

Schlüsselwörter

Lurgrotte
Mittelsteirischer Karst
Karstwasser
Hydrogeochemie
Karbonat-Kohlensäure-Gleichgewicht

Berechnung von Karbonat-Kohlensäure-Gleichgewichten: ein Hilfsmittel zur Charakterisierung der Hydrodynamik und Herkunft von Karstwässern

RALF BENISCHKE, TILL HARUM & HANSPETER LEDITZKY*)

5 Abbildungen, 1 Tabelle

Inhalt

Zusammenfassung	37
Abstract	37
1. Einleitung	38
2. Übersicht über die theoretischen Grundlagen	38
3. Hydrochemische Charakterisierung der Abflußbedingungen durch Berechnung von Calcitsättigung und CO ₂ -Partialdruck am Beispiel des Lurgrottensystems	41
3.1. Methodik und Probennahmestellen	41
3.2. Ergebnisse	42
4. Schlußbemerkung	45
Literatur	45

Zusammenfassung

Bei hydrogeologischen Untersuchungen von Karstaquifern geben hydrogeochemische Methoden die Möglichkeit, durch Berechnungen von Karbonat-Kohlensäure-Gleichgewichten hydrodynamische Prozesse zu charakterisieren. Die Berechnung von Sättigungsindizes in bezug auf ausgewählte Mineralphasen wie Calcit, Dolomit und Gips unter definierten Temperatur- und Druckverhältnissen in natürlichen Wässern mit bekannter Ionenstärke zeigt deren gute Anwendbarkeit als natürliche Tracer. Anstatt der schwierigen experimentellen Analyse der Konzentrationen an gelöstem Kohlendioxid wird dieser Parameter als CO₂-Partialdruck auf Basis von Gleichgewichtsberechnungen ermittelt.

In der vorliegenden Arbeit werden vereinfacht der theoretische Hintergrund und die Möglichkeiten von numerischen Lösungen mit Hilfe spezieller Computerprogramme dargestellt. Am Beispiel eines aus paläozoischen Kalken (Schöcklkalk) aufgebauten Karstgebietes mit sehr unterschiedlichen Karstaquifern im N von Graz (Mittelsteirischer Karst, Tanneben) wird gezeigt, daß die Parameter Calcitsättigung und CO₂-Partialdruck für die Differenzierung von lithologisch unterschiedlichen Teilen der Karstaquifere und der Dynamik von Mischungsvorgängen zwischen den beiden Hauptaquifern (Schmelzbach, Hammerbach) des Karstsystems Lurgrotte verwendet werden können. Zusätzlich lassen diese Berechnungen Rückschlüsse über die Infiltrationsbedingungen in Abhängigkeit von Lithologie und Vegetation zu und stellen damit ein wertvolles Hilfsmittel für die Abgrenzung von Einzugsgebieten und deren temporären Veränderungen als Funktion der hydrometeorologischen Verhältnisse dar.

**Calculation of Carbonate and Carbon Dioxide Equilibria:
Characterization of Hydrodynamic Processes and Origin of Karst Water**

Abstract

In hydrogeological investigations of karst aquifers a variety of hydrochemical and geochemical methods respectively offer the opportunity to use carbonate and carbon dioxide equilibria to characterize hydrodynamic processes. The calculation of saturation indices with respect to selected mineral phases (e.g. calcite, dolomite, gypsum) under defined temperature/pressure relations in natural waters of known ionic strength (based on the results of accurate measurements of field parameters like temperature, pH-value, electrical conductivity and water analyses with special emphasis on the major constituents like calcium, magnesium, potassium, sodium, bicarbonate, chloride, nitrate and sulphate) shows their applicability as natural tracers. Instead of analyzing experimentally the carbon dioxide content of a water this parameter is calculated as carbon dioxide partial pressure from given equilibrium equations.

In this article a simplified survey of the theoretical background and the possibilities of numerical solutions with special computer programs is given. In a case study from a karst area N of Graz (Central Styrian Karst, Tanneben) consisting of Paleozoic limestones (Schöcklkalk) and carried out at some distinct karst springs it is shown that calcite saturation and carbon dioxide can be used to distinguish between lithologically different parts of the karst aquifer and the dynamics of mixing processes between the two main outlets (Schmelzbach, Hammerbach) of the karst system (cave Lurgrotte). Furthermore, these calculations allowing conclusions about infiltration conditions depending on lithology and vegetation of the study area represent a helpful tool to outline catchment areas and their temporary changes depending on hydrometeorological conditions.

*) Anschrift der Verfasser: RALF BENISCHKE, TILL HARUM, Dr. HANSPETER LEDITZKY, Institut für Hydrogeologie und Geothermie, JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft m.b.H., Elisabethstraße 16, A-8010 Graz.

1. Einleitung

Bei hydrogeologischen Untersuchungen werden verschiedene chemisch-analytische Methoden angewendet, um den Typus von Wässern nach ihren Inhaltsstoffen zu charakterisieren. Im einfachsten Fall reicht möglicherweise eine Untersuchung auf die verschiedenen Härtetypen oder eine Standardwasseranalyse mit Erfassung der Hauptkomponenten für diesen Zweck aus. Bei der immer größer werdenden Bedeutung der Versorgung mit einwandfreiem Trinkwasser unter Berücksichtigung nicht nur quantitativer, sondern auch und vor allem qualitativer Gesichtspunkte ergibt sich notwendigerweise auch eine differenziertere Betrachtung der hydrochemischen Verhältnisse. Dies betrifft u.a. auch jene chemischen Veränderungen des Wassers, die schon bei der Fassung eintreten und in weiterer Hinsicht beim Transport und bei der Verteilung besondere technische Maßnahmen (z.B. Verminderung übermäßiger Wasserhärte, Korrosionsschutz von Transportleitungen, Mischbarkeit von Wässern verschiedener Herkunft) erfordern. Aus den bei der Nutzung entstehenden Problemen ergibt sich daher die Frage nach einer detaillierten Untersuchung, welche chemischen Prozesse für den Typus eines Wassers maßgebend sind, wie es zu einem Wasser bestimmter Zusammensetzung kommt und welche geogenen Faktoren im Hintergrund wirksam sind. Es waren vor allem die Erfahrungen der Wasserchemiker, die die praktische Nutzbarkeit von Wässern zu untersuchen hatten, die schließlich zu einem besseren Verständnis der Grundlagen hydrochemischer Prozesse führten. Einen besonderen Stellenwert nimmt wegen seiner augenscheinlichen Wirkungen die Untersuchung des Systems Kalk – Kohlensäure (Wasserhärte) ein, das wohl von allen chemischen Teilsystemen des Wassers am eingehendsten behandelt worden ist. Es lag daher nahe, die aus der chemischen Beurteilung im Rahmen der Trink- und Brauchwasserversorgung gewonnenen Erkenntnisse auch auf die Beurteilung natürlicher hydrochemischer Prozesse anzuwenden. Es besteht daher zwischen der Hydrochemie und der Geochemie eine enge Verknüpfung, die nicht auf trennbar ist, so daß manchmal auch die Bezeichnung Hydrogeochemie für die genannte Thematik verwendet wird.

Für die Untersuchung des Systems Karbonat/Kohlensäure bieten sich in der Natur vor allem Wässer aus Karbonatgesteinen an und hier wiederum aus Karstaquiferen. Sie stellen, was die Versorgung städtischer Ballungsräume in Österreich betrifft, den überwiegenden Anteil an der Wasserversorgung (z.B. die Versorgung der Städte Wien, Salzburg und Innsbruck) und haben aus diesen Gründen besondere Bedeutung erlangt. Im Rahmen dieser Arbeit werden allerdings keine Tiefenwässer oder Mineralwässer mitberücksichtigt. Deren Zusammensetzung unterscheidet sich einerseits auf Grund völlig anderer Druck/Temperatur-Bedingungen und Verweilzeiten zwischen Infiltration und Wiederaustritt, andererseits auf Grund anderer lithologischer Vorbedingungen in den meisten Fällen maßgeblich von den landläufig unter „Karstwässer“ zusammengefaßten Wassertypen. Bezüglich der Variationsbreite der Tiefen- und Mineralwässer Österreichs sei auf die Literatur verwiesen (GOLDBRUNNER, 1984, 1988; ZÖTL & GOLDBRUNNER, 1993).

In der vorliegenden Arbeit werden nach kurzer Erörterung der theoretischen Grundlagen an Hand von Beispielen aus dem Mittelsteirischen Karst Karbonat/Kohlensäure-Gleichgewichte berechnet und daran gezeigt, wie diese bezüglich der Hydrodynamik eines vadosen Karstsystems (unter Vernachlässigung phreatischer Teilbereiche) interpretiert werden können.

Das Untersuchungsgebiet liegt etwa 15 km nördlich von Graz und ist Teil des „Mittelsteirischen Karstes“ (Bock, 1913). Es besteht im wesentlichen aus dem Gebiet der Tanneben, welches im Osten durch das Semriacher Becken, im Süden durch die Linie Mitterberg – Taschen, im Westen durch das Murtal und im Norden durch den Badelgraben begrenzt wird (Abb. 1). Bekanntestes unterirdisches Karstphänomen ist die Lurgrotte, welche zwischen Semriach und Peggau begehbar ist. Während im Semriacher Becken an der Schiefer/Kalk-Grenze der Lurbach zunehmend an Wasser verliert und bei Niederwasser noch vor Erreichen der Lurgrotte versinkt, kann bei Hochwasser der Lurbach zusätzlich den Weg durch die begehbaren Teile der Lurgrotte nehmen. Bei Nieder- bis unterem Mittelwasser kommen die Wässer des Lurbaches jedoch ausschließlich dem Hammerbach zu, der etwa knapp einen Kilometer weiter südlich des Peggauer Ausganges der Lurgrotte am Fuße der Peggauer Wand entspringt. Die geologischen Verhältnisse hat insbesondere MAURIN (1954, 1992) untersucht.

2. Übersicht über die theoretischen Grundlagen

Bei der Beurteilung der hydrogeochemischen Verhältnisse ist nach den Wechselwirkungsmöglichkeiten mit der jeweiligen Umgebung zwischen isolierten, geschlossenen und offenen Systemen zu unterscheiden. Isolierte Systeme unterliegen keinen Austauschprozessen zwischen Komponenten (Materie, Wärme, Arbeit) und ihrer äußeren Umgebung. Anschaulich ergibt sich etwa das Bild eines völlig von der Umwelt abgeschlossenen Reaktionsgefäßes mit nur unter sich in Wechselwirkung tretenden Reaktanden, wobei nur Reaktionen zwischen Komponenten der Lösung und dem Lösungsmittel, Lösungsmittel und Gefäßwand, Komponenten mit Gefäßwand oder beiden betrachtet werden. Sie sind in der Natur praktisch nicht realisiert. Geschlossene Systeme unterliegen zwar keinem Materieaustausch mit ihrer Umgebung, jedoch einem Austausch bzgl. Wärme und Arbeit. In die Natur übertragen werden diese Verhältnisse bei tiefphreatischer Karstwasserzirkulation annähernd erfüllt. Offene Systeme dagegen unterliegen einem permanenten dynamischen Austausch mit der Atmosphäre. In den Reaktionen gebundene Komponenten können daher aus der Gasphase permanent nachgeliefert oder in diese abgegeben werden. Dies trifft daher praktisch für alle vadosen Karstwassersysteme zu, wie sie besonders in den großen Karstgebieten der Nördlichen Kalkalpen verwirklicht sind. In diesem Artikel sollen offene Systeme betrachtet werden.

Wichtige Merkmale eines Systems sind die sog. Phasen, die bezüglich ihres physikalisch-chemischen Verhaltens als homogen betrachtet werden. Für offene Systeme sind von Bedeutung:

- eine Gasphase (z. B. die Atmosphäre mit verschiedenen Gaskomponenten in unterschiedlicher Menge),
- eine fluide Phase (im hier behandelten Fall eine Wasserphase mit verschiedenen dissoziierten und undissoziierten Substanzen bzw. kolloidal „gelösten“ oder suspendierten Komponenten in unterschiedlicher Menge; die beiden letzteren werden hier nicht weiter untersucht) und
- eine oder mehrere Festphasen.

In einem gegebenen System stehen die genannten Phasen durch reversible oder irreversible thermodynamische Prozesse untereinander in Verbindung, wobei damit jeweils physikalische Zustandsänderungen (Änderungen

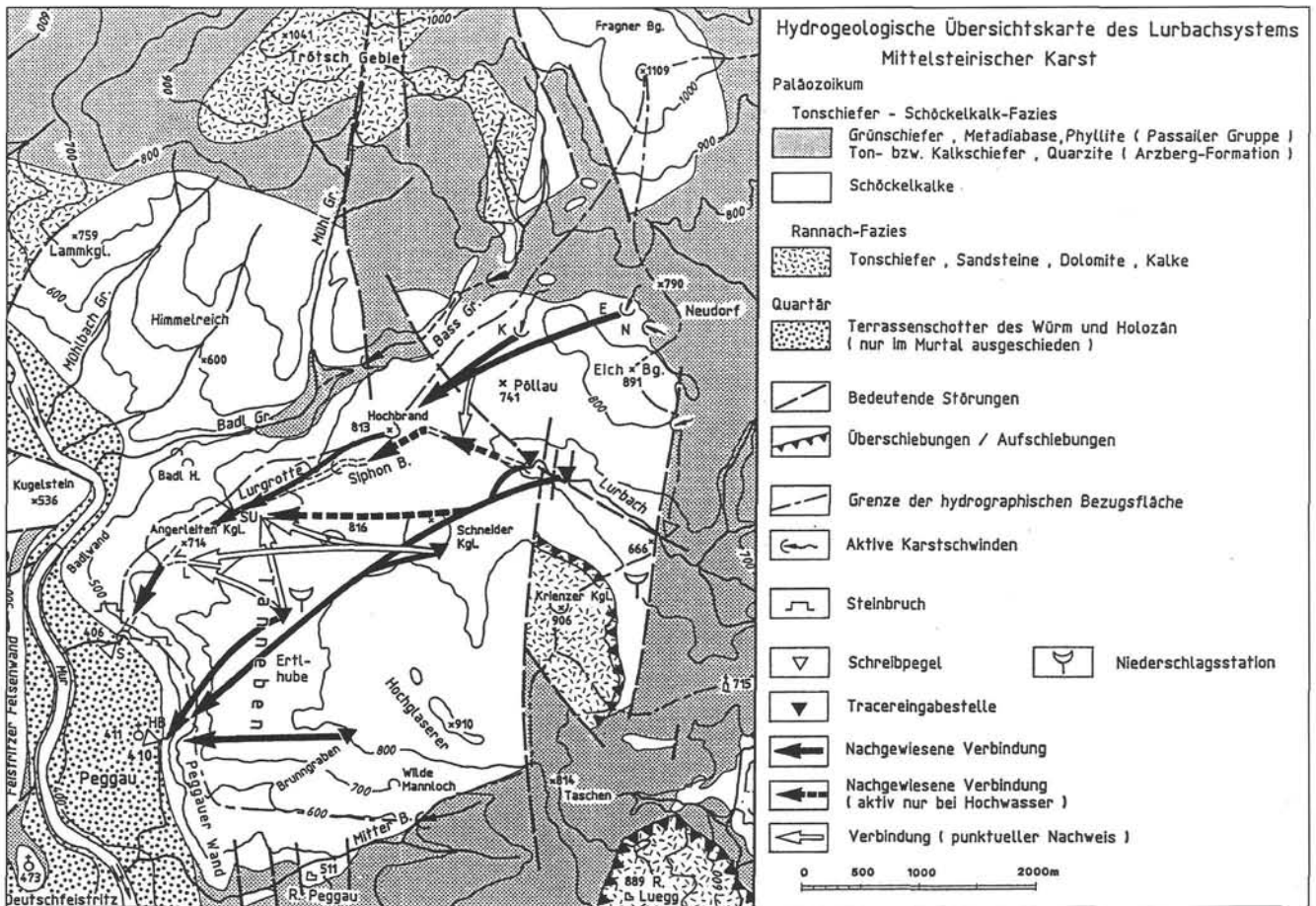


Abb. 1. Hydrogeologische Karte des Gebietes Peggau – Tanneben – Semriach (Mittelsteirischer Karst). Die Pfeilsignaturen repräsentieren schematisch die aus zahlreichen Tracerversuchen festgestellten Karstwasserverbindungen. Der Verlauf der Lurgrotte zwischen Semriach und Peggau ist als strichlierte Doppellinie eingetragen. E = Eisgrube; HB = Hammerbachquelle; K = Katzenbachschwinde; L = Laurinsquelle; N = Neudorfer Schwinde; S = Schmelzbach; SU = Schmelzbach-Ursprung (aus MAURIN, 1992).

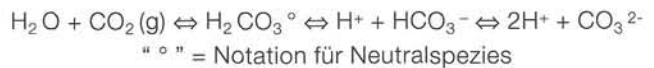
beim Volumen, beim Druck, bei der Temperatur etc.) von Teilen des Systems verbunden sind (anschaulich etwa beim Übergang von der Flüssigphase in die Festphase bei der Ausfällung von Calcit).

Für die verschiedenen Prozesse (Reaktionen), die in diesem Rahmen betrachtet werden, sind einige Kennwerte maßgebend, die in der Natur vor Ort bzw. im Labor zu messen sind. Im wesentlichen handelt es sich beim System Wasser – Kalk – Kohlensäure um die Messung

- des pH-Wertes,
- der Temperatur,
- der elektrischen Leitfähigkeit und
- die analytische Bestimmung der Hauptkomponenten Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Hydrogencarbonat, Chlorid, Nitrat und Sulfat, welche im Labor erfolgt.

Im folgenden seien einige Anmerkungen zur Bedeutung der genannten Parameter angeführt:

Als wichtigster Parameter gilt der pH-Wert. Bei seiner Messung ist besondere Sorgfalt aufzuwenden, da sich bei den thermodynamischen Berechnungen schon eine geringfügige Änderung gravierend auswirkt. Unkorrekt gemessene pH-Werte ergeben bei den Berechnungen des Kalk/Kohlensäure-Gleichgewichts i.a. unplausible Ausreißer. Als Kennwert charakterisiert der pH-Wert mögliche Säure-Basen-Reaktionen wie z.B.



Die Temperatur ist einer der am leichtesten zu messenden Parameter, Fehlmessungen sind jedoch auch dabei möglich (Nichtbeachtung direkter Sonneneinstrahlung, zu kurze Eintauchzeit etc.). In den Berechnungen muß sie wegen der Abhängigkeit der thermodynamischen Konstanten von Temperaturänderungen berücksichtigt werden.

Die elektrische Leitfähigkeit geht zwar nicht in die Berechnungen ein, stellt aber einen wichtigen Kontrollparameter für die Gesamtmineralisierung des Wassers dar. Gemeinsam mit der aus der späteren Analyse des Wassers berechneten Gesamtmineralisierung im Vergleich zur gemessenen Leitfähigkeit können zumindest grobe Analysenfehler erkannt oder Hinweise geliefert werden, daß das System unterbestimmt ist oder zwischen Entnahme und der Messung im Labor Ausfällungen stattgefunden haben müssen.

Die Bestimmungsmethoden für die oben erwähnten ionaren Hauptkomponenten eines Wassers im Labor werden als bekannt vorausgesetzt. In Erinnerung ist zu rufen, daß die analytischen Werte i.a. Gesamtgehalte repräsentieren und noch keine Aussage über die Anteile an verschiedenen Verbindungen zulassen. So wird z.B. mittels Atomabsorptionsspektrometrie der Gesamtgehalt an Magnesium bestimmt; die Anteile von Magnesium, die als Mg^{2+} vorliegen, die in $MgSO_4^o$ oder in $MgCO_3^o$ auftreten, lassen sich aber nur aus thermodynamischen Berechnungen ableiten.

Die sog. „Kohlensäure“ als wichtigstes Lösungsagens für Karbonate zumindest in unseren Breiten ist bei den Modellrechnungen ebenfalls differenziert zu sehen. Eine genaue und reproduzierbare Bestimmung der freien Kohlensäure im Gelände ist aus analytisch-technischen Gründen nur mit relativ großem Aufwand zu erreichen. Während bei Mineralwässern mit einem hohen Überschuß an freier Kohlensäure noch Titrationsmethoden anwendbar sind, scheiden diese bei normalen Karstwässern mit ihren geringen Gehalten aus. Hier kann zur leichteren Erfassung der Weg über die thermodynamischen Berechnungen gewählt werden. Auch dazu sind einige grundlegende Bemerkungen angebracht:

Zunächst ist die Zusammensetzung der Gasphase zu beachten. In der Atmosphäre sind verschiedenste Gase enthalten. Betrachtet man die Gasphase als abgeschlossenes System, so herrscht darin ein bestimmter Gesamtdruck. Jeder Gaskomponente (O_2 , N_2 , CO_2 etc.) kommt daher ein bestimmter Anteil, welcher als Partialdruck bezeichnet wird, an diesem Gesamtdruck zu. Ausgedrückt wird der Partialdruck als Verhältnis zum Gesamtdruck ($p_{(Gas)} = 1$), so daß sich empirisch die in Tabelle 1 angeführten durchschnittlichen Partialdrücke für die oben genannten Gase ergeben:

Tabelle 1.
Durchschnittliche Zusammensetzung der Erdatmosphäre (SCHRÖTER et al., 1974).

Gasspezies	Partialdruck $p_{(X)}$	$\log_{10} p(X)$	Vol.-%
Stickstoff	0.7809	-0.1074	78.09
Sauerstoff	0.2095	-0.6788	20.95
Argon	0.0093	-2.0315	00.93
Kohlendioxid	0.0003	-3.5229	00.03

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß Wasser, die mit dem Luft- CO_2 im Gleichgewicht stehen, einen $p_{(CO_2)}$ von annähernd 0.0003 aufweisen werden. CO_2 in Gasform (= $CO_2(g)$) wird bei entsprechenden Austauschprozessen mit der Flüssigphase zunächst als Gas im Wasser gelöst, danach zu $CO_2(aq)$ hydratisiert und weiter teilweise zu H_2CO_3 umgesetzt. Im allgemeinen wird die analytische Summe aus $CO_2(aq)$ und H_2CO_3 als Kohlensäure im landläufigen Sinn und mit $H_2CO_3^*$ bezeichnet, während die „wahre“ Kohlensäure als H_2CO_3 nur rund 0.3 % des gelösten CO_2 ausmacht (STUMM & MORGAN, 1981).

Die Gesetzmäßigkeiten, die die thermodynamischen Verhältnisse eines Systems beschreiben, sind im wesentlichen das Massenwirkungsgesetz und die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, nach denen einerseits der innere Energiezustand eines Systems beschrieben wird und andererseits festgestellt wird, ob Reaktionen exo- oder endotherm ablaufen. Daraus werden für jede in Frage kommende Reaktion im betrachteten hydrogeochemischen System die Gleichgewichtskonstanten der Teilreaktionen unter den entsprechenden Druck/Temperaturbedingungen berechnet. Zur Vereinfachung wird – sofern es sich nicht um Tiefenwasser handelt – der jeweils am Meßort herrschende Systemdruck (hier der Luftdruck) als konstant angesehen und dem Normaldruck der Atmosphäre gleichgesetzt.

Wie weiter oben erwähnt werden i.a. Gesamtkonzentrationen der Hauptkomponenten bestimmt. Bei den Beziehungen der Komponenten untereinander und bei den Teilreaktionen einer Komponente werden daher nur Teile eines Stoffes wirksam. Da zwischen dem Gesamtgehalt eines Stoffes und dem für Reaktionen tatsächlich wirksamen Teil beträchtliche Unterschiede bestehen können, müssen in Abhängigkeit von der Gesamtionenstärke

$$(I = 0.5 \cdot \sum (C_i \cdot z_i^2))$$

mit C_i = molare Stoffkonzentration und z_i = Wertigkeit des Stoffes) des Wassers für Gleichgewichtsberechnungen die Aktivitätsdaten der Reaktionspartner eingesetzt werden. Ein für Routinezwecke ausreichender Ansatz, den entsprechenden Aktivitätskoeffizienten einer Substanz zu berechnen, besteht in den folgenden empirischen Relationen:

$$\log f = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}$$

DEBYE-HÜCKEL-Gleichung
für Ionenstärken < 0.005 mol/l

$$\log f = -A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I} / (1 + B a_i \sqrt{I})$$

Erweiterte DEBYE-HÜCKEL-Gleichung für Ionenstärken < 0.1 mol/l

$$\log f = -A \cdot z_i^2 \cdot (\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0.3 \cdot I)$$

DAVIES-Gleichung für Ionenstärken < 0.5 mol/l

$$\text{mit } A = 1.82 \cdot 10^6 \cdot (e \cdot T)^{-3/2}$$

e = Dielektrizitätskonstante des Wassers

a_i = Parameter, der in Abhängigkeit von der Gesamtionenstärke und der Ionengröße einer Ionenart steht (STUMM & MORGAN, 1981).

Auf Basis des Massenwirkungsgesetzes und der berechneten stoffspezifischen Ionenaktivitäten bei gegebener Gesamtionenstärke ergeben sich Löslichkeitsprodukte, die für zahlreiche hydrogeochemisch relevante Verbindungen chemischen Tabellenwerken zu entnehmen sind.

Aus den Berechnungen ergeben sich schließlich sog. Sättigungsindizes (= SI; definiert als Verhältnis zwischen Ionenaktivitätsprodukt und Löslichkeitsprodukt) bzgl. interessierender Mineralphasen wie Calcit, Dolomit, Gips. Zahlenmäßig ergibt sich folgender Zusammenhang:

- SI < 0 entspricht einer Untersättigung, d.h. das Wasser besitzt ein erhöhtes Lösungspotential bzgl. einer Mineralphase,
- SI = 0 entspricht einem dynamischen Gleichgewicht und
- SI > 0 entspricht einer Übersättigung, d.h. es besteht die Tendenz zu Ausfällung z.B. nach Verringerung des $p_{(CO_2)}$.

Für den sehr erheblichen Rechenaufwand, der durch die umfangreichen thermodynamischen Zusammenhänge entsteht, wurden Rechenprogramme entwickelt, wie z.B. WATEQ (TRUESDELL & JONES, 1974), WATEQF (PLUMMER et al., 1976), WATEQ4 (BALL et al., 1987) oder PHREEQE (PARKHURST et al., 1990) und zahlreiche andere Varianten für Großrechenanlagen und Personal-Computer, oder reduzierte Varianten wie von BATH (1980) für programmierbare Taschenrechner, die für den PC-Betrieb adaptiert werden können.

Diese Programme versuchen mit iterativen Rechenverfahren die umfangreichen Reaktionsgleichungssysteme zu lösen, wobei die Startbedingungen wesentlich für die Schnelligkeit des Berechnungsablaufes und die Genauigkeit des Endergebnisses sind. Im vorliegenden Artikel wurde die „Sparvariante“ von BATH verwendet, welche nur Berechnungen bzgl. Calcit, Dolomit, Gips und $p_{(CO_2)}$ zuläßt und als Endergebnis die entsprechenden Sättigungsindizes ausgibt. Neben den Analysenwerten für die Hauptkomponenten (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) gehen weiters der pH-Wert und davon abgeleitet H^+ und OH^- und die Meßtemperatur in die Berechnungen ein.

An Teilspezies wird noch $CaSO_4^0$, $CaOH^+$, $CaCO_3^0$, $CaHCO_3^+$, $MgSO_4^0$, $MgOH^+$, $MgCO_3^0$, $MgHCO_3^+$, $H_2CO_3^0$, CO_2 , CO_3^{2-} , H_2O , $CaMg(CO_3)_2^0$ berücksichtigt. Eine genaue Darlegung des Berechnungsablaufes würde

den Rahmen des vorliegenden Artikels sprengen. Es muß daher auf die schon oben zitierte Literatur verwiesen werden.

3. Hydrochemische Charakterisierung der Abflußbedingungen durch Berechnung von Calcitsättigung und CO_2 -Partialdruck am Beispiel des Lurgrottenystems

3.1. Methodik und Probennahmestellen

Der CO_2 -Partialdruck von Karstwässern wird wesentlich von den Vegetations- und Bodenverhältnissen im Infiltrationsgebiet beeinflusst. In der Literatur werden Werte zwischen $10^{-1,8}$ und $10^{-2,5}$ atm angegeben (ATKINSON, 1977), während der $p_{(\text{CO}_2)}$ der Atmosphäre bei $10^{-3,5}$ atm liegt. Aufgrund des direkten Kontakts mit der Atmosphäre stehen Oberflächenwässer normalerweise mit dem $p_{(\text{CO}_2)}$ der Luft im Gleichgewicht, während Grundwässer mit einer bedeutenden vertikalen Infiltrationskomponente einen Gleichgewichtszustand mit den CO_2 -Konzentrationen der Bodenluft erreichen (FANK et al., 1989). Letztere werden in erster Linie von der Art der Vegetation und Bodenbedeckung beeinflusst; ihr CO_2 -Gehalt stellt somit einen natürlichen Tracer dar, der Rückschlüsse über Art und Höhenlage des Einzugsgebietes liefern kann.

Die Löslichkeit von Calcit und Dolomit in Wasser ist normalerweise gering; sie wächst mit dem Gehalt an CO_2 im Wasser. Durch die Karbonatlösung wird CO_2 aufgebraucht, was zu einem Absinken des $p_{(\text{CO}_2)}$ führt. In geschlossenen Systemen ohne CO_2 -Eintrag kann der $p_{(\text{CO}_2)}$ sogar unter denjenigen der Atmosphäre absinken. In offenen Systemen hingegen wie in Karst- und Porenaquiferen sind höhere Lösungsraten durch die jahreszeitlich schwankende CO_2 -Zufuhr möglich. Das durch die Lösungsprozesse aufgebrauch-

te CO_2 wird dabei ständig erneuert. Da das System in Richtung Atmosphäre offen ist, kann sich zwischen Gas- und Wasserphase ein dynamisches Gleichgewicht ausbilden, das durch Sättigungsindizes und CO_2 -Partialdrucke charakterisierbar ist.

Als Beispiel für die Untersuchungen zum vorliegenden Artikel wurde das Karstgebiet des Lurgrottenystems im Mittelsteirischen Karst ausgewählt, da in diesem Gebiet aufgrund der umfangreichen Voruntersuchungen (BEHRENS et al., 1992) die hydrogeologischen Randbedingungen und hydrodynamischen Verhältnisse sehr gut bekannt sind.

Die Wässer des Karstsystems wurden über einen Zeitraum von 18 Monaten (Februar 1986–Juli 1987) alle 14 Tage beprobt und auf die 8 Hauptionen und das stabile Umweltsotop ^{18}O untersucht (BEHRENS et al., 1992). Die Messung der Parameter Leitfähigkeit, Wassertemperatur und pH-Wert erfolgte direkt an den Probennahmestellen. Es wurden im Probennahmezeitraum unterschiedliche hydrometeorologische Ereignisse erfaßt (Schneesmelze, heftige Sommergewitter, längere Trockenperioden).

Beprobt wurden sowohl der Eintrag in das System über die drei bedeutendsten Schwinden im Bereich des Semriacher Beckens Lurbach, Katzenloch und Eisgrube (Lage s. Abb. 1) als auch die wichtigsten Quellaustritte im Murtal wie Hammerbachquelle und die beiden Austritte in der Peggauer Lurgrotte, Schmelzbach-Usprung und Laurinsquelle. Zusätzlich wurden Wässer des Porenaquifers im Murtal in der Nähe des Karststockes untersucht, um einen allfälligen Direktübertritt aus dem Karstsystem in das Porengrundwasser nachweisen zu können.

3.2 Ergebnisse

In Abb. 2 sind die nach BATH (1980) berechneten CO_2 -Partialdrucke gegen die entsprechenden Calcitsättigungsindizes der untersuchten Wässer aufgetragen. Wassertypen

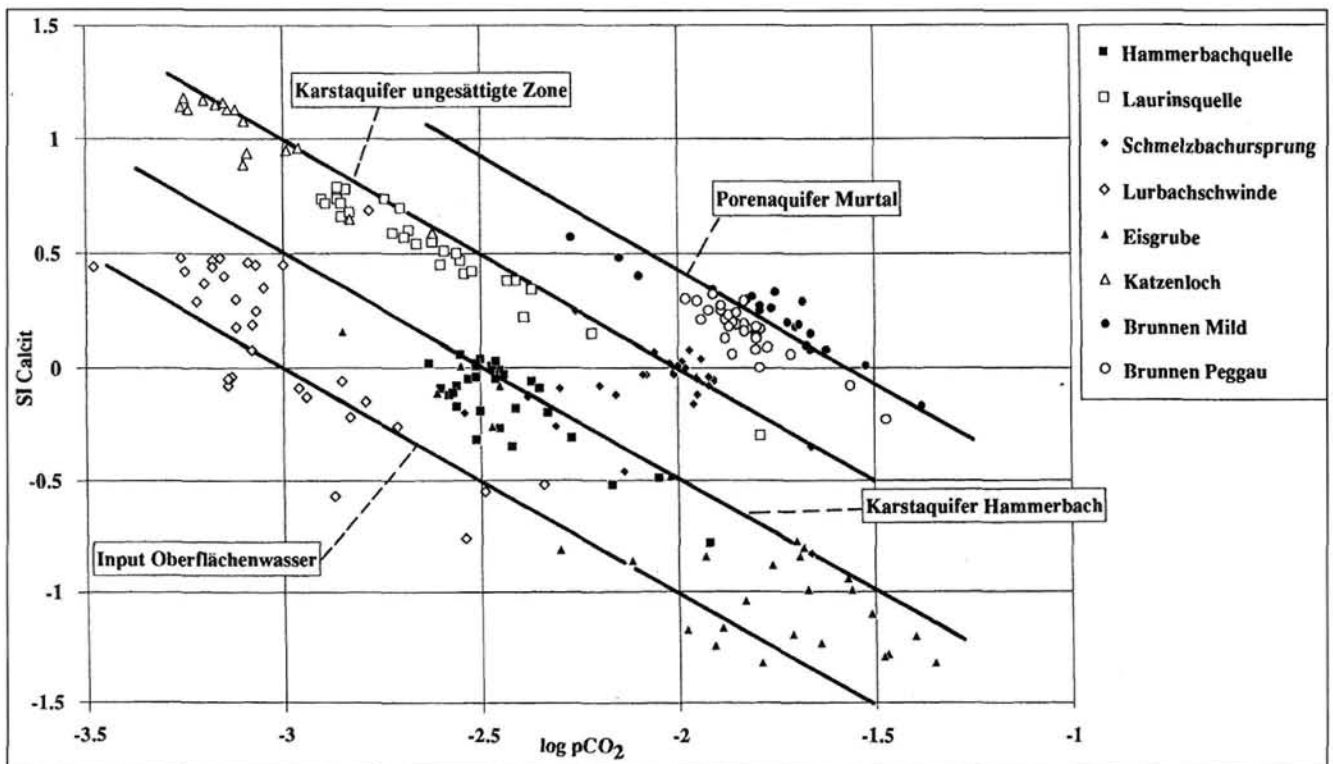


Abb. 2. Das Verhältnis CO_2 -Partialdruck (in atm) zu $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ der untersuchten Wässer (Beobachtungszeitraum 1986–1987; Lage s. Abb. 1). Die Bezugslinien sind nicht das Ergebnis einer Regressionsrechnung, sondern dienen der besseren Veranschaulichung und Typisierung von Gruppen.

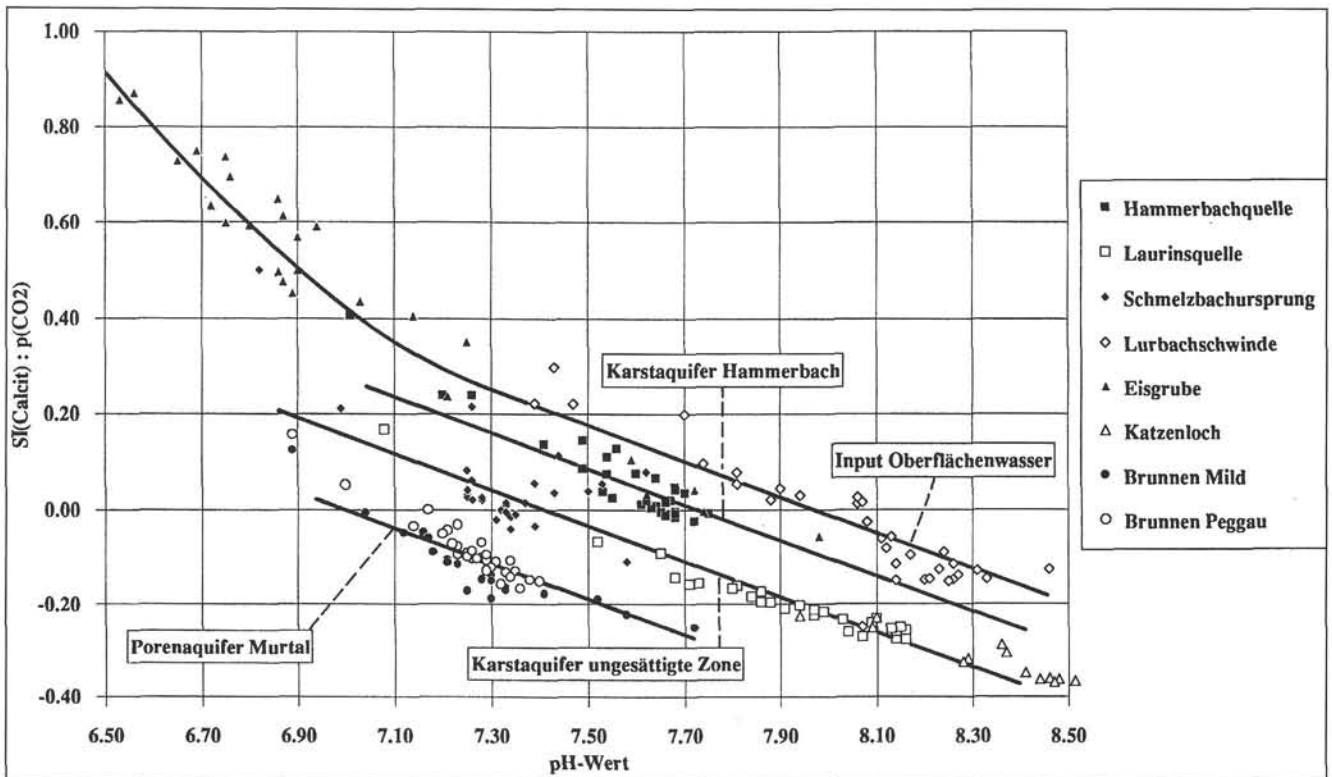


Abb. 3
Abhängigkeit des Verhältnisses $SI_{\text{Calcit}} : p_{\text{CO}_2}$ vom pH-Wert (Beobachtungszeitraum 1986–1987; Lage s. Abb. 1). Die Bezugslinien sind nicht das Ergebnis einer Regressionsrechnung, sondern dienen der besseren Veranschaulichung und Typisierung von Gruppen.

derselben Genese (vergleichbare Infiltrationsbedingungen im Hinblick auf Vegetation, Lithologie, Bodenverhältnisse im Einzugsgebiet, keine zeitlich unterschiedliche Vermischung mit anderen Wassertypen) sind durch einen annähernd linearen Zusammenhang der beiden Parameter gekennzeichnet (GOLDBRUNNER & LEDITZKY, 1986; LEDITZKY, 1986; HARUM et al., 1990, 1992; HARUM & LEDITZKY, 1992), der in Abb. 2 als Bezugslinien für den jeweiligen hydrochemischen Typus dargestellt ist. Diese Bezugslinien in Abb. 2 charakterisieren deutlich unterschiedliche Wassertypen im Untersuchungsgebiet.

Verschiebungen entlang der Bezugsgeraden sind in der Hauptsache pH-abhängig, wie die Korrelation der pH-Werte und zugehörigen Verhältnisse SI_{Calcit} zu p_{CO_2} in Abb. 3 zeigt. Auch hier ergeben sich wieder dieselben Gruppierungen, stärkere Abweichungen von der jeweiligen Bezugsgeraden hingegen werden durch Vermischung mit Wässern anderen Typs verursacht.

Eine eindeutig lineare Korrelation zwischen den beiden Parametern zeigt sich bei den Wässern der Katzenlochschwinde, Laurinsquelle und – allerdings nur bei Niedrigwasserverhältnissen – des Schmelzbach-Ursprungs. Diese Wässer haben eine Gemeinsamkeit: Sie durchfließen durchwegs die ungesättigte Zone des Karstsystems, es sind keine größeren Bereiche mit gesättigtem Fließen ausgebildet, und die Infiltrationsbedingungen in ihren Einzugsgebieten sind sehr ähnlich (bewaldeter Karst mit zum Teil recht mächtigen Bodenschichten).

So entwässert zum Beispiel die Laurinsquelle ausschließlich den Nordteil des bewaldeten Karstplateaus der Tanneben, einen Bereich ohne permanent aktive Schwinden. Die dort infiltrierenden Meteorwässer werden mit biogenem CO_2 aus der obersten Bodenzone des bedeckten Karstes stark angereichert, was eine verstärkte Lösung von Calcit während der langsamen Passage durch die über

300 m mächtige ungesättigte Zone des verkarsteten Tannebenstockes zur Folge hat. Die hohe Verweilzeit wird durch Tritiumuntersuchungen bestätigt, die nach BEHRENS et al. (1992) ein mittleres Wasseralter von rund 40 Jahren ergeben. Das Wasser der Quelle ist deutlich calcitübersättigt und im Vergleich zu den übrigen Karstwässern am höchsten mineralisiert. Die berechneten CO_2 -Konzentrationen liegen aber deutlich zu niedrig und entsprechen fast dem p_{CO_2} der Luft. Der Grund dafür liegt an der raschen Ausfällung von Calcit unmittelbar am oder sogar noch vor dem Quellaustritt in der Höhle durch den Kontakt des übersättigten Wassers mit der Höhlenluft, was auch durch frische Sinterbildungen am Austritt und die deutlich überhöhten pH-Werte (s. Abb. 3) belegt wird, die mit Werten von z.T. über 8 denjenigen von mit der Atmosphäre in Kontakt stehenden Oberflächenwässern entsprechen.

Die p_{CO_2} - und SI_{Calcit} -Werte des Lurbaches als Zubringer in das Karstsystem zeigen eine höhere Schwankungsbreite um die entsprechende Sättigungslinie (Abb. 2). Der Bach entwässert ein zum Großteil in geringdurchlässigen paläozoischen Schiefen gelegenes Einzugsgebiet, in dem die unterirdische Entwässerung hauptsächlich in der Verwitterungsschwarte vor sich geht. Die meist niedrigen p_{CO_2} -Werte belegen den permanenten Kontakt des Oberflächengerinnes mit der Atmosphäre, die starken Schwankungen die zeitlich unterschiedliche Vermischung von Oberflächenwasser mit geringem p_{CO_2} und Boden- bzw. Grundwasser mit erhöhtem p_{CO_2} . Die zeitweisen Anstiege des p_{CO_2} fallen meist in Perioden erhöhter Abflüsse und weisen auf verstärkten Zufluß von Wasser der Bodenzone in die Vorflut hin, wobei hier für eine genauere Charakterisierung dieser Vorgänge (Mobilisierung von länger gespeichertem Wasser durch stärkere Niederschläge) bedeutend kürzere Probenahmeintervalle notwendig wären (vgl. auch HARUM et al., 1990, 1992).

Deutlich zeigt sich dieser Effekt auch bei den Wässern aus dem Kleinstezugsgebiet der Eisgrube, die ebenfalls zum Großteil ein Schieferareal mit mächtiger Verwitterungsschicht entwässern und in eine Schwinde einmünden (s. Abb. 1). Die durchwegs hohen $p_{(\text{CO}_2)}$ -Werte belegen den überwiegenden Abfluß von Grundwasser aus der Verwitterungsdecke, die starke Schwankung der Parameter um die Sättigungsgerade in Abb. 2 und auch des pH-Wertes (Abb. 3) den zeitlich stark schwankenden Oberflächenabflußanteil an der Gesamtschüttung.

Einen völlig anderen Typ stellen die Wässer der Hammerbachquelle dar, deren Aquifer durch eine ausgedehntere gesättigte Zone abweichende hydrodynamische Eigenschaften zeigt. Die Quelle entwässert einerseits Meteorwässer, die im Zentral- und Südteil des verkarsteten Tannebenplateaus infiltrieren und stellt andererseits den permanenten Wiederaustritt der in der Lurbachschwinde versinkenden Wässer dar, wie durch zahlreiche Markierungsversuche belegt ist (BENISCHKE & HARUM, 1992). Es handelt sich somit um eine Mischung von Wässern vom Typ der Laurinsquelle (die als repräsentativ für Infiltrationswässer aus der ungesättigten Zone des Karststockes angesehen werden kann) und des Schieferinzugsgebietes des Lurbaches. Dementsprechend liegen die berechneten Werte in Abb. 2 und 3 zwischen den Sättigungsgeraden dieser beiden Wassertypen, das zeitlich variable Mischungsverhältnis drückt sich in den Verschiebungen der Punkte in Abb. 2 zur Sättigungsgerade des jeweilig überwiegenden Mischungsanteils aus. Bezogen auf das Jahresmittel der Hammerbachschüttung beträgt der Anteil von Lurbachwasser aufgrund von Mischungsberechnungen auf Basis von ausgewählten Ionen und Umweltisotopen zwischen 63 und 69 %, ist aber einer starken jahreszeitlichen und einzelereignisabhängigen Variabilität unterworfen (HARUM et al., 1992).

Die Wässer der Höhlenquelle Schmelzbach-Ursprung liegen bei Niedrig- bis Mittelwasserverhältnissen auf derselben Sättigungsgeraden wie diejenigen der Laurinsquelle mit allerdings vergleichsweise höheren CO_2 -Partialdrücken (Abb. 2). Das Wasser ist meist gesättigt, die tieferen pH-Werte (Abb. 3) weisen darauf hin, daß bei den Analysen annähernd der tatsächliche hydrochemische Zustand des Aquifers erfaßt werden konnte.

Das Schmelzbachsystem kann durch drei hydrologische Zustände charakterisiert werden (HARUM et al., 1990; BEHRENS et al., 1992). Die Quelle entwässert bei Niedrig- bis Mittelwasserverhältnissen den nördlichen Teil des Tannebenplateaus und – wie durch Markierungsversuche belegt – die beiden Schwinden Katzenloch und Eisgrube (BENISCHKE & HARUM, 1992). Bei diesen Verhältnissen ist der Aquifer vollkommen isoliert vom Hammerbachsystem. Ab etwa Mittelwasserführung des Hammerbachs kommt es zu einem Überfließen von Wasser aus dem Hammerbachsystem in den Schmelzbachaquifer. Bei extremen Hochwässern des Lurbaches erfolgt dann ein direktes Abfließen von Lurbachwasser durch den begehbaren Teil der Lurgrotte.

Dieses komplexe und zeitlich sehr variable Fließsystem läßt sich hydrochemisch deutlich nachvollziehen. Bei Niedrig- bis Mittelwasserverhältnissen liegen die $p_{(\text{CO}_2)}$ - und $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ -Werte des Schmelzbach-Ursprungs auf derselben Sättigungslinie wie die übrigen für die ungesättigte Zone repräsentativen Wässer der Laurinsquelle und des Katzenlochs (Abb. 2 und 3). Der temporäre Überlauf von geringer mineralisiertem Hammerbachwasser mit niedrigeren CO_2 -Partialdrücken bewirkt starke Verdünnungseffekte an der Schmelzbachquelle und eine Bewegung der $p_{(\text{CO}_2)}$ - $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ -Relation in Richtung derjenigen des Hammerbachs, die

Abflußanteile werden durch die deutlich sichtbare Mischungsreihe in Abb. 2 veranschaulicht.

Bei zumindest einem Ereignis läßt sich auch der Direktabfluß von Lurbachwasser durch die Höhle nachweisen. In diesem Fall ist der Anteil von Lurbachwasser in der Quelle so überwiegend, daß der Schmelzbachaquifer sogar annähernd auf der Sättigungslinie des Lurbaches zu liegen kommt. Im Jahresmittel liegt der Lurbachanteil an der Schüttung der Schmelzbachquelle bei rund 33 % (HARUM et al., 1992); er schwankt zwischen 0 und zeitweise fast 90 %.

Die untersuchten Porengrundwässer im Murtal nahe den anstehenden verkarsteten Kalken liegen auf einer eigenen Sättigungsgeraden mit vergleichsweise hohen $p_{(\text{CO}_2)}$ - $\text{SI}_{\text{Calcit}}$ -Verhältnissen, was die unterschiedlichen Infiltrationsbedingungen durch Versickerung von Meteorwässern auf den Terrassenflächen (pleistozäne Sande und Kiese mit relativ hoher Permeabilität) mit bedeutend kürzeren Sickerwegen in der ungesättigten Zone veranschaulicht. Die deutlich von den Karstwässern abgesetzte Sättigungsgerade gibt keine Hinweise auf eine größere unterirdische Alimentation des Porenaquifers aus dem Karst, was in gutem Einklang mit den früheren Untersuchungen des Karstaquifers (vgl. BEHRENS et al., 1992) steht.

Die sehr unterschiedlichen Lösungs- und Transportprozesse in der ungesättigten und gesättigten Zone des Karstsystems und deren Abhängigkeit von den hydrologischen Verhältnissen werden durch eine einfache Korrelationsdarstellung der Schüttungen der Quellen und den zeitgleich gemessenen elektrischen Leitfähigkeiten (HARUM et al., 1992) als Maß für die Gesamtmineralisierung der Wässer veranschaulicht (Abb. 4). Die Laurinsquelle kann als repräsentativ für die ungesättigte Zone angesehen werden. Durch die hohe biogen bedingte Anreicherung der auf dem bewaldeten Karstplateau infiltrierenden Meteorwässer mit CO_2 aus der obersten Bodenzone kommt es im Zuge von Niederschlagsereignissen zu einem verstärkten Transport von CO_2 und damit zu verstärkter Lösung. Dies bewirkt eine verstärkte Calcitlösung bei höherer Wasserführung und somit einen Anstieg der Leitfähigkeit bei steigender Schüttung der Quelle. Derselbe Effekt ist bei Niedrigwasserverhältnissen auch beim Schmelzbach-Ursprung erkennbar. Bei aktivem Überlauf von geringer mineralisiertem und mit weniger gelöstem CO_2 behaftetem Hammerbachwasser in das Schmelzbachsystem kommt es dann aber zu einer starken Verdünnung (sinkende elektrische Leitfähigkeit mit steigender Schüttung). Der Hammerbach stellt einen Mischtyp dar. Lurbachhochwässer bewirken hier einen Verdünnungseffekt, überwiegender Abfluß von Infiltrationswasser aus der ungesättigten Zone vom Typ der Laurinsquelle hingegen einen Anstieg der Leitfähigkeit bei steigender Schüttung. Aufgrund dieser von Ereignis zu Ereignis sehr unterschiedlichen Lösungs- und Transportprozesse ist daher keine eindeutige Korrelation von Leitfähigkeit und Schüttung gegeben. Der Lurbach zeigt deutlich eine Abnahme der Leitfähigkeiten mit steigender Durchflußmenge durch Verdünnungseffekte.

Da die Schöcklkalke kaum dolomitisch ausgebildet sind (Wässer wie die Laurinsquelle weisen nur Magnesiumkonzentrationen um 1 mg/l auf) wurde in der vorliegenden Arbeit eine Auswertung der Dolomitsättigungsindizes als nicht zielführend erachtet. Hingegen weisen die Wässer aus den Schieferinzugsgebieten deutlich höhere Magnesiumkonzentrationen auf als die Karstwässer (HARUM et al., 1992).

In Abb. 5 ist der Jahresgang des $p_{(\text{CO}_2)}$ -Partialdruckes der Probennahmestellen Lurbach, Hammerbach, Schmelzbach und Laurinsquelle im Vergleich zu den Schüttungen der

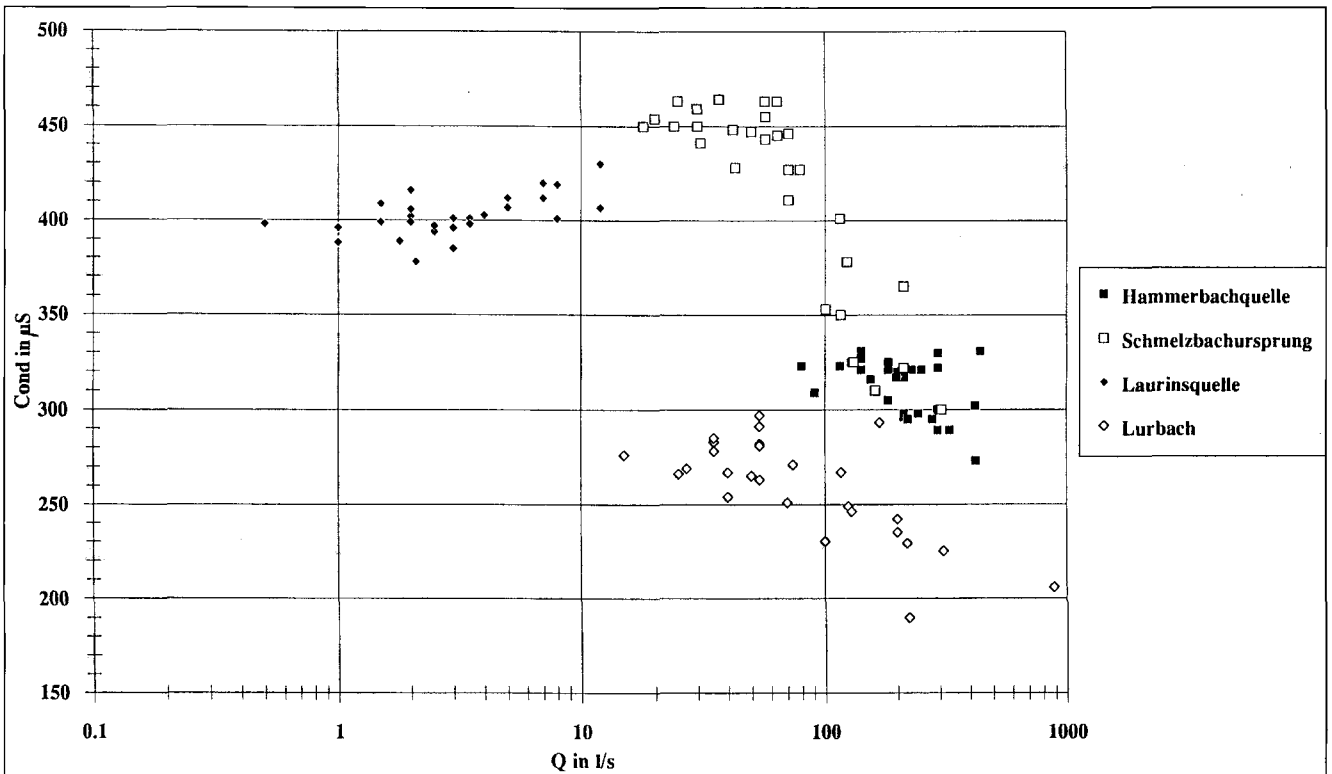


Abb. 4
Korrelationsdiagramm Schüttung (Q in l/s) zu elektrischer Leitfähigkeit (Cond. in $\mu\text{S}/\text{cm}$ bei 25°C) der drei Karstaquifere und des Lurbaches (Beobachtungszeitraum 1986–1987; Lage s. Abb. 1).

Hammerbachquelle aufgetragen. Der Vergleich der Zeitreihen ermöglicht Rückschlüsse über das unterschiedliche Regenerationsverhalten der drei Karstaquifere. Der Lurbach, der zur Gänze den Karststock über mehrere Schwinden alimentiert, ist durch starke Schwankungen des

$p_{(\text{CO}_2)}$ gekennzeichnet. Bei Niedrigwasserführung entsprechen die CO_2 -Partialdrücke annähernd denjenigen der Atmosphäre. Die meisten Hochwasserereignisse bewirken – soweit dies auf Basis eines vierzehntägigen Probennahmeintervalls charakterisiert werden kann – einen deut-

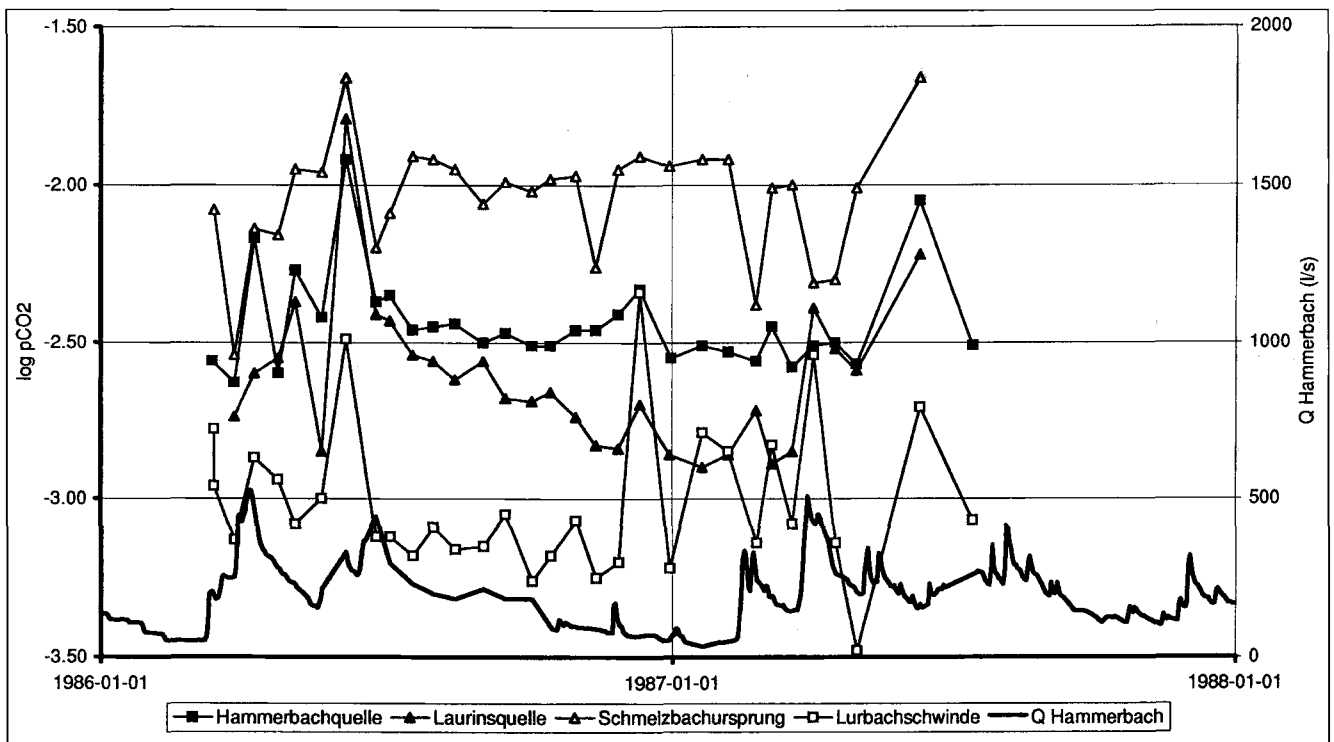


Abb. 5
Jahresgang des CO_2 -Partialdruckes (in atm) der drei Karstaquifere und des Lurbaches im Vergleich zu den Tagesmitteln der Schüttung der Hammerbachquelle (in l/s) für den Beobachtungszeitraum 1986–1987 (Lage s. Abb. 1).

lichen Anstieg des $p_{(\text{CO}_2)}$ durch erhöhten Abfluß von CO_2 -angereicherten Wässern aus der obersten Bodenzone und den Porenaquiferen des Einzugsgebietes. Dieses Phänomen wird durch hydrochemische Untersuchungen eines Abflußeinzelereignisses am Lurbach bestätigt. Die Mischungsberechnungen ergaben einen Anteil von rund 88 % älterem Reservoirwasser (einschließlich Interflow aus der Bodenzone) am Gesamtabfluß (HARUM & FANK, 1992).

Die Hammerbachquelle als permanenter Wiederaustritt der Wässer der Lurbachschwinde zeichnet die CO_2 -Schwankungen der Lurbachwässer aufgrund der Verweilzeit im Untergrund und der Vermischung mit auf dem Karstplateau infiltrierten Wässern gedämpft nach. Die CO_2 -Konzentrationen sind aufgrund des Zuflusses dieser mit CO_2 aus der Bodenbedeckung des Karstplateaus angereicherten Wässer deutlich höher.

Die Laurinsquelle ist für diesen Wassertyp repräsentativ, allerdings sind die CO_2 -Partialdrucke durch Ausfällungsprozesse direkt am oder noch vor dem Quellaustritt in der Lurgrotte zu niedrig. Dieser Vorgang verstärkt sich bei Niedrigwasserverhältnissen, wie der starke Rückgang des $p_{(\text{CO}_2)}$ während Abflußrezessionsphasen zeigt. Die Ganglinien belegen eindeutig, daß es auch bei Hochwasser zu keiner Vermischung mit Lur- bzw. Hammerbachwasser kommt, die Quelle also einen völlig isolierten Aquifer entwässert, der ausschließlich vom Nordteil des Karstplateaus gespeist wird.

Anders verhält es sich beim Schmelzbachursprung. Seine Wässer weisen über den gesamten Zeitraum die höchsten CO_2 -Werte auf, was die überwiegende Speisung durch CO_2 -reiche Infiltrationswässer aus dem Nordteil des Karstplateaus der Tanneben und dem Bereich Pöllau – Neudorf (Abb. 1) belegt. Ab einer Wasserführung der Hammerbachquelle von rund 200 l/s bewirkt der aktivierte Überlauf vom Hammerbach- in das Schmelzbachsystem eine Vermischung mit CO_2 -ärmerem Wasser des Hammerbachaquifers und somit im Gegensatz zu den übrigen Karstquellen des Untersuchungsgebietes einen deutlich sichtbaren sprunghaft einsetzenden Rückgang der CO_2 -Partialdrucke der Schmelzbachquelle bei erhöhter Wasserführung.

4. Schlußbemerkung

Die Ergebnisse der hydrochemischen Untersuchungen am Beispiel des Karstgebietes des Tannebenstockes zeigen, daß die Berechnung von Karbonat-Kohlensäure-Gleichgewichten in der Karsthydrogeologie ein wertvolles Hilfsmittel zur Charakterisierung der Hydrodynamik im Karst darstellt, das in Zukunft in Verbindung mit den anderen klassischen Untersuchungsmethoden verstärkt zum Einsatz gelangen sollte. Vor allem die Berechnung von CO_2 -Partialdrucken der Wässer belegt, daß dieser Parameter einen sehr gut anwendbaren natürlichen Tracer repräsentiert, der Rückschlüsse über die Infiltrationsbedingungen in Abhängigkeit von Lithologie und Vegetation und somit über die Herkunft von Karstwässern liefern kann.

Die Güte der Aussagen solcher Berechnungen ist in hohem Ausmaß von der Genauigkeit der Laboruntersuchungen und Feldmessungen abhängig, wobei vor allem dem direkt am Austritt zu messenden pH-Wert eine entscheidende Rolle zukommt. Darüber hinaus ist in Zukunft gerade in Karstgebieten mit kurzfristigen Abflußschwankungen eine gezielte und verdichtete Beprobung von repräsentativen hydrologischen Ereignissen anzustreben. Dadurch könnten die Erkenntnisse aus früheren Ereignisuntersuchungen, die

nur auf dem Konzentrationsverlauf einzelner Ionen und stabiler Isotope basierten, vor allem im Hinblick auf Abflußvorgänge in der ungesättigten Zone weiter vertieft werden.

Literatur

- ATKINSON, T.C. (1977): Carbon Dioxide in the Atmosphere of the Unsaturated Zone: an Important Control of Groundwater Hardness in Limestones. – *J. of Hydrology*, 35, 111–123.
- BALL, J.W., NORDSTROM, D.K. & ZACHMANN, D.W. (1987): WATEQ4: A Personal computer FORTRAN translation of the geochemical model WATEQ2 with revised database. – U.S. Geol. Survey Open-File Rep. 87–50, 102 S.
- BATH, A.H. (1980): TI-59 program for calculation of Calcite, dolomite and gypsum saturation. – Report No. WD/ST/80/3, Inst. of Geol. Sciences, Wallingford (Adaptierung für IBM-PC durch J. FANK, Inst. f. Geothermie & Hydrogeologie, Joanneum Research, Graz 1988).
- BEHRENS, H., BENISCHKE, R., BRICELJ, M., HARUM, T., KÄSS, W., KOSI, G., LEDITZKY, H.P., LEIBUNDGUT, Ch., MALOSZEWSKI, p., MAURIN, V., RAJNER, V., RANK, D., REICHERT, B., STADLER, H., STICHLER, W., TRIMBORN, P., ZOJER, H. & ZUPAN, M. (1992): Investigations with Natural and Artificial Tracers in the Karst Aquifer of the Lurbach System (Peggau-Tanneben-Semriach, Austria). – *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie*, 43 (1992), 9–158, Graz.
- BENISCHKE R. & T. HARUM (1992): Results of all tracing experiments 1927–1991. – In: BEHRENS, H. et al. (1992): Investigations with Natural and Artificial Tracers in the Karst Aquifer of the Lurbach System (Peggau-Tanneben-Semriach, Austria). – *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie*, 43 (1992), 100–116, Graz.
- BOCK, H. (1913): Der Charakter des mittelsteirischen Karstes. – *Mitt. f. Höhlenkunde*, 6 (4), 5–19, Graz.
- FANK, J., HARUM, T., LEDITZKY, H.P., STROMBERGER, B. & ZOJER, H. (1989): Nitratbelastung des Grundwassers im nordöstlichen Leibnitzer Feld (Steiermark). – *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie*, 40 (1989), 5–48, Graz.
- GOLDBRUNNER, J.E. (1984): Zur Hydrogeologie des oberösterreichischen Molassebeckens. – *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie*, 36 (1984), 83–102, Graz.
- GOLDBRUNNER, J.E. (1988): Tiefengrundwässer im Oberösterreichischen Molassebecken und im Steirischen Becken. – *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie*, 39 (1987/88), 5–94, Graz.
- GOLDBRUNNER, J.E. & LEDITZKY, H.P. (1986): Natural Tracer Study in Groundwater Systems by Application of Thermodynamic Calculations. – In: MORFIS, A. & PARASKEVOPOULOU, p. (Eds.): *Proc. 5th Int. Symp. on Underground Water Tracing*, Athens 1986, 283–288, Athen (Inst. of Geology and Mining Exploration).
- HARUM, T. & FANK, J. (1992): Hydrograph separation by means of natural tracers. – *Tracer Hydrology, Proc. of the 6th International Symposium on Water Tracing Karlsruhe 1992*, 143–146, Rotterdam (Balkema).
- HARUM, T., LEDITZKY, H.P., ZOJER, H. & STICHLER, W. (1990): Utilisation de traceurs naturels pour la caractérisation de l'hydrodynamique et des changements temporaires dans deux systèmes aquifères karstiques. – *Mém. 22 Congr. IAH, XXII (1)*, 392–404, Lausanne.
- HARUM, T. & LEDITZKY, H.P. (1992): Langzeitbeobachtung – Hydrochemie und Isotope. – In: BENISCHKE, R., HARUM, T., LEDITZKY, H.P., STADLER, H. & ZOJER, H. (1992): *Endbericht über das Projekt „Hydrogeologische Erfassung von Aquiferparametern und deren Wechselwirkung in einem Karst- und Porengrundwasserkörper, dargestellt im Bereich von Peggau, Mittelsteiermark“*, Teil III. – Unpubl. Ber., 12–23, Graz (Inst. f. Geothermie & Hydrogeologie) Mai 1992.
- HARUM, T., ZOJER, H., LEDITZKY, H.P., BENISCHKE, R., STICHLER, W., TRIMBORN, P., RANK, D. & RAJNER, V. (1992): Long-Term Investigations with Natural Tracers. – In: BEHRENS, H. et al. (1992): *Investigations with Natural and Artificial Tracers in the Karst Aquifer of the Lurbach System (Peggau – Tanneben – Semriach, Austria)*. *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie*, 43 (1992), 50–64, Graz.

- LEDITZKY, H.P. (1986): Hydrochemische Interpretation der dauerbeobachteten Quellen. – In: BENISCHKE, R., FANK, J., HARUM, T., LEDITZKY, H.P. & ZOJER, H. (1986): Endbericht „Erfassung der Wasserreserven in den Eisenerzer Alpen, Teil IV“. – Unpubl. Ber., 23–43, Graz (Inst. f. Geothermie & Hydrogeologie) Dez. 1989.
- MAURIN, V. (1954): Das Paläozoikum im Raum zwischen Deutschfeistritz und Semriach. – Mitt. naturwiss. Ver. Stmk., 84, 81–102, 1 geol. Kt. 1:25.000, Graz.
- MAURIN, V. (1992): Geology. – In: BEHRENS, H. et al. (1992): Investigations with Natural and Artificial Tracers in the Karst Aquifer of the Lurbach System (Peggau-Tanneben-Semriach, Austria). Steir. Beitr. z. Hydrogeologie, 43 (1992), 15–22, Graz.
- PARKHURST, D.L., THORSTENSON, D.C. & PLUMMER, L.N. (1990): PHREEQE – a computer program for geochemical calculations. – (Conversion and upgrade of the prime version of PHREEQE to IBM PC-compatible systems by J.V. TIRISANNI & P.D. GLYNN), U.S. Geol. Survey Water Resour. Investig. Rep., 80–96, 195 S., Washington, D.C.
- PLUMMER, L.N., JONES, B.F. & TRUESDELL, A.H. (1976): WATEQF, a FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. – U.S. Geol. Survey Water Resour. Investig. Rep., 76–13, 61 S., Washington, D.C.
- SCHRÖTER, W., LAUTENSCHLÄGER, K.H., BIBRACK, H., STÄDTLER, W. & SCHNABEL, A. (1974): Chemie. – 9. Aufl., 629 S., Leipzig.
- STUMM, W. & MORGAN, J.J. (1981): Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. – 2nd Ed., 780 S., New York (J. Wiley & S.).
- TRUESDELL, A.H. & JONES, B.F. (1974): WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. – J. Res. U.S. Geol. Survey, 2, 233–248, Washington, D.C.
- ZÖTL, J. & GOLDBRUNNER, J.E. (1993): Die Mineral- und Heilwässer Österreichs. – 329 S., Wien-New York (Springer).

Manuskript eingegangen am: 22. 7. 1993 ●

Revidierte Version eingegangen am: 7. 7. 1995 ●

Manuskript akzeptiert am: 10. 10. 1995 ●