mangan (Mn) (µg/l)	131	169,80	30,00	6,50	140,00	2.110,00	0,01
Selen (Se) (µg/l)	8	9,07	4,50	3,35	8,50	40,00	0,13
Strontium (Sr) (µg/l)	145	6.961,80	2.100,00	360,00	6.669,50	137.300,00	20,00
Bromid (Br) (µg/l)	92	15.748,77	950,00	303,00	3.690,00	224.000,00	10,00
Fluorid (F) (µg/l)	205	2.722,43	1.100,00	500,00	3.750,00	20.700,00	2,53
Hydrogensulfid (HS) (µg/l)	63	5.427,65	1.700,00	120,00	4.580,00	92.800,00	10,00
Iodid (I) (µg/l)	96	4.136,60	243,50	70,00	707,50	66.000,00	0,16
Carbonat (CO ₃) (µg/l)	25	6.853,25	2.380,00	530,00	6.000,00	50.400,00	0,59
m-Kieselsäure (H ₂ SiO ₃) (mg/l)	161	37,15	28,20	15,59	50,13	129,00	1,17
o-Borsäure (H ₃ BO ₃) (mg/l)	127	21,39	6,20	1,55	16,20	297,00	0,15

Tab. 9.
Übersicht zu den Haupt- und Nebeneinhaltsstoffen der Thermalwasservorkommen in Österreich.

1.4.3 Gase und organische Verbindungen

Wichtige gasförmige Bestandteile des Grundwassers sind u.a. Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid. Dabei ist Kohlenstoffdioxid in Wasser deutlich besser löslich als Sauerstoff und Stickstoff. So beträgt das CO₂ : O₂ : N₂ Verhältnis der Löslichkeiten 70 : 2 : 1 (MICHEL, 1997). Für die Beschreibung von **Kohlenstoffdioxid** als frei aufsteigendes Gas sind die Begriffe Mo-

fette, Halbmo-fette und Säuerling relevant, die sich über das Volumenverhältnis Gas zu Wasser definieren (Tab. 10). Das CO₂ der Säuerlinge ist auf postvulkanische Exhalationen bzw. Entgasungen aus der Tiefe zurückzuführen (z.B. im Steirischen Becken). Da die Löslichkeit von CO₂ in Wasser stark temperaturabhängig ist, sind vor allem bei Thermalsäuerlingen mit hohen Auslauftemperaturen nur geringe Mengen CO₂ tatsächlich gelöst und der Großteil evadiert in die Luft.

	Volumenverhältnis Gas : Wasser
Mofette (trockenes Gas)	1:0
Halbmofette	30 bis 40:1
Säuerlinge	3 bis 20:1

Tab. 10.
Mofette, Halbmofette und Säuerling (nach MICHEL, 1994).

Sauerstoff fehlt in tiefen Grundwässern. **Stickstoff** wird im Wasser zumeist von der Bodenluft aufgenommen (ZÖTL, 1993a). Allerdings ist der hohe Anteil an Stickstoff (> 90 Vol.%) bei vielen Proben so nicht zu erklären. Die **Edelgase** werden bei Analysen oft zusammen mit Stickstoff angegeben, da sie in Bezug auf das Gesamtvolumen einen vernachlässigbaren Anteil darstellen. Bei **Helium-4**, **Argon-40** und **Radon** handelt es sich um die Zerfallsprodukte der Elemente Uran, Thorium und Kalium-40 (MATTHESS, 1994). In tieferen Grundwasserstockwerken mit langsamer Wasserbewegung wird angenommen, dass es zu einer Anreicherung dieser Isotope kommt. Hohe Gehalte an Kohlenwasserstoffen, insbesondere von **Methan** und **Ethan**, sind in Ölfeldwässern anzutreffen. Erhöhte Gehalte an **Schwefelwasserstoff** können entweder auf Vulkanismus oder auf Reduktion von Sulfaten zurückzuführen sein.

1.4.4 Natürliche Radioaktivität und Umweltisotope

Natürliche radioaktive Stoffe waren entweder bereits vor der Entstehung des Sonnensystems vorhanden und sind aufgrund der langen Halbwertszeiten ($t_{1/2}$) noch immer existent bzw. Folgeprodukte von primordialen Radionukliden oder sie werden durch kosmische Strahlung in den obersten Schichten der Atmosphäre laufend erzeugt (BERKA et al., 2014). Somit lassen sich natürliche Radionuklide in drei Gruppen einteilen: Radionuklide der Zerfallsreihen, primordiale Radionuklide außerhalb von Zerfallsreihen und Radionuklide erzeugt durch kosmische Strahlung. Allerdings sind die meisten Radionuklide auf eine der folgenden drei Zerfallsreihen zurückzuführen, an deren Anfang stets ein sehr langlebiges primordiales Radionuklid steht:

Uran-Radium-Reihe

Uran-238 [$t_{1/2} = 4,5 \times 10^9$ Jahre] \rightarrow Radium-226 \rightarrow Radon-222 \rightarrow Blei-210 \rightarrow Polonium-210 \rightarrow Blei-206 [stabil]

Actinium-Reihe

Uran-235 [$t_{1/2} = 0,7 \times 10^9$ Jahre] \rightarrow Blei-207 [stabil]

Thorium-Reihe

Thorium-232 [$t_{1/2} = 14 \times 10^9$ Jahre] \rightarrow Radium-228 \rightarrow Radon-220 \rightarrow Thallium-208 \rightarrow Blei-208 [stabil]

Von Bedeutung ist insbesondere **Radon-222**, das eine Halbwertszeit von 3,8 Tagen aufweist. Es stammt aus der Uran-Radium-Reihe und entsteht beim Zerfall von Radium-226 (Halbwertszeit 1.600 Jahre). Als Edelgas

ist Radon äußerst mobil und kann leicht dem Trägermaterial entweichen und in die Atmosphäre gelangen. Erhöhte Radonkonzentrationen sind in Gebieten mit hohem Urangehalt wie etwa im Mühlviertel (Oberösterreich) zu finden. Es gibt allerdings auch andere Ursachen, die hohe Radonkonzentration des Thermalwassers von Bad Gastein (Salzburg) ist beispielsweise auf aufsteigende Tiefenwässer mit hohem Urangehalt zurückzuführen.

Von den natürlichen primordialen Radionukliden außerhalb der Zerfallsreihen ist lediglich **Kalium-40** zu erwähnen, das eine Halbwertszeit von 1,28 Milliarden Jahren aufweist.

Aufgrund der Wechselwirkung der kosmischen Strahlung mit den Atomen der äußeren Atmosphärenschichten entstehen fortlaufend radioaktive Nuklide bzw. kosmogene Radionuklide. Diese gelangen teilweise in die untere Atmosphäre und in Folge in die Biosphäre. Durch die kontinuierliche Neubildung und den radioaktiven Zerfall stellt sich ein relativ stationärer Zustand ein, deshalb ist auch die Gesamtmenge dieser Radionuklide relativ konstant. Für Grundwasserdatierungen werden vor allem die kosmogenen Radionuklide Radio-kohlenstoff-14 (^{14}C) und Tritium (^3H) herangezogen. Bei Sauerstoff-18 (^{18}O) und Deuterium (^2H), die ebenfalls für die Bestimmung des Grundwasseralters wichtig sind, handelt es sich hingegen um stabile Umweltisotope (siehe unten).

Mithilfe der **Radiokohlenstoff-14** Methode (^{14}C) können Grundwasseralter bis ca. 40.000 Jahre bestimmt werden (CLARK & FRITZ, 1997). Kohlenstoff-14 wird zwischen der Stratosphäre und der Troposphäre gebildet, wobei Neutronen aus der kosmischen Strahlung Stickstoff unter anderem in ^{14}C umwandeln. Infolge wird das Kohlenstoffisotop zu $^{14}\text{CO}_2$ oxidiert und gelangt in die Atmosphäre, die Biosphäre und das Meer. Für eine Datierung, bei der ^{14}C als Tracer angesehen wird, muss zunächst der Startwert des ^{14}C -Gehaltes bekannt sein. Hierbei wird angenommen, dass das atmosphärische CO_2 und die lebende organische Substanz den gleichen ^{14}C Anfangsgehalt haben. Zudem muss es sich prinzipiell um ein geschlossenes System handeln, damit der natürliche radioaktive Zerfall (Halbwertszeit = 5.730 Jahre) die einzige Ursache für die Aktivitätsverminderung bleibt. Theoretisch ist dieses Prinzip einfach, doch in der Praxis ist der Anfangsgehalt oftmals schwer zu bestimmen. Die **^{14}C Produktionsrate** zur Zeit des Absterbens war nicht immer dieselbe wie heute und die Verteilung des Kohlenstoffs in Ozeanen, Biosphäre und Atmosphäre ist nicht gleichgeblieben (MOSER & RAUERT, 1980). Trotzdem ist die Verteilung relativ ähnlich und verursacht keine groben Fehler in der Altersdatierung. Hingegen ist die Karbonatauflösung aus dem Festgestein – aus diesem gelangt ^{14}C -freier „**to-ter**“ **Kohlenstoff** in das Grundwasser – zu berücksichtigen, da ansonsten zu hohe Alter ermittelt werden. Der Startwert c_{ow} liegt zumindest bei über 50 %, da bei der Lösung von Carbonat ein ^{14}C -aktives und ein ^{14}C -inaktives Hydrogencarbonat entsteht. Über das stabile Iso-

top **Kohlenstoff-13** (^{13}C) wird in vielen Fällen der Anteil dieser Kohlenstoffquelle bestimmt. Da Kohlenstoff-13 im fossilen Kalkstein angereichert ist, deuten hohe Werte im Wasser auf einen hohen Anteil an gelöstem Kohlenstoff aus dem Gestein, aber auch auf Isotopenaustauscheffekte. Bei karbonatarmen Aquiferen werden so gute Ergebnisse erzielt, doch Carbonatauflösung und -fällung entlang von Fließwegen sind potenzielle Fehlerquellen. Aus der Tiefe aufsteigendes CO_2 ist ^{14}C -frei und kann daher ebenfalls für die Altersbestimmung Probleme bereiten.

Das radioaktive Umweltisotop **Tritium** (^3H), ein natürliches Isotop des Wasserstoffs, weist eine Halbwertszeit von ca. 12,36 Jahren auf und gilt als verlässlicher Indikator für das Auftreten bzw. die Beimischung von jungem Wasser. Das Isotop nimmt am Wasserkreislauf teil und unterliegt ebenso wie z.B. Deuterium saisonalen Schwankungen. Es kommt zu einem Kontinentaleffekt mit tendenziell zunehmender Konzentration Richtung Land sowie zu einem Breiteneffekt mit einer Anreicherung in höheren Lagen. In der Natur entsteht Tritium in der höheren Atmosphäre durch die Einwirkung der durch kosmische Strahlung erzeugten Neutronen auf Stickstoffatome (MOSER & RAUERT, 1980). Zum großen Teil ist Tritium jedoch anthropogen und auf die Kernwaffenversuche („Bomben-Tritium“) ab den 1950er Jahren zurückzuführen. So lag die Konzentration im Niederschlag vor 1953 bei 4 bis 6 TU (TU = Tritium units bzw. Tritium Einheiten; 1 TU = 0,12 Bq/l), danach stieg sie jedoch bis auf 2.000 TU an. Seitdem ist die Konzentration gesunken und liegt nahe dem Ausgangswert. Theoretisch können mit dieser Methode Wasseralter bis 50 Jahre bestimmt werden, doch in der Praxis ist meist nur eine qualitative Einschätzung möglich, da die Datendichte für weitere Interpretationen zu gering ist. Allerdings weisen Wässer mit Werten über 2 TU eine deutliche junge Komponente auf.

Für die Grundwasseraltersdatierung sind die stabilen Umweltisotope **Deuterium** (^2H) und **Sauerstoff-18** (^{18}O) von großer Bedeutung. Wassermoleküle haben unterschiedliche Anteile von $\delta^2\text{H}$ und $\delta^{18}\text{O}$, diese Unterschiede sind auf die Isotopenfraktionierung zurückzuführen. Bei dem **Kontinentaleffekt** (Abnahme der Delta-Werte von der Küste ins Landesinnere), dem **Temperatureffekt** (Abreicherung der Delta-Werte aufgrund niedrigerer Temperaturen zur kalten Jahreszeit oder in früheren Kaltzeiten) und dem **Höheneffekt** (Abreicherung der Delta-Werte aufgrund der niedrigeren Temperatur, ca.

0,2 ‰ pro 100 m) handelt es sich um jene Phänomene, die auf die Isotopenfraktionierung zurückzuführen sind (HÖLTING & COLDEWAY, 2005). Jahregänge in den Niederschlägen lassen sich beispielsweise aufgrund des Temperatureffekts bis ca. vier Jahre nach der Neubildung nachweisen. Zudem ist zu beachten, dass meteorische Wässer eine lineare Beziehung zwischen $\delta^{18}\text{O}$ und $\delta^2\text{H}$ aufweisen. Diese Relation $\delta^2\text{H} = s \times \delta^{18}\text{O} + d$ wird als Niederschlagslinie (MWL = meteoric water line) beschrieben. Bei kontinentalen Niederschlägen in Mitteleuropa liegt s bei +8 und d bei +10 (siehe Gleichung). Insbesondere in ariden Gebieten verflacht die Linie jedoch aufgrund der Isotopenfraktionierung. So weichen beispielsweise Formationswässer extrem von der MWL ab.

Über das Isotop **Schwefel-34** (^{34}S) kann die Herkunft des im Grundwasser gelösten Sulfats bestimmt werden und auch über mikrobiologische Umsetzungen können Aussagen getroffen werden. In Tabelle 11 befindet sich eine Übersicht zu typischen Schwefel-34-Werten für Salinare der Permotrias.

1.5 Nutzungen von Thermalwasservorkommen in Österreich und wissenschaftliche Beschreibungen

(D. ELSTER)

Bereits im Jahr 1914 erschien das erste „Österreichische Bäderbuch“ (DIEM, 1914), in dem Kurorte und Orte mit Heilwasserversand beschrieben wurden. Es folgten unter anderem mit dem „Österreichischen Heilbäder- und Kurortebuch“ (SLEZAK, 1975) und dem „Handbuch der natürlichen Heilmittel Österreichs“ (MARKTL et al., 1985) Neubearbeitungen der Thematik, doch wurde bei diesen Werken die Herkunft der Wässer nicht im Detail beschrieben. Relativ zeitgleich erschien im Jahr 1975 „Die Mineral- und Thermalwässer von Mitteleuropa“ von CARLÉ (1975), in dem die Geologie, der Chemismus und die Genese ausgewählter Vorkommen dargestellt wurden. Mit „Die Mineral- und Heilwässer Österreichs“ wurde von ZÖTL & GOLDBRUNNER (1993) ein geologischer Ergänzungsband zu den medizinischen Bäderbüchern herausgebracht, bei dem es sich bisweilen um die umfassendste Arbeit zu den Mineral- und Thermalwasservorkommen von Österreich handelt. Zuletzt ist das im Jahr 2014 erschienene Werk „Natürliche Heilvorkom-

Zeitabschnitt	$\delta^{34}\text{S}$ (‰ CDT)	Diesen Zeitabschnitten entsprechende saline Formationen der Nördlichen Kalkalpen
Mitteltrias bis später Jura	+16 ± 1,5	Rauhacken im Liegenden und Hangenden der Opponitzer Kalke (untere Obertrias)
Mitteltrias	+15 bis +23	Reichenhaller Rauhacke (obere Untertrias bis untere Mitteltrias)
obere Untertrias	+26 bis +28	
Perm bis mittlere Untertrias	+10 bis +13	Haselgebirge (Perm)

Tab. 11. Typische $\delta^{34}\text{S}$ -Werte für Salinare der Permotrias nach CLAYPOOL et al. (1980).